



Sarah Lunghammer, Dipl. Ing. BSc.

KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN

— zur —

DIFFUSION VON NA-IONEN



in Festkörperionenleitern

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Technik (Dr.techn.)

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr. Martin Wilkening

Institut für Chemische Technologie von Materialien
(ICTM)

Graz, Juli 2019

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 Dissertation identisch.

Datum

Unterschrift

Kurzfassung

Der langreichweitige und der kurzreichweitige Ionen­transport wurde an einer Reihe kristalliner Festkörper untersucht. Dafür wurden Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Experimente durchgeführt; es handelt sich hierbei um frequenz- und temperaturabhängige Messmethoden. Die ^{23}Na -Diffusion ist an den Modellsubstanzen Na- β'' -Alumina und NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$) sowie Na-*closo*-Borat ($\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$) studiert worden; alle drei Materialien zeigen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten im mS/cm Bereich, wodurch eine praktische Anwendung in Batteriematerialien gegeben ist. Da die ionischen Beiträge die Leitfähigkeit dominieren, wären sie als Elektrolytmaterialien geeignet. Die Besonderheit, und gleichzeitige Schwierigkeit, des ^{23}Na -Kerns liegt an seinem starken Kernquadrupolmoment, welches mit der elektrischen Ladungsverteilung in der Nähe des Kerns wechselwirkt. Diese Wechselwirkungen führen zu erschwerten Messbedingungen, wodurch das Ziel, nämlich das Charakterisieren des sehr schnellen Ionen­transports und der daraus resultierenden hohen Leitfähigkeit, breiter definiert werden muss. Wichtige Faktoren sind dabei der Nachweis von Korrelationseffekten der mobilen Ionen während des Transportprozesses, sowie die entscheidende Frage nach der Dimensionalität des Sprungprozesses selbst. Um einen Vergleich der lokalen Hüpfbewegungen (kurzreichweitiger Ionen­transport) und des langreichweitigen Ionen­transports zu ermöglichen, wurden die gemessenen Sprungraten im jeweiligen Zeitfenster in einen Diffusionskoeffizienten umgerechnet und verglichen. In allen drei Materialien konnte eine Erklärung für den sehr schnellen Ionen­transport, der mittels NMR-Experimente und Impedanzspektroskopie untersucht wurde, gefunden werden; hierbei wurde besonders auf materialspezifische Eigenschaften eingegangen; z.B. Einfluss von Substitution auf die ionische Leitfähigkeit (NASICON) oder der Nachweis von Ionen­transport bei sehr tiefen Temperaturen von 70 K (Na- β'' -Alumina).

Des Weiteren wurden Li_4SiO_4 und $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ untersucht. Beide Proben weisen mehrere kristallographische Kationen- bzw. Anionenplätze auf. Durch 2D-Austausch-NMR-Experimente gelang es die (^6Li - bzw.) ^{19}F -Sprungprozesse zwischen den inäquivalenten Plätzen zu erfassen. Im Falle von $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ wurde der Mischkationeneffekt und dessen Einfluss auf den Ionen­transport studiert.

Stichworte: Festkörper-NMR, Relaxation, NMR-Pulsfolgen, ^{23}Na -Diffusion, 2D-Austausch-NMR, MAS-NMR, Impedanzspektroskopie

Abstract

A series of crystalline model systems were used to study the long-ranged, as well as, short-ranged ion transport. A combination of two powerful techniques, namely, impedance spectroscopy and NMR spectroscopy, was employed to gather frequency and temperature dependent information. Here, model compounds like Na- β'' -Alumina, NASICON or Na-*closo*-borate provide deeper insight into ^{23}Na dynamics. Furthermore, all of them are considered highly conductive, *i.e.*, ionic conductivities close to liquid electrolytes, which is considered a key feature for implementation as solid electrolyte material in battery systems.

The ^{23}Na nucleus, in particular, exhibits a high quadrupole moment that interacts with the electric charge distribution of the environment and, therefore, induces jump processes. This effect often affects measurements in such a way, that resolution of ion hopping on an atomic level is not feasible. Nonetheless, investigation of the abovementioned fast ion dynamics and elucidation of its origins set the scene in this thesis. Here, correlation effects as well as dimensionality of the transport process play a major role. To compare the local hopping, *viz.*, short-ranged dynamics, to the long-ranged ion transport, acquired data are used to calculate diffusion coefficients. All three model systems provide answers to their underlying fast ion dynamics. To fully understand those ion dynamics, setting the focus on different characteristics in each sample, *viz.*, effect of substitution on conductivity in NASICON and diffusivity investigations at very low temperatures in Na- β'' -Alumina, is a necessity.

Investigation of Li_4SiO_4 and $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ were performed in addition to the previously mentioned experiments. These systems are characterized by offering a variety of crystallographic inequivalent cation sites and anion sites. 2D exchange NMR is a powerful method to shed light on the interaction between said inequivalent sites. To study the mixed cation effect in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ and its influence on ion transport was of utmost interest.

Keywords: solid-state NMR, relaxation, ^{23}Na diffusion, 2D exchange NMR, MAS NMR, impedance spectroscopy

Vorwort

Solch eine Arbeit resultiert immer aus Teamwork und ist daher ein Werk von Vielen. An dieser Stelle möchte ich mich bei all den lieben Menschen bedanken, die mir bei der Verwirklichung dieser Arbeit geholfen haben.

Zuallererst danke ich natürlich Prof. Dr. Martin Wilkening für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, sowie der Vergabe der wirklich spannenden und abwechslungsreichen Themen. Wesentlich für diese Arbeit waren neben der guten Ausrüstung natürlich gute Proben, die Prof. Dr. Martin Wilkening mir durch seine vielen Kooperationen ermöglicht hat. Keine der hier gezeigten und diskutierten Proben wurde von mir selbst synthetisiert. An dieser Stelle bedanke ich mich für die Präparation der Proben bei den Herstellern.

Lieber Martin, ich möchte dir aber für vieles mehr danken. Danke für die vielen Freiheiten, die du mir während dieser Arbeit gegeben hast. Ich danke dir, dass du mir die vielen Reisen ermöglicht und mich immer gefördert hast. Auch danke ich dir für deinen Glauben an mich, dein Vertrauen und dein offenes Ohr. Du hast dich um meine Sorgen und Probleme bemüht.

Ich möchte mich auch nochmals bei Dr. Patrick Bottke bedanken, der mich für meine Diplomarbeit in die Methodik der NMR einschulte und mir seine Freude und Liebe zu den Geräten weitergab. Auch für den noch immerwährenden E-Mail Verkehr und die Unterstützung bei schwierigen Fragen, sei es NMR-technisch oder \LaTeX bezogen, will ich mich bei Dr. Patrick Bottke und Dr. Viktor Epp bedanken — Ich konnte mich immer auf eure Unterstützung verlassen. Danke Viktor, dass ich deine wunderschöne \LaTeX Vorlage verwenden durfte.

Ein liebes Dankeschön gilt selbstverständlich meinen beiden Bürokollegen Patrick Posch und Martin Philipp — Es war eine so schöne und lustige Zeit mit euch! Viele Diskussionen, das Besuchen gemeinsamer Konferenzen und die Bewältigung kleiner, unvermeidlicher Schwierigkeiten und Probleme im Labor haben uns noch näher zusammen gebracht. Ich kann euch zu meinen guten Freunden zählen. Danke!

Für die gute Arbeitsatmosphäre in der NMR-Halle möchte ich mich bei Ao.Univ.-Prof. Hansjörg Weber, Dr. Petra Kaschnitz und Carina Illaszewicz-Trattner bedanken. Ebenfalls möchte ich unseren Postdocs, Dr. Ilie Hanzu und Dr. Daniel Rettenwander, für die schöne Zusammenarbeit danken — Ihr habt mir sehr genaues Arbeiten und Zielstrebigkeit vorgelebt. Unerlässlich für die Durchführung dieser Arbeit ist auch die Mithilfe von Christina Albering — Ich danke dir für die Unterstützung bei Bestellungen jeglicher Art, sowie deine lieben, aufmunternden Worte und deine hilfreichen Ratschläge. An dieser Stelle möchte ich mich bei Ao.Univ.-Prof. Kelterer, Ao.Univ.-Prof. Saf, Assoc.Prof. Gollas und Ao.Univ.-Prof. Reichmann bedanken — Ihr habt mich einiges gelehrt in Bezug auf Lehre von Studenten. Das gemeinsame Labor betreuen hat mir viel Freude bereitet. Ein großes Dankeschön geht auch an Rosi, Grete und Angela für die nette Atmosphäre und das Reinhalten unseres Büros — Ich konnte mich ständig wohlfühlen und gut konzentrieren dank eurer Arbeit. Auch den Mitarbeitern unserer elektronischen und mechanischen Werkstatt, Christian Holly und Lukas Troi möchte ich hier meinen Dank aussprechen — Ihr habt immer wieder kleine Reparaturen schnellstmöglich durchgeführt, sodass ich nie lange auf meine Messungen verzichten musste. Danke!

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den lieben Menschen, die ich während meiner Auslandsaufenthalte (Konferenzen und Fortbildungen) bzw. durch Kooperationen kennengelernt habe, bedanken. Auch wenn der Kontakt nur von kurzer Dauer war, war es mir eine Freude mit euch zusammenzuarbeiten und mit euch Wissen auszutauschen.

Dr. Frank Tietz (Forschungszentrum Jülich)
Léo Duchêne, Dr. Arndt Remhof und Dr. Corsin Battaglia (Empa Dübendorf)
Prof. Dr. Xavier Roquefelte (Université de Rennes)
Bouchra Taychour (Université Internationale de Rabat)
Daniela Nyblova (Universität Bratislava)
Dr. Pedro Groszewicz und Prof. Dr. Gerd Buntkowsky (TU Darmstadt)
Christine Arnold und Prof. Dr. Eike Brunner (TU Dresden)
Dr. Klaus Eichele (Universität Tübingen)

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, sowie Patricks Familie und meinen guten Freunden Mirjam, David, Sara und Silvia, mit denen ich meine Freizeit nur allzu gern verbringe. Ihr haltet stets zu mir und glaubt an mich. Danke Mama, Papa und Anna für eure bedingungslose Liebe und Zuversicht. Meinen Eltern danke ich wohl am meisten für die schönen Reisen, auf die sie mich so oft mitgenommen haben. Ich konnte in meiner Kindheit viel von der Welt sehen, sodass ich mich in den letzten Jahren auf meine Ausbildung konzentrieren konnte. Auch meinen Großeltern, ganz besonders meiner Oma, danke ich für ihr stetiges Interesse an meiner Arbeit und ihren Glauben an mich.

Und das Wichtigste kommt bekanntlich ja zu Schluss! Lieber Patrick, ich danke dir von ganzem Herzen, für all die schönen gemeinsamen Momente und deine Unterstützung während der letzten drei Jahre. Danke für deine kritische Durchsicht meiner Manuskripte und die vielen Diskussionen, die uns auch außerhalb der Arbeitszeit begleitet haben. Ich hatte das große Glück, dich während unserer Promotionszeit kennen zu lernen und dich in mein Herz zu schließen.

Zusammenfassend kann ich nur sagen, es war eine wunderbare Erfahrung die ich hier an der TU Graz machen durfte. Die letzten drei Jahre haben mich in vielerlei Hinsicht geprägt und geformt. Die Arbeit hat mir zwei wichtige Erkenntnisse aufgezeigt, ich würde sogar behaupten gelehrt!

- *Wir sind nicht nur für das verantwortlich was wir tun, sondern auch für das, was wir widerspruchslos hinnehmen. — Schopenhauer*
- *Das Geheimnis der Veränderung besteht darin, die ganze Energie darauf zu konzentrieren Neues aufzubauen, statt Altes zu bekämpfen. — Sokrates*

Habe Mut dich deinen eigenen Verstandes zu Bedienen.

Immanuel Kant (1724 – 1804)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Physikalische Grundlagen der Festkörper NMR-Spektroskopie	3
2.1.1	Einführung in die NMR-Spektroskopie	3
2.1.2	Arten der magnetischen Wechselwirkung	6
2.1.3	Relaxationseffekte	10
2.2	Relaxationseffekte und verschiedene Diffusionsmodelle	12
2.2.1	Spektrale Dichte und Korrelationsfunktion	12
2.3	NMR-Relaxation als Nachweismethode für Selbstdiffusion im Festkörper .	16
2.3.1	Ionentransport in Festkörpern	16
2.3.2	NMR – Arrhenius-Plot: Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit .	20
2.3.3	NMR – <i>Motional Narrowing</i> und Ionendynamik	23
2.4	Der Quadrupolkern	27
2.4.1	Definition und physikalischer Hintergrund	27
2.4.2	^{23}Na im Vergleich mit $^{6,7}\text{Li}$	31
2.4.3	Magic Angle Spinning (MAS) – NMR	32
2.5	Methodik und Pulsfolgen	33
2.5.1	Einführung in das Vektormodell	33
2.5.2	Klassische Pulsfolgen	41
2.5.3	Besondere Pulsfolgen	48
2.6	Technischer Aufbau	58
2.6.1	Spektrometeraufbau	58
2.6.2	Avance Architektur	60
3	Praktischer Teil	63
3.1	Geräte und Messeinstellungen	63
3.1.1	Verwendete NMR-Spektrometer — Magnete und Probenköpfe . . .	63
3.1.2	Verwendete Programme	65
3.1.3	Untersuchte Proben	66
4	Ergebnisse	67
4.1	Teil A: Na-Ionenleiter	67
4.1.1	Fast Na ion transport triggered by rapid ion exchange on local length scales	71

4.1.2	Bulk and grain-boundary ionic conductivity in sodium zirconophosphosilicate $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NASICON)	85
4.1.3	Ion transport in commercially available Na β'' -alumina — state-of-the-art and future applications	91
4.1.4	Ionic Conduction Mechanism in the $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ close-Borate Solid-State Electrolyte: Interplay of Disorder and Ion-Ion Interactions	107
4.2	Teil B: 2D-NMR	121
4.2.1	Self-Diffusion and Ion Exchange in mechanosynthesized, nanocrystalline solid solution of PbF_2 and CaF_2 — A ^{19}F 2D NMR EXSY Study to Visualize F site Preferences	127
4.3	Teil C: MAS-Technik	143
4.3.1	Dispersed Solid Conductors: Fast Interfacial Li-Ion Dynamics in Nanostructured LiF and LiF: γ - Al_2O_3 Composites	147
4.3.2	Spatial confinement – rapid 2D F^- diffusion in micro- and nanocrystalline RbSn_2F_5	151
4.3.3	F anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline $\text{LaF}_3:\text{SrF}_2$	155
4.3.4	Partial electronic conductivity of nanocrystalline Na_2O_2	159
5	Zusammenfassung und Ausblick auf zukünftige Arbeiten	163
6	Vorarbeiten zu anderen Themen	167
7	Literatur	173
A	Anhang	179
A.1	Abkürzungen und Begriffserklärungen	179
A.2	Publikationen	181
A.2.1	Veröffentlichungen in Fachjournalen	181
A.2.2	Posterpräsentationen	183
A.2.3	Vorträge	184
A.3	Lebenslauf	185

1 Einleitung

Ein umfassendes Verständnis der Ionendynamik in Festkörpern ist von enormer Wichtigkeit. Das Interesse rührt nicht nur von Seiten der physikalisch-chemischen Grundlagenforschung her, sondern auch vom anwendungsorientierten Forschungsbereich, z.B. für Festkörperbatterien, Sensoren und Brennstoffzellen. Egal ob bereits bestehende Systeme verbessert werden sollen, oder neue Materialien mit speziell gewünschten Eigenschaften zu entwickeln sind, Grundvoraussetzung ist es, die Transportprozesse in Ionenleitern anhand von Modellsubstanzen zu erforschen und zu verstehen, um das daraus resultierende Wissen auf komplexere Systeme zu übertragen.^[1,2]

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie entwickelte sich in den letzten Jahren zu einem enorm wichtigen und mächtigen Werkzeug, um die Charakterisierung dynamischer Prozesse, sowie Strukturaufklärung in Festkörpern zu ermöglichen. Vorteile dieser Methode sind einerseits, dass die Proben während der Messung nicht zerstört bzw. verändert werden (solange sie thermisch stabil sind). Dies bedeutet, die Materialien können für andere Untersuchungen weiterverwendet werden. Wichtig zu erwähnen ist, dass kristalline und amorphe Materialien analysiert werden können. Weiters ist die NMR-Methode selektiv und quantitativ (was wiederum manchmal auch als Erschwernis angesehen werden kann). Als Nachteil müssen die geringe Empfindlichkeit und der Zeitaufwand genannt werden.^[3,4]

Mit NMR-Experimenten lassen sich Eigenschaften wie die Dynamik und Geometrie der elementaren Sprungprozesse von Ionen beschreiben. Die vielen unterschiedlichen Methoden der magnetischen Kernspinresonanz-Spektroskopie ermöglichen die Bestimmung von Diffusionsparametern unterschiedlicher Zeit- und Längenskalen in Festkörpern. Die Charakterisierung des langreichweitigen Ladungsträgertransportes wurde hier zusätzlich mittels impedanzspektroskopischer Untersuchungen ergänzt. Erst die Kombination beider Techniken trägt dazu bei, unser Verständnis von oftmals sehr komplexen Ionentransporten in Festkörpern zu erweitern.^[5]

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag eindeutig auf Seiten der NMR-Spektroskopie, den theoretischen Grundlagen sowie dem Verstehen und dem richtigen Anwenden von verschiedenen Pulsfolgen. Ziel dieser Arbeit war es, mittels NMR grundlagenorientierte Forschung im Bereich der Ionendynamik an Materialien für Festkörperbatterien zu betreiben. Einerseits wurde der ^{23}Na -Kern als Ladungsträger in Modellsubstanzen, wie Na- β'' -Alumina und NASICON, aber auch an einer "neueren" Materialklasse, Na-*closo*-Borat, untersucht. Das Leitthema, das alle untersuchten Materialien verbindet, ist die Frage nach den Ursachen für die schnelle ^{23}Na -Diffusion. Im Falle von NASICON sollte die hohe ionische Leitfähigkeit mittels NMR-Methode bestätigt werden; ein Vergleich des lokalen und langreichweitigen Ionen transports

wird gezeigt. Das Ziel der Untersuchung von Na- β'' -Alumina war es, mit NMR-Daten, durch geeignete 2D-Spektraldichtefunktion, den Nachweis eines 2D-Ionenleiters zu bestätigen. Die hohe strukturelle und dynamische Frustration, die zur hohen Leitfähigkeit in Na-*closo*-Borat führt, sollte ebenfalls mit NMR untersucht werden. Die Wechselwirkungen der Anionen-Rotationsbewegungen mit den Translationsbewegungen der Kationen waren von besonderem Interesse. NMR-Experimente (1D und 2D) halfen bei der Interpretation unterschiedlicher Fragestellungen zum Thema Li⁺- und F⁻-Diffusion in verschiedenen nanokristallinen Materialien, u.a. LiF:Al₂O₃ und RbSn₂F₅. An der *solid solution* Ca_{0,4}Pb_{0,6}F₂ wurde ein 2D-Austausch-NMR-Experiment durchgeführt, um zu klären, wieviele bzw. welche ¹⁹F-Plätze am Diffusionsprozess teilnehmen und wie diese miteinander wechselwirken.

Es handelt es sich bei allen untersuchten Proben um polykristalline Festkörperionenleiter für Energiespeichersysteme. Diese Materialien wurden von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt bzw. von Kollegen der Arbeitsgruppe synthetisiert. Die NMR-Messungen wurden an zwei Bruker-NMR-Festkörperspektrometer mit jeweils einem 11,7 T bzw. 7 T Magneten durchgeführt.

Die vorliegende Dissertationsschrift lässt sich in sieben Kapitel einteilen. Das zweite Kapitel besteht aus einem theoretischen Teil; es soll als Einführung in die physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie dienen. Ein wichtiger Teil dieses Kapitels ist auch die Skizzierung der Eigenschaften des Quadrupolkerns, da viele Systeme anhand des ²³Na-Sondenkerns studiert wurden. Weiters gilt es hier auf verschiedene NMR-Techniken und die dafür notwendigen Pulsfolgen detailliert einzugehen und diese vorzustellen. Das dritte Kapitel widmet sich dem experimentellen Teil; dieser besteht aus einer Auflistung aller untersuchten Materialien und den Gerätschaften bzw. Programmen mit denen die Proben untersucht bzw. deren Daten ausgewertet wurden. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Ergebnissen, wobei jedes studierte System in einer kurzen Einführung vorgestellt wird. Zum Schluss folgt eine Zusammenfassung der Resultate sowie ein Ausblick auf zukünftige Experimente.

(Der Übersichtlichkeit halber werden in den Formeln, Tabellen und Abbildungen die Dezimaltrennzeichen als Punkte dargestellt.)

2 Theoretischer Teil

2.1 Physikalische Grundlagen der Festkörper NMR-Spektroskopie

2.1.1 Einführung in die NMR-Spektroskopie^[6-9]

Die kernmagnetische Resonanz, engl. *nuclear magnetic resonance* NMR, zählt zu den Methoden der Hochfrequenzspektroskopie. Bahnbrechende Arbeiten für diese Methode gehen auf das Jahr 1896 zurück, wo der nach Zeeman benannte Effekt für die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld entdeckte. Ebenfalls ein wichtiger Schritt war die Hypothese des Kernspins 1924 von Pauli. Noch im selben Jahr konnte diese Hypothese von Stern und Gerlach bewiesen werden. Der Protonenspin wurde im Jahr 1927 von Hund eingeführt, dessen magnetisches Moment 1933 von Frisch und Stern nachgewiesen wurde. Die grundlegenden Bausteine für die NMR-Spektroskopie waren damit gelegt. Die Entdeckung der magnetischen Resonanz im Jahr 1946 ist auf die Arbeitsgruppen von Bloch und Purcell zurückzuführen. Beide wiesen den Effekt unabhängig voneinander nach, weshalb sie sich einige Jahre später den Nobelpreis für diese Entdeckung teilten.^[6]

Die Kernresonanz-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Atomkernen mit externen und internen Magnetfeldern. Hierfür ist es zunächst notwendig genauer auf die Eigenschaften der Atomkerne bzw. deren Materieteilchen einzugehen. Genauer gesagt interessieren uns zwei ganz bestimmte unveränderbare Größen: die elektrische Ladung und der Spin der Elementarteilchen.

Betrachtet man nur die elektrische Ladung, so wird bei deren Bewegung ein magnetisches Feld erzeugt. Die Lorentzkraft zwingt die Teilchen dazu, sich auf einer gekrümmten Bahn um die Feldrichtung zu bewegen. Als Beispiel können hier die Elektronen, die sich um die Atomhüllen bewegen, angeführt werden. Dieses stark vereinfachte Modell kann herangezogen werden um die Bewegung von magnetischen Dipolen bzw. deren Bahndrehimpulse zu beschreiben. Elektronen und Nukleonen (Protonen und Neutronen) besitzen solch magnetische Dipole, auch ohne Translationsbewegung auf einer gekrümmten Bahn. Der Grund dafür ist ihr Spin, der als innere Rotation angesehen werden kann.

Zusammenfassend muss für das Auftreten magnetischer Spin-Dipolmomente (= permanenter Dipol) eine elektrische Ladung und ein von Null verschiedener Spin vorhanden sein. Die Existenz des magnetischen Spin-Dipols ist untrennbar vom Elementarteilchen selbst. Nur dessen Richtung bzw. räumliche Orientierung kann beeinflusst werden. — Und hier

kommt die NMR ins Spiel und nutzt genau diese charakteristische Eigenschaft des Kernspins. Mittels NMR können nur Atomkerne mit einem von Null verschiedenen Kernspin I^* untersucht werden. Wie vorhin angedeutet, müssen die elektrische Ladung und der Kernspin vorhanden sein. Der Kernspin kann als klassischer Drehimpuls aufgefasst werden, wodurch er über das magnetogyrische Verhalten γ mit dem magnetischen Moment μ in Verbindung gebracht werden kann.

$$\mu_I = \gamma \cdot I \quad \text{bzw.} \quad \mu_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} I \quad (2.1)$$

Hier steht μ_K für das Kernmagneton, welches als $\mu_K = (e/2m_p)\hbar$ mit der Elementarladung und der Protonenmasse definiert ist. Der Kernfaktor g_I ist wie das magnetogyrische Moment γ dimensionslos und kann nur experimentell bestimmt werden. Beide sind kernspezifische Größen und hängen deshalb vom Sondenkern[†] ab. Die quantenmechanische Größe I kann nur diskrete Werte annehmen und ist über die magnetische Quantenzahl $m_I = I, I-1, \dots -I$ definiert. Der Betrag des Kernspins berechnet sich folgendermaßen:

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad \text{mit} \quad I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (2.2)$$

$$I_z = m_I \hbar \quad \text{bzw.} \quad \mu_z = \gamma \hbar m_I. \quad (2.3)$$

Bringt man ein magnetisches Moment in ein stationäres, homogenes Magnetfeld wird die energetische Entartung der Kernspins aufgehoben. Es folgt die Orientierung der Kernspindrehimpulse gemäß der Zeeman-Aufspaltung, mit $m_I = 2I + 1$ möglichen Zuständen:

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar m_I B_0. \quad (2.4)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht wählt eine hohe Anzahl an Kernspins die energetisch günstigere Ausrichtung zum angelegten Feld bzw. das niedrigere Energieniveau. Die Besetzung energetisch höherer Zustände wird erst bei höheren Temperaturen durch thermische Bewegung begünstigt. Dieses Besetzungsverhalten erfolgt nach der Boltzmann-Verteilung und wird durch folgende Beziehung beschrieben:

* Die Protonen/Neutronen-Anzahl ist entscheidend. Ist die Protonen- und die Neutronenanzahl gerade, dann löschen sich die entgegengesetzten Spins aus und es resultiert ein Kernspin von Null bzw. es entsteht kein magnetischer Dipol. Ist entweder die Protonen- oder die Neutronenanzahl ungerade, bleibt eine Teilchenart unkompensiert und es kommt ein halbzahliger Kernspin zustande. Zu einem ganzzahligen Gesamtkernspin kommt es, wenn die Protonen- als auch die Neutronenanzahl ungerade ist.

† Als Sondenkern wird der zu untersuchende Kern bezeichnet.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad N_\beta + N_\alpha = 1 \quad \text{und} \quad N_\beta = m_l < 0 \quad N_\alpha = m_l > 0. \quad (2.5)$$

Aufgrund der sehr kleinen Energiedifferenz zwischen den benachbarten Niveaus ist der Unterschied der Besetzungszahlen nur sehr gering. Ein Übergang der Kernspins zwischen den (äquidistanten) Energieniveaus ist möglich, wenn die Resonanzbedingung erfüllt wird. Diese lautet:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 = h\nu. \quad (2.6)$$

Hier ist ω_0 die charakteristische Winkelgeschwindigkeit, auch Larmorfrequenz genannt, mit der die Spins um das B_0 -Feld präzedieren. Ein Übergang vom α - in den β -Zustand kann gezielt durch Einstrahlen eines Radiofrequenz (rf)-Pulses generiert werden, solange die Resonanzbedingung erfüllt wird.

Die Besetzungszahldifferenz ist proportional zur Feldstärke und hängt von der Temperatur ab. Je größer der Unterschied der beiden Besetzungszahlen im thermischen Gleichgewicht ist, desto mehr Spins können in einen höheren Zustand gehoben werden, was zur Intensitätserhöhung des Signals führt. Ebenfalls einen Einfluss auf die Signalintensität hat die natürliche Häufigkeit des Sondenkerns; die Größe des magnetogyrischen Verhältnisses beschreibt die Empfindlichkeit des Kerns.

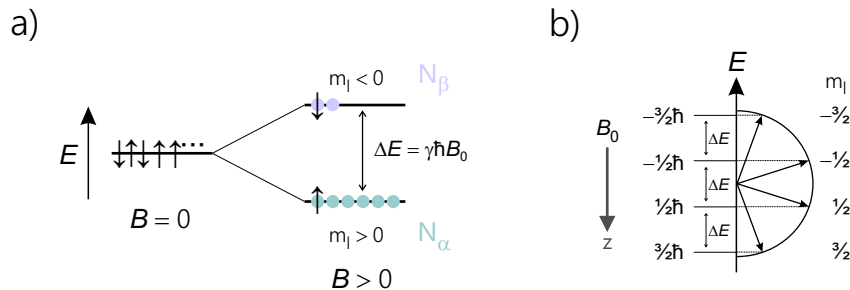


Abbildung 2.1: a) Energiesituation: Zeeman-Aufspaltung der Kernenergieniveaus in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes B . b) Einstellmöglichkeiten der Kernspins $I = 3/2$ (z.B. ^{23}Na und ^7Li) im Magnetfeld B_0 .

2.1.2 Arten der magnetischen Wechselwirkung

Im vorigen Abschnitt wurden die elementaren physikalischen Grundlagen der NMR kurz erläutert. Im folgenden soll genauer auf die Wechselwirkungen der Sondenkerne eingegangen werden. Details und weiterführende Informationen finden sich in den einschlägigen Lehrbüchern [6, 10–12]. Die Beschreibung der Spinwechselwirkungen mit magnetischen Feldern kann mittels Gesamtoperator erfolgen. Dieser setzt sich zusammen aus den Beiträgen von externen und internen magnetischen Feldern.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ext}} + \hat{H}_{\text{int}} \quad (2.7)$$

Externe Wechselwirkungen

Die externen Wechselwirkungen beschränken sich auf das statische Feld B_0 , das in z -Richtung angelgt ist und zur Entartung der Zeeman-Energiezustände führt, sowie dem Hochfrequenzfeld B_1 . Die beiden äußeren Magnetfelder unterscheiden sich zeitlich; das Feld B_0 ist zeitlich konstant, wobei das Feld B_1 zeitabhängig ist und nur kurzzeitig wirkt. Externe Wechselwirkungen können folgendermaßen beschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{ext}} = \hat{H}_Z + \hat{H}^{\text{HF}} \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \hat{H}_Z = -\gamma \cdot \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_0 \quad \text{und } \mathbf{B}_0 = (0, 0, B_{0,z}) \quad (2.9)$$

$$\text{mit } \hat{H}^{\text{HF}} = -\gamma \cdot \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}^{\text{HF}}(t) \quad \text{und } \mathbf{B}^{\text{HF}} = (B_x^{\text{HF}}, B_y^{\text{HF}}, 0) \quad (2.10)$$

$$\text{also } \hat{H}_{\text{ext}} = -\gamma \cdot \hat{\mathbf{I}} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}^{\text{HF}}(t)). \quad (2.11)$$

Interne Wechselwirkungen

$$\hat{H}_{\text{int}} = \hat{H}_D + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_Q + \hat{H}_J \quad (2.12)$$

Zu den internen Wechselwirkungen zählen u.a. die chemische Verschiebung (CS = chemical

shift), die direkte Dipol–Dipol Wechselwirkung (D) und die Quadrupolwechselwirkung (Q). Diese drei Arten der Wechselwirkung (WW) werden im Folgendem kurz erklärt, da diese für NMR–Untersuchungen von Spinsystemen in Festkörpern einen enormen Einfluss haben. Die Spin–Spin Kopplung, auch skalare (J)–Kopplung genannt, ist in Festkörpern vernachlässigbar klein und wird hier nicht weiter beschrieben.

Tabelle 2.1: – Arten der magnetischen Wechselwirkungen in Festkörpern und deren Größenordnungen in Hz:

H_Z	$10^7 - 10^9$	Interaktion mit dem Magnetfeld – Zeeman-Aufspaltung
H^{HF}	$10^3 - 10^5$	Interaktion mit Hochfrequenzfeld – Einwirkung durch Radiofrequenzpuls
H_{CS}	$10^2 - 10^5$	Änderung des Magnetfeldes durch lokale Elektronenumgebung
H_D	$10^3 - 10^5$	Spin–Spin Kopplung über den Raum; nicht zu verwechseln mit Spin–Spin WW über Bindungen (J –Kopplung)
H_Q	$10^3 - 10^7$	Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten

Zur Beschreibung der internen Wechselwirkungen reicht das Laborkoordinatensystem (LAS) nicht mehr aus, da diese Wechselwirkungen auch von der Umgebung des Kerns abhängen, und sich das Koordinatensystem mit der Orientierung des Kerns im Magnetfeld mit verändern muss. Dafür wird das sphärische Koordinatensystem PAS (*principle axis system*) eingeführt, da nur so gewährleistet werden kann, dass die Geometrie der Umgebung der betrachteten Wechselwirkung festgelegt wird. Eine Transformation vom LAS– ins PAS–System erfolgt mit Hilfe der Wigner–Rotationsmatrix, es werden die Euler–Winkel als Winkel zwischen den beiden Systemen eingeführt. Für eine genaue Beschreibung dieser mathematischen Operation wird auf die Literatur [13, 14] verwiesen.

Da die elektronische Umgebung in Festkörpern nicht in alle Raumrichtungen gleich ist, spricht man von einer anisotropen Umgebung. Die Wechselwirkungen in diesen Systemen können mittels Tensoren beschrieben werden, die aus einem symmetrischen und einem asymmetrischen Teil bestehen. Da allerdings nur der symmetrische Teil messbar ist und Einfluss auf die NMR–Spektren hat, wird im Folgenden nur noch der Tensor σ^s betrachtet und σ^{as} vernachlässigt. Durch Transformation wird der Tensor in ein molekülgebundenes Koordinatensystem überführt. Die Diagonalmatrix lautet dann:

$$\sigma^s = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

xx , yy und zz sind reelle Werte und ermöglichen die Berechnung der isotropen chemischen Verschiebung δ_{iso} , der Anisotropie δ_{aniso} , sowie des Asymmetrieparameters η . Letztere ist ein Maß für die Abweichung der Axialsymmetrie um die z -Achse im PAS–System.

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \quad (2.14)$$

$$\delta_{\text{aniso}} = \sigma_{zz} + \delta_{\text{iso}}, \quad (2.15)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz} - \delta_{\text{iso}}}. \quad (2.16)$$

Für eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung gilt: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$. Die schematische Darstellung für eine asymmetrische elektronische Umgebung erfolgt über die Form eines Ellipsoids. Hier gilt konventionsgemäß: $xx < yy < zz$.

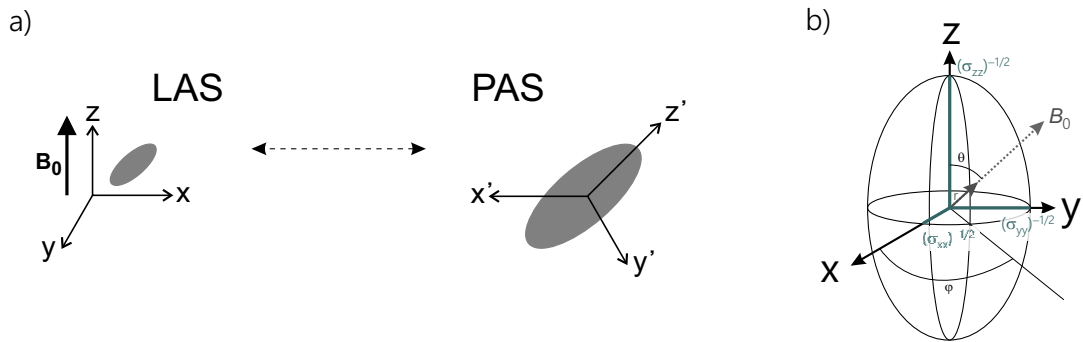


Abbildung 2.2: a) Koordinatensysteme: *Laboratory Axis System* (LAS) und *Principle Axis System* (PAS). b) Schematische Darstellung des Tensors der Anisotropie der chemischen Verschiebung. Linke Abb. nach [15].

Chemische Verschiebung

Der Effekt der chemischen Verschiebung ist im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung zwar nur klein, aber dennoch messbar. Die Kernspins werden nicht nur durch das angelegte Feld B_0 bzw. von dem eingestrahlten Radiofrequenzpuls beeinflusst, sondern auch durch lokale Magnetfelder innerhalb der Probe. Diese kommen durch unterschiedliche elektronische Umgebungen zustande; je nach Umgebung der Kerne liegen unterschiedliche effektive lokale Magnetfelder vor. B_{eff} ist definiert durch:

$$B_{\text{eff}} = B_0 - \sigma B_0 = (1 - \sigma)B_0. \quad (2.17)$$

σ ist die dimensionslose Abschirmkonstante und gibt die Änderung der Magnetfeldstärke in Bezug auf B_0 an. Die chemische Verschiebung ist aber unabhängig vom äußeren Magnetfeld B_0 und lautet wie folgt:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\nu_{\text{Referenz}}} \cdot 10^6. \quad (2.18)$$

Die Bestimmung der chemischen Verschiebung ist ein sehr wichtiger Parameter, da es ermöglicht die Linien eines NMR-Spektrums zu referenzieren. Dadurch wird ein Vergleich von Spektren, die an unterschiedlichen NMR-Spektrometern aufgenommen wurden, möglich. Der Wert der chemischen Verschiebung wird konventionell in *parts per million* (ppm) angegeben. Im Polarkoordinatensystem kann die Wechselwirkung folgendermaßen definiert werden:

$$\nu_{\text{CS}} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} [\sigma_{xx}(\sin^2\theta\cos^2\varphi) + \sigma_{yy}(\sin^2\theta\sin^2\varphi) + \sigma_{zz}(\cos^2\theta)]. \quad (2.19)$$

In einer pulverförmigen Probe, kann der Tensor alle Orientierungen bezüglich des Feldes B_0 annehmen. Jede Orientierung verursacht eine andere chemische Orientierung, wodurch theoretisch viele Einzelsignale im Spektrum erscheinen müssten. Fakt ist aber, dass die Pulverlinien in einem Festkörper-NMR-Spektrum sehr breit und oft asymmetrisch sind, wodurch es zu Überlappungen der einzelnen Signale kommt. Mittels geeigneter Computerprogramme kann von solchen Linienformen auf die Symmetrie des Tensors und somit auf die Asymmetrieparameter geschlossen werden.

Direkte Dipolwechselwirkung

Besitzt ein Kern einen Kernspin I ungleich Null (da dies in der NMR Voraussetzung ist, trifft es auf jeden zu untersuchenden Kern zu) bildet er einen Dipol. Die Kerndipole in direkter Nachbarschaft beeinflussen sich gegenseitig. Es entsteht eine direkte Wechselwirkung durch den Raum und wird Dipol-Dipol-Wechselwirkung genannt. Die Stärke des statischen, homogenen Feldes B_0 hat aber keinen Einfluss auf die Wechselwirkung. Die dipolare Kopplung hängt von der Entfernung der Kerne untereinander ab bzw. der Orientierung dieser relativ zum angelegten B_0 -Feld. Stichwort ist auch hier wieder die Orientierungsabhängigkeit. Analog zur Anisotropie der chemischen Verschiebung, wird auch die Dipolkopplung über einen Tensor im PAS beschrieben. Homonukleare dipolare Kopplungen können im NMR-Spektrum zur Linienverbreiterung von mehreren Kilohertz führen; was die Auswertung und Interpretation erschweren kann. Bei Isotopen mit geringerer Häufigkeit ist diese Wechselwirkung aber vernachlässigbar. Ein kurzer Vergleich zur Flüssig-NMR: hier ist diese Wechselwirkung vernachlässigbar, da die dipolare Kopplung durch die Brownsche Molekularbewegung zu Null gemittelt wird. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins I und S lässt sich beschreiben durch:*

* Konventionsgemäß gilt: I-Kerne sind Kerne mit hoher natürlicher Häufigkeit, wohingegen S-Kerne geringe Häufigkeit aufweisen.

$$v_D^{\text{homo}} = v_0 \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\hbar\gamma_I^2}{8\pi} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r_{II}^3} \right), \quad (2.20)$$

$$v_D^{\text{hetero}} = v_0 \pm \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\hbar\gamma_I\gamma_S}{4\pi} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r_{IS}^3} \right). \quad (2.21)$$

r^3 ist hierbei die Entfernung der beiden Kerne zueinander.

Elektrische Quadrupolwechselwirkung

In Kernspinsystemen mit $I > 1/2$ ist die Quadrupolwechselwirkung meist die dominierende Wechselwirkung und kann mit dem Hamilton-Operator berechnet werden:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ_{eq}}{8I(2I+1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)][3\cos^2\theta\cos(2\varphi)]. \quad (2.22)$$

Hier stehen die Parameter für folgendes: Q – Quadrupolmoment, e – Elementarladung, eq – Stärke des elektrischen Feldgradienten, und n – Asymmetrieparameter. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist Resultat einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, die mit elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. In Kapitel 2.4 wird jedoch genauer auf diese Wechselwirkung eingegangen.

2.1.3 Relaxationseffekte^[1,9,11,16,17]

Wie vorhin erwähnt, wechselwirken Kernspins untereinander (z.B. dipolare Wechselwirkung) und mit ihrer Umgebung (z.B. quadrupolare Wechselwirkung). Alle diese Einflüsse bewirken eine charakteristische und lokal-abhängige Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus, die ausgenutzt werden kann um Relaxationseffekte zu bestimmen. Zusätzlich zu den Wechselwirkungen im statischen Magnetfeld, kommen auch noch zeitabhängige Wechselwirkungen, wie die temperaturabhängige Bewegung der Atome, hinzu.

Werden Atomkerne in einem konstanten Magnetfeld betrachtet, so richten sich die Spins im thermischen Gleichgewicht nach der Zeeman-Aufspaltung aus. Bei tiefen Temperaturen bedeutet das eine stärkere Besetzung des energetisch günstigeren Zustandes. Im thermodynamischen Gleichgewicht kann die Verteilung der Besetzung der Energiezustände mittels Boltzmann-Statistik beschrieben werden. Durch Einwirkung eines Impulses (z.B. Radiofrequenzpuls) werden Kernspins in ihrem Gleichgewicht gestört. Damit es allerdings zu Wechselwirkungen zwischen den Kernspins und den eingestrahlten, elektromagnetischen Wellen kommt, muss letztere eine Frequenz aufweisen, die der Energiedifferenz zwischen α - und β -Zustand entspricht (Resonanzbedingung). Ist dies gegeben, kommt es zur gleichzeiti-

gen Anregung aller Kerne einer Sorte; sie werden in einen angeregten Spinzustand gehoben. Ein Übergang zurück in den Ausgangszustand kann durch die oben genannten Wechselwirkungen induziert werden. Dieser Prozess wird Relaxation genannt.

Hier wird eine kurze phänomenologische Einführung in das Thema der Relaxation gegeben. Eine ausgiebige Erklärung folgt später, im Kapitel 2.5. Denn hierzu ist es notwendig, nicht nur einen einzelnen Kernspin zu betrachten — das System muss erweitert (bzw. komplexer gemacht) werden — siehe u.a. Vektormodell. Grundsätzlich lassen sich Relaxationseffekte in folgende zwei Gruppen einteilen:

Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter bzw. longitudinale Relaxation (T_1) entspricht der Zeit, in der die Energie aus dem Kernspinsystem an die Umgebung, also an das Kristallgitter, strahlungslos abgegeben wird. Da die Zeit des Energietransfers vom Kernspin und dessen Umgebung abhängt, zählt sie als charakteristische Zeit für die untersuchte Probe. Die longitudinale Relaxation kann durch viele Ursachen induziert werden. Vorausgesetzt wird natürlich die Erfüllung der Resonanzbedingung. Es können verschiedene Mechanismen und Wechselwirkungen zwischen Kernspins untereinander, sowie mit lokalen magnetischen und elektrischen Kristallfeldern stattfinden. Die genannten Prozesse können auch gleichzeitig stattfinden; in dem Fall werden die einzelnen Ratenbeiträge zur $1/T_1$ -Gesamtrelaxation addiert. Relaxationsursachen können temperatur- und frequenzabhängig sein; in diesen Fällen ist es meist möglich, zwischen diffusiven und nicht-diffusiven Beiträgen zu unterscheiden.

Spin-Spin-Relaxation

Die Spin-Spin oder auch transversale Relaxation (T_2) genannt, erfolgt ohne Energieübertragung. Die Relaxation kommt allein durch eine Entropiezunahme des Spinsystems zustande. Ursachen dafür können u.a. irreversible Austauschprozesse innerhalb des Spinsystems, oder lokale Resonanzfrequenzen aufgrund von Feldinhomogenitäten sein.

2.2 Relaxationseffekte und verschiedene Diffusionsmodelle

2.2.1 Spektrale Dichte und Korrelationsfunktion

Korrelationsfunktionen werden häufig in der Physik verwendet um eine bestimmte Observable (hier wäre das die Relaxation) an zwei verschiedenen Punkten, z.B. in Raum und/oder Zeit, miteinander zu „korrelieren“. Die Funktionen sind also nützlich um die Ähnlichkeit von Signalen zu messen, die an räumlich und/oder zeitlich getrennten Punkten aufgenommen wurden.^[8]

Der Relaxationsprozess kann über eine Spektraldichtefunktion $J(\omega)$ beschrieben werden, da die Spektraldichtefunktion proportional zur inversen Relaxationszeit ist. Die Spektraldichtefunktion erhält man durch Fouriertransformation einer sogenannten Autokorrelationsfunktion $G(t)$ der elektromagnetischen Felder am Kernort zwischen den Spinzuständen j und k . Die Autokorrelationsfunktion beschreibt alle magnetischen und elektrischen Feldfluktuationen, die das Teilchen während des Prozesses der Selbstdiffusion erzeugt. Die Funktion ist dadurch ein Maß für die Korrelation des lokalen Feldes zu einer bestimmten Zeit τ mit der Zeit $\tau = 0$. Die Korrelationszeit τ_c ist dabei eine charakteristische Zeit, da sie als Zeit definiert ist, in der die Fluktuationen einen Übergang der Spins verursachen.^[1]

Dieses Kapitel dient zur Erklärung verschiedener Modelle zur Darstellung von Korrelationsfunktionen. Erst im nächsten Kapitel wird detailliert auf die Unterschiede der einzelnen Funktionen bzw. deren Einflüsse auf Dimensionalität und struktureller Unordnung eingegangen.

Im Falle einer isotropen, dreidimensionalen Diffusion kann die Korrelationsfunktion mit dem BPP-Modell nach Bloembergen, Purcell und Pound (Ref.[18]) beschrieben werden. Dieses Modell setzt eine einfach-exponentiell abklingende Korrelationsfunktion voraus, die nach Fourier-Transformation eine lorentzförmige Spektraldichtefunktion liefert:

$$G_{jk}^{(q)}(t) = G^{(q)}(0) \cdot \exp(-|t|/\tau_c), \quad (2.23)$$

$$J_{jk}^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}. \quad (2.24)$$

Geht man von einer näherungsweise isotropen Verteilung der Kernspins aus, können die Relaxationsraten ($1/T = R$), im Laborkoordinatensystem bzw. rotierendem Koordinatensystem*, folgendermaßen beschrieben werden:

* Begriffe werden in Kapitel 2.5 erklärt.

$$1/T_1 = C_1 \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (2.25)$$

$$1/T_2 = C_2 \left[6\tau_c + \frac{10\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (2.26)$$

$$1/T_{1\rho} = C_{1\rho} \left[\frac{6\tau_c}{1 + (\omega_1 \tau_c)^2} + \frac{10\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]. \quad (2.27)$$

Die Korrelationszeit τ_c ist dabei eine charakteristische Zeitkonstante. Sie entspricht der mittleren Verweilzeit eines diffundierenden Teilchens auf seinem Gitterplatz und ist daher für das „Gedächtnis“ des Systems ausschlaggebend. Die Temperaturabhängigkeit von τ_c kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$1/\tau_c = 1/\tau_0 \cdot \exp(-E_A/k_B T). \quad (2.28)$$

In dieser Formel stecken neben der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T auch die Information über den Vorfaktor τ_0^{-1} (Versuchsfrequenz) und der Aktivierungsenergie E_A des Sprungprozesses. Die Konstante C ist ein Maß für dipolare Wechselwirkungen. Dieses Modell wurde für Beschreibungen von Bewegungskorrelationen in Flüssigkeiten entwickelt. Da es allerdings selten eine richtungsunabhängige, unkorrelierte 3D-Diffusion in strukturell geordneten Festkörpern gibt, wurde die Spektraldichte $J(\omega)$ mit einem Korrelationsfaktor β modifiziert.^[19] So lassen sich die 3D-Sprungprozesse korrelieren. β kann dabei Werte von $1 < \beta < 2$ annehmen:

$$J(\omega) = G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^\beta}. \quad (2.29)$$

Für isotrope 3D-Bewegungsprozesse nimmt β den Wert 2 an; geringere Werte deuten auf korrelierte Bewegungen hin. Für die Relaxationsrate im Laborkoordinatensystem verändert sich die Gleichung 2.25 zu:

$$1/T_1 = C_1 \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^\beta} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^\beta} \right]. \quad (2.30)$$

Untersucht man den Ionen-transport bzw. Relaxationsmodelle in ungeordneten kristallinen Festkörpern, muss die Spektraldichtefunktion modifiziert werden um den Teilchentransport bestmöglich zu beschreiben. Es handelt sich hierbei nicht mehr um einfach exponentielle Korrelationsfunktionen, sondern um gestreckte Exponentialfunktionen $G'(t)$, die sich durch eine Kohlrausch-Williams-Watts Funktion wiedergeben lassen.^[20,21]

$$G'(t) = G_0 \cdot \exp(-(t/\tau_c)^\gamma) \quad \text{mit } 0 < \gamma < 1. \quad (2.31)$$

Ist die Sprungwahrscheinlichkeit richtungsabhängig, bzw. in ihrer Dimensionalität beschränkt, müssen andere Diffusionsmodelle herangezogen werden; z.B. das semi-empirische Modell nach Richards, Ref.[22, 31]. Dieses eignet sich gut um 2D-Bewegungen von Teilchen zu beschreiben; wie es der Fall in schichtstrukturierten Materialien ist.

$$J^{2D}(\omega, \tau_c) \propto \tau_c \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega \tau_c)^2} \right) \quad (2.32)$$

$$1/T_1^{2D} = C_1^{2D} \left[\tau_c \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega_0 \tau_c)^\beta} \right) + 4\tau_c \ln \left(1 + \frac{1}{(2\omega_0 \tau_c)^\beta} \right) \right] \quad (2.33)$$

$$1/T_{1\rho}^{2D} = C_{1\rho}^{2D} \left[6\tau_c \ln \left(1 + \frac{1}{(2\omega_1 \tau_c)^\beta} \right) + 10\tau_c \ln \left(\frac{1}{(\omega_0 \tau_c)^2} \right) + 4\tau_c \ln \left(\frac{1}{(2\omega_0 \tau_c)^2} \right) \right] \quad (2.34)$$

Um den Transport in amorphen und besonders defektreichen, ungeordneten Systemen zu beschreiben, wird hier die Verteilungsfunktion von Cole-Davidson (Ref.[23, 24]) angeführt. Diese Funktion eignet sich gut für die Beschreibung des Ladungstransportes durch eine unregelmäßige Potentiallandschaft, z.B. in Gläsern. Durch eine Laplace-Transformation kann die Funktion als Superposition von einfach-exponentiellen Autokorrelationsfunktionen $G(t)$ gesehen werden:

$$g(\tau_c) = \begin{cases} \frac{\sin((\beta-1)\pi)}{\pi} \left(\frac{\tau_c}{\tau^* - \tau_c} \right)^{\beta-1} & \text{für } \tau_c < \tau^*, \\ 0 & \text{für } \tau_c \geq \tau^*, \end{cases} \quad (2.35)$$

wobei die Konstante C für die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen dem Kernspinsystem und dem Kristallgitter steht und τ^* als die längste auftretende Korrelationszeit definiert ist. Der Verteilungskoeffizient kann auch als $(\beta - 1) = \alpha$ beschrieben werden, wodurch sich folgende Relaxationsrate beschreiben lässt:

$$1/T_1 = C \left[\frac{\tau^* \sin(\alpha \tan(\omega_0 \tau^*))}{\omega_0 \tau^* (1 + \omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} + \frac{2\tau^* \sin(\alpha \tan(2\omega_0 \tau^*))}{\omega_0 \tau^* (1 + 4\omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} \right]. \quad (2.36)$$

Es gibt viele weitere Relaxationsmodelle um den Ionentransport in ungeordneten Festkörpern zu beschreiben. Nicht nur die Relaxationsdaten aus der NMR-Spektroskopie, sondern auch aus Leitfähigkeitsmessungen müssen mittels Korrelationsfunktionen beschrieben werden. Hierfür verwendet man häufig das *coupling concept* von Ngai (Ref.[25, 26]), das *migration*

concept von Funke (Ref.[27]) und das *counter ion concept* von Dieterich (Ref.[28, 29]). Ngai beschäftigte sich hauptsächlich mit der Auswertung des elektrischen Modulus, wobei sich Funke und Dieterich mit den Leitfähigkeitsdaten auseinandersetzten. Alle diese Systeme versuchen im Grunde nur eines, eine Verbindung zwischen Theorie und Experiment der Spektroskopiemethode (NMR bzw. Leitfähigkeit) zu schaffen. Ziel ist es, eine Korrelationszeit und einen Korreltaionskoeffizienten zu berechnen, um somit eine Aussage über den Ionen transport im untersuchten Material — z.B. in Festkörpern — zu ermöglichen.^[5,30]

2.3 NMR–Relaxation als Nachweismethode für Selbstdiffusion im Festkörper

2.3.1 Ionentransport in Festkörpern

Nicht nur Elektronen verursachen elektrische Leitfähigkeit; auch die Beweglichkeit von Ionen kann zur Leitfähigkeit beitragen. In Festkörpern — z.B. (Ein)kristalle und Gläser — hängt dies stark von der Kristallstruktur ab. Die Ionenleitung basiert auf Defekten im Kristallgitter, z.B. Punktdefekte, wie die Diffusion von Leerstellen oder Zwischengitterplätzen. Eine Migration der Leerstellen bedeutet, dass benachbarte Ionen auf freie Leerstellenplätze hüpfen und dadurch eine neue Leerstelle hinterlassen. Wenn Zwischengitterionen vorhanden sind, haben diese die Möglichkeit durch das Zwischengitter zu diffundieren oder reguläre Gitterplätze einzunehmen. Hohe strukturelle Unordnung, Stress und das Einbringen von intrinsischen Fehlern können durch mechanische Behandlung des Materials, z.B. durch hochenergetisches Kugelmahlen, gezielt hervorgerufen werden. Auch Dotierung und Substitution (z.B. das Einbringen von Atomen unterschiedlicher Ionengröße) können Defekte im Kristallgitter erzeugen; hier spricht man allerdings von extrinsischen Defekten. ^[32,33]

Der Sprungprozess eines Ions in einer Potentiallandschaft, die abhängig von der Umgebung ist, ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Um die lang- und kurzreichweitigen Hüpfbewegungen der Ionen nachzuweisen gibt es mehrere mögliche Methoden. Es sind die zwei Methoden, die während der Dissertation selbst verwendet wurden, bezogen auf ihre Sensitivität, eingezeichnet.

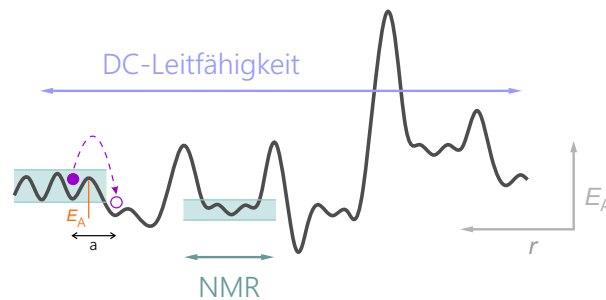


Abbildung 2.3: Potentiallandschaft eines Teilchens (z.B. Ion). Um den Transportprozess nachverfolgen zu können sind die DC–Leitfähigkeit und die NMR–Spektroskopie als Methoden genannt. — Die dazugehörigen Pfeile stellen die Reichweite dar, in der die jeweilige Methode sensitiv ist: kurzreichweitiger Ionentransport vs. langreichweitiger Ionentransport.

Der elementare Sprungprozess kann mit dem Arrhenius–Gesetz beschrieben werden. Man geht dabei davon aus, dass die Ionen mit einer konstanten Versuchsfrequenz D_0 und einer mittleren Energie $k_B T$ die Potentialbarriere E_A zu überwinden versuchen. Je nachdem ob

das Ion genug Aktivierungsenergie aufbringen kann, um einerseits die Potentialbarriere zu überwinden und andererseits die Potentiallandschaft dementsprechend zu verändern, spricht man von einem erfolgreichen oder erfolglosen Sprung. Durch den Sprung verändert sich natürlich die Umgebung und somit auch die Potentiallandschaft. Wenn der neue Platz des Ions energetisch ungünstiger ist, wird das Ion wieder an seine alte Position zurückkehren. An dieser Stelle wird angemerkt, dass nur erfolgreiche Sprünge zur Leitfähigkeit von Ionenleitern beitragen. Die Ionenleitfähigkeit hängt eng mit der Selbstdiffusion der Ionen zusammen. Ein wichtiger Parameter um die Diffusion zu beschreiben ist der Diffusionskoeffizient. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_A/k_B T). \quad (2.37)$$

Somit kann ein makroskopischer Diffusionskoeffizient berechnet werden, der über das Fick'sche Gesetz definiert ist.

Um den Selbstdiffusionsprozess von Ionen (Anionen und Kationen) im Kristallgitter nachzuweisen bzw. zu beschreiben, verwendet man Messungen, mit denen man den Diffusionskoeffizienten bestimmen kann. Allgemein unterteilt man diese Methoden in direkte und indirekte Methoden. Die direkten Methoden basieren auf dem Fick'schen Gesetz, dabei werden Konzentrationsprofile gemessen. Die Informationen werden über eine langreichweitige Teilchendiffusion erhalten, weshalb man von makroskopischen Techniken spricht. Hierzu zählen Radio-Tracerexperimente und die Feldgradienten-NMR-Methode. Eine weitere Makroskopische Technik ist die Gleichstrom(DC)-Leitfähigkeitsmessung, allerdings zählt diese nicht zu den direkten Methoden. Indirekte Methoden sind jene, die nicht die Diffusionsgleichung lösen, sondern mit der Phänomene, die durch Diffusionsprozesse beeinflusst werden, untersucht werden. Mikroskopische Techniken eignen sich, um Diffusionsparameter, wie die Aktivierungsenergie E_A und die Sprungrate $1/\tau$, experimentell erfassen zu können. Nukleare Methoden, wie die NMR-Relaxation, die quasielastische Neutronenstreuung (*quasielastic neutron scattering*, Quens) und die Mößbauer-Spektroskopie, sind hier anzuführen.

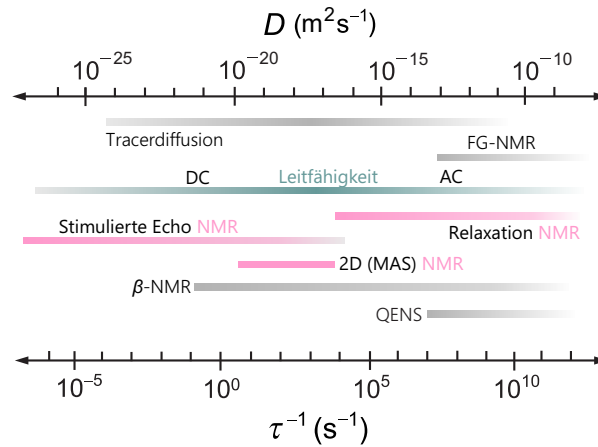


Abbildung 2.4: Ausgewählte Methoden, um Diffusionsprozesse in Festkörpern zu studieren mit ihren jeweiligen Zeitfenstern. Die vielen unterschiedlichen Methoden ermöglichen somit die Detektion von schnellen bis ultralangsamem Ionentransportprozessen. Abb. nach [1].

Um Informationen über Transportmechanismen in Ionenleitern zu erfassen, wurden in dieser Arbeit die Techniken der NMR-Relaxation und der DC-Leitfähigkeitsmessungen * angewendet. Die NMR-Methode ist elementselektiv und betrachtet die Ionendynamik auf atomarer Längenskala. Die DC-Leitfähigkeitsmessungen sind sensitiv für langreichweitigen Ionentransport. Eine Kombination aus beiden Methoden ermöglichte, aufgrund ihrer komplementären Informationen, eine umfassende Charakterisierung der Ionendynamik.^[37,38]

Nernst-Einstein-Beziehung

Die Nernst-Einstein-Beziehung verknüpft die DC-Leitfähigkeit σ_{DC} mit dem Diffusionskoeffizienten D^σ .

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{DC} \cdot k_B T}{N \cdot q^2} \quad (2.38)$$

Hier stehen N und q für die Ladungsträgerdichte und die Elementarladung der Teilchen. Die Ladungsträgerdichte kann sich aus Kationen, Anionen, Elektronen und Löchern zusammensetzen.

* Für theoretische Grundlagen und Informationen über Leitfähigkeitsmessungen wird an dieser Stelle auf die Arbeiten zweier Kollegen verwiesen, die sich ausführlich mit dieser Methode auseinandergesetzt haben: [34–36].

Haven-Verhältnis

Ob die Ladungsträgerdichte dabei eine Superposition aus mehreren Beiträgen oder einer einzelnen Spezies ist, kann über das Haven-Verhältnis berechnet werden:

$$D^{\text{tr}} = H_{\text{R}} \cdot D^{\sigma}. \quad (2.39)$$

D^{tr} steht für den Tracerdiffusionskoeffizienten; dieser ist ein makroskopischer Diffusionskoeffizient, der direkt über das Fick'sche Gesetz definiert ist. Ist nur eine einzelne Spezies am Ladungstransport beteiligt, und erfolgt dieser auch noch zufällig, dann ist der *Haven-ratio* Faktor $H_{\text{R}} = f = 1$. Wenn $H_{\text{R}} < 1$ ist, beeinflussen Korrelationseffekte die Diffusion oder die Gesamtleitfähigkeit hat einen großen Anteil an elektronischer Leitfähigkeit. $H_{\text{R}} > 1$ ist zu beobachten, wenn Prozesse an der Diffusion teilnehmen, die mittels Leitfähigkeitsmessungen nicht erfasst werden können, wie z.B. die Diffusion von Leerstellenpaaren. Weiters ist H_{R} abhängig vom Druck.^[39]

Einstein-Smoluchowski-Gleichung

Der mikroskopische Diffusionskoeffizient, auch unkorrelierter (uc) Diffusionskoeffizient genannt, lässt sich mittels Einstein-Smoluchowski-Gleichung berechnen. Die Sprungdistanz a , die Dimensionalität d und die mittlere Verweilzeit τ ergeben den Diffusionskoeffizienten:

$$D^{\text{uc}} = \frac{a^2}{2 \cdot d \cdot \tau}. \quad (2.40)$$

Auch hier ist ein Zusammenhang mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten D^{tr} möglich.

$$D^{\text{tr}} = f \cdot D^{\text{uc}} \quad (2.41)$$

Hier ist f ebenso ein Maß für die Korrelation der Teilchenbewegung. $f = 1$ beschreibt rein zufällige Sprünge, wobei $0 < f < 1$ auf eine korrelierte Bewegung hinweist.

An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass D^{σ} und D^{uc} trotz der Dimensionen eines Diffusionskoeffizienten, formal nicht wie die Koeffizienten des Fick'schen Gesetzes interpretiert werden können. Wie vorhin erwähnt, handelt es sich um indirekte Methoden für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Durch die Einführung bestimmter Verhältnisse ist es aber möglich den Tracerdiffusionskoeffizienten D^{tr} zu bestimmen.

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten D^{uc} benötigt man die interpretierten Parameter aus den generierten NMR-Daten. Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben, gelingt die Beschreibung der vom Teilchen erzeugten magnetischen und elektrischen Feldfluktuationen während des Selbstdiffusionsprozesses mit einer Bewegungskorrelationsfunktion. Wenn die Ladung durch eine (unregelmäßige) Potentiallandschaft transportiert wird, kann dieser Prozess mittels Korrelationszeiten beschrieben werden. Deshalb ist hier eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisauswertung der NMR-Experimente vonnöten.

2.3.2 NMR – Arrhenius-Plot: Diffusionskoeffizient und Korrelationszeit

Die Darstellung der NMR-Daten, genauer gesagt der Relaxationszeiten T bzw. deren Raten $1/T = R$, erwies sich in Arrhenius Darstellung als besonders hilfreich.^[40,41] Dabei wird die Rate logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Im einfachsten Fall erfolgt der Ionentransport über einen dreidimensionalen, unkorrelierten Diffusionsprozess im geordneten Kristallsystem; die Autokorrelationsfunktion $G(t)$ kann in diesem Fall mit dem BPP-Modell beschrieben werden. Durch Fourier-Transformation erhält man eine lorentzförmige Spektraldichtefunktion $J(\omega)$, die proportional zur Relaxationsrate ist.

Die Sprungrate kann nahezu modelunabhängig aus dem Maximum des Ratenpeaks abgeschätzt werden. Als Funktion der Temperatur durchläuft die Rate R_1 für ω_{01} ein Maximum bei $\omega_{01}\tau_c \approx 1^*$, bzw. R_{1r} ist maximal bei $\omega_1\tau_c \approx 0.5$. Das bedeutet, dass bei dieser Temperatur (T_{max}) die Übergänge der Kernspins zwischen den Zeeman-Zuständen besonders effektiv induziert werden. Die Korrelationsrate ist direkt proportional zur Larmorfrequenz; bei T_{max} ist t_c^{-1} in der gleichen Größenordnung bzw. halb so groß, wie die Larmorfrequenz. Das Maximum des Ratenpeaks verschiebt sich mit abnehmender Larmorfrequenz zu tieferen Temperaturen ($\omega_{03} > \omega_{02} > \omega_{01}$); die Korrelationszeit τ_c erhöht sich dagegen bei niedrigerer Messfrequenz.

* Dies gilt für den einfachen BPP-Term; Im Falle dipolarer Kopplungen gilt: 0.62.

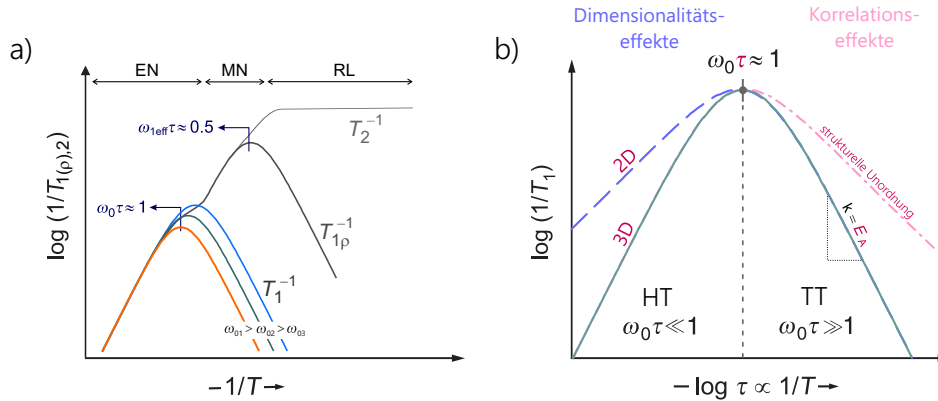


Abbildung 2.5: a) Schematische Darstellung der Sprungrate $1/T_{1,1p,2}$ als Funktion der inversen Temperatur. Aus dem Maximum des Ratenpeaks kann die Sprungrate abgeschätzt werden. Die Begriffe EN, MN und RL werden weiter unten beschrieben, siehe Kapitel 2.3.3. b) Spin-Gitter-Relaxationsrate in Abhängigkeit der Korrelationszeit und der Larmorfrequenz. Die durchgezogene Linie zeigt ideales BPP-Verhalten. Abb. nach [1].

Die Steigungen beider Flanken (rechts und links) des diffusionsinduzierten Ratenpeaks enthalten Informationen über die Aktivierungsenergie E_A . Allerdings ist es hier wichtig die beiden Grenzfälle zu unterscheiden:

Bei hohen Temperaturen — links des Ratenmaximums — ist die Relaxationsrate unabhängig von der Larmorfrequenz. Das heißt, die Ratenverläufe fallen auf der Hochtemperaturflanke zusammen, für alle unterschiedlichen Larmorfrequenzen. In diesem Fall gilt:

$$\omega_0^2 \tau_c^2 \ll 1 \quad \text{und} \quad T_1^{-1} \propto \tau_c. \quad (2.42)$$

Bei tiefen Temperaturen — rechts des Ratenmaximums — zeigt die Relaxationsrate eine quadratische Abhängigkeit der Larmorfrequenz. Es gilt dann:

$$\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1 \quad \text{und} \quad T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2} \tau_c^{-1}. \quad (2.43)$$

Erfolgen mehrere Bewegungsprozesse gleichzeitig, muss jeder Prozess einer Relaxationskurve zugeordnet werden. Die einzelnen Relaxationsraten addieren sich allerdings zu einer Gesamrelaxationskurve, wodurch die Trennung der einzelnen Prozesse oft erschwert wird; meist deutet nur eine „Schulter“ auf einen zweiten Prozess hin. Zusammenfassend lässt sich die Aktivierungsenergie aus der Steigung der Flanke berechnen und die Korrelationszeit aus dem Ratenmaximum. τ_c wiederum kann für die Berechnung der Sprungrate bzw. des mikroskopi-

* Eine Schulter kann aber auch auf paramagnetische Relaxation zurückzuführen sein.

schen Diffusionskoeffizienten D^{uc} herangezogen werden.

An dieser Stelle muss nochmals betont werden, dass es sich hierbei um einen isotropen 3D-Diffusionsprozess der Teilchen handelt; d.h. die Bewegung erfolgt mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle drei Raumrichtungen. Der Ratenpeak lässt sich dann mittels eines BPP-Modells beschreiben.

Abweichungen vom idealen BPP-Verhalten treten im Falle von niederdimensionaler Diffusion bzw. in strukturell ungeordneten Materialien auf. Auch stark korrelierte Bewegungen führen zu Abweichungen des BPP-Modells. Erweiterte Modelle müssen dann zum Einsatz kommen z.B. die Modelle von Richards und Cole-Davidson.

Die Form des Ratenpeaks hängt von der Dimensionalität des Bewegungsprozesses und vom strukturellen Ordnungsgrad des Systems ab, genauer gesagt beeinflussen diese Effekte die Steigungen der Flanken und führen somit zu asymmetrischem Verhalten. Wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, wirkt sich die Dimensionalität des Sprungprozesses auf die Steigung der Hochtemperaturflanke aus. Im Vergleich zum 3D Maximum, verläuft die HT-Flanke einer niederdimensionalen Diffusion flacher; die TT-Flanke zeigt hingegen keinen Unterschied. Die Verweilzeit für verschiedene Diffusionsprozesse ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Zu beachten ist hier, dass die Dimensionalität nur Auswirkungen auf die HT-Flanke hat.

Tabelle 2.2: Verhalten der Relaxationsrate $1/T_1$ in Abhängigkeit der Dimensionalität des Diffusionsprozesses.

	$\omega_0 \tau \ll 1$	$\omega_0 \tau \gg 1$
3D	$\propto \tau$	$\propto \tau^{-1} \omega_0^{-2}$
2D	$\propto \tau \ln \frac{1}{\omega_0 \tau}$	$\propto \tau^{-1} \omega_0^{-2}$
1D	$\propto \tau (\omega_0 \tau)^{-1/2}$	$\propto \tau^{-1} \omega_0^{-2}$

An der Tieftemperaturflanke spiegeln sich strukturelle Unordnungen und Coulomb Wechselwirkungen wider. Bei ungeordneten Systemen zeigt sich dies in einer flacheren TT-Flanke. Allgemein gilt, dass die Auswertung der Hochtemperaturflanke genauere Werte liefert, da hier die langreichweitige Diffusion betrachtet wird; während der Lamorpräzession führt das diffundierende Teilchen viele Sprünge durch, die nicht korreliert sind bzw. auf keine strukturelle Unordnung zurückzuführen sind. Eine Möglichkeit das Asymmetrieverhalten von Frequenzabhängigkeit und Unordnung in Verbindung zu bringen, bietet folgende Gleichung:

$$E_A^{\text{TT}} = (\alpha - 1) E_A^{\text{HT}}. \quad (2.44)$$

Der Koeffizient α kann dabei Werte zwischen $1 < \alpha < 2$ annehmen, wobei 2 einen symmetrischen Peakverlauf zeigt. Der Exponent β aus dem BPP-Fit beschreibt Korrelationseffekte eines 3D-Diffusionsprozesses, und α vergleicht die Steigungen der HT- und der LT-Flanke des Diffusionsratenpeaks miteinander.

Für die Auswertung der Korrelationszeit und des Korrelationskoeffizienten spielt die Auswahl

des Modells keine Rolle. — Die Berechnungen dafür sind modellunabhängig. Zur Beschreibung der Aktivierungsenergie(n) ist es aber von enormer Wichtigkeit ein passendes Modell (BPP, Richards, Cole-Davidson,...) anzuwenden um den Ratenpeak des zu beschreibenden Systems so gut wie möglich zu fitten. Nur so kann sicher gestellt werden, dass die Ergebnisse realistisch und vertrauenswürdig sind.

2.3.3 NMR – *Motional Narrowing* und Ionendynamik ^[38,42]

Die Linien eines NMR-Spektrums liefern strukturelle Informationen über die Positionen des Sondenkerns im Kristallgitter. Die NMR-Spektren von Einkristallen liefern aufgrund einer bestimmten Kristallorientierung scharfe NMR-Signale, wobei in nicht orientierten kristallinen Pulverproben die Linienintensitäten verbreitert sind. Die Umgebung des Ions beeinflusst die Linienform, sowie die chemische Verschiebung. Dennoch ist es bis zu einem gewissen Grad auch möglich Informationen über die Ionendynamik aus der Linienform zu gewinnen. Die Linienbreite des NMR-Signals ist temperatur- und zeitabhängig und damit mit der Ionendynamik verknüpft. Die Linienform kann mittels Gauss-, Lorentz-, und Voigt-Profilen beschrieben werden. ^[8]

Gauss-Profil:

$$f_G = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\omega} \exp[-2(x - x_0)^2/\omega^2] \quad \text{mit einer Halbwertsbreite von} \quad \Delta x_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2} \omega \quad (2.45)$$

Das Maximum der Linie ergibt sich aus $\sqrt{2/\pi}/\omega$, wobei ω als Varianz * definiert ist.

Lorentz-Profil:

$$f_L = \frac{2}{\gamma\pi} \frac{\gamma^2/4}{(x - x_0)^2 + \gamma^2/4} \quad \text{mit einer Halbwertsbreite von} \quad \Delta x_{1/2} = \gamma \quad (2.46)$$

Hier ist das Maximum der Kurve durch x_0 bestimmt und γ beschreibt die Breite der Kurve.

* Die Varianz und der Erwartungswert sind die wichtigsten Kenngrößen einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Die Varianz kann als mittlerer quadrierter Abstand (zweier Punkte x_1 und x_2 auf der reellen Zahlengeraden) interpretiert werden: $\omega = \sqrt{(x_1 - x_2)^2}$.

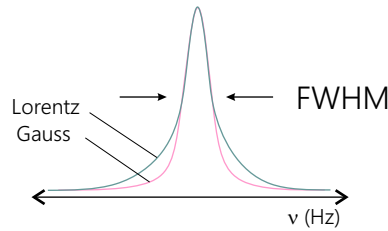


Abbildung 2.6: Vergleich der beiden Linienformen: Gauss und Lorentz.

Anhand der Abb. 2.6 ist deutlich zu erkennen, dass beide Linienprofile die selbe Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half height*) zeigen. Dennoch unterscheidet sich die Linienform; bei der Gaußverteilung sind die Flügel im Vergleich zur Lorentzverteilung stark unterdrückt. Das Lorentz-Profil gilt als natürliches Linienprofil und wird bei der Beschreibung von homogenen Linienverbreiterungen verwendet.

Die Kombination dieser beiden Profile ist in der NMR wohl das meist verwendete Profil um NMR-Signale bestmöglich zu beschreiben. Genauer gesagt handelt es sich hier um die Faltung* eines Lorentz-Profiles mit einem Gauß-Profil. Das sogenannte Voigt-Profil ist definiert als:

$$f_V = (f_G * f_L) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\operatorname{Re}(\exp(-z^2) \operatorname{erfc}(-iz))}{\omega} \quad \text{mit} \quad z = \frac{\sqrt{2}}{\omega} (x + iy/2), \quad (2.47)$$

allerdings kann diese Formel nicht analytisch gelöst werden, im Vergleich zur Lorentz- und Gauß-Verteilung. Der Realteil der Voigt-Funktion kann aber als FADDEEVA-Funktion (= skalierte komplexe Fehlerfunktion) ausgedrückt werden, wodurch eine Näherung möglich ist. Die Näherungsformel für die Linienbreite FWHM lautet:

$$\Delta\omega_V = 0.5346\Delta\omega_L + \sqrt{0.2166(\Delta\omega_L)^2 + (\Delta\omega_D)^2}. \quad (2.48)$$

Grund für die Häufigkeit des Voigt-Profiles ist, dass oft mehrere Prozesse, die die Linienform beeinflussen, gleichzeitig geschehen und sich dadurch überlagern. Wie schon erwähnt hat die Umgebung der Ionen einen großen Einfluss auf die Linienform. Verbreiterungen der Linien können u.a. durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Quadrupolwechselwirkungen, sowie durch lokal unterschiedliche Felder herrühren. Wenn sich die Ionen im Kristallgitter durch Sprungprozesse bewegen, verändert sich ihre Umgebung ständig; d.h. die Ionen in der Nachbarschaft, bzw. der Abstand zu den jeweiligen Ionen, verändert die lokalen Felder. Die Häufigkeit des Platzwechsels nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Dies führt zur

* Die Faltung ist eine mathematische Operation bei der zwei mathematische Funktionen ($f_1(x)$ und $f_2(x)$) überlappt werden. Eine der beiden Funktionen wird dabei invertiert und verschoben.

Ausmittlung einiger Wechselwirkungen und somit zur Linienverschmälerung. Die Halbwertsbreite des NMR-Signals ist eine charakteristische Größe. Vergleicht man die Halbwertsbreite bei verschiedenen Temperaturen, kann eine Aussage über die diffusive Teilchenbewegung gemacht werden. Trägt man die Halbwertsbreite gegen die (inverse) Temperatur auf, können drei Bereiche erkannt werden:

- bei sehr hohen Temperaturen: *extreme narrowing* — EN
- bei moderaten bzw. hohen Temperaturen *motional narrowing* — MN
- bei tiefen Temperaturen: *rigid lattice* — RL

Diese drei Bereiche hängen stark mit den Relaxationsraten zusammen; siehe Abb. 2.5. Im Grenzfall des starren Gitters, also bei tiefen Temperaturen, ist die Teilchensprungrate am geringsten und die Halbwertsbreite dadurch am größten. Mit steigender Temperatur beginnt der *motional narrowing* Prozess. Die Teilchensprungrate muss dafür mindestens die inverse Spin-Spin-Relaxationszeit erreichen. Durch die zunehmende Teilchenbewegung werden lokal unterschiedliche Felder zeitlich ausgemittelt. Bei sehr hohen Temperaturen kommt es zum *extreme narrowing*, wo die Sprungrate im Bereich der Larmorfrequenz liegt.

Das Auftreten des *motional narrowing* Prozesses ist von besonderer Wichtigkeit, um die Mobilität der Teilchen nachzuweisen. Weiters ist es möglich, aus dem MN-Prozess eine Aktivierungsenergie für die Ionendiffusion zu berechnen. In der NMR-Community haben sich dafür folgende zwei Methoden durchgesetzt:

Hendrikson und Bray-Fit:^[43]

$$\Delta\nu(T) = \Delta\nu_{RL} \left[1 + \left(\frac{\Delta\nu_{RL}}{B} - 1 \right) \exp \left(-\frac{E_A^{MN}}{k_B T} \right) \right]^{-1} + D \quad (2.49)$$

$\Delta\nu(T)$ gibt die Linienbreite bei der zentralen Verschmälerung bei einer bestimmten Temperatur T (auch *onset temperature* genannt) wieder. $\Delta\nu_{RL}$ entspricht der Halbwertsbreite im RL, und der dazugehörige Parameter B sagt etwas über die thermisch aktivierten Ionen aus. Der Parameter D hingegen, ist temperaturunabhängig.^[44]

Abraham-Fit:^[12]

$$\Delta\nu(T) = \sqrt{\Delta\nu_{RL}^2 \frac{2}{\pi} \arctan \left[\sigma \Delta\nu(T) \tau_{\infty} \exp \left(\frac{E_A^{MN}}{k_B T} \right) \right]} + \Delta\nu_{\infty}^2 \quad (2.50)$$

In dieser Formel stellt σ einen Fit-Parameter dar, der meist als 1 angenommen wird. τ_{∞} ist ein

Vorfaktor des Arrhenius Ansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_c . Die durch nicht-dipolare Wechselwirkungen verschmälerte Linienbreite ist bei MN vollständig verschmälert und wird durch $\Delta\nu_\infty$ angegeben.^[44]

Der größte Unterschied der beiden Formeln, 2.49 und 2.50, liegt wohl darin, dass es sich bei der Funktion von Abragam um keine explizite Funktion handelt. Eine alternative Möglichkeit, um die Aktivierungsenergie aus der Linienverschmälerung abzuleiten wäre die Waugh-Fedin Methode [45], die aus der sogenannten *onset*-Temperatur T_c versucht eine Aktivierungsenergie abzuschätzen:

$$E_A/eV \approx 1.617 \cdot 10^{-3} \cdot T_c/K \quad (2.51)$$

Diese Methode ist allerdings sehr ungenau und eignet sich nur dann, wenn nicht der ganze Bereich des MN untersucht wurde, sondern nur der Ansatz bzw. der Beginn des MN-Prozesses ermittelt wurde.

2.4 Der Quadrupolkern^[1,13,15,46–49]

2.4.1 Definition und physikalischer Hintergrund

Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$ besitzen neben dem magnetischen Dipolmoment, zusätzlich ein elektrisches Quadrupolmoment eQ . Der physikalische Grund für das Auftreten von elektrischen Quadrupolmomenten ist eine nicht-kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Elektronenhülle. Das Quadrupolmoment wird durch das Produkt von Ladung und Fläche definiert; analog zum Dipolmoment, das durch Ladung mal Abstand definiert ist. Man unterscheidet dabei zwischen $eQ > 0$ (prolat förmig, z.B. ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al) und $eQ < 0$ (oblat förmig, z.B. ^7Li und ^{35}Cl). Im Periodensystem trifft das auf 120 Kerne zu, also auf ca. 2/3; genauer gesagt findet man dort 32 Kerne mit $I = 3/2$, 22 Kerne mit $I = 5/2$, 18 Kerne mit $I = 7/2$ und 8 Kerne mit $I = 9/2$.^[47]

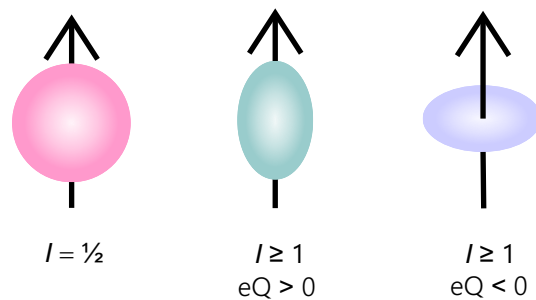


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung in Atomkernen mit unterschiedlichen Kernspins I .

Das elektrische Quadrupolmoment ist eine spezifische Größe für jedes Isotop und wechselwirkt mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG), der in allen Kristallgittern auftritt. Für eine Umgebung ideal kubischer Symmetrie wäre der EFG gleich Null. Da es den perfekten kubischen Kristall allerdings nicht gibt, ist ein EFG auch in kubischen Systemen z.B. aufgrund unvermeidbarer Punktdefekte (z.B. Leerstellen und Zwischengitterplätze) vorhanden. Natürlich ist der EFG in Kristallgittern geringerer Symmetrie größer. Man kann den Feldgradienten also als ein Maß für die Asymmetrie der Ladungsverteilung sehen.

Die Kernladungsdichte von einem asymmetrischen Kern muss durch einen Korrekturterm erweitert werden, der das elektrische Potential vom EFG miteinbezieht. Eine exakte Berechnung des Potentials ist natürlich nicht möglich, allerdings kann mit dem Ansatz einer Taylor-Reihenentwicklung eine Näherung aufgestellt werden. Die potentielle Energie erhält man also aus der Summe der Produkte der Kernladung und des Gitterpotentials.

$$E_{\text{pot}} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots = \int V(0)\rho(r)d\tau + \int V_1\rho(r)d\tau + \int V_2\rho(r)d\tau \quad (2.52)$$

Der Monopolterm (E_0) und der Dipolterm (E_1) sind in diesem Fall nicht von Interesse.* Der dritte Term hingegen schon. E_2 ist der sog. Quadrupolterm. Er ist definiert als die zweite Ableitung des elektrischen Potentials nach dem Ort.

$$E_2 = \int 1/2[x^2 V_{xx} + y^2 V_{yy} + z^2 V_{zz}]\rho(r)d\tau \quad (2.53)$$

Wie vorhin schon erklärt (siehe Kapitel 2.1), wird die Quadrupolwechselwirkung, wie auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Dipol–Dipol–Wechselwirkung, durch einen Tensor V beschrieben, wofür das PAS verwendet wird.

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot V \cdot \hat{I} \quad (2.54)$$

Genauer gesagt ist V als Feldgradient–Tensor 2. Ordnung bekannt. Der Feldgradient–Tensor besteht aus der zweiten Ableitung des elektrischen Potentials V (nicht zu Vertauschen mit dem Tensorzeichen V).

$$V = \frac{C}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.55)$$

$$V_{\alpha,\beta} = \frac{\delta^2 V}{\delta\alpha\delta\beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (2.56)$$

Wichtige Parameter um die elektrischen Quadrupolwechselwirkungen zu beschreiben sind: die Anisotropie eq , die Asymmetrie η_Q , und die Quadrupolkonstante C_Q .

$$eq = V_{ZZ} \quad (2.57)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.58)$$

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2.59)$$

* Der Monopolterm beschreibt die elektrostatische Energie der Punktladung an einem bestimmten Ort und kann daher durch geeignete Wahl des Potentialnullpunktes Null werden. Der Dipolterm ist ebenfalls Null, da Atomkerne aus Paritätsgründen kein statisches elektrisches Dipolmoment besitzen. Ein elektrischer Dipol besteht aus zwei entgegengesetzten Punktladungen mit einem bestimmten Abstand.

Mittels geeigneter Simulationsprogramme können diese Parameter berechnet werden. Die Quadrupolkopplung 1. Ordnung für einen axialsymmetrischen Tensor $\eta_Q = 0$ lautet:

$$\nu^{(1)} = \frac{\nu_Q}{2} (3\cos^2\theta - 1), \quad (2.60)$$

wobei ν_Q die quadrupolare Frequenz ist und folgendermaßen definiert ist:

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}. \quad (2.61)$$

Die Quadrupolkopplung 2. Ordnung für einen axialsymmetrischen Tensor $\eta_Q = 0$ ist gegeben durch:

$$\nu^{(2)} = -\frac{\nu_Q}{16\nu_0} (I(I+1) - 3/4)(1 - \cos^2\theta)(9\cos^2\theta - 1). \quad (2.62)$$

Besonderheiten und Schwierigkeiten des Quadrupolkerns

Quadrupolkerne bringen meist Schwierigkeiten mit sich. Die Auswirkungen starker Quadrupolwechselwirkungen 1. und 2. Ordnung zeigen sich einerseits in den Linienbreiten, welche im kHz bis MHz Bereich liegen, sowie in der Linienform. Sehr häufig sind die Signale aufgespalten und verschoben. Der Unterschied von Quadrupolwechselwirkungen 1. und 2. Ordnung liegt in der unterschiedlichen Aufspaltung der Kernenergieniveaus. Im Falle einer reinen Zeeman-Wechselwirkung, kommt es zur äquidistanten Aufspaltung der Energieniveaus.

Für Kerne mit einem ungeraden Kernspin, z.B. $I = 3/2$ bewirkt die Quadrupolwechselwirkung 1. Ordnung eine Aufspaltung aller Energieniveaus, weshalb man hier auch von einem „vierfach Pol“ spricht. Die Satellitenübergänge werden zusätzlich hinsichtlich ihrer Frequenz verschoben, wohingegen der Zentralübergang keine Frequenzverschiebung erfährt. Im NMR-Spektrum führt dies zu einer Signalaufspaltung in drei Linien; zwei Satellitenübergänge (*satellite transition* ST) und einen Zentralübergang (*central transition* CT). Im Falle eines idealen Quadrupolpulverspektrums ergibt sich ein Flächenverhältnis von CT : ST von 4 : 6. Die Resonanz des Zentralübergangs entspricht dem Wert der isotropen chemischen Verschiebung. Im Falle einer Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung wird auch der Zentralübergang frequenzabhängig aufgespalten, sodass noch kompliziertere Linienformen entstehen. Ist der Kernspin I ganzzahlig, z.B. $I = 1$, dann besteht das NMR-Spektrum nur aus zwei Linien, welche den Satellitenübergängen zugeordnet werden können. Die Quadrupolwechselwirkungen 1. Ordnung heben sich auf.

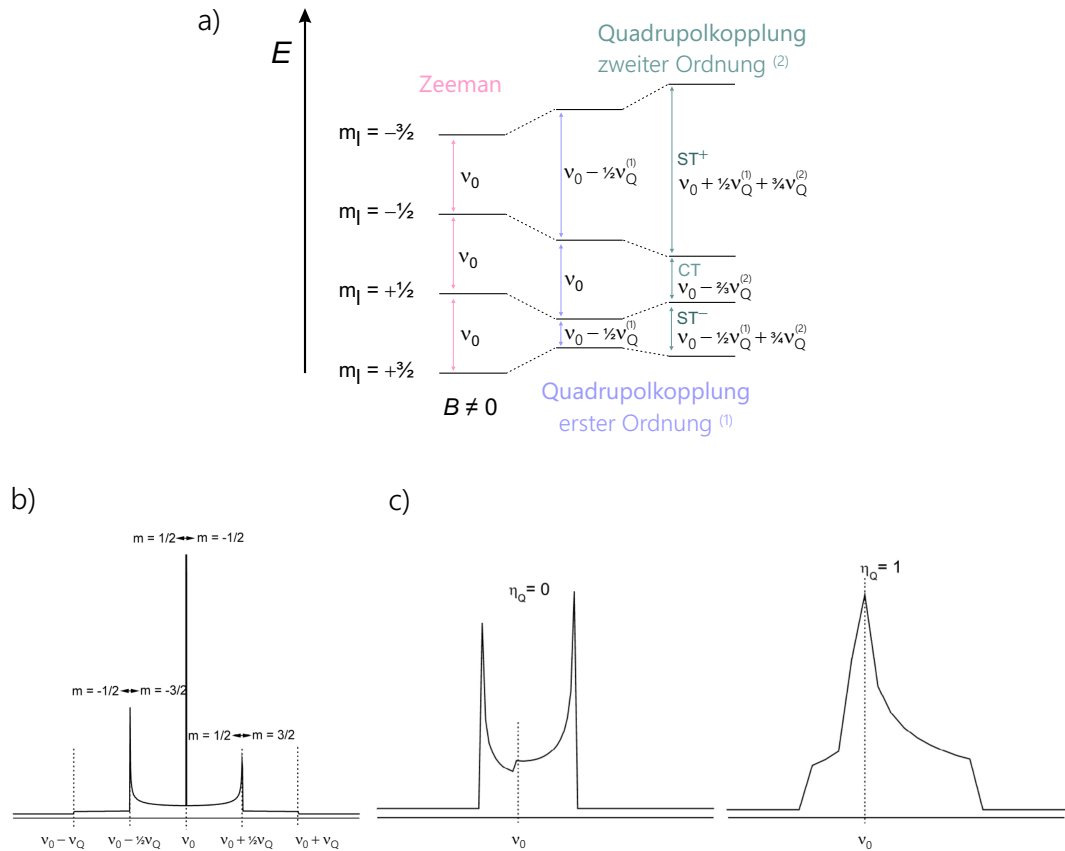


Abbildung 2.8: a) Auswirkungen der Quadrupolkopplungen 1. und 2. Ordnung auf die Kernenergieniveaus am Beispiel eines $I = 3/2$ Kerns; b) und c) zeigen Linienformsimulationen unter statischen Bedingungen: a) Auswirkung der Quadrupolkopplung 1. Ordnung – Zentralübergang und 90° bzw. 180° Satellitenübergänge; b) Auswirkung der Quadrupolkopplung 2. Ordnung auf den Zentralübergang. Abb. b) und c) entnommen aus [15].

Auch die dynamischen Relaxationszeitmessungen können durch Quadrupoleffekte erschwert bzw. unmöglich gemacht werden. Grund dafür sind Fluktuationen entsprechender Frequenzen im elektrischen Feldgradienten, hervorgerufen durch die asymmetrische Ladungsdichte. Das kann zur Folge haben, dass Übergänge im Spinsystem hervorgerufen werden, und somit zur Relaxation beitragen. Es ist nun schwierig nachzuweisen, ob der diffusions-induzierte Relaxationsprozess auf einen Sprungprozess der Ionen durch Dipol–Dipol–Wechselwirkung Zustände gekommen ist, oder ob er doch auf einen quadrupolaren Mechanismus zurückzuführen ist. Dieses Verhalten kann in manchen Fällen aber auch als Vorteil genutzt werden, da bestimmte Experimente (SAE) genau die Eigenschaft der Quadrupolwechselwirkung nutzen, um somit direkt auf die lokale Umgebung der Kerne rückschließen können.

2.4.2 ^{23}Na im Vergleich mit $^{6,7}\text{Li}$

Die Kerne ^{23}Na und ^7Li besitzen einen Kernspin von $I = 3/2$. Die Kerne unterscheiden sich in ihrer Atomgröße, sowie in ihrer Resonanzfrequenz und relativen Rezeptivität. Beide Kerne haben eine hohe natürliche Häufigkeit, weshalb sie viel mit ihrer Umgebung wechselwirken; der Natrium Kern sogar noch um einiges mehr als der Lithium Kern.

Tabelle 2.3: Vergleich von drei halbzahligen Quadrupolkernen. Informationen aus [47]; wobei die quadrupolare Verbreiterung auf ^{27}Al normiert ist.

Kern	I	natürliche Häufigkeit	ν_0 (MHz) bei 11.7 T	relative Rezeptivität (%)	quadrupolare Verbreiterung (2. Ordnung)
^7Li	3/2	92.5	194	1.31	2.28×10^{-1}
^{23}Na	3/2	100	132	4.48×10^{-1}	2.47
^{27}Al	5/2	100	130	1	1

^6Li zählt mit dem Kernspin $I = 1$ zu den ganzzahligen Quadrupolkernen und ist daher fast kugelsymmetrisch*. Aufgrund des kleinen Ionenradius und der sehr geringen Häufigkeit (7.5 %), eignet sich der ^6Li -Kern sehr gut für hochauflösende MAS-NMR. Vor allem für Austauschexperimente eignet sich der Kern gut. Allerdings sind starke Magnetfelder von Vorteil, da die Auflösung der Spektren bei Kernen mit so geringer natürlicher Häufigkeit besonders von der Resonanzfrequenz abhängen.

Tabelle 2.4: Kerneigenschaften von ^6Li im Vergleich zu ^7Li .

Kern	I	Kernmagnetisches Moment μ/μ_N	ν_0 (MHz) bei 11.7 T	Magnetogyrisches Verhältnis ($10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$)	relative Empfindlichkeit bezogen auf ^1H ($\nu_0 = \text{const.}$)
^6Li	1	0.822	73	3.93	0.39
^7Li	3/2	3.256	194	10.39	1.94

* Quadrupolmoment $Q(^6\text{Li}) \ll Q(^7\text{Li}) = 1:50$.

2.4.3 Magic Angle Spinning (MAS) – NMR

Anisotrope Wechselwirkungen, die bereits in den vorigen Kapiteln beschrieben wurden, führen in der Festkörper-NMR meist zu sehr breiten Linien, die zu Überlagerungen mehrerer Signale führen. Informationen können dadurch nur erschwert entnommen werden. Lowe entwickelte 1959 eine Technik um diese anisotropen Wechselwirkungen zu unterdrücken, Ref.[50]. Das besondere an dieser Technik ist, dass alle winkelabhängigen Terme der Form $(3 \cos^2 \theta - 1)$ der Anisotropie der chemischen Verschiebung, der Dipol-Dipol und der Quadrupolkopplung 1. Ordnung im „magischen“ Winkel Null werden. Bei dem magischen Winkel handelt es sich um einen Winkel von $\theta_{\text{MAS}} = 54,74^\circ$. Der Rotor wird genau in diesem Winkel zum magnetischen Feld ausgerichtet; allerdings bedeutet dies nicht, dass alle Kernspins in einer realen Pulverprobe in diesem Winkel vorliegen. Deshalb wird der Rotor mit hoher Frequenz gedreht, damit die Spins im zeitlichen Mittel genau diesen Winkel einnehmen und die Anisotropie herausgemittelt wird.

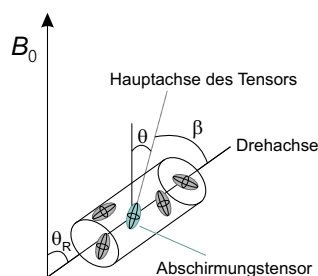


Abbildung 2.9: *Magic Angle Spinning*–NMR: Ausrichtung des Rotors und eines Tensors (eingefärbtes Ellipsoid) während eines MAS-Experiments. Der Rotationswinkel um das statische Feld B_0 beträgt $\theta_R = 54,74^\circ$. Abb. nach [15].

Der Vorteil der MAS-Technik, im Vergleich zu statischen NMR-Messungen, ist die Verschmälerung der Linienbreite. Bei sehr breiten Linien ist es möglich mit MAS-Technik die Linien so zu verschmälern, dass mehr Linien bei ihrer isotropen chemischen Verschiebung aufgelöst werden können, die bei statischen Bedingungen unter einem breiten Signal versteckt sind. Die Rotationsgeschwindigkeit spielt dabei eine entscheidende Rolle. Je höher die Rotationsgeschwindigkeit desto besser werden die Anisotropien der chemischen Verschiebung herausgemittelt. Dies führt aber auch zum Auftauchen von Rotationsbanden im Abstand des ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz, zusätzlich zum isotropen Signal.

2.5 Methodik und Pulsfolgen

Dieses Kapitel ist den unterschiedlichen Pulssequenzen für verschiedene NMR-Experimente gewidmet. Zuerst ist es wichtig hier zu erwähnen, dass jede der folgenden Experimente von Wichtigkeit ist, da sie nur zusammen die Untersuchung von komplexen Ionentransporten in Festkörpern vollständig ermöglichen. Je nach Probe und deren Relaxationseigenschaften eignen sich andere Messmethoden. Manchmal sind mehrere Experimente geeignet und ergänzen sich, und manchmal ist auch nur eine einzelne Art von Experiment durchführbar. Es werden die klassischen Pulssequenzen für die Detektion der Spin-Gitter-Relaxation, im statischen und rotierenden Koordinatensystem, sowie die Spin-Spin-Relaxation erklärt. Aber es wird auch versucht, auf die etwas komplexeren Echo- und Austausch-Pulssequenzen näher einzugehen.

Die Theorie hinter den einzelnen Experimenten ist äußerst kompliziert; für ein vollständiges Verständnis, aber von großer Bedeutung. Zum besseren Verständnis wird zuerst eine kurze Einführung in das Vektormodell, sowie eine Erklärung der Blochschen Gleichungen gegeben.

2.5.1 Einführung in das Vektormodell [1,6,9,17]

Wie bereits im ersten Kapitel kurz erläutert, ist es mit der NMR-Methode möglich, die Probe bzw. deren Sondenkerne hochfrequenten magnetischen Wechselfeldern auszusetzen. Für eine bestimmte, aber sehr kurze Zeit, kann ein Radiofrequenzpuls mit der Resonanzfrequenz ω_0 gesendet werden, dessen Energie auf das Spinsystem übertragen wird. Die energieangereicherten Spins werden laut Zeeman-Aufspaltung in ein höheres Niveau angehoben, wodurch ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird. Nach Abschalten der Störung (in dem Fall wäre es ein rf-Puls) führen Relaxationsprozesse zur Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. In der NMR-Forschung geht es nicht nur darum ein Spinsystem gezielt anzuregen, sondern es wird versucht mittels geeigneter Pulsfolgen die Relaxationsprozesse experimentell nachzuverfolgen. Die Relaxation des Kernspinsystems beinhaltet entscheidende Informationen über Struktur und dynamische Phänomene in dem zu untersuchenden Material. Daher ist es enorm wichtig, die Wechselwirkung von Kernspins, genauer gesagt deren magnetische Momente, in einem magnetischen Feld beschreiben zu können; zur Veranschaulichung und Vereinfachung ist das Vektormodell eingeführt worden. Das Vektormodell ist allerdings nur für sehr einfache Pulsfolgen eine Hilfe, die Phasenzyklen für komplexere Pulsfolgen müssen mittels Dichteoperator beschrieben werden.

Magnetisches Dipolmoment μ bzw. Magnetisches Moment M

Das magnetische Moment des Kernspins, definiert als $\mu = \gamma \cdot I$, präzediert mit fester Winkelgeschwindigkeit ω_0 um die z -Achse. Es ist unmöglich einzelne Kernspins und ihre magnetischen Dipolmomente μ zu betrachten, weshalb alle individuellen Momente durch Vektoraddition in eine makroskopische Magnetisierung M zusammengefasst werden. Man betrachtet also die Summe aller Kerndipole der Volumeneinheit des Gesamtsystems, und spricht dabei auch von einem Spin-Ensemble.

Aus konventionellen Gründen, wird das Magnetfeld B_0 immer in z -Richtung angelegt. Die Magnetisierung in z -Richtung heißt auch longitudinale Magnetisierung. Im thermodynamischen Gleichgewicht setzt sich das magnetische Moment μ „nur“ aus den z -Komponenten der einzelnen Momente μ_i zusammen, da sich μ_x und μ_y durch die Präzessionsbewegung zeitlich herausmitteln:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N (0, 0, \mu_{i,z}). \quad (2.63)$$

Analog der Bewegung eines einzelnen isolierten magnetischen Dipols, präzediert auch die Gesamtmagnetisierung M mit der Frequenz $\omega_0 = -\gamma \cdot B_0$; wobei $\omega_0 = \omega / 2\pi$ (siehe weiter unten Abb. 2.10 a). Der Drehsinn der Spins hängt von dem Vorzeichen der magnetogyrischen Konstante γ ab; die Drehbewegung ist entgegengesetzt zum Uhrzeigersinn für $\gamma < 0$ und im Uhrzeigersinn für $\gamma > 0$.

Prinzip der Impuls-NMR und Wirkung von rf-Pulsen auf das Koordinatensystem. ^[1,6]

Die Spule, die in xy -Richtung des Koordinatensystems angebracht ist, ist in der Lage einen Radiofrequenzpuls zu senden. Aber auch die Detektion des zugehörigen Antwortsignals in Form einer Wechselspannung erfolgt an der Empfängerspule. Der Impuls bewirkt eine gezielte Auslenkung des Gesamtmagnetisierungsvektors M aus der z -Richtung (Gleichgewichtszustand) und beeinflusst seine Orientierung, wodurch ein energiereicherer Nichtgleichgewichtszustand erzeugt wird. Der Energiezustand des Kernspin-Ensembles bzw. die Auslenkung der Magnetisierung hängt von der Einwirkung des rf-Pulses ab.

Diese gezielten Pulse führen dazu, dass der Magnetisierungsvektor M mit einem zweiten zeitabhängigen Radiofrequenzfeld der (Resonanz)frequenz $\omega_{(0)}$ gestört wird. Das Koordinatensystem rotiert mit der Winkelgeschwindigkeit ω , die das rf-Feld vorgibt. Das entstehende effektive Feld B_{eff} ergibt sich aus der Summe des fiktiven Feldes ($B_f = B_0 + \omega / \gamma$) und B_1' (siehe Abb. 2.10 b) – links). Liegt ω nahe bei der Resonanzfrequenz ω_0 , dann fallen das effektive Feld B_{eff} und B_1' zusammen. Dadurch kann eine Vereinfachung der Präzession von M um das statische bzw. auf der x -Achse liegende Feld B_1 angenommen werden. Ziel der Betrachtungsweise im rotierenden Koordinatensystem ist eine Vereinfachung durch das „Abschalten“ der

zeitlichen Richtungsänderung des Vektors B_1^r und der Präzession von M . Im Resonanzfall ($\omega = -\gamma B_0$) rotiert der Vektor M in der yz -Ebene mit der Winkelgeschwindigkeit ω_1 während eines rf-Pulses um die x -Achse (siehe Abb. 2.10 b) – rechts). In den Abbildungen werden die Achsen des rotierenden Koordinatensystems mit ' gekennzeichnet.

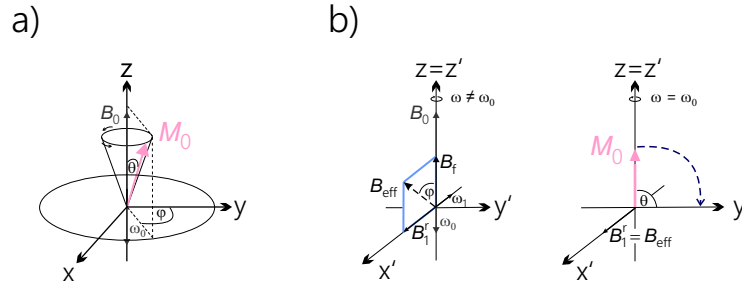


Abbildung 2.10: Statisches und rotierendes Koordinatensystem: a) Präzessionsbewegung des Gesamtmagnetisierungsvektors M im statischen Feld B_0 . b) rotierendes Koordinatensystem – links: $\omega \neq \omega_0$, wodurch das effektive Feld $B_{\text{eff}} = (B_0 + B_f) + B_1^r$ wirkt. – rechts: $\omega = \omega_0$, im Resonanzfall ergibt sich $B_{\text{eff}} = B_1^r$. Abb. nach [1].

Man spricht von einem θ -Impuls, der sich in gezielter Weise für Experimente präparieren lässt.

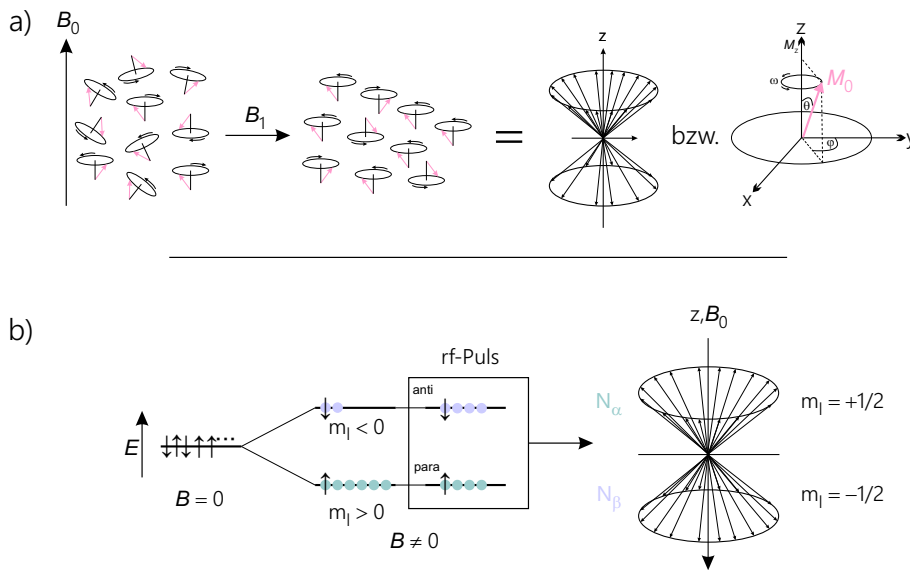


Abbildung 2.11: a) Durch Anlegen eines äußeren, konstanten Magnetfeldes (hier als B_1 bezeichnet) richten sich die Kernspins nach Zeeman-Aufspaltung aus. Die Summe der einzelnen magnetischen Momente ergibt den Magnetisierungsvektor M . b) Der rf-Puls bewirkt in der Energiesituation einen "Pseudo-Gleichgewichtszustand", hier sind der α - und der β -Zustand gleich besetzt.

Folgende Impulse sind von besonderem Interesse:

- Ein 90° Puls bringt das System aus der Gleichgewichtslage in ein sogenanntes „Pseudo-Gleichgewicht“. In diesem Zustand sind beide Energieniveaus (α - und β -Zustand) gleich besetzt. Die Magnetisierung wird in die y -Achse ausgelenkt, was bedeutet, in z -Richtung existiert keine Magnetisierung mehr, $M_z = 0$. Es entsteht eine Quermagnetisierung in $x'y'$ -Richtung, auch transversale Magnetisierung genannt. Der eingestrahelte rf-Puls bewirkt eine Phasenkohärenz* der einzelnen Kernspins. Im rotierenden Koordinatensystem fällt die Quermagnetisierung mit der y' -Achse zusammen, wodurch $\mathbf{M} = (0, M_y, 0)$ ist.
- Durch einen 180° Puls wird die Magnetisierung invertiert, d.h. der Vektor \mathbf{M} wird in $-z$ -Richtung ausgelenkt. Die Gesamtmagnetisierung ist nun gegeben durch $M_0 = -M_z$. Der höhere β -Zustand ist stärker besetzt als der energetisch tiefere α -Zustand.

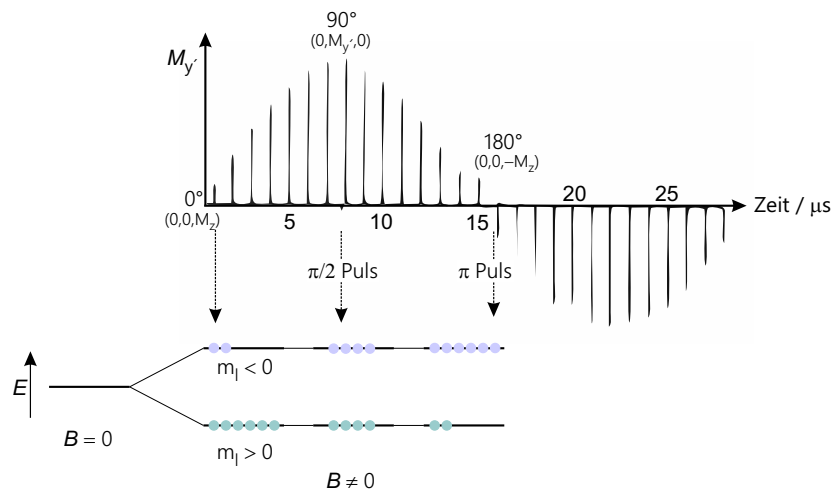


Abbildung 2.12: Die Gesamtenergie (bzw. Magnetisierung) des Spinsystems ändert sich periodisch während des Einstrahlens eines kontinuierlichen rf-Pulses. Abb. nach [9].

Blochsche Gleichungen

Felix Bloch definierte Gleichungen zur Beschreibung der zeitlichen Relaxation aus einem definierten Nichtgleichgewichtszustand; mittels folgenden Ansatzes:

* Kohärenz bezeichnet in der Physik die Eigenschaft einer gemeinsamen oder zusammenhängenden Entstehungsgeschichte. — Phasenkohärenz bedeutet demnach, dass alle Spins in dieselbe Phase gebracht worden sind und nun in Phase (gleichzeitig) einen bestimmten Weg zurücklegen. Der Prozess der Kohärenz kann zeitlich begrenzt sein.

$$\frac{dM_{z=z'}}{dt} = \frac{M_0 - M_{z=z'}}{T_1}, \quad (2.64)$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \quad \frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2}. \quad (2.65)$$

Die Blochschen Gleichungen können für das starre und das rotierende Koordinatensystem bestimmt werden. Im starren Laborkoordinatensystem gilt:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M \times B)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.66)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M \times B)_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.67)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M \times B)_y - \frac{M_y}{T_2}. \quad (2.68)$$

Im rotierenden koordinatensystem lauten die Blochschen Gleichungen:

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = \omega_1 M_{y'} + \frac{M_{z'} - M_0}{T_1}, \quad (2.69)$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = (\omega - \omega_0) M_{y'} - \frac{M_{x'} - M_0}{T_2}, \quad (2.70)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -(\omega - \omega_0) M_{x'} - \omega_1 M_{z'} - \frac{M_{y'} - M_0}{T_2}. \quad (2.71)$$

T_1 heißt longitudinale (Spin–Gitter)–Relaxationszeit und T_2 heißt transversale (Spin–Spin)–Relaxationszeit. Im Falle von T_2 wird die Relaxation des Vektors \mathbf{M} in der $x'y'$ -Ebene detektiert. Bei T_1 hingegen, baut sich der Vektor wieder in z -Richtung auf, also parallel zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 .

Freier Induktionszerfall und Detektion des Signals

Eine entscheidende Frage ist nun wie die Kernmagnetisierung gemessen werden kann. Nach Beendigung der Impulstörung, also nach Beendigung des rf–Pulses, erfolgt der Relaxationsprozess zurück in den Ausgangszustand. Die damit verbundene Abnahme der mit der

Larmorfrequenz präzidierenden Kernspinmagnetisierung M induziert eine periodische, ebenfalls abklingende Spannungsamplitude in der Spule. Hier wird die Einhüllende $U(t)$ als Exponentialfunktion eingeführt:

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right). \quad (2.72)$$

T_2^* darf nicht mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 verwechselt werden. T_2^* beinhaltet alle Beiträge die zur transversalen Relaxation beitragen. Dies bedeutet, auch die Abklingrate durch Magnetfeldinhomogenitäten ist betroffen.

In einem Festkörper ist es üblich, dass zuerst das Kernspin-System in der $x'y'$ -Ebene relaxiert und erst danach die Relaxation entlang der z -Achse einsetzt. Für Flüssigkeiten gilt $T_1 = T_2$ was zu einer gleichzeitigen Relaxation beider Prozesse führt. In einem Festkörper sind diese Prozesse anfangs zeitlich etwas versetzt, aber nach einer gewissen Zeit können auch hier beide Relaxationen zeitgleich beobachtet werden. Wenn sich beide Magnetisierungen zeitgleich entwickeln, nennt man die spiralförmige Bewegung der Magnetisierung Trajektorie. In der folgenden Abbildung soll der Zerfall der transversalen $x'y'$ -Magnetisierung dargestellt werden, sowie die Entstehung des Frequenzspektrums nach Fourier-Transformation (FT).

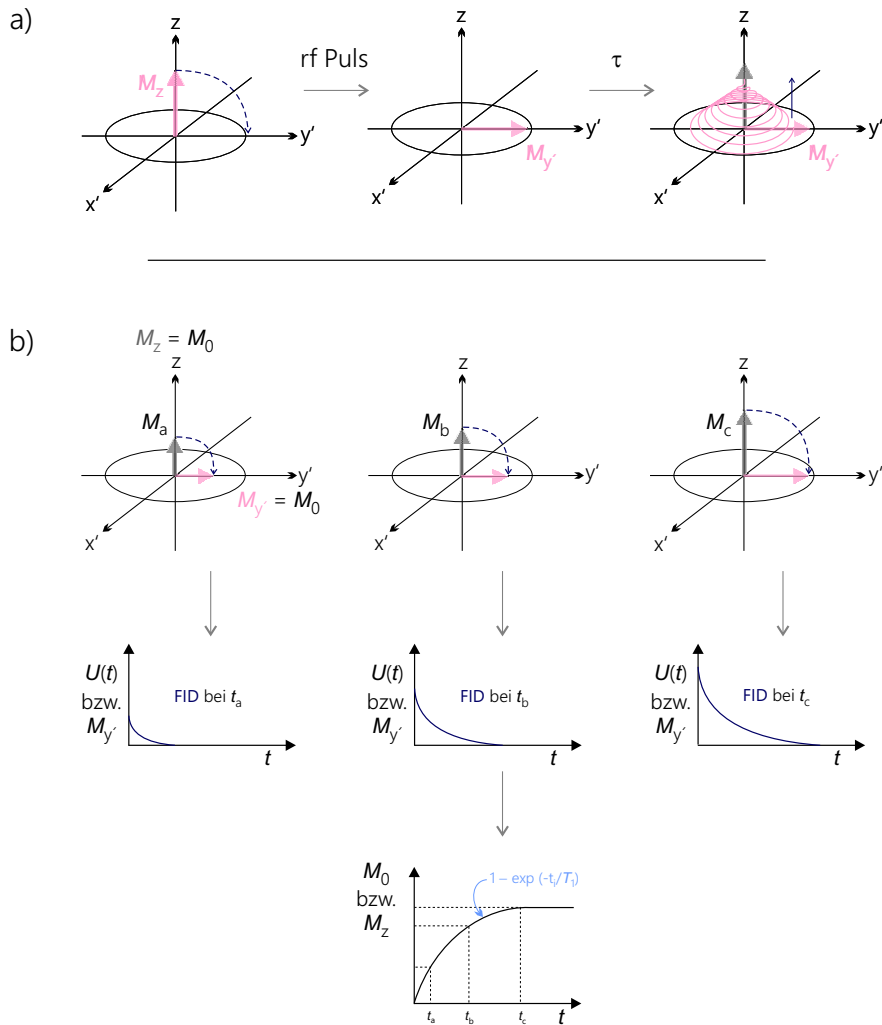


Abbildung 2.13: a) Auslenkung des Magnetisierungsvektors M aus der z -Richtung in die $x'y'$ -Ebene. b) zeigt den Verlauf der Relaxation zurück in den Ausgangszustand in Abhängigkeit der Wartezeit t . Es werden die einzelnen Einhüllenden der FID-Darstellungen und die Magnetisierungskurven gezeigt. Abb. nach Vorlesungsunterlagen von *Solid State Electrochemistry* 2014.

$U(t)$ wird auch freier Induktionszerfall (FID, *Free Induction Decay*) genannt; $U(0)$ ist proportional zur Magnetisierung $M_{y'} = M_0$. Die erhaltene Information in Zeitdomäne kann mittels Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Signal (typisches Linienspektrum) umgewandelt werden. Da $U(\omega)$ eine komplexe Größe ist, beinhaltet sie einen Real- und einen Imaginärteil.

$$U(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} U(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.73)$$

Es ist hier noch wichtig zu erwähnen, dass die Magnetisierung mit der Larmorfrequenz präzediert, im Frequenzspektrum ist allerdings die Resonanzfrequenz von Bedeutung. Das Signal, das in der Spule detektiert wird, muss „verschoben“ werden. Diesen Vorgang nennt man „heruntermischen“. Das von den Kernen stammende Signal, welches mit ω oszilliert, muss mit einer Referenz-Wechselspannung ω_{ref} gemischt werden. Um den Signalbeitrag von der Referenzfrequenz unterscheiden zu können, wird auch eine Phasenverschiebung, Quadratreduktion genannt, angewendet. An dieser Stelle wird auf weiterführende Literatur [17, 51] verwiesen.

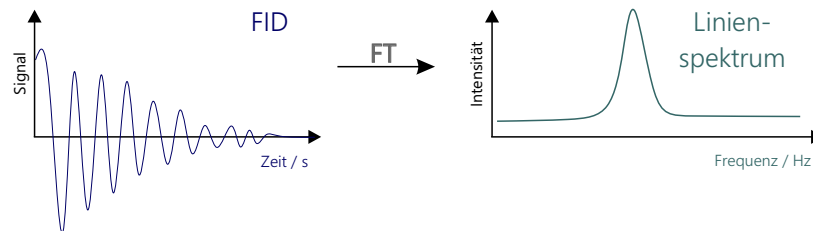


Abbildung 2.14: Free Induction Decay (FID) und dazugehöriges Frequenzspektrum nach Fourier-Transformation (FT).

Bei der Aufnahme des FID müssen einige Parameter in Topspin bestimmt werden.

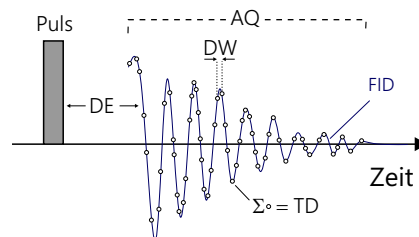


Abbildung 2.15: Einstellparameter die einen großen Einfluss auf den FID haben, siehe Tabelle 2.5.

Tabelle 2.5: – Wichtige Abkürzungen für die Parameter der FID Einstellungen:

AQ	<i>Aquisition time</i> — ist die Zeit, in der ein Scan des FID aufgenommen wird; wird in Sekunden angegeben.
DE	<i>Pre-scan delay</i> — ist die Wartezeit zwischen dem Anregungspuls und dem Aufnehmen der Datenpunkte; wird in μs angegeben.
DW	<i>Dwell time</i> — ist jene Zeit, zwischen der Aufnahme der einzelnen Datenpunkte; wird ebenfalls in μs angegeben.
TD	<i>Time domain</i> — ist die Gesamtanzahl der Datenpunkte die während des FID aufgenommen wird. Dieser Wert hängt sehr stark mit AQ zusammen. Die FID Auflösung wird umso besser, je mehr Datenpunkte aufgenommen werden, allerdings wird dann die Aufnahmezeit des FID verlängert.

2.5.2 Klassische Pulsfolgen

Wie schon erwähnt, untersucht man bei NMR-Experimenten Kernspin-Ensembles. Um nun das Spin-Ensemble in die gewünschte Richtung zu orientieren bzw. auszulenken und wieder in den Ausgangszustand relaxieren zu lassen, müssen experimentelle Parameter bestimmt werden. Vor allem die Parameter für den Radiofrequenz (rf)-Puls (Pulslänge, Pulsleistung und Phasenzyklus) sind von enormer Bedeutung für eine gute Signalintensität und somit für ein gut aufgelöstes Spektrum. Allgemein gilt, dass ein Puls nie perfekt in Länge und Phase bestimmt werden kann um wirklich alle Spins gebündelt zu bewegen. Die Phasenzyklen dienen deshalb einerseits zur Eliminierung von Artefakten, auch Zerstörung von Restmagnetisierung genannt, damit etwaige Ungenauigkeiten kompensiert werden. Bei Multi-Pulsexperimenten, dienen die Phasenzyklen aber auch für die Signalsektion. Man kann sich einen bestimmten Phasenzyklus wie einen Filter vorstellen, der nur eine bestimmte Spin-Kohärenz durchlässt, um das Spin-Ensemble auf die gewünschte Eigenschaft mittels dafür geeigneter Pulssequenz-Methoden zu untersuchen.

Um ein NMR-Experiment aufsetzen bzw. starten zu können, müssen die Parameter in TOPSPIN verstanden werden. Ein detailliertes eingehen auf alle Parameter würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Dennoch ist es gut, die meist verwendeten Parameter der Vollständigkeit halber hier kurz zu erwähnen. Allgemein lassen sich die Parameter in folgende Rubriken einteilen: jene die das Pulsprogramm betreffen (z.B. Anzahl der Pulse, Wartezeiten

zwischen Pulsen); bzw. die FID Einstellungen (wie die Aufnahmezeit AQ und die Auflösung $FIDRES$); die Spektren Einstellungen (wie die spektrale Weite SWH und die Anzahl an Scans NS); den zu untersuchenden, individuellen Kern (wie die Einstrahlfrequenz OI); den rf-Puls (z.B. Länge PI und Leistung $PLWI$); die Verstärkereinstellungen (z.B. Empfängerverstärkung RG , Aufnahmemodus) betreffen.

Tabelle 2.6: – Wichtige Abkürzungen für die Parameter der verwendeten Pulssequenzen:

FID	<i>Free Induction Decay</i> (Induktionszerfall)
θ	rf-Puls (z.B. 90° , 180°)
ϕ	Pulsrichtung ($\pm X, Y, Z$)
t_p	Präparationszeit (auch Evolutionszeit genannt) — ist die Wartezeit in der die Magnetisierung bzw. das Echo generiert wird.
t_m	Mischzeit — ist jene Zeit in der die Kernspins miteinander wechselwirken können.

Spin-Gitter-Relaxationszeit^[1,52]

Sättigungspulsfolge – (*saturation recovery, satrec*)

Die Sättigungspulsfolge zählt zu den Standardpulsfolgen für T_1 -Messungen bei Festkörpern. Die Gleichgewichtsmagnetisierung M_0 in Feldrichtung z wird durch einen Sättigungskamm von $\pi/2$ Pulsen in die $x'y'$ -Ebene gedreht und in z -Richtung vollständig zerstört. Die anschließend anwachsende Magnetisierung in z -Richtung wird zum Zeitpunkt t aufgenommen; ein FID entsteht.

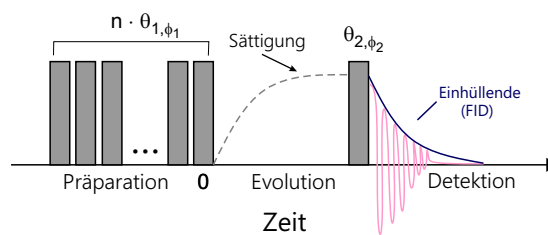


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung zur Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit: Sättigungspulsfolge.

Tabelle 2.7: – Verwendete Phasenzyklen für das Spin–Gitter–Relaxationsexperiment im Laborkoordinatensystem.

No.	ϕ_1	ϕ_2	Receiver
1	+X	+X	+X
2	+X	-X	-X
3	+X	+Y	+Y
4	+X	-Y	-Y

Diese Methode bietet gegenüber der Inversionspulsfolge einen großen zeitlichen Vorteil. Die Wartezeit zwischen $n \pi/2$ Pulsen liegt im Bereich der T_2 -Zeiten. Für Kerne mit besonders langen Relaxationszeiten, was in der Festkörper NMR durchaus öfter vorkommt, sowie für Tieftemperaturmessungen, die lange Relaxationszeiten zur Folge haben, und Kerne mit geringerer Empfindlichkeit, wodurch viele FIDs akkumuliert werden müssen, hat sich die *saturation recovery* Methode als Standardmethode durchgesetzt. Aus der Randbedingung $M_z = 0$ ergibt sich somit:

$$M_z(t) = M_0 \cdot (1 - e^{-t/T_1}). \quad (2.74)$$

Inversionspulsfolge – (*inversion recovery*, ir)

Bei manchen Proben führt allerdings nur die Inversionspulsfolge zu verwertbaren Ergebnissen. Bemerkbar macht sich das in einem ungewöhnlichen FID Signal. Wenn die T_2 -Relaxationszeit zu langsam erfolgt, kann es während der *saturation recovery* Pulsfolge zu Fehlern kommen, da hier in z -Richtung detektiert wird und die nicht gebündelte Magnetisierung durch weitere Pulse immer mehr „aufgespalten“ wird; der Fehler akkumuliert sich. Die *inversion recovery* Pulsfolge unterscheidet sich von der *saturation recovery* Pulsfolge im ersten Puls. Statt eines 90° Pulses wird hier gleich ein 180° Puls gesendet um die Magnetisierung in z -Richtung zu invertieren, es gilt $M_z = -M_0$. Nach einer Wartezeit wird ein 90° Puls gesendet, der die entstehende M_z Magnetisierung in die messbare Quermagnetisierung umwandlet. Die Detektion erfolgt in xy -Ebene.

$$M_x(t) = M_\infty \cdot (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad (2.75)$$

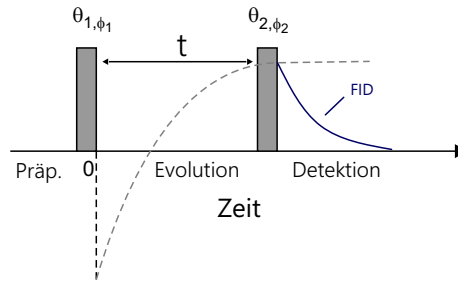


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung zur Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit: Inversionspulsfolge.

Der große Vorteil ist die Filterfunktion des 2. Pulses; sehr langsame M_z -Magnetisierung geht „absichtlich“ verloren. Ein großer Nachteil dieser Methode ist allerdings die Bedingung $M_x(t) = -M_\infty$. Da sich Feldinhomogenitäten besonders störend auswirken und sich die Bedingung nicht realisieren lässt, wird $M_x(t \rightarrow \infty) = M_0$ angenommen.

Für beide Methoden gilt eine Bestimmung von T_1 durch Variation des Pulsabstandes. Im Falle einer Spin-Gitter-Relaxation mittels Inversionspulsfolge, die dem Exponentialgesetz folgt, gilt, dass zwischen den Pulsen eine Wartezeit von mind. $5 \times T_1$ eingehalten werden muss, da erst nach dieser Zeit wieder ein Gleichgewichtszustand des Systems angenommen werden kann. Bei satrec hingegen, wird der Anfangszustand $M_z = 0$ bereits durch viele Pulse im Abstand der T_2 -Zeit erhalten. Es ist also wichtig, unterscheiden zu können, wann welche Pulsfolge für T_1 -Messungen verwendet werden kann. Zusammenfassend kann man sagen: $T_1 > T_2 \rightarrow$ satrec-Pulsfolge und $T_1 \approx T_2 \rightarrow$ ir-Pulsfolge.

Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ^[1,53,54]

Um langsamere Diffusionsprozesse in Festkörpern nachzuweisen eignet sich die Spin-lock-Pulsfolge. Dies ist eine Methode um die Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem $T_{1\rho}$ zu bestimmen. Unterschied zur T_1 -Messung ist das viel schwächere Hochfrequenzfeld B_1 . Ein $\pi/2$ -Puls lenkt die Magnetisierung M_0 in die $x'y'$ -Ebene des rotierenden Koordinatensystems aus. Ein um 90° phasenverschobener *locking*-Puls einer bestimmten Zeit t wird unmittelbar nach dem ersten Puls gesendet, um das schwächere B_1 -Feld zu generieren. Zu erwähnen ist, dass der *locking*-Puls aus y -Richtung gesendet wird, und nicht wie der erste 90° Puls aus der x -Richtung. Die Länge des *locking*-Pulsvektors entspricht einem Vielfachen des M_ρ -Vektors; beide Vektoren haben die gleiche Richtung. Die Magnetisierung bleibt in der y' -Ebene „gelockt“, und man betrachtet nun die Relaxation zurück in den neuen Gleichgewichtszustand.

$$M_{y'}(t) = M_\rho(0) \cdot e^{(-t/T_{1\rho})} \quad (2.76)$$

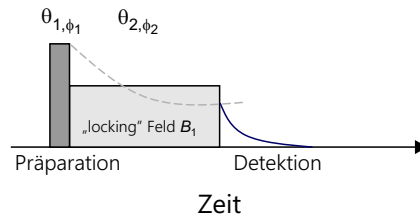


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung der T_{1r} -Pulsfolge.

Tabelle 2.8: – Verwendete Phasenzyklen für das Spin-Gitter-Relaxationsexperiment im rotierenden Koordinatensystem.

No.	ϕ_1	ϕ_2	Receiver
1	+X	+Y	+X
2	-X	-Y	-X

Wie auch bei der Inversionspulsfolge für T_1 , ist es notwendig zwischen den Pulsen die $5 \times T_1$ Zeit einzuhalten.

Durch die Veränderung der B_1 -Feldstärke, ist eine frequenzabhängige Messung von $T_{1\rho}$ möglich. Um die $T_{1\rho}$ -Daten auch zuverlässig und richtig interpretieren zu können, dürfen die lokalen (= loc) Felder $B_{1,loc}$ der Spins nicht vergessen bzw. vernachlässigt werden. Die effektive *locking*-Frequenz beinhaltet das magnetogyrische Verhältnis:

$$\omega_{\text{eff}} = \gamma \sqrt{B_1^2 + B_{1\rho,loc}^2} \quad \text{mit} \quad B_{1\rho,loc} = B_{1,loc}/\sqrt{3}. \quad (2.77)$$

Spin-Spin-Relaxationszeit^[17]

Die Spin-Spin-Relaxation ist ein irreversibler Prozess, bei dem die Spins ihren Phasenbezug verlieren, aufgrund der Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Die Gesamtenergie des Spinsystem bzw. des Gitters bleibt während dieses Prozesses konstant; die Kohärenz des Spin-Ensembles geht verloren, wodurch die Entropie des Spinsystems zunimmt.

Für die Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit, T_2 , ist die Inhomogenität des statischen Magnetfeldes eine ständige Störquelle. Denn die Inhomogenität führt unweigerlich zu einer Dephasierung der transversalen Magnetisierung. Das heißt der Zerfall der transversalen Magnetisierung ergibt sich aus der Summe beider Prozesse: Magnetfeldinhomogenität und Relaxation. Können beide Prozesse durch einen exponentiellen Zerfall beschrieben werden, dann addieren sich die Raten:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2^{\text{irrev.}}} + \frac{1}{T_2^{\text{inhom. bzw. rev.}}} \quad (2.78)$$

Hier ist zu beachten, dass T_2^* für die Abnahme der transversalen Magnetisierung steht und nicht die effektive T_2 Zeit ist. Für uns ist allerdings nur der irreversible Prozess von Interesse. Im Idealfall zerfällt der FID im homogenen Magnetfeld durch Spin-Spin-Relaxation nach folgender Gleichung:

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)\exp(-t/T_2^*). \quad (2.79)$$

T_2 kann direkt aus dem FID bestimmt werden. Da die Inhomogenität von B_0 nun ebenfalls zur Dephasierung bzw. Auffächerung der Kernspinvektoren führt, muss man dieses „Problem“ beheben. Die lokalen Abweichungen im Magnetfeld sind zeitlich konstant, und können mittels geeigneter Pulsfolgen reversibel gemacht werden. Grundvoraussetzung für $T_2^* = T_2^{\text{rev}}$ ist aber, dass die Kerne im Magnetfeld konstant bleiben. Natürlich ist dies nicht der Fall. Für uns ist das ein Vorteil, da wir so T_2^{irrev} , also den Umgebungswechsel von Ionen, beschreiben können. Zur Vereinfachung wird aber jetzt T_2^{irrev} als T_2 bezeichnet, wobei die wirkliche transversale T_2 -Relaxation natürlich noch um den Beitrag der Inhomogenität des Magnetfeldes erweitert werden müsste.

Mit geeigneten Pulsfolgen, sogenannten Echo-Pulsfolgen, lässt sich das Inhomogenitätsproblem also reversibel machen und wird somit „aufgehoben“. Auf diese Experimente wird etwas weiter unten genauer eingegangen, siehe *Solid-Echo* und Hahn-Echo. Je nach Kernspin des Sondenkerns ist eines der beiden Experimente passend; sie unterscheiden sich im refokussierenden Echo Puls. Wichtig zu erwähnen ist allerdings noch, dass das Signal eines T_2 -Experimentes generell viel schlechter ist, als das eines T_1 -Experimentes. Daher ist es wichtig, dass der erste 90° Puls sehr genau bestimmt wird, um möglichst viele Spins gleichzeitig „auszulenken“ und deren Magnetisierung „einzufangen“.

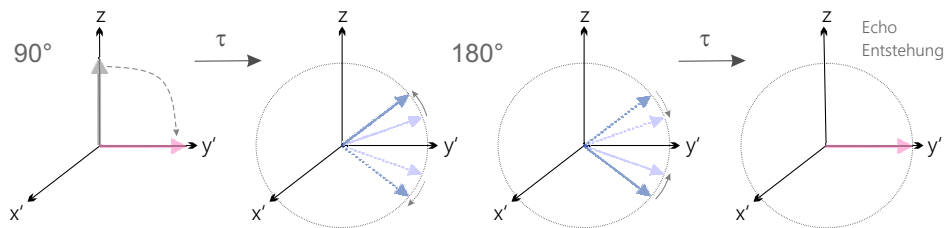


Abbildung 2.19: Auslenkung der Magnetisierung durch einen rf-Puls in die y' -Ebene und anschließender Verlust der Phasenkohärenz. Durch einen zweiten rf-Puls erfolgt die Refokussierung der Magnetisierung.

Nach einer variablen Wartezeit wird die Phasenkohärenz aufgehoben; die einzelnen Kernspins relaxieren aufgrund eines Platzwechsels (bzw. durch das inhomogene Magnetfeld) unterschiedlich. Durch Verlust der Phasenbeziehung, fächert sich der Gesamtmagnetisierungsvektor in ein Bündel unterschiedlicher Magnetisierungsvektoren in der y' -Ebene auf. Mit fortschreitender Auffächerung wird die Magnetisierung $M_{y'}$ kleiner. Ein zweiter Puls refokussiert die Magnetisierung als Echo; dies ist auch der Grund für den Signalverlust. Detektiert wird das Signal in $x'y'$ -Ebene.

Die Einhüllende des FID kann herangezogen werden, um Informationen über die Linienbreite zu bekommen. Dafür kann folgende Näherung angenommen werden:*

$$1/T_2 = 1/T_{20} \propto (G^{(0)}(0))^{1/2} \propto (\Delta\nu^2)^{1/2}. \quad (2.80)$$

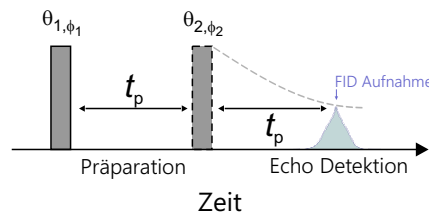


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der T_2 -Pulsfolge.

Tabelle 2.9: – Verwendete Phasenzyklen für das Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 -Experiment.

No.	ϕ_1	ϕ_2	Receiver
1	+X	+Y	+X
2	+Y	+Y	-X
3	+X	-X	-Y
4	+Y	-X	+Y
5	+X	-Y	+X
6	+Y	-Y	-X
7	+X	+X	-Y
8	+Y	+X	+Y

* Der T_{20} -Zustand wird auch Alignment Zustand genannt.

2.5.3 Besondere Pulsfolgen

Echo-NMR (Solid Echo, Hahnecho, SAE)

Wenn man nach der Fourier-Transformation des Zeitsignals ein verzerrtes Spektrum mit welligem, schiefen Untergrund erhält, kann die Ursache an nicht ausgemittelten (sehr starken) Quadrupolwechselwirkungen liegen. Natürlich könnte es auch an einer zu kurz eingestellten *Acquisition time* liegen, was wiederum einen zu kurzen FID erzeugt und somit zu Informationsverlust führt.

Ist der FID allerdings korrekt aufgenommen worden und das Spektrum zeigt trotzdem einen welligen Untergrund, dann bedeutet das, dass die Magnetisierung nach dem Puls sehr schnell abklingt, wodurch wichtige Anteile des Zeitsignals verloren gehen bevor die Information am Empfänger ankommt. Die Konsole benötigt nunmal eine gewisse Zeit um von „Senden“ auf „Empfangen“ umzustellen. Diese Totzeit des Empfängers kann zu Problemen führen. In solchen Fällen wird die zeitabhängige Information sozusagen abgeschnitten und ist nicht vollständig detektierbar. Der fehlende Teil vom FID führt zu dephasierten Signalen im Spektrum, welche nicht korrigierbar sind. Um den Magnetisierungs- und Informationsverlust für sehr schnell relaxierende Materialien zu verhindern, wird oft eine Echosequenz verwendet. Mittels Echoexperiment ist es möglich, die zeitliche Dephasierung zu invertieren und das maximale Signal zu refokussieren. Die Fourier-Transformation wird erst ab dem Echomaximum durchgeführt um ein Echo-Spektrum zu generieren. Vom FID muss daher der Teil vor dem Maximum „abgeschnitten“ werden.

Solid-Echo ^[55,56]

Für Quadrupolkerne ($I > 1/2$) eignet sich die *Solid-Echo*-Methode. Diese Pulsfolge setzt sich aus zwei 90° Pulsen, welche von einer bestimmten Wartezeit (auch Pulsabstand oder Echodelay genannt) getrennt sind, zusammen. Der erste 90° Puls erzeugt eine transversale Magnetisierung. Nach dem Echodelay wird ein um 90° phasenverschobener zweiter Puls gesendet, um die Magnetisierung zu refokussieren. Die Echointensität hängt vom Pulsabstand und dem Drehwinkel des zweiten Pulses ab. Im speziellen für Quadrupolkerne mit Spin- $3/2$, wie ${}^7\text{Li}$ und ${}^{23}\text{Na}$, wird meist ein zweiter Puls $\theta = 64^\circ$ gewählt um die maximale Refokussierung der Quadrupolsatelliten zu erreichen. Das entstehende Echo wird in xy -Richtung detektiert. Das sogenannte Quadrupolecho, setzt sich aus einem quadpolaren, sowie aus einem dipolaren Beitrag zusammen.

$$t - \theta_{1,\phi_1} - t_d - \theta_{2,\phi_2} - t - \text{Solid-Echo}, \quad (2.81)$$

...mit den Impulsen $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$; bzw. $\theta_1 = 90^\circ$ und $\theta_2 = 64^\circ$.

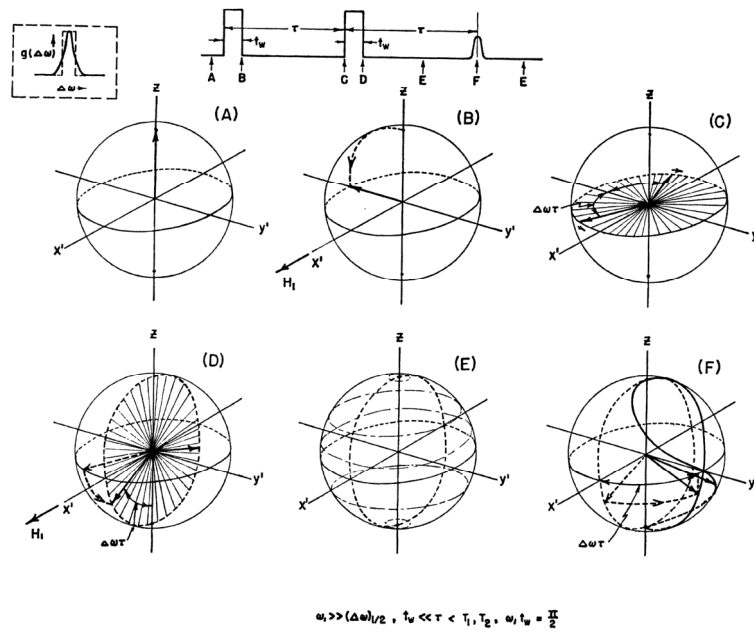


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Solid-Echo-Pulsfolge. Abb. entommen aus [55].

Um das Totzeit-Problem auch bei T_1 -Messungen zu überwinden, gibt es spezielle Pulsfolgen, die ein Solid-Echo mit Spin-Gitter-Relaxationsmessungen kombinieren.

Hahn-Echo ^[55]

Eines der meist verwendeten Echoexperimente ist das Hahn-Echo. Es handelt sich hierbei um eine Methode um die Spin-Spin-Relaxationszeit in einem nicht perfekt homogenen Magnetfeld zu messen. Geeignet ist diese Pulsfolge allerdings nur für Spin-1/2 Kerne mit schneller Ionendynamik. Die Pulsfolge besteht aus einem 90° Puls, der die Magnetisierung in xy -Ebene auslenkt, wo die Relaxation und Dephasierung der Spins erfolgt. Im Gegensatz zum Solid-Echo wird hier nach dem ersten Puls ein 180° Puls gesendet um eine Rephasierung hervorzurufen, detektiert wird in z -Richtung. Dies ist auch der Grund, warum die Pulsfolge für 3/2-Spin nicht erlaubt* ist. Dafür ist die Hahn-Echo Sequenz auch unter MAS-Bedingungen anwendbar, da der 180° Puls die Rotation berücksichtigt.

$$t_d - \theta_{1,\phi_1} - t - \theta_{2,\phi_2} - t - \text{Hahn-Echo}, \tag{2.82}$$

...mit den Pulsen $\theta_1 = 90^\circ$ und $\theta_2 = 180^\circ$.

* Für weitere Information über erlaubte und nicht erlaubte Echos wird auf die Literaturstelle [57] verwiesen.

Nicht nur schnelle Ionendynamik, wo die Magnetisierung „zu“ schnell relaxiert, sondern auch für die Detektion von sehr langsamen Ionenbewegungen benötigt man den Einsatz von Echoexperimenten. Die klassischen T_1 - und T_{1r} -Experimente untersuchen Sprungraten im Bereich von $10^8 \text{ s}^{-1} - 10^4 \text{ s}^{-1}$.^[1] Die Sprungrate ist eine Funktion der Temperatur. Klassisch werden Festkörperproben im Bereich von 150 K bis 450 K auf ihren Ionentransportprozess untersucht. Natürlich kann dieser Temperaturbereich durch spezielle Kryo- und Hochtemperaturprobenköpfe erweitert werden. Bei Materialien, die eine sehr langsame Ionendynamik aufweisen, wird ein Maximum der Sprungrate oft nur bei sehr hohen Temperaturen erreicht. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Probe das zulässt, d.h. wenn die Probe temperaturstabil ist bzw. keine Phasenübergänge oder irreversible Veränderungen aufzeigt. Ist dies nicht der Fall, kommt es zu Temperaturlimitierungen und ggf. kann die Sprungrate nicht erfasst werden. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen bieten wieder Echo-Experimente.

Stimuliertes-Echo

Stimulierte Echo Messungen werden herangezogen, um (sehr) langsame Hüpfprozesse von Ionen bzw. langreichweitige Diffusionsprozesse zu untersuchen. Allgemein gilt, dass beobachtbare Zeitfenster für Stimulierte Echomethoden im Bereich $T_2 < \tau < T_1$ festgelegt sind. Wilkening [1] und Qi [58] haben sich während ihrer Dissertationen sehr detailliert mit ^2H und ^7Li Echo-Experimenten auseinander gesetzt.

Das Messprinzip dieser Technik nutzt die Wechselwirkung von Kernquadrupolmomenten mit den elektrischen Feldgradienten (EFG) des Kristallfelds. Allerdings dürfen die Quadrupolkopplungen nur klein sein, d.h. sie müssen durch Störungsrechnungen 1. Ordnung beschrieben werden können, andernfalls kann diese Methode nicht angewandt werden.

Eine weitverbreitete Methode zur Messung von stimulierten Echos ist das Spin-Alignment-Echo-Experiment (SAE). Beim SAE-Experiment wird eine Echointensität als Funktion der Mischzeit aufgenommen und aus dessen Zerfallskurve kann eine Korrelationskonstante bestimmt werden. Spiess [59] verwendete für die Untersuchung der ultralangsam Bewegung von Deuteronen erstmals ein Zwei-Zeiten Spin-Alignment Experiment. Der grundlegende Baustein für das SAE-Experiment ist die Dreipulssequenz von Jeener und Broekaert [60]:

$$\theta_{1,\phi_1} - t_p - \theta_{2,\phi_2} - t_m - \theta_{3,\phi_3} - t - \text{Echo}, \quad (2.83)$$

hier gilt für $\theta_1 = 90^\circ$, $\theta_2 = \theta_3 = 45^\circ$, ϕ sind die Pulsphasen, t_p und t_m beschreiben die Präparations- und die Mischzeit.

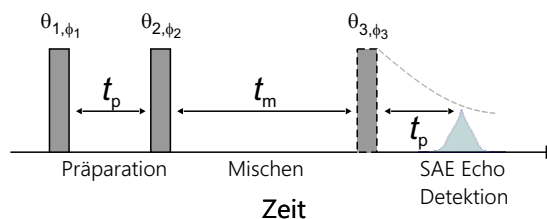


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der SAE-Pulsfolge.

Tabelle 2.10: – Phasenzyklen der verwendeten SAE-Pulsfolge.

No.	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	Receiver	No.	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	Receiver
1	+X	+Y	+X	-X	17	+X	+Y	-X	+X
2	-X	+Y	+X	+X	18	-X	+Y	-X	-X
3	+X	-Y	+X	+X	19	+X	-Y	-X	-X
4	-X	-Y	+X	-X	20	-X	-Y	-X	-X
5	+Y	+X	+X	+X	21	+Y	+X	-X	-X
6	-Y	+X	+X	-X	22	-Y	+X	-X	+X
7	+Y	-X	+X	-X	23	+Y	-X	-X	+X
8	-Y	-X	+X	+X	24	-Y	-X	-X	-X
9	+X	+Y	+Y	-Y	25	+X	+Y	-Y	+Y
10	-X	+Y	+Y	+Y	26	-X	+Y	-Y	-Y
11	+X	-Y	+Y	+Y	27	+X	-Y	-Y	-Y
12	-X	-Y	+Y	-Y	28	-X	-Y	-Y	+Y
13	+Y	+X	+Y	+Y	29	+Y	+X	-Y	-Y
14	-Y	+X	+Y	-Y	30	-Y	+X	-Y	+Y
15	+Y	-X	+Y	-Y	31	+Y	-X	-Y	+Y
16	-Y	-X	+Y	+Y	32	-Y	-X	-Y	-Y

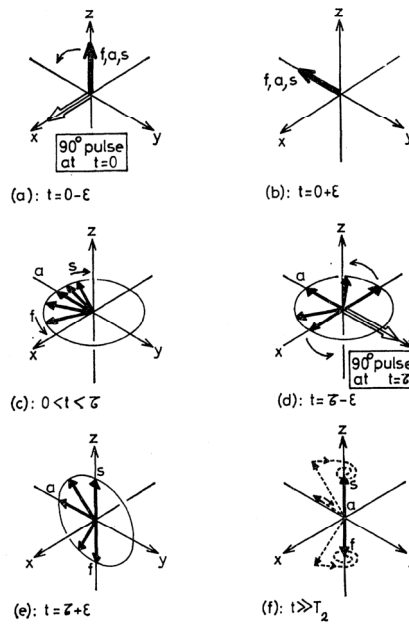


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Jeener-Broekaert Pulsfolge. Abb. entommen aus [60].

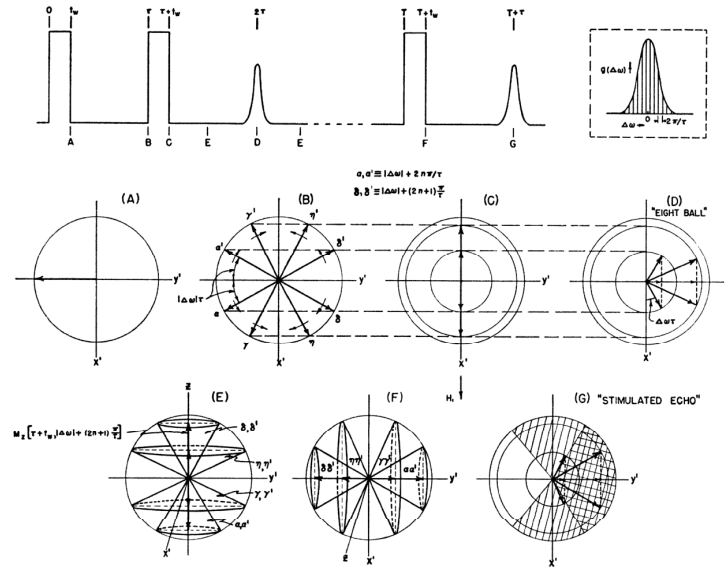


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Pulsfolge eines stimulierten Echoexperimentes. Abb. entommen aus [55].

In der Präparationszeit wird ein stimuliertes Echo generiert, dessen Intensität eine Funktion der Mischzeit sein soll. Die Phaseninformation des Quadrupolzustands wird während des ersten Pulses erzeugt und mittels des zweiten Pulses als Dichtematrix abgespeichert. Der dritte Puls holt die Phaseninformation in die Detektionsebene zurück und multipliziert sie mit der zweiten Phaseninformation. Dies dient der Beobachtung, ob der zu untersuchende Kern während der Mischzeit verschiedenen EFG ausgesetzt war. Springen Ionen also zwischen elektrisch inequivalenten Plätzen hin und her werden sie von unterschiedlichen Kernquadrupolfrequenzen örtlich markiert. Das Spin-Alignment-Echo wird an der Stelle $t = t_p$ detektiert:^[61]

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t]. \quad (2.84)$$

S_2 beschreibt die Amplitude einer Einteilchen-Zwei-Zeiten Korrelationsfunktion. Während den Pulsen können Spin-Relaxationen stattfinden. Berücksichtigt man diese, kann S_2 durch geeignete Exponentialterme, auch Dämpfungsfunktionen genannt, erweitert werden:^[1]

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \langle \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t] \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right). \quad (2.85)$$

Hier ist noch kurz zu erwähnen, dass die Spin-Alignment-Zerfallsrate unabhängig vom

externen Magnetfeld ist, im Gegensatz zur Spin–Gitter–Relaxationsrate.

Von Glg.2.84 können drei verschiedene Messungen durchgeführt werden: ^[58]

- $S_{2,t_p,t_m}(t)$ Das Zeitsignal liefert nach der Fourier–Transformation das Spektrum. Ein reines Spin–Alignment–Spektrum besteht nur aus zwei Quadrupolsatelliten, die Zentralresonanz würde vollständig unterdrückt werden, da keine dipolaren Wechselwirkungen vorhanden wären. Tatsächlich aber, besteht ein Spektrum meist aus großen Quadrupolintensitäten und einer kleineren Intensität in der Nähe der ursprünglichen Zentrallinie, erzeugt durch dipolare Kopplungen.
- $S_{2,t_p,t}(t_m)$ beschreibt das am häufigsten verwendete SAE–Experiment. Wie bereits oben erwähnt wird der Zerfall des Echos untersucht. Die Ursache dafür sind die langsamen Bewegungsprozesse, die mit der Änderung der Quadrupolfrequenzen einhergehen.
- $S_{2,t_m,t}(t_p)$ wird auch Quermessung genannt. Diese Experimente sollten allerdings vor den Mischzeitabhängigen Messungen durchgeführt werden, da somit bestimmt werden kann welche t_p –Zeit für die weiteren Experimente am sinnvollsten ist. Über t_p kann die Signal–Empfindlichkeit eingestellt werden. Je nach Kern unterscheiden sich die t_p –Zeiten hier drastisch, aber es gilt immer: je kürzer die t_p –Zeit, desto besser.

Neben Deuteronen wurden bereits auch viele stimulierte Echo NMR–Messungen an Spin–3/2 Kernen durchgeführt. Wie bereits weiter oben erwähnt, z.B. Zwei–Zeiten–Korrelationsfunktionen an ^7Li Kernen. Hierfür wird auf die Literatur von Böhmer [61, 62] und Wilkening [63] verwiesen. Drei– und Vier–Zeiten–Korrelationsmessungen wurden von Vogel [64] an ^{109}Ag –Kernen (Spin–1/2) durchgeführt; Böhmer hat bereits im Jahr 2000 [61] eine Vier–Zeiten–Korrelationsfunktion für Spin–3/2–Kerne erwähnt, 2017 publizierte er Vier–Zeiten–Korrelationsmessungen an ^7Li , siehe Ref.[65].

Austausch–NMR (1D– und 2D–NMR)

Sind in einem Spektrum mehrere Signale vorhanden, was auf Ionen hinweist die sich auf magnetisch inequivalenten Plätzen im Kristallgitter befinden, dann ist es mittels Austausch–NMR möglich den Platzwechsel der mobilen Ionen nach zu verfolgen — sofern einer stattfindet. Grundsätzlich können hierfür 1D– und 2D–Austauschmethoden angewendet werden. ^[9,11]

Die beiden unterscheiden sich vor allem in ihrer zeitlichen Dauer der Experimente, sowie der Darstellung der Spektren. Bei einem 1D–Spektrum wird die Intensität gegen den Frequenzbereich aufgetragen. Bei einem 2D–Korrelationsexperiment wird die Intensität gegen zwei Frequenzbereiche (ω_1 : indirekte Dimension, y -Achse und ω_2 : direkte Dimension, x -Achse) aufgetragen. Das bedeutet, jedes Signal hat eine Intensität– und zwei Frequenz–Achsen. Das Spektrum wird dann als *counter plot* (2D mit Höhenlinien) oder dreidimensional

dargestellt. Was die beiden Frequenz-Koordinaten aufzeigen bzw. was für Information aus solch einem Spektrum abgelesen werden kann, hängt vom jeweiligen Experiment ab, und es gibt hier einige 2D-Experimente. In Bezug auf die Frage, welches Experiment besonders häufig verwendet wird und sinnvoll ist, unterscheiden sich Flüssig- und Festkörper-NMR extrem. Schon deshalb, weil in der Flüssig-NMR die 2D-NMR-Methode eigentlich ausschließlich zur Strukturaufklärung verwendet wird. Im Bereich der Festkörper-NMR wird mittels 2D aber auch die Dynamik sehr gerne untersucht — wie auch die Kapitelüberschrift schon verrät „Austausch-NMR“. Allgemein unterscheidet man bei 2D-Experimenten ob der Magnetisierungstransfer, also Korrelation zwischen den Kernspins, durch dipolare (direkte) oder skalare (indirekte, J -) Kopplungen, oder durch Relaxationsprozesse bedingt ist. Die ersten beiden angeführten Transfermöglichkeiten sind für die Gewinnung von Strukturinformation wichtig, wobei man zwischen heteronuklearen und homonuklearen J -Kopplungen unterscheidet. Für das Studium dynamischer Prozesse ist natürlich der letzt genannte Prozess interessant, also der chemische Austausch durch Relaxation. Für diese Arbeit wurden die 2D-Austausch-NMR-Experimente mittels *phasesensitive Nuclear Overhauser Enhancement* (NOESYph) durchgeführt. Bei diesem Experiment misst man eigentlich den Austausch von Polarisation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und kann dadurch auf den geometrischen Abstand zwischen den entsprechenden Spins schließen.

Das hier verwendete NOESYph-Experiment kann allerdings als *Exchange Spectroscopy* (EXSY) Experiment gesehen werden. Es wurden Kerne untersucht die keinen NOE* oder andere störende Wechselwirkungen „sehen“. Durch die Einstellung sinnvoller Parameter wurde sicher gestellt, dass wirklich nur Austauschprozesse zwischen magnetisch inequivalenten Gitterplätzen beobachtet wurden.

Gute quantitative 2D-Austausch-NMR beansprucht im Regelfall viel Messzeit, vor allem wenn es sich um einen langsamen Ionenaustausch handelt. In diesen Fällen erweisen sich dann besondere 1D-NMR-Methoden als effizienter. 1D-Selektive-Inversions-NMR^[66,67], aber auch die Spin-Alignment-Echo-Technik kann in speziellen Fällen als 1D-Austausch-Experiment angewendet werden.^[1] Auf diese Methoden kann hier leider nicht genauer eingegangen werden. Sie werden der Vollständigkeit halber erwähnt, aber da sie nicht praktisch angewendet wurden und es eindeutig den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, wird an dieser Stelle gebeten sich bei mehr Interesse an die zitierten Referenzen zu halten.

Im Weiteren soll genauer auf die 2D-Austauschmethode NOESYph eingegangen werden, da diese während des Dissertationsstudiums an ¹⁹F- und ^{6,7}Li-Proben durchgeführt wurde. Das Prinzip eines 2D-Austauschexperiments besteht darin, die molekulare Orientierung vor und nach einer bestimmten Zeit (auch Mischzeit genannt) mittels NMR-Frequenz zu messen. Nach der abgewarteten Zeit kann eine Änderung in der molekularen Orientierung erfolgt sein, welche sich auf die Relaxation der Magnetisierung auswirkt. Das 2D-Spektrum ist also also eine Funktion die von zwei Frequenzen, ω_1 und ω_2 , sowie von der Mischzeit t_m abhängt.

* *Nuclear Overhauser Enhancement* = Dipol-Dipol Kopplung über den Raum.

Nach den beiden Fourier-Transformationen* erhält man ein Spektrum, indem Kreuzsignale einen Austausch bzw. Platzwechsel beschreiben.

Mittels dieses Experiments ist es möglich, eine sehr detaillierte Information über die Geometrie des ionischen Transportprozesses zu gewinnen. Durch das Variieren von Mischzeiten kann die Zeit in welcher ein Sprungprozess stattfindet ermittelt werden. Die Kreuzsignale zeigen zwischen welchen Plätzen das mobile Ion gewechselt hat und die Intensität des Signals gibt die Wahrscheinlichkeit des Sprungs an. Letztere ist besonders hilfreich bei höheren Mischzeiten, da hier meist mehrere Austauschprozesse zur gleichen Zeit stattfinden und man so herausfinden kann, welche von ihnen bevorzugt werden. Erfolgt der Sprungprozess nur zwischen zwei Plätzen, so lässt sich die Austauschrate leicht mittels Formel bestimmen^[68,69]:

$$\frac{I_K}{I_D} = \left[1 - \exp\left(-\frac{t_m}{\tau_{ex}}\right) \right] \quad (2.86)$$

Die Intensitäten der Diagonal- und Kreuzsignale, sowie die Mischzeit t_m sind notwendig um die Austauschrate τ_{ex} zu bestimmen. Mit dieser Methode, erspart man sich den Zeitaufwand viele mischzeitabhängige Experimente zu machen, um dann die Signalintensitäten zu vergleichen, die Auskunft über die Austauschrate geben.

Die Pulssequenzen für ein 2D-Spektrum können aus 3-, 4- oder 5-Puls-Sequenzen bestehen.^[70,71] Die Basis-Pulssequenz besteht aus drei Pulsen. Die Zeit vor dem ersten Puls wird Präparationszeit genannt, in dieser Zeit wird ein bestimmter Spin-Zustand in z -Magnetisierung erzeugt. Durch den ersten 90° Puls wird diese in die Quermagnetisierung überführt, wodurch die Evolutionszeit beginnt. Wichtig ist hier zu verstehen, dass die Spins „frequenzmarkiert“ werden. Diese t_1 -Information wird dann durch einen zweiten 90° Puls in der z -Achse gespeichert, und zugleich wird die Mischzeit t_m eingeleitet. Die Mischzeit wird dann von Zeitinkrementen von 0 bis zu einem bestimmten Wert inkrementiert. Während dieser Zeit kann im System ein Platzwechsel der mobilen Ionen erfolgen. Direkt nach dem dritten 90° Puls werden dann die neuen Frequenzen gemessen, in der Detektionsperiode. Bei einem 4-Puls Experiment wird ein zusätzlicher 90° Puls vor der Detektion eingefügt. Dieser bewirkt ein refokussieren der Spins und erzeugt nach dem Detektionspuls somit ein Echo. Der Vorteil dieser Pulssequenz ist, dass kein Signalverlust bei der Detektion entsteht. Bei der 3-Pulsfolge kann es nämlich zu Signalverlust kommen, da der Empfänger aus technischen Gründen immer eine gewisse Totzeit hat und das Signal nicht sofort nach dem gesetzten Puls gemessen werden kann.

Die 5-Pulssequenz ist ähnlich der 4-Pulsfolge, nur dass hier der erste Puls durch eine Echosequenz ersetzt wird. Nach dem zweiten Puls wird also ein Echo erzeugt, was wiederum t_{1-0} messbar macht und den Signalverlust in t_1 eliminiert.^[71]

* Die zwei dimensionale Zeit-Domäne-Matrix wird zuerst entlang der Reihen Forierer-Transformiert, und dann entlang der Spalten. Ergebnis ist ein Frequenz-Domän-Spektrum.

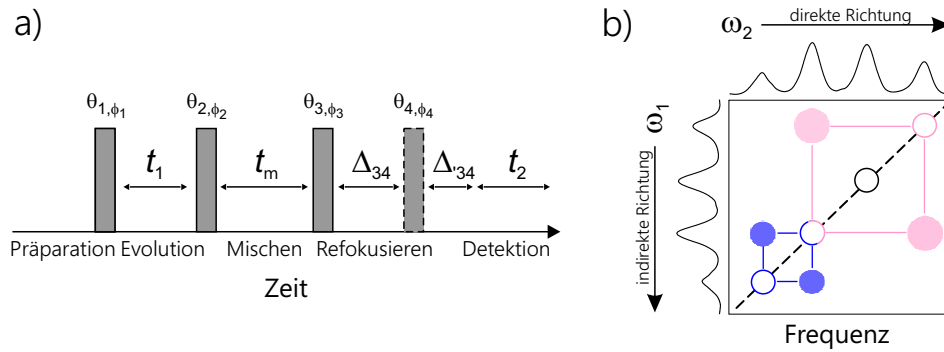


Abbildung 2.25: a) Schematische Darstellung eines 2D-Austauschexperiments mittels 4-Pulssequenz Prinzip. b) Skizze eines 2D-Austausch-Spektrums.

Tabelle 2.11: – Verwendete Phasenzyklen für das 2D-Austauschexperiment.

No.	ϕ_1	t_1	ϕ_2	t_m	ϕ_3	Δ_{34}	ϕ_4	Receiver
Cosinus								
1	+X		+X		+X		+Y	+Y
2	+X		-X		+X		+Y	-Y
3	+X		+X		+X		-Y	+Y
4	+X		-X		+X		-Y	-Y
Sinus								
1	+X		+Y		+Y		+Y	-Y
2	+X		-Y		+Y		+Y	+Y
3	+X		+Y		+Y		-Y	-Y
4	+X		-Y		+Y		-Y	+Y

Kaufmann *et al.* [72] beschreiben drei wichtige Voraussetzungen für gute 2D-Austausch-NMR. Sie führen dafür nicht fluktuierende Kopplungsparameter, die Verwendung von „perfekt“ harten Pulsen, sowie das Nicht-Vorhandensein von Spin-Diffusion an.

Um gut aufgelöste/hochauflösende Spektren zu erhalten, was bei *solid-state* 2D-Austauschexperimenten unerheblich ist, werden die Messungen immer unter MAS-Bedingungen durchgeführt. Des Weiteren werden Kerne mit Spin-1/2 bevorzugt, da Quadrupolkerne viel mehr von ihrer Umgebung „sehen“ und es somit zu Spin-Spin-Korrelationen kommen kann. Diese Korrelationseffekte führen ebenfalls zu Kreuzsignalen im Spektrum und können oftmals falsch interpretiert werden. Daher ist auch verständlich, dass der ${}^6\text{Li}$ -Kern (Spin-1) dem ${}^7\text{Li}$ -Kern (Spin-3/2) mit unsymmetrischer Ladungsdichte bevorzugt wird. Das Quadrupolmoment Q von ${}^6\text{Li}$ ist viel kleiner als von ${}^7\text{Li}$, daher gibt es keine Quadrupolwechselwirkung 2. Ordnung, die unter MAS-Bedingung das ${}^7\text{Li}$ -Signal verbreitert. Durch die axialsymmetri-

schere Verteilung der Ladungsträgerdichte und der viel geringeren natürlichen Häufigkeit kommt es beim ${}^6\text{Li}$ -Kern zu weniger Korrelationseffekten mit benachbarten Kernen. Die Wahl des zu untersuchenden Kerns ist enorm wichtig. Im schlimmsten Fall ist kein Austausch sichtbar, auch wenn er theoretisch stattfinden würde — aber aufgrund von zu hoher Kern- dichte bzw. Wechselwirkung mit der Umgebung treten zu viele Kreuzsignale auf, und die Austauschsignale sind nicht mehr erkennbar.

Spezielle 2 dimensionale – Methoden

2D-Spektren können auch von Quadrupolkernen mit starken Quadrupolwechselwirkungen (2. Ordnung) aufgenommen werden. Für Spin- $3/2$ -Kerne, wo es keine Isotope gibt (zb. ${}^{23}\text{Na}$) sieht die Pulsfolge aber ein bisschen komplexer aus. Die „multiple quantum“ MQ-MAS Technik ist die hierfür am häufigsten verwendete Methode (da sie im Aufbau viel einfacher ist als DAS* und DOR† und wird hier kurz beschrieben.

Um effektive Phasenzyklen zu erreichen, muss eine spezielle Pulsfolge durchgeführt werden. 1995 kombinierten Frydman und Harwood [73] Multiple-Quantum-Übergänge mit MAS. Durch das Rotieren der Probe im magischen Winkel ist es möglich die Anisotropie und die quadrupolaren Wechselwirkungen erster Ordnung zu entfernen. In einem MQ-MAS-Experiment entwickeln sich die Spins ($I = 3/2$) während zwei unterschiedlichen Zeitperioden (t_1 und t_2) unter Einfluss von zwei unterschiedlichen Übergängen (m_1 und m_2). Während des ersten Pulses wird eine Multiple-Quantum-Kohärenz ($m_1 = 3/2$) angeregt und in eine Null-Quantum-Kohärenz ($m_2 = 1/2$) umgewandelt. Nach einer gewissen Zeit t_1 entsteht eine Null-Quantum-Kohärenz ($m_2 = 1/2$), dessen Echo dann in t_2 refokussiert wird. Das entstandene Signal kann somit ohne Störungen 2. Ordnung aufgenommen werden. Im Falle einer Tripple-Quantum-Kohärenz müssen deshalb die ersten zwei gesendeten Pulse sehr hart sein, sprich eine hohe Radiofrequenz aufweisen, um die Tripple-Quantum-Kohärenz in eine Null-Quantum-Kohärenz umwandeln zu können. Der dritte Puls sollte viel schwächer sein, um wirklich nur mehr Spins vom Zentralübergang, bzw. Single-Quantum-Kohärenzen, anzuregen. [13,46,74]

* *dynamic angle spinning* — Rotationswinkel verändert sich während des Experiments

† *double rotation* — Probe rotiert um zwei Achsen

2.6 Technischer Aufbau

2.6.1 Spektrometernaufbau

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in den Spektrometernaufbau gegeben. Es ist natürlich keine Voraussetzung sich damit zu befassen um das Spektrometer richtig und effizient bedienen zu können. Dennoch empfinde ich es als wichtig, sich mit den Geräten, mit denen man arbeitet, genauer auseinander zu setzen. Man sollte verstehen aus welchen Basiskomponenten das Gerät zusammengesetzt ist und vor allem, wie diese miteinander wechselwirken. Es wird aber noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich hier nur um eine Zusammenfassung handelt, da das System eines NMR-Spektrometers sehr komplex ist. Als Literatur wird hier auf die Referenzen [11, 75, 76] verwiesen.

Ein NMR-Spektrometer setzt sich folgendermaßen zusammen:

- ein homogenes und stabiles Magnetfeld, dass die Spinzustände aufspaltet.
- eine Spule erzeugt ein Radiofrequenzfeld (rf) um die Spins anzuregen, wirkt aber auch als Sonde um das NMR-Signal zu detektieren.
- ein rf-*Transmitter* (Sender) der in der Lage ist kurze *high-Power* Pulse, sowie lange *low-Power* Pulse zu senden. Die Länge und Zeit der eingestrahlten Pulse werden mittels Pulsprogramm über den Computer gesteuert.
- ein sensitiver rf-Empfänger um NMR-Signale zu erfassen und ggf. zu verstärken.
- ein Digitalisierer (*analogue to digital converter*, ADC) um das NMR-Signal zu konvertieren, damit es vom Computer erkannt und weiterverarbeitet werden kann.

Natürlich darf auch ein Computer nicht fehlen; das ganze Experiment wird mittels Computer gesteuert, sowie auch die Datenverarbeitung (Fourier-Transformation) und Auswertung erfolgt mit Hilfe des Computers.

Die Wahl des Probenkopfes (mit passendem Kühl/Heizsystem) ist für die Messungen von größter Wichtigkeit. Ein Magnet kann schließlich mit vielen verschiedenen Probenköpfen verwendet werden. Man kann sich den Magneten wie ein Auto vorstellen, dass durch geeignetes Zubehör (in dem Fall Probenköpfe) getunet werden kann. Im Winter, bei tiefen Temperaturen braucht man andere Reifen, wie im Sommer, wenn es heiß ist. So gibt es auch hier Probenköpfe, die bei tiefen Temperaturen bzw. sehr hohen Temperaturen ihren Einsatz finden. Das „Zubehör“ kann natürlich ständig erweitert werden, um Proben mit unterschiedlichsten Methoden auf alle möglichen Eigenschaften zu untersuchen. Die Qualität der Arbeit hängt nicht nur von gut synthetisierten Proben und dem *Know-How* des Wissenschaftlers ab, sondern auch die zur Verfügung stehenden Gerätschaften spielen eine große Rolle.

Auch wenn die Probenköpfe für die Wahl des Experiments ausschlaggebend sind, ist das Herzstück des NMR Spektrometers selbstverständlich der Magnet. Dieser besteht aus verschiedenen Schichten. Das Außengehäuse ist luftleer und die inneren Wände sind verspiegelt, damit die Temperaturen, die in dem Magneten herrschen so gut wie möglich isoliert bleiben. Im inneren befinden sich zwei Tanks und eine Spule. Die Stärke des Magneten hängt von der Frequenz des Stroms, der durch die Spule fließt, ab. Der supraleitende Magnet, auch Kryomagnet oder Elektromagnet genannt, besteht aus einer Spule die mittels speziellem Netzgerät mit Strom aufgeladen werden kann. Genauer gesagt besteht der Kern des Magneten aus einer großen Zylinderspule, dessen Draht aus einem Material besteht, das bei sehr tiefen Temperaturen supraleitfähige Eigenschaften aufweist.

Eine besondere Eigenschaft supraleitender Materialien ist, dass wenn eine supraleitende Schleife einmal unter Strom gesetzt wurde, der Kreisstrom verlustfrei fließt, für alle Zeiten. Man braucht also keine externe Energiezufuhr um das starke Magnetfeld aufrecht zu erhalten. Die einzige Maßnahme die gewährleistet werden muss, um das Magnetfeld aufrecht zu erhalten, ist das ständige Eintauchen der Spule in einen flüssigen Helium Tank (ca. 4 K). Dieser Helium Tank ist wiederum umgeben von einem flüssigen Stickstoff Tank (ca. 77 K), damit das flüssige Helium nicht zu schnell verdampft. Der Helium Tank muss alle 4 Monate, und der Stickstoff Tank muss wöchentlich aufgefüllt werden.

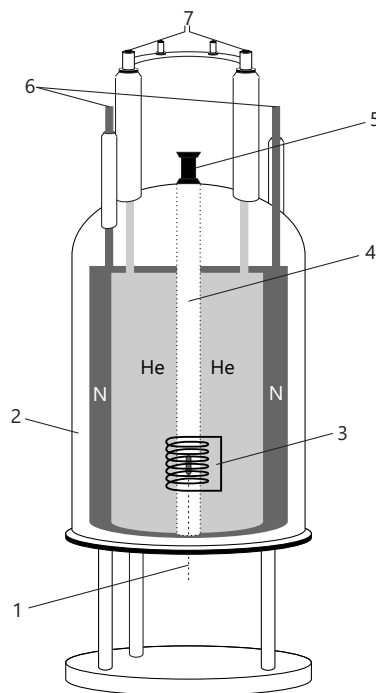


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung eines NMR-Magneten. Die Beschreibung der Bauteile befindet sich in Tabelle 2.12. Abbildung nach [75].

Tabelle 2.12: – Aufbau eines NMR Magneten.

1	hier wird der Probenkopf eingeführt (im Regelfall wird die Probe händisch in die Probenkammer / Spule platziert)
2	Vakuummkammer
3	Spule / Magnet
4	Probenschacht
5	im Falle des 2.5 mm MAS Probenkopfes, wird hier der Rotor eingeworfen
6	Stickstoffturm
7	Heliumturm

2.6.2 Avance Architektur

Die Bruker AVANCE Architektur ist nun folgendermaßen aufgebaut:

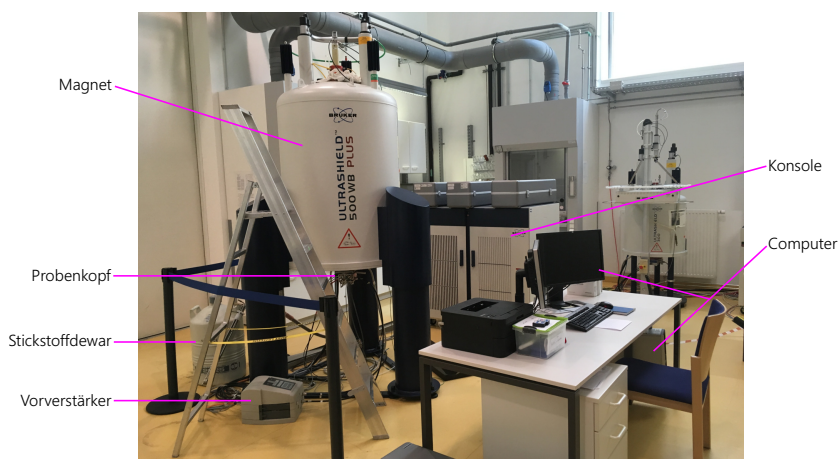


Abbildung 2.27: Arbeitsplatz in der NMR-Halle: 500 MHz Avance Spektrometer mit Konsole.

Es folgt eine kurze Erklärung der Begriffe, die oben noch nicht erläutert wurden.

- Am unteren Ende des Magneten (Basis) ist das Raumtemperatur-Shimming-System angebracht. Es besteht aus einem Satz strombeaufschlagter Spulen (Shimspulen) um Inhomogenitäten zu kompensieren und somit die Feldhomogenität zu maximieren.
- Die Konsole ist ein Schaltschrank, in der die benötigte Elektronik-Hardware zu finden ist. Die Hauptkomponenten sind:

- der IPSO (*Intelligent Pulse Sequence Organizer* — Verschiedene Module erzeugen HF-Pulse bzw. empfangen, verstärken und digitalisieren von der Probe ausgehende Signale. Die Übertragungen zwischen IPSO und Computer erfolgen über Ethernet),
 - das BSMS (*Bruker Smart Magnet System* — steuert das Locking und Shimming-System, sowie die Probenrotation),
 - die VTU (*Variable Temperature Unit* — variiert die Probentemperatur kontrolliert),
 - und verschiedene Verstärker (es gibt interne und externe Verstärker, sowie Selektive- und Breitband-Verstärker).
- Der Vorverstärker (*High Performance Preamplifier*, HPPR) überträgt das ausgesendete Signal zur Probe. Viel wichtiger ist allerdings seine Funktion als Verstärker; er befindet sich an der Basis des Magneten und verstärkt die relativ schwachen Signale somit frühestmöglich um Leistungsverluste zu minimieren.

3 Praktischer Teil

3.1 Geräte und Messeinstellungen

3.1.1 Verwendete NMR-Spektrometer — Magnete und Probenköpfe

Alle Festkörper-NMR-Messungen wurden während des Dissertationsstudiums an folgenden zwei Bruker Avance III Spektrometern durchgeführt:

- 300 MHz WB Ultrashield Avance III Spektrometer
— mit einem 7 Tesla Kryomagneten
- 500 MHz WB Ultrashield Plus Avance III Spektrometer
— mit einem 11 Tesla Kryomagneten

Folgende Breitband- (*wide bore*, WB) Probenköpfe kamen dabei zum Einsatz:

- Statische Probenköpfe
Für den Probeneinbau muss der ganze Probenkopf händisch ausgebaut werden. Im Inneren der Probenkammer befindet sich die Spule, die auch als Probenhalterung dient. Die Probe wird in Duran-Glas Röhrchen abgeschmolzen. Im Falle von ^{23}Na -Proben wird Quarz-Glas verwendet.
- Bruker Single X-Keramikkopf für Hochtemperaturmessungen
–150 °C bis 350 °C; Thermoelement Typ T; v.a. für ^7Li -Messungen
HPBBHT500Ceramics BB H7039/13
- Bruker Single X-Keramikkopf für Hochtemperaturmessungen
–150 °C bis 350 °C; Thermoelement Typ E; v.a. für ^7Li -Messungen
HPBBHT500Ceramics BB H7039/12
- Bruker Single X-Teflonkopf
–150 °C bis 180 °C; Thermoelement Typ T; v.a. für ^{23}Na -Messungen
HPBBHT600Teflon BB H12052/4
- ^1H - und ^{19}F -Kopf von NMR Service
–150 °C bis 270 °C; Thermoelement Typ T
MBGRZ19F 19F F282/201247

- Kryo-Probenkopf
–270 °C bis 20 °C (erst ab –80 °C wirklich effizient); Thermoelement PT100
Kryo BB H13230/7
- MAS-Probenköpfe
Das zu untersuchende polykristalline Material wird, mithilfe von geeignetem Rotorfüll-Zubehör, möglichst homogen in einen Rotor gepackt. Der Rotor wird dann von oben, über eine Transferline, in die Probenkammer eingeworfen. Das Ausrichten des Rotors in den magischen Winkel bzw. das Auswerfen des Rotors erfolgt mittels *bearing gas*.
- Bruker MAS-Probenkopf 2,5 mm (25 kHz bzw. 30 kHz)
PH MASDVT500WB H8984/21
- Bruker MAS-Probenkopf 1,3 mm (60 kHz)
PH MASDVT500W2 H13708/12

Die Wahl des Probenkopfes hängt vom zu untersuchenden Kern ab, sowie von der Wahl der NMR-Technik. Der Kryo-Probenkopf, sowie der ^1H Probenkopf können aufgrund der Länge des Probenkopfes ausschließlich am 300 MHz Gerät eingebaut und verwendet werden. Wohingegen der MAS-Probenkopf nur für das 500 MHz Gerät geeignet ist. Das 500 MHz Spektrometer hat zusätzlich eine MAS-Einheit eingebaut, wodurch Experimente unter Rotationsbedingungen möglich sind. Es wurden Probenköpfe für 2,5 mm und 1,3 mm Rotoren verwendet. Beide MAS-Probenköpfe besitzen zwei Kanäle; sie sind jeweils mit einem X- und einem ^1H - bzw. ^{19}F -Kanal ausgestattet. Meist wurde der 2,5 mm Rotor verwendet, da eine Rotationsgeschwindigkeit von 25 kHz – 30 kHz ausreichen. In besonderen Fällen musste der 1,3 mm Rotor mit 60 kHz Rotation verwendet werden. Kerne mit schlechterer Signalintensität (z.B. Sn) mussten am Magneten mit höherer Feldstärke untersucht werden, um somit die Resonanzfrequenz zu erhöhen. Die beiden Keramikköpfe, sowie der Teflonprobenkopf können nach geeignetem Umbau in beide Magneten eingebaut werden. Die Hochtemperatur Messungen wurden aufgrund des besseren Shim-Kühlsystems ausschließlich am 300 MHz Gerät durchgeführt. Außerdem konnte hier mit Hilfe der zusätzlichen *booster*-Einheit der Temperaturbereich auf ca. 350 °C erhöht werden.

Jeder Probenkopf besitzt folgende Anschlüsse: Hochleistungsradiofrequenzverstärker des Spektrometers, Heizung und Thermosensor, VT-Gas und *cooling*-Gas für die Shim-Einheit. Zum Einstellen des Frequenzbereichs sind bei statischen X-Probenköpfen auch Kondensatoren vorhanden, die je nach Kern beliebig getauscht werden können. Der MAS-Probenkopf besitzt einen eingebauten Kondensator, der für einen bestimmten Frequenzbereich geeignet ist; dieser kann nicht getauscht werden. Allerdings hat der MAS Probenkopf noch weitere Anschlüsse für das Druckluftsystem (ein und auswerfen des Rotors), sowie die MAS-*spinning*-Einheit. Das VT-Gas ist trockene Druckluft oder Stickstoff-Gas, das ggf. geheizt oder über eine Heizwendel im inneren eines Dewars gekühlt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt über Thermoelemente die nah an der Spule, und somit auch nah an der Probe, angebracht sind. Im MAS- und des Kryo-Probenkopf sind sogar zwei Thermosensoren vorhanden; einer

misst direkt an der Probe und der Andere misst die Luft, die der Probenkammer zugeführt wird.

3.1.2 Verwendete Programme

- *Topspin 3.1* (Bruker BioSpin GmbH)
Aufnahme von NMR Experimenten an den Avance III Spektrometern, Fourier-Transformation, Phasenkorrektur, Bestimmung der Linienbreiten, Exportieren der ASCII-Dateien für Weiterverarbeitung mittels anderer Programme
- *WinDeta 5.73* (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. KG)
Aufnahme der impedanzspektroskopischen Experimente und Export der Messdaten
- *IGOR Pro Vers.6.37* (Wavemetrics Inc., 1988–2014)
Verarbeitung, Auswertung und Darstellung von Messdaten
- *WSolids1 Vers.1.21.3* (K. Eichele, Universität Tübingen, 2015)
Programm zur Simulation von Festkörper-NMR-Spektren
- *dmfit2015* (D. Massiot et al., 2002)
Programm zur Simulation von Festkörper-NMR-Spektren
- *ZView-Impedance Software Vers.2.9b* (D. Johnson, 1990–2005)
Auswertung und Darstellung von Impedanz-Messdaten
- *PlotDigitizer Vers.2.6.8* (J. Huwaldt et al., 2015)
Programm zum Digitalisieren von Abbildungen
- *Vesta Vers.3.4.4* (K. Momma et al., 2006–2018)
Visualisierung von Kristallstrukturen
- *CorelDRAW Vers.19* (Corel Corporation, 2017)
Graphische Aufarbeitung; Erstellung von Abbildungen für diese Arbeit, sowie für alle veröffentlichten Poster und Paper
- *Mendeley Desktop 1.19.3* (Mendeley Ltd., 2008–2018)
Verwaltung von Publikationen und Bereitstellung von Bibliotheken zur Erstellung des Literaturverzeichnisses
- \LaTeX -Distribution: MacTeX
Text-Editor und Anzeigeprogramm: Texmaker 5.0.2 (2003–2017 by Pascal Brachet)

3.1.3 Untersuchte Proben

Tabelle 3.1: – Materialien die während des Dissertationstudiums untersucht wurden. Die Themen, die intensiv studiert wurden, sind fett gedruckt.

Probe	Kern	Resonanzfrequenz (MHz)	statisch/MAS	Experiment
(Sc_{0.4})–Na₃Zr₂(SiO₄)₂PO₄	²³ Na	79 z	statisch	T ₁
	²³ Na	132	MAS	onpulse
	³¹ P	202	MAS	onpulse
Na-β''-Alumina	²³ Na	79	statisch	T ₁ , onpulse
	²³ Na	132	MAS	onpulse
	²⁷ Al	130	MAS	onpulse
Na₂(B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5}	²³ Na	132	MAS	onpulse
	¹¹ B	160	MAS	onpulse
	¹ H	500	MAS	onpulse
Na ₂ O ₂	²³ Na	132	statisch	se T ₁ , T _{1ρ} , SAE, solid-echo
Li₂Ti₃O₇	⁷ Li	194	statisch	T ₁ , T _{1ρ} , T ₂ , solid-echo, SAE
	⁷ Li	194	MAS	onpulse
Li₄SiO₄	⁶ Li	73	MAS	onpulse, 2D NOESY
LLZFe _(0.16,0.18,0.20) O	⁶ Li	73	MAS	onpulse
Li _x TiO ₂	⁷ Li	194	statisch	T ₁ , T _{1ρ}
LiVPO ₄ F	⁷ Li	194	MAS	onpulse
(sod.) Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	⁷ Li	194	MAS	T ₁ , onpulse, solid-echo
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	⁷ Li	194	MAS	onpulse, 2D NOESY
(Ca,Sr,Ba)_{0.4}Pb_{0.6}F₂	¹⁹ F	470	MAS	2D NOESY, onpulse, Hahn-Echo
	¹⁹ F	282	statisch	T ₁ , T _{1ρ}
SrF ₂ :YF ₃	¹⁹ F	470	MAS	Hahn-Echo
LaF ₃ :SrF ₂	¹⁹ F	470	MAS	Hahn-Echo
La _{0.9} Ba _{0.1} F _{2.9}	¹⁹ F	470	MAS	Hahn-Echo
RbSn ₂ F ₅	¹⁹ F	470	MAS	onpulse
	⁸⁷ Rb	163	MAS	onpulse
	¹¹⁹ Sn	186	MAS	onpulse
BaSnF ₄	¹⁹ F	470	MAS	Hahn-Echo
	¹¹⁹ Sn	186	MAS	Hahn-Echo
LiF:Al ₂ O ₃	²⁷ Al	130	MAS	onpulse
LiTi ₂ (PS ₄) ₃	³¹ P	202	MAS	Hahn-Echo
	⁶ Li	73	MAS	Hahn-Echo
Cu ₂ ZnSnS ₄	⁶⁵ Cu	142	MAS	onpulse
	¹¹⁹ Sn	186	MAS	onpulse
MIL-121	¹ H	500	MAS	onpulse
	²³ Na	132	statisch	T ₁

4 Ergebnisse

4.1 Teil A: Na-Ionenleiter

Der Hauptteil dieser Dissertation ist dem quadrupolaren ^{23}Na -Kern gewidmet. Drei ultraschnelle Na^+ -Ionenleiter wurden mittels NMR-Experimenten und mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Die studierten Materialien gelten zurzeit als heiße Kandidaten für die Anwendung als Festelektrolyte in Festkörperbatterien. Hierbei handelt es sich um folgende Materialklassen: NASICON, Na-*closo*-Borat und dem allseits bekannten Na- β'' -Alumina. Letztere wurde kommerziell bei der Firma Ionotec Ltd. gekauft. Die Proben wurden in Form von gesinterten Pellets, mit einem Durchmesser von 10 mm, geliefert. Die beiden anderen Materialien wurden von Kooperationspartnern synthetisiert: NASICON entstand in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich, Präparatoren sind Q. Ma und F. Tietz; das Na-*closo*-Borat wurde vom Forschungszentrum EMPA zur Verfügung gestellt, Hersteller sind L. Duchêne und A. Remhof. NMR-Messungen an Na-*closo*-Borat wurden hier an der TU Graz, sowie an der ETH Zürich durchgeführt.

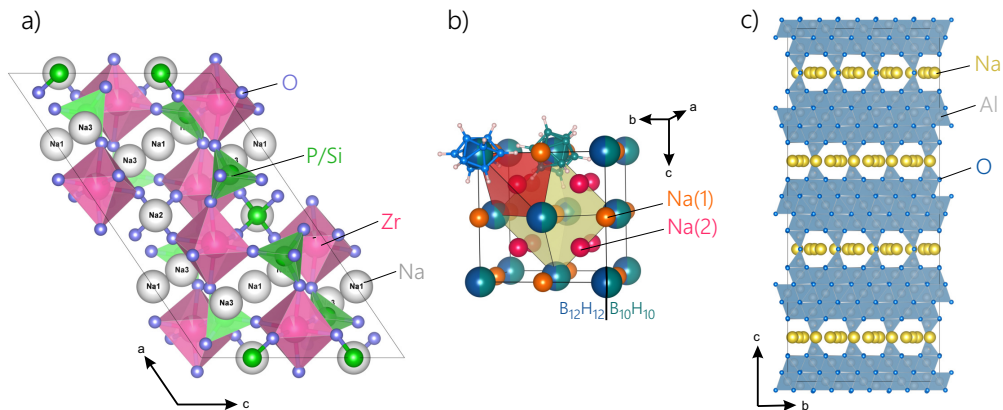


Abbildung 4.1: Kristallstrukturen von NASICON (a), Na-*closo*-Borat (b) und Na- β'' -Alumina (c).

Um die ^{23}Na -Ionendynamiken in den Materialien zu untersuchen wurden zwei Techniken angewandt; die zusammen den langreichweitigen und den kurzreichweitigen Transportprozess abdecken: Impedanz Spektroskopie und SLR-NMR-Experimente.

Da der ^{23}Na -Kern sehr starke Quadrupolwechselwirkungen mit sich bringt, ist der Kern nicht für alle NMR-Experimente gleichermaßen geeignet; lediglich Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Labor (bzw. rotierenden) Koordinatensystem und Linienformmessungen zählen zu den Experimenten die vertrauenswürdige Ergebnisse liefern. Allein aus diesen beiden NMR-Experimenten konnte viel an Information gewonnen werden; es konnten Sprungraten, Aktivierungsenergien der einzelnen Sprungprozesse und deren Korrelationszeiten, sowie Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Voraussetzung dafür war die korrekte Auswertung der Relaxationsraten T_1^{-1} , die logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen wurden (Arrhenius Darstellung). Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Sprungwahrscheinlichkeit* konnten kennengelernt werden: das klassische BPP-Modell für zufällige 3D-Sprungprozesse, das Modell nach Richards für defektreiche kristalline bzw. 2-dimensionale Systeme, sowie die Verteilungsfunktion nach Cole-Davidson für besonders ungeordnete, amorphe Festkörper. Die MAS-Technik eignet sich gut für die Aufnahme von ^{23}Na -Linienpektren, da Quadrupolwechselwirkungen 1. Ordnung ausgemittelt werden können und die Linienbreite erheblich verschmälert wird. Mittels geeigneter Software-Programme war es möglich, die Spektren zu simulieren, um die Kopplungskonstanten der quadrupolaren Wechselwirkungen zu berechnen.

Weiters konnten die NMR-Daten mit den Ergebnissen aus impedanzspektroskopischer Untersuchungen verglichen werden. Im Idealfall ist es mit der Impedanzspektroskopie möglich den langreichweitigen Transportprozess den jeweiligen Bereichen, wie z.B. Korn und Korngrenze, zuzuteilen. Es wurde mit verschiedenen Konzepten gearbeitet, um die mikroskopischen Transportprozesse der mobilen Ionen bestmöglich zu beschreiben; u.a. wurden die Daten im Rahmen der Modelle *jump relaxation model*, *migration concept* und *coupling model* diskutiert. Mittels *Jonscher Fit* [77–79], *Vorfaktorbestimmung* [78, 80, 81] nach Almond und West, sowie durch das *Summerfield Scaling* [82, 83] wurden die hier gezeigten Ergebnisse ausgewertet. Die Kombination von NMR-Experimenten und Impedanz Spektroskopie ermöglichte es, verschiedene ^{23}Na -Transportprozesse sehr genau zu betrachten.

NASICON stellt ein Modellsystem dar, dass für das Erlernen der ^{23}Na -Ionendynamik geeignet war. Es zeigt Gemeinsamkeiten mit dem altbekannten, kommerziell erhältlichen Na- β'' -Alumina, sowie mit dem „neuen“, zurzeit viel erforschten Na-*closo*-Borat. Gründe für die hohen Ionenleitfähigkeiten sind u.a.: NASICON und Na- β'' -Alumina sind sehr harte, gesinterte Keramiken mit wenig Korngrenzenwiderständen; NASICON und Na-*closo*-Borat Materialien teilen hingegen die Eigenschaft 3D-Ionenleiter zu sein, bei Na- β'' -Alumina handelt es sich um einen 2D-Ionenleiter.

Im 2D-Ionenleiter, haben die ^{23}Na -Ionen nur die Möglichkeit sich in der *ab*-Ebene zu bewegen. Es schränkt die Atome aber nicht ein, es schiebt sie viel mehr in dieser vorgegebe-

* – ist über die spektrale Dichte berechenbar.

nen Richtung weiter. Ohne zu „überlegen“ springen die Ionen in dem kanalstrukturiertem Material von Platz zu Platz. Das geordnete, schichtstrukturierte Gitter und die begrenzten Möglichkeiten, für die Na-Ionen sich darin zu bewegen, verringern die Aktivierungsbarriere der Sprünge. Die Niederdimensionalität erweist sich in diesem Fall als außerordentlich günstig für den schnellen Ionentransport.

Auch im 3D-Ionenleiter Na-*closo*-Borat wird die Aktivierungsenergie der Sprungprozesse herabgesetzt. Hier tritt genau der gegensätzliche Fall ein, um eine Potentialsenkung zu erreichen. Das Rotieren der großen Anionengruppen hat die größtmögliche Unordnung zur Folge. Na⁺ ist auf jedem Platz „frustriert“ und springt daher weiter zum nächsten Platz. Dieser ständige Platzwechsel führt zu hohem Ionentransport, und daher zu hoher Ionenleitfähigkeit.

Im NASICON Material erfolgt der Ionentransport durch sehr schnelle und lokale Sprungprozesse. Auch viele nicht-erfolgreiche Sprünge finden statt; diese sind aber ebenfalls sehr hilfreich, da sie kurzzeitig die Umgebung (Potentiallandschaft) ändern und somit Fluktuationen schaffen die wiederum andere Ionen zum Hüpfprozess "animieren". Experimentelle Ergebnisse zeigen eine Erhöhung der *bulk*-Leitfähigkeit in Sc-substituiertem Na₃Zr₂(SiO₄)₂PO₄. Wird Zr⁴⁺ durch Sc³⁺ substituiert, dann wird die Anzahl der (mobilen) Na Ionen erhöht, um eine Ladungsneutralität zu gewährleisten.

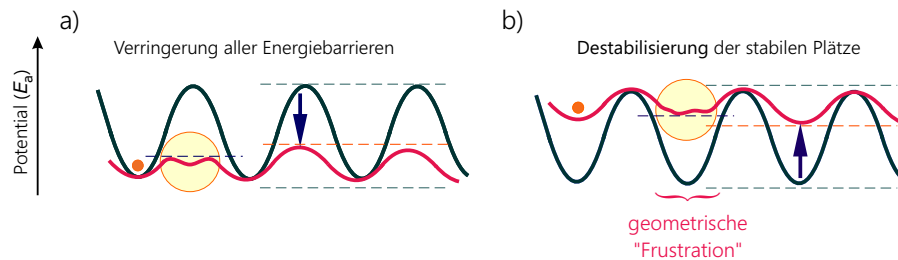


Abbildung 4.2: Potentialsenkung durch a) Verringerung aller Energiebarrieren (z.B. in Schichtstrukturierten Materialien) bzw. durch b) Destabilisierung der Plätze (z.B. geometrische Frustration durch rotierende Ionengruppen.)

Da es sich bei der Na-*closo*-Borat Publikation um keine Erstautorschaft handelt, sollen hier noch kurz weitere Daten bzw. Abbildungen gezeigt werden, die im Zuge der Materialuntersuchung entstanden, allerdings nicht in der Publikation dargestellt sind.

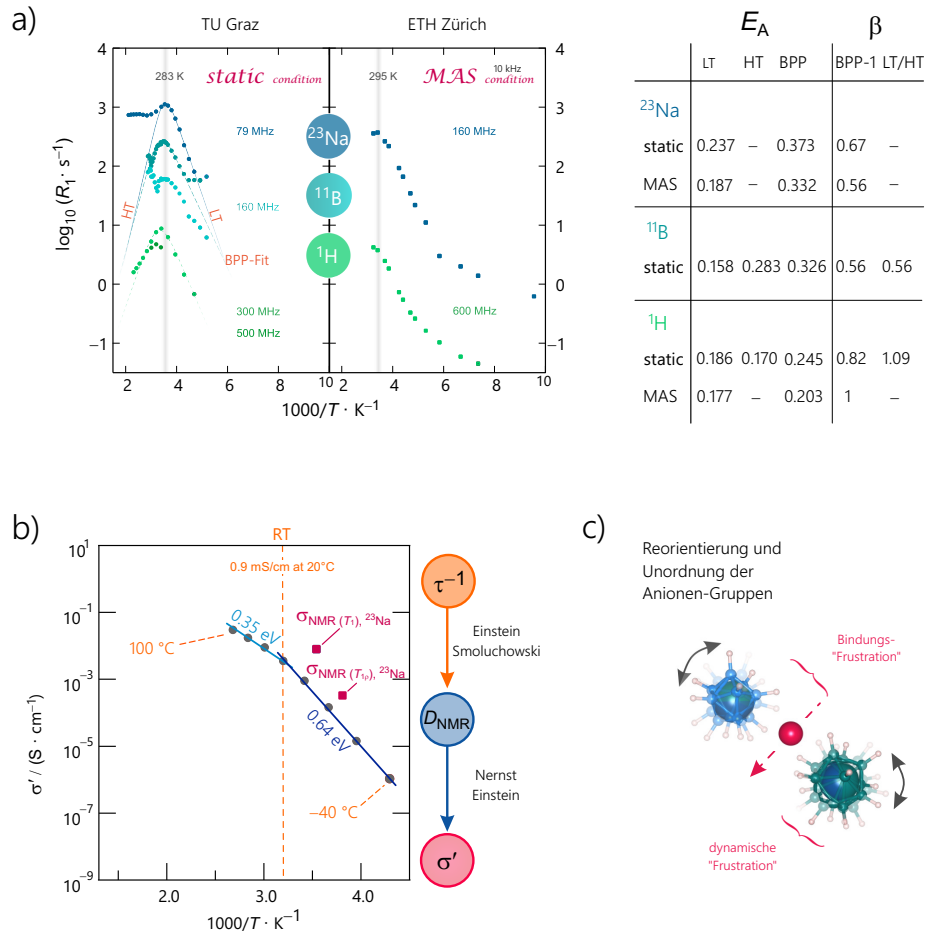


Abbildung 4.3: a) Arrhenius-Darstellung der statischen NMR-SLR-Raten aller untersuchten Kerne, verglichen mit den Ergebnissen unter MAS-Bedingungen der ETH Zürich. Von besonderem Interesse war die Auswertung der Aktivierungsenergien bzw. die Bestimmung der Korrelationskoeffizienten (β). Da die Rotation Einfluss auf die dipolaren Wechselwirkungen hat, ist es nicht verwunderlich, dass hier verglichen zu den Auswertungen der statischen Messungen andere Werte berechnet wurden. Dennoch kann ein Vergleich der Daten Auskunft über die Stärke der Ausmittlung, die durch die Rotationsbedingungen hervorgerufen wird, geben. b) zeigt eine Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeitsdaten, wobei auch die aus der NMR stammenden Sprungraten über den Diffusionskoeffizienten in Leitfähigkeitswerte umgewandelt wurden. c) schematische Darstellung des Anionen-Rotationsprozesses, wodurch das Na-Ion "weitergeschoben" wird.

4.1.1 Fast Na ion transport triggered by rapid ion exchange on local length scales

S. Lunghammer, D. Prutsch, S. Breuer, D. Rettenwander, I. Hanzu, Q. Ma, F. Tietz & H. M. R. Wilkening; *Scientific Reports*, DOI: 10.1038/s41598-018-30478-7 (2018) — open access.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN Fast Na ion transport triggered by rapid ion exchange on local length scales

Received: 16 January 2018
Accepted: 31 July 2018
Published online: 10 August 2018

S. Lunghammer¹, D. Prutsch¹, S. Breuer¹, D. Rettenwander¹, I. Hanzu^{1,2}, Q. Ma³, F. Tietz^{3,4} & H. M. R. Wilkening^{1,2}

The realization of green and economically friendly energy storage systems needs materials with outstanding properties. Future batteries based on Na as an abundant element take advantage of non-flammable ceramic electrolytes with very high conductivities. Na₂Zr₂(SiO₄)₂PO₄-type superionic conductors are expected to pave the way for inherently safe and sustainable all-solid-state batteries. So far, only little information has been extracted from spectroscopic measurements to clarify the origins of fast ionic hopping on the atomic length scale. Here we combined broadband conductivity spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation to study Na ion dynamics from the μm to the angstrom length scale. Spin-lattice relaxation NMR revealed a very fast Na ion exchange process in Na_{3.4}Sc_{0.4}Zr_{1.6}(SiO₄)₂PO₄ that is characterized by an unprecedentedly high self-diffusion coefficient of $9 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at -10°C . Thus, well below ambient temperature the Na ions have access to elementary diffusion processes with a mean residence time τ_{NMR} of only 2 ns. The underlying asymmetric diffusion-induced NMR rate peak and the corresponding conductivity isotherms measured in the MHz range reveal correlated ionic motion. Obviously, local but extremely rapid Na⁺ jumps, involving especially the transition sites in Sc-NZSP, trigger long-range ion transport and push ionic conductivity up to 2 mS/cm at room temperature.

In the search of safe and long-lasting energy storage systems all-solid-state batteries entered the spotlight of research¹. One of the major outstanding challenges is to develop stable electrolytes with extraordinarily high ion conductivities at ambient conditions². Since no flammable liquids are used in such batteries they are regarded as inherently safe and might easily withstand high operation temperatures³. In recent years, we witnessed the discovery of a couple of very fast and promising Li⁺ ion conductors^{4–10}. The market availability of Li might, however, narrow the widespread realization of large scale stationary applications. Sustainable batteries^{11,12} with Na⁺ as ionic charge carrier^{13–15} do not carry this risk as Na is abundantly available in the earth's crust. The cost-effective realization of environmentally benign ceramic batteries, however, will need solid electrolytes with a very high ion mobility to compete with the much faster dynamic processes in the liquid state^{16,17}.

Although moderate to very fast ion conducting Na compounds have so far been frequently presented^{15,16,18–21}, ion dynamics in non-sulfidic, *i.e.*, air-insensitive, Na⁺ electrolytes with extremely high ion conductivities exceeding 1 mS/cm at room temperature have, apart from the well-known Na-β'-alumina²², only very rarely been characterized in detail^{16,18,22}. Here we present an in-depth study to explore the roots of extremely rapid 3D ion dynamics in Na_{3.4}Sc_{0.4}Zr_{1.6}(SiO₄)₂PO₄ (Sc-NZSP), which was prepared via a wet-chemical route¹⁸. The parent compound Na₂Zr₂(SiO₄)₂PO₄ (NZSP), following the pioneering work of Hong and Goodenough^{23,24}, served as benchmark. It has been shown recently that substitution of Zr by Sc in NZSP leads to an increase of ionic conductivity²². For the reason of charge compensation, the replacement of parts of Zr ions with an equimolar amount of Sc ions increases the number density of (mobile) Na ions. Sc-NZSP indeed exhibited Na ion bulk conductivities σ' of 2 mS/cm at room temperature with activation energies ranging from 0.13 eV to 0.31 eV. Although in the Sc-free compound σ' was somewhat lower (1 mS/cm) the grain-boundaries in NZSP turned out to be much

¹Institute for Chemistry and Technology of Materials (NAWI Graz), and Christian Doppler Laboratory for Batteries, Stremayrgasse 9, Graz University of Technology, A-8010, Graz, Austria. ²ALISTORE-ERI European Research Institute, 33 Rue Saint Leu, F-80039, Amiens, France. ³Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), D-52425, Jülich, Germany. ⁴Helmholtz-Institute Münster, c/o Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425, Jülich, Germany. S. Lunghammer and D. Prutsch contributed equally to this work. Correspondence and requests for materials should be addressed to H.M.R.W. (email: wilkening@tugraz.at)

less blocking for the Na^+ ions. This feature ensured facile ion transport over distances in the μm range. Such long-range ion transport is above all the most important property for any battery application¹⁷.

It is beyond any doubt that reporting such high conductivities^{4–8,10,25–28}, especially for sodium-based batteries^{19–21,29,30} is of enormous importance. Understanding their roots, preferably with the help of theory^{31,32}, is also crucial and would enable us to safely control their dynamic properties. Yet, for many materials, however, there is still no complete picture available consistently describing the interrelation of the elementary steps of hopping with long-range ion transport. In many cases, it is not even clear which charge carrier and dynamic processes are responsible for the high conductivities reported. Such features cannot be probed by conductivity measurements alone. Instead, one should use complementary techniques that can observe dynamics over wide scales in time and length^{33–35}. In this study, we combined time-domain nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with broadband conductivity spectroscopy to quantify short-range as well as long-range Na^+ ion diffusivities. Using only NMR spin-lattice relaxometry working at atomic scale^{36,37} we managed to get a sneak peek at the very rapid exchange processes the Na ions are performing at temperatures very well below ambient. The data collected provide a first experimental rationale for the very high ionic conductivity observed in NZSP-type compounds.

Since our impedance measurements covered a dynamic range of more than ten decades they allowed us (i) to separate the bulk from grain boundary (g.b.) response at temperatures where batteries are usually operated and (ii) to directly compare electric relaxation with magnetic spin relaxation which was measured in the kHz and GHz range, respectively. Here, NMR relaxometry confirmed the extraordinarily high conductivity of $\text{Na}_{3-x}\text{Sc}_{0.4}\text{Zr}_{1-x}(\text{SiO}_2)_2\text{PO}_4$ and, furthermore, pointed to a distribution of activation energies including values as low as 0.13 eV and 0.16 eV. Hence, the ions are subjected not to a single but to various dynamic processes being stepwise activated with temperature or running in parallel. To our knowledge, this dynamic performance, although Na^+ ions are of course larger and therefore perhaps more sluggish than Li^+ ions, exceeds those of the best Li oxides currently discussed as ceramic electrolytes^{3,38}. Considering the electrochemical stability of NZSP-type materials³⁹ this behaviour clearly opens the field for the development of powerful Na ion solid-state batteries.

Results and Discussion

$\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ is reported to crystallize with monoclinic symmetry (space group $C2/c$, see the views along different crystallographic axes in Fig. 1a–c). In the monoclinic form of NZSP the Na^+ ions occupy three crystallographically inequivalent sites 4d, 4e, and 8f, which are partially occupied. The large fraction of vacant Na sites and the favourable connection of their polyhedra ensure rapid exchange of the Na^+ ions as discussed in literature^{32,40}. The preparation and characterisation of the samples studied here (NZSP and Sc-NZSP) has already been described elsewhere^{10,22}. The characterization also includes analyses by X-ray powder diffraction and differential scanning measurements.

Electrical conductivity: bulk vs. grain boundary responses. We used a sintered Sc-NZSP pellet (1.1 mm in thickness and 7 mm in diameter) equipped with sputtered ion-blocking electrodes of gold to ensure electrical contact for our conductivity and impedance measurements, see Fig. 1d–g. Conductivity isotherms showing the real part σ' of the complex conductivity as a function of frequency ν are displayed in Fig. 1f, see also Figs S1 and S2 for the complete temperature range covered. We used two impedance analysers to construct the isotherms, a Novocontrol Alpha analyser and an Agilent impedance bridge (see also the grey area in Fig. 1d) to reach the GHz range. If we consider the conductivities over a frequency range from the μHz to the GHz regime at least two main contributions were revealed; they are labelled (A) and (B) in Fig. 1f. While they appear as plateaus in the $\sigma'(\nu)$ plot, they manifest as two independent semicircles in the complex plane plots, *i.e.*, Nyquist illustrations, see Fig. 1e showing the responses recorded at -100°C with the apex frequencies ω_{max} indicated; plots with equally scaled axes are shown in Figs S1 and S2. As the capacity C of plateau (A), if simply estimated via $\omega_{\text{max}}RC=1$, is in the nF range, we attribute the semicircle in the low frequency range to the g.b. response. The spike seen at very low frequencies is attributed to ionic polarisation effects in front of the Na^+ ion blocking electrodes. Plateau (B) is assigned to the bulk response as the corresponding capacity C_{bulk} is clearly in the pF range; such capacities are diagnostic for electrical relaxation processes taking place in the grain.

Most importantly, at room temperature the bulk semicircle (see Fig. 1g), which was recorded in the GHz regime, corresponds to a specific conductivity in the mS range. At 20°C the intercept of the $-Z''(Z')$ curve with the real axis yields a conductivity of 8.3 mS (ca. $120\ \Omega$) which results in a specific conductivity of 2.4 mS/cm. The g.b. response yields values which are two orders of magnitude lower (see also the difference of the plateaus $\sigma'_{\text{bulk}}(\nu)$ and $\sigma'_{\text{g.b.}}(\nu)$ in Fig. 1f). The two processes can also be clearly seen if the imaginary part Z'' of the complex impedance and that of the complex modulus (M'') are analysed. The corresponding curves $-Z''(\nu)$ and $M''(\nu)$ are shown in Fig. 1d and reveal two peaks that differ in amplitude according to the capacities associated with the two processes they represent. Here we have $C_{\text{g.b.}}/C_{\text{bulk}} \approx 100$ leading to the same ratio in peak amplitudes $M''_{\text{max/bulk}}/M''_{\text{max/g.b.}}$. Since $M''_{\text{(max)}} \propto 1/C$, bulk responses are more prominent in the modulus representation, as expected. Almost the same ratio is probed for the real part of the complex permittivity; values in the order of 10^3 or 10^4 are typically seen for g.b. contributions.

Measurements up to the GHz are indispensable to make the bulk response fully visible at temperatures above ambient, see the data points in the GHz range in Fig. 1d,f. The Nyquist curves in Fig. 1g show solely impedances measured at frequencies larger than $10^6\ \text{Hz}$. The curves in the complex plane plots reveal that several semicircles contribute to the overall bulk conductivity; this observation is especially indicated for the Nyquist curves recorded at 20°C and 40°C . The substructure of the curves of Sc-NZSP clearly points to multiple, simultaneously occurring electrical relaxation processes with very similar impedances.

Ionic vs. electronic conductivity. By reading off the conductivities of the plateaus in Fig. 1f, as indicated by the horizontally drawn arrow, we constructed an Arrhenius plot to analyse the temperature dependence of the two

www.nature.com/scientificreports/

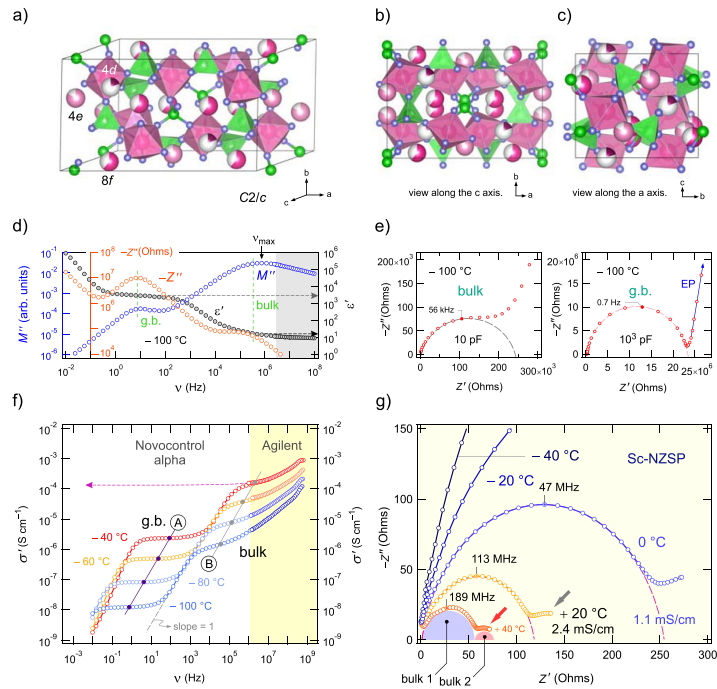


Figure 1. Crystal structure and conductivity. (a–c) Crystal structure of monoclinic $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$. (d) Frequency dependence of the imaginary part of the complex impedance ($-Z''$) and the complex modulus (M'') of Sc-NZSP (-100°C). For comparison, the variation of the real part ϵ' of the complex permittivity is also shown. $-Z''$ and M'' each reveal two maxima which correspond to the grain boundary (g.b., $\epsilon' = 3 \times 10^3$) and bulk response, respectively; the latter is seen in the high-frequency region, ϵ' ranges from 10 to 20. (e) Complex plane plots of the impedance data (-100°C). The depressed semicircle at high frequencies (left) represents the (overall) bulk response ($C_{\text{bulk}} = 10 \text{ pF}$). The g.b. contribution is characterized by $C_{\text{g.b.}} = 10^3 \text{ pF}$ and a Debye-like non-depressed semicircle with its centre almost on the Z' axis (Fig. S1); piling up of the ions near the blocking electrode, i.e., electrode polarization (EP), is seen as a spike at the lowest frequencies. (f) Conductivity isotherms of Sc-NZSP. The frequency independent regions (A) and (B) represent either the g.b. or the bulk response. The direct current g.b. response directly merges into a linear conductivity-frequency regime, $\sigma \propto \nu$ (slope = 1). The arrow points to σ' in order of 10^{-4} S/cm at -40°C . (g) Nyquist plots recorded at frequencies greater than 10^5 Hz . At elevated temperatures the bulk response seems to be composed of at least two semicircles (bulk 1, bulk 2).

main electrical responses (see Fig. 2) Potentiostatic polarisation measurements, carried out prior to this analysis, ensured that the overall conductivity analysed is solely determined by ionic charge carriers. For this purpose, we used a symmetric Sc-NZSP pellet outfitted with ion blocking Au electrodes, applied a potential of 0.2 V and followed the current I over time t (Fig. 2a). After approximately 5 h a stationary state ($I_{t \rightarrow \infty} = 63(5) \text{ pA}$) is reached in which the concentration gradients are fully developed and the only net charge transport across the material is due to electrons for which the Au contacts do not act as blockade. The final current of 63 pA (Fig. 2a) corresponds to an electronic conductivity of $\sigma_{\text{ion,d.c.}} = 7.2(6) \times 10^{-8} \text{ mS/cm}$. This value is lower by 7 to 8 orders of magnitude compared to the total conductivity σ' measured in the direct current (d.c.) limit $\nu \rightarrow 0$, i.e., for plateau (B), see Fig. 1f. Thus, Sc-NZSP must be regarded as a pure ionic conductor with the Na ion transference number t_{ion} close to 1.

Activation energies and solid-state diffusion coefficients. The total conductivities plotted in Fig. 2b reveal that the overall electric transport in Sc-NZSP is determined by activation energies ranging from 0.29 eV to 0.31 eV (-100°C to 130°C). The Arrhenius line of the bulk process shows slight deviations from a perfectly linear behaviour. Such a deviation is even more pronounced for the g.b. response for which we identified several regions with activation energies ranging from 0.32 eV to values as high as 0.47 eV . While for temperatures

www.nature.com/scientificreports/

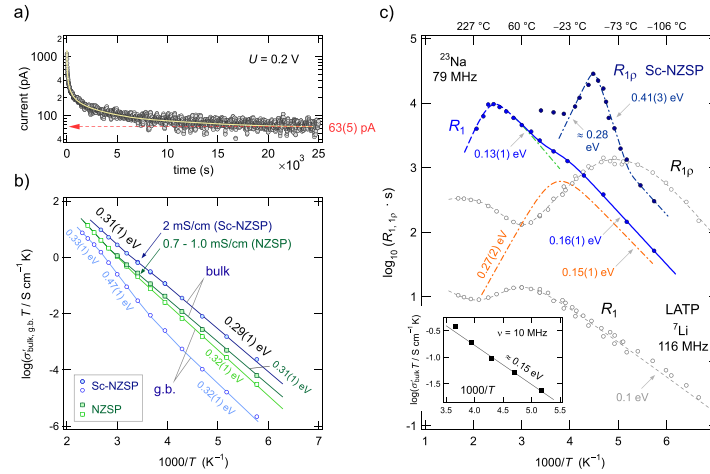


Figure 2. Electronic conductivity and temperature dependence of σ' of Sc-NZSP. ^{23}Na NMR spin-lattice relaxation. (a) Constant voltage (direct current) polarization curve of a sintered Sc-NZSP pellet. The high ionic conductivity translates into a rapid decay of the current at the beginning of the experiment. After a time lapse of sufficient length, the current approaches a value that is solely due to the transport of electrons. (b) Temperature dependence of the bulk and g.b. conductivity of Sc-NZSP ($\sigma'_{\text{bulk}}(298\text{ K}) = 2.0\text{ mS cm}^{-1}$). The results for NZSP free of Sc are also shown ($\sigma'_{\text{bulk}}(298\text{ K}) = 1.0\text{ mS cm}^{-1}$; $\sigma'_{\text{g.b.}}(298\text{ K}) = 0.7\text{ mS cm}^{-1}$). Filled symbols refer to bulk values, open ones represent the g.b. response. Crosses show conductivities taken from ref.⁵¹. (c) ^{23}Na spin-lattice relaxation rates (R_1, R_{1p}) of Sc-NZSP recorded in both the laboratory frame of reference (79 MHz, R_1) and the rotating-frame of reference (20 kHz, R_{1p}). The sharp diffusion-induced peak of the latter and the shoulder of the $R_1(1/T)$ curve indicate extremely rapid Na ion diffusivity with rates in the order of $\omega_0/2\pi \approx 5 \times 10^8\text{ s}^{-1}$ at T as low as 260 K. Error bars of the data points are smaller than the size of the symbols used. The solid line shows a fit with two BPP-terms to approximate the R_1 rates; the dashed-dotted line highlights the asymmetric low- T peak with the activation energies 0.15 eV and 0.27 eV, respectively. The dashed-dotted line drawn through the R_{1p} data points is to guide the eye. Unfilled symbols represent, for comparison, results from analogous measurements on a Li-analogue compound, $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), see ref.⁵⁹.

lower than -20°C bulk and g.b. conductivities differ by two orders of magnitude, above -20°C $\sigma'_{\text{g.b.}}$ increased stronger than expected and was thermally activated with 0.47 eV. At temperatures higher than 120°C the difference between σ'_{bulk} and $\sigma'_{\text{g.b.}}$ turned out to be less than 1 order of magnitude. A ratio $\sigma'_{\text{bulk}}/\sigma'_{\text{g.b.}}$ close to 1 is, however, observed for NZSP. At 20°C the bulk conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ is 1.0 mS/cm , for $\sigma'_{\text{g.b.}}$ we found 0.7 mS/cm (Fig. 2b, see also Fig. S2 for the corresponding Nyquist plots). A conductivity of 2.0 mS/cm for Sc-NZSP results in a room-temperature solid-state diffusion coefficient D of $2 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ if we use the Nernst-Einstein equation to estimate D via $D = \sigma'_{\text{bulk}} k_B T / (Nq^2)$ where k_B denotes Boltzmann's constant, T the absolute temperature in K, and q the elementary charge of the Na ions. N refers to the number density of charge carriers. Values for D in the order of $10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$ are comparable with the diffusion coefficients of the best ceramic Li ion conductors known today.

^{23}Na NMR spin-lattice relaxation: Na^+ motions on the angstrom scale. To check whether the high Na^+ ion mobility seen in electrical measurements for Sc-NZSP is also reflected in NMR relaxation, we carried out variable-temperature ^{23}Na spin-lattice relaxation (SLR) measurements in both the laboratory (R_1) and rotating frame of reference (R_{1p}), see Fig. 2c. The corresponding magnetization transients are shown in Fig. S3. While the first are sensitive to diffusive spin fluctuations in the MHz to GHz range, the spin-lock technique allows for the detection of slower motions in the kHz range. As we used a ^{23}Na NMR Larmor frequency of $\omega_0/(2\pi) = 79\text{ MHz}$ to record the ^{23}Na SLR rates, we expect the diffusion-induced rate R_1 to pass through a maximum at temperatures near or slightly above 20°C . The jump rate $1/\tau_{\text{NMR}}$ at such a maximum is directly determined by the relation $\omega_0 \tau_{\text{NMR}} \approx 1$ yielding $D_{\text{NMR}} = a^2/(6\tau) = 9 \times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$; for $1/\tau_{\text{NMR}}$ we obtain $5 \times 10^8\text{ s}^{-1}$. This estimation uses the Einstein-Smoluchowski equation for uncorrelated 3D diffusion and an average jump distance of 3.3 \AA for the various possible exchange processes between the Na sites. In fact, we observe a complex relaxation behaviour with two R_1 rate peaks as shown in Fig. 2c. One of these peaks appears as a shoulder of the main one. It is located at approximately -10°C if we parameterize the overall relaxation response with a sum of two spectral density

functions (for 3D diffusion) according to a modified version of the model of Bloembergen, Purcell and Pound^{41,42}; see Supporting Information and Table S1. Interestingly, the low- T peak indicates even faster Na ion exchange processes than seen by conductivity spectroscopy. The question of whether it is triggered by a possible phase transformation occurring below room temperature and slightly changing the Na⁺ distribution in Sc-NZSP needs to be checked in further studies.

Conductivity measurements are sensitive to successful Na ion displacements in the so-called d.c. limit characterized by the respective σ'_{bulk} plateau (Fig. 1f); here the corresponding activation energy is given by $E_{\text{a,d.c.}} = 0.29(1)$ eV. The very low activation energy $E_{\text{a,NMR}}$ of 0.15 eV (see also ref.⁴³ for comparison) extracted from the diffusion-induced NMR rate peak $R_1(1/T)$ seen at lower T (Fig. 2c) indicates that ²³Na NMR SLR senses the elementary diffusion processes to which local, correlated motions do also contribute. In general, the low- T flank of a given NMR rate peak is influenced by correlation effects such as Coulomb interactions and structural disorder. The latter is present also in the form of stress the jumping ions experience while moving in a heterogeneous, irregularly shaped potential landscape³⁸. This landscape contains stable as well as transitions states with shorter residence times for the Na⁺ ions. We anticipate that forward-backward jumps involving interjacent bottleneck sites^{23,40,44} result in highly correlated jump processes that manifests as dispersive regions in the conductivity isotherms. These dispersive regions are seen in Fig. 1f in the high frequency region (>1 MHz) of the bulk isotherms. The activation energy of the high- T flank of the $R_1(1/T)$ peak should be comparable to $E_{\text{a,d.c.}}$.

NMR and conductivity spectroscopy: a comparison. To compare activation energies from conductivity measurements directly with those from NMR relaxometry we need to analyse alternating current (a.c.) conductivities not in the limit $\nu \rightarrow 0$ but in the MHz regime, *i.e.*, on the same time scale where NMR operates. We therefore determined $\sigma'_{\text{bulk}}(\nu)$ at $\nu = 10$ MHz. At this frequency, the dispersive parts are seen fully in the temperature range from -100 °C to -50 °C, which coincides with that of the low- T flank of the first $R_1(1/T)$ peak. A plot of $\log(\sigma'_{\text{a.c.,bulk}}(10 \text{ MHz})T)$ vs. $1/T$ (see the inset of Fig. 2c) revealed an activation energy $E_{\text{a,a.c.}}$ of 0.147(5) eV which is close to that seen by ²³Na NMR SLR in the same temperature range, $E_{\text{a,a.c.}} = E_{\text{a,NMR}}$. The ratio $E_{\text{a,d.c.}}/E_{\text{a,a.c.}} = 1/\beta_n$ turns out to be approximately 1.97. On the other hand, $\beta_n = 1/1.97 \approx 0.5$ is related to the Jonscher power law exponent⁴⁵ describing the dispersive regime of $\sigma'_{\text{bulk}}(\nu)$ via the relation $\beta_n = 1 - n$, see ref.⁴⁶. If NMR and a.c. conductivity spectroscopy are governed by very similar motional correlation functions in the temperature range given above, $n \approx 0.5$ should be found. In general, β_n can be used as a measure to describe the deviation from ideal Debye relaxation that relies on a pure exponential decay function. In the present case, parameterizing the corresponding a.c. isotherms with $\sigma'_{\text{bulk}} \propto \nu^n$ indeed yields $n = 0.54$ indicating similarly shaped correlation functions. This similarity does not contradict the finding that D_{NMR} is larger than D from conductivity measurements. A relatively small correlation factor f' (≤ 0.1) linking the two coefficients via $D = f' \cdot D_{\text{NMR}}$, see^{47,48} would explain the difference pointing to highly correlated motions in Sc-NZSP. f' is given by the Haven ratio H_v and f . The two factors connect the tracer diffusion coefficient with either the Nernst-Einstein coefficient D or the self-diffusion coefficient D_{NMR} , see⁴⁸. Most likely, here D_{NMR} is indeed influenced by a huge number of unsuccessful, localized jump processes which are not contained in D that is sensitive to successful ionic displacements only. These localized motions may, however, stimulate long-range ion transport leading to ionic conductivities exceeding that of the Sc-free parent compound with a lower number density of Na⁺ ions.

An activation energy comparable to $E_{\text{a,d.c.}} = 0.29$ eV is seen in NMR relaxation spectroscopy only if the high- T flank of the diffusion-induced peak $R_1(1/T)$ can be reached³³. In our case the high- T flank of the spin-lock $R_{1\rho}(1/T)$ peak recorded at a locking frequency $\omega_l/2\pi = 20$ kHz points to such a value, see Fig. 2c. However, the peak itself shows anomalous behaviour as the low- T side is characterized by a larger activation energy (0.41 eV) than that on the high- T flank. While such features might be ascribed to low-dimensional diffusion pathways, here the anomaly is supposedly caused by various superimposing jump processes. A point worth mentioning is that the conductivity spectroscopy in the d.c. limit yields an average activation energy of successful net charge transport over a long length scale. The corresponding activation energies extractable from NMR, particularly those in the low- T region of the $R_{1\rho}(1/T)$ peaks, specify distinct motional processes with activation energies $E_{\text{a,low-}T}$ being smaller or even higher than $E_{\text{a,d.c.}}$. The modified BPP fits shown in Fig. 2c for the $R_1(1/T)$ behaviour consistently yield a high- T activation energy $E_{\text{a,high-}T}$ of 0.27 eV being very similar to $E_{\text{a,d.c.}}$, see Table S1 for the NMR results. The resulting asymmetry of the peak (see Supporting Information) has frequently been assigned to correlated motion governed by a distribution of (non-)exponential motional correlation functions. The two activation energies of the peak ($E_{\text{a,low-}T} = 0.15$ eV and $E_{\text{a,high-}T} = 0.27$ eV) are linked to each other via $E_{\text{a,low-}T} = (\alpha_{\text{NMR}} - 1)E_{\text{a,high-}T}$ yielding $\alpha_{\text{NMR}} = 1.55$. $\alpha_{\text{NMR}} = 2$ would correspond to a quadratic frequency dependence, $R_1 \propto \omega_l^2$, on the low- T side and would indicate uncorrelated, isotropic motion. Furthermore, $E_{\text{a,high-}T}$ (and $E_{\text{a,d.c.}}$) is in line with the activation energy if we analyse the characteristic electric relaxation frequencies $\omega_{\text{max}} = \nu_{\text{max}} \times 2\pi$ (see Fig. 1d) of the Modulus curves in the MHz to GHz regime. $1/\tau_{\text{NMR}} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ agrees perfectly with $\omega_{\text{max}}(1/T)$ read off from the M'' peaks, see Fig. S4. Hence, modulus spectroscopy and NMR probe the same time scale and sense the same Na⁺ motional correlation function and thus the same ionic exchange process.

For comparison, in Fig. 2c also ⁷Li NMR rates of Nasicon-type $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) are shown⁴⁹. LATP crystallizes with rhombohedral structure and belongs to one of the fastest Li-containing phosphates⁵⁰. Although the peak positions of the Na compound studied here are shifted toward somewhat higher temperatures, Sc-NZSP can compete with the high Li⁺ diffusivity in LATP. As for Sc-NZSP the ⁷Li NMR relaxation response of LATP was analysed with a superposition of at least two diffusion-induced relaxation rate peaks⁴⁹. Since the quadrupolar interactions experienced by ⁷Li spins are much lower than those in the case of ²³Na, the ²³Na rates are shifted toward larger rates. Stretching factors of the underlying ²³Na R_1 magnetization transients, see Fig. S3, point to (localized) diffusion-induced quadrupolar field fluctuations that cause the recovery of the longitudinal magnetization for Sc-NZSP.

Conclusions

In summary, Na ion dynamics in sol-gel prepared $\text{Na}_{3-x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{1.6}(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ turned out to be extremely rapid at temperatures around ambient. ^{23}Na NMR spin-lattice relaxation is governed by complex Na^+ dynamics as the relaxation rates reveal several diffusion-induced peaks. While short-range Na motion has to be characterized by activation energies ranging from 0.13 to 0.15 eV, long-range ion transport, on the other hand, follows Arrhenius behaviour with 0.29 to 0.31 eV. Facile Na ion exchange results in room-temperature ion conductivities of 2.0 mS/cm for $\text{Na}_{3-x}\text{Sc}_x\text{Zr}_{1.6}(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ and 1.0 mS/cm for the parent compound $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$, respectively. Such high bulk conductivities correspond to solid-state diffusion coefficients in the order of $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Indeed, for Sc-NZSP ^{23}Na spin-lattice relaxation NMR points to a self-diffusion coefficient of $9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at 21 °C. Evidently, extremely rapid ion jump processes between regular and intermediate positions contribute to this high value. Such rapid movements obviously trigger the successful jump processes among the different crystallographic sites in the 3D framework of the phosphosilicate and facilitate net charge transport over macroscopic distances in Sc-NZSP.

Methods and Experimental Design

Conductivity analysis. Sintered pellets with sputtered or evaporated Au electrodes were used to measure complex conductivities at various temperatures and from 0.1 Hz up to the GHz range with a Novocontrol Concept 80 setup. The setup consists of a broadband analyser (Alpha-AN, Novocontrol), which is connected to a BDS 1200 cell in combination with an active ZGS cell interface (Novocontrol) allowing 2-electrode dielectric measurements. The temperature is automatically controlled by means of a QUATRO cryo-system (Novocontrol) making use of a heating element which builds up a specified pressure in a liquid nitrogen Dewar vessel to create a highly constant N_2 gas flow. After being heated by a gas jet, the evaporated N_2 flows directly through the sample cell that is mounted in a cryostat. With this setup, temperatures can be set with an accuracy of ± 0.01 °C. To reach up to 3 GHz we used an Agilent E4991 A high-frequency analyser connected to a high frequency cell designed by Novocontrol.

Polarisation measurements. For the d.c. polarisation measurement a sintered pellet (0.89 mm thick, 7 mm in diameter) was metallised with Au on both sides by evaporation. The pellet was then mounted in an air-tight 2-electrode Swagelok-type cell and connected to the Parstat MC potentiostat equipped with a low-current option. All the preparation steps, including the metallisation, were carried out in Ar or N_2 filled gloveboxes filled with an oxygen and water content of less than 1 ppm. The polarisation experiments were performed in a Faraday cage at 23(1) °C.

^{23}Na NMR measurements. All static ^{23}Na NMR measurements were carried out using a Bruker Avance III spectrometer equipped with a shimmed cryo-magnet with a nominal magnetic field B_0 of approximately 7.04 T. This field strength corresponds to a ^{23}Na resonance frequency of $\omega_0/2\pi = 79.35 \text{ MHz}$. For the NMR measurements, we used sintered pellets which were fire-sealed under vacuum in quartz glass ampoules to permanently protect them from moisture and/or air. We used a Bruker broadband probe (80 mm in diameter) designed for static variable-temperature measurements. The temperature in the sample chamber made of Teflon[®] was adjusted with a stream of freshly evaporated nitrogen gas. The heating coil was controlled by a Eurotherm unit connected to copper-constantan type T thermocouple placed in the immediate vicinity of the sample. To study Na ion dynamics, ^{23}Na NMR spin-lattice relaxation experiments in both in the laboratory and in the rotating frame were carried out with pulse sequences using suitable phase cycling to suppress unwanted coherences. R_1 rates were recorded with the saturation recovery pulse sequence consisting of a train of 90° pulses to destroy any longitudinal magnetization M . The subsequent recovery of M was recorded after variable delay times t_d with a 90° reading pulse. The $\pi/2$ pulse lengths ranged from 2 to 4 μs at 200 W, depending on temperature. Up to 64 scans were accumulated to obtain $M(t_d)$ for each waiting time. The area under the free induction decays was used as a measure for $M(t_d)$. The magnetization transients $M(t_d)$ were analysed with stretched exponential functions to extract the rates R_1 ; stretching exponents varied from 0.8 to 1. The spin-lock measurements were recorded with a locking frequency of 20 kHz. At the beginning of the pulse sequence a 90° pulse prepares the spin system. Immediately after this, the locking pulse with variable duration t_{lock} (46 μs to 46 ms) was used to observe transversal relaxation of the flipped magnetization M_y . The decay of M_y in the $(xy)_y$ -plane of the rotating frame of reference is detected with a 90° reading pulse. The number of scans for each data point of the magnetization curve was 64. A recycle delay of at least $5 \times 1/R_1$ ensured full longitudinal relaxation. $M_y(t_{\text{lock}})$ could be fitted with stretched exponentials; the stretching factors ranged from 0.8 to 0.4 depending on temperature.

References

1. Janek, J. & Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **1**, 16141 (2016).
2. Bachman, J. C. *et al.* Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* **116**, 140–162 (2016).
3. Hueso, K. B., Armand, M. & Rojo, T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy Environ. Sci.* **6**, 734–749 (2013).
4. Murugan, R., Thangadurai, V. & Weppner, W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778–7781 (2007).
5. Deiseroth, H. J. *et al.* $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 755–758 (2008).
6. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
7. Kato, Y. *et al.* High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **1** (2016).
8. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 627–631 (2014).

www.nature.com/scientificreports/

9. Bron, P., Dehnen, S. & Roling, B. $\text{Li}_{10}\text{Si}_6\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_{12}$ —A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor. *J. Power Sources* **329**, 530–535 (2016).
10. Kuhn, A. *et al.* A new ultrafast superionic Li-conductor: ion dynamics in $\text{Li}_7\text{Si}_2\text{P}_2\text{S}_{11}$ and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14669–14674 (2014).
11. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.* **7**, 19–29 (2015).
12. Dunn, B., Kamath, H. & Tarascon, J. M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* **334**, 928–935 (2011).
13. Pan, H. L., Hu, Y. S. & Chen, L. Q. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2338–2360 (2013).
14. Hartmann, P. *et al.* A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO_2) battery. *Nat. Mater.* **12**, 228–232 (2013).
15. Chu, I. H. *et al.* Room-temperature all-solid-state rechargeable sodium-ion batteries with a Cl-doped Na_3PS_4 superionic conductor. *Sci. Rep.* **6** (2016).
16. Song, S. F., Duong, H. M., Korsunsky, A. M., Hu, N. & Lu, L. A Na^+ superionic conductor for room-temperature sodium batteries. *Sci. Rep.* **6** (2016).
17. Goodenough, J. B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1053–1061 (2013).
18. Naqash, S., Ma, Q. L., Tietz, F. & Guillon, O. $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid state reaction. *Solid State Ion.* **302**, 83–91 (2017).
19. Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A. & Tatsumisago, M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat. Commun.* **3** (2012).
20. Zhang, L. *et al.* Na_3PSe_4 : A novel chalcogenide solid electrolyte with high ionic conductivity. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501294 (2015).
21. Yu, C., Ganapathy, S., de Klerk, N. J. J., van Eck, E. R. H. & Wagemaker, M. Na-ion dynamics in tetragonal and cubic Na_3PS_4 , a Na-ion conductor for solid state Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 15095–15105 (2016).
22. Ma, Q. L. *et al.* Scandium-Substituted $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ Prepared by a Solution Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors. *Chem. Mater.* **28**, 4821–4828 (2016).
23. Goodenough, J. B., Hong, H. Y. P. & Kafalas, J. A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220 (1976).
24. Hong, H. Y. P. Crystal-structures and crystal-chemistry in system $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.* **11**, 173–182 (1976).
25. Kuhn, A., Duppel, V. & Lotsch, B. V. Tetragonal $\text{Li}_6\text{GeP}_3\text{S}_{11}$ and Li_3GePS_4 —exploring the Li ion dynamics in LGPS Li electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3548–3552 (2013).
26. Epp, V. & Wilkening, M. Fast Li diffusion in crystalline LiBH_4 due to reduced dimensionality: frequency-dependent NMR spectroscopy. *Phys. Rev. B* **82**, 020301 (2010).
27. Wohlmuth, D., Epp, V. & Wilkening, M. Fast Li ion dynamics in the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_{11}$ as probed by ^6Li NMR spin-lattice relaxation. *Chem Phys Chem* **16**, 2582–2593 (2015).
28. Epp, V., Gün, O., Deiseroth, H. J. & Wilkening, M. Highly mobile ions: low-temperature NMR directly probes extremely fast Li^+ hopping in argyrodite-type $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2118–2123 (2013).
29. Richards, W. D. *et al.* Design and synthesis of the superionic conductor $\text{Na}_6\text{SnP}_2\text{S}_{12}$. *Nat. Commun.* **7**, 1026–1031 (2016).
30. de Klerk, N. J. J. & Wagemaker, M. Diffusion mechanism of the sodium-ion solid electrolyte Na_3PS_4 and potential improvements of halogen doping. *Chem. Mater.* **28**, 3122–3130 (2016).
31. Wang, Y. *et al.* Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.* **14**, 1026–1031 (2015).
32. He, X. F., Zhu, Y. Z. & Mo, Y. F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.* **8**, 15893 (2017).
33. Wilkening, M. & Heitjans, P. From micro to macro: access to long-range Li^+ diffusion parameters in solids via microscopic ^6Li spin-alignment echo NMR spectroscopy. *ChemPhysChem* **13**, 53–65 (2012).
34. Preißhuber-Pfögl, F., Botke, P., Pregartner, V., Bitschnau, B. & Wilkening, M. Correlated fluorine diffusion and ionic conduction in the nanocrystalline F^- solid electrolyte $\text{Ba}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}^{19}\text{F}$ $T_{1\rho}$ NMR relaxation vs. conductivity measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9380–9390 (2014).
35. Wilkening, M., Kächler, W. & Heitjans, P. From ultraslow to fast lithium diffusion in the 2D ion conductor $\text{Li}_6\text{Ti}_2\text{S}_7$, probed directly by stimulated-echo NMR and nuclear magnetic relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006).
36. Dunst, A., Epp, V., Hanzu, L., Freunberger, S. A. & Wilkening, M. Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 —the discharge product in lithium-air batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2739–2752 (2014).
37. Schmidt, W. *et al.* Small change—great effect: steep increase of Li ion dynamics in $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ at the early stages of chemical Li insertion. *Chem. Mater.* **27**, 1740–1750 (2015).
38. Uitz, M., Epp, V., Botke, P. & Wilkening, M. Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries. *J. Electroceram.* **38**, 142–156 (2017).
39. Zhou, W. D., Li, Y. T., Xin, S. & Goodenough, J. B. Rechargeable sodium all-solid-state battery. *ACS Cent. Sci.* **3**, 52–57 (2017).
40. Park, H., Jung, K., Nezafati, M., Kim, C. S. & Kang, B. Sodium ion diffusion in NASICON ($\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12}$) solid electrolytes: effects of excess sodium. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 27814–27824 (2016).
41. Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948).
42. Bloembergen, N., Purcell, E. M. & Pound, R. V. Nuclear magnetic relaxation. *Nature* **160**, 475–476 (1947).
43. Kaus, M. *et al.* Fast Na^+ -ion conduction in NASICON-type $\text{Na}_2\text{Sc}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ observed by ^{23}Na NMR relaxometry. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1449–1454 (2017).
44. Kohler, H. & Schulz, H. Nasicon solid electrolytes - the Na^+ -diffusion path and its relation to the structure. *Mater. Res. Bull.* **20**, 1461–1471 (1985).
45. Jonscher, A. K. Universal dielectric response. *Nature* **267**, 673–679 (1977).
46. Ruprecht, B., Billetter, H., Ruscowitz, U. & Wilkening, M. Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 —on the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 245901 (2010).
47. Kuhn, A. *et al.* NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **42**, 2–8 (2012).
48. Kuhn, A. *et al.* Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced ^7Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. *Phys. Rev. B* **83**, 094302 (2011).
49. Epp, V., Ma, Q. L., Hammer, E. M., Tietz, F. & Wilkening, M. Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline $\text{Li}_{12}\text{Al}_6\text{Ti}_{12}(\text{PO}_4)_{13}$ as seen using NMR relaxometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32115–32121 (2015).
50. Breuer, S. *et al.* Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid electrolyte $\text{Li}_{13}\text{Al}_6\text{Ti}_{12}(\text{PO}_4)_{13}$. *J. Mater. Chem. A* **3**, 21343–21350 (2015).

Acknowledgements

We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions. Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Research Unit 1277, grant no. WI3600/2–2 and 4–1) as also from the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development (CD-Laboratory of Lithium Batteries: Ageing Effects, Technology and New Materials) is greatly appreciated. We also thank the FFG for financial support (project: safe battery).

www.nature.com/scientificreports/

Author Contributions


All authors conceived and supervised the project and also contributed to the interpretation of the data.

Additional Information

Supplementary information accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30478-7>.

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

 **Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2018

Supporting Information

Fast Na ion transport triggered by rapid ion exchange on local length scales

S. Lunghammer,¹ D. Prutsch,¹ S. Breuer,¹ D. Rettenwander, I. Hanzu,^{1,2} Q. Ma,³ F. Tietz,^{3,4} and H. M. R. Wilkening^{1,2,*}

¹ Institute for Chemistry and Technology of Materials (NAWI Graz), and Christian Doppler Laboratory for Batteries, Stremayrgasse 9, Graz University of Technology, A-8010 Graz (Austria).

² ALISTORE-ERI European Research Institute, 33 Rue Saint Leu, F-80039 Amiens (France).

³ Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), D-52425 Jülich (Germany)

⁴ Helmholtz-Institute Münster, c/o Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich (Germany).

1) Conductivity isotherms (−100 ... 180 °C) and Nyquist plots

Figure S1 shows the conductivity isotherms of Sc-NSZP highlighting the bulk and g.b. regimes (see (a)). Above 20 °C the response, if frequencies below 10^7 Hz are regarded, is only dominated by the g.b. contribution. In (b) Nyquist plots with equally scaled axis are shown. Whereas the bulk response reveals a depressed semicircle, for g.b. an almost ideal Debye relaxation is seen. In Figure S2 (a) the corresponding conductivity isotherms of Sc-free NSZP are shown. g.b. and bulk response are of the same order of magnitude. The Nyquist plots in Figure S2 (b) reveal two well distinguishable semicircles. See *Chem. Phys. Lett.* **701** (2018) 147 for details.

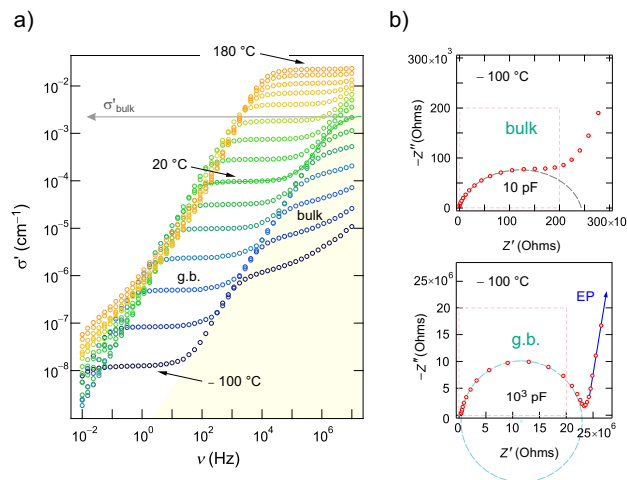


Fig. S1: a) Conductivity spectra of Sc-NSZP recorded at temperatures ranging from −100 °C up to 180 °C. The bulk plateau of the isotherm recorded at 20 °C points to a conductivity in the order of 2 mS/cm. b) Nyquist plots of the electrical response measured at −100 °C. EP means electrode polarisation.

Supporting Information

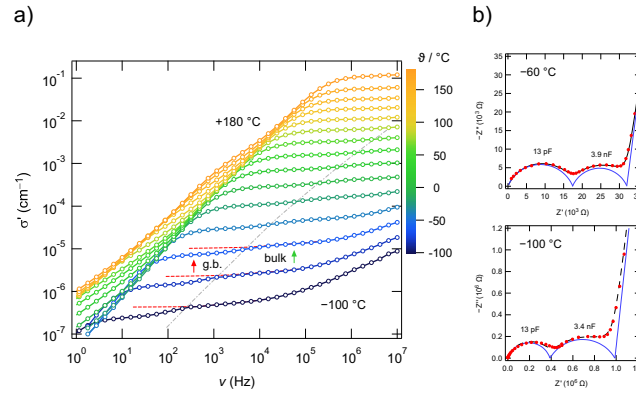


Fig. S2: a) Conductivity spectra of Sc-free NSZP. b) At temperatures well below ambient the corresponding Nyquist plots show two semicircles with capacities typical for bulk and g.b. responses.

2) ^{23}Na NMR (spin-lock) spin-lattice relaxation transients; NMR fitting results

Figure S3 shows the magnetization transients $M(t)$ recorded with the spin-lock pulse sequence (a) and the saturation recovery pulse sequence (b).

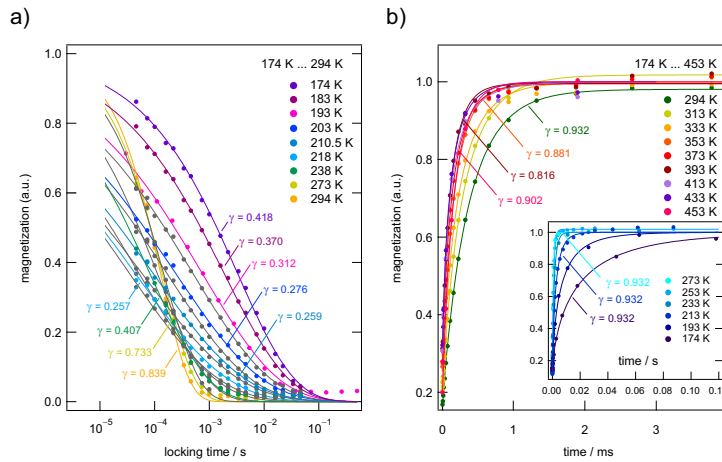


Fig. S3: a) ^{23}Na NMR spin-lock magnetization transients of Sc-NZSP used to extract the R_{1p} rates. The solid lines show fits with stretched exponentials. γ values indicate the stretching factor that range from 0.25 to 0.84. Highly stretched exponentials are found where the rate passes through the maximum in Fig. 2c. b) ^{23}Na NMR spin-lattice relaxation transients $M(t)$ obtained with the saturation recovery pulse sequence. Almost independent of temperature longitudinal magnetization recovers exponentially over the temperature range covered. The corresponding rates R_1 are shown in Fig. 2c. The error of the rates does not exceed $\pm 3\%$ of the absolute value; this accuracy is needed to detect the low- T maximum in R_1 shown in Fig. 2c.

Supporting Information

The ^{23}Na NMR R_1 rates in Fig. 2c were analysed with, for a good approximation, a sum of two BPP-type spectral density terms that considers deviations from 3D uncorrelated Na^+ motion. The spectral density $\mathcal{J}(\omega)$ was of the form $R_1 \propto C [\tau_c / (1 + (\omega\tau_c)^\beta)]$ with τ_c being the motional correlation time, which is assumed to be in the same order of magnitude as the residence time τ between two jump processes. β_{NMR} was allowed to range from 1 to 2. C denotes an overall coupling constant for the magnetic dipolar and electric quadrupolar interactions. τ_c is thermally activated with an Arrhenius law $\tau_c^{-1} = \tau_{c,0}^{-1} \exp(-E_{a,\text{high-}T}/(k_B T))$. The results of our fit(s) are listed in Table S1.

Table S1: Results for $\tau_{c,0}^{-1}$, $E_{a,\text{high-}T}$, and β_{NMR}

	$E_{a,\text{high-}T}$	$\tau_{c,0}^{-1}$	β_{NMR}
peak 1, low T	0.27(1) eV	$5.8(9) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	1.55(2)
peak 2, higher T	0.28(3) eV	$1.2(6) \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$	1.61(2)

$\beta_{\text{NMR}} = 2$ would reflect ideal BPP behaviour, *i.e.*, uncorrelated motion, while $\beta_{\text{NMR}} < 2$ clearly indicates correlated motion. β_{NMR} is in line with α_{NMR} connecting $E_{a,\text{low-}T}$ and $E_{a,\text{high-}T}$. Most importantly, $\tau_{c,0}^{-1}$ values are in the order of common phonon frequencies supporting the validity of the low- T peak shown in Fig. 2c.

3) Analysis of electrical modulus spectra

Figure S4 presents the modulus representation of the dielectric response of Sc-NZSP. a) and b) show a log-log plot of the modulus peaks $M''(\nu)$. The peak at low frequencies refers to the g.b. response, the one shifted toward very high frequencies, see also b), corresponds to the electric response inside the grains. The characteristic frequencies read off at the peak maxima are analysed in an Arrhenius plot in the inset of b). In c) a semi-logarithmic plot of the high-frequency data is shown to better illustrate the modulus peaks.

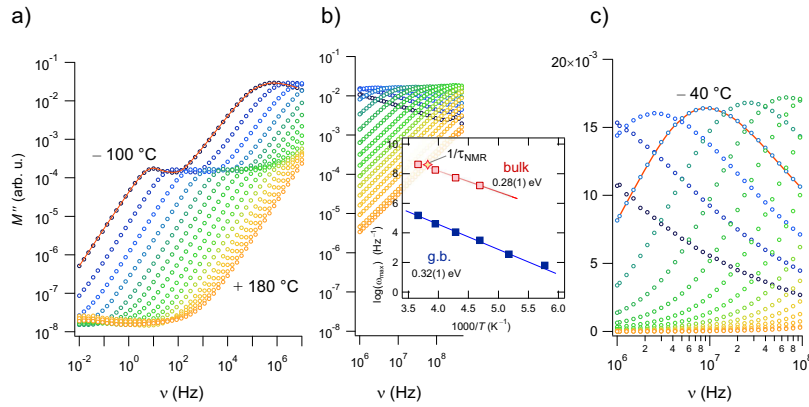


Fig. S4: a) and b) M'' representation of the electric response of Sc-NZSP. The inset shows the temperature behaviour of the relaxation frequencies for the bulk and the g.b. response. For comparison, the NMR correlation rate $1/\tau_{\text{NMR}}$ obtained from the low- T ^{23}Na $R_1(1/T)$ peak is also included. It perfectly agrees with data from broadband electric spectroscopy if carried out in the same frequency range. Note that ^{23}Na NMR was carried out at 79 MHz.

4.1.2 Bulk and grain-boundary ionic conductivity in sodium zirconophosphosilicate $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NASICON)

S. Lunghammer, Q. Ma, D. Rettenwander, I. Hanzu, F. Tietz & H. M. R. Wilkening; *Chemical Physics Letters*, DOI: 10.1016/j.cplett.2018.04.037 (2018) — Reprinted with permission.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cplett

Research paper

Bulk and grain-boundary ionic conductivity in sodium zirconophosphosilicate $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ (NASICON)

S. Lunghammer^{a,1}, Q. Ma^{b,c}, D. Rettenwander^a, I. Hanzu^a, F. Tietz^{b,c}, H.M.R. Wilkening^{a,d,*}^a Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries and Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria^b Forschungszentrum Jülich, Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), D-52425 Jülich, Germany^c Helmholtz-Institute Münster, c/o Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany^d Alistore-ERI European Research Institute, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2018

In final form 16 April 2018

Available online 26 April 2018

Keywords:

Solid electrolytes

Ion transport

Grain boundaries

Broadband impedance spectroscopy

ABSTRACT

Sodium zirconophosphosilicates ($\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ ($0 < x < 3$)) currently experience a kind of renaissance as promising ceramic electrolytes for safe all-solid-state Na batteries. Such energy storage systems are an emerging option for next-generation technologies with attractive cost due to the use of abundant elements as sodium. To identify the right candidates their ion transport properties need to be precisely studied. In many cases less is known about the contributions of blocking grain boundaries to the overall charge carrier transport. Here, we took advantage of broadband impedance and conductivity spectroscopy carried out at sufficiently low temperature to make visible these two contributions for polycrystalline $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$. It turned out that ion transport across the grain boundaries of a sintered pellet do not greatly hinder long-range ion dynamics. While bulk ion dynamics in $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ is characterized by 1.0 mS cm^{-1} , the grain boundary ionic conductivity is only slightly lower viz. 0.7 mS cm^{-1} . The latter value is of large practical interest as it allows the realization of all-solid-state Na batteries without strong interfering resistances from grain boundaries.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The realization of inherently safe ceramic batteries with high energies needs highly conducting electrolytes, which should be, at the same time, electrochemically stable over a wide potential range [1–3]. Materials in the family of sodium zirconophosphosilicates, such as $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$, are known as fast ion conductors since many decades [4,5]. At temperatures well below melting and often as low as room temperature they exhibit hyperionic or fast conduction. $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$, being a non-stoichiometric framework phosphosilicate, is primarily a solid solution between $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ leading to the general formula

$\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4)_3$ ($0 < x < 3$). The compounds are called Na superionic conductors, the widely known acronym is NASICON [6].

Although having been prepared according to many different routes and characterized in terms of ionic transport in various studies, only few reports, in general [7], present a clear-cut discrimination of bulk and grain boundary (g.b.) contributions to the overall ionic conductivity over a wide temperature range. Here, we show that $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$, prepared via a newly established solution-assisted solid state route [8], reveals not only outstanding ion conductivities at room temperature but also encouraging low grain boundary resistances.

We used alternating current (ac) conductivity spectroscopy spanning a broad frequency scale and temperature range to record the full electrical response of both the bulk regions and those affected by grain boundaries. At temperatures ranging from -100°C to 20°C the two contributions could clearly be resolved. Most importantly, $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ exhibited a g.b. conductivity which is comparable to that prevailing in the crystalline grains. Thus, any ion blocking effects from g.b. regions are absent paving the way to use $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ as a practical electrolyte for Na-ion batteries [8–10].

* Corresponding author at: Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries and Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria.

E-mail addresses: sarah.lunghammer@tugraz.at (S. Lunghammer), wilkening@tugraz.at (H.M.R. Wilkening).

URL: <http://www.lithium.tugraz.at> (H.M.R. Wilkening).

¹ Principal corresponding author.

2. Experimental

The procedure to prepare phase pure $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ via a solution-assisted solid state reaction has quite recently been described by Naqash et al. [8]. Details of sample preparation and characterization, including X-ray diffraction analysis, see elsewhere [8]. The powder sample obtained shows negligible amounts of ZrO_2 ; apart from that the X-ray powder diffraction perfectly agrees with that known in literature, see entry no. 473 of the inorganic crystal structure database (FIZ Karlsruhe, Germany).

For the impedance measurements, the powder was uniaxially pressed to a pellet with a pressure of ca. 1 GPa. Subsequently, we sintered the pellet at 1250 °C for 5 h to prepare a dense specimen. Ion blocking electrodes (Au) with a thickness of 100 nm were sputtered onto both sides of the pellet using a Leica EM SCD050 sputter device. Impedance measurement were carried out with a Novocontrol Concept80 broadband impedance spectrometer, which was operated with an active BDS1200 cell and a ZGS interface (Novocontrol). Impedances were measured at frequencies ranging from 10^{-2} Hz to 10^9 Hz with a voltage amplitude of 100 mV. To reach frequencies in the GHz range an Agilent frequency analyzer (E4991A) was used. The temperature in the sample holder was varied from -100 °C to 180 °C; it was controlled by a QUATRO cryosystem (Novocontrol). The measurements were carried out under a constant flow of freshly evaporated, dry N_2 gas.

3. Results and discussion

3.1. Conductivity and permittivity spectra

An overview of the change of (i) permittivity and (ii) conductivity of polycrystalline $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ with temperature and as a function of frequency is shown in Fig. 1. The permittivity isotherms clearly reveal three different contributions. While electrode polarization, because of the ion-the blocking electrodes used, dominate the spectra at high frequencies and low temperatures, below $\epsilon' = 10^5$ the grain boundary response and the bulk response show up as separate steps. These distinct electrical responses are also seen in conductivity spectroscopy. The corresponding plateau regions, which refer to so-called dc (direct current) regimes, are marked in Fig. 1b) by vertical arrows; in Fig. 2 conductivity data up to frequencies in the GHz range are included. The dc regimes, containing $\sigma_{\text{DC, total}}$ and $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ (see the area highlighted in light red), are also distinguishable if the real part, Z' , of the complex impedance is plotted as a function of frequency ν .

3.2. Arrhenius representation

To analyze the temperature behavior of $\sigma_{\text{DC, total}}$ and $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ —note that the former is measured at lower frequencies than the latter—we read off σ_{DC} from the conductivity isotherms and plotted $\sigma_{\text{DC}}T$ as a function of the inverse temperature. Well below room temperature both $\sigma_{\text{DC, total}}$ and $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ do almost follow the same temperature behavior that is characterized by approximately 0.3 eV. The difference of the two conductivities is less than 0.5 orders of magnitude, see Fig. 3.

$\sigma_{\text{DC, bulk}}$ does not show any deviations from the Arrhenius line drawn, which is characterized by 0.3 eV. Above 60 °C the bulk response is no longer seen in conductivity spectroscopy as it shifts toward frequencies outside the experimental window of our setup. This shift is indicated by the dashed line in Fig. 1b). Slightly above room temperature $\sigma_{\text{DC, total}}$ reached $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ as it is the consequence of the slightly higher activation energy, E_a seen for $\sigma_{\text{DC, total}}$ above 250 K. Careful inspection of the isotherms $\sigma(\nu)$ reveals that the ratio $\sigma_{\text{DC, bulk}}/\sigma_{\text{DC, total}}$ continuously decreases. This observation is

even better visible in the Nyquist representation of the ac impedance data, see below.

For comparison, a preliminary analysis of Na ion hopping processes with ^{23}Na nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy taking advantage of spin-lattice relaxation (SLR) measurements, see [11] for a review, reveals that at 363 K the Einstein-Smoluchowski diffusion coefficient D_E is in the order of $0.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. At 363 K the diffusion-induced ^{23}Na NMR SLR rate passes through a shallow, local maximum from which the motional correlation time $\tau_c^{-1} = 2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ can be estimated, see [11–13] for details. If we use $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ at 363 K ($\approx \sigma_{\text{DC, total}}$), which amounts to 7.83 mS cm^{-1} , we obtain a solid-state diffusion coefficient of $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This value is in good agreement with that deduced from NMR. A detailed analysis of transport parameters derived from both NMR and conductivity spectroscopy in $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ -based compounds will be published elsewhere [14].

Going back to $\sigma_{\text{DC, total}}$ of Fig. 3, it is quite interesting to see that $\sigma_{\text{DC, total}}$ passes through three different Arrhenius regimes. Apart from those thermally activated with ca. 0.3 eV and 0.36 eV (see Fig. 3), respectively, above 130 °C the activation energy further increased to 0.54 eV. The value of 0.36 eV, governing $\sigma_{\text{DC, total}}$ in the medium temperature regime, perfectly corroborates the findings by Naqash et al., who reported an activation energy of 0.361 (2) eV. Slight changes in crystal structure, which might also affect g.b. resistances, could cause the enhancement seen of $\sigma_{\text{DC, total}}$ at high temperatures. One might assign the change in activation energy of $\sigma_{\text{DC, total}}$ to the $\beta \rightarrow \gamma$ phase transition, which has been discussed for NASICON materials in Ref. [15] in detail. We do not expect that the phase transition changes the lattice parameters of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ much; instead, the slight structural variations might refer to a decreasing Na-ion ordering at elevated T . Interestingly, at least for single crystals with the composition $\text{Na}_2\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ bulk ion conductivities show a single Arrhenius line with no deviations from linear behavior, we refer to [15] for the latest overview.

3.3. Nyquist plots

The representation of the ac impedance data with the help of complex plane plots underpins the assignment of the two electrical responses discussed above. In Fig. 3 complex plane plots, i.e., the imaginary part $-Z''$ vs. the real part Z' of the complex impedance \tilde{Z} , of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ are shown which were recorded at three different temperatures. Below -40 °C the two slightly depressed semicircles belonging to the bulk and g.b. response are clearly separated from each other and the full response can be detected. With the help of the equivalent circle depicted in Fig. 4b) we analyzed the data to extract capacitances C_i , resistances R_i and the values describing the constant phase elements (CPEs) used to parameterise the semicircles [16].

The complex impedance \tilde{Z}_{CPE} of a CPE can be expressed as $\tilde{Z}_{\text{CPE}} = 1/(Q(j\omega)^n)$ where the angular frequency ω is given by $\omega = 2\pi \times \nu$, j equals $\sqrt{-1}$, and n is an empirical parameter ranging from 0 to 1. Q has the numerical value of the admittance $1/\tilde{Z}$ at $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$. Accordingly, the capacitance, associated with the CPE, is given by $C_i = (R_i^{1-n}Q)^{1/n}$ [16]. Here, n for CPE_{bulk} ranged from 0.75 to 0.80. $n_{\text{g.b.}}$ turned out to vary from 0.67 to 0.77. The capacities of the bulk response fall into the range which is typical for bulk processes [17], at low temperatures we found $C_{\text{bulk}} = 13 \text{ pF}$. $C_{\text{g.b.}}$ showed values in the nF regime, see Fig. 4, undoubtedly assigning this mid-frequency response to that which is largely influenced by the boundary regions [17] of the $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ crystallites. Similar capacities are obtained when

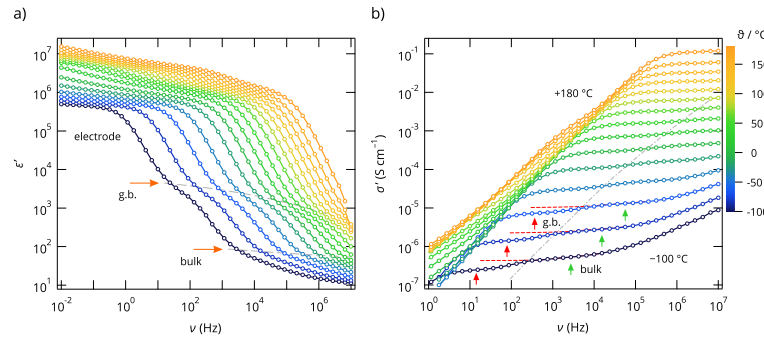


Fig. 1. Real part, ϵ' , of the complex permittivity and real part, σ' , of the complex conductivity as a function of frequency. The isotherms shown were recorded at temperatures ranging from -100 °C to 180 °C in steps of 20 °C. (a) The stepwise increase in permittivity with decreasing temperature reveals the bulk and grain boundary response, which is best seen at low temperatures. (b) The conductivity isotherms are composed of two plateaus; the one seen at higher frequencies reflects bulk ion transport, whereas grain boundary contributions influence the plateau at lower ν . Strong polarization effects are seen at low frequencies and high temperatures. The lines are drawn just to guide the eye.

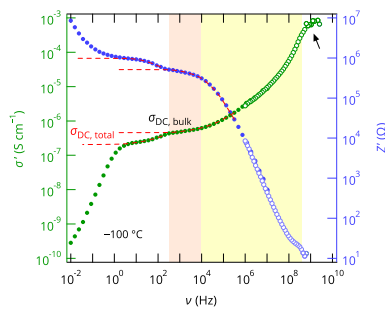


Fig. 2. Conductivity isotherm (-100 °C) of $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ recorded up to frequencies in the GHz range, see left axis; the real part, Z' of the complex impedance shows the analogous frequency behavior. The dispersive part of the bulk response can be observed over a frequency range of 3 orders of magnitude, see area in light yellow. At the highest frequencies $\sigma'(\nu)$ seems to pass into a high-frequency plateau, see arrow. $\sigma_{\text{DC, total}}$ and $\sigma_{\text{DC, bulk}}$ were read off from the frequency independent plateaus highlighted by dashed lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

simply the characteristic frequency ω_{max} of the semicircle maximum is used to estimate C_i according to $\omega_{\text{max}} = (R_i C_i)^{-1}$.

As has already been discussed for $\sigma_{\text{DC, bulk}}/\sigma_{\text{DC, total}}$ the corresponding ratio $r = R_{\text{g.b.}}/R_{\text{bulk}}$ decreases with increasing temperature. While at ca. -60 °C we have $r \approx 1$, $r > 1$ is seen at lower T and $r < 1$ characterizes the Nyquist diagrams at higher temperatures. A very similar behavior has recently been observed by Tenhaeff et al. who used broadband impedance spectroscopy to study garnet-type, hot-pressed Li ion conductors [18]. This vanishing g.b. resistance upon heating is of course highly beneficial for any battery operation at elevated temperatures. The Na ions are no longer hindered by grain boundary regions in the sintered ceramic making $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ a practical solid electrolyte.

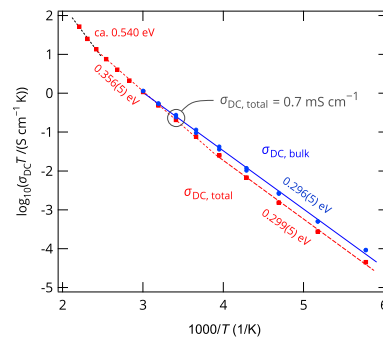


Fig. 3. Arrhenius representation of the dc conductivities reflecting the total and bulk ion transport in $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$. At 298 K the total conductivity turned out to be approximately 0.7 mS cm $^{-1}$.

4. Summary

In a nutshell, we have studied the electrical ac impedance and conductivity response of highly conducting $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ prepared by a novel solution-assisted solid state reaction. At low temperatures we were able to fully resolve the relative contributions from both the g.b. and the bulk response, i.e., the lattice impedance, to the overall ionic transport in the ceramic. Grain boundaries reduce the bulk ion conductivity below ambient temperatures by not more than 0.5 orders of magnitude. Fortunately, above room temperature the g.b. contribution has only little effect on the total conductivity (ca. 0.7 mS cm $^{-1}$) revealing the superior ion transport properties of dense $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ to become indeed one of the most important sodium-bearing electrolytes for future all-solid state energy storage systems offering a reasonable performance at ambient temperature.

150

S. Lunghammer et al. / Chemical Physics Letters 701 (2018) 147–150

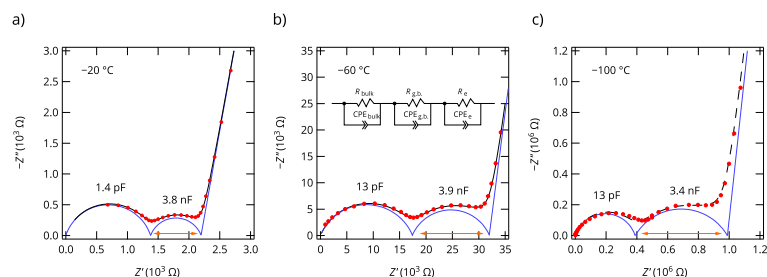


Fig. 4. Nyquist representation of the complex impedance data to make visible the distinct semicircles reflecting bulk and g.b. contributions to the overall ac response. Solid lines show the individual, series-connected $[R_i\text{-}CPE_i]$ elements ($i = \text{bulk, g.b. and e (electrode)}$) to model the data. Slightly depressed semicircles, i.e., circles with the center below the Z' axis indicate a distribution of electrical relaxation rates. See text for further explanation.

Acknowledgements

Financial support by the DFG (FOR1277) and by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, as well as the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development is highly appreciated. Furthermore, we would like to thank financial support from the FFG (Austrian Research Promotion Agency) in the frame of the competence project 'safe battery'.

References

- [1] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.* 116 (1) (2016) 140–162.
- [2] P. Knauth, *Solid State Ion.* 180 (14–16) (2009) 911–916.
- [3] H.L. Tuller, *Solid State Ion.* 131 (1) (2000) 143–157.
- [4] H.-P. Hong, *Mat. Res. Bull.* 11 (2) (1976) 173–182.
- [5] J. Goodenough, H.-P. Hong, J. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* 11 (2) (1976) 203–220.
- [6] A.R. West, *Solid State Electrochemistry*, Cambridge University Press, 1994.
- [7] S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pfugl, F. Tietz, M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21343–21350.
- [8] S. Naqash, Q. Ma, F. Tietz, O. Guillon, *Solid State Ion.* 302 (2017) 83–91.
- [9] K.B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 734–749.
- [10] F. Lalère, J. Leriche, M. Courty, S. Boulmeau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec, *J. Power Sources* 247 (2014) 975–980.
- [11] M. Uitz, V. Epp, P. Botke, M. Wilkening, *J. Electroceram.* 38 (2) (2017) 142–156.
- [12] V. Epp, O. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (13) (2013) 2118–2123.
- [13] B. Stanje, D. Rettenwander, S. Breuer, M. Uitz, S. Berendts, M. Lerch, R. Uecker, G. Redhammer, I. Hanzu, M. Wilkening, *Ann. Phys. (Berlin)* 529 (12) (2017) 17001–40.
- [14] S. Lunghammer, D. Prutsch, S. Breuer, D. Rettenwander, I. Hanzu, Q. Ma, F. Tietz, M. Wilkening, *Sci. Rep.* (2018) (submitted for publication).
- [15] D. Rettenwander, C.J. Redhammer, M. Guin, A. Benisek, H. Krger, O. Guillon, M. Wilkening, F. Tietz, *J. Fleig, Chem. Mater.* 30 (5) (2018) 1776–1781.
- [16] S. Narayanan, V. Epp, M. Wilkening, V. Thangadurai, *RSC Adv.* 2 (2012) 2553–2561.
- [17] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Adv. Mater.* 2 (3) (1990) 132–138.
- [18] W.E. Tenhaeff, E. Rangasamy, Y. Wang, A.P. Sokolov, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, N.J. Dudney, *ChemElectroChem* 1 (2014) 375–378.

**4.1.3 Ion transport in commercially available Na β'' -alumina
— state-of-the-art and future applications**

S. Lunghammer, Patrick Posch, Daniel Rettenwander, Ilie Hanzu & H. M. R. Wilkening

Manuskript 2019

Ion transport in commercially available Na β'' -alumina – state-of-the-art and future applications

Sarah Lunghammer* and Martin Wilkening†
Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries,
and Institute for Chemistry and Technology of Materials
Graz University of Technology, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

Patrick Posch, Daniel Rettenwander, Ilie Hanzu
Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries,
and Institute for Chemistry and Technology of Materials
Graz University of Technology

Daniel Knez
Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis
Graz Centre for Electron Microscopy
(Dated: July 11, 2019)

Fast ion transport is the key feature that determines the suitability of solid materials for electrolyte application. However, only very few material classes meet the requirements, viz., enormously high room-temperature (RT) ionic conductivity in the mS/cm range, to compete with liquid electrolyte systems. Since the early 80s, Na β'' -alumina is a widely acknowledged solid electrolyte in high temperature sodium ion batteries; most of its properties are well characterized and its compatibility in sodium-ion systems is well established. Nevertheless, the often proposed 2-dimensional diffusion mechanism is, not yet, fully disclosed. Here, commercially available samples are used to study the diffusion properties of Na β'' -alumina in more detail. Conductivity spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) are performed to detect a wide range of diffusion mechanisms. In this way, NMR results verify the correlation of strictly local ionic motion to the overall conductivity of 4 mS/cm at RT.

Keywords: Na β'' -alumina, ceramic electrolyte, Na⁺ ion conductor, dimensionality of Na⁺ ion diffusion, ²³Na nuclear magnetic resonance, spin-lattice relaxation NMR, impedance spectroscopy, transmission electron microscopy

I. INTRODUCTION

All-solid-state batteries equipped with ceramic, highly dense electrolytes have attracted great attention as they would allow the realization of safe, next-generation Li and Na energy storage systems [1, 2]. An extremely high ion mobility, which is known for liquid electrolytes, is, however, needed to realize such batteries. Due to facile fabrication, low cost production and the freedom to produce a large variety of desired shapes, ceramics are considered potent candidates for electrolyte application. In general, ceramics are defined as sintered polycrystalline bodies that often contain glass phases.

Over the last couple of years Na-bearing compounds that exhibit extremely high ionic conductivities attracted growing interest. This interest is driven by the high abundance of Na (vs. Li) and, thus, reduced costs to develop stationary systems that are able to store electricity from renewable sources like solar, wind or tidal [3]. Two highly conductive ceramic materials, viz., β -alumina [4–6] and NASICON [7, 8] (sodium (Na) superionic conductors), both the research community since the early 70's.

Even though both materials show ion conductivity values in the mS/m range at room temperature [9–13], they largely differ in crystal structure and the distribution of mobile ions. These differences result in variations of the degree of freedom of the Na⁺ diffusion pathways. NASICON materials show a fixed rational composition with randomly distributed mobile ions and are, therefore, considered stoichiometric compounds with intrinsic disorder. Furthermore, NASICON is by far the most competitive opponent of Na β -alumina. The latter is best described as a compound that exhibits only nonstoichiometric phases. Hence, an excess of the intrinsic components acts as self-doping and results in lattice disorder, leading to conduction via point defect mechanisms. Regarding these two materials, β -alumina is considered to be the preferred electrolyte material. After its introduction to the research community by Weber and Kummer [14], early application strategies resulted in commercialization of the sodium-sulphur battery. Due to the high operating temperatures of 300 °C to 350 °C the cell becomes more economical with increasing size [15]. Not only the operating temperature, but also the size of the cell, limited the field of applications. Nowadays, the call for highly sophisticated battery systems that are safely operable at RT drives the research interests. Thus, the safety concerns that arise from molten sodium anodes and liquid, sodium containing polysulphide cathodes are highly dis-

* sarah.lunghammer@tugraz.at

† wilkening@tugraz.at; www.lithium.tugraz.at

advantageous in commercialization of such cells. In order to overcome safety issues, the disclosure of all-solid-state batteries (ASSB), in particular those that are operated at ambient conditions, enters the spotlight. The high conducting material β -alumina draws, once again, world wide attention. To realize such all-solid-state systems it is, of course, necessary to understand the general rules that determine ultrafast ion dynamics in solids. In the past quality control was a quite difficult task. Properties of ceramics strongly depend on the manufacturing conditions. Diffusion properties of the obtained products equally depend on porosity, grain-boundaries, grain orientation and grain size.

Previous reports mainly focus on the improvement of fabrication techniques to yield constant physical and mechanical properties. Based on the enormously well disclosed variety of preparation methods, the focus can, nowadays, be set to accurate elucidation of its ionic transport mechanism. In the present work, we want to investigate a commercial available Na β' -alumina sample, and closely investigate the Na⁺ ion diffusion. Previous reports on ion transport in β -alumina do not elaborate short-ranged and long-ranged ion transport in the same sample. Additionally, improved experimental methods give reason to reinvestigate of the aforementioned materials.

Here, we used a diffusion-induced spin lattice relaxation technique and conductivity spectroscopy to shed light on the underlying elementary steps of ion hopping in the polycrystalline ion conductor. This publication begins by briefly reviewing already published data, and subsequently compares these results to our measurements, performed with state-of-the-art equipment.

A. Review of Existing Literature

Na β' -alumina is a well known sodium ion conductor with high ionic conductivity. The material reached its research peak in the 1970s and 1980s. The star material was intensively investigated for the great commercial future of sodium-sulfur cell application in vehicles in order to replace traditional liquid electrolytes [16]. Although sodium-sulfur batteries are nowadays used as stationary energy storage devices, the promising future as portable battery did not come true.

Na β -alumina itself became a material that attracted interest with its ion transport model. The nonstoichiometric compound Na β -alumina, with the general formula $(1+x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, was first reported by Rankin and Merwin in 1916 [4]. Detection of the Na₂O content failed, and was simply assumed to be an isomorph of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bragg *et al.* and Beavers *et al.* [17] determined the empirical formula of said compound by performing X-ray diffraction measurements. In 1943 Yamaguchi [5, 18] reported a new compound of Na β -alumina with the general formula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ and defined its commercial name Na β' -alumina. Théry and Briançon [6] were the first in

the western literature that reported on this material in 1962.

Renowned scientists investigated the material, in both single crystalline and polycrystalline form, to disclose its physical and chemical properties. The non-stoichiometric composition of the material leads to a big variety of samples, mainly caused by numerous methods of crystal growth and material synthesis. This makes it difficult to draw conclusions from such comparisons. The first report on conduction properties of Na β -alumina single crystals was issued by Yao and Kummer in 1967 [19]. Some years later, Radzilowski and Kummer published RT conductivities of $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm and $5.4 \cdot 10^{-2}$ S/cm for β - and β' -alumina, respectively [16, 20]. Briant and Farrington investigated the influence of the preparation method on the ionic conductivity. At 25 °C they presented σ -values of $1.0 \cdot 10^{-1}$ S/cm – $3.3 \cdot 10^{-2}$ S/cm for Na β' -alumina crystals [10]. For comparison reasons, Na β -alumina single crystals exhibit σ -values between $1.4 \cdot 10^{-2}$ S/cm and $2.5 \cdot 10^{-2}$ S/cm [10, 21]. In literature the ionic conductivity of Na β' -alumina is described to be a factor of 3–5 higher than Na β -alumina [15]. Furthermore, polycrystalline ceramics intend to have conductivity values with a factor ≈ 8 bigger than for single crystals [14]. To increase the ionic conductivity, stabilization of the compound with MgO or Li₂O and ion exchange reactions, to generate divalent cations, were performed [22, 23]. Previous reports show, however, that the transport processes occurring in β - and β' -alumina are more complex than initially expected. Strom [24] investigated the β -alumina material primarily concerning its ionic conductivity at low temperatures. He associated the quite high ion conductivity to highly disordered sodium ions; this behaviour was known for physical properties like those in glasses and polymers. In further publications he attributed this disorder to the non-stoichiometric sodium ion excess, that leads to high-density two-tunneling modes. [25, 26]

β -alumina, was first expected to obey simple Arrhenius behaviour with a single activation energy over a wide range of temperature [21], until Ngai and Strom [25] changed the ordinate when interpreting the ionic conductivity data. Here, the Arrhenius plot depicts the simple form $\sigma_{DC} = \sigma_0 \cdot \exp(-H/RT)$, instead of the more complex $\sigma_{DC}T = \sigma_0^* \cdot \exp(-H/RT)$ and, therefore, shows a non-linear line. Due to this representation mode the conductivity data was plotted as a function of temperature that follows a non-Arrhenius behaviour. This leads to two straight lines with different activation energies, as well as pre-factors [10, 27]. In Na β' -alumina the temperature-dependence of E_a is more pronounced, so that the non-Arrhenius behaviour can be seen in both Arrhenius-type plots. Already Radzilowski observed a slight curvature in the Arrhenius plot; the activation energy starts with 0.22 eV and decreases to 0.12 eV at higher temperatures, more precisely at 623 K [10, 16]. Farrington and Briant [9] observed a change in the slope at about 465 K.

At first this curvature of the (non-linear) Arrhenius

line was interpreted as a temperature-dependent order-disorder transition. According to temperature the ordering of the charge-carrying vacancies vary, resulting in different hopping behaviour of mobile ions [10, 27]. Another concept was the frequency-dependence conductivity of Na β -alumina, first reported by Grant in 1977 [28]. Also Almond and West presented the frequency-dependence of the ionic conductivity later on, by using the Jonscher power law. Jonscher [29] introduced a fractional exponent n and a cross-over frequency ω_c . For fixed temperatures $\sigma(\omega)$ is constant at low frequencies $\omega_c \ll 1/\tau_c$ and increases for $\omega_c \gg 1/\tau_c$ with following approximation formula $\sigma(\omega) \approx (i\omega)^n$.

Here, two ion transport concepts are described; we want to refer to them later: the coupling model and the migration concept. Both deal with a certain cross-over temperature t_c at which the relaxation behaviour gets frequency-dependent.

The temperature-independent pre-factor leads to a temperature-dependent activation energy. This in turn can be directly related to the temperature-dependence of relaxation times. It is important to mention that there exist two different time behaviours of the relaxation function, separated by the cross-over frequency ω_c ; $\omega_c\tau_c \ll 1$ and $\omega_c\tau_c \gg 1$. The first case is valid for thermally activated processes with $E_a = \exp(-t/\tau_0)$, whereas $E_a^* = E_a/[1 - n(T)]$ or $E_a^* = \exp(-t/\tau^*)^{1-n}$ holds for the second case. Depending on which condition is satisfied it leads to an linear-exponential dominance or to a fractional-exponential dominance regime [25].

The migration concept introduced by Funke deals with frequency-dependent relaxation process in order to gain information about dynamics of elementary hopping motions [30–32]. This relaxation jump model predicts a frequency range that can be divided into two parts, the low frequency part, where vibrations takes place and the high-frequency part, where the hopping processes are assumed. It is a fact, that not all hops are geometrically alike. Correspondingly Funke propose two kinds of relaxation processes that can occur after the jumping process itself. The initial site of the ion or its potential landscape, respectively, has to relax too, which means it adapts the potential landscape according to the new surrounding. Now the mobile ion is ready for further jumps. The other possibility is the initial back-hop process, which means the neighbourhood does not adopt the new potential landscape. The ratio of this two processes is essential for frequency-dependent hopping conductivity. Due to the fact, that the migration concept is used to describe the elementary hopping process as well as the interaction with surrounding ions and the subsequently restructuring of the neighbouring it is best suited and often used for nuclear magnetic relaxation data interpretation.

The other model that is used as reference below, is the coupling model of Ngai [25, 33]. He considers the ion motion as many-body problem, which includes the ion-ion interaction additional to the ion diffusion. This

relaxation model is therefore popular for the conductivity data interpretation, where the ion transport is considered over a wide transport range, and ion-ion interaction is strict unavoidable.

We should point out here, that this is no report, the summarized literature is just a certain selection of publications and by no means complete. For more details of diffusion mechanism and ionic conductivity in Na β - and β'' -alumina we want to refer to additional literature, *e.g.* [9, 15, 16, 34–36]. The working groups of Ngai, Funke, Bunde, Dieterich and Almond, *i.a.* busied themselves a lot with the material class of β -alumina. We will subsequently refer to their work, including the coupling concept, the migration concept and anomalies of pre-factors, respectively. Due to a lot of outstanding issues about the data interpretation and irresolution about the diffusion mechanism, we want to investigate the material once more with the latest up-to-date technology and try to give a conclusive answer to the Na β'' -alumina conducting mechanism. The complexity of the conduction mechanism was not only investigated via impedance and ionic conductivity, that enables the analysis of the total conductivity, ionic and electronic contributions. Also NMR experiments were performed. This method is restricted to short-ranged ion motions, and not capable of detecting long-ranged ion migration, nor sensitive to electric contribution. The structural conditions influence the ionic conductivity. Therefore we should have a look at the structure to comprehend the conduction mechanism more appropriate, before discussing the measurement methods and their results.

B. Structural Information

In general the crystal structure of Na β - and Na β'' -alumina seem to be quite similar. Both materials crystallize in a layered structure that consist of spinell blocks, containing Al and O, separated by conduction planes, solely consisting of Na and O. One major difference between the two materials is the relationship between the two close-packed oxygen layers. In Na β'' -alumina the stacking arrangement of the spinel-type blocks are made of three units, whereas in Na β -alumina only two blocks are needed. Due to the different relative orientations of the oxygen layers, it comes to different diffusion pathways, see Fig.1.[9, 15, 16]

Since sodium sites are only partially occupied, postulated by Felsche [37], Peters *et al.* [38] measured the electron density and verified the probability of sodium sites, that was already suggested by Beevers and Ross in 1937 [39]. This is also where the well known name for the crystallographic sites comes from; the Beevers-Ross (BR) site is related to the most favored site and anti-Beevers-Ross (aBR) to the least favored site in Na β -alumina. The position between the oxide ions is called mid-oxygen (mO) due to its appearance of

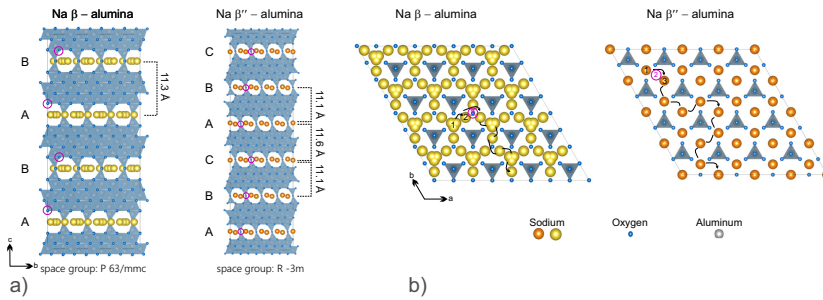


FIG. 1. Crystal structures of Na β -alumina and Na β'' -alumina, respectively. (a) Shows the layered structures along the a -axis. While differing in space group, both materials consist of Spinell blocks of closed-packed oxygen atoms with aluminium atoms in tetrahedral and octahedral interstitials. In Na β -alumina the spinell blocks are related by a two-fold screw axis (parallel to the c -axis), whereas in Na β'' -alumina they are related by a three-fold screw axis. This leads to staggered oxygen planes (not mirror planes), which results in a different Na⁺ ion position. (b) Depicts the view along the c -axis. A possible diffusion pathway can be seen by following the signed arrows (used as a guide to the eye). Three crystallographically distinct sites are available for mobile Na⁺ ions. In Na β -alumina 38% of the total sites are vacant, compared to 17% of vacant positions for Na β'' -alumina. In both structures the site 2 is only a interstitial site. The most favored site for sodium is 1 (in Na β'' -alumina sites 1 and 3 are equivalent).

an interstitial place during Na⁺ diffusion. Consider that the favored sites for Na β - and Na β'' -alumina differ.

In both cases the ionic diffusion takes place by zigzag ion hopping around the oxygen columns. Na β -alumina provides three crystallographically distinct sites, that are available for sodium ions. Na β'' -alumina possesses only two available sites, since position 1 and 3 are equivalent, 17% of them are vacant. In Na β -alumina 38% of the total sites of 1 and 3 are vacant, whereas position 1 (BR) is favoured and position 3 (aBR) the least favourable one.

An additional difference, that is also deducible from the arrangement of the oxygen layers, is the distance of the smallest traveling gap for sodium. In Na β -alumina the ion must pass 2 Å, compared to 3 Å in Na β'' -alumina.

C. NMR Methodology

Only few experimental methods can be used to visualize the elementary steps of ion hopping. A powerful method to investigate ionic transport, in particular the diffusion pathway of an ion species through a crystal lattice, is diffusion-induced nuclear magnetic resonance (NMR). This method is temperature- and frequency-dependent.

1. Spin-Lattice Relaxation

The basic concept of NMR is to put a spin system in an external magnetic field B to cause Zeeman level split-

ting according to the Boltzmann's distribution. This results in an equilibrium or net magnetization M parallel to B . With radio frequency pulses it is possible to destroy this equilibrium state or initial magnetization M_0 . After a characteristic time T_1 the spin system $M(t)$, however, will relax back in its initial state. The recovery of the longitudinal relaxation can be associated to the spin-lattice relaxation (SLR) rate τ . The SLR rate is caused by transitions between the Zeeman levels induced by fluctuating interactions of spins with internal magnetic dipolar or electric quadrupolar fields. A typical experiment is the saturation recovery pulse sequence.

$$M(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (1)$$

2. Quadrupolar Interaction

All NMR-active nuclei must have a magnetic dipole moment, nuclei with a spin bigger than a half possess an electric quadrupole moment in addition. There is, however, a significant difference between magnetic dipole and electric quadrupole moment effects. The magnetic dipole moment interacts with the external magnetic field, the relaxation that occurs is determined easily and with high accuracy. In the case of an electric quadrupole moment, it interacts with a non-vanishing electric field gradient, which arises because of the distorted electric charge density. This internal field can be quite large and is very sensitive for modification of the nucleus position and its immediate change of surrounding. As a result the preci-

sion of the dipolar interaction with the constant external field can get much lower. Further, the observations get more difficult to interpret. The quadrupole interactions may lead to a broadening and anisotropically splitting effect of the resonance line. Further, the relaxation time is often reduced.

If a nucleus possesses an electric quadrupole moment, its quadrupolar interaction with fluctuating electric fields become in general very strong and outweigh the dipolar interactions in respect causing nuclear relaxation. One have to mention that both types of interactions have to be regarded in different coordinate systems. The magnetic dipole moment is oriented by the applied field, whereas the electric quadrupole moment is associated with the nucleus and thus fixed with respect to the molecular structure as frame of reference. One has to distinguish and if necessary transfer between cartesian (laboratory system, LAB) and spherical coordinations (principle axis frame PAF). To express the quadrupolar effects one often describes parameters like the quadrupolar coupling constant C_{qcc} , the quadrupolar frequency ν_Q , the anisotropy δ and the asymmetry parameter η (with $0 \leq \eta \leq 1$).

$$C_{qcc} = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2)$$

$$\nu_Q = \frac{3C_{qcc}}{2I(2I-1)} \quad (3)$$

$$\delta = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\sigma_{zz} - \sigma_{iso}} \quad (5)$$

Whereas the following constants in the LAB were used: eQ as the electric quadrupolar moment, eq equals the PAS system V_{ZZ} , I is the nuclear spin and the isotropic part of the chemical shift is $\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$.

The quadrupolar effects in solid-state NMR, and the detailed mathematical process for the transformation from the LAB into the PAS has already been described elsewhere [40–43].

D. Comparison of Different Relaxation Models for Diffusion Processes

The following plug-in theory unit is inspired by [44], nevertheless it underpins the subsequent textual construction.

The hopping process of mobile ions, that are exposed to a magnetic field, lead to fluctuating interactions resulting in different shift values of $\Delta\omega$ of the Larmor frequencies. With changes in $\Delta\omega$, or rather the position of the spin, also the interactions of the spin changes and influence the Zeeman level splitting. In order to describe

relaxation process properly, the components of the spectral density function are of great interest. The spectral density function is proportional to the inverse relaxation time and can be obtained by Fourier transformation of the autocorrelation function of the fluctuating magnetic interactions.

$$G(t) = \langle \Delta\omega(0) \cdot \Delta\omega(t) \rangle = G(0) \cdot g(t) \quad (6)$$

Hereby $G(0)$ represents the interaction strength of the spin with the local magnetic field or the electric field gradient, and $g(t)$ denotes a normalised decay function that is time dependant and its shape can be referred to the spin interactions, or in other words the ion diffusion mechanism.

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (7)$$

In the most simple case, it refers to a isotropic random motion. The BPP model, developed by Bloembergen, Purcell and Pound [45] for the uncorrelated three dimensional diffusion, consider the correlation function of the fluctuations causing the relaxation by an single exponential decay $g(t) = \exp(-\frac{t}{\tau_c})$, with the thermally activated correlation rate τ_c^{-1} . After Fourier transformation one yields the Lorentzian shaped spectral density function:

$$j(\omega)^{3D} = \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (8)$$

The much-used BPP model predicts that T_1 goes through a maximum at $\omega_0\tau \approx 1$, where τ is the hopping time. The high- and low-temperature flanks are symmetric, which results in only one activation energy calculated from the slope(s). For low-dimensional diffusion processes, however, the slope is smaller for the high-temperature flank compared to the 3D BPP case. Richards and Salamon [46, 47] introduced a semi-empirical relaxation model where the spectral density function of a 2D diffusion process includes a logarithmic frequency dependent rate. The factor β takes the correlation effects, that influence the low-temperature flank, into account. Also the BPP-model can be modified by implement a β value; uncorrelated, isotropic jump processes are described by $\beta = 2$.

$$j(\omega)^{2D} = \tau_c \ln 1 + \frac{1}{(2\omega\tau_c)^\beta} \quad (9)$$

Methods that can be used to combine theoretical and experimental diffusion data are crucially to describe dynamics of elementary steps of mobile ion hopping. Frequency and temperature dependent methods are the nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, as well

as the impedance spectroscopy. The description of the auto-correlation function is for both paramount. The experiments are in the most cases able to observe the same ion transport mechanism. If this is the case, nevertheless, it is worth noting that they are gathered by different correlation functions. The time frame in which the diffusion process is witnessed, is the crucial issue. Ngai [48] suggest that the macroscopic conductivity relaxation time, from the electrical correlation function, differs from the microscopic ion hopping correlation time by a temperature-dependent factor, which leads among other things to different activation energies for the jump processes. Meyer, Maass and Bunde [49] have pointed out a difference too. The correlation function in spin-lattice relaxation NMR is determined by diffusion of ions and the subsequently relaxation process of their surrounding, while for conductivity, the correlation is mainly determined by ion diffusion at longer distances, without the assumption that ions possess a memory of their hopping processes. The methods differ in their point of view, while investigated the ion diffusion. Summarising, the NMR is sensitive for short-range distances, where the effect of forward-backward correlated jumps becomes much stronger than in conductivity. Considering the Nernst-Einstein and the Einstein-Smoluchowski diffusion coefficient equations a transformation of the hopping rate into a conductivity value is possible:

$$\sigma_{DC} = \frac{N \cdot q^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{a^2}{2 \cdot \text{dim.} \cdot \tau_{c,NMR}}. \quad (10)$$

Structural information like charge carrier density N , hopping distance a and the dimensionality of the transport processes are of prerequisite.

II. EXPERIMENTAL

Na β'' -alumina discs with 10 mm diameter was provided by Ionotec (England). After identification and purity testing the sample was characterized by temperature dependent nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and conductivity spectroscopy checking ion transport.

A. X-ray Diffraction Spectroscopy

For structural information X-ray powder diffraction (XRPD) measurements were performed using a Bruker D8 Advance with $\text{CuK}\alpha$ radiation at ambient conditions. Data was collected between 10° and 100° 2θ . Rietfeld refinement was carried out using the program XPert HighScore Plus V3.0 (PANalytical).

B. Transmission Electron Microscopy

To obtain composition and the morphology characterization, we used transmission electron microscopy TEM (TF20), as well as high-resolution scanning transmission electron microscopy HR-STEM (FEI Titan³ 60-300) equipped with an imaging filter (Gatan GIF Quantum) for electron energy-loss spectroscopy EELS and a four-quadrant EDX detector (FEI Super-X) for energy-dispersive X-ray spectroscopy EDXS. The microscopes were operated in transmission mode at 200 kV (TF20) and 300 kV (Titan) respectively. The investigated sample was prepared via focused ion beam (FIB) preparation from a pristine Na β'' -alumina pellet.

C. Impedance Spectroscopy

Au electrodes with a thickness of 100 nm were deposited on the discs by using a Leica sputter device. The impedance measurement were carried out on a Novocontrol Concept 80 broadband dielectric spectrometer in combination with an active ZGS cell interface (Novocontrol) to reach frequencies from 0.01 Hz to 10 MHz. For measurements up to 3 GHz an Agilent E4991 A high-frequency analyser was connected to a Novocontrol high frequency cell. To avoid contamination with moisture and air as good as possible, the sample was stored in an air-tight sample holder. The sample was exposed to temperatures ranging from 133 K to 453 K. A QUATRO cryosystem (Novocontrol) was used to control the sample temperature. This system is operated with liquid N_2 and controls the temperature by limiting gas flow and heater power simultaneously.

D. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The static ^{23}Na NMR measurements were performed using a Bruker Avance III spectrometer equipped with a shimmed cryomagnet with a magnetic field B_0 of 7.04 T which corresponds to a ^{23}Na resonance frequency of $\omega_0/2\pi = 79.35$ MHz. The discs were broken in pieces and fire-sealed under vacuum in a quartz glass ampule to permanently protect the material from moisture and air and placed directly inside the broadband teflon probe head (Bruker). For measurements below 170 K a special low-temperature probe head (Bruker) with cryostat was used. The material was exposed to the temperatures 57 K – 443 K, which were controlled via liquid gas flow (dry and cooled gas for temperatures below ambient conditions, or heated gas for temperatures above ambient conditions) in combination with a heater. From RT – 160 K the cooling and backflushing gas N_2 was used. Because of the 5 times higher specific heat capacity and the lower melting point He gas was needed for measurements below 160 K.

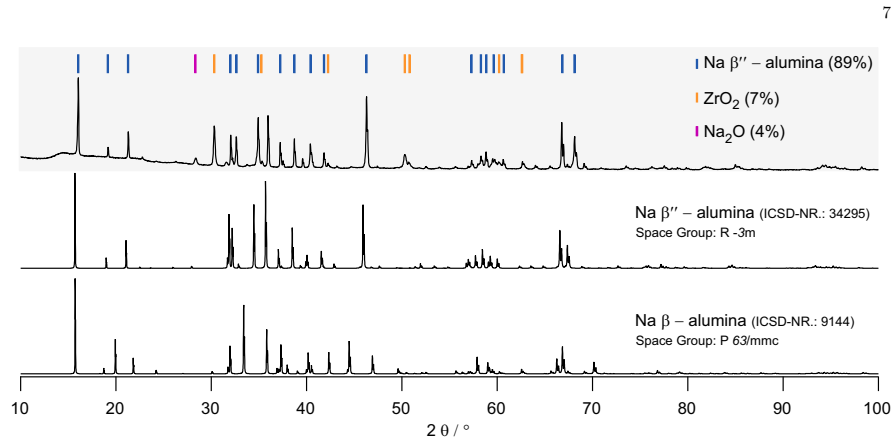


FIG. 2. X-ray powder diffraction pattern of commercial available $\text{Na}\beta''$ -alumina, compared to two reference structures.

To study Na ion dynamics, NMR line shape and spin-relaxations rate (SLR) measurements in the laboratory frame (R_1) were done. The ^{23}Na SLR rates were determined using the well-known saturation recovery pulse sequence ($10 \times \pi/2 - t_d - \pi/2 - \text{acq.}$). The recycle delay (t_d) between the pulses was approx. $5 \times T_1$, where T_1 is the temperature dependant transient that reached saturation of longitudinal magnetization, checked by a log. list of 16 or 32 points from $10 \mu\text{s}$ to 60 s. The $\pi/2$ pulse lengths ranged from $1.6 \mu\text{s} - 2.9 \mu\text{s}$, depending also on the temperature, at 200 W or 95 W for the teflon and the cryo probe head, respectively. 8 to 64 scans were accumulated for each FID. The ^{23}Na spectra were recorded on the same device with similar parameters for a single 90° pulse experiment. Typically 64 to 800 Scans, acquired with a single $\pi/2$ pulse, were added up and fourier transformed.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Purity and Phase Relationship

Phase purity of the commercially available $\text{Na}\beta''$ -alumina was checked by X-ray powder diffraction (XRPD). The reflexes of the X-ray powder patterns were compared to two reference β -alumina structures (see Figure 2). Vertical bars on top represent the positions of the reflexes characteristic for to $\text{Na}\beta''$ -alumina, ZrO_2 and Na_2O , respectively. Small amounts of ZrO_2 can be ascribed to either milling residues originating from the solid-state synthesis method or to additives which aid the sintering process. Here, literature reports on enhancement in density and lowered firing temperatures

when adding *i.a.* zirconium. Reflexes of Na_2O can, therefore, either be assigned to the educt or to soda-rich conditions while sintering. Similar to SiO_2 and B_2O_3 , that form inhomogenously distributed glassy sodium aluminosilicate phases, Na_2O is added to the sintering mixture to reduce grain boundary resistances.[15]

Due to the low and straight-line background, one can exclude any notable amounts of amorphous material. Slightly smaller crystallite sizes, compared to the reflexes from references, are assumed regarding the broadening of the obtained reflexes. The sintering process of ceramics does not only influence the grain size, but also the density and the amount of defects are affected. Polycrystalline, commercial beta-alumina was investigated via TEM to yield information about the microstructure. Figure 3 provides TEM images of the focused ion beam prepared cross-section from pristine polycrystalline $\text{Na}\beta''$ -alumina disc. It illustrates the lowest magnification in combination with energy-dispersive X-ray (EDX) elemental mapping and is followed by even higher magnifications. The EDX analysis confirms the presence of elements found via XRD. A distribution of ZrO_2 phases embedded in alumina phases can be seen (a). Dark field (DF) and bright field (BF) mode provides information on grain size and grain boundaries. In the polycrystalline materials the orientation of the grains is purely coincidental, resulting in different domains. Nevertheless, the grain sizes are roughly equal. The pressing and sintering steps create stress and strain in the ceramic that is indicated by dark areas (c). As evident from the high resolution (HR) TEM, it was possible to reveal the layered structure of $\text{Na}\beta''$ -alumina. Two different distances between the

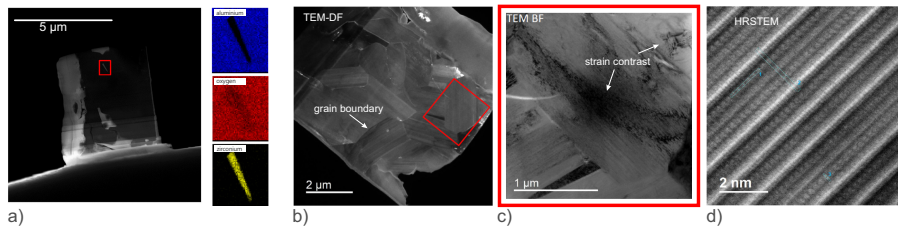


FIG. 3. Transmission electron microscopy (TEM) images of FIB prepared $\text{Na}\beta''$ -alumina pellet. a) shows a combination of TEM and EDX analysis. b) and c) depicts dark and bright field mode that enables the resolution of grain boundaries and strain contrasts. d) high-resolution TEM to reveal the atomic layer structure.

layers are quantified, as was pointed out in Figure 1.

B. Ion Transport

From Bunde and Funke [32, 50] we learned to scrutinize the basic challenge: Where are the ions, how did they get there, and where do they go next. We deal with a ceramic material and not with ion-conducting glasses like Bunde and Funke did; nevertheless the questions of interest are the same. Of course the "sites" in glassy networks cannot be considered as regularly distributed as in highly crystalline ceramic systems. In our case, the topic of the ion probability density has already been clarified. Though we can localize the ions on their crystal sites, we want to figure out how the ions get there and, therefore, disclose the ionic transport process.

—Conductivity—

Fig.4 a) and b) depicts conductivity isotherms in an Arrhenius-like plot, recorded from 133 K to 453 K. The spectra are composed of electrode polarization effects at low frequencies, frequency independent DC-plateaus and a dispersive region at high frequencies. To extend the frequency range, viz., from 0.1 Hz to 3 GHz, two different analyzers (Novocontrol Alpha and Agilent) are used. At higher temperatures, only one frequency independent plateau can be obtained, whereas at lower temperatures it was possible to resolve two DC-plateaus. σ_{DC} values are determined for various temperatures. The solid and dashed lines in a) and b) correspond to the activation energies, related to long-ranged ionic motion. At room temperature conductivity reaches 4 mS/cm. Compared to early literature (e.g. ref.[10]) one can observe a drastic improvement in conductivity that originates from optimized production processes and, therefore, consistent quality.

The two DC-plateaus seen in b) can also be determined via complex plane plot depiction, also called Nyquist

plot. This result underpins the evidence of two electrical responses. In our case the impedance data of 163 K are plotted. Due to an appropriate fit, using resistances and CPEs connected in parallel, it was possible to detect two semicircles, referred to the bulk and grain boundary responses, respectively. To assign the responses to their respective phenomenon, a calculation according to Irvine [51] was carried out. The intercepts with the x -axis indicate the resistance values of each process, and the maximum of the semicircle enables the calculation of the angular frequency which can be further used for the calculation of the capacitance. The capacitance of the bulk response C_{bulk} is calculated to 67.9 pF. The $C_{g.b.}$ value, which is in the nF range, only slightly affects the total conductivity. This assumption is in agreement with the fact, that grain boundaries reduce the bulk conductivities at ambient temperatures by less than 1 order of magnitude. Summarizing, the dense sintered material and also the addition of Na_2O may affect or even reduce the presence of grain boundaries.

The crystal structure plays an severely affects the ion transport properties and is, therefore, an important factor to achieve high Na^+ conductivities. The loose packing of the conduction plane and the "large" gap between the oxygen ions (3 Å) enable sodium motion (1.94 Å in diameter). Nevertheless, the extremely high ionic conductivity can be attributed to the highly anisotropic sodium diffusion. Hence, information on the possible ion movements in two dimensions is of utmost importance. At low temperatures the shape of the dispersive region, represented at the high frequency part of the conductivity isotherms, can be described by a power law: $\sigma = \sigma_{\text{DC}} + A \cdot \omega^n$ [52]. The dimensionality of the ion diffusion mechanism can be determined by the slope of the dispersive part. Sidebottom [53] concentrated solely on this fundamental question; he reported a Jonscher exponent $n = 0.46$ for $\text{Na}\beta$ -alumina at 210 K – 240 K. In our case, we found Jonscher exponents n to be values from 0.49 to 0.58 for 133 K – 173 K. In literature, n values in this range are interpreted as low dimensional diffu-

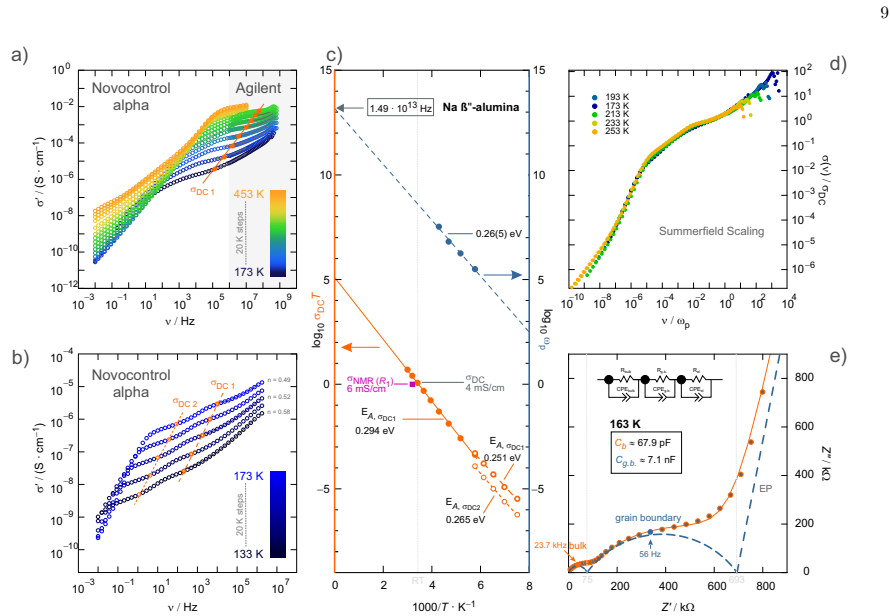


FIG. 4. Conductivity and impedance spectroscopy: a) and b) show conductivity isotherms recorded at temperatures ranging from 173 K up to 453 K and 133 K up to 173 K, respectively. Two impedance analysers (Novocontrol Alpha analyser and Agilent impedance bridge) are combined to cover a wider frequency range from 0.1 Hz to 3 GHz. At low temperatures one can see a second frequency-independent region in the conductivity plot. The DC-plateau at high frequencies $\sigma_{DC,1}$ is mainly assigned to the bulk process, whereas the grain-boundary process $\sigma_{DC,2}$ can be separated only at low temperatures. The Jonscher-type dispersive region can be seen in both plots and is indicated with a grey solid line. At low temperatures the exponent n was calculated with a power law $\sigma = \sigma_{DC} + A \cdot \omega^n$. The value $n \approx 0.5$ is nearly temperature independent and describes a typical 2D diffusion process. c) Arrhenius-type dependence on temperature of ion hopping rates, σ_{DC} , σ_{NMR} and ω_p . The conductivity data points, are extracted from a) and b). The characteristic frequency ω_p , also known as hopping frequency, was performed according to the concept of Almond and West. d) Summerfield scaling is applied to verify the results of the Jonscher approximation. The isotherms do not change their shape with varying temperatures, they can be collapsed into a single so-called master curve. Throughout the whole temperature range the same motional process is regarded. e) Nyquist plot of the impedance data measured at 163 K. The solid line represents a fit using resistances and CPEs connected in parallel. The dashed line is used as a guide to the eye to highlight the fit of individual processes. The semicircles can be referred to bulk and grain boundary responses, respectively. The sharp increase at 693 k Ω is assigned to the electrode polarization (EP). The corresponding capacitances are indicated in the black box. Resistance values are noted at the grey intercepts on the x -axis between the high frequency (bulk), intermediate frequency (grain boundary) and low frequency (EP), respectively.

sion and $n \approx 0.5$ is adopted for 2D diffusion. Furthermore, the almost temperature independent ($n \neq f(T)$) isotherms share the same shape, *i.e.*, the possibility to collapse them into a single master curve after applying appropriate Summerfield scaling [54] (see d). The results lead to the assumption that the same motional process is regarded throughout the whole temperature range and, in turn, describes a motional process where only the velocity of ion jumps change with temperature.

The temperature dependence of ionic DC-conductivity can be described via Arrhenius relation:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$
 This temperature dependence is shown for the ion hopping rates σ_{DC} , σ_{NMR} and ω_p in c). σ_{NMR} was deduced from equation (10). The pre-factor $\sigma(0)$ is determined at the y -axis intercept, when plotting the characteristic frequency $\sigma(\omega) = 2\sigma(0)$ against the inverse temperature. The pre-factor is the effective attempt frequency for ion hoppings. For Na β'' -alumina an anomalously high $\sigma(0)$ value of $1.4 \cdot 10^{13}$ Hz is obtained. This is in good agreement with literature; Almond and West [55] reported on characteristic attempt frequencies around $3 \cdot 10^{14}$ Hz.

Hence, the difference in hopping distance is considered a crucial factor. Literature gives no explanation for such anomalously high hopping frequencies. Richards [47] suggested the logarithmic corrections of the 2D approach to be the origin. However, the relation of the data sets of DC-conductivities σ and characteristic frequencies ω , provides information on the conductivity mechanism. σ depends on the concentration of mobile ions distributed over equivalent sites per unit volume, as well as on the mobility of the ions. Here the interaction between the ions are of particular importance. At high temperatures increased ion-ion interactions lead to the frustration of the potential landscape. Obtained impedance data can be interpreted as constant number of mobile ions, that increase mobility with rising temperature. This is in good agreement with the results obtained from Summerfield scaling that also suggest a single transport process. To shed light on the origins of the ionic interactions in this material, which are considered fairly strong because of the short jump distances and existence of quadrupolar interactions, nuclear magnetic resonance is employed.

—Nuclear Magnetic Resonance—

Since NMR measurements were performed on β -alumina materials throughout the last decades, a short review paragraph will introduce the state of the art. Previous reports include investigations of lineshapes and linewidths [56, 57], as well as SLR measurements. The latter often used the BPP model, as introduced in ref. [45], to describe the relaxation processes. This approach poses some serious issues, since the modeling of a non-symmetrical relaxation time peak is only possible within certain boundaries. BPP theory yields good results in modeling spin-lattice relaxation data at short correlation times, whereas, the approximation of correlation times in the low-temperature limit, where the correlation times exceeds the inverse Larmor frequency, cannot be provided. The existence of two different activation energies in the SLR Arrhenius plot suggests the existence of two kinds of local motions [58, 59]. The popularity of low temperature measurements led to numerous reports on the anomalies of the pre-factor and its relation to a 2D "melting transition". Hence, 2-dimensional phase transitions were already reported in 1970 [60]. The two distinct distributions of the NMR signals were interpreted as microdomains that dissipate at higher temperatures. Various reports suggested a change in diffusion mechanism between these long-ranged and short-ranged, also called disordered and ordered, motions [57, 59, 61]. There are two publications we want to emphasize on, viz., Walstedt *et al.* [62] and Bjorkstam *et al.* [63]. Walstedt *et al.* were not satisfied with the BPP-based Lorentzian-type spectral density function and, therefore, tried to describe the SLR relaxation peak by Gaussian distribution functions. These efforts yielded a bimodal model that comprises two Gaussian functions and describes these systems enormously well. Activation energies E_a of 0.18 and 0.3 eV were obtained. Initial approaches of low-dimensional ef-

fects were introduced by Richards and Salamon [46, 47]. As a comparison, Bjorkstam *et al.* [63] used a 2D diffusion model [46, 47, 64] and acquired NMR spectra for β -alumina crystals. Activation energies of <1 and 0.3 eV were obtained. Although initial approaches to simulate NMR data as 2D systems, most publications (see above) continued with BPP analysis.

The first SLR-NMR study on β'' -alumina was reported by Hayes and Ailion and, subsequently, published in "Fast Ion Transport in Solids" (North Holland, New York 1979, p. 297). About a year later, the follow-up study [65] revealed the effect of humidity on the polycrystalline material, viz., effects on the activation energy $E_a = 0.37$ for 330 K – 400 K.

At this point we want to present our findings and start with discussing ^{23}Na spin-lattice relaxation rates, see fig.5 a). Here, data acquisition was performed over a wide temperature range, viz., from 67 K up to 433 K. Even at such low temperatures, NMR is able to sense strong relaxation signals. The rate peak maximum at 313 K matches perfectly with literature, see [65]. At this temperature, the transition between Zeeman levels is induced most efficiently, which either leads to a hopping rate of $9.8 \cdot 10^8$ jumps/s, considering $\omega\tau_c = 0.505$ for a 2-dimensional rate peak maximum, or $4.9 \cdot 10^8$ jumps/s for a 3-dimensional uncorrelated hopping mode [47, 62]. Furthermore, this τ_c value is used for the calculation of the diffusion coefficient that, in turn, is necessary for the transformation into σ_{NMR} . At a first glance, an asymmetric rate peak is observed. Interestingly, the activation energy $E_{a,\text{high}}$ value, that was obtained when high-temperature flank data points are described by linear equation in the absence of any model system, nicely agrees with data acquired by long-ranged conductivity measurements E_{DC} . The low-temperature flank exhibits an activation energy of $E_{a,\text{low}} = 0.13$ eV and is strongly affected by correlation effects, like structural disorder or Coulomb interactions, that influence short-ranged motion and lower its activation energy. $E_{a,\text{high}}$ is sensitive to long-range ion motion; for low-dimensional transport processes a lower E_a is expected [47]. In general, values for $E_{a,\text{low}}$ are smaller than those for $E_{a,\text{high}}$.

Taking structure and conductivity data into account, we assume a 2-dimensional Na^+ ion diffusion. To verify this hypothesis with data obtained from SLR-NMR, we applied a 2D-based Richards fit and compared it to a 3D BPP-based fit. Whereas, both simulation methods provide accurate results in different regions of the rate peak, the fit factors β of both methods yield the same values at the low-temperature flank. Furthermore, the model established by Richards perfectly describes data points at the rate maximum and, *au contraire*, the modified BPP model yields a better fit of the high temperature flank. The $E_{a,\text{R}}$ obtained from the 2D semi-empirical Richards is expected to be smaller than the values for 3D $E_{a,\text{BPP}}$ [47]. In this case, differences in modeling are not convincing and demand further investigations.

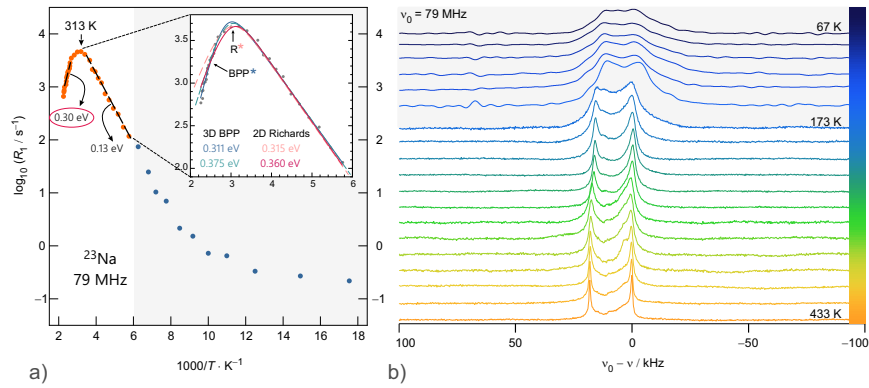


FIG. 5. ^{23}Na NMR results of $\text{Na}\beta''$ -alumina. The data were measured at $\omega_0/2\pi = 79$ MHz. a) Arrhenius diagram representing the temperature dependence of the ^{23}Na relaxation rate R_1 in the laboratory frame. Orange dots are referred to measurements performed with the teflon probehead, while blue ones were acquired using the cryo probehead. Different-colored backgrounds highlight this detail. The magnified part of the graph was used for calculation of the activation energy. The pink line represents the 2-dimensional Richards fit. b) ^{23}Na NMR spectra recorded at the temperatures indicated. Grey-colored background indicates cryo-measurement set-up.

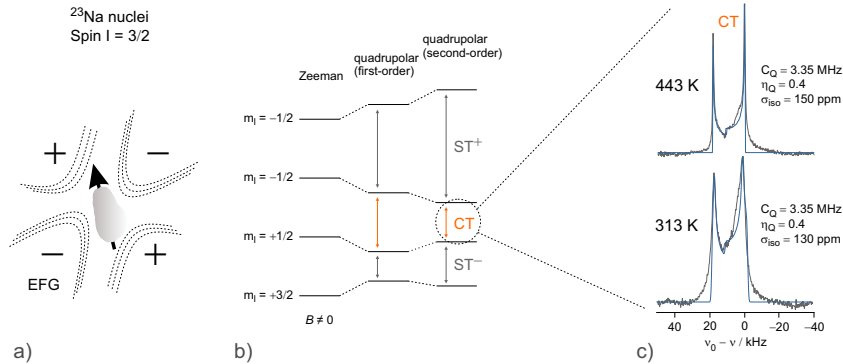


FIG. 6. ^{23}Na quadrupolar nucleus: spin quantum number $I = 3/2$. a) Schematic figure of a non-spherical charge distribution of a quadrupolar nucleus in a non-vanishing electric field gradient (EFG). b) Zeeman and quadrupolar splitting of the energy levels when exposed to a magnetic field B . c) Static ^{23}Na NMR line shapes of second-order quadrupolar broadened spectra of the central transition (CT). The blue line corresponds to the "WSolids1 - quadrupolar nucleus fit", considering the quadrupolar interactions, the dipolar ones were neglected.

Fig. 5 b) shows ^{23}Na NMR spectra at various temperatures. The spectra were recorded under static, *i.e.*, non-rotating conditions and consist of a typical powder pattern for quadrupolar nuclei ($I = 3/2$) and a second-order quadrupolar broadening of the

transition (CT) line. The figure depicts only the CT line. Due to very high peak to peak satellite transitions (ST) C_{qcc} , in MHz-range, we obtain a large shift. The lineshape varies with temperature and the splitting obviously increases at elevated temperatures. The de-

termination of chemical shifts for the peaks is, according to second-order quadrupole interactions, complex. To gather more information on the line-shape spectra, a simulation was carried out. Fig.6 depicts a schematic drawing of a non-spherical charge distribution of a quadrupolar nucleus. Interactions of the quadrupole moment of ^{23}Na with the non-vanishing electric field gradient leads to quadrupolar splitting (b). First-order quadrupolar splitting affects the lineshape in terms of linewidth, whereas the second-order is responsible for the line splitting and implies an anisotropy of the chemical shift. Parameters of quadrupolar interactions were determined with an appropriate computational program, viz., "WSolids1". Here, the lineshape can be described by $C_{qcc} = 3.35\text{MHz}$ and an asymmetry parameter $\eta = 0.4$. The isotropic chemical shift of the CT line protrudes towards lower ppm values with decreasing temperatures. It should be noted, that the fit considers quadrupolar interactions only and, hence, those of dipolar origin were neglected.

IV. CONCLUSION

The Na^+ diffusion in commercially available ceramic $\text{Na}\beta'$ -alumina was investigated using two methods to cover long-ranged and short-ranged ionic motions. The RT ionic conductivity is extremely high, viz., 4mS/cm , which enables application of the material as solid-state electrolyte in all-solid-state batteries. At ambient temperatures, a single ionic transport process is observed, whereas lower temperatures reveal the two contributions to the overall conductivity, *i.e.*, bulk and grain boundary. Nevertheless the influence of the grain boundary on the total conductivity is very little.

The activation energy probed by macroscopic DC-conductivity measurements is in good agreement with the activation energy deduced from the high-temperature

flank of the SLR-NMR rate peak. The E_a value of 0.3eV is characteristic for long-ranged ion transport. We assume that both methods, NMR and conductivity spectroscopy, probe the same Na-dynamics. Furthermore, we ascribe this process to 2-dimensional diffusion. This interpretation is based on the Jonscher exponent $n \approx 0.5$ from the dispersive region of the conductivity isotherms, *i.e.* is in a typical range for 2D ion transport, as well as the Summerfield scaling that suggests only one conduction mechanism.

Unfortunately, the interpretation of short-ranged ion diffusion turned out to be more complex than macroscopic dynamics from conductivity measurements. This study applied both, the BPP model and the Richards model, even though none of the results provide enough information to clearly assign the diffusion process to a certain dimensionality. Further studies for modified 2D Richards-based correlation function are necessary to take the strong quadrupolar effects into account. We assume this effect to be the reason for the challenging determination of reliable E_a . The high sodium density and the fast ion transport, particularly at high temperatures and in limited freedom of movement, results in interferences and highly correlated motion. As suggested by Richards, the anomaly of the pre-factor is best explained by low-dimensional ion dynamics.

In a nutshell, our work addressed the high sensitivity of ionic motion to irregularities inside the crystal lattice using commercially available samples of $\text{Na}\beta'$ -alumina.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank K. Eichele for his useful programm regarding the simulation and calculation of quadrupolar interaction parameters (WSolids1 ver. 1.21.3, K. Eichele, Universität Tübingen, 2015). Financial help by DFG SPP priority programme 1415 is also greatly acknowledged.

-
- [1] J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H. H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, *Chemical Reviews* **116**, 140 (2016).
 - [2] J. Janek and W. G. Zeier, *Nature Energy* **1**, 1 (2016).
 - [3] B. L. Ellis and L. F. Nazar, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **16**, 168 (2012), arXiv:barata Materials and Techniques of polychrome wooden sculpture.
 - [4] G. A. Rankin and H. E. Merwin, *Journal of the American Chemical Society* **38**, 568 (1916).
 - [5] G. Yamaguchi, *Elect. Chem. Soc. Japan* **11** (1943).
 - [6] J. Théry and D. Briancon, *Académie des sciences* **275**, 319 (1962).
 - [7] H. Hong, *Mater. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
 - [8] J. B. Goodenough, H. Y.-p. Hong, and J. A. Kafalas, **I**, 203 (1976).
 - [9] G. C. Farrington and J. L. I. Briant, **204**, 1371 (1979).
 - [10] J. Briant and G. Farrington, *Journal of Solid State Chemistry* **33**, 385 (1980).
 - [11] Q. Ma, M. Guin, S. Naqash, C. L. Tsai, F. Tietz, and O. Guillon, *Chemistry of Materials* **28**, 4821 (2016).
 - [12] S. Lunghammer, D. Prutsch, S. Breuer, D. Rettenwander, I. Hanzu, Q. Ma, F. Tietz, and H. M. Wilkening, *Scientific Reports* **8**, 1 (2018).
 - [13] S. Lunghammer, Q. Ma, D. Rettenwander, I. Hanzu, F. Tietz, and H. M. Wilkening, *Chemical Physics Letters* **701**, 147 (2018).
 - [14] N. Weber and J. T. Kummer, in *Advances in Energy Conversion Engineering ASME Conference* (Florida, 1967).
 - [15] R. Stevens and J. G. P. Binner, *Journal of Materials Science* **19**, 695 (1984).
 - [16] J. T. Kummer, *Progress in Solid State Chemistry*, 141 (1972).

- [17] J. Felsche, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **127**, 94 (1968).
- [18] G. Yamaguchi and K. Suzuki, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **41**, 93 (1968).
- [19] Yung-Fang Yu Yao and J. Kummer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **29**, 2453 (1967).
- [20] R. H. Radzilowski and J. T. Kummer, *J. Electrochem. Soc.*, 714 (1971).
- [21] M. S. Whittingham and R. A. Huggins, *The Journal of Chemical Physics* **54**, 414 (1971).
- [22] M. Bettman and C. R. Peters, *The Journal of Physical Chemistry* **73**, 1774 (1969).
- [23] G. C. Farrington and B. Dunn, *Solid States Ionics* **7**, 267 (1982).
- [24] U. Strom, *Solid State Ionics* **8**, 255 (1983).
- [25] K. L. Ngai and U. Strom, *Physical Review B* **38**, 10350 (1988).
- [26] U. Strom, *Key Engineering Materials* **59-60**, 35 (1991).
- [27] J. Engstrom, H.; Bates, J.B.; Brundage, W.E.; Wang, *Solid States Ionics* **2**, 265 (1981).
- [28] R. Grant, I. Hodge, M. Ingram, and A. West, *Journal of the American Ceramic Society* **60**, 226 (1977).
- [29] A. Jonscher, *Nature* **270**, 673 (1977).
- [30] C. Cramer, R. Graeber, M. Ingram, T. Saatkamp, D. Wilmer, and K. Funke, *MRS Proceedings* **369**, 233 (2011).
- [31] K. Funke, *Progress in Physical Chemistry*, volume 4 ed., edited by H. Baumgärtel (Oldenbourg Verlag, München, 2011) p. 520.
- [32] K. Funke, *Science and Technology of Advanced Materials* **14** (2013), 10.1088/1468-6996/14/4/043502.
- [33] K. Ngai, A. Jonscher, and C. White, *Nature* **277**, 185 (1979).
- [34] D. Wolf, *J. Phys. chem. Solids* **40**, 757 (1979).
- [35] K. Kim, J. Mundy, and W. Chen, *Solid State Communications* **30**, 734 (1979).
- [36] M. Meyer, P. Maass, and A. Bunde, *Journal of Chemical Physics* **109**, 2316 (1998).
- [37] J. Felsche, *Naturwissenschaften*, 612 (1967).
- [38] C. R. Peters, M. Bettman, J. W. Moore, and M. D. Glick, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **27**, 1826 (1971).
- [39] C. Beevers and . Ross, *Zeitschrift für Kristallographie* **97**, 59 (1937).
- [40] M. H. Cohen and F. Reif, *Solid State Physics* **5**, 321 (1957).
- [41] D. Freude and J. Haase, *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 29 (Springer-Verlag, Berlin, 1993) pp. 1–90.
- [42] D. Freude, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 12188 (2000).
- [43] S. E. Ashbrook and M. J. Duer, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **28A**, 183 (2006).
- [44] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H. D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, and P. Heitjans, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **42**, 2 (2012).
- [45] E. Purcell, R. Pound, and N. Bloembergen, *Physical Review* **73**, 679 (1948).
- [46] P. M. Richards and M. B. Salamon, *Physical Review B* **9**, 32 (1974).
- [47] P. M. Richards, *Solid State Communications* **25**, 1019 (1978).
- [48] K. L. Ngai and C. Léon, **60**, 9396 (1999).
- [49] M. Meyer, P. Maass, and A. Bunde, *Physical Review Letters* **71**, 573 (1993).
- [50] A. Bunde, K. Funke, and M. Ingram, *Solid State Ionics* **105**, 1 (1998).
- [51] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, *Advanced Materials* **2**, 132 (1990).
- [52] A. K. Jonscher, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, R57 (1999).
- [53] D. L. Sidebottom, *Physical Review Letters* **83**, 983 (1999).
- [54] S. Summerfield, *Philosophical Magazine B* **52**, 37 (1985).
- [55] D. Almond and A. West, *Nature* **306**, 456 (1983).
- [56] W. Bailey, S. Glowinkowski, H. Story, and W. L. Roth, *J. Chem. Phys.* **64**, 4126 (1976).
- [57] J. L. Bjorkstam, P. Ferloni, and M. Villa, *The Journal of Chemical Physics* **73**, 2932 (1980).
- [58] D. Jérôme and J. P. Boilot, *Le Journal de Physique* **35**, 129 (1974).
- [59] J. L. Bjorkstam and M. Villa, *J. Physique* **42**, 345 (1981).
- [60] H. J. Mikeska and H. Schmidt, *Journal of Low Temperature Physics* **2**, 371 (1970).
- [61] M. Villa and J. L. Bjorkstam, *Solid State Ionics* **1**, 481 (1980).
- [62] R. E. Walstedt, R. Dupree, J. P. Remeika, and A. Rodriguez, *Physical Review B* **15**, 3442 (1977).
- [63] J. L. Bjorkstam and M. Villa, *Physical Review B* **22**, 5025 (1980).
- [64] A. Avogadro and M. Villa, *The Journal of Chemical Physics* **66**, 2359 (1977).
- [65] C. E. Hayes and D. C. Ailion, *MRS Proceedings* **3**, 283 (1980).

4.1.4 Ionic Conduction Mechanism in the $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ closo-Borate Solid-State Electrolyte: Interplay of Disorder and Ion-Ion Interactions

Léo Duchêne, Sarah Lunghammer, Tatsiana Burankova, Wei-Chih Liao, Jan Peter Embs, Christophe Copéret, H. Martin R. Wilkening, Arndt Remhof, Hans Hagemann and Corsin Battaglia; *Chemistry of Materials*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00610 (2019) — Reprinted with permission.

Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Durchführung der NMR- und Impedanz-Messungen, sowie die Auswertung und Interpretation der NMR-Daten.

Ionic Conduction Mechanism in the $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ *closo*-Borate Solid-State Electrolyte: Interplay of Disorder and Ion–Ion Interactions

Léo Duchêne,^{†,‡,§} Sarah Lunghammer,[§] Tatsiana Burankova,^{||} Wei-Chih Liao,^{⊥,¶} Jan Peter Embs,^{||,§} Christophe Copéret,[⊥] H. Martin R. Wilkening,^{§,¶} Arndt Remhof,^{*,†,¶} Hans Hagemann,^{‡,¶} and Corsin Battaglia^{†,¶}

[†]Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, 8600 Dübendorf, Switzerland

[‡]Département de Chimie-Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4, Switzerland

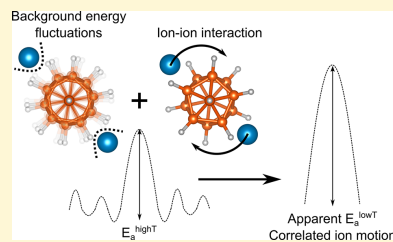
[§]Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Institute for Chemistry and Technology of Materials, NAWI Graz, Graz University of Technology, 8010 Graz, Austria

^{||}Laboratory for Neutron Scattering and Imaging, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland

[⊥]Department of Chemistry and Applied Sciences, ETH Zurich, 8093 Zürich, Switzerland

Supporting Information

ABSTRACT: The conduction mechanism of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, a particularly promising solid-state electrolyte for sodium-ion batteries, is elucidated. We find from electrochemical impedance spectroscopy that the temperature-dependent conductivity is characterized by three distinct regimes of conductivity. In the first regime, at temperatures below -50 °C, conductivity remains low before a glasslike transition identified by X-ray diffraction and calorimetry causes a faster increase of sodium conductivity through site disordering. The second regime of faster diffusion above -50 °C is characterized by an apparent activation energy of 0.6 eV, higher than expected from the local microscopic barrier of 0.35 eV observed by, e.g., ^{23}Na nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation. This mechanism of so-called correlated ion diffusion originates from the coupling of the cation and anion motion due to short-range ion–ion interactions combined with background energy fluctuations, which we can associate through quasi-elastic neutron scattering experiment to fast librations of the anions. In the third regime, at temperatures above 70 °C, the thermal energy increases above the background energy fluctuations and the activation energy decreases to 0.34 eV, reflecting the local energy barrier for noncorrelated ion diffusion. We discuss the link between this behavior and the different frustrations responsible for the high conductivity of *closo*-borate electrolytes and show that our interpretation can also explain the complex conductivity behavior observed in related compounds.



INTRODUCTION

All-solid-state batteries (ASSBs) are intensively investigated as a next-generation energy-storage solution to overcome the limitations of current battery technology, i.e., to enable increased energy and power density while improving safety.¹ Ion dynamics, electrochemical stability, and interfacial properties of the solid-state electrolyte to be used in such devices are instrumental to the high performance of such ASSBs.² In particular, high ionic conductivity is an absolute requirement for the battery to be charged and discharged at a reasonable rate. Commercial lithium-ion batteries rely on organic liquid electrolytes to do so but cannot be operated neither at high temperature due to the electrolyte volatility and thermal instability nor at too low temperature because of a large increase of cell impedance.³ These problems may be mitigated

by the use of a solid-state electrolyte⁴ if such an electrolyte exhibits not only high ionic conductivity at room temperature but also low activation energy to maintain this high ionic conductivity over an extended temperature range. To fulfill these criteria, the community has explored a large scope of materials in four main classes of compounds, i.e., oxide ceramics, sulfides and thiophosphates, polymers, and, more recently, complex boron hydrides.^{5–14}

Among the latter, we recently reported an alternative solid-state electrolyte for ASSBs, namely, $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, that combines high ionic conductivity of 0.9 mS cm^{-1} at 20 °C

Received: February 11, 2019

Revised: March 29, 2019

Published: April 9, 2019

and a large electrochemical stability of 3 V including stability toward sodium metal. $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ allowed for the fabrication and successful cycling of the first 3 V sodium-ion all-solid-state battery using this type of material.^{15,16} Temperature-dependent conductivity measurements on $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ previously indicated that, contrarily to common thermally activated ionic conductivity with a single activation energy, $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ exhibits a complex conductivity behavior characterized by a gradually decreasing activation energy with increasing temperature.

Here we discuss the origin of this behavior from the study of structural and dynamical properties of the material. We show that it arises from the combined effects of ion–ion interactions and disorder leading to correlated ion motion. This behavior is inherent to the structural, chemical, and dynamical frustrations associated with high conductivity in *closo*-borates¹⁷ and can also explain the non-Arrhenius conductivity behavior observed in related phases such as $\text{Li}/\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_7\text{H}_{10})$ and $\text{Na}_3(\text{BH}_4)(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$.^{18,19}

EXPERIMENTAL METHODS

Sample Preparation. $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, and $\text{NaCB}_7\text{H}_{10}$ were purchased from Katchem. $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ was used as received, whereas $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_7\text{H}_{10}$ were first dried at 160 °C under vacuum (<10^{−3} mbar) for 6 h to remove water. The samples were prepared by mixing the appropriate amount of the precursor materials by mechanical milling in a Spex 8000 M shaker mill with 5 mm balls and a balls-to-sample mass ratio of 10 to 1 for 3 times of 15 min with 5 min breaks to avoid overheating. After milling the samples were heat-treated under vacuum at 270 and 200 °C for 12 h to yield $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ and $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_7\text{H}_{10})$, respectively. Samples were handled in an argon-filled glovebox (O_2 , H_2O < 0.1 ppm) to avoid exposure to moisture.

Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrical impedance spectroscopy was performed on a Novocontrol potentiostat in a frequency range from 10 MHz to 10 mHz with a voltage amplitude of 10 mV. The samples were placed in a custom-designed airtight cell with two parallel 10 mm gold blocking electrodes. Temperature was controlled by a flow of freshly evaporated nitrogen gas, and the temperature was measured by a thermocouple placed close to the sample. The samples were first cooled to −100 °C in 10 °C steps before being heated to 180 °C in 10 °C steps. All analyzed data were extracted from the first heating ramp, after the initial cooling to −100 °C. The sample consisted of 5 mm diameter pellets with a thickness of ~1 mm after pressing under a pressure of ~300 MPa. One hundred nm of gold was sputtered on each side of the pellet to ensure good electrical contact.

Nuclear Magnetic Resonance. For experiments carried out under magic-angle spinning (MAS) conditions, the samples were measured using a 3.2 mm LT-MAS probe. Measurements were performed on a Bruker Ascend 600DNP nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer. The ¹H, ¹¹B, and ²³Na NMR spectra were recorded at 10 kHz MAS rates for single-pulse experiments using pulse lengths < $\pi/6$ and high power proton decoupling in the case of boron (no influence observed on line width for ²³Na NMR spectra with or without decoupling of ¹H). Sufficiently long relaxation delays for full recovery of signal intensities were applied.

For experiments carried out under static conditions, the powder sample was fire-sealed in a quartz glass ampule to protect it from moisture. The ¹H and ²³Na rates were measured on a Bruker Avance 300 solid-state NMR spectrometer connected to a shimmed 7 T magnet, and the ¹¹B rates were measured on a Bruker Avance 500 solid-state NMR spectrometer with a shimmed 11.7 T magnet. We employed Bruker broadband probes. For both static and MAS experiments, the temperature in the sample chamber was controlled with a type T thermocouple with the help of a heater and a flow of freshly evaporated nitrogen gas.

A saturation recovery pulse sequence was used to measure the relaxation of the z-component of the macroscopic magnetic moment $M_z(t)$; prior to the detection of $M_z(t)$, any longitudinal contribution was destroyed through a comb of 10 closely spaced 90° pulses separated by 80 μs . The waiting time t was varied from a few μs to 10 s to probe the exponential recovery of $M_z(t)$. Depending on temperature, the 90° pulse length slightly varied from 1 to 4.5 μs . For the spin-lock NMR experiments, a constant radio frequency signal was applied to yield the desired spin-lock frequency of 10 and 15 kHz.

Powder X-ray Diffraction. Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at the Swiss Norwegian Beamlines (SNBL) at the European Synchrotron Research Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France.²⁰ The wavelength at the time of the acquisition was 0.71414 Å. The 1D patterns were integrated from 2D images acquired on a PILATUS 2 M image plate detector placed at a distance of 411 mm. The sample detector geometry was calibrated with a LaB₆ NIST standard. Samples were sealed into glass capillaries filled under helium atmosphere. Temperature was controlled by a precalibrated cryostat (temperature range: 100–500 K) and a heat blower (temperature range: room temperature to 500 °C). For the heat blower, temperature was adjusted from the extracted lattice parameter of a Ag standard measured under identical conditions. The refinements (LeBail fits) were performed using the Fullprof refinement software²¹ refining lattice parameters, shape parameters, and background only.

Differential Scanning Calorimetry. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were conducted on a Netzsch STA449 F3 Jupiter, using a low-temperature silver oven. The samples (~10 mg) were handled in Al crucibles and cycled two times at heating and cooling rates of 10 K min^{−1} between −100 and 200 °C under He flow. For all measurements, the data were corrected by an empty pan scan measured under identical conditions.

Quasi-elastic Neutron Scattering. Quasi-elastic neutron scattering (QENS) measurements were performed on the time-of-flight spectrometers FOCUS at Paul Scherrer Institute in Switzerland²² with the wavelength of incident neutrons $\lambda = 4.0$ Å. This setting provided the energy resolution of 0.220 meV (full width at half-maximum (fwhm)) and the accessible Q -range of 0.5–2.5 Å^{−1}. QENS spectra were recorded for a sample with natural boron containing 20% of ¹⁰B, a strong neutron absorber. QENS spectra are dominated by the large incoherent neutron-scattering cross section of hydrogen. The presence of ¹⁰B only causes a very weak signal. For this reason the sample was loaded in a flat slab container and measured in the reflection geometry. This led to the loss of spectral information in the small Q -range up to 1.2 Å^{−1} but allowed for obtaining reasonably good statistics for the remaining Q -groups.

Additional runs with a vanadium standard and the empty sample containers were carried out to perform typical corrections for experimental distortions. The procedure included vanadium normalization, detector-efficiency correction, and background subtraction. Taking into account the large absorption cross section of the sample, we performed the calculation of the self-shielding and self-attenuation factors with the help of the McStas software (<http://mcstas.org>). The DAVE program²³ was used for both the data reduction of the FOCUS spectra and the preliminary examination of all data sets at individual Q -groups. As the next step, the QENS spectra were analyzed in a program module²⁴ that performs two-dimensional surface fits to evaluate the relaxation times. This approach allows one to obtain more stable and consistent results, as simultaneous fitting, with both E and Q as independent variables, reduces the total number of adjustable parameters. The increase of the narrow component with Q is programmed directly in the fit function according to the scattering law provided in the Supporting Information.

RESULTS

Figure 1a shows the real part of the frequency-dependent complex conductivity of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ measured by electrochemical impedance spectroscopy at temperatures ranging from −100 to 180 °C, in steps of 10 °C. The curves show characteristic features for an ionic conductor with a

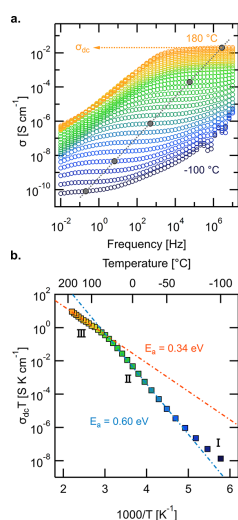


Figure 1. (a) Real part of the conductivity vs frequency recorded at temperatures ranging from -100 to 180 °C (measured in steps of 10 °C). The dashed gray line and orange arrow are guides to the eye highlighting the frequency-independent region from which σ_{dc} was extracted. (b) Corresponding Arrhenius plot of $\sigma_{dc}T$ vs $1000/T$ with local linear fits and corresponding activation energies.

nearly frequency-independent conductivity plateau and a temperature-dependent onset to a dispersive regime showing up at sufficiently high frequencies. At high temperatures, a frequency-dependent tail is also visible toward low frequencies, originating from polarization effects of the blocking electrodes used. At all temperatures, only a single conductivity plateau can be observed in the studied frequency range, indicating that a single contribution is responsible for Na^+ diffusion in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. This is in line with the recently calculated⁴⁵ and measured⁴⁶ bulk modulus of *closo*-borates, which indicates high ductility for this class of solid electrolytes, preventing the formation of pronounced grain boundaries that would affect ion transport and produce an additional conductivity plateau.

σ_{dc} values, referring to macroscopic ion transport, can be extracted from the conductivity plateaus at each temperature. The resulting values are plotted in Figure 1b in an Arrhenius plot showing $\sigma_{dc}T$ vs $1000/T$, where T is the absolute temperature in Kelvin. Strikingly, the temperature-dependent conductivity of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ does not follow a simple Arrhenius behavior as could be expected from the single conductivity plateau observed in Figure 1a. Instead, it passes through three different regimes at very low (below -50 °C), low to intermediate (-50 to 70 °C), and high temperature (above 70 °C) characterized by different activation energies. These three regimes will be further referred to as regimes I, II, and III, respectively, as depicted in Figure 1b. Linear fits of $\ln(\sigma_{dc}T)$ versus $1000/T$ yield $E_{a,\sigma}^{\text{low-}T} = 0.60$ eV in regime II

and $E_{a,\sigma}^{\text{high-}T} = 0.34$ eV in regime III. The activation energy in regime I is lower than that in regime II. However, the temperatures accessible to our experiment are not low enough to allow for a reliable determination of the activation energy in regime I.

Drastic variations of the ionic conductivity in *closo*-borates have already been observed and linked to structural phase transitions triggering fast anion rotations that facilitate cation diffusion.^{9–12,27} However, differential calorimetry experiments previously performed on $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ down to -100 °C showed no sign of such a first-order transition.¹⁵ X-ray diffraction measured from -170 to 450 °C is shown in Figure 2a and confirms that the face-centered cubic structure

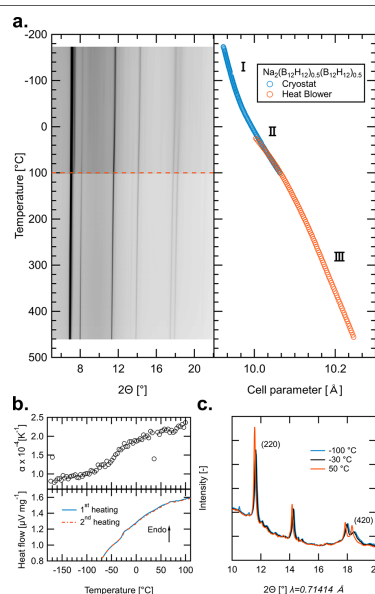


Figure 2. (a) Variable-temperature X-ray diffraction measured between -170 and 450 °C; the corresponding lattice parameters extracted from LeBail fits are also shown. The orange dashed line marks the change between data measured using a cryostat or a heat blower to control the temperature. (b) Volumetric thermal expansion coefficient calculated from the refined lattice parameter compared with DSC data for two consecutive heating cycles. (c) X-ray diffraction pattern at three selected temperatures showing relative intensity changes along preferential crystallographic directions.

of this material is maintained over a broad temperature range with no evidence of symmetry reduction at low temperature or phase separation at high temperature. We note that a small additional reflection can be observed below 100 °C, near the main reflection at $\sim 7^\circ$, corresponding to a small amount of unreacted $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ that takes the same structure as $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ above 100 °C. The lattice parameter of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ was extracted from the diffracto-

grams using a sequential Le Bail refinement at each temperature, considering a single face-centered cubic phase. The extracted values are shown alongside the diffraction pattern in Figure 2a. Analogously to the conductivity data, we observe three regimes in the evolution of the lattice parameter as a function of temperature. Regime I, i.e., if we consider temperatures below -50 °C, corresponds to a slow lattice-expansion regime with a volumetric coefficient of thermal expansion α on the order of $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, as shown in Figure 2b. At approximately -50 °C, the volumetric coefficient of thermal expansion doubles, reaching $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ at -30 °C, and the material enters regime II. This behavior is reminiscent of a vitreous or glass transition.²⁸ We also note that, for $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ in the monoclinic low conducting phase at 300 K, we have $\alpha = 1.2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, while in the high-temperature, conducting phase it is $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.²⁶

To confirm the assumption of a glass transition, we have performed differential calorimetry measurement for $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ at low temperature. The results are presented for two consecutive heating cycles in the lower panel of Figure 2b (an enlarged view near the transition is given in Figure S1, along with the cooling cycle). Thermal characterization was carried out at temperatures close to that of the change of expansion coefficient and reveals a very similar behavior with a characteristic increase of the heat flow around -30 °C. The effect is reversible and observed in two consecutive heating cycles, although it is not visible upon cooling, likely because of hysteresis effects. This behavior indicates a steplike increase of the specific heat capacity of the material attributed to a gain in degrees of freedom in the dynamics of the constituent ions. We note that the heat signature in Figure 2b could be reproduced in independent DSC measurements (not shown here). It also corresponds to the changes observed in both lattice-expansion coefficient and conductivity at the same temperature. This transition is also accompanied by a distinct increase of the $(hk0)$ Bragg reflections as the temperature is increased above the glasslike transition (see Figure 2c). This observation indicates a change in site occupancy of the sodium ions, as has been observed in related compounds.²⁹ Therefore, the glass transition is interpreted as a change of sodium site ordering in the structure. The glass transition could also be linked to an activation of the anion rotation, which may be frozen in static equilibrium position at very low temperature. However, Raman spectra acquired at both cryogenic condition (70 K) and room temperature do not show any change of the local symmetry of the anions (see Figure S2). We can thus discard complete freezing of the anions' rotational degrees of freedom as this would induce distortions in the B–H bonds and thus cause a splitting of the Raman bands.

Finally, at higher temperatures ranging from 100 to 150 °C, the lattice expansion in Figure 2a gradually decreases again and the material enters regime III. This transition is not accompanied by a thermal event or by any significant change in the intensities of the Bragg reflections but corresponds to the reduction of activation energy observed in conductivity in a similar temperature range. The three ionic conductivity regimes identified earlier are thus directly reflected in the structural behavior of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$.

As mentioned earlier, this thermal and structural behavior is reminiscent to that of glasses. Many ionic conducting glasses also exhibit non-Arrhenius conductivity with the archetypical example of the series of silver conducting glasses reported by

Kins and Martin.³⁰ This behavior has been interpreted in terms of strong interactions between moving ions as they diffuse through the disordered structure. These ion–ion interactions may arise from both self-correlations of the moving cations as well as cation–anion correlations. Charge carrier diffusion is thus nonrandom but correlated, and memory effects play an important role, particularly at short time scales (or high frequency). This causes the conductivity to show frequency dependence above a certain crossover frequency. These interactions also affect the macroscopic electrical response of the material, causing the electric field relaxation function to follow a nonexponential but stretched-exponential decay ($\alpha e^{-(t/\tau)^\beta}$, $0 < \beta < 1$). In contrast, uncorrelated jump diffusion is characterized by a random particle walk and would result in an exponential electric relaxation function ($\alpha e^{-t/\tau}$, i.e., $\beta = 1$), producing frequency-independent conductivity isotherms.³¹ The nature and shape of the underlying electrical relaxation (or correlation) function thus decisively determines the overall macroscopic materials response. Different approaches to describe such correlations, based on microscopic diffusion models or on the macroscopic electrical response, have been proposed.³² Among the latter, the coupling model introduced by Ngai et al. has been particularly successfully when applied in describing non-Arrhenius conductivity in several ionic conductors.^{33–36}

The appropriate quantity to analyze the effect of correlations is the complex electric modulus $M(\omega)$, obtained from electrochemical impedance spectroscopy, which is directly related to the aforementioned electrical correlation functions. Recently, Cuervo-Reyes et al. described an analytical approximation based on the coupling model that can be used to fit $M(\omega)$ data with high accuracy while taking into account correlated ion motion.³⁶ In Figure 3, the frequency

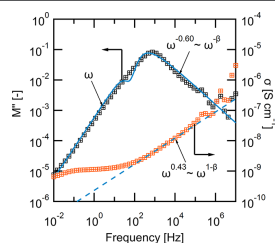


Figure 3. Imaginary part of the electric modulus M'' vs frequency at -80 °C. Fitting of M'' using the function introduced by Cuervo-Reyes et al.³⁶ is shown with a plain blue line. For comparison, the conductivity isotherm recorded at -80 °C is also shown. The dashed blue line shows power-law fit in the frequency-dependent region of $\sigma(\omega)$. In the high-frequency region, both $M(\omega)$ and $\sigma(\omega)$ can be described by the same β value.

dependence of the imaginary part M'' of the complex modulus M of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ is shown. The data shown in log scale have the characteristic shape expected for M'' with two asymptotic regions at low and high frequencies corresponding to a power law dependence of M'' on frequency. Fitting of the data using the aforementioned model shows that at low frequency the modulus follows simple linear frequency dependence. This linear behavior is characteristic for a diffusive

behavior of the charge carriers and corresponds to the frequency-independent conductivity region in Figure 1a. Contrarily, M'' follows a sublinear power law frequency dependence at high frequency, which corresponds to a frequency-dependent conductivity regime. Here a power law with $M''(\omega) \propto \omega^{-0.60}$ and $\sigma'(\omega) \propto \omega^{0.43}$ represents the data best.

The power law dependences of $\sigma'(\omega) \propto \omega^{1-\beta}$ and $M''(\omega) \propto \omega^{-\beta}$ are a direct consequence of the aforementioned stretched-exponential relaxation. The coupling model relates non-Arrhenius conductivity behavior to ion-ion interactions with the power β being a measure of the strength of the correlation. At low temperature where ion-ion interactions play a significant role, the activation energy is increased by a factor $1/\beta$. The Arrhenius fits in Figure 1b give a ratio of 0.56 between high- and low-temperature activation energy, excluding the very-low-temperature regime below the glass transition. This ratio is in excellent agreement with the result obtained from the fit in Figure 3, which yields $\beta = 0.6$. There exist controversies to whether conclusions about ion transport can be best drawn from the analysis of the imaginary part of the electric modulus or the real part of the conductivity.^{37,38} Still, a consistent value of $\beta = 0.57$ is also obtained from the linear fit of $\sigma'(\omega)$. In addition, the modulus fitting model allows one to extract the high-frequency dielectric constant ϵ_{∞} which can be empirically related to the activation energy for ionic conductivity.³⁹ Here, we find $\epsilon_{\infty} = 4.84$, which is in line with an activation energy of ~ 0.3 eV. These results show with high consistency that the change in activation energy observed around 50–70 °C originates from a single diffusion process involving significant ion-ion correlation. Interestingly, the shape of the modulus M'' peaks does not change significantly at temperatures below and above the glasslike transition. The transition, while affecting the mobility of the Na^+ ions, does not significantly affect the interactions between the different ions, and the value of β remains unchanged. This behavior is expected as the crystal structure does not change.

A microscopic view into the ion motion dynamics is thus needed to better understand the correlations observed in the macroscopic materials response. We performed solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) studies, specifically NMR spin-lattice relaxation (SLR), to characterize ion dynamics in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. SLR probes the relaxation of the macroscopic magnetic moment, i.e., the sum of the magnetic moments of nuclear spins, after they have been brought out of equilibrium through appropriate radio frequency pulses. At sufficiently high temperature, the characteristic relaxation time T_1 (or relaxation rate $R_1 = 1/T_1$) is mainly influenced by diffusive motion either carried out by the ion itself or sensed by the ion if neighboring species are involved in rapid motional processes. Thus, SLR has proven to be a very powerful technique to collect details of ion dynamics in various classes of ionic conductors.^{40,41}

Similarly to the electric modulus, the relaxation rate is related to an underlying motional correlation function, which takes the form of a single exponential in the case of isotropic random particle jumps as was introduced by Bloembergen, Purcell, and Pound (BPP).⁴² This type of transport yields symmetric temperature-dependent relaxation rate peaks. In the case of correlated motion or for ion conductors with differences between short-range and long-range ionic diffusion, asymmetric peaks are frequently obtained. The flanks of these peaks yield two activation energies, $E_a^{\text{low-T}}$ and $E_a^{\text{high-T}}$,

describing jump processes in the regimes $\tau_c\omega_0 \gg 1$ and $\tau_c\omega_0 \ll 1$, respectively. ω_0 denotes the spin Larmor or precession frequency, and τ_c denotes the motional correlation time, which is on the order of the residence time τ . Thus, the two regimes characterized by $E_a^{\text{low-T}}$ and $E_a^{\text{high-T}}$ are governed by either short-ranged (low-T flank) or long-range diffusion (high-T flank), respectively. The asymmetry in the R_1 rate peak, given by $E_a^{\text{high-T}} > E_a^{\text{low-T}}$ (3D diffusion), is also characterized by a β parameter that can be seen as a measure of the deviation from simple BPP behavior: $E_a^{\text{low-T}}/\beta = E_a^{\text{high-T}}$.

It is important to note that the correlation function for dielectric relaxation (in the electric modulus formalism) and nuclear spin relaxation are related but not exactly identical as they originate from a macroscopic electric field relaxation and a sum of microscopic spin relaxation, respectively. A link between both functions can be made using appropriate models for ion diffusion, but this is beyond the scope of this Article and we will limit ourselves to a qualitative comparison.³⁸

We carried out relaxation studies of all three ^1H , ^{11}B , and ^{23}Na nuclei in both static and magic-angle spinning (MAS) conditions to access different frequency and temperature ranges (see Experimental Methods section for details). The upper panel of Figure 4 shows the variable-temperature ^{23}Na

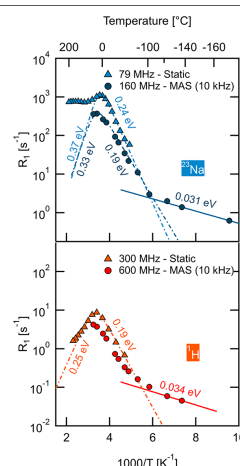


Figure 4. ^{23}Na and ^1H NMR spin-lattice relaxation rates as a function of inverse temperature. The rates were recorded under both static and MAS conditions ($\nu_{\text{rotation}} = 10$ kHz). Solid and dashed lines show linear fits and BPP fits, respectively. The corresponding activation energies are also depicted.

NMR spin-lattice relaxation (SLR) rates measured at a frequency of 79 MHz. For comparison, ^{23}Na NMR SLR rates measured at higher magnetic field (i.e., 160 MHz) and under MAS conditions (see earlier) are also included. In the limit $\tau_c\omega_0 \gg 1$, NMR is sensitive to local Na jumps or rotational motions of the anions in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. The activation energies, being smaller than 0.25 eV, point to rapid dynamics that governs spin relaxation. Rotating the

powder sample at 10 kHz under MAS conditions results in smaller (apparent) activation energy as dipolar interactions are already eliminated to a certain degree. These interactions, on the other hand, fully induce spin-lattice relaxation in the experiments carried out at 79 MHz.

The diffusion-induced ^{23}Na NMR SLR rates pass through maxima at ca. 283 K (79 MHz) and at ca. 295 K (160 MHz). At the temperature T_{max} where the peak shows up, the condition $\tau\omega_0 = 1$ holds; thus, we expect the rate peaks to shift to higher T with increasing Larmor frequency. The jump rate $1/\tau$ at T_{max} is on the order of $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Values of 10^9 s^{-1} show fast translational and/or rotational movements; for ionic diffusion they point to conductivities in the order of 0.1–1 mS cm^{-1} .

At temperatures higher than T_{max} we observe a second relaxation rate peak, which is due to a slower but additional diffusion process. Measurements of NMR SLR rates in the rotating frame ($R_{1\rho}$), which are sensitive to slower ion dynamics in the kHz range, indicate that the second shallow peak might be attributed to a relatively slow dynamic process possibly characterized by reduced dimensionality (see Figure S3a). Although this second process masks the high- T flank of the main peak, we approximated the first peak with a modified BPP model that takes into account correlated motion. The dashed-dotted lines in Figure 4b show appropriate BPP-type relaxation curves and yield activation energies $E_a^{\text{high-}T}$ of 0.37 eV (79 MHz) and 0.33 eV (160 MHz), respectively. These values are in agreement with the activation energy of 0.34 eV extracted from conductivity measurements, which were carried out in the same temperature range. ^{11}B NMR R_1 measurements, for which the whole rate peak is seen, also yield ca. 0.33 eV in the limit $\tau\omega_0 \ll 1$ (see Figure S3b). The fast relaxation process seen by ^{23}Na NMR might indeed mirror macroscopic ionic transport in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. The asymmetry parameter β is given by 0.56 (160 MHz) and 0.67 (79 MHz), respectively. $\beta = 0.56$, which is also seen in ^{11}B NMR, is in agreement with the findings from electric modulus peaks.

Without any further restrictions of the BPP-type approximations shown in Figure 4b, we see that for different frequencies the fits tend to merge at high temperature, which is characteristic for 3D diffusion. However, as the high- T flank remains inaccessible due to the presence of another relaxation source at higher T , we cannot make conclusions about the dimensionality of the diffusion process that governs the main R_1 ^{23}Na NMR peak. For 2D, in general, one expects $E_a^{\text{high-}T}$ to be smaller than $E_a^{\text{low-}T}$ if $E_a^{\text{low-}T}$ represents the activation energy of a BPP-type peak for uncorrelated 3D motion. Moreover, the R_1 in the high- T limit should depend logarithmically on Larmor frequency. This behavior has rarely been documented in the literature so far.

As ^{23}Na NMR spin-lattice relaxation is not only influenced by the diffusive motion of the Na^+ ions themselves but also induced by the dynamics of the surrounding atoms in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, we measured ^1H and ^{11}B NMR spin-lattice relaxation rates to complement the ^{23}Na study. Comparing results from ^1H NMR with those from ^{23}Na NMR can help one to better understand the relationship between cation and anion dynamics in the *closo*-borate. The results presented in the lower panel of Figure 4 show that, similar to ^{23}Na SLR, the ^1H NMR R_1 rates measured at 300 MHz pass through a maximum at room temperature. Hence, ^{23}Na and ^1H NMR SLR appears to be induced by a very similar if not the same relaxation process. The activation energy of the low- T R_1

flank is ca. 0.19 eV and thus smaller than that on the high- T (0.25 eV) flank if we use once again a BPP-type expression, which allows for correlated motion, to parametrize the peak. The low- T activation energy is comparable to that seen by ^{11}B NMR (0.16 eV). In the case of ^1H NMR, β turned out to be 0.76, somewhat higher compared to ^{23}Na NMR (and ^{11}B NMR). Careful inspection of the ^1H NMR R_1 data reveals that at the highest temperatures the curves deviate from the high- T flank of the rate peak. This behavior, although much less pronounced, resembles that of the ^{23}Na SLR NMR peak. Thus, the main rate peak seen at low T for both ^1H and ^{23}Na is most likely linked to long-range translational diffusion of the Na ions. Additionally, as the protons are a part of the larger anions, they might also be influenced by rotational motions of these components. The dynamics of the cation and the anions are thus closely linked to each other. Such a link has already been proposed for *closo*-borate salts as well as other solid-state ion conductors with various rotating anion species.^{10,11,27,43–45} This is further confirmed by the line width analysis of 1D MAS NMR spectra, which shows that the regime of extreme narrowing caused by translational and rotational dynamics is reached at the same temperature for ^{23}Na and ^{11}B (see Figure S4). The NMR results are thus in line with the finding from the electric modulus analysis. Specifically, the main contribution to long-range sodium diffusion is characterized by a correlated ion motion visible in the coupling of the ^{23}Na and ^1H spin-lattice relaxation and, thus, the coupling of the cation and anion motion. This correlation is characterized by similar β values and gives further confirmation that the change of activation energy between regimes II and III may be explained by a single diffusion process.

We also measured R_1 rates down to temperatures as low as 100 K. At such low T , the hopping processes of the sodium ions between lattice sites rarely occur on the NMR time scale. These temperatures are well below the glasslike transition observed by XRD and calorimetry, and it is interesting to notice that for $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ no significant changes in the ^{23}Na (and ^1H) NMR R_1 relaxation rates are seen at the transition temperature. Therefore, although the transition may affect ion dynamics, the time scale at which the effect is significant does not fall within that of NMR. Still, below -100 °C a significant change in R_1 is noticed; at such low T , the rate shows a very weak dependence on temperature. Linear fits in this region yield activation energies of 0.031 and 0.034 eV for ^{23}Na and ^1H , respectively. In this regime, where the residence time of the sodium ions is expected to be on the order of 0.1 s (see Figure S5), relaxation is mostly affected by background fluctuations arising from the dynamically disordered energy landscape.⁴⁶ An interesting link can be made here with Monte Carlo simulations from Maass et al.⁴⁷ that were carried out in an attempt to give a microscopic interpretation of non-Arrhenius conductivity behavior in glasses. These simulations show that the combination of energetic disorder and Coulomb interaction are responsible for this behavior. In particular, they relate the crossover temperature with energy disorder in the lattice and find that $k_0 T_c$, where k_0 is the Boltzmann constant and T_c is the crossover temperature, falls in the order of magnitude of a parameter σ_e , where σ_e^2 is the variance of a Gaussian distribution of lattice site energies. The resulting interpretation is that both disorder and Coulomb interaction affect ion mobility for $T \ll T_c$ whereas for $T \gg T_c$ the disorder becomes negligible with respect to thermal energy and the activation energy is determined by Coulomb interactions

alone. In our case, the crossover temperature between regimes II and III is ~ 50 – 70 °C, which corresponds to thermal energies of 0.028–0.030 eV, close to the aforementioned activation energies of 0.031 and 0.034 eV seen from NMR (equivalent to temperature in the range 85–120 °C).

NMR spectroscopy thus allowed for highlighting the coupling of the anion and cation dynamics in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ on the MHz scales and for identifying background energy fluctuations responsible for the crossover between regimes II and III. Cation dynamics sensed by NMR concur with the results obtained from impedance spectroscopy. Nevertheless, to infer on the nature of this coupling and energy fluctuations, notably in terms of the geometry of anion reorientations in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, which NMR spin-lattice relaxation does not directly provide, we performed quasi-elastic neutron scattering (QENS) experiments. QENS is another spectroscopic technique that provides access to the relaxation (correlation) function, namely, to its Fourier transform referred to as dynamic structure factor ($S(Q,E)$). QENS probes both time and spatial characteristics of microscopic relaxation processes, but it operates on a much shorter picosecond time scale as compared to NMR and dielectric spectroscopy. Being particularly sensitive to the large incoherent scattering cross section of hydrogen, QENS has been quite successful in describing the ion dynamics in various boron hydride materials.^{45,48,49}

In contrast to the pristine materials $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$,^{48,49} the quasi-elastic broadening of the equimolar mixture can already be detected on the picosecond time scale in the temperature range of 0–120 °C, in agreement with the overall faster dynamics observed by NMR and impedance spectroscopy. The information about the geometry of diffusion processes can be retrieved from the ratio between the inelastically (quasi-elastically) scattered neutrons and the total number of neutrons, referred to as elastic incoherent structure factor (EISF). Figure 5a demonstrates that the decay of EISF with the momentum transfer Q becomes more pronounced upon temperature increase, which corresponds to an enlarging of elementary steps of molecular motions on the picosecond time scale. Nevertheless, even at the highest measured temperature, the EISF of $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ never reaches the EISF curves of the high-temperature phases of $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ($T = 347$ °C) and $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($T = 227$ °C),^{48,49} derived for predominantly uniaxial reorientations around different axes of symmetry (dark lines in Figure 5a). This means that the full rotations of the $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ anions are relatively slow and that they rather perform librational motions.⁴⁵ One can also describe these dynamics as overdamped anion vibrational modes due to soft rotational potentials and larger moments of inertia.^{48,50} However, assuming only this type of motion, we obtained an erroneous temperature dependence of the relaxation times, tending to show the slowing down of dynamics on heating. This problem can be resolved if at least two relaxation processes with different activation energies are considered. For this reason, we applied a convolution of two model dynamic structure factors for the analysis of our QENS spectra (Figure S6, see Supporting Information for details). The first one describes the fast librational motion characterized by the mean-squared displacement ($\langle u^2 \rangle$) of particles within rotational potential wells and by the average relaxation time $\tau_{\text{lib}} = \hbar/\Gamma$, where Γ is the half width at half-maximum (hwhm) of the quasi-elastic line width. The second dynamic structure factor accounts for

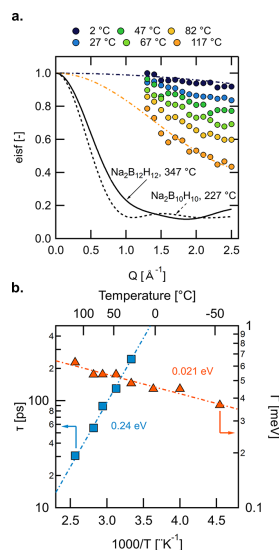


Figure 5. (a) Experimental EISF data obtained as a result of the preliminary model-independent analysis with a single (averaged) quasi-elastic contribution at individual Q -groups, at temperatures between 275 and 390 K. Colored dashed lines are only a guide for the eye for the two extreme temperatures. Dark lines are taken from the model of Verdál et al.⁴⁹ and Soloninin et al.⁴⁸ for uniaxial rotations of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ions in their respective high-temperature phases. (b) Relaxation time and half width at half-maximum as a function of inverse temperature for the uniaxial rotations around C4 and C5 axes and the fast librational motion, respectively, obtained as a result of the (E,Q) surface fits in the Q -range of 1.3 – 2.5 \AA^{-1} .

the uniaxial rotations around C4 and C5 axes for $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, respectively, similar to the models used for the pristine materials at elevated temperatures.^{48,49} Other possible uniaxial mechanisms of anion dynamics were considered as well, but the statistical quality of the data does not allow a unique assignment. As we were not able to separate the $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ contributions from QENS, we used an average residence time τ to describe the uniaxial rotations of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

We note that some differences in the dynamics of the three inequivalent boron nuclei can be observed in NMR (Figure S4). It can be seen that the line-narrowing process associated with the boron of the $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ anion has already started at the lowest temperature, whereas a clear plateau of almost constant line width is observed for the two boron atoms on the C4 rotation axis of the $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ anion (see Figure S4c). The other eight atoms of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ follow an intermediate behavior. This observation indicates that the $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ dynamics reaches the time scale to which NMR is sensitive at a lower temperature than that of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$. This is in contrast with what is observed in the pristine compound.^{13,48} Additionally, the dynamic of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ may be of two types, with rotations along a C4

rotation axis and another one perpendicular to this axis setting in at higher temperatures. This idea has also been proposed by Soloninin et al.⁴⁸ Further QENS study with ¹¹B enriched samples would be needed to better understand this behavior. For this study, an evaluation of the averaged dynamics seen by the sodium ion is sufficient.

Figure 5b demonstrates the temperature dependence of the evaluated parameters, i.e., the average residence time and half width at half-maximum Γ as a function of inverse temperature for the uniaxial rotations and the fast librational motion, respectively. Though Γ is also linked to an average residence time, we have chosen this representation in order to present the data simultaneously, in particular to highlight the Arrhenius behavior of the librations. The average residence time of the uniaxial anion rotation follows an Arrhenius dependence with the activation energy of 0.24 ± 0.01 eV, which is close to the value obtained from the low- T R_1 flank of the corresponding ²³Na SLR NMR peak but greater than the corresponding values for ¹H and ¹¹B. If τ values are extrapolated to the low-temperature range, it becomes evident that the onset of uniaxial rotation can be related to the temperature dependence of the low- T flanks of the $R_1(1/T)$ peaks. The activation energy of the uniaxial rotations for the studied material of 0.24 eV lies in between the value for Na₂B₁₂H₁₂ of 0.27 eV^{13,49} and the one for Na₂B₁₀H₁₀ of 0.12 eV,⁴⁸ which is expected for a mixed composition. In general, the QENS spectra of Na₂(B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5} demonstrate enhanced anion reorientational dynamics in comparison to the pristine materials, as can be inferred from Figure S7. The faster librational motion is, on the other hand, characterized by an activation energy of only 0.021 ± 0.002 eV, which is consistent with the shallow temperature dependence of the ²³Na and ¹H NMR SLR R_1 rates at temperatures lower than -100 °C. Thus, the time characteristics retrieved from our QENS analysis are in very good agreement with the NMR results; in addition, neutron scattering provides additional information about the underlying mechanism of reorientations. Importantly, low temperature spin-lattice relaxation observed in NMR is caused by fast libration of the anions that induce dynamical background energy fluctuations. Additionally, we find that the rotation of the anions is restricted to specific symmetry axis and is not isotropic, which points toward a cation–anion docking–undocking diffusion mechanism, as has been proposed before.¹⁷

DISCUSSION

It is interesting to relate the properties of Na₂(B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5} to those of the Na₂B₁₂H₁₂ and Na₂B₁₀H₁₀ precursor phases, which both undergo structural phase transitions to a highly ionically conducting phase at 260 and 100 °C, respectively. Above these relatively low temperatures, significant rotational and site disorder are present. In addition, a low-pressure phase transition has been described recently for Na₂B₁₂H₁₂ at a low pressure of 0.4 GPa.²⁶ Aniya⁵¹ discussed the importance of low-pressure phase transitions for superionicity with AgI given as a characteristic example. A low-pressure phase transition may point toward significant local bond frustration, which increases with pressure until the structure has to change. These frustrations can also be induced by thermal fluctuations that locally change the bond distance similarly to an applied pressure, resulting in a dynamically changing bond character, a feature which promotes superionicity. In the case of AgI, the silver–iodine bond fluctuates

between ionic or covalent character. Sodium on the other hand is an alkali metal with only one 1s electron in the outer shell. As cation, Na⁺ loses this electron and is not prone to covalent bonding. Therefore, the frustration has another origin in this case related to the competition between ideal anion site symmetry and local anion–cation bonding, as pointed out by Kweon et al.¹⁷ In fact, a gradual transition between trigonal and octahedral interstitials is observed in two consecutive high-pressure phases of Na₂B₁₂H₁₂, while locally the sodium cation coordination changes from edge to face coordination with regards to the B₁₂H₁₂²⁻ anion.²⁶ We suspect similar low-pressure phase transition to occur in Na₂B₁₀H₁₀.

In the mixed Na₂(B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5} phase, chemical pressure in the form of strain is induced by the presence of B₁₂H₁₂²⁻ anion in the high-temperature structure of pure Na₂B₁₀H₁₀, in that case, the face-centered cubic (FCC) structure with high anion rotational disorder is stabilized at room temperature. Because the mixed phase is a close-packed structure that already exists in a highly disordered state with fast anion rotations and cation diffusion, the frustration does not result in structural phase transitions but is rather reflected in a complex dynamical behavior summarized in Figure 6.

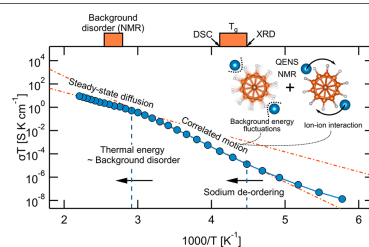


Figure 6. Figure highlighting the different processes that result in changes of activation energy in the temperature-dependent conductivity of Na₂(B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5}. The different processes along with the technique that allowed for identifying them are highlighted at the specific temperature where they occur.

Notably, at -50 °C, a glass transition leads to a first deviation from Arrhenius behavior, and sodium conductivity increases faster with an activation energy of 0.6 eV above the transition. A similar behavior has already been observed for other ionic conductors, classified as so-called type II ionic conductors.⁵² In type II materials, a mobile sublattice gradually disorders as temperature increases, whereas the immobile sublattice remains the same. PbF₂ is one of those well-known examples.^{52–55} Detailed studies of this behavior in fluorine ion conductors have been conducted by neutron diffraction techniques and showed that disordering is linked to anharmonic vibrations of the mobile ions leading to lattice site disorder.^{56–58} In the case of *closo*-borates, Kweon et al.¹⁷ recently discussed on the basis of ab initio calculation the origin of the high ionic conductivity observed at high temperature in Na₂B₁₂H₁₂ and Li₂B₁₂H₁₂. They found that the anion rotational disorder dynamically flattens the energy landscape, facilitating the (random) hopping and disordering of cations that do not possess a strong site preference. The coupling between the cation and anion motion could also imply a preferential rotation direction for the anion under the

presence of an electric field but will require operando measurements to be confirmed. Further diffraction studies using neutrons are required to precisely understand the disordering phenomenon and to better refine the positions of the light atoms present in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. Such detailed diffraction studies have already been performed on pure $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$; three different lattice sites have been found that are partially occupied by Na^+ in the FCC anion backbone.^{60,59} As $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ shares the same FCC structure, similar site occupancies could also be assumed. In fact, Lu and Ciucci⁶⁰ have recently discussed on the basis of ab initio calculation the importance of partial occupancies of interstitial sites in $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ for its high ionic conductivity. Therefore, site disordering is a likely explanation for the faster increase in ionic conductivity observed in regime II as compared to the very-low- and high-temperature regimes.

The activation energy extracted from conductivity data in regime II is higher than expected from the local microscopic energy barrier seen by nuclear magnetic resonance and neutron-scattering experiments. We have observed in both macroscopic (electric modulus) and microscopic (NMR) relaxation experiments that this crossover (Figure 6) can be explained by correlated motion where cation diffusion is coupled with anion dynamics. Indeed, QENS also shows that anion rotations are not isotropic but occur in steps around the respective symmetry axis of the two anions. These jumps may reflect a docking–undocking mechanism for the sodium diffusion, thereby correlating the anion and cation motion. Activation energies seen by QENS perfectly agree with those detected by diffusion-induced ²³Na NMR relaxometry.

In addition, as the large *closo*-borate anions face more than one interstitial site, in which sodium ions may be present, they can affect the motion of more than one cation simultaneously, yielding cation–cation correlations. Interestingly, the β values for Na^+ ions found from electric modulus analysis and NMR fall in the range 0.56–0.67. These values are in very good agreement with a microscopic interpretation of β by Phillips,⁶¹ who found that for motion dominated by short-range interactions the parameter β of the stretched exponential electric relaxation is given by $d/(d + 2)$, where d is the dimensionality of the diffusion, i.e., $\beta = 0.6$ for three-dimensional motion.

Finally, we have identified fast librational motion of the anions, responsible for dynamical background energy fluctuations, which are experienced by the sodium ions at low temperature. These motions are anticipated to further facilitate a cation/anion docking mechanism, as suggested in computational studies.¹⁷ When the temperature increases above 50–70 °C, the thermal energy becomes sufficiently high in such a way that these energy fluctuations become less relevant. Sodium diffusion then occurs with a lower activation energy, reflecting the noncorrelated, elementary energy barrier that is also observed by NMR spin-lattice relaxation. This regime is also characterized by a slower lattice expansion. Recently, Varley et al.⁶² discussed on the basis of ab initio molecular dynamics a relationship between Li^+ diffusion and lattice volume in $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and showed that volume increase is linked to enhanced anion rotation and increased cation diffusivity, until a saturation regime is reached. In our case, we also observed such a correlation: the activation energy for cation diffusion decreases, i.e., it reaches a saturation value, in the same temperature range where volume expansion is reduced. Regime

III is therefore interpreted as the regime where sodium disordering within the sublattice has reached a steady state.

This complex behavior is not unique to $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. Other superionic conductors based on related anions and presenting a single phase over a large temperature range, where non-Arrhenius conductivity behavior is seen, have been reported.^{18,19} For comparison, we have measured the conductivity of $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$, shown in Figure S8. In the original report on this phase, two activation energies of 0.22 and 0.35 eV were reported above and below room temperature, respectively. We find a similar value above room temperature ($E_{a,\sigma}^{\text{high-T}} = 0.20$ eV). However, below room temperature the activation energy of ionic conductivity increases significantly more than what was reported earlier, and fitting yields $E_{a,\sigma}^{\text{low-T}} = 0.84$ eV. By comparing with the previously published data, we notice that our extended temperature range compared to previous experiments allows us to cover the whole crossover of activation energy. Similar to $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, a significant asymmetry in the electric modulus data corresponds to a frequency-dependent conductivity. A β value of 0.55 is found (0.44 from the linear fit of $\sigma(\omega)$), being somewhat higher than what could be expected from the ratio of the activation energies ($0.20/0.84 \approx 0.24$). Further investigations are needed to understand the origin of this discrepancy. Still, such β values indicate strongly correlated ionic motion, even more than in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. It should be noted that the *closo*-carborates anions possess a non-negligible dipolar moment compared to their *closo*-borate equivalent, which may add to the complexity of the ionic motion by adding an additional frustration in the energy landscape as well as orientation preference at low temperature.⁶³ Interestingly, the crossover between $E_{a,\sigma}^{\text{low-T}}$ and $E_{a,\sigma}^{\text{high-T}}$ happens at a lower temperature than for $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$. Following a similar interpretation of this crossover temperature in terms of background disorder, a lower temperature is a sign of smaller amplitude of the energy fluctuations. Because the *closo*-carborates anions are monovalent but with a similar size than their divalent *closo*-borate analogues, they are more polarizable, which could explain a smaller amplitude of background energy fluctuations, i.e., a lower activation energy for fast librational motion.

We also measured the thermal behavior of $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$. Similar to $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$, a glasslike transition was observed (see Figure S9). Interestingly, the transition temperature appears to be higher in $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ than in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ and falls at the crossover temperature between $E_{a,\sigma}^{\text{low-T}}$ and $E_{a,\sigma}^{\text{high-T}}$, where conductivity is already high. Therefore, the effect of the transition might be different in the two materials, but it likely originates from similar frustrations in the material leading to correlated ion motion.

CONCLUSIONS

We showed that the peculiar ion dynamics in $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ is responsible for its high ionic conductivity at the expense of a complex temperature dependence of the ionic conductivity. We identified the origin of this behavior and showed that the combined effect of structural and energetic disorder as well as significant ion–ion interactions led to a correlated diffusion behavior. The understanding of this behavior may provide a path to tune the crossover temperature at which the conductivity is governed by low activation energy. To minimize this

temperature, highly polarizable anions are desirable to reduce the background energy fluctuations. Still, these fluctuations are also needed to reach the high conductivity of closo-borates, and the tuning range might be limited. In fact, some models suggest that non-Arrhenius conductivity is inherent to good ionic conductors that require such energy and/or bond fluctuations.⁶⁴ Nevertheless, we believe that the important variety of complex boron hydride anions offers a sufficiently large playground to yield low activation energies over a large temperature range while maintaining high stability and ease of synthesis.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00610.

Details on QENS data analysis; detailed DSC data for $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ and $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$; Raman spectra for $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$ at 70 and 294 K; additional NMR spin-lattice relaxation data for ^{23}Na and ^{11}B ; temperature-dependent 1D MAS NMR spectra and line-shape analysis for ^{23}Na and ^{11}B ; QENS experimental spectra and fits; QENS-derived anion jump relaxation frequencies; conductivity-derived Na^+ jump relaxation times; EIS analysis of $\text{Na}_2(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})(\text{CB}_9\text{H}_{10})$ (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: armdt.remhof@empa.ch.

ORCID

Léo Duchêne: 0000-0003-0309-4682

Wei-Chih Liao: 0000-0002-4656-6291

Jan Peter Embs: 0000-0002-2816-2875

Christophe Copéret: 0000-0001-9660-3890

H. Martin R. Wilkening: 0000-0001-9706-4892

Arndt Remhof: 0000-0002-8394-9646

Hans Hagemann: 0000-0002-7183-8543

Corsin Battaglia: 0000-0002-5003-1134

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the Swiss National Science Foundation (SNSF) for financial support within the Sinergia project "Novel ionic conductors" under contract no. CRSII2_160749/1. This work was further partially supported by InnoSuisse through funding for the Swiss Competence Center for Energy Research (SCCER) Heat and Electricity Storage under contract no. 1155-002545. We also thank the Swiss spallation neutron source SINQ, Paul Scherrer Institute, for beam time on FOCUS.

■ REFERENCES

- (1) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 16141.
- (2) Kerman, K.; Luntz, A.; Viswanathan, V.; Chiang, Y.-M.; Chen, Z. Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1731–A1744.

- (3) Rodrigues, M.-T. F.; Babu, G.; Gullapalli, H.; Kalaga, K.; Sayed, F. N.; Kato, K.; Joyner, J.; Ajayan, P. M. A Materials Perspective on Li-Ion Batteries at Extreme Temperatures. *Nat. Energy* **2017**, *2* (8), 17108.
- (4) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1* (4), 16030.
- (5) Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (4), 16103.
- (6) Zhang, Z.; Shao, Y.; Lotsch, B.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Janek, J.; Nazar, L. F.; Nan, C.-W.; Maier, J.; Armand, M.; et al. New Horizons for Inorganic Solid State Ion Conductors. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1945–1976.
- (7) Park, K. H.; Bai, Q.; Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Zhu, Y.; Mo, Y.; Jung, Y. S. Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (18), 1800035.
- (8) Yan, Y.; Kühnel, R.-S.; Remhof, A.; Duchêne, L.; Reyes, E. C.; Rentsch, D.; Łodziana, Z.; Battaglia, C. A Lithium Amide-Borohydride Solid-State Electrolyte with Lithium-Ion Conductivities Comparable to Liquid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (19), 1700294.
- (9) Udovic, T. J.; Matsuo, M.; Unemoto, A.; Verdal, N.; Stavila, V.; Skripov, A. V.; Rush, J. J.; Takamura, H.; Orimo, S. Sodium Superionic Conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (28), 3750.
- (10) Udovic, T. J.; Matsuo, M.; Tang, W. S.; Wu, H.; Stavila, V.; Soloninin, A. V.; Skoryunov, R. V.; Babanova, O. A.; Skripov, A. V.; Rush, J. J.; et al. Exceptional Superionic Conductivity in Disordered Sodium Decahydro-Closo-Decaborate. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (45), 7622–7626.
- (11) Tang, W. S.; Matsuo, M.; Wu, H.; Stavila, V.; Zhou, W.; Talin, A. A.; Soloninin, A. V.; Skoryunov, R. V.; Babanova, O. A.; Skripov, A. V.; et al. Liquid-Like Ionic Conduction in Solid Lithium and Sodium Monocarba-Closo-Decaborates Near or at Room Temperature. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (8), 1502237.
- (12) Tang, W. S.; Unemoto, A.; Zhou, W.; Stavila, V.; Matsuo, M.; Wu, H.; Orimo, S.; Udovic, T. J. Unparalleled Lithium and Sodium Superionic Conduction in Solid Electrolytes with Large Monovalent Cage-like Anions. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (12), 3637–3645.
- (13) Tang, W. S.; Matsuo, M.; Wu, H.; Stavila, V.; Unemoto, A.; Orimo, S.; Udovic, T. J. Stabilizing Lithium and Sodium Fast-Ion Conduction in Solid Polyhedral-Borate Salts at Device-Relevant Temperatures. *Energy Storage Mater.* **2016**, *4*, 79–83.
- (14) Yoshida, K.; Sato, T.; Unemoto, A.; Matsuo, M.; Ikeshoji, T.; Udovic, T. J.; Orimo, S. Fast Sodium Ionic Conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ - $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ Pseudo-Binary Complex Hydride and Application to a Bulk-Type All-Solid-State Battery. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110* (10), 103901.
- (15) Duchêne, L.; Kühnel, R.-S.; Rentsch, D.; Remhof, A.; Hagemann, H.; Battaglia, C. A Highly Stable Sodium Solid-State Electrolyte Based on a Dodeca/Deca-Borate Equimolar Mixture. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (30), 4195–4198.
- (16) Duchêne, L.; Kühnel, R.-S.; Stimp, E.; Cuervo Reyes, E.; Remhof, A.; Hagemann, H.; Battaglia, C. A Stable 3 V All-Solid-State Sodium-ion Battery Based on a Closo-Borate Electrolyte. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (12), 2609–2615.
- (17) Kweon, K. E.; Varley, J. B.; Shea, P.; Adelstein, N.; Mehta, P.; Heo, T. W.; Udovic, T. J.; Stavila, V.; Wood, B. C. Structural, Chemical, and Dynamical Frustration: Origins of Superionic Conductivity in Closo-Borate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (21), 9142–9153.
- (18) Tang, W. S.; Yoshida, K.; Soloninin, A. V.; Skoryunov, R. V.; Babanova, O. A.; Skripov, A. V.; Dimitrievska, M.; Stavila, V.; Orimo, S.; Udovic, T. J. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-Closo-Borate Salts. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (4), 659–664.

- (19) Sadikin, Y.; Brighi, M.; Schouwink, P.; Černý, R. Superionic Conduction of Sodium and Lithium in Anion-Mixed Hydroborates $\text{Na}_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ and $(\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3})_3\text{BH}_4\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (21), 1501016.
- (20) Dyadkin, V.; Pattison, P.; Dmitriev, V.; Chernyshov, D. A New Multipurpose Diffractometer PILATUS@SNBL. *J. Synchrotron Radiat.* **2016**, *23* (3), 825–829.
- (21) Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Phys. B* **1993**, *192* (1), 55–69.
- (22) Mesot, J.; Janssen, S.; Holitzner, L.; Hempelmann, R. FOCUS: Project of a Space and Time Focussing Time-of-Flight. *J. Neutron Res.* **1996**, *3* (4), 293.
- (23) Azaah, R. T.; Kneller, L. R.; Qiu, Y.; Tregenna-Piggott, P. L. W.; Brown, C. M.; Copley, J. R. D.; Dimeo, R. M. DAVE: A Comprehensive Software Suite for the Reduction, Visualization, and Analysis of Low Energy Neutron Spectroscopic Data. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2009**, *114* (6), 341–358.
- (24) Burankova, T. *Dynamics and Structure of Ionic Liquids by Means of Neutron Scattering*; Saarland University: 2014.
- (25) Lu, Z.; Ciucci, F. Metal Borohydrides as Electrolytes for Solid-State Li, Na, Mg, and Ca Batteries: A First-Principles Study. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (21), 9308–9319.
- (26) Moury, R.; Lodziana, Z.; Remhof, A.; Duchêne, L.; Roedern, E.; Gigante, A.; Hagemann, H. Pressure-Induced Phase Transitions in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$: Structural Investigation on a Candidate for Solid-State Electrolyte. *Acta Crystallogr. Sect. B* **2019**, DOI: 10.1107/S2052520619004670.
- (27) Tang, W. S.; Dimitrievska, M.; Stavila, V.; Zhou, W.; Wu, H.; Talin, A. A.; Udovic, T. J. Order-Disorder Transitions and Superionic Conductivity in the Sodium Nido-Undeca(Carba)Borates. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (24), 10496–10509.
- (28) Zarycki, J. *Glasses and the Vitreous State*; Cambridge University Press: 1991.
- (29) Brighi, M.; Murgia, F.; Lodziana, Z.; Schouwink, P.; Wolczyk, A.; Cerny, R. A Mixed Anion Hydroborate/Carba-Hydroborate as a Room Temperature Na-Ion Solid Electrolyte. *J. Power Sources* **2018**, *404*, 7–12.
- (30) Kincs, J.; Martin, S. W. Non-Arrhenius Conductivity in Glass: Mobility and Conductivity Saturation Effects. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (1), 70–73.
- (31) Funke, K.; Cramer, C.; Wilmer, D. Concept of Mismatch and Relaxation for Self-Diffusion and Conduction in Ionic Materials with Disordered Structures. In *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*; Heitjans, P., Kärger, J., Eds.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005; pp 857–893.
- (32) Dieterich, W.; Maass, P. Non-Debye Relaxations in Disordered Ionic Solids. *Chem. Phys.* **2002**, *284* (1–2), 439–467.
- (33) Ngai, K. L.; Jonscher, A. K.; White, C. T. On the Origin of the Universal Dielectric Response in Condensed Matter. *Nature* **1979**, *277* (5693), 185–189.
- (34) Ngai, K. L.; Rizzo, A. K. Parameterless Explanation of the Non-Arrhenius Conductivity in Glassy Fast Ionic Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76* (8), 1296–1299.
- (35) Ngai, K. L.; Rendell, R. W. Basic Physics of the Coupling Model: Direct Experimental Evidences. In *Supercooled Liquids*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: 1997; Vol. 676, pp 45–66.
- (36) Cuervo-Reyes, E.; Roedern, E.; Yun, Y.; Battaglia, C. Analytical Approximation for the Frequency Dependent Conductivity in Ionic Conductors. *Electrochim. Acta* **2019**, *297*, 435–442.
- (37) Røling, B. What Do Electrical Conductivity and Electrical Modulus Spectra Tell Us about the Mechanisms of Ion Transport Processes in Melts, Glasses, and Crystals. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *244* (1), 34–43.
- (38) Ngai, K. L.; León, C. Recent Advances in Relating Macroscopic Electrical Relaxation Data to Microscopic Movements of the Ions in Ionically Conducting Materials. *Solid State Ionics* **1999**, *125* (1), 81–90.
- (39) Wakamura, K. Effects of Electronic Band on Activation Energy and of Effective Charge on Lattice Distortion in Superionic Conductors. *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59* (5), 591–598.
- (40) Kuhn, A.; Kunze, M.; Sreeraj, P.; Wiemhöfer, H.-D.; Thangadurai, V.; Wilkening, M.; Heitjans, P. NMR Relaxometry as a Versatile Tool to Study Li Ion Dynamics in Potential Battery Materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 2–8.
- (41) Uitz, M.; Epp, V.; Bottke, P.; Wilkening, M. Ion Dynamics in Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Probing Jump Rates and Activation Energies through Time-Domain Li NMR. *J. Electroceram.* **2017**, *38* (2–4), 142–156.
- (42) Bloembergen, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **1948**, *73* (7), 679–712.
- (43) Skripov, A. V.; Babanova, O. A.; Soloninin, A. V.; Stavila, V.; Verdal, N.; Udovic, T. J.; Rush, J. J. Nuclear Magnetic Resonance Study of Atomic Motion in $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (A = Na, K, Rb, Cs): Anion Reorientations and Na^+ Mobility. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (49), 25961–25968.
- (44) Skripov, A. V.; Skoryunov, R. V.; Soloninin, A. V.; Babanova, O. A.; Tang, W. S.; Stavila, V.; Udovic, T. J. Anion Reorientations and Cation Diffusion in $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$: ^1H , ^7Li , and ^{23}Na NMR Studies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (48), 26912–26918.
- (45) Burankova, T.; Duchêne, L.; Lodziana, Z.; Frick, B.; Yan, Y.; Kühnel, R.-S.; Hagemann, H.; Remhof, A.; Embs, J. P. Reorientational Hydrogen Dynamics in Complex Hydrides with Enhanced Li + Conduction. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (33), 17693–17702.
- (46) Balzer-Jöllenbeck, G.; Kanert, O.; Steinert, J.; Jain, H. Low-Temperature Properties of Nuclear Spin Relaxation in Inorganic Glasses. *Solid State Commun.* **1988**, *65* (5), 303–309.
- (47) Maass, P.; Meyer, M.; Bunde, A.; Dieterich, W. Microscopic Explanation of the Non-Arrhenius Conductivity in Glassy Fast Ionic Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (8), 1528–1531.
- (48) Soloninin, A. V.; Dimitrievska, M.; Skoryunov, R. V.; Babanova, O. A.; Skripov, A. V.; Tang, W. S.; Stavila, V.; Orimo, S.; Udovic, T. J. Comparison of Anion Reorientational Dynamics in $\text{MCB}_3\text{H}_{10}$ and $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (M = Li, Na) via Nuclear Magnetic Resonance and Quasielastic Neutron Scattering Studies. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (2), 1000–1012.
- (49) Verdal, N.; Udovic, T. J.; Stavila, V.; Tang, W. S.; Rush, J. J.; Skripov, A. V. Anion Reorientations in the Superionic Conducting Phase of $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (31), 17483–17489.
- (50) Österberg, C.; Fahlgvist, H.; Häussermann, U.; Brown, C. M.; Udovic, T. J.; Karlsson, M. Dynamics of Pyramidal SiH_3^- Ions in ASiH_3 (A = K and Rb) Investigated with Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (12), 6369–6376.
- (51) Aniya, M. A Chemical Approach for the Microscopic Mechanism of Fast Ion Transport in Solids. *Solid State Ionics* **1992**, *50* (1–2), 125–129.
- (52) Boyce, J. B.; Huberman, B. A. Superionic Conductors: Transitions, Structures, Dynamics. *Phys. Rep.* **1979**, *51* (4), 189–265.
- (53) Derrington, C. E.; Navrotsky, A.; O’Keefe, M. High Temperature Heat Content and Diffuse Transition of Lead Fluoride. *Solid State Commun.* **1976**, *18* (1), 47–49.
- (54) Hanaya, M.; Okabayashi, T.; Sakurai, T.; Oguni, M. A Glass Transition Due to Freezing-in of Positional Disorder of Mobile Silver Ions in the Glassy State of the AgBr-AgPO₃ System. *Thermochim. Acta* **1995**, *266* (C), 79–95.
- (55) Corbel, G.; Suard, E.; Lacorre, P. Structural Key of the Thermal Expansion and the Oxide Ionic Conduction in Derivatives of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$: A Temperature- Controlled Neutron Diffraction Study of $\beta\text{-La}_{1.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_9$. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (5), 1288–1298.
- (56) Willis, B. T. M. The Anomalous Behaviour of the Neutron Reflexion of Fluorite. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18* (1), 75–76.
- (57) Thomas, M. W. Neutron Diffraction Evidence for Anion Sublattice Disorder in Alkali Earth Fluorides at High Temperatures. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40* (1), 111–115.

- (58) Koto, K.; Schulz, H.; Huggins, R. A. Anion Disorder and Ionic Motion in Lead Fluoride (β -PbF₂). *Solid State Ionics* **1980**, *1* (5–6), 355–365.
- (59) Wu, H.; Tang, W. S.; Zhou, W.; Stavila, V.; Rush, J. J.; Udovic, T. J. The Structure of Monoclinic Na₂B₁₀H₁₀: A Combined Diffraction, Spectroscopy, and Theoretical Approach. *CrystEngComm* **2015**, *17* (18), 3533–3540.
- (60) Lu, Z.; Ciucci, F. Structural Origin of the Superionic Na Conduction in Na₂B₁₀H₁₀ Closo-Borates and Enhanced Conductivity by Na Deficiency for High Performance Solid Electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (45), 17740–17748.
- (61) Phillips, J. C. Stretched Exponential Relaxation in Molecular and Electronic Glasses. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59* (9), 1133–1207.
- (62) Varley, J. B.; Kweon, K.; Mehta, P.; Shea, P.; Heo, T. W.; Udovic, T. J.; Stavila, V.; Wood, B. C. Understanding Ionic Conductivity Trends in Polyborane Solid Electrolytes from Ab Initio Molecular Dynamics. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (1), 250–255.
- (63) Dimitrievska, M.; Shea, P.; Kweon, K. E.; Bercx, M.; Varley, J. B.; Tang, W. S.; Skripov, A. V.; Stavila, V.; Udovic, T. J.; Wood, B. C. Carbon Incorporation and Anion Dynamics as Synergistic Drivers for Ultrafast Diffusion in Superionic LiCB₁₁H₁₂ and NaCB₁₁H₁₂. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (15), 1703422.
- (64) Okada, Y.; Ikeda, M.; Aniya, M. Non-Arrhenius Ionic Conductivity in Solid Electrolytes: A Theoretical Model and Its Relation with the Bonding Nature. *Solid State Ionics* **2015**, *281*, 43–48.

4.2 Teil B: 2D-NMR

Im Zuge der Dissertation wurde die hochauflösende 2D-EXSY-NMR-Technik an Modellsubstanzen erlernt. Hierfür wurden folgende Proben studiert: $\text{Ca}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{F}_2$ und Li_4SiO_4 .

Beide polykristallinen Proben wurden mit einem MAS-Probenkopf 2,5 mm untersucht und die Experimente wurden als NOESYph aufgesetzt; allerdings unterscheiden sich die Experimente für die jeweiligen Proben deutlich in ihren Parametern. Es kann hier gut gezeigt werden, dass, obwohl derselbe Probenkopf und das gleiche Pulsprogramm verwendet wurden, für jeden Kern bzw. für jede Probe individuelle Einstellungen erforderlich sind.

In den meisten Fällen relaxiert ^{19}F sehr schnell, dies ist von der Umgebung bzw. der Kristallstruktur abhängig. Handelt es sich um schnelle Relaxationsprozesse, so müssen die Mischzeiten sehr überlegt gewählt werden, damit es nicht zur Spin-Diffusion kommt. ^6Li hingegen relaxiert meist enorm langsam, was auch bei Li_4SiO_4 der Fall ist — für $5 \times T_1$ ergibt sich eine Wartezeit zwischen den einzelnen Scans von 600 s. Der FID hat daher sehr lange Zeit sich zu entwickeln, was sich im Spektrum in einer kleinen spektralen Weite widerspiegelt. Für ^6Li ist die geringe spektrale Weite allerdings kein Problem, da sehr schmale Linien, in der Größe von einigen Hz, zu erwarten sind.

Für jede Probe wurden Experimente mit unterschiedlichen Mischzeiten gestartet. Dadurch konnten die Austauschprozesse der ^{19}F - bzw. ^6Li -Ionen im jeweiligen Kristallgitter nachgewiesen werden.

$\text{Ca}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{F}_2$

Bleifluorid, PbF_2 , zählt zu den Modellsubstanzen, um ^{19}F -Ionendynamiken in Festkörpern zu beschreiben. Vor allem nach mechanischer Behandlung (z.B. Kugelmahlen) des Materials ist die Untersuchung von Transportprozessen im defektreichen Kristallgitter von besonderem Interesse.

Bei der hier untersuchten Probe handelt es sich um eine *solid solution*, mit der Zusammensetzung von $\text{Ca}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{F}_2$. Die binären Fluoride α - PbF_2 und CaF_2 werden in der Kugelmühle gemeinsam vermahlen; wodurch ein Teil der Pb^{2+} -Ionen in PbF_2 durch isovalente Ca^{2+} -Kationen ersetzt werden. Es entsteht eine *solid solution*, die sich aus Ca-reichen und Pb-reichen, sowie aus kationengemischten Regionen zusammensetzt. Die Kombination aus unterschiedlichen Ionenradien und erhöhter Defektkonzentration, aufgrund des hochenergetischen Mahlvorgangs, führen zu hoher struktureller Unordnung. Es entstehen Fehlstellen, v.a. Punktdefekte, und das Spannungs- und Dehnungsverhalten im Kristallgitter wird verstärkt. Der Begriff *solid solution* wird allgemein verwendet, um Festkörper mit homogener Zusammensetzung zu beschreiben. Fremdatome sind dabei zufällig, aber gleichmäßig im Kristallgitter angeordnet. Ziel war es, den Fluor-Selbstdiffusionsprozess in dem kationengemischten Material zu zeigen. Dafür wurde die Probe mit verschiedenen NMR-Techniken untersucht: 1D- und 2D-hochauflösende-MAS-NMR, sowie ^{19}F -SLR-NMR-Experimente und statische Linienformmessungen. Im 1D-MAS-Spektrum konnten fünf magnetisch inäquivalente Fluorpositionen

nachgewiesen werden. Die vielen Signale kommen aufgrund unterschiedlicher Fluor Umgebungen Zustände; je nachdem ob F^- in Pb-reicher oder Ca-reicher Umgebung ist, koordiniert F unterschiedlich, was sich wiederum auf die chemische Verschiebung auswirkt. Mit mischzeitabhängigen 2D-MAS-NMR-Experimenten war es möglich zu unterscheiden, zwischen welchen ^{19}F -Positionen besonders häufig Austauschprozesse stattfinden bzw. ob wirklich alle Fluorpositionen am Austausch teilnehmen. Der ^{19}F -Austausch erfolgt bevorzugt zwischen den $[CaPb_3F]$ - und $[Ca_2Pb_2F]$ -Domänen; F-Ionen in Ca^{2+} -reichen Phasen zeigen auch nach Mischzeiten von 5 ms keine Sprungprozesse. Durch temperaturabhängige ^{19}F -SLR-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich um eine metastabile *solid solution* handelt, da ab $130^\circ C$ eine Zersetzung, vermutlich in eine amorphe PbF_2 -Phase, zu sehen ist. Bis zu diesem Zersetzungsprozess ist die F-Diffusion über eine 0.4 eV aktivierte Zwischengitterpalt-F-Migration bzw. über einen direkten Anionen-Austausch möglich. Ein zusätzlicher Transportprozess in $Ca_{0.4}Pb_{0.6}F_2$ wurde ab $130^\circ C$ nachgewiesen; dieser $0,2\text{ eV} - 0,3\text{ eV}$ aktivierter Transportprozess ist typisch für eine Leerstellenmigration.

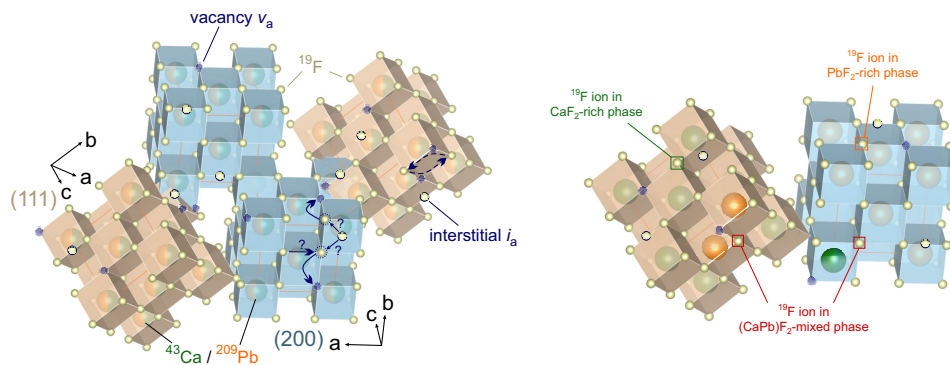


Abbildung 4.4: Kristallstruktur von $Ca_{0.4}Pb_{0.6}F_2$. Zwei der möglichen F^- -Diffusionspfade sind eingezeichnet: Leerstellenmigration und direkter Ionenaustausch.

Zum vergleichen wurde eine PbF_2 -Probe untersucht; da diese allerdings nicht ganz phasenrein ist und es sich leider nicht um das Ausgangsmaterial selbst handelt, kann der Vergleich nur angedeutet werden.

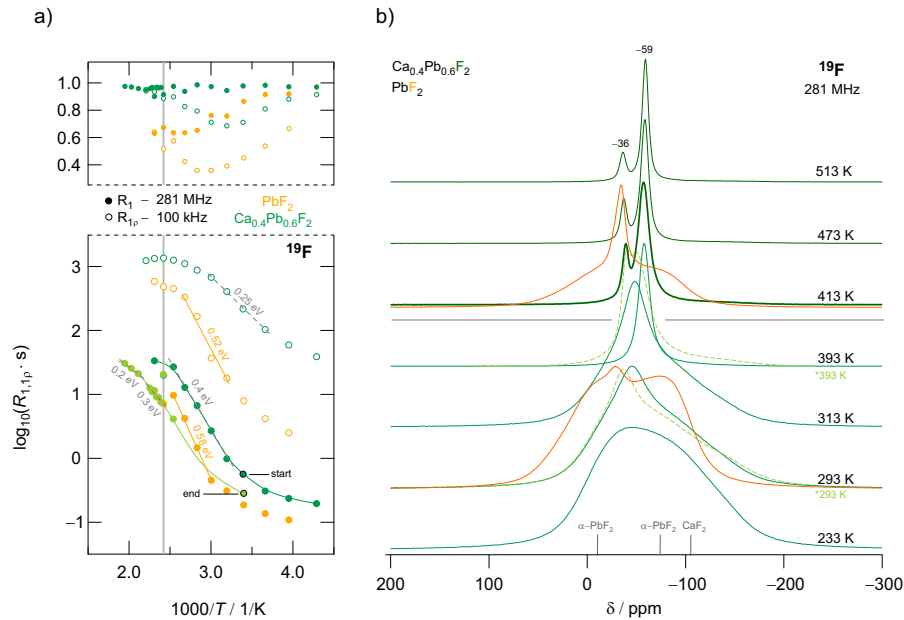


Abbildung 4.5: ^{19}F -SLR-NMR Arrhenius Plot (a) und Linienpektren bei verschiedenen Temperaturen (b); ein Vergleich von $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ und nicht phasenreinem $\alpha\text{-PbF}_2$.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zwei unterschiedliche F^- -Transportprozesse in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ gefunden wurden. Je nach Temperatur liegt die *solid solution* in anderen Zusammensetzungen vor. In der Kationenmischphase erfolgt der F^- -Transportprozess über einen mit 0,4 eV aktivierten Zwischengitterplatz-Diffusionsmechanismus, bzw. könnte auch ein direkter Anionen-Austausch stattfinden. Nach Zersetzung bei 130 °C erfolgt der Transportprozess über einen Leerstellenmechanismus. Der makroskopische F^- -Anionentransport wurde mittels Leitfähigkeitsspektroskopie nachgewiesen; eine Aktivierungsenergie von 0,55 eV ist für den Transportprozess nötig.

Eine ähnliche *solid solution* mit der Zusammensetzung $\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ wurde ebenfalls mit 2D-Austausch-NMR untersucht. Hier findet, verglichen mit $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$, wenig Austausch statt, siehe Abbildung 4.6. Es nehmen zwar gleich viele F^- -Positionen am Austausch teil, allerdings ist es hier die Position B, die unmobil scheint. Die Häufigkeit der Sprungprozesse ist weitaus geringer, dies kann an den kleinen Signalintensitäten abgelesen werden.

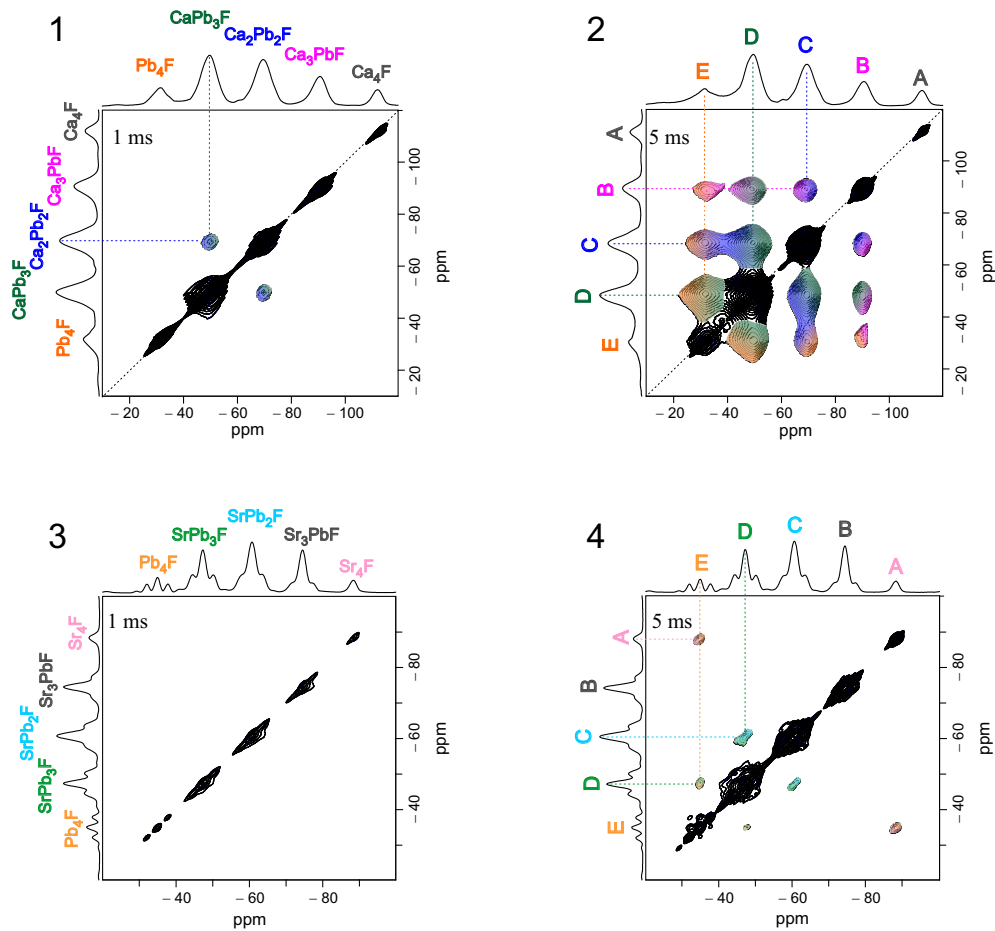


Abbildung 4.6: ^{19}F -2D-NOESY-MAS-Spektren; Ein Vergleich von $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ (1 und 2) und $\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ (3 und 4), bei zwei verschiedenen Mischzeiten. Alle Spektren wurden bei 25 kHz Rotationsfrequenz und 30 °C aufgenommen.

Li_4SiO_4 ^[1]

Bei dem Lithiumorthosilikat, Li_4SiO_4 , handelt es sich um eine weitere Modellsubstanz, mit der hochauflösend die Kationendiffusion in Festkörpern bestimmt werden kann. Laut de Jong *et al.* [84] kristallisiert Li_4SiO_4 (Tieftemperaturmodifikation) in der Raumgruppe $P21/m$. Die sehr komplexe Struktur von Li_4SiO_4 bietet viele kristallographisch unterschiedliche Lithiumplätze, die nicht mal zur Hälfte besetzt sind. Genauer gesagt besetzen die Li^+ -Atome 56 der 126 möglichen Gitterplätze. Es gibt also mehr Li-Gitterplätze als Li-Kationen; was auch der Grund für die begünstigte Li^+ -Diffusion im 3D-Ionenleiter ist. Die Struktur ist aus ecken- und kantenverknüpften LiO_n Polyedern aufgebaut, die isolierte SiO_4 Tetraeder umgeben. Die

Li-Plätze unterscheiden sich in der Anzahl an Sauerstoffionen in unmittelbarer Umgebung.

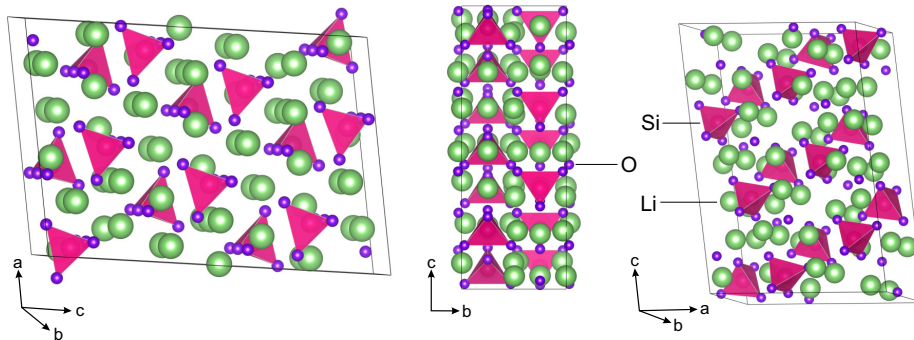


Abbildung 4.7: Kristallstruktur von Li_4SiO_4 entlang drei verschiedener Achsen.

Durch unterschiedliche Verzerrungen der Polyeder im Kristallgitter ist es möglich ^6Li mit verschiedenen Lithiumkoordinationszahlen den chemischen Verschiebungen zuzuordnen. Die Diffusion der Li-Kationen wurde bereits mehrmals untersucht; hochaufgelöste 1D- und 2D- ^6Li -MAS-NMR^[85,86] und ^7Li stimulierte-Echo-NMR-Experimente^[87] sind u.a. aufzuzählen. Aus dem ^6Li -MAS-Spektrum können aus den Flächen der Signale sowie aus den chemischen Verschiebungen, die einzelnen Li-Plätze zugewiesen werden. Xu und Stebbins [88] untersuchten eine ^6Li -angereicherte Li_4SiO_4 Probe. Bereits bei einer Rotationsgeschwindigkeit von nur 6 kHz konnten vier magnetisch inäquivalente Li-Plätze nachgewiesen werden; die vier Signale können den LiO_n Polyedern mit $n = 3, 4, 5, 6$ zugeordnet werden. Auch Sprünge zwischen den magnetisch inequivalenten Plätzen konnten mittels 2D-Austauschexperimenten beobachtet werden.^[86] Der Ionenaustausch hat zur Folge, dass Linien im NMR-Spektrum koaleszieren.^[88] Aus der Literatur ist bekannt, dass alle Li-Kationen an dem Austausch beteiligt sind und es ab einer bestimmten Temperatur zur vollständigen Ausmittelung der Signale kommt. Die Li_4SiO_4 Probe wurde in Vergangenheit nicht nur mit ^6Li angereichert um das Signal zu verbessern bzw. den ^6Li -Austausch zu begünstigen; die Probe wurde auch mit kleinen Mengen Al^{3+} versehen um die Relaxationszeit und somit die Experimentdauer zu reduzieren. Weiters erzeugt das Einbringen von Al^{3+} -Ionen auch Li-Fehlstellen.^[88]

Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 kHz war es möglich die Lithium Positionen im reinen Li_4SiO_4 Material mit sehr hoher Auflösung nachzuweisen. Es konnten daher vier weitere Signale, also vier kristallographische Plätze, im Vergleich zu den Ergebnissen von Stebbins, aufgelöst werden. In Zukunft sollen 2D-MAS-Austauschexperiment durchgeführt werden. Auch wenn dies ebenfalls in Vergangenheit von Stebbins *et al.* schon untersucht wurde; unser Ziel ist es ein 2D-Spektrum von einer hochreinen Li_4SiO_4 Probe aufzunehmen. Mit dem Stand der heutigen Technik soll der Kationenaustausch erneut untersucht werden.

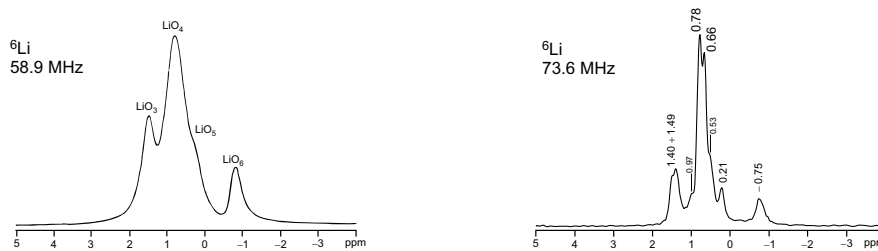


Abbildung 4.8: Li_4SiO_4 : ^6Li -MAS-NMR-Spektren, aufgenommen bei RT und 6 kHz (links, [85]) bzw. 30 kHz (rechts).

Aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten war es leider bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, dieses Projekt fortzusetzen. Für 2D-Experimente ist ein stabiles, homogenes Magnetfeld von äußerster Priorität. Wie schon erwähnt, muss bei ^6Li ein langer FID gewählt werden. Da die Spektrale Weite in diesem Experiment nur 6 ppm beträgt, ist ein Shift des Magnetfeldes fatal. Pro Woche ist derzeit ein Shift von ca. 10 ppm nachzuweisen. Die Dauer des Experimentes beträgt 7 Tage.

Hier sind zwei Versuche von 2D-Spektren, die während der Diplomarbeit entstanden sind, gezeigt. In der Zwischenzeit wurden die benötigten Fähigkeiten um ein 2D-Spektrum aufzunehmen deutlich verbessert; eine exakt quadratische Darstellung, sowie Phasenkorrekturen sollen bei den neuen 2D-Spektren angewandt werden.

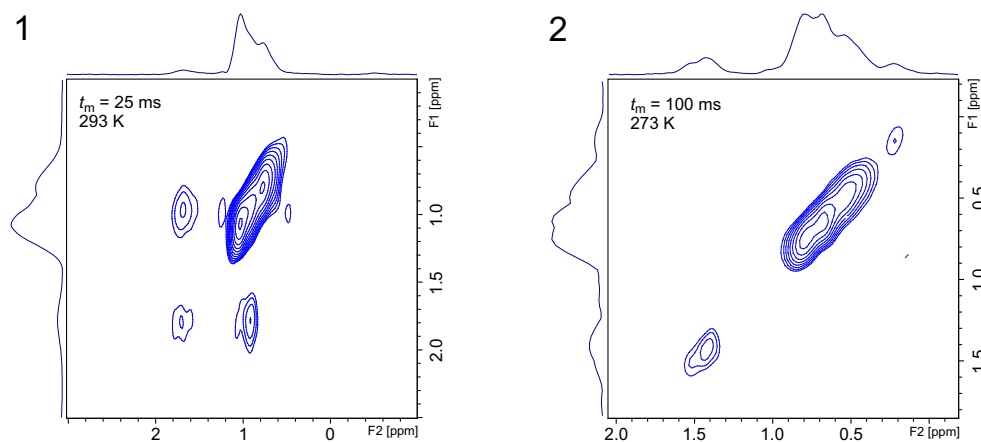


Abbildung 4.9: Li_4SiO_4 : 2D-NOESY-NMR-Experiment bei zwei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen Mischzeiten. Ein Austauschprozess ist nur bei dem Spektrum, welches bei 30 °C und einer langen Mischzeit von 25 ms aufgenommen wurde, zu sehen. Die Spektren entstanden während der Diplomarbeit, 2016.

4.2.1 Self-Diffusion and Ion Exchange in mechanothesized, nanocrystalline solid solution of PbF_2 and CaF_2 — A ^{19}F 2D NMR EXSY Study to Visualize F site Preferences

Sarah Lunghammer, A. Düvel, P. Posch, B. Kunert, R. Resel and H. Martin R. Wilkening.

Manuskript 2019

Self-Diffusion and Ionic Exchange in mechanothesized, nanocrystalline solid solutions of PbF_2 and CaF_2 – A ^{19}F 2D NMR EXSY Study to Visualize F Site Preferences

S. Lunghammer,*¹ P. Posch,¹ A. Düvel,² B. Kunert,³ R. Resel³ and H.M.R. Wilkening*^{1,4}

- 1 Institute for Chemistry and Technology of Materials (NAWI Graz), and Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Graz University of Technology, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria
- 2 Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstr. 3-3a, D-30167 Hannover, Germany
- 3 Institute of Solid State Physics (NAWI Graz), Graz University of Technology, Petersgasse 16, A-8010 Graz, Austria
- 4 ALISTORE - European Research Institute, CNRS FR3104, Hub de l'Energie, Rue Baudelocque, F-80039 Amiens, France

Abstract. Ionic conductors based on PbF_2 , being one of the archetypes to study ion dynamics, serve as excellent model substances to study the elementary steps of translational anion dynamics in the solid state. Here, high-energy ball milling was employed to prepare a structurally disordered, metastable solid solution by mixing PbF_2 with CaF_2 . The cation-mixed lattice in cubic $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ provides a range of magnetically distinct fluorine sites. We used 2D ^{19}F magic angle spinning nuclear magnetic resonance (NMR) exchange spectroscopy to reveal the site preference of the F anions when hopping through the lattice. It turned out that the F anions located in sites coordinated by Pb cations are much more mobile than those residing near or in Ca-rich environments. Conductivity measurements and variable-temperature ^{19}F NMR spin-lattice relaxation experiments provide activation energies (0.24 eV, 0.40 eV) from which we deduce that in cation mixed $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ anion diffusivity, on the angstrom length-scale, is mainly determined by vacant F^- sites. Macroscopic ion transport has to be characterized by an activation energy of 0.55 eV suggesting that F anions also use interstitial sites for long-range ionic transport.

1 Introduction

Lead fluoride, PbF_2 , is a crystalline electrolyte with an unusually high ionic conductivity at higher temperatures. It was first discovered by Michael Faraday in 1834 [1]. The recognition of its F anion mobility together with the discovery of the extremely high mobility of Na ions in sodium-beta"-alumina herald the start of a lively research discipline, which is today known as *solid state ionics*. PbF_2 , besides other materials such as Ag_2S and CaF_2 , represents one of the archetypes belonging to those materials that successfully can serve as model substances to study the elementary steps of ion hopping in crystalline matter.[2]

PbF_2 is known to exist in five different polymorphic modifications viz. α , β , γ , δ , and ϵ . Only the transition of two phases, that is, α and β , occurs via first order transition [3]. α - PbF_2 is the stable form at room temperature and high pressures. It can be converted into the cubic β - PbF_2 polymorph at sufficiently high temperatures; the phase transition takes place at $T_{\text{trans}} = 600 \text{ K}$ [4] and is characterized by a steep increase in ionic conductivity. Because of the „liquidlike“ anion dynamics present in β - PbF_2 , which is characterized by ionic conductivities in the order of 1 S/cm at 700 K, the β form has intensively been studied in the 80s.[4–9]

As reported by Liang and Joshi [5], as well as Koto *et al.*[10], at low temperatures the ionic conductivity of coarse-grained PbF_2 depends on extrinsic defects. Such defects can either originate from impurities or from doping with iso- or aliovalent cations.[11,12] At higher temperatures intrinsic defects predominantly govern ionic conductivity in PbF_2 . While at lower T anion transport is controlled by vacancies, at elevated temperatures an interstitial mechanism is made responsible to ensure fast ionic transport.[10] This change in transport mechanism is also affected by dopants and defect chemistries. For structurally disordered PbF_2 , which can be prepared in a nanocrystalline form by mechanical treatment of coarse-grained PbF_2 in high-energy ball mills under dry conditions, we expect that defects introduced and lattice strain generated sensitively may influence anion dynamics. Recently, it has been shown that mixing of $\alpha\text{-PbF}_2$ with CaF_2 , under dry, *i.e.*, conditions, lead to the formation of a cation-mixed phase with enhanced anion dynamics at temperatures much lower than T_{trans} . The mixed phase has been prepared by high-energy ball-milling, which ensured homogenous mixing of the cations at atomic scale. Düvel [13] showed that the stabilization via Ca^{2+} incorporation as well as lattice distortions caused by mixing cations with considerably different ionic radii r , largely promotes overall anion transport as compared to orthorhombic PbF_2 . Scholz and co-workers [14] used high-resolution ^{19}F NMR spectroscopy of similarly prepared samples to investigate local structures. The microscopic diffusion pathways have, however, not visualized yet. The primary aim of the present study is to identify the magnetically inequivalent sites preferentially being visited by the F anions during diffusion.

Here, we used 2D (and 1D) ^{19}F magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to shed light on local structures as well as the energetically preferred jump pathways in cation-mixed $(\text{Ca,Pb})\text{F}_2$. An agreement with earlier findings, five distinct sites could be resolved that differ in chemical shift anisotropy depending on the number of Ca^{2+} and Pb^{2+} ions in the first coordination shell: $[\text{Pb}]_4$, $[\text{Pb}]_3[\text{Ca}]$, $[\text{Pb}]_2[\text{Ca}]_2$, $[\text{Pb}][\text{Ca}]_3$ and $[\text{Ca}]_4$. Pb-rich F sites turned out to be preferred by the jumping anions. Besides 2D exchange spectroscopy (EXSY) we also took advantage of ^{19}F NMR spin-lattice relaxation (SLR) rate measurements to get access to activation energies describing local as well as long-range ion dynamics in cation-mixed $\text{PbF}_2\text{-CaF}_2$. *in situ* X-ray diffraction measurements and ^{19}F NMR spectra, recorded as a function of temperature and under static, *i.e.*, non-MAS conditions, helped identify structural and dynamic changes taking place upon heating the metastable sample. Interestingly, at elevated temperature, but much lower than T_{trans} , it decomposes into CaF_2 and Ca-bearing $\beta\text{-PbF}_2$.

2 Experimental

The cation-mixed solid solutions were prepared following a mechanochemical route that is in detail described elsewhere [11,15,16]. To synthesize $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$, the starting materials CaF_2 and PbF_2 were milled in ZrO_2 vials placed in a high-energy planetary mill (P7 premium line). The mixture was milled for 10 h at 600 rpm (140 ZrO_2 milling balls (5 mm in diameter)). For comparison, also samples with SrF_2 and BaF_2 instead of CaF_2 were prepared in the same way.

The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), impedance spectroscopy and ^{19}F NMR measurements. X-ray diffraction measurements were performed with a PANalytical EMPYREAN diffractometer using a sealed X-ray tube with a copper anode. On the primary side, a multilayer X-ray mirror was used for monochromatization and to generate a parallel beam in combination with a divergence slit of $1/8^\circ$ and a fixed beam mask of 4 mm. On the secondary side, a 7.5 mm anti-scatter slit and 0.02 rad Soller slit were used with a PANalytical PIXcel 3D detector acting as a one-dimensional detector with 255 active channels. The sample environment at elevated temperature and nitrogen as inert gas was provided with a DHS900 heating stage (Anton Paar).

1D and 2D ^{19}F magic angle spinning (MAS) NMR spectra were recorded at 11.7 Tesla; this magnetic field corresponds to a ^{19}F NMR resonance frequency of 470 MHz. Spinning speeds of 30 kHz and 25 kHz were used to uncover the various magnetically inequivalent fluorine sites. 1D spectra were acquired with a rotor-synchronized Hahn echo pulse sequence; the 90° pulse lengths was 2.10 μs . We accumulated up to 256 scans to obtain one free induction decay (FID). 2D NMR spectra were recorded using an exchange pulse experiment consisting of a four-pulse (90°) sequence. We took care of sufficiently long recycle delay of at least $5T_1$. The evolution time t_1 , that is the duration separating the first two pulses, was varied systematically by adding time increments to the fixed mixing time t_m before the magnetization was detected. Spectra were obtained by Fourier transformation in both the F1 and F2 direction. We used states-TPPI (time-proportional phase incrementation) mode to ensure phase sensitivity in the t_1 dimension. All spectra were recorded at 30°C (bearing gas) and referenced to CFCl_3 ($\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm).

^{19}F NMR spin-lattice relaxation (SLR) rates in both the laboratory frame (R_1) and rotating frame ($R_{1\rho}$) of reference were measured on a Bruker Avance III NMR spectrometer connected to a shimmed magnet with a nominal field of 7 T. This field corresponds to a ^{19}F NMR resonance frequency of 281 MHz. R_1 rates were measured by using the well-known saturation recovery pulse sequence taking advantage of quadrature detection. In this sequence a comb of closely spaced 90° pulses destroys any longitudinal magnetization; its recovery as a function of waiting time is detected with a 90° reading pulse. We used a standard broadband probe (Bruker) to record longitudinal SLR rates. Depending on temperature, at a power level of 200 W the 90° pulse length varied from 1.05 to 1.5 μs . Diffusion-induced $R_{1\rho}$ rates in the rotating frame of reference were acquired with the spin-lock technique introduced by Slichter and Ailion [17,18]. The rates were measured at a locking frequency of 100 kHz. With our NMR setup we were able to cover a temperature range from 233 K to 513 K. The temperature in the sample chamber was adjusted with a stream of dry nitrogen gas, that was heated with a heating coil placed well beneath the radio frequency coil. Monitoring of any temperature changes was carried out with a Eurotherm controller connected to a NiCr-Ni thermocouple near the sample. This setup allowed us to adjust temperatures within an accuracy of ± 1 K.

Conductivity values were measured with the help of a Novocontrol Concept 80 broadband impedance spectrometer. We used an active ZGS impedance cell (Novocontrol) in combination with a QUATRO

temperature controller (Novocontrol) to record complex conductivity data (100 mV amplitude) at frequencies ranging from 0.1 Hz to 1 MHz. We covered a temperature range of 173 K to 393 K. Prior to the impedance measurements the powder sample was isostatically pressed into a pellet (6 mm in diameter and ca. 1 mm in thickness).

3 Results and Discussion

3.1 Characterization via X-Ray Diffraction

Figure 1 shows the XRD powder diffractogram of the mechanochemically synthesized mixed phase $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. The broadened reflections, as compared to the coarse-grained source materials with sharp signals, point to nm-sized crystallites. According to Scherrer's equation we estimated that the mean crystallite size roughly ranges from 12 to 15 nm. Of course, this estimation does not include strain or stress generated during the milling process. Compared to Ca-free $\beta\text{-PbF}_2$, the reflections of $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ have been shifted toward larger diffraction angles. This systematic shift originates from lattice contraction taking place when the larger Pb^{2+} ($r_{\text{Ca}} = 129$ pm, effective radius for eightfold coordination; crystal radius 143 pm) ions are progressively replaced by the isovalent but smaller Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}} = 112$ pm, eightfold coordination; crystal radius 126 pm) ions.

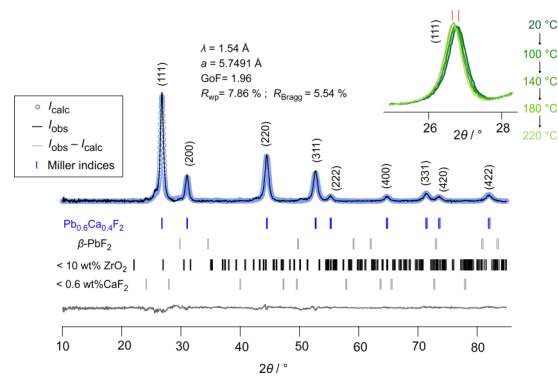


Figure 1. a) X-ray powder diffraction pattern of the structurally distorted solid solution $\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{F}_2$. As expected for a nanocrystalline material, the reflections are broadened; here the average crystallite diameter turned out to be in the order of 20 nm. Compared to the position of the reflections belonging to $\beta\text{-PbF}_2$, those of the cation-mixed sample are shifted toward larger angles because of lattice contraction, the Rietveld yields a lattice constant of $a = 5.7491$ Å. GoF means goodness of fit (GoF), the weighted R -profile (R_{wp}) and the R -Bragg (R_{Bragg}) values are also included. The differential plot as well as the hkl indices are shown, too. Inset: Change of the position of the (111) reflection with increasing temperature due to thermal expansion of the lattice.

XRD diffractograms recorded at temperatures ranging from $T = 293$ K up to $T = 493$ K also reveal slight shifts of the reflections toward smaller diffraction angles. These shifts are attributed to thermal expansion of the lattice, see inset of Figure 1. Most importantly, XRD does not reveal any changes in

crystal structure taking place upon heating, at least if we consider temperatures of up to 493 K. Of course, we cannot exclude the formation of small fractions of X-ray amorphous phases because of decomposition processes or segregation effects. As we will discuss later, variable-temperature ^{19}F NMR spectra indeed point to a small volume fraction of X-ray amorphous $\beta\text{-PbF}_2$ or $\alpha\text{-PbF}_2$ that is formed at $T = 413$ K. X-ray amorphous PbF_2 leaves behind a mixed phase being richer in Ca-content than $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$.

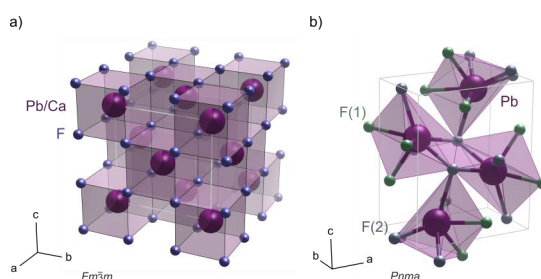


Figure 2. a) Crystal structures of the two polymorphs of PbF_2 . While $\alpha\text{-PbF}_2$ ($Pnma$) crystallizes with cotunnite structure, $\beta\text{-PbF}_2$ ($Fm\bar{3}m$) adopts a cubic modification analogous to that of CaF_2 crystallizing with fluorite structure. b) Variable-temperature XRD patterns of cubic $\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{F}_2$, recorded at the temperatures indicated. Thermal expansion of the lattice leads to a slight shift of the reflections toward smaller diffraction angles. According to X-ray diffraction, no other phase than the cubic form of $\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{F}_2$ is seen at temperatures of up to 493 K.

3.2 2D Exchange NMR Spectroscopy

^{19}F MAS NMR spectroscopy serves as a very sensitive tool to visualize the local magnetic environments of the F anions in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. The kind and number of divalent cations coordinating the F anions in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ leads to distinct chemical shifts enabling us to resolve the five magnetically different F environments [Pb_4F], [CaPb_3F], [$\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}$], [Ca_3PbF] and [Ca_4F]. In Figure 3a the 1D ^{19}F MAS spectrum of $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ is shown; it is composed of five well-resolved NMR lines; the spinning sidebands are marked with asterisks. According to the chemical shifts δ_{iso} of F in pure CaF_2 and PbF_2 [14,19], the signals have been assigned to the various F sites as is indicated in Figure 3. The [Ca_4F] signal in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ is, compared to δ_{iso} of F in CaF_2 , shifted toward more negative ppm values. Most likely, lattice distortions leading to a longer F-Ca bond are responsible for this upfield shift.

Spectra of $\text{Ca}_x\text{Pb}_{x-1}\text{F}_2$, as well as those of $\text{M}_x\text{Pb}_{x-1}\text{F}_2$ (with $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), have already been discussed in detail by Heise *et al.* For comparison, the spectra of isostructural $\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ and $\text{Ba}_x\text{Pb}_{x-1}\text{F}_2$ are included in Figure 3 as well. $\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ reveals the same set of NMR lines as seen for $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$; because of a narrower range of chemical shifts covered by $\text{Ba}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$, the lines of the Ba-Pb compound are, however, less resolved. Splitting of some of the lines belonging to $\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ originate from scalar ^{19}F - ^{207}Pb J -coupling. As the NMR active nucleus ^{207}Pb has a natural abundance of ca. 22%, these doublets are best seen for the Pb-rich F sites. The probability to detect triplets, due to coupling of Sr^{2+}

with two ^{207}Pb ions in its direct vicinity, or even quartets and quintets is rather low. Additionally, visualization of these interactions is limited by the resolution achievable with our NMR setup. The radii of Sr^{2+} and Pb^{2+} are quite similar. Hence, lattice distortions and bond length variations turn out to be relatively small resulting in sharp NMR lines. For $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$, on the other hand, the lattice is expected to be considerably distorted; consequently, the widths of the individual lines is larger. These broader resonance lines mask the splitting of the lines originating from any J -coupling.

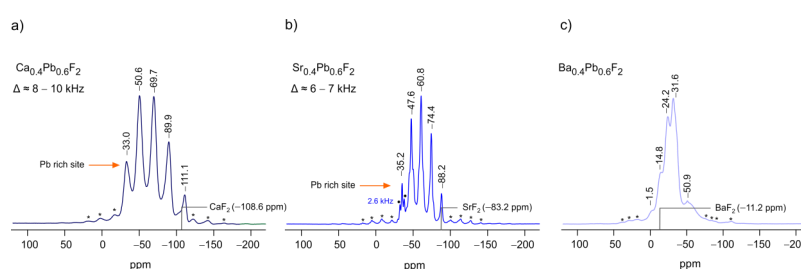


Figure 3. a) to c) 1D ^{19}F MAS spectra (470 MHz) of mechanochemically synthesized $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; x = 0.4$). Spectra were recorded at a spinning speed of 30 kHz at ambient bearing gas temperature. The isotropic shifts of the parent binary materials are also indicated, CaF_2 ($\delta_{\text{iso}} = -108.6$ ppm), SrF_2 (-83.2 ppm), and BaF_2 (-11.2 ppm). Asterisks denote spinning side bands. Δ denotes the spectral distance between the signals of the $[\text{Pb}_{4-x}\text{M}_x]$ environments, it decreases when going from $\text{M} = \text{Ca}$ to $\text{M} = \text{Ba}$. For $\text{M} = \text{Sr}$ the resolution is high enough to see the splitting (2.6 kHz) of the line appearing at -35.2 ppm because of ^{19}F - ^{207}Pb coupling.

Considering the intensities of the five distinct lines seen for $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ we conclude that Ca^{2+} and Pb^{2+} ions are almost randomly distributed among the available F sites. Since the spectrum is not influenced by chemical exchange, no coalescence of signals can be seen, we estimate that the F residence time is lower than the spectral separation of the NMR singlets. In Figure 4 we show the mixing-time dependent 2D ^{19}F NMR spectra recorded at different mixing times t_m . At mixing times as short as $t_m = 0.5$ ms only diagonal intensities appear; any significant cross-peaks are absent. Noteworthy, the signal representing F in $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$ reveals some broadening. This broadening might indicate self-exchange processes, *i.e.*, F anion hopping between the same magnetic environments. This effect becomes stronger the more we increase the mixing time. Most importantly, a pair of off-diagonal intensities appear if t_m is increased to 1 ms. The cross-peaks reveal that F anion exchange between the sites $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$ and $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$ is seen first. Hence, chemical exchange between these cation-mixed sites is energetically most favorable. Increasing t_m from 1 ms to 2.5 ms shows that another F anion hopping process is switched on which represents F exchange between $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$ and $[\text{PbF}_4]$. Obviously, the F anions prefer pathways formed between sites being rich in Pb coordination. At a mixing time of $t_m = 5$ ms we see that, except of the $[\text{CaF}_4]$ site, all Pb-coordinated F sites take part in F self-diffusion. Considering the individual intensities of the cross peaks it becomes apparent that off-diagonal intensities involving the Ca-rich site $[\text{Ca}_3\text{Pb}]$ are lower than those connecting the lines of the Pb-rich sites.

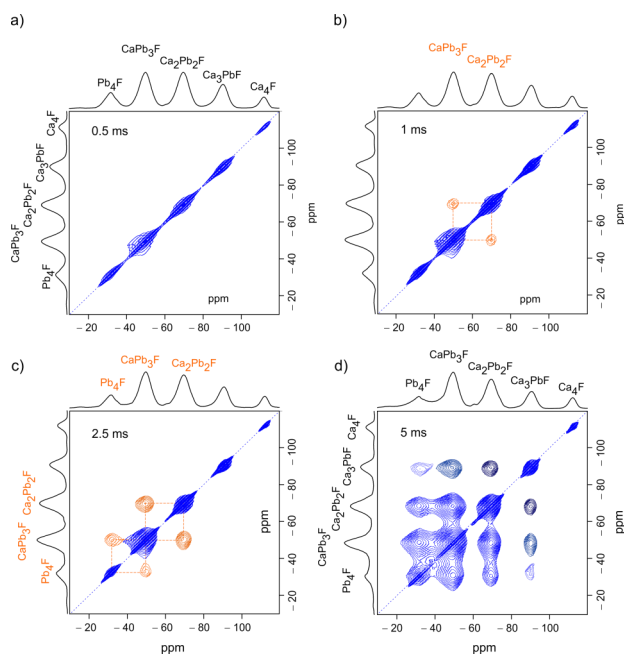


Figure 4. a) to d) 2D ^{19}F MAS NMR spectra of nanocrystalline $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$; the contour plots reveal chemical F exchange between the magnetically inequivalent anion sites in the cubic fluoride. Exchange between $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$ and $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$ is seen at first. At sufficiently long mixing time t_m , which we varied from 0.5 to 5 ms, cross peaks between all lines, except that belonging to $[\text{CaF}_4]$ is seen.

3.3 Time-domain NMR: line shapes and spin-lattice relaxation rates

The F anion exchange processes visualized by 2D ^{19}F MAS NMR will also affect the shape of the NMR lines recorded under static, *i.e.*, non-MAS, conditions which are shown in Figure 6. At 233 K a dipolarly broadened signal is seen whose shape is asymmetric reflecting the intensities of the five distinct lines of the 1D MAS NMR spectrum shown in Figure 3a. The signal is the envelope of the narrowed lines and sidebands seen under MAS. At 293 K, the exchange processes seen by 2D ESXY NMR cause a motionally narrowed NMR line on top of the broad signal. This motionally averaged signal appears at approximately -48 ppm and corresponds to the pairs of cross peaks seen at a mixing time of $t_m = 2.5$ ms (see Figure 4c. Further increase in temperature causes this signal to gain in intensity. At 393 K an almost fully narrowed NMR signal is detected. Compared to the narrowed signal on top of the broad line recorded at 293 K, the line seen at 393 K (-59 ppm) is shifted toward the center of gravity of the line measured at 233 K. This shift indicates that exchange between F sites which are lesser rich in

adjacent Pb cations, viz. $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$ and $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$, now also contribute to motional averaging of both dipolar and chemical shift interactions. The difference in chemical shifts of the narrowed signals seen at 393 K and 313 K clearly supports the results of 2D EXSY NMR: F anion transfer between mixed sites being rich in Pb coordination is energetically favored against exchange processes between the sites $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$ and $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$.

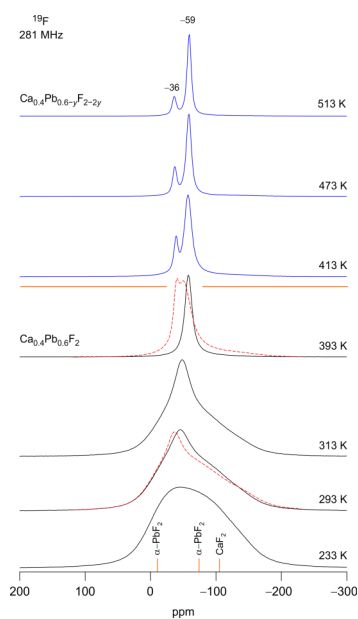


Figure 6. Static, variable-temperature ^{19}F NMR spectra of nanocrystalline $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. At 233 K a broad line is seen that is the envelope of the ^{19}F MAS NMR signal shown in Fig. 3 a). At 293 K motional narrowing and coalescence is responsible for the narrow line emerging at ca. -48 ppm. This line shifts toward -59 ppm if we increase the temperature to 393 K. At 413 K and above a new line appears (-36 ppm) which we attribute to amorphous PbF_2 .

Interestingly, if we increase the temperature from 393 K to 413 K a second NMR line shows up that appears at -36 ppm. The originally motionally narrowed line at -59 ppm remains untouched. At 513 K almost all remaining dipole-dipole interactions became averaged resulting in relatively sharp signals. The area under the signal seen at -36 ppm is approximately 30 %. We anticipate that $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ is a metastable solid solution that decomposes into PbF_2 and a Ca-rich mixed phase. As *in situ* X-ray powder diffraction does not show any crystalline PbF_2 appearing at elevated temperature, we suppose that an amorphous binary is formed. The signal at -36 ppm would point to orthorhombic PbF_2 crystallizing with PbCl_2 structure. Wang and Grey [19,20] were able to resolve the MAS NMR lines in PbCl_2 -type PbF_2 : sufficiently rapid exchange between the two magnetically inequivalent F sites F1 (-20.5 ppm)

and F2 (-57.7 ppm) causes a coalesced line at -36 ppm. It remains to be investigated whether structurally disordered β - PbF_2 would lead to a similar result at 513 K. Even in disordered or distorted structures, NMR chemical shifts are, to our experience, very similar to those of the ordered crystalline counterparts.

To estimate activation energies of the energetically favoured hopping processes seen by 1D and 2D NMR, we performed ^{19}F NMR spin-lattice relaxation (SLR) measurements (Figure 7). While at low temperatures the ^{19}F NMR SLR rate R_1 is only to a marginal extent governed by diffusive motions, above 285 K, which is the temperature at which we recognize the narrowed tip on top of the broad ^{19}F resonance, R_1 is fully controlled by F anion hopping processes. The rates follow Arrhenius behaviour with an activation energy of 0.4 eV. Such an activation energy points to F hopping processes using interstitial sites to migrate through the lattice.[21] For vacancy-type diffusion usually much lower activation energies of approximately 0.2 eV would be expected.[10,22] Additionally, Catlow and co-workers [23] suggested a direct (concerted) exchange process in fluoride crystals [15]. This process typically exhibits an activation energy being by 0.1 to 0.4 eV higher than that seen for vacancy-type diffusion. We expect that direct F anion exchange might sensitively affect the ^{19}F NMR R_1 rates if probed in the laboratory frame of reference.

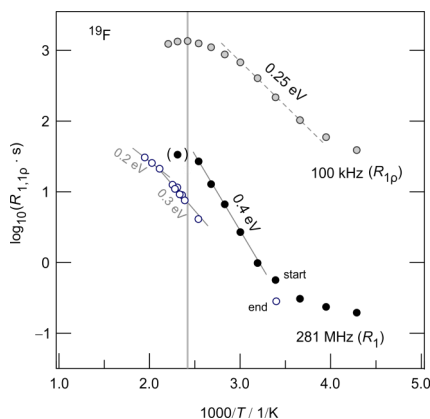


Figure 7. Temperature dependence of the ^{19}F NMR spin-lattice relaxation rates R_1 and R_{1p} of nanocrystalline $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. Starting from low temperatures the rates R_1 pass into a diffusion-induced flank that is characterized by an activation energy of 0.4 eV. Above 413 K the rates reveal a sudden decrease because of the decomposition of the metastable ternary fluoride $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. R_{1p} rates are also shown; they reveal a much lower apparent activation energy. Most likely, the rates are influenced by spin-diffusion effects producing lower activation energies than expected.

We attribute the deviations seen from Arrhenius behaviour at 400 K to partial decomposition of the original solid solution $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$, as mentioned above. Increasing the temperature further, clearly reveals a sharp decrease in R_1 . Above 410 K two Arrhenius regimes are visible pointing to activation

energies of 0.3 eV and 0.2 eV, respectively (see Figure 7). The lowering in activation energy points to the increasing influence of vacancies on overall F anion diffusivity in PbF_2 -poor $(\text{Ca,Pb})\text{F}_2$ being the decomposition product.

For comparison, spin-lock ^{19}F NMR SLR rates are shown in Figure 7, too. Again, at sufficiently low T they are mainly governed by non-diffusive effects. The influence of diffusion processes greatly increases above ambient temperatures. In contrast to R_1 , the rates follow an Arrhenius line characterized by a lower activation energy (0.25 eV). Usually, the opposite behaviour is observed as R_{1p} is sensitive to F motions taking place on a longer length scale than R_1 , which is highly sensitive to local energy barriers. Here, we assume that strong spin-diffusion effects, with characteristic rates in the order of 10^{-2} s^{-1} to 10^{-3} s^{-1} might largely influence R_{1p} so that the influence of diffusive ^{19}F hopping on the rates reduces.

At the highest temperatures the rates R_{1p} pass through a peak. In the absence of phase transformations or decomposition processes one would interpret this finding as follows: At the temperature T_{max} at which the mean motional correlation rate $1/\tau_c$ reaches values in the order of the Larmor or locking frequency ($\omega_0/2\pi$ ($= 281 \text{ MHz}$); $\omega_1/2\pi$ ($= 100 \text{ kHz}$)), respectively, the rates R_1 and R_{1p} are expected to pass through characteristic diffusion-induced rate peaks. At the peaks the relationship $\tau(T_{\text{max}})\omega_{0(1)} \approx 1$ holds, from which the jump rate $1/\tau$ ($\approx 1/\tau_c$) can be determined. Here, because of the decomposition process seen in 1D static NMR line shapes and R_1 , we cannot interpret the temperature dependence of the R_{1p} as a diffusion-induced rate peak.

For comparison with results from NMR, which in the case of R_1 are sensitive to short-range F anion dynamics, we measured overall ionic conductivities via impedance (and conductivity) spectroscopy to determine long-range transport parameters. In Figure 8 we show the underlying conductivity isotherms of nanocrystalline $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. At sufficiently high temperatures they reveal the expected shape of a solid ion conductor. At low frequencies, a frequency-independent direct current (DC) plateau is seen that passes into a dispersive regime. While the first is sensitive to successful ion displacements, the latter is influenced by correlated forward-backward jump processes that take place on a shorter length scale. At room temperature we obtain $\sigma_{\text{DC}} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}$. Reading off the DC conductivity values and plotting them as $\sigma_{\text{DC}}T$ vs. $1/T$ produces a straight line fulfilling the Arrhenius law. The corresponding activation energy turned out to be ca. 0.61 eV if we regard temperatures higher than 290 K. Such relatively activation energies point to the involvement of interstitial sites in F diffusion when hopping between the sites being rich in Pb neighbors in $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$. A value of 0.61 eV is in fair agreement with that reported by Bonne and Schoonman [7]. Below 290 K we obtained $E_a = 0.49 \text{ eV}$.

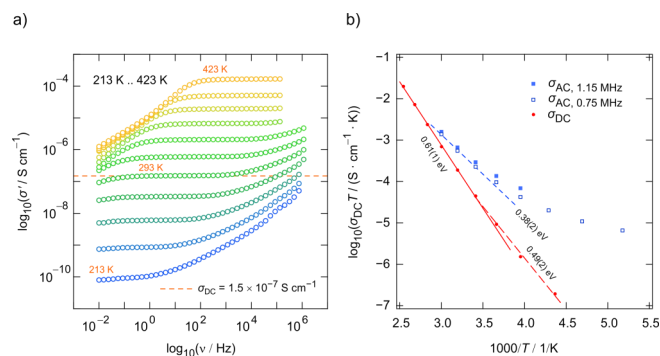


Figure 8. a) Conductivity isotherms of nanocrystalline $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ recorded from 213 K to 423 K in steps of 20 K; b) Arrhenius diagram to determine the activation energy of the DC conductivity values that govern through-going ion transport in the solid solution. For comparison, also values read off at 0.75 MHz and 1.15 MHz are shown.

They showed that in $\beta\text{-PbF}_2$ activation energies E_A of 0.5 to 0.6 eV refer to F diffusion via interstitials, whereas for vacancy-type diffusion values in the order of 0.23 eV are to be expected. Here, the value of 0.61 eV is larger than that seen by R_1 NMR. Note that R_1 is, in contrast to σ_{DC} also influenced by non-successful (correlated) jump processes that might lower the activation energy. Only on the so-called high-temperature side of a given SLR NMR rate peak, where $\tau_c \omega_0 = 1$ holds, E_a would correspond to that seen by σ_{DC} . In general, NMR probes F anion dynamics on the MHz time scale. If we read off conductivity values at 1.15 MHz we notice that at sufficiently high temperatures, where the isotherms are less influenced by so-called nearly constant loss effects, the activation energy reduces from 0.61 eV to 0.38 eV. The latter value agrees with that seen by NMR. Hence, in the present case we expect an asymmetric rate peak $R_1(1/T)$ whose shape is governed by two activation energies $E_{a, \text{high}} = 0.61$ eV in the regime $\tau_c \omega_0 \ll 1$, *i.e.*, at high temperatures, and $E_{a, \text{low}} \approx 0.4$ eV in the regime $\tau_c \omega_0 \gg 1$. The two values are linked to each other via $E_{a, \text{low}} = (\kappa - 1) E_{a, \text{high}}$ yielding $\kappa \approx 1.65$. $\kappa = 2$ would be expected for uncorrelated motion that produces a symmetric rate peak. κ corresponds to the frequency dependence of R_1 in the low- T region: $R_1 \propto \omega_0^{-\kappa}$. [24] Here, because of correlated movements and the multiple F sites with different cation environments a highly irregular potential landscape determines overall ion transport. In the future, mixing-time dependent 2D NMR experiments shall provide information also about the site-specific activation energies.

4 Conclusions and Outlook

We used a mechanochemical route to prepare a solid solution of CaF_2 and PbF_2 . $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$ crystallizes with cubic symmetry; 1D ^{19}F MAS NMR spectroscopy revealed multiple magnetically inequivalent F sites. F anion exchange processes were investigated by 2D ^{19}F MAS NMR and showed that F exchange

preferentially takes place between the sites being rich in Pb neighbours. If also ^{19}F SLR NMR is dominated by these exchange processes, the activation energy of 0.4 eV as probed by the R_1 rates, would correspond to F hopping involving the sites $[\text{Ca}_3\text{PbF}]$ and $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$. The relatively high activation energy, as compared to that usually seen for vacancy-type diffusion, points to an interstitial diffusion mechanism that controls the SLR NMR response. Additionally, direct F exchange, as suggested by Catlow *et al.* might play a role in local F diffusivity. Macroscopic F anion transport, as has been determined by conductivity spectroscopy, is given by an activation energy of 0.55 eV.

At elevated temperatures we recognized that the solid solution irreversibly decompose into X-ray amorphous PbF_2 and PbF_2 -deficient $(\text{Ca,Pb})\text{F}_2$. The decrease in activation energy from 0.4 eV to 0.2 eV and 0.3 eV, respectively, points to a change in diffusion mechanism from interstitial-type to vacancy-controlled diffusion. Future 2D EXSY experiments should throw light on site-specific activation energies.

Corresponding Author

*E-mail: wilkening@tugraz.at; sarah.lunghammer@tugraz.at

Acknowledgements

We thank our colleagues J. Hobisch and G. Trimmel for the differential scanning calorimetry measurements and discussions. Financial support by the DFG SPP priority programme 1415 is highly appreciated. Furthermore, we thank the DFG for financial support.

References

- [1] Faraday Michael, Taylor Fr. London I (1839).
- [2] K. Funke, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14 (2013).
- [3] H. Podsiadto, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 1483–1486.
- [4] J.H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1441–1446.
- [5] C.C. Liang, A. V. Joshi, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 446–470.
- [6] C.E. Derrington, M. O’Keeffe, *Nature* 246 (1973) 44–46.
- [7] R.W. Bonne, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 28–35.
- [8] J. Schoonman, L.B. Ebert, C.H. Hsieh, R.A. Huggins, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2873–2876.
- [9] R.D. Shannon, *Acta. Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [10] H.S. and R.A.H. Kichiro KOTO, *Solid State Ionics* 1 1 (1980) 355–365.
- [11] S. Breuer, M. Wilkening, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 4105–4117.
- [12] A. V. Chadwick, G. Cibir, S. Ramos, L.W.L. Sayle, P. Heitjans, A. Düvel, G. Scholz, D.M. Pickup, P. Fedorov, T.X.T. Sayle, E.K.L. Sayle, D.C. Sayle, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5842–5848.

- [13] A. Düvel, *Dalt. Trans.* 48 (2019) 859–871.
- [14] G. Scholz, I. Dörfel, D. Heidemann, M. Feist, R. Stösser, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1119–1128.
- [15] W.D. Callister, *Materials Science and Engineering*, 7th ed., Wiley Publishers, 2007.
- [16] A. Düvel, B. Ruprecht, P. Heitjans, M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23784–23789.
- [17] D.A. Slichter, Charles P, *Phys. Rev.* 135 (1964) A1099–A1110.
- [18] D.C. Ailion, C.P. Slichter, *Phys. Rev.* 137 (1965) A235–A245.
- [19] F. Wang, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6637–6638.
- [20] F. Wang, C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 970–980.
- [21] R.E. Gordon, J.H. Strange, *J. Phys. C Solid State Phys.* 11 (1978) 3213–3223.
- [22] T.Y. Hwang, I.J. Lowe, K.F. Lau, R.W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 912–916.
- [23] C.R.A. Catlow, M.J. Norgett, T.A. Ross, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 1627–1640.
- [24] A.K. Jonscher, *Nature* 270 (1977) 673–678.

4.3 Teil C: MAS-Technik

In den folgenden vier Arbeiten sind MAS-NMR-Messungen an unterschiedlichen Festelektrolyten durchgeführt worden, die hilfreich bei der Interpretation der Ergebnisse waren. Es wurden die Kerne ^{27}Al , ^{87}Rb , ^{119}Sn , sowie ^{19}F und ^{23}Na untersucht. Die Probe $\text{LiF}:\text{Al}_2\text{O}_3$ hat zwei Ladungsträger (mit unterschiedlicher Ladung), die am Ionentransportprozess beteiligt sind. Im Falle von $\text{LiF}:\text{Al}_2\text{O}_3$ konnten die MAS-NMR-Messungen sehr viel zur Aufklärung beitragen — die Interpretation wurde erst durch die MAS-Daten bestätigt und in sich stimmig. Bei den anderen hier angeführten Publikationen wurde die MAS-NMR-Technik zur Aufklärung der Positionen der zu untersuchenden Kerne in den jeweiligen Kristallgittern verwendet. Es kann beobachtet werden, dass die Auflösung der Spektren von Kern zu Kern sehr unterschiedlich ist. Fluor und Natrium Kerne sind sehr unempfindlich und leicht anzuregen; v.a. im Vergleich zum Rubidium und Zinn Kern. Um dies zu verdeutlichen, werden vier Publikationen gezeigt, wo jeweils ein anderer Kern im Mittelpunkt der MAS-Technik steht. Es folgen kurze Einführungen in die jeweiligen Aufgabenstellungen und deren Ergebnisse in Bezug auf die MAS-Daten. Für eine detailliertere Ergebnisdarstellung und vollständige Diskussion wird auf die einzelnen Publikationen verwiesen.

^{27}Al -MAS-NMR in $\text{LiF}:\text{Al}_2\text{O}_3$

Durch Kugelmahlen von LiF und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte ein Komposit der folgenden Zusammensetzung $0.3(\text{LiF}):0.7(\text{Al}_2\text{O}_3)$ hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um eine Mischung aus einem Ionenleiter (LiF) und einem Isolator ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Durch den Prozess des Kugelmahlens entstehen sogenannte Raumladungszonen zwischen den LiF - und Al_2O_3 -Phasen, genauer gesagt zwischen den einzelnen Kristalliten. In diesen gemischten Zonen herrschen unterschiedliche chemische Potentiale, verglichen mit reinem LiF und Al_2O_3 . Hier ist wichtig anzumerken, dass der Ladungstransport in der Raumladungszone von zwei möglichen Ladungsträgern erfolgen kann, Li^+ und F^- . Mittels ^{19}F -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen konnte gezeigt werden, dass Li^+ -Ionen mobiler sind als F^- -Ionen. Hinzukommt, dass sich sogar die Li^+ -Ionen in schnellere und langsamere Li^+ -Ionen, hinsichtlich unterschiedlicher Transportprozesse durch das heterogene System, einteilen lassen.

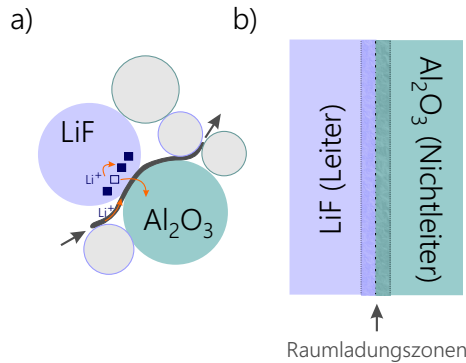


Abbildung 4.10: Schematische Darstellungen von LiF und Al₂O₃ Kristalliten (a) bzw. Phasen (b) und der sogenannten Raumladungszone an der Phasengrenze.

Diese Informationen können einerseits aus der Linienform, sowie aus dem FID abgelesen werden. Eine Separation von schnellen und langsamen Ionentransporten innerhalb ein und derselben Probe wurde bereits an anderen Materialien gezeigt.^[89,90] Dass der Ionentransport in der *Interface* zwischen den Kristalliten (LiF und Al₂O₃) besonders begünstigt ist, verglichen mit Transporten innerhalb eines Kristalls (*bulk*). Grund dafür ist ein Unterschied im chemischen Potential zwischen den beiden Phasen bzw. Kristalliten. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für die Systeme Li₂O:Al₂O₃, und Li₂O:B₂O₃ nachgewiesen.^[90,91]

Al₂O₃ kann in fünf Modifikationen vorliegen, wobei für uns nur zwei Modifikationen in Frage kamen — α und γ . Die beiden unterscheiden sich u.a. in ihrer Leitfähigkeit. Es galt nun zu beweisen, dass der Einfluss auf den Ionentransport wirklich nur durch die Kompositionserstellung mit LiF, bzw. durch Entstehung der Raumladungszonen, begünstigt wurde. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden in welcher Modifikation Al₂O₃ nach dem Kugelmahlen vorlag. Als Ausgangsmaterial wurde γ -Al₂O₃ verwendet, das sich bei höheren Temperaturen in die thermodynamisch stabilere α -Phase (Korund) umwandeln kann. Mit NMR ist es möglich, beide Phasen eindeutig voneinander zu unterscheiden. Im Falle von α -Al₂O₃, zeigt das ²⁷Al-NMR-Spektrum nur ein Signal bei 9 ppm. α -Aluminiumoxid liegt in hexagonal dichter Kugelpackung vor, wobei jedes Aluminium Kationen von je sechs Oxid-Anionen oktaedrisch umgeben ist (AlO₆). γ -Al₂O₃ zeigt zwei Signale auf, 9 ppm und 67 ppm. Das Signal bei 67 ppm ist auf eine tetraedrische Komplexierung von Sauerstoff und Aluminium zurückzuführen (AlO₄). Jedes O²⁻ ist von vier Al³⁺ umgeben. Die gemahlene γ -Al₂O₃Probe weist zu diesen zwei Signalen zusätzlich noch ein Signal bei 40 ppm auf; (AlO₅) ist entstanden. Bei dem gemischten Komposit LiF:Al₂O₃ ist das Signal des penta-koordinierten Komplexes nach dem Mahlvorgang nicht mehr vorhanden. Dennoch ist eindeutig zu sehen, dass Al₂O₃ als γ -Phase vorliegt. Der schnellere Ionentransport kann also nur dem Mischeffekt mit LiF zugeschrieben werden. Es ist eindeutig keine Phasenumwandlung zu erkennen. Die Erklärung für das Verschwinden des Signals bei 40 ppm, ist auf eine gesättigte Komplexierung von LiF mit der fünfach-koordinierten (AlO₅) Spezies zurückzuführen.

^{19}F -, ^{119}Sn - und ^{87}Rb -MAS-NMR in RbSn_2F_5

Alle Kerne in RbSn_2F_5 sind NMR aktiv und wurden untersucht. Die Experimente wurden bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 25 kHz und 30 °C durchgeführt. Wie bereits oben erwähnt, kann in Abbildung 4.12 ein deutlicher Unterschied der Signalintensität gesehen werden. Die Struktur von RbSn_2F_5 ist aufgrund ihrer vielen magnetisch unterschiedlichen F- und Rb-Plätze besonders. Mittels MAS ist versucht worden alle Ionenpositionen im Kristallgitter nachzuweisen. Allgemein handelt es sich um ein Material, in dem der Ionen transport über 2D-Sprungprozesse stattfindet; dies ist eindeutig an der Schichtstruktur zu erkennen. Aus den Steigungen der Hoch- und Niedertemperaturflanken des SLR-Ratenpeaks können Aussagen über die Dimensionalität gemacht werden. Da die Form des Ratenpeaks der temperaturabhängigen ^{19}F -SLR-Messungen im rotierenden Koordinatensystem sehr symmetrisch ist, deutet dies wiederum auf einen 3D-Ionen transport hin. Eine 2D-Bewegung, wie sie in schichtstrukturierten Materialien vorkommt, spiegelt sich in einem asymmetrischen Ratenpeak wider; die Hochtemperaturflanke des diffusionsinduzierten Maximums ist flacher als im dreidimensionalen Fall. Ziel war es, den 2D-Diffusionsweg in mikrokristallinem und nanokristallinem RbSn_2F_5 nachzuweisen bzw. mögliche Unterschiede zwischen mikro und nano zu vergleichen. Mit einem Richards-Fit, einem semi-empirischen Relaxationsmodell, gelang der Beweis für eine 2D-Diffusion. Dieses Material ist ein schönes Beispiel für den Zufall, wenn beide Flanken (HT und NT) gleichermaßen „erniedrigt“ werden und dadurch wieder symmetrisch wirken. Dimensionalitätseffekte und hohe Unordnung im Kristallgitter können zu dieser Täuschung führen.

Das ^{87}Rb -Spektrum wurde mit einer Wartezeit von 200 s und 432 Scans aufgenommen; das Experiment dauerte 24 Stunden. Nano- und mikrokristallines RbSn_2F_5 zeigen bei 29,7 ppm ein Signal; die zwei kleineren Signale der mikrokristallinen Probe bei -19,7 ppm und -23,1 ppm wurden aufgrund Ergebnisse der Literaturrecherche RbF zugeschrieben, das während der Synthese (mechanochemische Route mit anschließendem Temperprozess bei 200 °C) als Zersetzungprodukt entstanden sein könnte. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 25 kHz war es nicht möglich die zweite Rb-Position aufzulösen. Grund dafür könnte ein sehr ähnlicher chemischer Shift sein. Die Resonanzlinie ist mit einer Halbwertsbreite von 3753 Hz sehr breit und es könnte durchaus möglich sein, dass beide Rb-Signale „darunter liegen“ und nicht separat aufgelöst werden können. Dieses Experiment dauerte mit 960 Scans und 1 s Wartezeit nur 17 Minuten. ^{19}F relaxiert in dieser Umgebung (abhängig von der Kristallstruktur) schnell; das Experiment dauerte bei 64 Scans 21 Minuten. Hier konnten vier kristallographisch unterschiedliche Positionen gefunden werden. Bei ^{119}Sn ist nur ein Signal zu sehen; dieses besitzt jedoch eine hohe Anisotropie, was zur Aufspaltung von drei weiteren Signalen führt. Mittels des Programmes *dmfit* war es möglich das Spektrum zu simulieren, wodurch der chemische Shift der Anisotropie berechnet wurde: -1850 ppm.

Anhand dieser Probe lässt sich die Dauer bzw. der Zeitaufwand einzelner NMR-Experimente gut zeigen. Auch wenn das ^{119}Sn Spektrum eindeutig am meisten Zeit in Anspruch genommen hatte, ist das Ergebnis am Bescheidensten. Es kommt viel mehr auf die Eigenschaften des

Kerns an, als auf die Messeinstellungen, wie Wartezeit und Scananzahl.

¹⁹F–MAS–NMR in LaF₃:SrF₂

Spektren in der Festkörper–NMR bestehen meist aus nur wenig Signalen, vor allem im Vergleich zu Flüssig–NMR–Spektren. Fluor „koordiniert“ gerne mit Atomen in unmittelbarer Umgebung; bei unterschiedlichen Umgebungen kommt es daher oft zu mehreren Signalen im Spektrum. Das kationengemischte Fluorid mit der Zusammensetzung La_{1–x}Sr_xF_{3–x} wird auf seine Leitfähigkeit untersucht. Mittels einer hochenergetischen Kugelmühle wird LaF₃, ein sehr langsamer Ionenleiter, schrittweise durch heterovalentes SrF₂, ein guter Ionenleiter, ersetzt. Es entstehen sogenannte *solid solutions* (wie schon in Kapitel 4.2 für Ca_{0,4}Pb_{0,6}F₂ erwähnt). Das Mischen der Kationenradien, sowie die mechanischen Einflüsse des Kugelmahlens, erhöhen die strukturelle Unordnung im Kristallgitter. Es kommt zur Entstehung von Punktdefekten, vor allem Fluor Leerstellen entstehen, und zur Verschiebung von Polyedern. Diese Faktoren erleichtern den Ionen den Transport durch das Kristallgitter und erhöhen somit die ionische Leitfähigkeit. Die MAS–NMR–Technik erwies sich als sehr hilfreich, da sich Unordnung in den Linienbreiten bzw. den chemischen Verschiebungen der Signale widerspiegelt. Mikro– und nanokristalline Proben wurden mittels ¹⁹F–MAS–Messungen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 60 kHz bei 30 °C untersucht. Für die Experimente wurde die Hahn–Echo–Pulsfolge gewählt.

²³Na–MAS–NMR in Na₂O₂

Mikrokristallines Na₂O₂ der Firma Sigma Aldrich wurde durch Kugelmahlen in nanokristallines Material umgewandelt. Es handelt sich um eine polykristalline Probe mit schlechter Leitfähigkeit. Wie auch bei der vorhin genannten Fluorid Probe, wird die Leitfähigkeit nach dem Einbringen von Defekten in das Kristallgitter, ebenfalls durch Kugelmahlen hervorgerufen, um eine Ordnung erhöht. Mittels Polarisationsexperimenten und Leitfähigkeitsmessungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei Na₂O₂ um einen *mixed conductor* handelt. Der Ladungstransport erfolgt gleichermaßen durch elektrische und ionische Beiträge. Mit ²³Na–MAS konnten für die mikrokristalline, wie auch für die nanokristalline Probe, zwei magnetisch unterschiedliche Na⁺–Positionen im Kristallgitter nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen der beiden Signale liegen bei 6 ppm und 11,6 ppm. Im Falle der mikrokristallinen Probe konnte ein drittes Signal bei 55,6 ppm aufgelöst werden. Dieses wurde durch XRD–Auswertungen Na₂O zugeordnet, das beim Kugelmahlvorgang mit den Ausgangsmaterialien reagiert. Dies ist auch gleichzeitig die Erklärung warum das Signal im Spektrum des nanokristallinen Na₂O₂ Materials wieder verschwindet.

4.3.1 Dispersed Solid Conductors: Fast Interfacial Li-Ion Dynamics in Nanostructured LiF and LiF: γ -Al₂O₃ Composites

S. Breuer, V. Pregartner, S. Lunghammer, and H. M. R. Wilkening; *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10978 (2019) — Reprinted with permission.

Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Durchführung der ²⁷Al-MAS-NMR-Messungen, bzw. die Auswertung und Interpretation der Daten. Weiters wurden die Daten der ⁷Li-NMR-Messungen für die *Supporting Information* ausgewertet und für die Publikation graphisch aufbereitet.

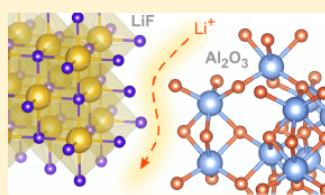
Dispersed Solid Conductors: Fast Interfacial Li-Ion Dynamics in Nanostructured LiF and LiF: γ -Al₂O₃ Composites

S. Breuer,* V. Pregartner, S. Lunghammer, and H. M. R. Wilkening*

Institute for Chemistry and Technology of Materials, and Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

Supporting Information

ABSTRACT: Lithium fluoride serves as a model substance to study Li and F hopping processes in a material solely composed of mobile ions with an opposite charge. In its microcrystalline form, it is known to be a very poor ionic conductor. Here, we tried to boost ion dynamics in LiF by taking advantage of size effects and the introduction of structural disorder. Compared to micro-LiF, we observed an increase of the ion conductivity by 2 orders of magnitude for nanocrystalline LiF prepared by high-energy ball milling. A further boost might be achieved in nanocrystalline two-phase systems consisting of LiF and an insulator, such as amphoteric γ -Al₂O₃. In such dispersed ionic conductors, percolating conductor/insulator pathways are anticipated enabling the ions to move quickly over long distances. Indeed, for nano-LiF:Al₂O₃, another drastic increase of ionic conductivity by 3 orders of magnitude (393 K) is achieved by interface engineering. The activation energy characterizing long-range ion transport is reduced from 0.98 eV (nanocrystalline LiF) to 0.79 eV for (LiF)_{0.86}(Al₂O₃)_{0.14}. ²⁷Al magic angle spinning NMR revealed that pentacoordinated Al species act as anchor sites for F⁻ anions (and Li⁺). This mechanism is assumed to lead to a 3D network of fast Li⁺ diffusion pathways along the conductor/insulator interfaces.



GRAZ on April 29, 2019 at 09:40:26 (UTC).
lines for options on how to legitimately share published articles.

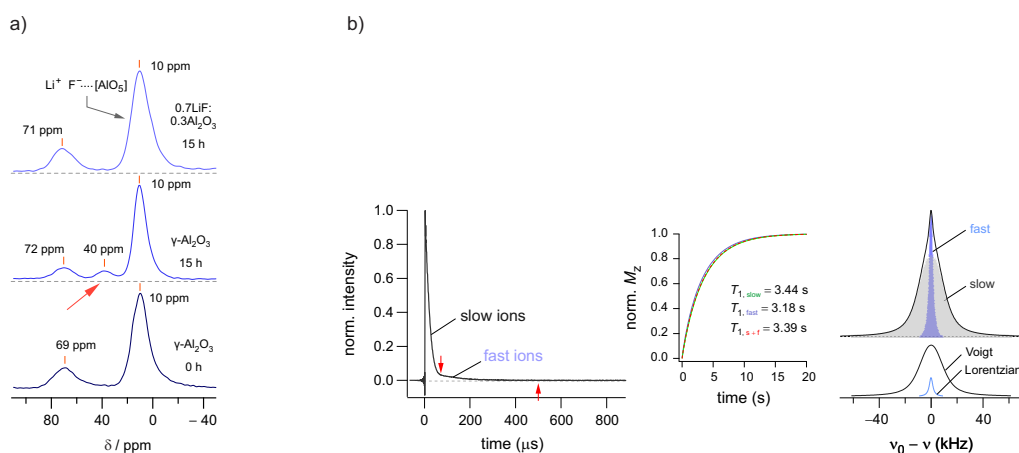


Abbildung 4.11: a) entspricht der Fig. 1c aus der oben genannten Publikation. Es handelt sich um ²⁷Al-MAS-NMR-Spektren von mikrokristallinem und nanokristallinem γ -Al₂O₃. Die mechanische Behandlung (Kugelmahlprozess) führt zur Ausbildung eines zusätzlichen NMR-Signals bei 40 ppm. Dieses stammt von der 5-fach koordinierten Al-Spezies, die mit LiF vollständig komplexiert, wodurch das Signal wieder verschwindet. b) hier ist die Fig. S2 aus der *Supporting Information* gezeigt— 0.7LiF:0.3Al₂O₃ (in Vol.%). Die Daten des ⁷Li FID, sowie das Spektrum nach Fourier-Transformation zeigen eine Zusammensetzung zweier Transportprozesse unterschiedlicher Geschwindigkeit.

4.3.2 Spatial confinement – rapid 2D F⁻ diffusion in micro- and nanocrystalline RbSn₂F₅

Maria Gombotz, Sarah Lunghammer, Stefan Breuer, Ilie Hanzu, Florian Preishuber-Pflügel and H. Martin R. Wilkening; *Phys.Chem.Chem.Phys.* , DOI: 10.1039/c8cp07206j (2019) — open access.

Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Durchführung der ¹⁹F-, ⁸⁷Rb-, ¹¹⁹Sn-MAS-NMR-Messungen, sowie die Auswertung und Interpretation dieser Daten.

PCCP



PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 1872Received 22nd November 2018,
Accepted 3rd January 2019

DOI: 10.1039/c8cp07206j

rsc.li/pccp

Spatial confinement – rapid 2D F⁻ diffusion in micro- and nanocrystalline RbSn₂F₅†

Maria Gombotz,^{*a} Sarah Lunghammer,^a Stefan Breuer,^b Ilie Hanzu,^{b,cd}
Florian Preishuber-Pflügl,^a and H. Martin R. Wilkening^{b,*,ad}

Diffusion of small ions in materials with confined space for translational dynamics can be quite different to isotropic (3D) diffusion, which is found in the majority of solids. Finding credible indications for 2D diffusion is not as easy as it looks at first glance, especially if only powder samples are available. Here we chose the ternary fluoride RbSn₂F₅ as a new model system to seek out low-dimensional anion diffusion in a nanocrystalline material. We prepared RbSn₂F₅ via mechanochemically-assisted solid state synthesis and used both ac conductivity spectroscopy and spin-lock NMR relaxation measurements to find evidence that the fluorine ions preferably diffuse between the Rb-rich layers. In both cases the diffusion induced spin-lock NMR rates are only consistent with conductivity data if they are analyzed with the semi-empirical spectral density function for 2D jump diffusion as introduced by P. M. Richards [*Solid State Commun.*, 1978, **25**, 1019].

109 January 2019. Downloaded on 4/29/2019 10:39:13 AM.
ed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

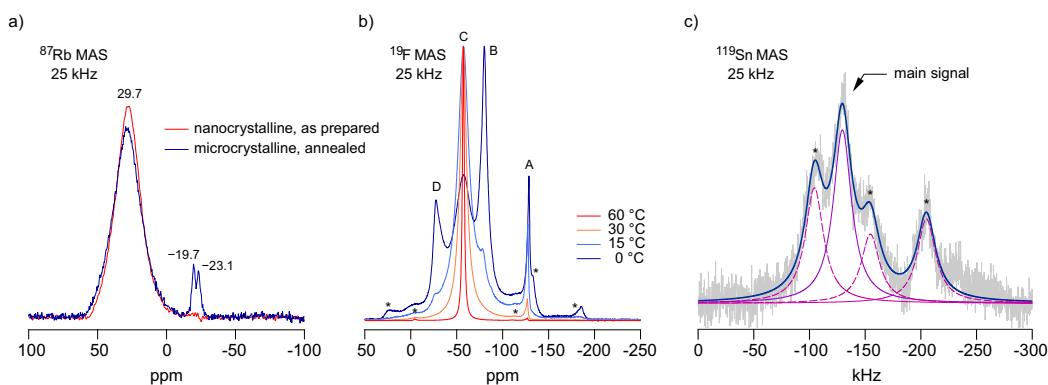


Abbildung 4.12: Hier ist die Fig. 6 aus der oben genannten Publikation zu sehen: ¹⁹F-, ⁸⁷Rb- und ¹¹⁹Sn-MAS-NMR-Spektren der mikrokristallinen RbSn₂F₅ Probe. Die mikrokristalline Probe entstand durch einen Temperprozess bei 473 K; zum Vergleich wird auch das ⁸⁷Rb-Spektrum der nanokristallinen Probe gezeigt. Die Rotationsseitenbanden sind mit * gekennzeichnet.

4.3.3 F anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline LaF₃:SrF₂

S. Breuer, S. Lunghammer, A. Kiesel, and M. Wilkening; *J. Mater. Sci.*, DOI: 10.1007/s10853-018-2361-x (2018) — open access.

Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Durchführung der ¹⁹F-MAS-NMR-Messungen, sowie die Auswertung und Interpretation der Daten.

J Mater Sci (2018) 53:13669–13681

Mechanochemical Synthesis



F anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline LaF_3 : SrF_2

S. Breuer¹, S. Lunghammer¹, A. Kiesl¹, and M. Wilkening^{1,*}

¹Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, and Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

Received: 16 February 2018

Accepted: 21 April 2018

Published online:

3 May 2018

© The Author(s) 2018

ABSTRACT

Ion dynamics in nanocrystalline materials can be quite different compared to that in materials with μm -sized crystallites. In particular, the substitution of iso- or aliovalent ions opens pathways to systematically control ion transport properties. Here we studied the incorporation of SrF_2 into the tysonite structure of LaF_3 and its effect on F^- transport. High-energy ball milling directly transforms the binary fluorides in a structurally disordered, phase pure nanocrystalline ceramic. Compared to Sr-free LaF_3 , ionic conductivity could be increased by several orders of magnitude. We attribute this enhancement to the generation of lattice strain and the formation of F defect sites. In agreement with this increase, the activation energy E_a of long-range ionic transport in the solid solution $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ significantly decreases from 0.75 eV ($x = 0$) to 0.49 eV ($x = 0.1$).

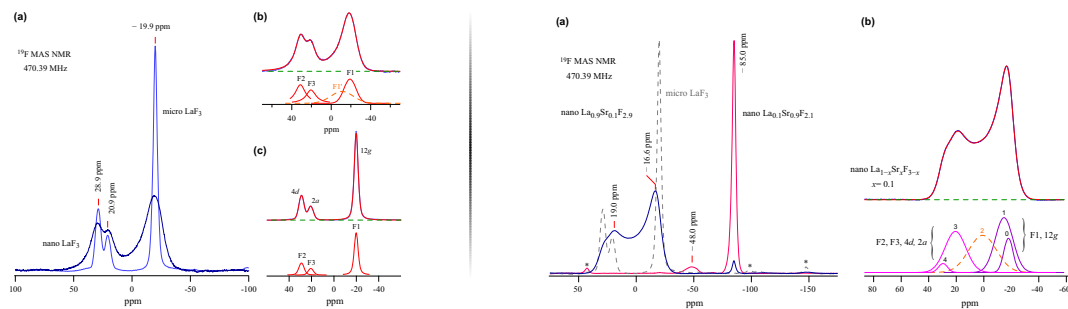


Abbildung 4.13: Hier handelt es sich um die Fig. 4 (links) und Fig. 5 (rechts) der oben genannten Publikation. Links: a) ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von mikrokristallinem und nanokristallinem LaF_3 . b) und c) zeigen die Dekonvolution der Spektren mittels geeigneter Lorentzfunktionen in ihre Einzelsignale. Im Falle von nano LaF_3 musste eine vierte Linie angenommen werden um den Fit anpassen zu können. Die chemische Verschiebung dieser Linie liegt in der Nähe der F1 Ionen, weshalb es sich hierbei um eine $[\text{F}_{2-x}]^{-2+x}$ Interface handeln könnte. Rechts: $\text{LaF}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ mit $x = 0.1$ wird mit mikrokristallinem LaF_3 verglichen. Hierbei kommt es bei der nanokristallinen Probe bei -48 ppm zu einem neuen Signal. Es dürfte sich um F-Ionen in der Nähe von La-Zentren handeln. Auch hier wurde eine Dekonvolution durchgeführt, und wieder musste eine zusätzliche Linie in Betracht gezogen werden. Dies könnte auf eine verzerrte Polyederumgebung der F-Ionen zurückzuführen sein.

4.3.4 Partial electronic conductivity of nanocrystalline Na₂O₂

M. Philipp, S. Lunghammer, I. Hanzu, and M. Wilkening; *Mater. Res. Express*, DOI:10.1088/2053-1591/aa77d8 (2017) — open access.

Mein Beitrag zu dieser Publikation war die Durchführung der ²³Na-MAS-NMR-Messungen, sowie die Auswertung und Interpretation der Daten.

Materials Research Express

OPEN ACCESS

PAPER

Partial electronic conductivity of nanocrystalline Na₂O₂RECEIVED
8 May 2017REVISED
17 May 2017ACCEPTED FOR PUBLICATION
7 June 2017PUBLISHED
19 July 2017

M Philipp, S Lunghammer, I Hanzu and M Wilkening

Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Graz University of Technology, Institute for Chemistry and Technology of Materials, NAWI Graz, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria

E-mail: wilkening@tugraz.at and hanzu@tugraz.at**Keywords:** conductivity, batteries, active materials, sodium oxygen systems, electronic conductivity, nanocrystalline ceramics, diffusionOriginal content from
this work may be used
under the terms of the
[Creative Commons
Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).Any further distribution
of this work must
maintain attribution
to the author(s) and the
title of the work, journal
citation and DOI.**Abstract**

Understanding charge carrier transport in Na₂O₂, being one of the possible storage materials in the non-aqueous Na–O₂ battery, is key to the development of this type of energy storage system. The electronic and dynamic properties of Na₂O₂ are expected to greatly influence the overall performance and reversibility of the discharge process. Thus far experimental studies on this topic are rare. To measure the extremely low conductivities setups with sufficiently high sensitivity are needed. Here we studied the partial electronic conductivity σ_{eon} of nanocrystalline Na₂O₂ by potentiostatic polarization measurements which we carried out at room temperature. σ_{eon} turned out to be in the order of $8.8 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$; with a very poor total conductivity of $\sigma_{\text{total}} = 17 \times 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ we obtained $\sigma_{\text{total}}/\sigma_{\text{eon}} \approx 2$ clearly showing that ionic transport of Na ions is strongly coupled to electronic dynamics.

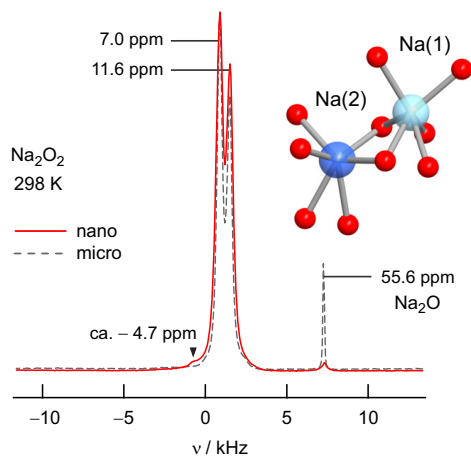


Abbildung 4.14: Hier ist die Fig. 2 der oben genannten Publikation gezeigt. Es handelt sich um das ²³Na–MAS–NMR–Spektrum der nanokristallinen Na₂O₂ Probe, das mit dem Spektrum des mikrokristallinen Ausgangsmaterials verglichen wird. Die Herstellung des nanokristallinen Materials erfolgte durch einen hochenergetischem Kugelmahlprozess.

5 Zusammenfassung und Ausblick auf zukünftige Arbeiten

Im Rahmen dieser Dissertation sind ausgewählte Festkörperionenleiter hinsichtlich Ionen-dynamik und Struktur untersucht worden. Die NMR-Technik stellte sich als ideale Methode heraus, um strukturelle Informationen sowie Informationen über dynamische Eigenschaften zu gewinnen. Zum besseren Verständnis wurden die Materialien zusätzlich mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Ein Vergleich der Ergebnisse aus Impedanz- und NMR-Experimenten half, die Ionenbewegung im Kristallgitter nachzuweisen und deren Diffusionsprozesse zu interpretieren.

Im Vordergrund standen Untersuchungen an Na-haltigen Materialien. Es war möglich die extrem schnelle Na^+ -Diffusion auf einer breiten Längenskala zu untersuchen; dafür wurden drei Materialklassen herangezogen. Bei Na- β'' -Alumina handelt es sich um einen schichtartigen 2D-Ionenleiter; diese Aussage konnte durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsdaten bestätigt werden. Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitswerte σ_{DC} (langreichweitiger Ionentransport) stimmen sehr gut mit dem σ_{NMR} Wert überein; σ_{NMR} kann über die Nernst-Einstein-Beziehung aus den NMR-Daten (kurzreichweitiger Ionentransport) berechnet werden. Allerdings gelang die Bestimmung der Dimensionalität mittels NMR nicht eindeutig. Das Quadrupolmoment des ^{23}Na -Kerns wechselwirkt in diesem Fall sehr stark mit den elektrischen Feldgradienten seiner Umgebung, wodurch die Messbedingungen, bzw. die Auswertung und Interpretation der Daten erschwert wurden. Um die Zweidimensionalität des Ionentransports eindeutig nachweisen zu können, muss die 2D-Spektraldichtefunktion des Richards-Fit verfeinert werden, damit auch quadrupolare Wechselwirkungen stärker miteinbezogen werden. Impedanzspektroskopisch gelang es, den *bulk*- und den Korngrenzenbeitrag der Gesamtleitfähigkeit zu trennen. Dabei konnte die Korngrenzenleitfähigkeit als der limitierende Prozess identifiziert werden. Ähnliche Resultate konnten auch für den 3D-Ionenleiter NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$ und $\text{Na}_{3,4}\text{Sc}_{0,4}\text{Zr}_{1,6}(\text{SiO}_4)_2\text{PO}_4$) gefunden werden. Die hohe Leitfähigkeit kann auf sehr schnelle und lokale Na^+ -Sprungprozesse zurückgeführt werden. Na-*closo*-Borat, mit der Summenformel $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0,5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0,5}$, ist ebenfalls ein 3D-Ionenleiter und zeigt aufgrund enormer struktureller und energetischer Unordnung große Frustration der ^{23}Na -Ionen. Dies bedeutet, dass die Na-Ionen aufgrund von Rotations- und Vibrationsbewegungen der Anionengruppen gestört werden und sich deshalb an keinem Platz im Kristallgitter "wohl fühlen". Der ständige Platzwechsel führt zu sehr hohen Leitfähigkeiten. Mit der NMR war es möglich, die Wechselwirkung der mobilen Ionen und den Fluktuationen der rotierenden Anionengruppen nachzuweisen.

Alle drei untersuchten Materialien zeigen Leitfähigkeiten im mS/cm Bereich. Allgemein gilt, dass die Ionenleitfähigkeit von der Konzentration und der Beweglichkeit der mobilen Spezies abhängt. Die ^{23}Na -Proben eignen sich damit als vielversprechende Elektrolytmaterialien für Festkörperbatterien.

Zukünftig soll mit diesen Materialien bzw. Materialklassen weitergearbeitet werden. Im Falle von Na- β'' -Alumina soll die Na- β'' -Alumina | Na-Metall-Grenzfläche untersucht werden. Diese Information ist von enormer Bedeutung für den Bau einer *all-solid-state*-Batterie. Die größte Herausforderung ist es, den Grenzübergang für die Na^+ -Ionen vom Festelektrolyten zur Elektrode zu erleichtern. Erste Experimente dahingehend wurden bereits von Kollegen der Arbeitsgruppe durchgeführt; es wurde versucht eine dünne Schicht Natrium auf das Na- β'' -Alumina Pellet aufzuschmelzen um somit eine *Interface* zu generieren, in welcher der Ionen-transport erleichtert wird. Um eine gleichmäßige Na-Schicht aufbringen zu können, müssen die Benetzungseigenschaften der Elektrolytoberfläche optimiert werden.

Bei NASICON handelt es sich um eine Materialklasse mit einer großen Anzahl an verschiedenen Verbindungen. Das nächste Ziel ist es, hier mögliche Phasenübergänge in den Materialien zu identifizieren bzw. die Auswirkungen auf die Ionendynamik zu untersuchen.

Auch die Materialklasse der Na-*closo*-Borate verfügt über eine große Auswahl an Verbindungen. Solonin *et al.* [92] berichteten zuletzt von Kohlenstoff-substituiertem *closo*-Hydroborat mit einer Leitfähigkeit von 70 mS/cm. Der ^{23}Na -SLR-Ratenpeak ähnelt unseren publizierten Daten, siehe Kapitel 4.1.4.4. Auffallend ist aber der FWHM-Plot des neuen Materials; es konnte eine totale Linienverschmälerung erreicht werden. Die Natrium-Diffusion in dieser Materialklasse ist besonders komplex und wurde noch nicht ausreichend untersucht, um den Diffusionsprozess vollständig verstehen bzw. beschreiben zu können. Es sind hier weitere Experimente vonnöten.

Des Weiteren gelang es, während dieser Arbeit, den ^{19}F -Ionen-transportprozess in der meta-stabilen *solid solution* $\text{Ca}_{0,4}\text{Pb}_{0,6}\text{F}_2$ mittels eines 2D-Austausch-NMR-Experiments nachzuweisen. Hohe strukturelle Unordnung ist das Resultat der Kombination aus einem Mischkationeneffekt und erhöhter Defektkonzentration. Diese wird durch den hochenergetischen Mahlvorgang während der Synthese maßgeblich beeinflusst. Die detaillierte Untersuchung des Materials mit mehreren NMR-Methoden ergab das Auftreten von unterschiedlichen ^{19}F -Transportprozessen. Je nach Temperatur liegt die *solid solution* in einer anderen Zusammensetzung vor, wodurch sich auch die Umgebung des F-Ions ändern kann. Bis 130 °C erfolgt der Na^+ -Diffusionsprozess über Zwischengitterplätze bzw. auch ein direkter Anionenaustausch, welcher von Catlow [93] vorgeschlagen wurde, wäre möglich. Die Frage, welche ^{19}F -Positionen am Austausch teilnehmen bzw. mit welcher Wahrscheinlichkeit, konnte beantwortet werden; besonders bevorzugt ist der Austauschprozess in den $[\text{CaPb}_3\text{F}]$ - und $[\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{F}]$ -Domänen. Die 2D-MAS-Messungen trugen zum umfassenden Verständnis der Dynamik und Geometrie der ^{19}F -Sprungprozesse bei. Ab 130 °C, nach Zersetzung in die amorphe PbF_2 -Phase erfolgt der Transportprozess über eine Leerstellenmigration. Diese Arbeit soll ebenfalls weitergeführt bzw. ausgebaut werden; insbesondere das Ausgangsmaterial PbF_2 soll in beiden Modifikationen, α und β , mittels 2D-NMR genauer untersucht werden. 2D-Austauschexperimente sollen auch an Li_4SiO_4 fortgesetzt werden. Man könnte die Lithi-

umorthosilikatprobe mit ^6Li anreichern und vermessen bzw. β -NMR [94, 95] daran durchführen.

Eine Reihe NMR-aktiver Kerne wurde mittels MAS-Technik untersucht. Anisotrope Wechselwirkungen, welche zu Linienverbreiterung bzw. Überlappung mehrerer Signale führen, können durch eine Rotation der Pulverprobe bzw. der Kernspins um den magischen Winkel ($54,74^\circ$) herausgemittelt werden. Dies führt zu enormer Linienverschmälerung bzw. zu hochauflösenden Spektren. Anhand mehrerer Beispiele ($\text{LiF}:\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, RbSn_2F_5 , $\text{LaF}_3:\text{SrF}_2$, Na_2O_2) wurden die Positionen der untersuchten Sondenkerne im jeweiligen Kristallgitter nachgewiesen. Jedes Signal im NMR-Spektrum gilt als eine magnetisch inäquivalente Position im Gitter. Diese Technik zählt somit zu den wichtigsten Voraussetzungen für strukturaufklärende NMR. Mehrere kristallographische ^{19}F - bzw. ^{23}Na -Plätze konnten für RbSn_2F_5 , $\text{LaF}_3:\text{SrF}_2$ und Na_2O_2 nachgewiesen werden. Die Ergebnisse für die letztgenannte Verbindung stimmen mit der Literatur [96] überein.

Die MAS-Methode ermöglichte im Fall von $\text{LiF}:\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ die Aufklärung des Ionentransportes, da dieser von der Modifikation von Al_2O_3 abhängt. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muss für die Kompositherstellung einen Komplex mit LiF bilden. Die Anzahl und die chemische Verschiebung der Signale im hochauflösenden Spektrum ermöglichten die Bestimmung der Modifikation von Al_2O_3 , welche Rückschlüsse auf die Komplexierung mit LiF erlaubte.

6 Vorarbeiten zu anderen Themen

Im Falle von ^{23}Na setzen die starken Quadrupolwechselwirkungen Grenzen in Bezug auf die Anwendbarkeit aller NMR-Techniken; es beschränkt sich meist auf Spin-Gitter-Relaxationsexperimente und Linienform (MAS)-NMR-Messungen. In diesem Kapitel werden die Vorarbeiten bzw. unvollständige Messreihen und die Literaturrecherche zweier Li-Proben gezeigt. Es handelt sich hierbei um $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 1D-SAE-NMR an $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und Li_3N .

Lithiumsilizid – $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$

Untersuchung der drei Li-Transportprozesse in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ mittels 1D-SAE-NMR

Eine Mischung aus Lithium und Silizium kann fünf unterschiedliche kristalline, intermetallische Zintl-ähnliche Phasen einnehmen: $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ und LiSi . Weiters existieren noch die metastabile $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ und die amorphe Li_xSi_y Phase.

Bei diesem Projekt handelt es sich um die Weiterarbeit eines Projektes meines Betreuers Prof. Martin Wilkening, das in Zusammenarbeit mit A. Kuhn im Arbeitskreis von Prof. P. Heitjans entstanden ist: Die Untersuchung der drei unterschiedlichen Li-Diffusionsprozesse in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Das Material kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$. Die Kristallstruktur ist besonders komplex und besteht aus einem Silizium-Strang der mit Li-Ionen gefüllt, sowie auch von Li-Ionen umgeben ist. Es gibt 13 kristallographisch unterschiedliche Li-Plätze.

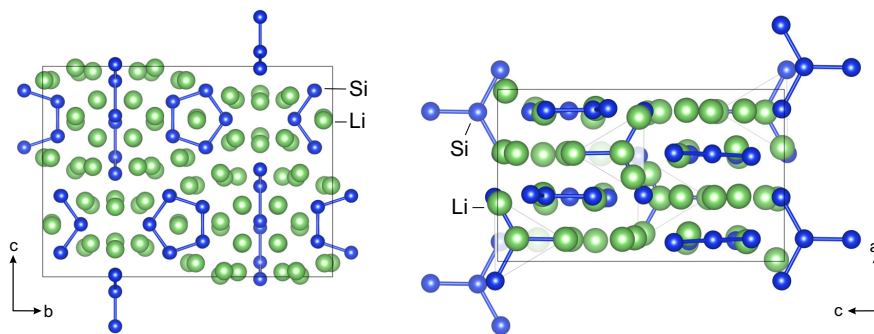


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ entlang zwei verschiedener Achsen.

Kuhn *et al.* [97, 98] veröffentlichte 2011 zwei Publikationen zu diesem Thema. Hochauflösende ^6Li - und ^7Li -MAS-Spektren geben Auskunft über die außergewöhnlich komplexe

Struktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Es wird die Aromazität* der Si_5^{6-} -Ringe nachgewiesen. Die Li-Ionen zwischen den Cyclopentadienyl-analogen Si_5 -Ringern erfahren aufgrund des Ringstroms (Si-Si- π -Bindungen) eine chemische Verschiebung. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 kHz konnten vier Signale aufgelöst werden. Von besonderem Interesse war die hochfeldverschobene NMR-Linie bei -17,2 ppm. Mittels 2D-Austausch-NMR konnte eine Fremdphase ausgeschlossen bzw. das Signal zugeordnet werden. Weiters zeigen 2D-Experimente von ^6Li und ^7Li deutlich einen Unterschied der Mischzeiten; bei ^7Li ist bereits nach 100 ms ein Austausch zu sehen, wohingegen ^6Li erst nach 1 s Kreuzsignale aufweist. Dies ist wiederum der Beweis, dass die Kreuzsignale nicht auf eine Spin-Spin-Diffusion zurückzuführen sind. Die homonukleare, dipolare-Wechselwirkung ist bei ^6Li , wegen der viel geringeren Häufigkeit, stark reduziert. Da Kreuzsignale im ^6Li - und im ^7Li -2D-Spektrum zu sehen sind, handelt es sich eindeutig um chemischen Austausch.^[97] Weiters führten sie Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im ruhenden, sowie im rotierenden Koordinatensystem durch, um die Li-Ionendynamik zu untersuchen, siehe [98]. Die Experimente wurden bei zwei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen und über einen sehr großen Temperaturbereich durchgeführt. Es konnten drei Li-Sprungprozesse in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ nachgewiesen werden. Bei sehr hohen Temperaturen erfolgt der Li^+ -Transport über einen ultraschnellen quasi-1D-Diffusionsmechanismus, bei tieferen Temperaturen hingegen finden 3D-Sprungprozesse statt. Diese Informationen wurden aus den diffusions-induzierten SLR-Ratenpeaks der Arrhenius Plots gewonnen; vor allem die genaue Betrachtung der Steigungen der Flanken und die Ratenmaxima der $T_{1\rho}$ -Daten waren dabei nützlich.

Zukünftig sollen Linienformmessungen bei Kryotemperaturen helfen möglichst viele, im Idealfall sogar alle kristallographischen Li-Plätze zu identifizieren und mittels 1D-SAE-Experimenten sollen deren Austauschprozesse noch genauer gezeigt werden.

Das hier untersuchte polykristalline Material wurde im Arbeitskreis von Prof. Hüsing (Paris Lodron Universität Salzburg) synthetisiert. Es wurden uns zwei Proben zur Verfügung gestellt, die sich nur in ihrer Temperaturbehandlung während der Synthese unterscheiden — die Pulvermaterialien waren dabei für 1 min (P1) bzw. 30 min (P2) 600 °C ausgesetzt. Laut XRD handelt es sich bei beiden Materialien um $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Zuerst wurden T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen an der Probe P1 durchgeführt, um zu prüfen, ob es sich wirklich um dasselbe Material (bzw. einen ähnlichen Reinheitsgrad) handelt, wie in den bereits publizierten Daten von Kuhn *et al.* [98]. Die Resultate passen sehr gut zusammen, siehe Abb.6.2. Es wurde allerdings bemerkt, dass sich das Material nach dem Aufheizen auf 280 °C veränderte. Die Kontroll-Raumtemperaturmessung, nachdem die Probe auf 280 °C erhitzt wurde, zeigte eine Veränderung des T_1 -Relaxationsprozesses. Es wird ein Phasenübergang vermutet, weshalb die Probe für weitere Untersuchungen ungeeignet war. Deshalb wurden die Untersuchungen mit der Probe P2 fortgesetzt. Auch hier wurden anfangs T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen durchgeführt, sowie erste SAE-Experimente. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurde die Probe P2 nur tiefen Temperaturen ausgesetzt um die Zersetzung bzw. Phasenumwandlung zu vermeiden. Erst wenn

* Laut Hückel gilt für C aufgebaute Ringe: Planarität und Überlappung der p-Orbitale.

alle Tieftemperaturen abgeschlossen sind, soll die Probe bei hohen Temperaturen untersucht werden. Durch viele Kontroll-Raumtemperaturmessungen soll es ermöglicht werden, die genaue Temperatur zu bestimmen bei der Veränderungen im Material auftreten. Da T_1 - und $T_{1\rho}$ -Daten, sowie hochauflösende Spektren von diesem Material bereits veröffentlicht sind, könnte das nächste Ziel die Li^+ -Ionendynamik von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ durch stimulierte Echomessungen sein.

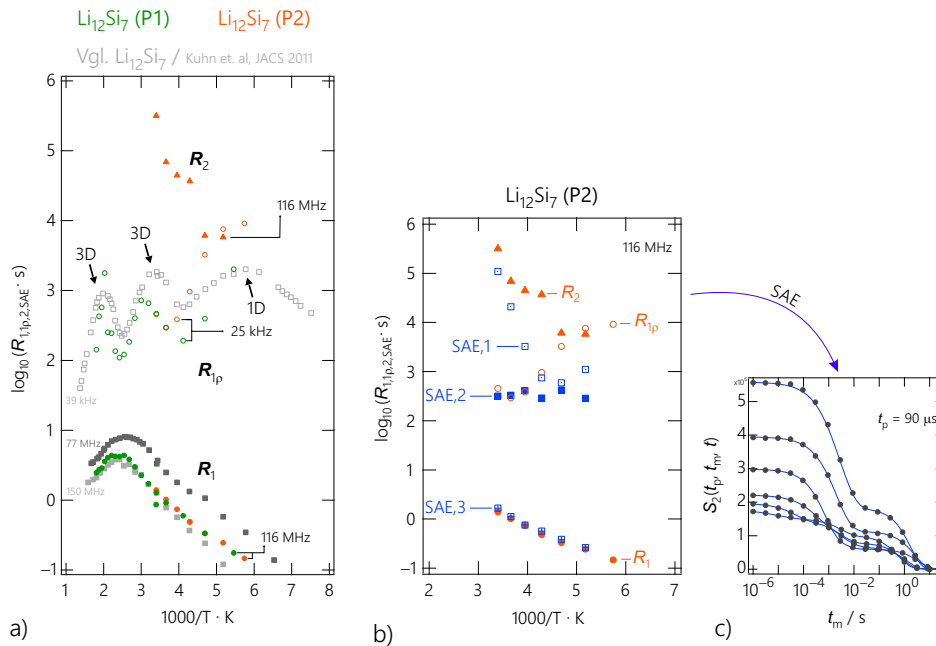


Abbildung 6.2: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Ergebnisse der NMR-Relaxationsdaten der T_1 , $T_{1\rho}$, T_2 - und SAE-Messungen.

Erste SAE-Experimente zeigen einen dreifach-exponentiellen Echozerfall der Magnetisierung. Einer dieser Prozesse (SAE, 3) ist eindeutig auf die Spin-Gitter-Relaxation zurückzuführen. Um zu überprüfen, ob es sich bei den anderen beiden Relaxationsprozessen wirklich um SAE-Anteile handelt, musste die $T_{1\rho}$ - und die T_2 -Relaxation ausgeschlossen werden. Dafür wurden bei einigen Temperaturen T_2 -Messungen nachgeholt. Die Datenpunkte sind für T_2 zwar untypisch (da man bei höheren Temperaturen ein Plateau erwarten würde), aber die Werte fallen eindeutig nicht mit den SAE-Werten zusammen. Man kann daher bei SAE,1 und SAE,2 wirklich von SAE-Relaxationsprozessen ausgehen. Die SAE-Messreihe muss noch vervollständigt bzw. deren Daten ausreichend ausgewertet werden, bevor die Studie der stimulierten Echomessungen interpretiert und veröffentlicht werden kann.

Lithiumnitrid – Li_3N

Untersuchung des 2D-Li-Transportprozess mittels 1D-SAE-NMR

Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden ausschließlich polykristalline Materialien vermessen. Mit dieser Probe soll erstmals ein Einkristall untersucht werden. Wie im Kapitel „Pulsfolgen und Methoden“ bereits erwähnt wurde, sind 2D-NMR-Experimente sehr zeitaufwendig. Eine alternative Möglichkeit den Austausch von Li-Kationen zu untersuchen bieten stimulierte Echomessungen, Spin-Alignment-Experimente. Der Unterschied zum 2D-Experiment liegt darin, dass die Kationen über die elektrischen Feldgradienten der Polyedergeometrie und nicht über den chemischen Shift markiert werden. Das Besondere am Li_3N Einkristall ist die hohe Dichte an Li-Kernen. Die natürliche ${}^6\text{Li}$: ${}^7\text{Li}$ Isotopenverteilung ermöglicht eine Charakterisierung des Kationenaustauschprozesses ohne allzu großen Zeitaufwand.

Dieser Absatz dient als Einführung in den Aufbau des Materials; die Informationen stammen aus [1]. Li_3N kristallisiert in der Raumgruppe $P6/mmm$ und besteht aus einer Schichtstruktur, genauer gesagt aus einer Abfolge von Li- und Li_2N -Schichten. Die stark polarisierenden N_3^- -Ionen befinden sich in der Mitte der Elementarzelle und sind bipyramidal von 6 Li-Kationen umgeben. Es gibt somit zwei magnetisch inequivalente Li Positionen; Li(1) in den Li-Schichten und Li(2) in den Li_2N -Schichten. In Li_3N sind die quadrupolaren Wechselwirkungen so stark, dass die dipolaren Kopplungen vernachlässigbar klein sind; weshalb sich SAE-Experimente besonders eignen. Der Li-Austausch hat zur Folge, dass die Li-Ionen unterschiedliche Umgebungen (bzw. deren elektrische Feldgradienten) wahrnehmen und es dadurch zum Echozerfall kommt.

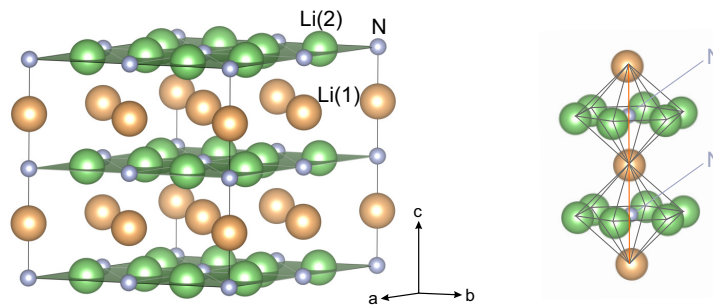


Abbildung 6.3: Kristallstruktur von Li_3N . Die Li_2N -Einheiten bilden dabei Schichten.

Aus der Literatur [99, 100] ist bereits bekannt, dass die Lithium-Diffusion in Li_3N stark anisotrop ist und es daher bereits bei Raumtemperatur zu hohen Leitfähigkeitswerten kommt. Ebenfalls bekannt ist, dass vor allem Li(2) in den Li_2N -Schichten am Kationenaustausch beteiligt ist; dies wird auch Intraschichtdiffusion genannt. Hierbei handelt es sich um Li^+ -Sprünge innerhalb der gleichen Li_2N -Schicht; Li-Sprünge zwischen verschiedenen Li_2N -Schichten wurden bis jetzt noch nicht nachgewiesen. Es finden aber auch Kationenaustauschprozesse zwischen Li(1) und Li(2) statt. Zu erwähnen ist noch, dass nur 1–2 % der Li-Plätze in

den Li_2N -Schichten unbesetzt sind. Um eine Ladungskompensation zu gewährleisten sind H^+ -Ionen in der Li_2N -Ebene eingebaut, was zu NH_2^- -Dipolen führt.

Ziel ist es, zukünftig auch hier frühere Arbeiten [1, 101] fortzusetzen. Es sollen ^6Li - und ^7Li -SAE-Experimente (mischzeit- und evolutionszeitabhängig) an Li_3N durchgeführt werden. Vor allem das Diffusionsverhalten bei kryogenen Temperaturen ist von besonderem Interesse. Nur so können die Resonanzlinie und die auftretenden Satellitensignale aufgespalten werden*; bei höheren Temperaturen werden diese aufgrund der schnellen Interschichtdiffusionsprozesse ausgemittelt. Natürlich wäre es auch hier schön, ein 2D-Austauschexperiment aufzunehmen. Dadurch würde ein Vergleich des mischzeitabhängigen 2D-Experiments und der stimulierten Echoexperimente ermöglicht.

* Im Idealfall sind bei starken Quadrupolwechselwirkungen sogar nur Satellitensignale zu sehen.

7 Literatur

- [1] Wilkening, M. *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern - NMR-spektroskopische Studien an Lithium-Ionenleitern*. PhD thesis, Universität Hannover, (2005).
- [2] Tarascon, J. M. and Armand, M. *Nature* **414**(6861), 359–67 (2001).
- [3] Hesse, M., Meier, H., and Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme, 7 edition, (2005).
- [4] Lambert, Gronert, Shurvell, and Lightner. *Spektroskopie Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*. Pearson, Deutschland, 2 edition, (2012).
- [5] Habaski, J., Léon, C., and Ngai, K. *Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors*. Springer, Switzerland, volume 132 edition, (2017).
- [6] Dieter, M. *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*. Akademie-Verlag, Berlin, (1980).
- [7] Haken, H. and Wolf, H. C. *Atom- und Quantenphysik*. Springer, Berlin, 8. auflage edition, (2004).
- [8] Hertel, I. V. and Schulz, C.-P. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer Spektrum, Berlin, 2. auflage edition, (2017).
- [9] Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. Wiley-VCH, Weinheim, 5 edition, (2011).
- [10] Levitt, M. H. *spin dynamics*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2008).
- [11] Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, Chichester, 2 edition, (2011).
- [12] Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, (1983).
- [13] Freude, D. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 12188–12224 (2000).
- [14] Freude, D. and Haase, J. *Quadrupole Effects in Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, volume 29. Springer-Verlag, Berlin, (1993).
- [15] Karrasch, A. *Festkörper-NMR-Untersuchungen an thermischen Abbauprodukten von flammgeschützten Polycarbonat / Siliconacryl-Kautschuk-Systemen*. PhD thesis, Universität Berlin, (2010).

- [16] Hoster, H. E. (2008).
- [17] Scheuermann, M., Gädke, A., Lusceac, S. A., Geil, B., and Fujara, F. (2009).
- [18] Purcell, E., Pound, R., and Bloembergen, N. *Physical Review* **73**(7), 679–712 (1948).
- [19] Bjorkstam, J. L. and Villa, M. *Physical Review B* **22**(11), 5025–5032 (1980).
- [20] Williams, G. and Watts, D. C. *Transactions of the Faraday Society* **66**(1), 80 (1969).
- [21] Kohlrausch, R. *Ann. Physik* **12**, 393 (1847).
- [22] Richards, P. M. *Solid State Communications* **25**(3), 1019–1021 (1978).
- [23] Davidson, D. W. and Cole, R. H. *The Journal of Chemical Physics* **18**(10), 1417 (1950).
- [24] Göbel, E., Olyschläger, W. M.-W., and Dutz, H. *Journal of Magnetic Resonance* (36), 371–387 (1979).
- [25] Ngai, K. L. and Strom, U. *Physical Review B* **38**(15), 10350–10356 (1988).
- [26] Ngai, K. L. and Léon, C. **60**(13), 9396–9405 (1999).
- [27] Cramer, C., Graeber, R., Ingram, M., Saatkamp, T., Wilmer, D., and Funke, K. *MRS Proceedings* **369**, 233–243 (2011).
- [28] Knödler, D., Pendzig, P., and Dieterich, W. *Solid State Ionics* **2738**(96), 29–39 (1996).
- [29] Maass, P., Meyer, M., Bunde, A., and Dieterich, W. *Physical Review Letters* **77**(8), 1528–1531 (1996).
- [30] Grüne, M. and Müller-Warmuth, W. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **95**(9), 1068–1071 (1991).
- [31] Richards, P. M. and Salamon, M. B. *Physical Review B* **9**(1), 32–45 (1974).
- [32] Heitjans, P. and Kärger, J. *Diffusion in Condensed Matter*. Braunschweig, (1998).
- [33] Mehrer, H. *Diffusion in solids*. Springer, Berlin, (2007).
- [34] Epp, V. *Impedanzspektroskopie an gemischten mikro- und nanokristallinen Lithium-Ionenleitern*. PhD thesis, GottfriedWilhelm Leibniz Universität Hannover, (2008).
- [35] Epp, V. *Lithium Diffusivity in fast solid-state ionic conductors*. PhD thesis, Technische Universität Graz, (2014).
- [36] Breuer, S. *Li+ und F- Ionendynamik in nanokristallinen Festkörperionenleitern für moderne Energiespeichersysteme*. PhD thesis, Technischen Universität Graz, (2018).

-
- [37] Kuhn, A., Narayanan, S., Spencer, L., Goward, G., Thangadurai, V., and Wilkening, M. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **83**(9), 1–11 (2011).
- [38] Akai, T. *Journal of Non-Crystalline Solids* **262**(1-3), 271–275 (2000).
- [39] Funke, K. *Progress in Physical Chemistry*. Oldenbourg Verlag, München, volume 4 edition, (2011).
- [40] Kuhn, A., Kunze, M., Sreeraj, P., Wiemhöfer, H. D., Thangadurai, V., Wilkening, M., and Heitjans, P. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **42**, 2–8 (2012).
- [41] Wilkening, M. and Heitjans, P. *ChemPhysChem* **13**(1), 53–65 (2012).
- [42] Krämer, F., Müller-Warmuth, W., and Scheerer, J. *Zeitschrift für Naturforschung A* **28**(8), 1338 (1973).
- [43] Hendrickson, J. R. and Bray, P. J. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **9**(3), 341–357 (1973).
- [44] Wilkening, M., Bork, D., Indris, S., and Heitjans, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(14), 3246–3251 (2002).
- [45] Waugh, J. S. and Fedin, E. I. *Sov. Phys. Solid State* **4**, 1633 (1963).
- [46] Ashbrook, S. E. and Duer, M. J. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **28A**(3), 183–248 (2006).
- [47] Smith, M. and van Eck, E. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **34**(2), 159–201 (1999).
- [48] Cohen, M. H. and Reif, F. *Solid State Physics* **5**, 321–438 (1957).
- [49] Jerschow, A. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **46**(1), 63–78 (2005).
- [50] Lowe, I. J. *Physical review letters* **2**(7), 285–287 (1959).
- [51] Kresse, H. B. *Field-Cycling NMR bei extrem kleinen Larmor-Frequenzen – Entwicklung und Anwendung*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, (2016).
- [52] Fujara, F., Wefing, S., and Spiess, H. W. *The Journal of Chemical Physics* **84**(8), 4579–4584 (1986).
- [53] Ailion, D. C. and Slichter, C. P. *Physical Review* **137**(1A), A235–A245 (1965).
- [54] Slichter, Charles P, D. A. *Physical Review* **135**, A1099–A1110 (1964).
- [55] Hahn, E. L. *Physical Review* **80**(4), 580–594 (1950).
- [56] Powles, J. G. and Mansfield, P. *Physics Letters* **2**(2), 58–59 (1962).

- [57] Solomon, I. *Physical Review* **110**(1), 61–65 (1958).
- [58] Qi, F. *²H- und ⁷Li-NMR-Untersuchungen zur Dynamik an Ionenleitern*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2003).
- [59] Spiess, H. W. *The Journal of Chemical Physics* **72**(12), 6755–6762 (1980).
- [60] Jeener, J. and Broekaert, P. *Physical Review* **157**(2) (1967).
- [61] Böhmer, R. *Journal of Magnetic Resonance* **147**(1), 78–88 (2000).
- [62] Böhmer, R., Jörg, T., Qi, F., and Titze, A. *Chemical Physics Letters* **316**(5-6), 419–424 (2000).
- [63] Wilkening, M. and Heitjans, P. *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, 1182–1187 (2005).
- [64] Vogel, M., Brinkmann, C., Eckert, H., and Heuer, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(14), 3237–3245 (2002).
- [65] Storek, M., Tilly, J. F., Jeffrey, K. R., and Böhmer, R. *Journal of Magnetic Resonance* **282**, 1–9 (2017).
- [66] Davis, L. J., Ellis, B. L., Ramesh, T. N., Nazar, L. F., Bain, A. D., and Goward, G. R. *Journal of Physical Chemistry C* **115**(45), 22603–22608 (2011).
- [67] Bain, A. D. and Cramer, J. A. *Journal of Magnetic Resonance* **118**(4), 21–27 (1996).
- [68] Orrell, K. G. and SIK, V. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **27**, 103–171 (1993).
- [69] Wang, F. and Grey, C. P. *Journal of the American Chemical Society* **120**(5), 970–980 (1998).
- [70] Spiess, H. W. *Journal of Non-Crystalline Solids* **131-133**(PART 2), 766–772 (1991).
- [71] Schaefer, D., Leisen, J., and Spiess, H. W. *Journal of Magnetic Resonance Series A* **115**, 60–79 (1995).
- [72] Kaufmann, S., Wefing, S., Schaefer, D., and Spiess, H. W. *The Journal of Chemical Physics* **93**(1), 197–214 (1990).
- [73] Frydman, L.; Harwood, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **117**(6), 5367–5368. (1995).
- [74] Medek, A., Harwood, J. S., and Frydman, L. *Journal of the American Chemical Society* **117**(51), 12779–12787 (1995).
- [75] Bruker BioSpin GmbH. In *Avance Topspin Guide*, 154. Rheinstetten (2008).
- [76] Kirkby, L. A. *Physik - Der Studienbegleiter*. Springer Spektrum, Berlin, (2012).

-
- [77] Jonscher, A. K. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, R57–R70 (1999).
- [78] Almond, D., Duncan, G., and West, A. *Solid State Ionics* **8**, 159–164 (1983).
- [79] Almond, D. P., Hunter, C. C., and West, A. R. *Journal of Materials Science* **19**(10), 3236–3248 (1984).
- [80] Yelon, A., Movaghar, B., and Branz, H. *Physical Review B* **46**(19), 244–250 (1992).
- [81] Almond, D. P. and West, A. R. *Nature* **306**, 456–457 (1983).
- [82] Summerfield, S. *Philosophical Magazine B* **52**(March 2013), 37–41 (1985).
- [83] Roling, S. and B. Murugavel. *Physical Review Letters* **89**(19), 1–4 (2002).
- [84] de Jong, B. H. W. S., Ellerbroek, D., and Spek, A. L. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **50**(5), 511–518 (1994).
- [85] Xu, Z. and Stebbins, J. F. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **5**(1), 103–112 (1995).
- [86] Xu, Z. and Stebbins, J. F. *Science* **270**(November), 2–4 (1995).
- [87] Wilkening, M. and Heitjans, P. *Journal of Physics Condensed Matter* **18**(43), 9849–9862 (2006).
- [88] Stebbins, J. F., Xu, Z., and Vollath, D. *Solid State Ionics* **78**(1-2), L1 (1995).
- [89] Breuer, S., Uitz, M., and Wilkening, H. M. *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**(8), 2093–2097 (2018).
- [90] Wilkening, M., Indris, S., and Heitjans, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**(11), 2225–2231 (2003).
- [91] Indris, S. and Heitjans, P. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 555–564 (2002).
- [92] Soloninin, A., Skoryunov, R., Babanova, O., Skripov, A., Dimitrievska, M., and Udovic, T. *Journal of Alloys and Compounds* **800**, 247–253 (2019).
- [93] Catlow, C. R., Norgett, M. J., and Ross, T. A. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**(10), 1627–1640 (1977).
- [94] Bader, B., Heitjans, P., Ackermann, H., Freiländer, P., Fujara, F., Kiese, G., Stöckmann, H.-J., and der Marel, C. V. *Hyperfine Interactions* **16**(15), 593–596 (1983).
- [95] Bader, B., Heitjans, P., Stöckmann, H. J., Ackermann, H., Buttler, W., Heitjans, P., Freiländer, P., Kiesetff, G., Marefegg, C. D., and Schirmer, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 4779 (1992).

-
- [96] Reeve, Z. E., Franko, C. J., Harris, K. J., Yadegari, H., Sun, X., and Goward, G. R. *Journal of the American Chemical Society* **139**(2), 595–598 (2017).
- [97] Kuhn, A., Sreeraj, P., Pöttgen, R., Wiemhöfer, H.-D., Wilkening, M., and Heitjans, P. *Angewandte Chemie* **123**(50), 12305–12308 (2011).
- [98] Kuhn, A., Sreeraj, P., Pöttgen, R., Wiemhöfer, H. D., Wilkening, M., and Heitjans, P. *Journal of the American Chemical Society* **133**(29), 11018–11021 (2011).
- [99] Messer, R., Birli, H., and Differt, K. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 2731–2746 (1981).
- [100] Wahl, J. *Solid State Communications* **29**, 485–490 (1979).
- [101] Wilkening, M., Gebauer, D., and Heitjans, P. *Journal of Physics Condensed Matter* **20**(2), 4–9 (2008).

A Anhang

A.1 Abkürzungen und Begriffserklärungen

Tabelle A.1: – Überblick über verwendete Abkürzungen

BPP	Bloembergen-Purcel-Pound
EN	extrem narrowing
EXSY	exchange spectroscopy
FWHM	full width at half height
HF	Hochfrequenz
HT	Hochtemperatur
LAS	labor axis system
MAS	magic angle spinning
MN	motional narrowing
NMR	nuclear magnetic resonance
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy
PAS	principle axis system
rf	Radiofrequenz
RG	rigid lattice
RT	Raumtemperatur
SAE	spin-alignment echo
SLR	spin-lattice relaxation
TT	Tiefemperatur
XRD	X-ray diffraction

Tabelle A.2: – Überblick über verwendete Parameter und deren Einheiten. Vektoren sind fett gedruckt dargestellt.

Parameter	Symbol	Einheit
chemisches Potential	μ	[J]
Diffusionskoeffizient	D	[m ² s ⁻¹]
Drehimpuls	\mathbf{P}	[Nm]
Drehmoment	\mathbf{L}	[kgm ² s ⁻¹]
elektrisches Dipolmoment	\mathbf{e}	[Cm]
Energie	E	[J]
Enthalpie	H	[J]
Entropie	S	[JK ⁻¹]
Frequenz	f	[s ⁻¹]
Leistung	P	[W]
Masse	m	[kg]
magnetisches Feld	\mathbf{B}	[T]
magnetisches Dipolmoment	\mathbf{m}	[Am ²]
Resonanzfrequenz	ν	[s ⁻¹]
spezifische Leitfähigkeit	σ	[Sm ⁻¹]
Widerstand	R	[Ω]
Winkelfrequenz	ω	[s ⁻¹]
Zeit	t	[s]

Tabelle A.3: – Überblick über wichtige Naturkonstanten.

Parameter	Symbol	Wert	Einheit
Avogardokonstante	N_A	$6.03 \cdot 10^{23}$	[mol ⁻¹]
Bohr'sches Magneton	μ_B	$9.27 \cdot 10^{-24}$	[JT ⁻¹]
Boltzmannkonstante	k_B	$1.38 \cdot 10^{-23}$	[JK ⁻¹]
Elementarladung	e	$1.60 \cdot 10^{-19}$	[J]
Planck'sches Wirkungsquantum	h	$6.63 \cdot 10^{-34}$	[Js]
reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum	\hbar	$1.05 \cdot 10^{-34}$	[Js]

A.2 Publikationen

A.2.1 Veröffentlichungen in Fachjournalen

— Erstautorschaft

Bulk and grain-boundary ionic conductivity in sodium zirconophosphosilicate

Na₃Zr₂(SiO₄)₂PO₄ (NASICON)

S. Lunghammer, Q. MA, D. Rettenwander, I. Hanzu, F. Tietz and M. Wilkening;
Chemical Physics Letters, 2018.

Fast Na ion transport triggered by rapid ion exchange on local length scales

S. Lunghammer, D. Prutsch, S. Breuer, D. Rettenwander, I. Hanzu, Q. Ma, F. Tietz and M. Wilkening; *Scientific Reports*, 2018.

Self-Diffusion and Ion Exchange in mechanosynthesized, nanocrystalline solid solution of PbF₂ and CaF₂ — A ¹⁹F 2D NMR EXSY Study to Visualize F site Preferences

Sarah Lunghammer, A. Düvel, P. Posch, B. Kunert, R. Resel and H. Martin R. Wilkening.
– *Manuskript*

Ion transport in commercially available Na β''-alumina — state-of-the-art and future applications

S. Lunghammer, Patrick Posch, Daniel Knez, Daniel Rettenwander, Ilie Hanzu and H. Martin R. Wilkening. – *Manuskript*

— Co-Autorschaft

Ionic conduction mechanism in the Na₂B₁₂H₁₂)_{0.5}(B₁₀H₁₀)_{0.5} closo-borate solid-state electrolyte: interplay of disorder and ion-ion interactions — L. Duchêne, S. Lunghammer, T. Burankova, W. Liao, J. Embs, C. Copéret, M. Wilkeining, A. Remhof, H. Hagemann and C. Battaglia; *Chemistry of Materials*, 2019.

Dispersed Solid Conductors: Fast Interfacial Li Ion Dynamics in Nanostructured LiF and LiF:γAl₂O₃ composites — S. Breuer, V. Pregartner, S. Lunghammer and M. Wilkening;

Journal of Physical Chemistry C, 2019.

Spatial confinement – Rapid 2D F⁻ diffusion in micro- and nanocrystalline RbSn₂F₅ —

M. Gombotz, S. Lunghammer, S. Breuer and M. Wilkening; *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2019.

F anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline $\text{LaF}_3\text{:SrF}_2$ — S. Breuer, S. Lunghammer, A. Kiesel and M. Wilkening; *Journal of Material Science*, 2018.

Fluorine Translational Anion Dynamics in Nanocrystalline Ceramics: $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ Solid Solutions — S. Breuer, B. Stanje, V. Pregartner, S. Lunghammer, I. Hanzu and M. Wilkening; *Crystals*, 2018.

Partial electronic conductivity of nanocrystalline Na_2O_2 — M. Philipp, S. Lunghammer, I. Hanzu and M. Wilkening; *Materials Research Express*, 2017.

Nanostructured Ceramics: Ionic Transport and Electrochemical Activity – a short journey across various families of materials — D. Prutsch, S. Breuer, M. Uitz, P. Bottke, J. Langer, S. Lunghammer, M. Philipp, P. Posch, V. Pregartner, B. Stanje, A. Dunst, D. Wohlmuth, H. Brandstätter, W. Schmidt, V. Epp, A. Chadwick, I. Hanzu and M. Wilkening; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2017.

— **unveröffentlichte Manuskripte**

Ion Dynamics in Al-Stailized $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Single Crystals – Macroscopic Transport and the Elementary Steps of Ion Hopping — P. Posch, S. Lunghammer, S. Berendts, S. Ganschow, G. J. Redhammer, A. Wilkening and H. Martin R. Wilkening. – *submitted*

Anisotropic ion conduction in NASICON-type solid electrolytes — L. Ladenstein, S. Lunghammer, H. Martin R. Wilkening and D. Rettenwander. – *submitted*

A.2.2 Posterpräsentationen

European Materials Research Society – EMRS Fall Meeting (Poland – Warschau, 2016)

The Elementary Steps of Li Ion Hopping in the Anode Material $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

S. Lunghammer and M. Wilkening

Solid State Ionics – SSI (Italy – Padua, 2017)

Lithium Ion Hopping in Channel-Structured $\text{Li}_{2(+x)}\text{Ti}_3\text{O}_7$

S. Lunghammer and M. Wilkening

1st International Symposium on Solid-State Batteries (Switzerland – Dübendorf, 2018)

^{23}Na , ^{11}B and ^1H NMR spin-lattice relaxation in the fast ion conductor $\text{Na}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{0.5}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_{0.5}$

S. Lunghammer, L. Duchêne, A. Remhof and M. Wilkening

Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science – AiMES (Mexico – Cancun, 2018)

Fast Ion Conducting Solid-State Electrolytes for Sodium Ion Batteries — from Elementary Steps to Macroscopic Transport

S. Lunghammer and M. Wilkening

Bevorstehend:

Sept. 2019: *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes – EUROMAT* (Sweden – Stockholm)

Dispersed solid conductors: fast interfacial Li ion dynamics in nanostructured LiF and $\text{LiF}:\text{Al}_2\text{O}_3$ composites

S. Breuer, V. Pregartner, S. Lunghammer, M. Wilkening

Sept. 2019: *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes – EUROMAT* (Sweden – Stockholm)

Ion transport mechanisms in structurally disordered, metastable solid solutions of the composition $\text{Ca}_{0.4}\text{Pb}_{0.6}\text{F}_2$

S. Lunghammer, A. Düvel, B. Kunert, R. Resel, M. Wilkening

A.2.3 Vorträge

— an der TU Graz

Fast ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries: NaSICON

S. Lunghammer and M. Wilkening — *5 years evaluation of the Christian Doppler Laboratory for Li-batteries* (Austria – Graz, 2017)

Nuclear Magnetic Relaxation in Solids using Quadrupolar ^{23}Na Nuclei

S. Lunghammer and M. Wilkening — *DocDays* (Austria – Graz, 2018)

— bei Fachtagungen und internationalen Konferenzen

Fast Ion Conducting Solid-State Electrolytes for Sodium Ion Batteries

S. Lunghammer and M. Wilkening — *Festkörper- NMR-Methoden und Anwendungen in der Materialforschung* (Germany – Oberjoch/Allgäu, 2018)

Solid-State Electrolytes for Sodium Ion Batteries: Ion Transport in Commercially Available Na- β "-Alumina

S. Lunghammer, P. Posch, D. Knez, I. Hanzu, D. Rettenwander and M. Wilkening — *D-A-CH Keramiktagung* (Austria – Leoben, 2019)

Bevorstehend:

Sept. 2019: Fast sodium ion transport in NASICON-type solid electrolytes

S. Lunghammer, Q. Ma, D. Rettenwander, I. Hanzu, F. Tietz and M. Wilkening — *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes – EUROMAT* (Sweden – Stockholm)

A.3 Lebenslauf

curriculum vitae



Sarah Lunghammer, Dipl.Ing.

17.02.1992 geboren in Graz (Österreich)

Universitäre Bildung

- | | |
|-------------------|---|
| seit 06/2016 | Technische Universität Graz
Doktoratsstudium der <u>technischen Wissenschaften</u>
(Schwerpunkt: Physikalische Chemie und Materialchemie) |
| 02/2014 – 06/2016 | Technische Universität Graz
Masterstudium <u>Technische Chemie</u>
Masterarbeit in Physikalischer Chemie, Festkörperchemie
(Titel: Hochauflösende NMR-Messungen an
kanalstrukturiertem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und dem Orthosilikat Li_4SiO_4) |
| 10/2010 – 02/2014 | Technische Universität Graz
Bachelorstudium <u>Chemie</u>
Bachelorarbeit in Physikalischer und Theoretischer
Chemie
(Titel: Theoretische Untersuchung einer
Ionenaustauschmembran im Lösungsmittel) |

Lehraufgaben während des Promotionsstudiums

- | | |
|-----------|---|
| Seit 2018 | Betreuung des Grundlagenpraktikums für
Molekularbiologen |
| Seit 2017 | Betreuung der Laborübung Metalle I bzw. Galvanik I des
Technischen Chemie Praktikums |

Fortbildungen und Zertifikate während des Promotionsstudiums

- | | |
|------|---|
| 2018 | Lehre an der TU Graz (TU Graz - interne Weiterbildung) |
| 2018 | Didaktik 1: Grundlagen des Lehrens und Lernens im
akademischen Bildungsbereich
(TU - Graz interne Weiterbildung) |
| 2018 | Didaktik 2: Durchführen von Lehrveranstaltungen im
akademischen Bildungsbereich
(TU Graz - interne Weiterbildung) |

2017	Bruker NMR Benutzertagung (München)
2017	Wien2k Workshop (TU Wien)
2016	Effective Scientific Writing in English (TU Graz - interne Weiterbildung)

Studienrelevante Aktivitäten vor und während des Diplomstudiums

10/2014–01/2015	Studentische Mitarbeiterin (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie), TU Graz Mitwirkung bei der Betreuung von Studierenden des Grundlagenpraktikums Allgemeine Chemie
09/2014	Teilnahme an der 7th International Summer School on Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells, TU Graz Präsentation des Posters (Theoretical study of polymer electrolyte membranes of different structure in water environment)
2013	Leistungsstipendium 2012/13, TU Graz
09/2013–10/2013	WTZ PL 08/2012 ÖAD „Experimentale und Quantenchemische Studie des Transport-Mechanismus des organischen Lösungsmittels durch Ionenaustausch Membranen“ Aufenthalt und Mitarbeit an der <i>Nicolaus Copernicus University (Torun, Polen) - Membrane and Membrane Separation Processes Group</i>
09/2013	Teilnahme an der Central European Symposium on Theoretical Chemistry (CESTC) 2013, Znojmo Präsentation des Posters (Interaction of polyelectrolyte membranes with water: a theoretical study)
05/2009	Teilnahme an der Chemie-Olympiade, Mürzzuschlag

Schulische Ausbildung

09/2006 – 06/2010	Bundesoberstufenrealgymnasium Monsberger Graz Fachbereichsarbeit in Biologie - <i>Die Haut: Ihre Regenerationsfähigkeit im Bezug auf Verbrennungen, verglichen mit Epidermolysis Bullosa und Altershaut.</i> Matura am 21. Juni 2010 mit gutem Erfolg abgeschlossen
1998 – 2006	Volkschule und Hauptschule in Frohnleiten

Wer aufhört besser werden zu wollen, hört auf, gut zu sein.

Marie von Ebner-Eschenbach (1830 – 1919)