

**NMR- und impedanzspektroskopische  
Untersuchungen an  
Lithium-Ionenleitern mit  
eingeschränkter Dimensionalität der Diffusion**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation  
von  
Jessica Heine, Dipl.-Chem.

2020

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Paul Heitjans

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 24.03.2020

## Kurzzusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von Lithium-Diffusionsprozessen in Festkörpern mit räumlich eingeschränkten Diffusionswegen. Hierzu wurden mehrere Lithiumtitanoxide und ein Lithiumniobselenid als Modellsysteme ausgewählt. An den mikro- bzw. nanokristallinen Proben wurden Experimente in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt. Hauptsächlich wurden verschiedene Festkörper-NMR-Methoden angewendet, welche bei einem der Systeme mit impedanzspektroskopischen Untersuchungen ergänzt wurden.

Interkalierte Titandioxid-Proben aus Nanodrähten mit Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  bilden ein gemischtleitendes Modellsystem,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ . Mit  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimenten wurde an einer Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  eine Aktivierungsenergie der Li-Diffusion von 0,45(1) eV bestimmt. Des Weiteren deuten weiterführende Untersuchungen mit zusätzlichen NMR-Methoden darauf hin, dass die vorherrschenden Diffusionsprozesse unbeeinflusst vom Interkalationsgrad  $x$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ) sind.

An einer chemisch interkalierten nano-Rutil-Probe  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  wurde mit der  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR eine Aktivierungsenergie von 0,40(1) eV und über die Analyse von  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren eine von 0,34 eV bestimmt. Weitere Untersuchungen mit verschiedenen NMR-Methoden, ergänzend auch an einer vergleichbaren elektrochemisch interkalierten Probe durchgeführt, wiesen darauf hin, dass die Li-Besetzung der Kristallstrukturpositionen sowie die vorherrschenden Diffusionsprozesse unbeeinflusst vom Interkalationsweg sind.

Die Diffusionsprozesse in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , einem Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur, wurden sowohl mit der NMR- als auch der Impedanzspektroskopie untersucht. Im Einklang mit diversen  $^6\text{Li}$ - und  $^7\text{Li}$ -NMR-Ergebnissen, sowohl dieser Arbeit als auch aus der Literatur, ist der Leitfähigkeitsbeitrag des impedanzspektroskopisch erfassten kurzreichweitigen Transportprozesses. Dieser Beitrag wird in guter Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur mit einer Aktivierungsenergie von 0,48(7) eV zu höheren Temperaturen fortgeführt. Ein weiterer impedanzspektroskopisch erfasster Beitrag mit einer Aktivierungsenergie von 0,55(6) eV wurde einem langreichweitigen Transportprozess zugeschrieben. Die Zuordnung der Diffusionsprozesse wurde durch Impedanzmessungen einer Probe mit kleineren Kristalliten gestützt. Es deutet sich an, dass bis zu Temperaturen von 653 K die gleichen Positionen im Kanal am Li-Diffusionsprozess beteiligt sind.

Das Modellsystem  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$  ist ein interkaliertes Niobselenid, dessen Gitter eine Kanalstruktur hat. Die  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsmessungen zur Untersuchung der Diffusion haben einen Teil der Tieftemperaturflanken mit einer Aktivierungsenergie von 0,23(3) eV erfasst. Dieser Beitrag wurde einem Diffusionsprozess zwischen den Kanälen zugeordnet.

**Stichworte:** Lithium-Diffusion, räumlich eingeschränkte Li-Ionen-Bewegung, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Impedanzspektroskopie

## Abstract

The topic of this thesis is the lithium diffusion in solids with spatially defined diffusion paths. Several lithium titanium oxides and one lithium niobium selenide were selected as model systems. They were investigated in micro- or nanocrystalline form in a wide temperature range. Mainly different solid-state NMR methods were used, which in one case were supplemented with impedance spectroscopic investigations.

The model system  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , intercalated nanowires with host lattice in the  $\text{TiO}_2$ -B modification, is a mixed conductor. For  $\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_2$  an activation energy of the lithium diffusion of 0.45(1) eV was determined by  $^7\text{Li}$  spin alignment echo NMR. Furthermore, the results of NMR methods used in addition indicate that the predominant diffusion processes are unaffected by the degree of intercalation ( $0.1 \leq x \leq 0.6$ ).

Nanocrystalline rutile samples were intercalated both chemically and electrochemically,  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ . For the chemically intercalated sample, an activation energy of 0.40(1) eV was determined by  $^7\text{Li}$  spin alignment echo NMR and of 0.34 eV by  $^7\text{Li}$  NMR spectra analysis. Additional NMR studies suggest that the Li occupation of the crystal lattice sites and the prevailing diffusion process are independent of the intercalation route.

The diffusion processes in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , a lithium titanate with ramsdellite structure, were studied complementarily with NMR spectroscopy and impedance spectroscopy. With the impedance spectroscopic measurements both a long- and a short-range transport process were determined. The activation energy of the long-range diffusion process is 0.55(6) eV. The conductivity contributions of the short-range transport process measured in this work and in the literature are in accordance with each other. The conductivity contributions of the literature enlarge the temperature range to higher temperatures with an activation energy of 0.48(7) eV. Furthermore, this contribution is in good agreement with various  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  NMR results of this work and the literature. Impedance spectroscopy measurements of a sample with smaller crystallites support the classification of the diffusion processes. At temperatures below 653 K, the same sites in the channels are probably involved in the Li diffusion process.

The lattice of the model system  $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$  has a channel structure.  $^7\text{Li}$  spin-lattice relaxation rates were measured to investigate the diffusion. With the partly detected low-temperature flank an activation energy of 0.23(3) eV was determined. This contribution was attributed to a diffusion process between the channels.

### Keywords:

Lithium diffusion, spatially defined Li-ion motion, solid-state NMR spectroscopy, impedance spectroscopy

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	1
Abstract.....	2
Inhaltsverzeichnis.....	3
<b>1 Einführung und Zielsetzung .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Diffusion und zugehörige Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>10</b>
2.1 Grundlagen der Diffusion.....	10
2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie .....	13
2.2.1 Spin-Gitter-Relaxation.....	15
2.2.2 NMR-Spektren und Spin-Spin-Relaxation .....	17
2.2.3 Spin-Alignment-Echo-NMR.....	18
2.3 Impedanzspektroskopie .....	20
<b>3 Charakterisierungsmethoden und Kugelmahlen .....</b>	<b>25</b>
3.1 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie.....	25
3.2 REM und EDXS.....	27
3.3 Kugelmahlen .....	28
<b>4 Lithiumtitandioxid Nanodrähte.....</b>	<b>30</b>
4.1 Beschreibung des Systems .....	31
4.2 Präparation und Charakterisierung .....	35
4.3 <sup>7</sup> Li-NMR-Untersuchungen.....	37
4.3.1 <sup>7</sup> Li-Spin-Alignment-Echo-Experimente .....	37
4.3.2 <sup>7</sup> Li-Spin-Gitter-Relaxometrie .....	48
4.3.3 Vergleich der Ergebnisse aus SAE-Experimenten und der Spin-Gitter-Relaxometrie .....	52
4.3.4 Statische <sup>7</sup> Li-Spektren .....	54
4.3.5 Einfluss des Interkalationsgrades auf die Li-Diffusion.....	55

4.4	Zusammenfassung .....	58
<b>5</b>	<b>Li-interkaliertes nano-Rutil .....</b>	<b>61</b>
5.1	Beschreibung des Systems.....	61
5.2	Präparation und Charakterisierung.....	65
5.3	<sup>7</sup> Li-NMR-Untersuchungen .....	69
5.3.1	Spin-Alignment-Echo-Experimente und Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem.....	70
5.3.2	Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem und Spin-Spin-Relaxometrie.....	74
5.3.3	Statische <sup>7</sup> Li-Spektren.....	76
5.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	78
<b>6</b>	<b>Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur.....</b>	<b>80</b>
6.1	Beschreibung des Systems.....	81
6.2	Präparation und Charakterisierung.....	84
6.3	NMR-Untersuchungen an den Kernen <sup>6</sup> Li und <sup>7</sup> Li .....	89
6.3.1	<sup>7</sup> Li-Spin-Alignment-Echo-Experimente.....	90
6.3.2	<sup>6</sup> Li-Spin-Alignment-Echo-Experimente, ergänzt mit <sup>6</sup> Li-Spin-Spin-Relaxometrie .....	91
6.3.3	<sup>7</sup> Li-Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem .....	94
6.3.4	<sup>6,7</sup> Li-Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem.....	99
6.3.5	Statische <sup>6</sup> Li-Spektren.....	101
6.3.6	<sup>6</sup> Li-MAS-Spektren.....	104
6.3.7	Statische <sup>7</sup> Li-Spektren.....	105
6.4	Impedanzspektroskopie .....	106
6.5	Zusammenfassung und Ausblick.....	114
<b>7</b>	<b>Li-interkaliertes Triniobtetrarselenid .....</b>	<b>117</b>
7.1	Beschreibung des Systems.....	117
7.2	Präparation und Charakterisierung.....	119
7.3	<sup>7</sup> Li-NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie .....	126
7.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	129
<b>8</b>	<b>Abschließende Zusammenfassung .....</b>	<b>131</b>

<b>9</b>	<b>Anhang: Experimentelles</b> .....	<b>133</b>
9.1	Verwendete Geräte.....	133
9.1.1	NMR-Spektroskopie.....	133
9.1.2	Impedanzspektroskopie.....	134
9.1.3	Röntgen-Pulver-Diffraktometrie.....	134
9.1.4	REM und EDXS.....	134
9.1.5	Kugelmahlen.....	134
9.2	Probenvorbereitung.....	135
9.3	NMR-Pulsfolgen.....	137
9.4	Verwendete Programme für Auswertung und Darstellung.....	138
9.5	Unsicherheiten.....	139
	<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b> .....	<b>140</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>144</b>
	<b>Danksagung</b> .....	<b>153</b>
	<b>Curriculum Vitae</b> .....	<b>154</b>
	<b>Konferenzbeiträge und Publikationen</b> .....	<b>155</b>

# 1 Einführung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit soll die Lithium-Diffusion mit eingeschränkter Dimensionalität in kristallinen Festkörpern untersucht werden. Die räumlichen Einschränkungen der Diffusionswege der mobilen Ionen können zum einen in der Kristallstruktur selbst begründet sein oder zum anderen durch die jeweilige Ausdehnung der einzelnen Partikel entstehen, in denen die Diffusion stattfindet. Des Weiteren sind mehrere der in dieser Arbeit untersuchten Materialien Gemischtleiter. Diese Festkörper zeigen sowohl eine ionische Leitfähigkeit als auch eine elektronische Leitfähigkeit. Das Vorliegen einer ionischen Leitfähigkeit ist mit der Diffusion mindestens einer ionischen Spezies – in den im Folgenden vorgestellten Modellsystemen  $\text{Li}^+$  - verbunden. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der qualitativen Charakterisierung der Lithium-Diffusion mit verschiedenen Methoden der Li-NMR (Kernspinresonanzspektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance*) und der Impedanzspektroskopie.

**Festkörper und Teilchenbewegung** In kristallinen Festkörpern können die (eigentlichen) Positionen aller Teilchen über die Kristallstruktur mit dem Kristallgitter und der Basis<sup>1</sup> beschrieben werden. Allerdings sind die Teilchen in einem Festkörper nicht zwingend so fest und unbeweglich an ihren Platz gebunden, wie es im ersten Augenblick vermutet werden könnte. Entspricht die Umgebungstemperatur nicht dem absoluten Nullpunkt, ist thermische Energie vorhanden. Diese Energie steht im direkten Zusammenhang mit der Bewegungsenergie. In der Gasphase und der flüssigen Phase ist die durchschnittliche Beweglichkeit der Teilchen im Vergleich zu der im Festkörper deutlich höher. Voraussetzung für die Diffusion im Festkörper sind Leerstellen und unbesetzte Positionen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen springt, hängt neben der Temperatur von der atomaren und elektronischen Struktur der Umgebung ab.

Besonders bei Lithium-Ionenleitern gibt es Bestrebungen, die Diffusion detailliert zu untersuchen. Hierzu haben sowohl die physikalisch-chemische Grundlagenforschung als auch die anwendungsorientierte Materialforschung ihren Beitrag. Und obwohl diese Arbeit einen grundlagenorientierten Charakter hat, soll als anwendungsorientiertes Beispiel der Lithium-Ionen-Akku kurz vorgestellt werden.

**Lithium-Ionen-Batterien** Ein aktuelles Beispiel, bei dem die Ionenleitung im Festkörper von großem Interesse ist, ist der Lithium-Ionen-Akku. Für die Umsetzung der Energiewende zu erneuerbaren Energien und somit auch zur Elektromobilität werden z. B. langlebige Akkus mit einer hohen elektrischen Ladung für eine große Reichweite benötigt.

---

<sup>1</sup> Die Basis beschreibt die kleinste Einheit an Atomen, Ionen oder Molekülen, die sich periodisch in der Kristallstruktur deckungsgleich wiederholt.

Das sehr kleine und leichte Li-Ion ermöglicht die Konzeption von Akkus mit einer hohen Energie- bzw. Leistungsdichte. Die zugehörigen Elektroden - Kathode und Anode - speichern je nach Ladungszustand des Akkus Lithium. Beim Laden oder bei der Nutzung des Akkus wird Lithium von der einen Elektrode zu der anderen Elektrode über den Elektrolyten transportiert. Die Eigenschaften eines Akkus werden durch die Auswahl der einzelnen Materialien teilweise signifikant beeinflusst. Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass in Kathode und Anode eine schlechte ionische Leitfähigkeit des Materials durch eine Nanostrukturierung kompensiert werden kann. Durch eine Charakterisierung der Diffusionsprozesse und somit einem besseren Verständnis der Ionenbewegung in den Materialien kann eine gezielte Optimierung der verwendeten Substanzen erfolgen.

Ein besonders wichtiger Punkt in den vielfältigen Anforderungen an den Akku ist, dass die Komponenten auch im Schadensfall nicht zu einer Gefahr werden dürfen. Um Schäden und Gefahren besser vermeiden bzw. minimieren zu können, müssen die temperaturabhängigen Mechanismen beim Laden und Entladen sowie bei der Alterung der Batterie im Detail verstanden werden. Weiterhin gibt es große Bemühungen, anstatt eines flüssigen Elektrolyten einen Festelektrolyten zu verwenden, der die Sicherheit steigern soll. Durch ihn kann die Energiedichte in einem Akku erhöht werden und gleichzeitig ist er im Gegensatz zu vielen verwendeten flüssigen Elektrolyten nicht entflammbar. Weiterhin wird die Bildung von Dendriten<sup>2</sup> unterdrückt, die zum Kurzschluss und somit zum Brand führen können.

**Ionenleiter mit eingeschränkter Dimensionalität der Diffusion** Wie bereits weiter oben kurz beschrieben wurde, kann der ionische Transport auf zwei Arten räumlich eingeschränkt sein: zum einen über die Kristallstruktur und zum anderen über die jeweilige Ausdehnung der einzelnen Partikel. Der Einfluss der Dimensionalität auf die Diffusion wurde in verschiedenen theoretischen Arbeiten behandelt, siehe hierzu die Zusammenfassungen in den Referenzen [1, 2].

In sehr vielen Lithium-Ionenleitern ist die ionische Leitfähigkeit von Lithium in alle drei Raumrichtungen möglich. Einen Translationsfreiheitsgrad weniger haben die Li-Ionen in Schichtstrukturen, sofern die Schichten für Lithiumionen undurchlässig sind. Eindimensionale Li-Ionenleiter gibt es nur sehr wenige. Hier kommt besonders zum Tragen, dass Li-Ionen sehr klein sind und sich somit über Leerstellen, unbesetzte Positionen sowie durch Fenster in der Kristallstruktur bewegen können. Ferner ist der Durchmesser eines Kanals in einer Kristallstruktur häufig so groß, dass Lithiumionen in ihnen eine dreidimensionale Bewegung ausführen können. Als Ergebnis wird somit oft nur eine quasi-Eindimensionalität der Diffusion beobachtet, sofern nicht mehrere Prozesse überlagert sind und diesbezüglich ohnehin keine Aussage gemacht werden kann.

---

<sup>2</sup> Dendriten können sich bei elektrochemischen Reaktionen bilden und sind metallische Ablagerungen an der Oberfläche, die zu nadelförmigen Strukturen heranwachsen.

Nanostrukturierte Materialien haben in letzter Zeit ein reges Interesse in ihrer Verwendung als Bestandteil in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien geweckt [3]. Der Vorteil bei Nanomaterialien liegt im deutlich höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Partikel und damit in teilweise abgewandelten Eigenschaften. Die Wege innerhalb eines Partikels sind sowohl für die Elektronen als auch für die Ionen kürzer [3]. Weiterhin ist ein deutlich besserer Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt gegeben und mechanische Verspannungen, die während des Ladens bzw. Entladens entstehen, können besser ausgeglichen werden. Die Vorteile von nanostrukturierten Elektroden in Li-Ionen-Batterien sind eine Erhöhung der Gesamtkapazität, verbesserte Leistung und eine bessere Stabilität der Elektroden [4].

Es sei angemerkt, dass die Lithium-Diffusion nicht nur in Modellsystemen untersucht werden kann, in denen bereits bei der Präparation der Kristallstruktur Lithium vorhanden ist, sondern auch in nachträglich Lithium-interkalierten Festkörpern. Die Interkalation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen; für mehr Details siehe z. B. Referenz [5]. Ein Vergleich der Diffusionseigenschaften eines Ionenleiters, der sowohl chemisch als auch elektrochemisch interkaliert wurde, ist in Kapitel 5 zu finden.

**Messmethoden** Diffusionsparameter können mit einer Vielzahl von Methoden bestimmt werden. Eine Unterteilung kann in mikroskopische und makroskopische, nukleare und nicht-nukleare sowie destruktive und nicht-destruktive Methoden erfolgen. Die für diese Arbeit relevanten NMR-spektroskopischen Methoden sowie die Impedanzspektroskopie werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Soll die Niederdimensionalität der Li-Diffusion untersucht werden, kann dies mit der Impedanzspektroskopie nur erfolgen, wenn die Messungen an einem Einkristall richtungsabhängig durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu sind mit der NMR-Methode der Spin-Gitter-Relaxometrie auch an polykristallinen Pulverproben durch temperatur- und magnetfeldabhängige Messungen sowie modellbasierte Anpassungen Rückschlüsse auf die Dimensionalität der Diffusion möglich.

**Forschung zu Lithium-Ionenleitern** In den letzten Jahren gab es viele Projekte auf dem Gebiet der Lithium-Ionenleiter. Hier sind zwei vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanzierte Initiativen zu nennen: der KVN (Kompetenzverbund Nord – Steigerung der Kompetenz in der Elektrochemie für die Elektromobilität) sowie das Projekt HE-Lion (Hochenergie-Lithiumionenbatterien für die Zukunft). Weiterhin wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft die Forschergruppe FOR 1277 am Standort der Leibniz Universität Hannover gegründet. Das Thema war dem Titel „molife“ entsprechend die Untersuchung der Mobilität von Li-Ionen in Festkörpern. Die zugehörigen Teilprojekte hatten nicht zum Ziel, Materialeigenschaften für spezifische Anwendungen zu analysieren, sondern ein grundlegendes Verständnis der ionischen Diffusionsphänomene zu erhalten. Bei dem Teilprojekt 1 „Niederdimensionale Lithium-Ionenleiter“ z. B. wurde die Lithium-

Diffusion in geeigneten Modellsystemen untersucht. Ziel war unter anderem das Verständnis von ionischen Transportprozessen zu erhöhen, aber auch vorhandene Theorien zu ergänzen bzw. mit Messergebnissen an geeigneten Modellsystemen zu vergleichen.

**Gliederung dieser Arbeit** Es sollen kristalline Systeme mit eingeschränkter Dimensionalität der ionischen Diffusion untersucht werden. Besonderes Augenmerk liegt in der Erfassung von Effekten, die durch niederdimensionale Diffusion hervorgerufen werden. Es werden vier Modellsysteme vorgestellt.

Die Ionendiffusion in **Li-interkalierten Titandioxid-Nanodrähten mit TiO<sub>2</sub>-B-Kristallstruktur** ist räumlich stark begrenzt (Kapitel 4). Dieses ist begründet zum einen durch die Kristallstruktur, die nur eine anisotrope Li-Diffusion zulässt und zum anderen durch die Abmessungen der Kristalle. An diesem Gemischtleiter werden verschiedene NMR-Methoden vorgestellt. Hierbei wird intensiver auf die Spin-Alignment-Echo-NMR eingegangen. Neben temperaturabhängigen Messungen werden zusätzlich Messreihen an Proben mit unterschiedlichen Interkalationsgraden durchgeführt. Hierdurch wird gezeigt, dass im untersuchten Bereich der Temperatur und des Interkalationsgrades die Sprungratenverteilung und somit auch die verwendeten Diffusionspfade unabhängig vom Li-Interkalationsgrad sind.

Die Li-Ionenbeweglichkeit ist in **interkaliertem nano-Rutil** auf zwei Arten räumlich eingeschränkt (Kapitel 5). Zum einen ist die maximale Strecke entlang einer Raumrichtung durch die Abmessungen der nanokristallinen Partikel stark begrenzt und zum anderen lässt die Kristallstruktur von Rutil nur eine quasi-eindimensionale Diffusion von interkaliertem Lithium zu. Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Untersuchung von ionischen Bewegungsprozessen. Ergänzend wird die Präparation und Charakterisierung von Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln vorgestellt. Des Weiteren wird untersucht, ob der Interkalationsweg einen Einfluss auf die besetzten Li-Positionen und somit auch auf die Diffusionspfade hat.

In **Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur** besetzt Lithium Positionen in den eindimensionalen Kanälen der Kristallstruktur (Kapitel 6). Nach Vorstellung der Präparation und Charakterisierung der Probe wird die ionische Beweglichkeit in der Kristallstruktur ausführlich mit verschiedenen NMR-Methoden untersucht. Weiterhin wird bei diesem Modellsystem nicht nur der <sup>7</sup>Li-Kern untersucht, sondern auch der <sup>6</sup>Li-Kern. Besonderes Augenmerk liegt auf Relaxationsphänomenen, die durch niederdimensionale Diffusion beeinflusst werden. Zusätzlich wird die Leitfähigkeit mit der Impedanzspektroskopie untersucht. Ergänzend wird über Nanostrukturierung durch Kugelmahlen aufgezeigt, welchen Einfluss das Grenzflächenvolumen auf die Impedanzmessungen hat.

Ein weiteres untersuchtes Modellsystem ist **Li-interkaliertes Niobselenid Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>** (Kapitel 7). In diesem Gemischtleiter befindet sich das Lithium in eindimensionalen Kanälen. Es wird die Präparation der Kristallstruktur wie auch die chemische Interkalation von Lithium in dieses Wirtsmaterial beschrieben. Nach Darstellung der Charakterisierung werden Ergebnisse NMR-spektroskopischer Analysen vorgestellt.

## 2 Diffusion und zugehörige Untersuchungsmethoden

Im Folgenden soll ein kurzer Einblick in die Grundlagen der Diffusion gegeben werden. Für mehr Details zu diesem physikalischen Phänomen sei auf (Lehr-)Bücher verwiesen, siehe z. B. die Referenzen [6-8]. Im Anschluss werden zwei ausgewählte Methoden zur Untersuchung der Diffusion in Festkörpern vorgestellt: die NMR-Spektroskopie und die Impedanzspektroskopie.

### 2.1 Grundlagen der Diffusion

Bei dem Wort „Diffusion“ wird häufig an die Bewegung von Teilchen in einem Konzentrationsgradienten gedacht. Hierzu gibt es viele anschauliche Beispiele, wie einen Tintentropfen, der sich auch ohne Rühren in einem Glas Wasser verteilt. Der anfängliche Konzentrationsunterschied im Raum (hier in der flüssigen Phase im Glas) wird innerhalb einer gewissen Zeit bei gleichzeitiger Zunahme der Entropie aufgehoben. Ziel ist hier das Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes. In kristallinen Materialien steht Diffusion in engem Zusammenhang mit Defekten [6]. Die Erklärung hierfür ist sehr einfach wie auch anschaulich. Denn nur wo freie Plätze in erreichbarer Entfernung vorhanden sind, kann ein Teilchen seinen ursprünglichen Platz verlassen und am Diffusionsprozess teilnehmen.

Auch in einem Festkörper werden Konzentrationsunterschiede einer mobilen Spezies durch Diffusionsprozesse ausgeglichen. Diese **makroskopische Diffusion** wird durch die **FICKSchen-Gesetze** beschrieben. Die Anzahl der Teilchen, die sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit bewegen, wird als makroskopischer Teilchenstrom oder auch Diffusionsstromdichte  $j^3$  bezeichnet [6, 7]. Das 1. FICKSche-Gesetz beschreibt den stationären Fall der Diffusion. Das bedeutet, dass sowohl die Konzentration  $c_i$  als auch der Teilchenstrom unabhängig von der Zeit und dem Ort sind. Der Teilchenstrom ist linear abhängig von dem Konzentrationsgradienten. In einem isotropen Medium sind Strom und Gradient entgegengesetzt [6]. Es gilt für den isotropen eindimensionalen Fall (exemplarisch entlang der Raumrichtung  $x_R$ )

$$\mathbf{j} = -D^T \frac{dc_i}{dx_R}, \quad 2.1$$

bzw. dreidimensionalen Fall

$$\mathbf{j} = -D^T \text{grad} c_i \equiv -D^T \nabla c_i, \quad 2.2$$

mit dem Vektor  $\nabla c_i = \left( \frac{dc_i}{dx_R}, \frac{dc_i}{dy_R}, \frac{dc_i}{dz_R} \right)$ .

---

<sup>3</sup> Vektoren werden in diesem Abschnitt 2.1 **fett** geschrieben.

Der zugehörige Tracerdiffusionskoeffizient  $D^T$  ist der Proportionalitätsfaktor mit der Einheit  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Das 2. FICKSche-Gesetz beschreibt den nicht-stationären Zustand. An dieser Stelle wird von einer sehr geringen Konzentration  $c_i$  ausgegangen, sodass eine ideale Verdünnung vorliegt und infolgedessen der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Konzentrationsgradienten und somit auch vom Ort ist. Die Abhängigkeit des Diffusionsprozesses von der Zeit wird über die zeitliche Änderung der Konzentration beschrieben. Ist das System abgeschlossen und findet auch keine chemische Reaktion statt, bleibt die Teilchenzahl, die an der Diffusion teilnimmt, konstant. Dies ist Voraussetzung für die Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung  $\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x_R} = 0$  bzw.  $\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$  mit dem Skalar  $\nabla \mathbf{j} \equiv \frac{\partial j_{x_R}}{\partial x_R} + \frac{\partial j_{y_R}}{\partial y_R} + \frac{\partial j_{z_R}}{\partial z_R}$  [6]. Mit 2.1 bzw. 2.2 wird für den isotropen eindimensionalen Fall

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_R^2}, \quad 2.3$$

bzw. dreidimensionalen Fall

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \Delta c \equiv D \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_R^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y_R^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z_R^2} \right), \quad 2.4$$

mit  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_R^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_R^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_R^2}$

erhalten.

Neben der makroskopischen Diffusion gibt es auch eine **mikroskopische Diffusion**: Diese Form der Diffusion ist nicht durch einen Konzentrationsgradienten getrieben. Wird nur ein lokaler, mikroskopischer Bereich betrachtet, ist die Diffusion eine statistische, regellose thermisch aktivierte Bewegung von Teilchen. Folglich ist der Nettostrom durch eine gewählte Fläche Null. Definiert ist der zugehörige mikroskopische Diffusionskoeffizient  $D^*$  nach EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI über das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle R^2 \rangle$  der diffundierenden Teilchen. Es gilt, unabhängig vom Sprungmechanismus und von der Kristallstruktur, für den dreidimensionalen Fall

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{6t}, \quad 2.5$$

bzw. für den  $d$ -dimensionalen Fall

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{2dt}. \quad 2.6$$

In realen Systemen ist die Diffusion häufig nicht vollkommen unkorreliert. Das bedeutet, dass der Rücksprung eines diffundierenden Teilchens wahrscheinlicher ist als der Sprung zu einem neuen Platz. Das korrelierte Sprungpaar hat keinen Beitrag zum mittleren Verschiebungsquadrat (bzw. zum Teilchenstrom). Der Diffusions-

koeffizient der Diffusion, bei der auch korrelierte Sprünge stattfinden (c), ist um den Faktor  $f_c$  geringer als der der ausschließlich unkorrelierten Diffusion (uc)

$$D^{*,c} = f_c \cdot D^{*,uc}. \quad 2.7$$

Hierbei gilt  $0 < f_c \leq 1$ . Je kleiner der Faktor  $f_c$  ist, desto stärker sind die Sprünge korreliert. Im Gegensatz dazu ist ein Diffusionsprozess aus rein zufälligen Teilchensprüngen durch  $f_c = 1$  gekennzeichnet.

Die empirische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten kann häufig durch eine ARRHENIUS-Beziehung erfolgen [6]

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R_m T}\right). \quad 2.8$$

Hierbei ist  $\Delta H$  die Aktivierungsenthalpie der Diffusion,  $R_m$  die allgemeine Gaskonstante und  $D_0$  ein Vorfaktor.

Die **Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Festkörpern** können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: Mikroskopisch und Makroskopisch. Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich, auch innerhalb einer Gruppe, in ihren Anwendungsbereichen auf der Zeit- und Längenskala. Mit dem Ziel ein tiefgreifendes Verständnis zu erlangen, sollten für eine Fragestellung nach Möglichkeit immer mehrere Methoden herangezogen werden.

Zur Untersuchung der mikroskopischen Diffusion sind verschiedene Methoden der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) hervorragend geeignet; eine Übersicht ist z. B. in den Referenzen [9, 10] gegeben. Ausgewählte NMR-Methoden werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Diese nuklearen Methoden sind in der Regel auf einzelne bzw. einige wenige Sprungprozesse sensitiv und beschränken sich somit auf eine eher kurze Längenskala.

Wie der Name bereits angibt, wird bei den makroskopischen Methoden die makroskopische Bewegung, der effektiv erfolgte Teilchentransport, untersucht. Beispiele sind die Impedanzspektroskopie im Gleichstrombereich, die Laserablations-Massenspektrometrie und die Sekundärionen-Massenspektrometrie. Bei den letzten beiden (nuklearen) Methoden wird auf eine Probe ein Tracer aufgebracht und sein Konzentrationsprofil in der Probe nach einer vorgegebenen Zeit bei einer definierten Temperatur bestimmt. Während mit diesen Methoden Gläser und Einkristalle untersucht werden können, sind mikrokristalline oder gar nanokristalline Materialien ungeeignet. Auch die Radiotracer-Methode ist eine makroskopische nukleare Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit einer zu den o. g. Methoden vergleichbaren Durchführung. Allerdings ist diese Methode aus Mangel an geeigneten (langlebigen) Lithium-Isotopen nur mit hohem Aufwand für die Studie der Lithium-Mobilität in Festkörpern geeignet [6]. Aus diesem Grund soll in Hinblick auf die in dieser Arbeit zu untersuchenden Li-Ionenleiter nicht näher auf diese

Methode eingegangen werden. Grundlagen zur Impedanzspektroskopie, eine nicht-nukleare Methode, sind in Abschnitt 2.3 beschrieben.

Die Umrechnung einer ionischen Leitfähigkeit über einen Diffusionskoeffizienten in eine Sprungrate wird an den Ergebnissen der Modellspezies Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und Ramsdellit-Struktur in Abschnitt 6.4 erläutert. Mit dieser Umrechnung ist ein direkter Vergleich von NMR-Ergebnissen, die die mikroskopische Diffusion wiedergeben, und den Ergebnissen einer makroskopischen Methode, der Impedanzspektroskopie im Gleichstrombereich, möglich.

## 2.2 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Dieser Abschnitt stellt ausgewählte Aspekte der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. *nuclear magnetic resonance*) mit Schwerpunkt in der Festkörper-NMR vor. Für mehr Details sei an dieser Stelle auf verschiedene (Lehr-)Bücher zur NMR verwiesen [11-17].

Viele Atomkerne haben neben z. B. der Ruhemasse und der elektrischen Ladung eine weitere Eigenschaft: den Kernspin oder auch Eigendrehimpuls  $\mathbf{P}^4$ . Dieser beschreibt in der klassischen Vorstellungsweise die Rotation des Atomkerns um seine Kernachse. Mit seinen diskreten Werten ist diese Quantengröße über das magnetogyrische Verhältnis  $\gamma$  mit dem magnetischen Moment  $\boldsymbol{\mu}$  verbunden

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{P}. \quad 2.9$$

Beide Vektoren sind parallel zueinander, wenn  $\gamma > 0$  gilt und antiparallel, wenn  $\gamma < 0$  ist. Das magnetogyrische Verhältnis ist eine kernspezifische Größe.

Die Länge des Kernspin- oder auch Eigendrehimpulsvektors kann mit der Kernspinquantenzahl  $I$  beschrieben werden, wobei  $I$  nur positive halb- und ganzzahlige Werte annimmt

$$|\mathbf{P}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}. \quad 2.10$$

Ist  $I$  Null, hat der Kern keinen Kernspin und kann somit nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden. Ab  $I = 1/2$  besitzt der Atomkern ein magnetisches Dipolmoment und ab  $I = 1$  zusätzlich ein elektrisches Quadrupolmoment. Es sei erwähnt, dass  ${}^7\text{Li}$  eine Kernspinquantenzahl von  $3/2$  hat und  ${}^6\text{Li}$  ein Spin-1-Kern ist.

Im Folgenden werden die Wechselwirkungen des Dipol- bzw. Quadrupolmoments mit externen wie auch internen Feldern erläutert, welche für die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Experimente und Fragestellungen wesentlich sind.<sup>5</sup>

Externes Magnetfeld: Wird ein Kern bzw. ein Ensemble von Kernen mit  $I \neq 0$  in ein homogenes statisches Magnetfeld der Flussdichte  $B_0$  (hier parallel zur  $z$ -Richtung

<sup>4</sup> Vektoren werden in diesem Abschnitt 2.2 und allen zugehörigen Unterabschnitten **fett** geschrieben.

<sup>5</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird die chemische Verschiebung nicht untersucht, sodass auch im Folgenden nicht näher auf sie eingegangen werden soll.

definiert) gebracht, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Kerndipolmomenten und dem Magnetfeld. Das magnetische Moment wie auch der Kernspin jedes Kerns erhalten eine Vorzugsorientierung und nehmen in der klassischen Vorstellungsweise bestimmte Winkel zum Magnetfeld ein. Hierdurch finden eine Richtungsquantelung und somit simultan eine Aufhebung der Energieniveaumentartung statt. Die Vektorsumme der magnetischen Momente  $\mu$  der einzelnen Kerne ist die makroskopische Magnetisierung  $M_\mu$ . Diese ist erst durch die Richtungsquantelung ungleich Null und im Gleichgewichtszustand parallel bzw. antiparallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet. Des Weiteren präzedieren die magnetischen Momente und die Kernspins mit der LARMOR-Frequenz  $\omega_L = |\gamma| \cdot B_0$  um die  $z_R$ -Achse. Die Projektion des Kernspinvektors auf die  $z_R$ -Achse ist ein halb- oder ganzzahliges Vielfaches der reduzierten PLANCK-Konstante  $\hbar$

$$P_{z,R} = m_I \cdot \hbar . \quad 2.11$$

Mit der magnetischen Quantenzahl  $m_I = I_s, I_s - 1, \dots - I_s$  gibt es  $2 I_s + 1$  verschiedene Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins im Magnetfeld. Die so entstandenen äquidistanten Energie- oder ZEEMAN-Niveaus nehmen folgende Werte an:

$$E = - \mu_{z,R} \cdot B_0 = - \gamma_I \cdot m_I \cdot \hbar \cdot B_0 . \quad 2.12$$

Die Energiedifferenz zweier benachbarter ZEEMAN-Niveaus beträgt

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega_R = \hbar \cdot |\gamma_I| \cdot B_0 . \quad 2.13$$

Hierbei ist  $\omega_R$  die Resonanz-Frequenz. Die BOLTZMANN-Verteilung gibt das Besetzungsverhältnis zweier benachbarter Energieniveaus im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei der Temperatur  $T$  an

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp \left( - \frac{\Delta E}{k_B T} \right) . \quad 2.14$$

$N_1$  gehört zum Energieniveau mit der kleineren magnetischen Quantenzahl und ist kleiner als  $N_2$ , wenn  $\gamma > 0$  gilt.  $k_B$  ist die BOLTZMANN-Konstante.

Wechselwirkungen von elektrischen Kernquadrupolmomenten mit elektrischen Feldgradienten (interne Wechselwirkungen): Kerne mit einem elektrischen Quadrupolmoment  $Q (I_s \geq 1)$  können mit elektrischen Feldgradienten  $q_{EFG}$  am Kernort wechselwirken. Diese Gradienten basieren auf einer nicht sphärisch verteilten Elektronendichte des Gitters<sup>6</sup>, welche in Festkörpern mit nicht-kubischer Symmetrie auftritt. Als Folge dieser Wechselwirkungen, welche häufig deutlich schwächer sind als die die zur ZEEMAN-Aufspaltung führen, sind die zugehörigen Energieniveaus nicht mehr äquidistant. Ein hierfür beschreibender Ausdruck ist mit der Elementarladung  $e$  die Quadrupolkopplungskonstante  $C_q = e^2 q_{EFG} Q / \hbar$ .

<sup>6</sup> Mit „Gitter“ wird im Folgenden die direkte Umgebung des Sondenkerns bezeichnet. Ausgehend von der Kristallstruktur haben hier Gitterfehler, wie Leerstellen und Fremdionen, ihren Beitrag.

Externe Felder durch Hochfrequenzpulse: Übergänge zwischen den ZEEMAN-Niveaus können durch externe Pulse stimuliert werden. Voraussetzung hierfür ist die Erfüllung der Resonanzbedingung. Durch definierte resonante Pulse senkrecht zum externen Magnetfeld sind die Besetzungsverhältnisse der ZEEMAN-Niveaus einstellbar und ein Nicht-Gleichgewichtszustand entsteht. Ausgehend vom Gleichgewichtszustand mit der Magnetisierung  $M_0$  wird mit einem  $180^\circ$ - oder auch  $\pi$ -Puls das Besetzungsverhältnis invertiert und mit einem  $90^\circ$ - oder auch  $\pi/2$ -Puls wird die makroskopische Magnetisierung in  $z_R$ -Richtung aufgehoben und eine Quermagnetisierung erzeugt.

Magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkungen (interne Wechselwirkungen): Zwei Kerne, welche beide ein magnetisches Moment  $\mu$  ( $I_s \neq 0$ ) haben, treten in direkte dipolare Wechselwirkungen miteinander. Diese können sowohl homo- als auch heteronuklear sein und tragen zur Relaxation des Spinsystems bei; vgl. mit den Unterabschnitten 2.2.1 und 2.2.2. Die Stärke der Wechselwirkungen sind umgekehrt proportional zur dritten Potenz des zugehörigen Kernabstandes [16].

### 2.2.1 Spin-Gitter-Relaxation

Wird ein System aus Kernen mit  $I_s \neq 0$  in einem homogenen Magnetfeld durch einen oder mehrere resonante Pulse gestört, relaxiert daraufhin das Spinsystem in seinen Gleichgewichtszustand mit einer BOLTZMANN-Verteilung zurück. Die Spin-Gitter-Relaxation (SGR) im statischen Koordinatensystem, die auch longitudinale Relaxation genannt wird, kann in einem Experiment mit mehreren unabhängigen Messungen mit verschiedenen Wartezeiten untersucht werden; für mehr Details sei auf die Referenz [18] verwiesen. In der Wartezeit vor dem jeweiligen letzten Puls, in der das System in einem Nicht-Gleichgewichtszustand ist, findet ein strahlungsfreier Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem Gitter statt. Die hieraus resultierende zeitliche Änderung der Magnetisierung in  $z_R$ -Richtung wird durch die BLOCH-Gleichung beschrieben

$$\frac{dM_{z,R}(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_{z,R}(t)}{T_1} . \quad 2.15$$

$M_0$  ist die Gleichgewichtsmagnetisierung, die Magnetisierung im Gleichgewichtszustand, und  $T_1^{-1}$  die Spin-Gitter-Relaxationsrate im statischen Koordinatensystem. Die in dieser Arbeit verwendete Sättigungspulsfolge ist in Abschnitt 9.3 beschrieben.

Die Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho}^{-1}$  wird über die *spin-lock*-Technik bestimmt. Die zugehörige Pulsfolge ist ebenfalls in Abschnitt 9.3 aufgeführt. Im Gegensatz zur Spin-Gitter-Relaxation im statischen Koordinatensystem wirkt hier das deutlich kleinere Hochfrequenzfeld der Fluss-dichte  $B_1$ . Die zugehörige Frequenz  $\omega_1$  ist um etwa den Faktor 1000 kleiner als die Frequenz  $\omega$  der Messungen im statischen Koordinatensystem. Es sei vorweggenommen, dass die Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem vergleichsweise

schnellere Sprungprozesse erfasst als die im rotierenden Koordinatensystem. Dieses wird über die weiter unten beschriebenen Maximumsbedingungen deutlich.

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen wie auch rotierenden Koordinatensystem werden zur Charakterisierung der Diffusion der Sondenkerne verwendet. Im diffusionsinduzierten Bereich springen bei tiefen Temperaturen nur wenige Teilchen während der Wartezeit der Messung. Entsprechend kann nur wenig Energie ausgetauscht werden. Mit steigender Temperatur finden immer mehr Sprungereignisse statt. Hierdurch wird der Austausch zunehmend intensiver, bis die Sprünge für einen Energieübertrag zu schnell werden. Folglich sind die Relaxationsraten bei sehr hohen und sehr niedrigen Temperaturen vergleichsweise klein. Bei der Auftragung der logarithmierten diffusionsinduzierten Rate gegen die inverse Temperatur, in einer sogenannten ARRHENIUS-Darstellung, wird somit ein Ratenpeak erhalten.

Ist die Diffusion **dreidimensional** und **unkorreliert**, erscheint das Ratenmaximum im Resonanzfall um  $\omega\tau_c = 1$  bzw.  $\omega_1\tau_c = 0,5$ . Die Korrelationszeit  $\tau_c$  gibt die mittlere Verweilzeit des Sondenkerns zwischen den Feldfluktuationen an und ist über eine ARRHENIUS-Beziehung von der Temperatur abhängig

$$\tau_c^{-1} = \tau_{0,c}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad 2.16$$

Die Maximumsbedingung wird mit höherer Resonanzfrequenz bei kürzerer Korrelationszeit und somit bei höherer Temperatur erfüllt.

Für den Grenzfall des Ratenpeaks bei tiefen Temperaturen ( $\omega\tau_c \gg 1$  bzw.  $\omega_1\tau_c \gg 0,5$ ) gilt in erster Näherung  $T_1^{-1} \propto \omega^2\tau_c^{-1}$  bzw.  $T_{1\rho}^{-1} \propto \omega_1^2\tau_c^{-1}$ . Die zugehörige Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks weist eine quadratische Frequenzabhängigkeit auf und gibt die eher kurzreichweitige Diffusion wieder. Im Gegensatz dazu sind die Raten bei hohen Temperaturen ( $\omega\tau_c \ll 1$  bzw.  $\omega_1\tau_c \ll 0,5$ ) frequenzunabhängig  $T_{1(\rho)}^{-1} \propto \tau_c$  und repräsentieren eher den längerreichweitigen Transport. Der so erhaltene Ratenpeak ist in diesem Fall bei einem unveränderten externen Feld symmetrisch. Über die Flankensteigungen kann mit einer ARRHENIUS-Beziehung jeweils eine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Für eine detailliertere Beschreibung der **dreidimensionalen** und **unkorrelierten** Diffusion haben BLOEMBERGEN, PURCELL und POUND das BPP-Modell aufgestellt [19].

Wird in der oben genannten Auftragung eine flachere Steigung der Tieftemperaturflanken des Ratenpeaks erhalten, kann dieser Effekt mit dem Parameter  $\beta$  beschrieben werden [2]:  $\omega^{-\beta}\tau^{-1}$ . Der Parameter  $\beta$  charakterisiert **Korrelationseffekte**, welche durch strukturelle Unordnung und/oder COULOMB-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Ist der dominierende Diffusionsprozess nicht dreidimensional, sondern **zwei- oder eindimensional**, ändert sich der Verlauf der Hochtemperaturflanken inklusive der zugehörigen Maximumsbedingung. Eine gute Übersicht über verschiedene Modelle sowie Grenzfälle ist in den Referenzen [1, 2] zu finden. Eine detaillierte Behandlung der Spin-Gitter-Relaxation bei eindimensionaler Diffusion erfolgt am Beispiel von Lithiumtitanat  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mit Ramsdellit-Struktur in den Abschnitten 6.3.3 und 6.3.4.

Des Weiteren findet longitudinale Relaxation nicht nur durch Teilchenbewegungen statt, sondern wird auch durch Wechselwirkungen der Spins mit Leitungselektronen, Phononen und den magnetischen Momenten paramagnetischer Zentren hervorgerufen. Diese Effekte bilden die Untergrundrelaxation und haben jeweils eine charakteristische Temperatur- und Frequenzabhängigkeit.

### 2.2.2 NMR-Spektren und Spin-Spin-Relaxation

Um ein **NMR-Spektrum** zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit jeweils eine Sättigungspulsfolge mit langer Wartezeit verwendet, siehe Abschnitt 9.3. Hier wird nach dem letzten Puls mit der Zeit ein exponentiell abfallender Induktionszerfall, der FID (engl. *free induction decay*) erfasst. Dieser wird durch FOURIER-Transformation in das zugehörige Spektrum umgewandelt.

Die Form des Spektrums wird durch die ZEEMAN-Niveaus sowie durch die direkte Umgebung der Sondenkerne beeinflusst. Ist das umgebende Gitter nicht in alle drei Raumrichtungen völlig gleich, kann auch die Diffusion nicht isotrop sein. Deshalb führen polykristalline Festkörper, die keine kubische Struktur haben, *per se* durch die Verteilung von verschiedenen Orientierungen der Kristallite, zu typischen Pulverspektren.

Informationen zur Ionendiffusion im Festkörper können durch die Analyse des temperaturabhängigen Verhaltens des NMR-Spektrums abgeschätzt werden. Genauer wird die Halbwertsbreite der (Zentral-)Line, die Breite des Zentralübergangs bei halber Höhe (engl. *full width at half maximum, fwhm*), untersucht. Bei niedrigen Temperaturen ist die Halbwertsbreite konstant, der Bereich des sogenannten starren Gitters. Es steht nur wenig Energie für Sprünge zur Verfügung, sodass hier noch keine signifikante Diffusion stattfindet. Auch bei sehr hohen Temperaturen wird ein Bereich erreicht, in dem die Halbwertsbreite temperaturunabhängig ist, der Bereich des sogenannten *extreme narrowings*. Hier sind alle dipolaren Wechselwirkungen ausgemittelt. Die beobachtete Restlinienbreite hängt hauptsächlich von zwei externen Faktoren ab: der Homogenität des externen Magnetfeldes und der Güte des Hochfrequenzpulses. Zwischen den beiden Bereichen gibt es einen Übergangsbereich, wo leichte Teilchen mobil werden und sich die typische Signatur des Spektrums ausbildet. Durch Erhöhung der Temperatur beginnt eine bewegungsinduzierte Linienverschmälerung durch Ausmittelung von dipolaren Wechselwirkungen. Nach WAUGH und FEDIN kann aus der *Onset*-Temperatur  $T_{\text{onset}}$ , der Temperatur bei der ein Übergang vom starren Gitter zur bewegungsinduzierten Linienverschmälerung stattfindet, die Aktivierungsenergie der Teilchendiffusion abgelesen werden [20]. Auch über den gesamten Kurvenverlauf der temperaturabhängigen Halbwertsbreiten lässt sich die Aktivierungsenergie für die Ionendynamik abschätzen. Hier sind das Modell von ABRAGAM [21] und das von HENDRICKSON und BRAY [22] zu nennen. Weiterhin ist nach AKAI [23] eine Abschätzung der Sprungrate bei der Temperatur, bei der die *motional-narrowing*-Kurve zur Hälfte abgefallen ist, aus der Halbwertsbreite des starren Gitters möglich.

Bei der **MAS-NMR** wird die Probe im magischen Winkel von  $54,74^\circ$  im externen Magnetfeld der Flussdichte  $B_0$  rotiert – *magic angle spinning* [14]. Durch eine ausreichend schnelle Rotation werden die winkelabhängigen dipolaren und quadrupolaren Beiträge, welche die Linie verbreitern, zu Null gemittelt.

Die **Spin-Spin-Relaxation** (SSR), die auch transversale Relaxation genannt wird, kann mit einem Spin-Echo-Experiment untersucht werden, siehe Abschnitt 9.3. Die Kernspins eines Ensembles relaxieren nach einem  $90^\circ$ -Puls zurück in den Gleichgewichtszustand. Aber nicht alle Kernspins eines Ensembles relaxieren gleich schnell, sie dephasieren. Hierdurch entsteht ein Phasenunterschied, wodurch die  $x_R$ - und die  $y_R$ -Komponente der makroskopischen Magnetisierung verschwinden. Der Zerfall der transversalen Magnetisierung erfolgt mit einer charakteristischen Zeitkonstanten, der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$ . Die zugehörigen BLOCH-Gleichungen lauten:

$$\frac{dM_{x,R}(t)}{dt} = - \frac{M_{x,R}(t)}{T_2} \quad 2.17$$

$$\frac{dM_{y,R}(t)}{dt} = - \frac{M_{y,R}(t)}{T_2} . \quad 2.18$$

Im Bereich des starren Gitters ist die Relaxationszeit  $T_2$  konstant. Mit steigender Temperatur im diffusionsinduzierten Bereich werden lokale magnetische Felder besser ausgemittelt und die Zeit, die für die Spin-Spin-Relaxation benötigt wird, wird länger.

### 2.2.3 Spin-Alignment-Echo-NMR

Die Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE-NMR) charakterisiert den eher langreichweitigen Transport und erfasst gleichzeitig Sprungprozesse auf atomarer Ebene. Diffusionsparameter, wie Sprungraten und somit auch Aktivierungsenergien von Sprungprozessen, können für Kerne mit einer Kernspinquantenzahl  $I_s > 1/2$  modellunabhängig abgeleitet werden [24]. Erste Spin-Alignment-Echo-Experimente wurden von SPIESS an  $^2\text{H}$ -Kernen ( $I_s = 1$ ) durchgeführt [25]. Grundlage dieser NMR-Methode ist die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments  $Q$  mit dem elektrischen Feldgradienten  $q_{\text{EFG}}$  der Umgebung des Kerns.

Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren besteht aus einer Folge von drei Pulsen nach JEENER und BROEKAERT, welches die Phaseninformationen des Spinsystems zwischenzeitlich in einem quadrupolaren Alignment-Zustand speichert, siehe Abschnitt 9.3 [26-28]:

$$90^\circ - t_p - 45^\circ - t_m - 45^\circ - t . \quad 2.19$$

Die ersten beiden Pulse mit den angegebenen Pulslängen sind durch die Präparationszeit oder auch Evolutionszeit  $t_p$  getrennt und erzeugen den Alignment-Zustand [26]. Dabei wird jeder Kern über seine Quadrupolfrequenz  $\omega_Q/2\pi$  markiert. Im Alignment-

Zustand findet kein Dephasieren der Spins mit  $T_2$  statt und die Phaseninformation ist speicherbar. Während der Mischzeit  $t_m$  können Teilchen springen. Mit dem dritten Puls wird eine transversale Magnetisierung erzeugt und die Phaseninformationen sind hierdurch in ein detektierbares Signal in der  $(x_R y_R)$ -Ebene transferiert worden [26]. Nachfolgend wird nach der Zeit  $t \approx t_p$  ein stimuliertes Echo erhalten [26, 27].

Zur Untersuchung der Dynamik des Sondenkerns werden Spin-Alignment-Echos in Abhängigkeit von der Mischzeit (bei konstanter Evolutionszeit) aufgezeichnet [10, 29]. Der Amplitudenzerfall eines reinen Alignment-Echos  $S_2(t_m)$  folgt im Allgemeinen einer (oder mehreren) gestreckten Exponentialfunktion(en). Wenn in  $t_m$  Teilchensprünge zwischen mindestens zwei elektrisch inäquivalenten Plätzen stattfinden, ändert sich die Quadrupolfrequenz  $\omega_Q$  mit der Zeit  $t_m$

$$\omega_Q(0) \neq \omega_Q(t_m). \quad 2.20$$

Es wird für jeden Sondenkern die Quadrupolfrequenz zu Beginn der Mischzeit  $t_m$  mit der am Ende der Mischzeit korreliert. Die zugehörige Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion der Amplitude  $S_2(t_p, t_m)$  von polykristallinen Pulverproben lautet [24]

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \{ \sin[\omega_Q(0) \cdot t_p] \cdot \sin[\omega_Q(t_m) \cdot t] \}. \quad 2.21$$

Die eckigen Klammern bedeuten ein Ensemblemittel aller Phaseninformationen. Aus der Korrelationsfunktion wird eine SAE-Sprungrate erhalten, wenn der (berücksichtigte Teil des) Amplitudenzerfall(s) ausschließlich auf Diffusionsprozesse basiert und alle Sprungprozesse erfasst werden. Allerdings werden nur Sprünge erfasst, bei denen der Sondenkern bei jedem Platzwechsel einem anderen elektrischen Feldgradienten ausgesetzt ist [10].

Während der Evolutionszeit und der Bildung des Spinechos findet Spin-Spin-Relaxation statt, sodass für die Anwendbarkeit der Methode  $t_p \ll T_2$  gelten muss. Weiterhin können lange Evolutionszeiten  $t_p$  die Empfindlichkeit des Experiments erhöhen, sind jedoch für Messungen an einem Kern mit Dipolmoment nicht geeignet [30]. Die Evolutionszeit sollte sogar möglichst kurz sein, um dipolare Beiträge zum Echo zu minimieren [31, 32]. Zusätzlich kann der Alignmentzustand während der Mischzeit durch Spin-Gitter-Relaxation zerfallen. Somit ist das Zeitfenster dieser Methode durch die Relaxationsprozesse begrenzt [9]:

$$\frac{1}{T_1} < \frac{1}{\tau} < \frac{1}{T_2}. \quad 2.22$$

Die longitudinale Relaxationsrate  $1/T_1$  hat typische Werte um 1 Hz und die transversale Relaxationsrate  $1/T_2$  um  $10^4$  Hz. Sollen bzw. müssen die Relaxationsprozesse im Amplitudenzerfall der Echos mit berücksichtigt werden, muss Gleichung 2.21 mit Exponentialtermen erweitert werden

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \{ \sin[\omega_Q(0) \cdot t_p] \cdot \sin[\omega_Q(t_m) \cdot t] \} \cdot \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right). \quad 2.23$$

Im Umkehrschluss bedeutet dieser Zusammenhang, dass ein Alignment-Zustand auch ohne detektierbare Teilchendiffusion zerfällt - nämlich durch Relaxation.

## 2.3 Impedanzspektroskopie

Eine sehr häufig angewendete Methode zur Untersuchung von Transportvorgängen in Festkörpern ist die Impedanzspektroskopie, kurz IS. Bei dieser Technik wird der komplexe Widerstand  $Z(\omega)$ <sup>7</sup>, welcher auch als Impedanz oder Wechselstromwiderstand bezeichnet wird, des zu untersuchenden Systems bestimmt, siehe z. B. die Referenzen [33, 34]. Durch die frequenzabhängigen Messungen werden elektrische Eigenschaften von Materialien und Systemen zugänglich. Der Frequenzbereich erstreckt sich für Festkörperuntersuchungen typischerweise von einigen mHz bis zu einigen MHz. Grundsätzlich können die Messungen potentiostatisch oder galvanostatisch durchgeführt werden. Dementsprechend wird entweder eine Spannung angelegt und ein Strom gemessen oder umgekehrt. Da die Impedanzmessungen dieser Arbeit ausschließlich potentiostatisch durchgeführt wurden, soll im Folgenden nur auf diese Art Bezug genommen werden.

Wird ein sinusförmiges Wechselspannungssignal an eine Probe angelegt, soll hieraus eine sinusförmige Stromantwort mit derselben Frequenz  $f = \omega / (2\pi)$  resultieren, die sonst nur durch die Probe begründet ist. Abweichungen hiervon sind Geräteartefakte. Eine weitere Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der Impedanzspektroskopie im klassischen Sinne ist, dass sich das System unter den gegebenen Bedingungen linear verhält. In Referenz [33] wird folgende Definition zur Linearität gegeben: Das Antwortsignal auf zwei unabhängige, aber gleichzeitig angelegte Messsignale muss gleich der Summe der Antwortsignale der einzeln angelegten Messsignale sein. Ein lineares Verhalten wird nach [33] in sehr guter Näherung erwartet, wenn die Anregungsamplitude  $U_0$  kleiner ist als die thermische Spannung:  $U_0 < R_m T / F = k_B T / e$ . Hierbei sind  $R_m$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  die FARADAY-Konstante,  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante und  $e$  die Elementarladung. Diese Bedingung ist bei 298 K mit einer Spannung  $< 25$  mV erfüllt [33]. Allerdings führen zu geringe Amplituden der Messsignale zu verrauschten Antwortsignalen. Deshalb ist die optimale AC-Spannung ein Kompromiss aus der angestrebten Minimierung von nichtlinearen Anteilen und dem Ziel das Rauschen des Antwortsignals zu reduzieren [34].

Abhängig vom Messobjekt und von der Temperatur variiert das Verhältnis der Signalamplituden (Eingangssignal und Ausgangssignal) mit der Frequenz. Des Weiteren können die Signale eine frequenzabhängige Phasenverschiebung  $\varphi$

<sup>7</sup> In diesem Abschnitt 2.3 werden komplexe Größen, zur Unterscheidung von reellen Größen, **fett** geschrieben.

( $-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2$ ) zueinander aufweisen. Ist das Messobjekt eine Spule mit der Induktivität  $L$ , eilt die Spannung dem Strom voraus ( $\varphi$  ist positiv). Im Gegensatz dazu eilt der Strom der Spannung voraus und  $\varphi$  ist negativ, wenn eine Kapazität  $C$  dominiert. Keine Phasenverschiebung tritt bei OHMSchen Widerständen auf. Dieses Verhalten ist Grundlage der Interpretation von Impedanzspektren mit Ersatzschaltbildern, siehe weiter unten.

Die zeitlichen Abhängigkeiten von Spannung und Stromstärke werden als komplexe Größen wie folgt ausgedrückt:

$$U(t) = U_0 \cdot \exp(i\omega t), \quad 2.24$$

$$I(t) = I_0 \cdot \exp[i(\omega t - \varphi)]. \quad 2.25$$

Analog zum OHMSchen Gesetz mit  $U = R \cdot I$ , gilt

$$|Z(\omega)| = \frac{U_0}{I_0}, \quad 2.26$$

mit  $U_0$  für die Spannungsamplitude und  $I_0$  für die Stromamplitude. Die Amplitude des Antwortsignals ist, wie oben beschrieben, abhängig von der Frequenz.  $|Z(\omega)|$  ist der Betrag der Impedanz und wird auch als Scheinwiderstand bezeichnet. Die Beschreibung der Impedanz als komplexe Größe mit zugehöriger Phaseninformation lautet

$$Z(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp(-i\varphi) = Z'(\omega) + i \cdot Z''(\omega). \quad 2.27$$

Hierbei steht  $Z'(\omega)$  für den Realteil der Impedanz, welche auch als Wirkwiderstand oder Resistanz bezeichnet wird und immer positiv ist.  $Z''(\omega)$  beschreibt den Imaginärteil der Impedanz oder auch Blindwiderstand bzw. Reaktanz und kann sowohl positive (induktive Eigenschaften dominieren) wie auch negative Werte (kapazitiver Charakter überwiegt) annehmen.  $i$ , mit  $i = \sqrt{-1}$ , ist die imaginäre Einheit.

Der Kehrwert der Impedanz wird als Admittanz  $Y(\omega)$  oder auch komplexer Leitwert bezeichnet

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)}. \quad 2.28$$

Diese **probenspezifischen Größen** können unter Berücksichtigung der Abmessungen des untersuchten Probenkörpers in **stoffspezifische Größen** umgerechnet werden. Für zylindrische Proben, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden, ist der erforderliche Normierungsfaktor der Quotient aus Querschnitt  $A$  und Höhe  $h$  des Probenkörpers. An dieser Stelle sind neben der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  auch der spezifische Widerstand  $\rho(\omega)$  zu nennen:

$$\sigma(\omega) = Y(\omega) \cdot \frac{h}{A} = \frac{1}{Z(\omega)} \cdot \frac{h}{A} \quad 2.29$$

und

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega)} = Z(\omega) \cdot \frac{A}{h}. \quad 2.30$$

Der Zusammenhang mit dem elektrischen Modulus  $M(\omega)$  ist wie folgt definiert:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega)} = \frac{M(\omega)}{i\omega\epsilon_0}. \quad 2.31$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die dielektrische Permittivität des Vakuums mit  $8,854 \cdot 10^{-12}$  F/m [33]. Eine weitere stoffspezifische Größe ist die dielektrische Permittivität  $\epsilon_r(\omega)$  [33]:

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{1}{M(\omega)} = \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\epsilon_0}. \quad 2.32$$

Die genannten Größen zeigen eine andere Abhängigkeit von der Frequenz und eine unterschiedliche Empfindlichkeit auf verschiedene Effekte [33]. Abhängig von der Fragestellung kann somit für unterschiedliche Systeme eine andere Auftragung oder eine Kombination aus mehreren aufschlussreicher sein.

Eine Anisotropie der Ionenbewegung, wie in Festkörpern mit räumlich eingeschränkter Diffusion, sowie deren Ausprägung kann mit dieser Methode nur mit richtungsabhängigen Messungen an Einkristallen untersucht werden. Von Pulverproben kann nur eine gemittelte ionische Beweglichkeit bestimmt werden, die im Falle isotroper Diffusion der des zugehörigen Einkristalls entspricht.

Im Folgenden sollen exemplarisch zwei häufig verwendete Auftragsarten zur Auswertung von IS-Messungen vorgestellt werden: das **Leitfähigkeitsspektrum** und das **NYQUIST-Diagramm**.

Bei einem **Leitfähigkeitsspektrum** handelt es sich üblicherweise um eine doppelt logarithmische Auftragung des Realteils der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma'$  gegen die Frequenz  $f$ . Aus dem frequenzunabhängigen Plateau, welches bei eher niedrigen Frequenzen auftritt, kann der langreichweitige Transport abgeleitet werden [35]. FUNKE *et al.* ordnen dieser DC-Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  erfolgreiche Sprünge zu [36]. Temperaturabhängige Untersuchungen dieses Parameters ermöglichen, sofern ausschließlich ionische Transportvorgänge stattfinden, die Bestimmung der zugehörigen Aktivierungsenergie für die Diffusion.

Im Detail bestehen Leitfähigkeitsspektren, die ausschließlich einen Diffusionsprozess wiedergeben, aus zwei Anteilen: dem frequenzunabhängigen Plateau bei niedrigen Frequenzen mit der DC-Leitfähigkeit  $\sigma_{DC}$  und einem dispersiven Anteil bei höheren Frequenzen, bei dem die Leitfähigkeit mit der Frequenz ansteigt. Solche klassischen Spektren können über das Potenzgesetz nach JONSCHER [37] beschrieben werden:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A_{IS}\omega^m, \quad 2.33$$

mit  $m \leq 1$ .  $A_{IS}$  ist ein Vorfaktor, während der Exponent  $m$  die Frequenzabhängigkeit des dispersiven Bereiches spezifiziert.

Eine weitere häufig verwendete Darstellungsform der IS-Messergebnisse ist das **NYQUIST-Diagramm**. Hier wird die negative Reaktanz ( $-Z''$ ) gegen die Resistanz ( $Z'$ ) aufgetragen. Eine Parametrierung der Messkurve und somit eine Beschreibung des Systems erfolgt oft unter Verwendung von Ersatzschaltbildern (ESB). Den ESB-Elementen werden im Nachgang physikalische Eigenschaften des Systems zugeordnet. Im einfachsten Fall besteht ein solches Ersatzschaltbild aus Reihen- und Parallelschaltungen von idealen elektrischen Bauteilen, welche Widerstände, Kapazitäten und Induktivitäten sind [34].

$$Z_{\text{Induktivität}} = i\omega L \quad 2.34$$

$$Z_{\text{Kapazität}} = -i \cdot \frac{1}{\omega C} \quad 2.35$$

$$Z_{\text{OHM. Widerstand}} = R \quad 2.36$$

In verschiedenen Fällen, um das reale Verhalten eines Messobjektes besser abbilden zu können, ist der Einsatz realer Bauteile erforderlich. Ein sehr häufig verwendetes Element ist das so genannte *constant phase element* (CPE) [38]:

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (i\omega)^{-\alpha}, \quad (-1 \leq \alpha \leq 1). \quad 2.37$$

Ist der Exponent  $\alpha = 1$ , liegt ein idealer Kondensator vor, bei  $\alpha = 0$  handelt es sich um einen idealen Widerstand und bei  $\alpha = -1$  um eine ideale Spule.  $Y_0$  ist eine Konstante, die abhängig von  $\alpha$  eine Kapazität, den Kehrwert eines OHMSchen Widerstandes oder auch den Kehrwert einer Induktivität repräsentiert, im Allgemeinen aber eine Mischform darstellt. Die zugehörige Einheit ist entsprechend gebrochen rational:  $[Y_0^{-1}] = \Omega \cdot s^{-\alpha}$ .

Um die gemessene frequenzabhängige Impedanz eines Messobjektes, bei Annahme eines bestimmten Ersatzschaltbildes, in einzelne Komponenten zerlegen zu können, müssen folgende Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden:

Allgemein gelten bei einer Reihenschaltung mit  $n$  Komponenten

$$I_{\text{ges}} = I_1 = I_2 = \dots = I_n \quad 2.38$$

und nach der KIRCHOFFSCHEN-Maschenregel mit  $n$  Teilspannungen eines Umlaufs bzw. einer Masche

$$U_{\text{ges}} = \sum_n U_n. \quad 2.39$$

Analog gelten für eine Parallelschaltung

$$U_{\text{ges}} = U_1 = U_2 = \dots = U_n \quad 2.40$$

und nach der KIRCHOFFSCHEN-Knotenregel

## 2 Diffusion und zugehörige Untersuchungsmethoden

$$I_{\text{ges}} = \sum_n I_n, \quad 2.41$$

wobei  $I_n$  den Strom durch den  $n$ -ten Knoten beschreibt. Nach den Gleichungen 2.27 und 2.38 bis 2.41 addieren sich bei einer Reihenschaltung die Impedanzen  $Z_k$ , wobei  $Z_k$  die Impedanz des  $k$ -ten Bauteils ist, und bei einer Parallelschaltung ihre Kehrwerte zur Gesamtimpedanz:

$$Z_{\text{Reihe}} = \sum_k Z_k \quad 2.42$$

$$Z_{\text{Parallel}}^{-1} = \sum_k Z_k^{-1}. \quad 2.43$$

## 3 Charakterisierungsmethoden und Kugelmahlen

Nach Herstellung einer Modellsubstanz, vor NMR- bzw. impedanzspektroskopischen Untersuchungen zur Diffusion, sollte erst deren Reinheit überprüft werden. Dieses erfolgte im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie. Weiterhin soll in diesem Kapitel kurz das Kugelmahlen vorgestellt werden. Mit dieser Technik kann die Größe von Kristallen bis in den Nanometerbereich reduziert werden. Die mittlere Kristallitgröße kann ebenfalls mit der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie abgeschätzt werden. Die äußere Erscheinung von Partikeln sowie deren Elementzusammensetzung kann durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) in Kombination mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) untersucht werden. Beide Methoden werden im Folgenden ebenfalls kurz vorgestellt.

### 3.1 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Die Röntgen-Pulver-Diffraktometrie oder auch kurz Röntgenbeugung (XRD, engl. *X-ray diffraction*) ist eine weit verbreitete und sehr häufig angewendete Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur und zur Überprüfung der Reinheit von Festkörpern. Des Weiteren können mit ihr bei kristallinen Materialien die mittlere Kristallitgröße und ggf. Verspannungen im Kristallgitter des Probenmaterials abgeschätzt werden.

Grundlage dieser Methode ist die Wechselwirkung monochromatischer Röntgenstrahlung mit den Elektronen des zu untersuchenden Festkörpers und die daraus resultierende elastische Streuung. Weiterhin muss an den regelmäßig angeordneten Streuzentren des Kristallgitters Beugung auftreten. Voraussetzung hierfür ist, dass die Wellenlänge der Strahlung kleiner bzw. gleich dem doppelten Abstand zweier aufeinander folgender Gitternetzebenen ist. Beugung hat zur Folge, dass der Einfallswinkel<sup>8</sup> der Strahlung dem Ausfalls- bzw. Reflexionswinkel<sup>8</sup> entspricht. Die Interferenz zwischen den gebeugten Strahlen kann konstruktiv oder destruktiv sein. Dieses ist abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$ , dem Einfallswinkel der Strahlung  $\theta$ <sup>8</sup> sowie dem Abstand der parallelen Gitternetzebenen des Kristallgitters  $a_G$ . Konstruktive Interferenz zweier gebeugter Wellen tritt auf, wenn ihr Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht und daher ihre Phasenbeziehung durch die Beugung unverändert bleibt. Der Wegunterschied der Strahlen beträgt in diesem Fall  $2a_G \cdot \sin\theta$ . Die zugehörige Bedingung nach BRAGG [12, 39] lautet

---

<sup>8</sup> Der Winkel  $\theta$  ist eingeschlossen von einfallenden bzw. reflektierten Strahlen und der Gitternetzebene.

$$n_B \cdot \lambda = 2a_G \cdot \sin\theta, \quad 3.1$$

mit  $\lambda \leq 2a_G$ . Für die Ordnung der Beugung, welche ganzzahlig ist, steht  $n_B$ . Tatsächlich werden nur  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  der einfallenden Strahlen an einer Gitternetzebene reflektiert [12]. Dies hat zur Folge, dass bei einem perfekten Kristall  $10^3$  bis  $10^5$  Gitternetzebenen an der Beugung beteiligt sein können.

Durch ein gemessenes winkelabhängiges Diffraktogramm mit den relativen Intensitäten und den zugehörigen Winkeln der detektierten Reflexe, auch BRAGG-Positionen genannt, können die Kristallstruktur und die Gitterparameter der kristallinen Phase bestimmt werden. Diese Analyse kann sinnvoll jedoch nur an phasenreinen Substanzen durchgeführt werden. Da diese Form der Charakterisierung in dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde und ihre Beschreibung den Rahmen dieses Abschnitts deutlich überschreiten würde, soll auf sie an dieser Stelle verzichtet werden und auf Lehrbücher verwiesen werden, siehe z. B. die Referenzen [12, 17, 39, 40]. Gleichzeitig wird im Umkehrschluss deutlich, dass zu jeder Phase ein charakteristisches Diffraktogramm gehört. Hierdurch kann die Bestimmung der vorliegenden Phase über einen Vergleich erfolgen. Kann das gemessene Diffraktogramm mit dem einer Referenzsubstanz aus einer Datenbank bzw. mit einer Summe von mehreren wiedergegeben werden, so kann davon ausgegangen werden, dass die untersuchte Substanz aus der Phase bzw. aus den Phasen besteht. Weiterführend können sogar bei einem Mehrphasensystem die prozentualen Anteile der einzelnen Phasen bestimmt werden. Hierzu müssen im Vorfeld Messungen mit bekannten Anteilen der Phasen durchgeführt werden.

Ein Gesamtdiffraktogramm  $h(\theta)$  setzt sich aus probenabhängigen Anteilen  $f(\theta)$  und apparativ bedingten Anteilen  $g(\theta)$  zusammen. Mathematisch wird diese Verknüpfung über eine Faltung der winkelabhängigen Anteile

$$h(\theta) = f(\theta) \otimes g(\theta) \quad 3.2$$

ausgedrückt. Genügen die einzelnen Reflexe des Diffraktogrammes jeweils einem LORENTZ-Profil, gilt jeweils für deren Halbwertsbreite:

$$\beta_{h(\theta)} = \beta_{f(\theta)} + \beta_{g(\theta)}. \quad 3.3$$

Durch diesen Ausdruck wird deutlich, dass ein Teil der Halbwertsbreite jedes einzelnen Gesamtreflexes  $\beta_{h(\theta)}$  durch gerätebedingte, nicht ideale Grundvoraussetzungen, wie eine nicht-ideal-punktförmige und nicht-ideal-monochromatische Röntgenquelle sowie Strahldivergenz, hervorgerufen wird ( $\beta_{g(\theta)}$ ). Die Halbwertsbreiten der Reflexe eines idealen Einkristalls würden den gerätebedingten Halbwertsbreiten entsprechen. Materialbedingt sind zwei Effekte zu nennen, die zu einer Verbreiterung der Reflexe, ausgehend von denen eines idealen Einkristalls, führen ( $\beta_{f(\theta)}$ ). Ein Beitrag ist begründet in der Korngröße. Bei kleineren Kristalliten können *per se* weniger Gitternetzebenen zur konstruktiven Interferenz beitragen. Der Einfluss der mittleren Kristallitgröße  $\langle d \rangle$  kann mit der SCHERRER-Formel

$$\beta_{\text{XRD}} = \frac{K \cdot \lambda_{\text{XRD}}}{\langle d \rangle \cdot \cos\theta} \quad 3.4$$

beschrieben werden [41-43]. Hierbei ist  $\beta_{\text{XRD}}$  der Anteil der Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes, welcher auf der Teilchengröße basiert.  $K$  ist eine partikelformabhängige Konstante ( $K \approx 0,89$  bei sphärischen Teilchen) und  $\lambda_{\text{XRD}}$  die mittlere Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung. Weiterhin führen Verspannungen des Materials  $\eta_s$ , welche ihrerseits eine Verteilung der Netzebenenabstände zur Folge haben, zu einem Beitrag zur Reflexbreite [41-44]. Der entsprechende Anteil der Halbwertsbreite ist über Gleichung 3.5 gegeben.

$$\beta_{\text{strain}} = 4 \cdot \eta_s \cdot \tan\theta \quad 3.5$$

Soll die mittlere Kristallitgröße mit den materialbedingten Halbwertsbreiten der Reflexe bestimmt werden, so wird über die Abschätzung nach SCHERRER ein zu kleiner Wert berechnet, wenn Verspannungen im Kristall vorhanden sind. Wie oben beschrieben, führen sowohl kleine Partikel als auch Verspannungen zu einer Verbreiterung der Röntgenreflexe. Allerdings können beide Anteile einfach nach WILLIAMSON und HALL [42, 44] voneinander getrennt werden und somit die mittlere Korngröße abgeschätzt werden. Durch Addition von Gleichung 3.4 und 3.5 wird

$$\beta_{f(\theta)} = \frac{K \cdot \lambda_{\text{XRD}}}{\langle d \rangle \cdot \cos\theta} + 4 \cdot \eta_s \cdot \tan\theta \quad 3.6$$

erhalten. Mit  $\tan\theta = \sin\theta / \cos\theta$  ergibt sich:

$$\beta_{f(\theta)} \cdot \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda_{\text{XRD}}}{\langle d \rangle} + 4 \cdot \eta_s \cdot \sin\theta. \quad 3.7$$

Werden nach Gleichung 3.7, unter Berücksichtigung von Gleichung 3.3, für ausgewählte Reflexe eines Diffraktogrammes  $\beta_{f(\theta)} \cdot \cos\theta$  gegen  $\sin\theta$  aufgetragen und die zugehörige Ausgleichsgerade bestimmt, so entspricht der Ordinatenabschnitt  $\frac{K \cdot \lambda_{\text{XRD}}}{\langle d \rangle}$ . Aus diesem kann die mittlere Kristallitgröße leicht berechnet werden, sofern die zugehörige partikelformabhängige Konstante bekannt ist. Die Verspannungen haben ausschließlich Einfluss auf die Steigung der Geraden und beeinflussen den Ordinatenabschnitt nicht.

## 3.2 REM und EDXS

Zur optischen Untersuchung von Festkörpern auf der Submikrometerskala wird häufig ein Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. *scanning electron microscope*, SEM) verwendet, siehe z. B. die Referenz [17]. Es können Informationen über die äußere Form der Partikel, der Oberflächenbeschaffenheit sowie der Partikelgröße erhalten werden. Der maximale sinnvolle Vergrößerungsfaktor beträgt  $10^6 : 1$ . Eine Auflösung ist, begründet durch die verwendeten Linsen, nur bis in den Nanometerbereich möglich.

Bei dieser Methode wird der zu untersuchende Bereich im Hochvakuum, typischerweise  $\leq 1,3 \cdot 10^{-7}$  bar, mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Die erforderliche hohe Feldstärke wird z. B. durch eine so genannte kalte Feldemission über eine sehr feine Wolframspitze, an der eine hohe elektrische Spannung angelegt wird, erzeugt. Wechselwirkungen des Strahls mit der Probenoberfläche ermöglichen eine vergrößerte Abbildung dieser. Hierzu wird hauptsächlich die Quantität der emittierten Sekundärelektronen orts aufgelöst detektiert. Die Sekundärelektronen wurden zuvor in oberflächennahen Bereichen der Probe von wenigen Nanometern durch den Primärstrahl induziert.

Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDXS, engl. *energy dispersive X-ray spectrometry*) dient der Bestimmung der relativen Verhältnisse der Elemente in oberflächennahen Schichten. Bei dieser Technik zur Analyse kleinster Probenmengen wird ausgenutzt, dass jedes Element nach Anregung ein charakteristisches Röntgenspektrum emittiert. Nachdem ein Elektron aus einer kernnahen Position durch einen Elektronenstrahl herausgeschlagen wurde, besetzt sehr schnell ein energiereicheres Elektron aus einer höheren Schale desselben Atoms die entstandene Lücke. Bei diesem Übergang wird ein genau definierter Energiewert in Form von Röntgenstrahlung frei, die charakteristische Röntgenstrahlung. Eine Erfassung der Elemente ist ab der Ordnungszahl  $Z=4$  und somit nicht für Lithium möglich. Weiterhin ist eine quantitative Bestimmung von leichten Kernen ( $Z < 11$ ) mit größeren Fehlern behaftet.

## 3.3 Kugelmahlen

Beim Kugelmahlen kann je nach Aufgabenstellung die durchschnittliche Kristallitgröße des Mahlguts reduziert und/oder unterschiedliche Komponenten miteinander homogen vermischt werden [45, 46].

In der Regel erfolgt durch das Kugelmahlen auch eine Erhöhung des Grenzflächenvolumens. Der Bereich des partikeloberflächennahen Volumens weist im Vergleich zum inneren Teil des jeweiligen Kristalls eine verringerte Dichte sowie strukturelle Unordnung auf [45, 47-51]. Ausgehend von einem kristallinen Festkörper mit Kristalliten im  $\mu\text{m}$ -Maßstab (oder größer) nimmt die Größe der Partikel während des Mahles ab und der Volumenanteil der geordneten Bereiche der Kristalle wird vergleichsweise immer geringer, wenn die Dicke des Grenzflächenvolumens konstant bleibt. Konkret befinden sich unter der Annahme, dass die Grenzflächenschichtdicke konstant 1 nm ist und die Teilchen kugelförmig sind, bei einem Partikeldurchmesser von z. B. 20 nm ca. 27 % der Atome im Grenzflächenvolumen [51]. Hat der Partikel hingegen einen Durchmesser von 100 nm, sind nur ca. 5,9 % der Atome im Grenzflächenvolumen [51]. Durch Kugelmahlen wird in kristallinen Materialien die ionische Leitfähigkeit häufig deutlich erhöht, teilweise um mehrere Größenordnungen; siehe z. B.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  [48],  $\text{LiNbO}_3$  [47, 49, 50, 52],  $\text{LiTaO}_3$  [53],  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  [52, 54]

und  $\text{LiBO}_2$  [52, 54]. Diese Erhöhung ist u. a. begründet im vergleichsweise stärker ansteigenden Grenzflächenvolumen. Im Gegensatz dazu wird in Gläsern ein gegenteiliger Effekt beobachtet; siehe die Referenzen [52, 54] für die Beispiele  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiBO}_2$ . Bei Studien zur Ionen-Dynamik können sich somit durch die Zerkleinerung der Partikel ggf. die Verhältnisse zweier Diffusionsanteile verändern [53, 55].

Nanokristalline Stoffe können über verschiedene Methoden hergestellt werden, die grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden können. Zum einen können größere Strukturen zerkleinert werden (Top-Down-Ansatz) und zum anderen können Nanopartikel aus Atomen oder Molekülen aufgebaut werden (Bottom-Up-Ansatz). Der Vorteil vom Kugelmahlen (Top-Down), im Vergleich mit anderen Präparationsmethoden für nanokristalline Materialien ist, dass die Handhabung unkompliziert ist, die Anwendung kostengünstig ist, sehr viele unterschiedliche Materialien zugänglich sind und große Mengen produziert werden können [45, 51]. Hervorzuheben ist, dass mit z. B. der Sol-Gel-Methode (Bottom-Up) die erhaltenen Grenzflächenvolumina, die die Diffusionseigenschaften signifikant beeinflussen, deutlich schwächer ausgeprägt sind als bei kugelmahlenen Nanokristalliten [47, 48]. Grundsätzlich muss aber für jeden Fall neu abgewogen werden, welche Methode für die Herstellung von Nanokristallen für die aktuelle Fragestellung am besten geeignet ist.

Im Speziellen soll im Folgenden auf eine sogenannte Schüttelmühle eingegangen werden, da diese Art der Kugelmühle in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurde. Das Gerät ist einfach in der Handhabung und für kleine Pulvermengen um ein Gramm gut geeignet. Das zu zerkleinernde oder zu vermischende Material wird hierzu in einem Mahlbecher mit einer Mahlkugel in das Gerät eingebracht. Letzteres führt Vorwärts-Rückwärts-Bewegungen in Kombination mit Seitwärtsbewegungen so aus, dass diese einer „8“ gleichen. Pro Minute werden ca. 1200 Umdrehungen durchgeführt. Bei jeder dieser Schüttelbewegungen prallt der Mahlkörper, die Mahlkugel, gegen ein Ende des Bechers. Das Mahlgut, welches sich in diesem Moment zwischen Becher und Kugel befindet, wird zerstoßen. Für weitere Details zum Kugelmahlen sei auf Referenz [46] verwiesen.

## 4 Lithiumtitandioxid Nanodrähte

Dieses Kapitel befasst sich mit der Präparation sowie der Charakterisierung lithiiertes Titandioxid-Proben nanokristalliner Drähte mit Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2$ -B. Der Schwerpunkt liegt in der Untersuchung der Li-Ionendynamik, welche in diesem Material aus zwei Gründen räumlich eingeschränkt ist. Zum einen lässt die Kristallstruktur des Wirtsgitters, wie im Folgenden detailliert diskutiert wird, keine isotrope Lithium-Diffusion zu und zum anderen ist die räumliche Ausdehnung der Nanodrähte *per se* stark begrenzt.

Reines Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2$ -B ist ein farbloser Festkörper und gilt als schlechter elektrischer Leiter [56] bzw. Isolator [57]. Durch die Interkalation mit Lithium werden zusätzliche Elektronen in das Gesamtsystem eingebracht. Während dieser Reaktion wird eine Farbänderung der Kristalle nach blau bzw. schwarz beobachtet und der Festkörper wird sowohl zum Ionen- als auch Elektronenleiter [56, 57]. Demzufolge ist diese Verbindung nicht nur ein Modellsystem für die Studie von räumlich eingeschränkter Ionenleitung, sondern auch von Gemischtleitern.

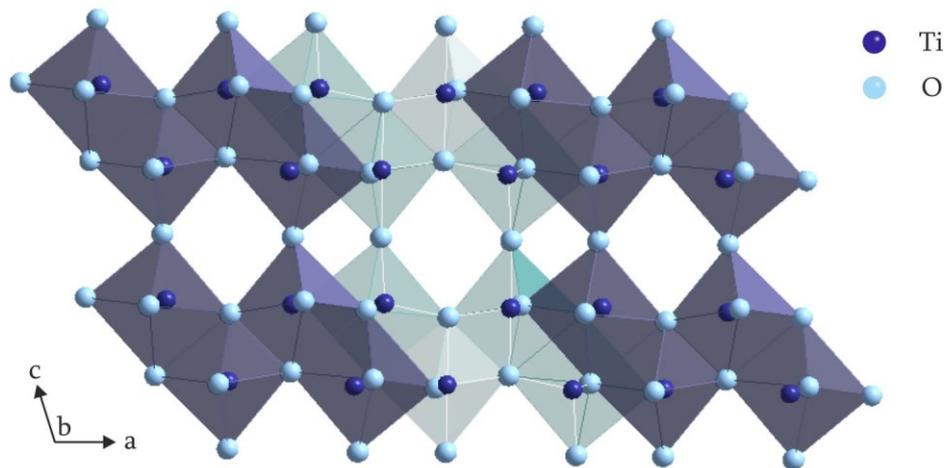
Die Herausforderung bei Leitfähigkeitsuntersuchungen an Gemischtleitern besteht darin, die ionischen und elektronischen Anteile sicher voneinander zu trennen. Die Bestimmung eines Beitrages separat kann durch Polarisationsmessungen mit ionisch bzw. elektronisch blockierenden Elektroden nach WAGNER [58] und HEBB [59] erfolgen. Bei dieser Methode fließt ein Gleichstrom durch eine Messzelle, welche z. B. aus dem Gemischtleiter in der Mitte und zwei planparallelen ionisch blockierenden Elektroden, die jeweils eine Seite der Probe komplett abdecken, besteht. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes, bei dem der Ionenstrom gleich Null ist, kann die elektronische Leitfähigkeit mit der gemessenen Spannung berechnet werden. Zur Bestimmung des ionischen Beitrages wird im Nachgang die Gesamtleitfähigkeit um die elektronische Leitfähigkeit verringert. Allerdings ist diese Methode, durch lange Wartezeiten für die Einstellung des Gleichgewichtszustandes, mit erhöhtem Zeitaufwand verbunden. Wird hingegen neben einer flächigen Elektrode eine Punktelektrode verwendet, kann der erforderliche Zeitaufwand signifikant reduziert werden [60]. Neben Fehlerquellen in der Durchführung sind diese Polarisationsmessungen für luftempfindliche Proben, wie den hier untersuchten  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Pulvern, nicht oder nur mit großem präparativen Aufwand geeignet. Deshalb soll in dieser Arbeit an diesem Modellsystem gezeigt werden, wie bei Gemischtleitern mit der NMR-Spektroskopie auch an luftempfindlichen Proben der reine ionische Transport studiert werden kann, ohne dass Leitungselektronen einen störenden Einfluss haben.

Zusätzlich zum Studium der räumlich eingeschränkten Ionendynamik wird im Rahmen der NMR-spektroskopischen Studien der Einfluss des Lithium-Interkalationsgrades auf die Ionendiffusion in diesem Modellsystem untersucht. Es ist bereits von verschiedenen Verbindungen bekannt, dass der Interkalationsgrad Auswirkungen sowohl auf die Besetzung der möglichen Lithium-Positionen als auch auf die

genutzten Diffusionspfade und die Diffusionsgeschwindigkeiten haben kann, vgl. z. B. mit den Referenzen [61, 62]. Entsprechend einer reinen [63] und einer kombinierten theoretischen Arbeit [64] gibt es auch für interkaliertes Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  Unterschiede in den Li-Besetzungen der Positionen in der Kristallstruktur. In der Titandioxid-Modifikation Rutil z. B. kann sogar eine Strukturumwandlung stattfinden, für mehr Details siehe Kapitel 5.

## 4.1 Beschreibung des Systems

Das Wirtsgitter<sup>9</sup> der untersuchten Proben der Nanodrähte besteht aus Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$ <sup>10</sup>. Diese Modifikation hat ein monoklines Kristallsystem und gehört zur Raumgruppe  $C2/m$ . Die Kristallstruktur ist aus ecken- und kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, siehe Abb. 4.1.1. Die Raumgruppe, Gitterparameter und Atompositionen wurden aus [64] entnommen.<sup>11</sup> Für  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  sind folgende Parameter für eine Elementarzelle angegeben:  $a = 12,451(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8168(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,456(3) \text{ \AA}$  und  $\beta_G = 107,78(3)^\circ$ . In diesem Volumen sind mit der Formeleinheit  $Z_{\text{FE}} = 8$  die Anzahl der Atome von acht Summenformeln.



**Abb. 4.1.1:** Darstellung der Kristallstruktur von Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  nach [64]. Das Gitter besteht aus ecken- und kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern. Zur Verdeutlichung sind die Oktaeder, welche ihre Zentren jeweils an ungefähr denselben Positionen entlang der  $b$ -Achse haben, in derselben Farbe dargestellt. Die  $b$ -Achse ist senkrecht zur Abbildungsebene und weist nach hinten.

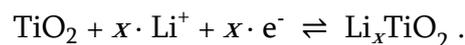
<sup>9</sup> „Wirtsgitter“ oder auch kurz „Gitter“ bezeichnen in der gesamten Arbeit den im Betrachtungszeitraum der Lithium-Dynamik quasi unbeweglichen Teil der Kristallstruktur und sind nicht gleichzusetzen mit dem Kristallgitter.

<sup>10</sup> Für den Ausdruck „Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$ “ wird im Rahmen dieser Arbeit teilweise die Kurzform „ $\text{TiO}_2\text{-B}$ “ verwendet, sodass hier beide Begriffe als synonym anzusehen sind.

<sup>11</sup> Die schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2\text{-B}$  erfolgte unter der Annahme, dass dieselben Parameter gelten wie für das Gitter von  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  mit Wirtsgitter derselben Modifikation.

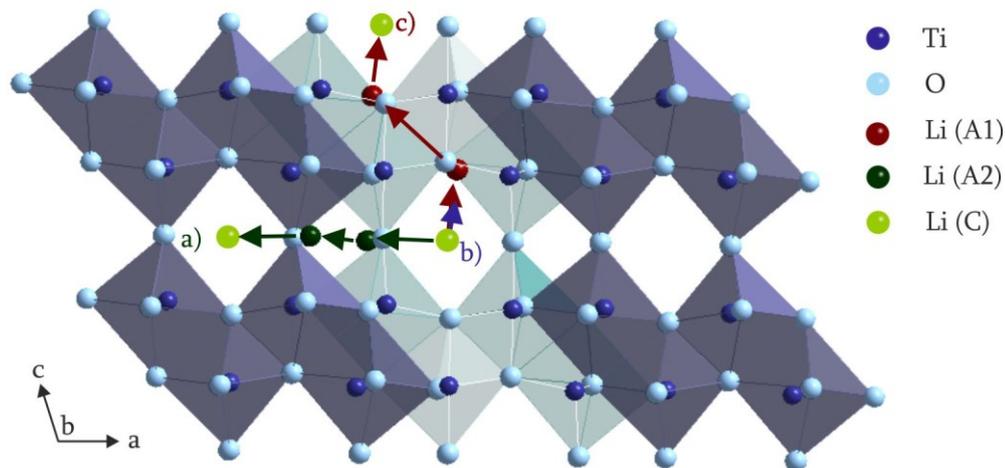
Der atomare Aufbau des Gitters kann wie folgt beschrieben werden: Eckenverknüpfte  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder bilden gradlinige Ketten entlang der  $b$ -Achse. Jeweils vier dieser Ketten formen über Kantenverknüpfungen ein Band. In der  $ac$ -Ebene ähnelt der Querschnitt durch die Polyederzentren dieses Zusammenschlusses dem Buchstaben „S“. Eine Verbindung mehrerer dieser Einheiten zu einer Schicht in der  $ab$ -Ebene erfolgt über Kantenverknüpfungen jeder dieser Einheiten mit zwei benachbarten Bändern. Hierbei findet eine Art Verzahnung durch alternierende Verschiebung der Baueinheiten entlang der  $b$ -Achse statt; diese Positionsunterschiede entlang der  $b$ -Achse sind anhand unterschiedlicher Polyederfarben der Bänder in Abb. 4.1.1 angedeutet. Die dreidimensionale Struktur wird durch Eckenverknüpfungen angrenzender Oktaeder paralleler Schichten der  $ab$ -Ebene erreicht.

Die Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2$ -B hat neben den Titan- und Sauerstoffpositionen weitere Positionen, welche unbesetzt sind. Diese bieten die Möglichkeit, kleine Teilchen, wie zum Beispiel Lithium, aufzunehmen. Titandioxid bildet bei der Aufnahme von Lithium allgemein die Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ . Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Experimentelle Studien haben gezeigt, dass der maximale Lithium-Interkalationsgrad  $x$  von Pulvern aus  $\text{TiO}_2$ -B Nanodrähten bei  $x = 0,91$  liegt [56, 65]. Infolge der Lithium-Aufnahme tritt eine schwache, anisotrope Veränderung des Gitters auf [56, 64]. Durch Experimente der Neutronendiffraktometrie an  $\text{TiO}_2$ -B-Proben mit den Summenformeln  $\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$  wurde eine maximale Änderung eines Gitterparameters zwischen zwei untersuchten Interkalationsgraden entlang einer Raumrichtung von 3,4 % bestimmt [64]. Konkret war das eine Kontraktion von  $\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_2$  zu  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ . Außerdem stieg das Volumen von  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  nach  $\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$  um 5 %. Des Weiteren wurde mit Röntgen-Pulver-Diffraktometrie-Untersuchungen festgestellt, dass die Interkalation reversibel ist und keine Phasenumwandlung stattfindet [56].

Die Reaktionsgleichung der Interkalation zeigt, dass an ein Einbringen von Li-Ionen in das Wirtsgitter eine Aufnahme einer gleich großen Elektronenanzahl für die Elektroneutralität des Gesamtsystems gekoppelt ist. Formal reduziert jedes dieser neu eingebrachten Elektronen ein Titanion von der Oxidationsstufe +4 nach +3. In Referenz [57] wird die Entstehung von  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen und somit die Bildung eines  $n$ -Halbleiters beschrieben. Im Gegensatz dazu deuten die Ergebnisse einer theoretischen Studie von ARROUVEL *et al.*, deren Grundlage Dichtefunktionalrechnungen sind, darauf hin, dass die neu eingebrachten Elektronen in der Kristallstruktur delokalisiert vorliegen [66].



**Abb. 4.1.2:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2$ -B ergänzt um drei mögliche Li-Positionen und drei Li-Diffusionspfade, nach [64]. Die C-Plätze (grün) befinden sich in den Kanälen entlang der *b*-Achse des Kristallgitters. Die Positionen A1 (rot) und A2 (schwarz) sind in Fenstern zwischen den Kanälen entlang der *c*- bzw. *a*-Achse. In dieser Darstellung sind der Übersichtlichkeit halber nicht alle Lithium-Plätze markiert und es wurde vernachlässigt, dass sich das Gitter während der Interkalation leicht verzerrt. Weiterhin ist zu bemerken, dass bei keinem Interkalationsgrad alle drei Positionen gleichzeitig besetzt sind [64]. Die *b*-Achse ist senkrecht zur Abbildungsebene und weist nach hinten.

Li-Ionen können drei verschiedene Positionen in der Kristallstruktur von  $\text{TiO}_2$ -B einnehmen [63, 64, 66], siehe hierzu Abb. 4.1.2: Innerhalb der eindimensionalen Kanäle entlang der *b*-Achse sind die C-Plätze, WYCKOFF-Position  $4g$  (grüne Kugeln – Atompositionen und Benennungen wurden aus Referenz [64] entnommen). Diese Position ist zweifach von Sauerstoffionen koordiniert. Einen schwächeren Einfluss auf diese Position haben je vier weitere Sauerstoffionen. Die anderen beiden Positionen, A1 (rote Kugeln) und A2 (schwarze Kugeln), welche jeweils fünffach von Sauerstoffionen koordiniert sind, befinden sich inmitten von Sauerstoffionen aufgespannter Fenster entlang der *c*- bzw. *a*-Achse zwischen zwei Kanälen. Beides sind WYCKOFF-Positionen  $4i$ .

Die Lithium-Besetzung der verschiedenen Positionen in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad wurde mit Experimenten der Neutronendiffraktometrie und Berechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, von ARMSTRONG *et al.* analysiert [64]: Bis zu einem Interkalationsgrad von  $x = 0,25$  sind die C-Plätze (grün) in den Kanälen entlang der *b*-Achse energetisch am günstigsten und werden daher ausschließlich besetzt. Sind nur wenige Li-Ionen in der Kristallstruktur, ist der Einfluss von Li-Li-Wechselwirkungen eher gering und kann vernachlässigt werden. In diesem Bereich des Interkalationsgrades existiert eine Mischung aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_2$ . Mit steigendem Lithium-Gehalt ( $0,25 < x < 0,5$ ) treten Wechselwirkungen zwischen Li-Ionen immer häufiger auf und es liegt ein anderes Zweiphasensystem vor. Während die Besetzung der C-Plätze abnimmt, werden die Plätze innerhalb der Fenster entlang der *c*-Achse (A1, rot) zunehmend populiert. Dies führt zu einer

Mischung aus  $\text{Li}_{0,25}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ . Bei  $x = 0,5$  sind die Li-Ionen ausschließlich auf den A1-Plätzen. Wird weiteres Lithium eingebracht, werden zusätzlich die Plätze in den Fenstern entlang der  $a$ -Achse (A2, schwarz) besetzt. In diesem Interkalationsbereich existiert ebenfalls ein Zweiphasensystem.

Bereits einige Jahre zuvor wurde von ARMSTRONG *et al.* anhand von Lade- und Entladekurven die übertragende elektrische Ladung untersucht [56]. Hierzu wurde die Änderung des Ladezustandes mit der Spannungsänderung in Abhängigkeit von der Spannung analysiert. In dieser Studie wurde festgestellt, dass es Zweiphasengebiete gibt. Es wurde damals bereits vermutet, dass unterschiedliche Positionen, abhängig vom Interkalationsgrad, durch Lithium besetzt werden. Diese Erkenntnis ist im Einklang mit einer ihrer nachfolgenden Studien [64].

Eine andere Besetzung der Lithium-Positionen in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad haben PANDUWINATA und GALE in einer theoretischen Studie abgeleitet [63]. Bei dieser wurde davon ausgegangen, dass eine maximale Sauerstoff-Koordination von Lithium bevorzugt wird und dass eine möglichst geringe Abstoßung zwischen Lithium bzw. Lithium und Titan angestrebt wird. Für einen geringen Lithium-Interkalationsgrad ( $\text{Li}_{1/48}\text{TiO}_2$ ) wurde berechnet, dass sich die bevorzugten Lithium-Plätze in den Sauerstofffenstern entlang der  $a$ -Achse (Position A2) befinden. Die Besetzung dieser Position führt zu einer Reduktion der Gittersymmetrie von monoklin nach triklin. Mit der Einlagerung geht eine Volumenvergrößerung um 0,36 % einher. Bei weiterer Erhöhung des Lithium-Gehalts werden zusätzlich Plätze der C-Position besetzt. Die Volumenvergrößerung bei Besetzung dieser Position im Vergleich zum Li-freien Gitter beträgt bei  $x = 1/48$  0,13 %. Bei dem maximalen untersuchten Interkalationsgrad von  $x = 0,5$  sind beide Positionen A2 und C gleich stark populiert. Am wenigsten bevorzugt ist die Position A1 mit einer maximalen Volumenausdehnung im Vergleich zum Li-freien Gitter von 0,33 % bei  $x = 1/48$ .

Nach Interkalation weniger Teilchen in ein Wirtsgitter bewegen sich diese unkorreliert und isotrop, sofern es die Lage der potenziellen Plätze zulässt und die Aktivierungsenergien der Sprünge zu den nächsten freien Plätzen gleich groß sind. In den Referenzen [63, 66] werden, nach Berechnungen der Energie während der Li-Diffusion, drei Hauptwege für die Lithium-Diffusion in interkaliertem Titandioxid der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  beschrieben, siehe Abb. 4.1.2. Sprünge entlang der  $b$ -Achse sind bevorzugt, während bei einer Diffusion entlang der  $a$ -Achse mit Abstand die höchsten Energiebarrieren überwunden werden müssen. Folglich gilt hier für die Li-Diffusionskoeffizienten bezüglich der Bewegung entlang der Raumrichtungen der Kristallstruktur qualitativ:  $D_b > D_c \gg D_a$ . Demzufolge ist der Bewegungsprozess der eingebrachten Li-Ionen hauptsächlich zwei-dimensional [67] und somit anisotrop [66].

$\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanodrähte werden als potenzielles und vielversprechendes Anodenmaterial in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien betrachtet [56, 68]. Grund hierfür ist u. a., dass das Material nicht nur eine geringe Toxizität und eine

intrinsische Sicherheit hat, sondern auch kostengünstig ist [68]. Außerdem ist die Dichte von Titandioxid in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  geringer als die von Rutil, Anatas oder Brookit [56, 68]. Sie ist ungefähr um den Faktor zwei geringer als die vom Graphit [64]. Dieses wirkt sich positiv auf die theoretische spezifische Energiedichte aus. Im Vergleich zu nanokristallinem Defektspinell  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ,  $175 \text{ mAhg}^{-1}$  [56] bzw.  $160 \text{ mAhg}^{-1}$  [68, 69]) ist in den Nanodrähten die Kapazität zur Aufnahme von Lithium deutlich höher und beträgt ca.  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  [67] bzw. ca.  $305 \text{ mAhg}^{-1}$  [56, 68]. Begründet durch das Redoxpaar  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  liegt die Spannung gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  bei  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  ca.  $1,6 \text{ V}$  [56, 64]. Die Interkalation bzw. Deinterkalation erfolgt, ähnlich wie bei den Titanaten Rutil, Anatas und Spinell, hauptsächlich zwischen  $1,5 \text{ V}$  und  $1,6 \text{ V}$  [65, 68-70].

Der Durchmesser eines  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Drahtes liegt in der Regel zwischen  $20 \text{ nm}$  und  $40 \text{ nm}$  und die Länge beträgt einige  $\mu\text{m}$  [57]. In Referenz [67] wird beschrieben, dass die typische Länge sogar zwischen  $0,1 \text{ mm}$  und  $1 \text{ mm}$  liegt. Die Längsachse eines jeden  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Drahtes und die  $a$ -Achse der Kristallstruktur verlaufen parallel. Unter Berücksichtigung der Anisotropie der Li-Ionenbeweglichkeit wird deutlich, dass eine Interkalation bzw. nachfolgend ein Ausbau von Li-Ionen im rechten Winkel zur Längsachse eines Drahtes verhältnismäßig einfach und schnell ist, vgl. mit Referenz [67]. Der vergleichsweise kurze Diffusionspfad der Ionen in der  $bc$ -Ebene wirkt sich ebenfalls positiv auf die Schnelligkeit der Interkalation aus [56].

Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Materials haben nicht nur die chemische Zusammensetzung, der atomare Aufbau und die Partikelgröße, sondern auch die äußere Form der Kristallite. So weisen zum Beispiel Nanodrähte, im Gegensatz zu Nanopartikeln, bei ähnlichen Durchmessern, eine höhere Reversibilität der Interkalation auf, beide in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  [56, 68]. Die unterschiedliche Zyklenstabilität ist auf die Ausdehnung bzw. Kontraktion der Partikel während des Einlagerns bzw. des Ausbaus von Lithium zurückzuführen. Nanomaterialien, deren Partikel keine Drähte oder Röhren sind, verlieren hierbei leicht die Kontaktierung.

Der maximale Kapazitätsverlust bei  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Nanodrähten während des ersten Ladezyklusses liegt bei lediglich  $3 \%$  [68]. Bei allen weiteren Zyklen beläuft sich die Reversibilität der Interkalation auf jeweils  $> 99,9 \%$  [67]. Ein sehr ähnliches Ergebnis ist in [56] gezeigt: Innerhalb der ersten 19 Zyklen beläuft sich der Kapazitätsverlust je Zyklus auf  $< 0,1 \%$  und zwischen 20 und 100 Zyklen jeweils auf  $< 0,06 \%$ .

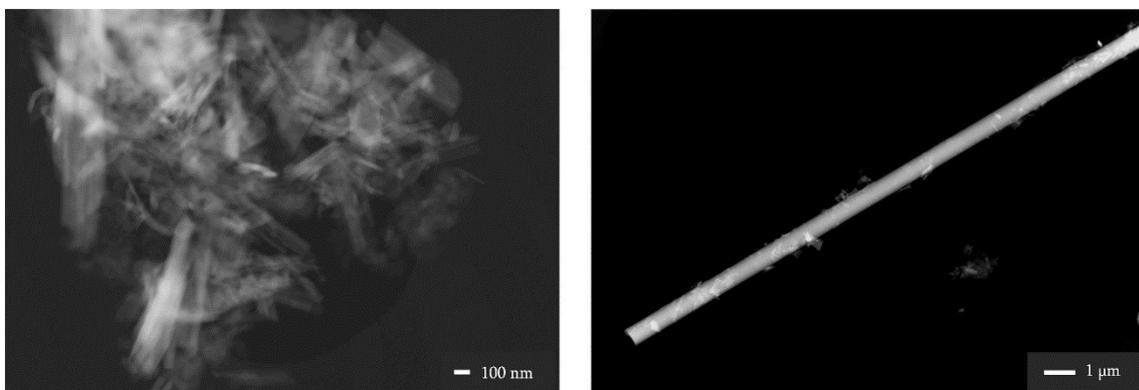
## 4.2 Präparation und Charakterisierung

Das in diesem Kapitel untersuchte Probenmaterial wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. P. BRUCE (St. Andrews, Schottland) hergestellt. Es besteht aus lithiierten Titandioxid-Nanodrähten mit Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  sowie Zusätzen eines Binders und eines Elektronenleiters. Die letzteren beiden Stoffe wurden für die elektrochemische Interkalation beigefügt.

Die Präparation des  $\text{TiO}_2$ -Wirtsgitters erfolgte über das nachfolgend beschriebene, einfache Herstellungsverfahren. In der ersten Stufe wird Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ) und Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) bei 443 K hydrothermal umgesetzt [57, 65]. Anschließend wird ein Ionenaustausch an dem natriumhaltigen Zwischenprodukt durch eine saure Waschung mit Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) durchgeführt. Eine Umwandlung des erhaltenen schichtstrukturierten Hydrogentitanats  $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  in die  $\text{TiO}_2$ -B-Modifikation wird durch Erhitzen auf 673 K erreicht.

Die Interkalation des Wirtsgitters mit Lithium erfolgte in einem nachfolgenden Schritt elektrochemisch. Hierfür wurde das Ausgangsmaterial mit Super-S Kohlenstoff (Elektronenleiter) und PTFE (Polytetrafluorethylen, Binder) im Gewichtsverhältnis 75 : 18 : 7 sorgfältig vermengt und zu drei zylinderförmigen Elektroden gepresst. Als Gegenelektrode wurde elementares Lithiummetall und als Elektrolyt eine 1M Lösung aus Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in Ethylencarbonat / Diethylcarbonat im Verhältnis 1 : 1 verwendet. Durch das Aufprägen eines definierten äußeren Stromes bzw. Anlegen einer Spannung für eine festgelegte Zeit wurden nacheinander drei Proben der Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  mit einem Lithium-Gehalt  $x$  von 0,1, 0,35 bzw. 0,6 hergestellt. Eine anschließende Trennung von Lithiumtitanat und Zusätzen, wie Binder und Elektronenleiter, war nicht möglich.

Zur Bestimmung von Größe und äußerem Erscheinungsbild der Kristalle wurde in der Arbeitsgruppe FELDHOF (Hannover) mit einem Feldemissions-Transmissions-elektronenmikroskop (FE-TEM) des Typs JEOL JEM-2100F, welches mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDXS) kombiniert war, Probenmaterial untersucht. Exemplarisch wurden die Proben mit den Summenformeln  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_2$  analysiert. Hierbei wurden keine deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Proben festgestellt. Ein Teil des Probenmaterials besteht jeweils aus Agglomeraten, deren Durchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegen. Die meisten einzelnen Partikel haben eine Länge von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2,0  $\mu\text{m}$  und einen Durchmesser von 50 nm bis 150 nm. Außerdem gibt es sehr wenige längere Drähte, siehe hierzu Abb. 4.2.1. Die meisten Drähte der untersuchten Proben scheinen zerbrochen zu sein; sie sind



**Abb. 4.2.1:** FE-TEM-Aufnahmen der NMR-spektroskopisch untersuchten Probe mit der angestrebten Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  und Wirtsmaterial in der Modifikation  $\text{TiO}_2$ -B bei verschiedenen Vergrößerungsstufen.

kürzer und breiter, als in der Literatur beschrieben wurde, vgl. mit den Referenzen [57, 67].<sup>12</sup> Eine homogene chemische Struktur des  $\text{TiO}_2$ -B-Probenmaterials wurde mit EDXS bestätigt. Im Detail sind die Verteilungen der Elemente Titan und Sauerstoff nahezu deckungsgleich, während es Bereiche mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen gibt. Letzteres ist begründet in der Verwendung eines TEM-Gitters aus einem Kohlenstofffilm für die Analyse und die Beimengung von Super-S Kohlenstoff und Binder zum Wirtsmaterial zur Präparation der Lithium-haltigen Produkte. Die EDX-Spektren deuten auf nur geringe Verunreinigungen mit Fluor (Binder), Silicium und Chlor hin. Die Verteilung von Lithium kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden, siehe Abschnitt 3.2.

### 4.3 $^7\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen

Zu Beginn dieses Abschnitts erfolgt eine detaillierte Untersuchung der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  mit misch- und evolutionszeitabhängigen Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimenten. Bei der Analyse der erhaltenen Echos wird besonders auf die quadrupolaren und dipolaren Anteile eines Spin-Alignment-Echos (SAE) sowie deren Trennung eingegangen. Weiterführend werden die Beeinflussung der temperaturabhängigen SAE-Zerfallsraten sowie der Aktivierungsenergie durch nicht-diffusive Signalbeiträge aufgezeigt. Ferner werden Ergebnisse klassischer Relaxationsexperimente, wie temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit im statischen ( $T_i$ ) wie auch rotierenden Koordinatensystem ( $T_\rho$ ), analysiert. Außerdem wird der Einfluss des Lithium-Interkalationsgrades auf die Lithium-Diffusion in dem zugehörigen System  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  untersucht. Hierzu werden temperaturabhängige SAE-Zerfallsraten und  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren aller drei Proben mit den Summenformeln  $\text{Li}_{0,1}\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_2$  ausgewertet.

Ein Teil der Messungen an der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  ist bereits veröffentlicht worden [71, 72]. Die im Folgenden gezeigten Experimentauswertungen sind von der Verfasserin selbst durchgeführt worden.

#### 4.3.1 $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-Experimente

SAE-NMR-Experimente mit dem Ziel Sprungraten zu bestimmen, werden mit einer konstanten Evolutionszeit  $t_p$  und einer variierenden Mischzeit  $t_m$  durchgeführt, siehe auch die Abschnitte 2.2.3 und 9.3. Bei einem solchen Experiment werden in mehreren unabhängigen Messungen nacheinander einzelne Echos nach unterschiedlich langen Mischzeiten erzeugt, aufgezeichnet und im Nachgang die Abhängigkeit der Echoamplituden  $S_2$  von der Mischzeit ermittelt. Die so erhaltenen

---

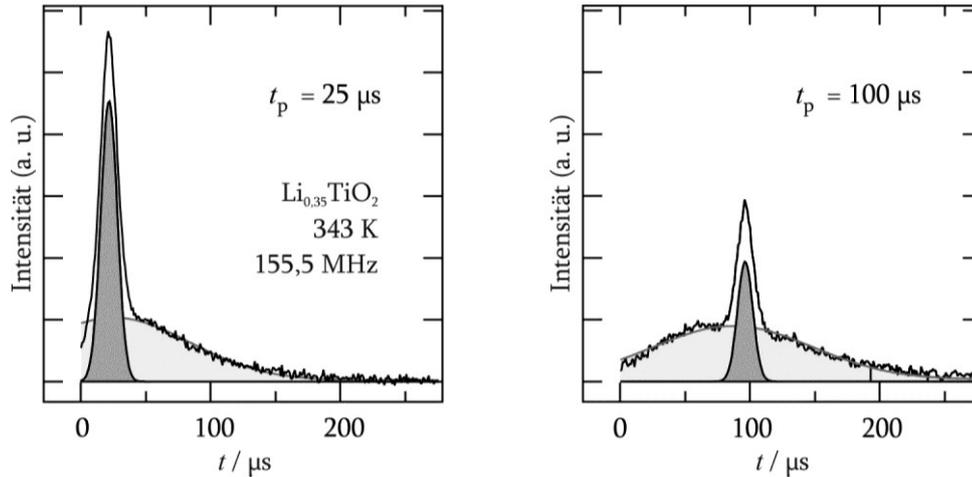
<sup>12</sup> Die Länge der Drähte ist für diese Arbeit nicht von Bedeutung. Durch den deutlich größeren Durchmesser der Drähte ist die darauf basierende räumliche Einschränkung der Diffusion nicht so stark ausgeprägt, wie durch die Angaben in der Literatur zu erwarten war.

Kurven zerfallen i. Allg. mit temperaturabhängigen Raten. Diese Raten entsprechen Korrelationsraten der Änderung des von den Sondenkernen erfahrenen elektrischen Feldgradienten, sofern keine Relaxationsprozesse den Echozerfall mit beeinflussen. Herrschen mehrere Zerfallsprozesse vor, deren Raten deutlich unterschiedlich sind, wird ein mehrstufiger Zerfallsprozess beobachtet. Die Korrelationsrate entspricht der Sprungrate, wenn jeder Platzwechsel eine Änderung der Kernquadrupolfrequenz zur Folge hat und alle Platzwechsel erfasst werden. Ist die Evolutionszeit zu kurz, werden nicht alle Platzwechsel und somit nicht alle Sprünge erfasst. Zur Überprüfung können hierzu SAE-Experimente mit verschiedenen Evolutionszeiten durchgeführt werden.

Um Korrelationsraten zu erhalten, sollten die Spin-Alignment-Echos ausschließlich aus quadrupolaren Anteilen bestehen, was für den Sondenkern  ${}^7\text{Li}$  experimentell nur bedingt erreicht werden kann. Dipolare Beiträge führen zu sogenannten Zentralübergängen, welche neben den Quadrupolübergängen stattfinden und einen zusätzlichen Anteil in den Echos erzeugen. Deshalb wird versucht, den Einfluss der magnetischen Dipolwechselwirkungen des Sondenkerns zu minimieren, sodass die elektrischen Quadrupolwechselwirkungen im Vergleich dominieren, siehe auch die Referenzen [31, 32]. Allgemein kann für Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente formuliert werden, dass mit länger werdender Evolutionszeit homonukleare  ${}^7\text{Li}$  -  ${}^7\text{Li}$ -Wechselwirkungen zunehmend das Echo beeinflussen [27]. In der Regel werden deshalb bei  ${}^7\text{Li}$ -SAE-Experimenten nur sehr kurze Evolutionszeiten  $t_p$  ( $< 20 \mu\text{s}$ ) abgewartet.

Welchen Einfluss die Evolutionszeit bei interkalierten  $\text{TiO}_2$ -Nanodrähten in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  auf die Echos hat, soll im Folgenden anhand experimenteller Daten detailliert analysiert werden. Es wird dargestellt, wie sich die quadrupolaren und dipolaren Anteile mit der Evolutionszeit verändern und ab welcher Evolutionszeit die einzelnen Anteile voll entwickelt sind. Mit diesen Untersuchungen kann abgeschätzt werden, welche Evolutionszeit für mischzeitabhängige Messungen gewählt werden sollte. Anschließend wird die Li-Diffusion über Zerfallsraten untersucht. Es wird aufgezeigt, wie nicht-diffusive Anteile die Zerfallsrate beeinflussen. Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluss die Evolutionszeit auf die Zerfallsraten hat.

Die Messungen für die folgenden Analysen wurden an der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei einer Temperatur von 343 K durchgeführt. An dieser Stelle sei vorweggenommen, dass bei dieser Temperatur bereits eine merkliche Lithium-Diffusion mit  $\tau_{\text{kor}}^{-1} \approx 40 \text{ s}^{-1}$  stattfindet. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 155,5 MHz und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $5 \mu\text{s}$ . Die Evolutionszeit  $t_p$  der verschiedenen Messungen wurde zwischen  $25 \mu\text{s}$  und  $300 \mu\text{s}$  variiert, während die Mischzeit  $t_m = 10 \mu\text{s}$  konstant gehalten wurde. Durch das Abwarten einer sehr kurzen Mischzeit wurde weitestgehend sichergestellt, dass ein Zerfall der Echoamplituden  $S_2(t_p, t_m)$  durch Lithium-Sprünge noch nicht begonnen hat und so diesbezüglich das maximale Signal erhalten wurde.

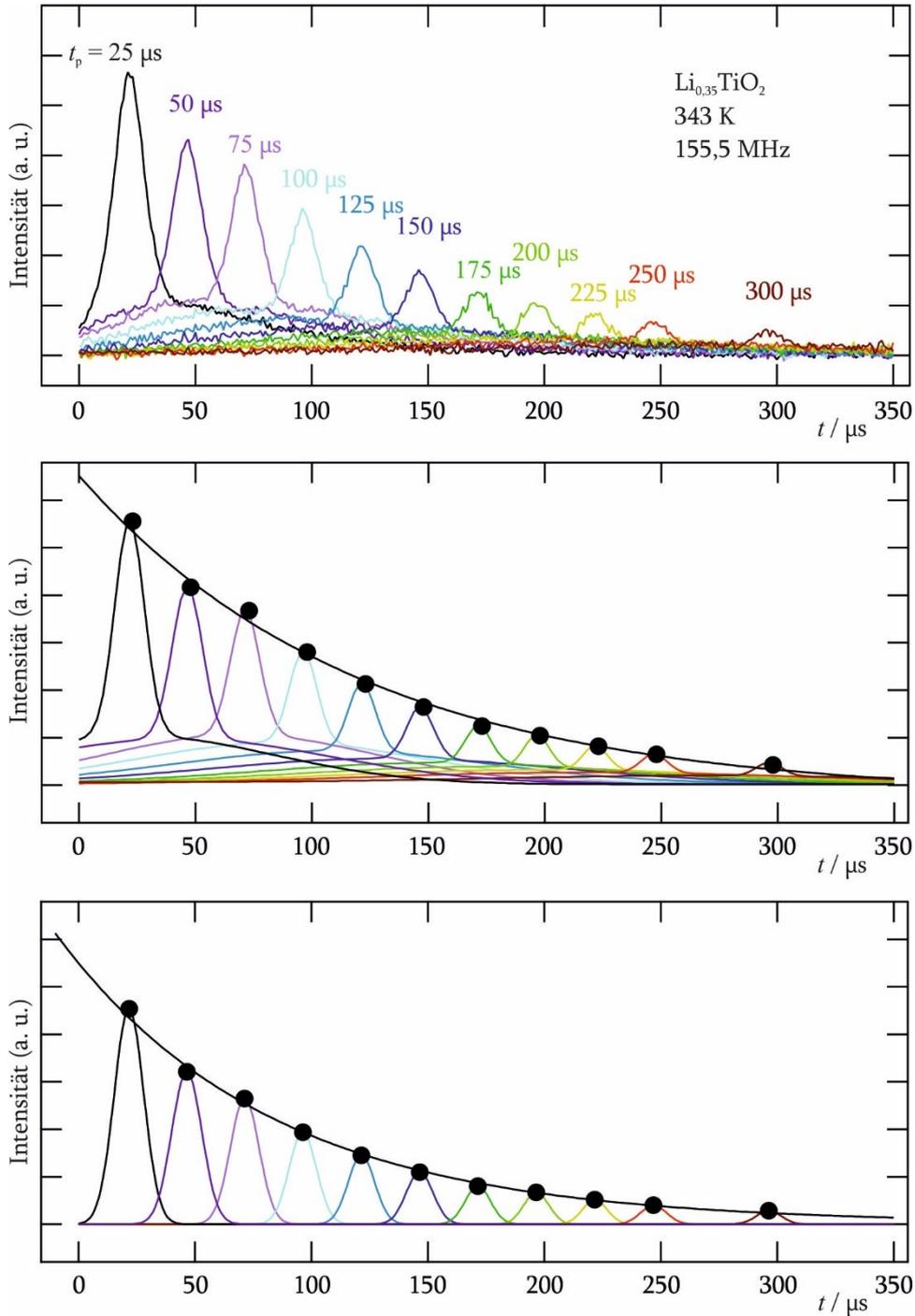


**Abb. 4.3.1:** Gezeigt sind zwei  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echos derselben Probe aus  $\text{TiO}_2$ -Nanodrähten mit einem Lithium-Interkalationsgrad von 0,35. Die Messtemperatur betrug 343 K, die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  war 155,5 MHz und die Mischzeit  $t_m$  lag bei 10  $\mu\text{s}$ . Die Evolutionszeit  $t_p$  war 25  $\mu\text{s}$  (*links*) bzw. 100  $\mu\text{s}$  (*rechts*). Die quadrupolaren (dunkelgrau) und dipolaren (hellgrau) Anteile eines jeden Echos wurden über eine Anpassung an das Gesamtecho mit einer Kombination aus zwei GAUß-Kurven bestimmt.

Zunächst soll der Einfluss der Evolutionszeit auf die Echos herausgearbeitet werden, vergleiche auch mit Referenz [27]. Hierzu werden in Abb. 4.3.1 zwei  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echos, erhalten nach einer Evolutionszeit von 25  $\mu\text{s}$  bzw. 100  $\mu\text{s}$ , miteinander verglichen. Schon bei der kurzen Evolutionszeit können zwei Echoanteile erkannt werden: zum einen ein schmaler, ab dem Maximum vergleichsweise schnell abfallender, quadrupolarer Anteil und zum anderen ein breiter, ab dem Maximum vergleichsweise langsam abfallender, dipolarer Anteil. Eine weitgehende Separation der quadrupolaren und dipolaren Anteile von Spin-Alignment-Echos kann unter der Annahme, dass das zeitabhängige Verhalten dieser Beiträge zum Echo jeweils einer GAUß-Kurve entspricht, bei sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis bereits im Echo erfolgen. Gemäß solch einer Anpassung sind in Abb. 4.3.1 die quadrupolaren Anteile dunkelgrau und die dipolaren Anteile hellgrau eingezeichnet.

Bereits bei einem qualitativen Vergleich der beiden Abbildungen mit den unterschiedlichen Evolutionszeiten wird deutlich, dass wie erwartet der dipolare Anteil im Verhältnis zum quadrupolaren Anteil mit länger werdender Evolutionszeit zunehmend dominanter wird. Des Weiteren verschieben sich die Positionen beider Beiträge auf der  $t_p$ -Achse nach rechts zu längeren  $t_p$ -Zeiten. Im Folgenden sollen beide Effekte genauer analysiert wie auch quantifiziert werden.

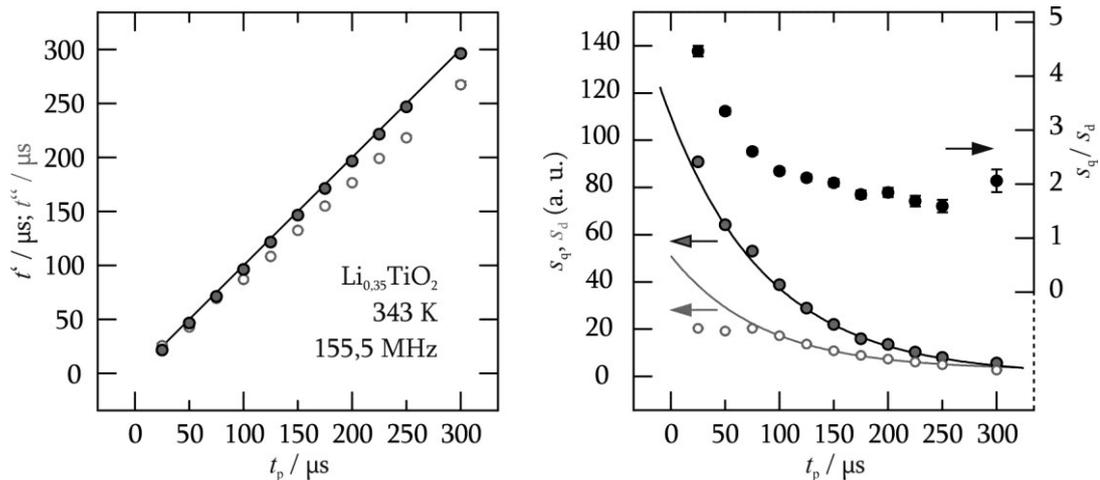
Für diese detailliertere Analyse werden Spin-Alignment-Echos mit Evolutionszeiten  $t_p$  zwischen 25  $\mu\text{s}$  und 300  $\mu\text{s}$  untersucht. Die Echos sind in Abb. 4.3.2 *oben* gezeigt. In der *Mitte* ist jeweils der Gesamtfits an das zugehörige Echo von *oben* mit einer Summe aus zwei GAUß-Kurven zu sehen. *Unten* in Abb. 4.3.2 ist nur der Anteil eines jeden Fits dargestellt, welcher dem quadrupolaren Anteil zugeordnet wird.



**Abb. 4.3.2:** oben  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echos, welche bei 343 K von der  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_2$  erhalten wurden. Die Evolutionszeit  $t_p$  wurde zwischen 25  $\mu\text{s}$  und 300  $\mu\text{s}$  variiert, während die Mischzeit  $t_m$  konstant bei 10  $\mu\text{s}$  lag. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 155,5 MHz. Das Echomaximum erscheint bei  $t \approx t_p$ . *Mitte* Fitkurven an die oben gezeigten Echos mit einer Kombination aus zwei GAUß-Kurven. *unten* GAUß-Kurven, die dem quadrupolaren Anteil des Fits aus der Mitte zugeordnet werden. Ergänzend ist in der *Mitte* und *unten* jeweils der einfach exponentieller Amplitudenzerfall gezeigt. - Die Farbuordnung ist in allen Bildern gleich.

Mit länger werdender Evolutionszeit  $t_p$  nehmen die Amplituden der Echos bzw. der Echobeiträge ab. Das Maximum des Gesamtechos wie auch das der einzelnen Echoanteile erscheint bei  $t \approx t_p$ . Die zusätzlichen Kurven in den Abbildungen in der *Mitte* und *unten* verdeutlichen den einfach exponentiellen Verlauf des (Gesamt-) Echo-maximums  $S_2$  mit der Evolutionszeit.

Über die jeweilige Anpassung an die Echos mit einer Kombination aus zwei GAUß-Kurven wird nicht nur die absolute Lage des Intensitätsmaximums jedes Anteils (Abb. 4.3.3 *links*), sondern auch die Amplitude des quadrupolaren  $s_q$  bzw. dipolaren  $s_d$  Anteils des (Gesamt-)Echos erhalten, siehe Abb. 4.3.3 *rechts*. In der Literatur wird beschrieben, dass das Maximum eines jeden Spin-Alignment-Echos rein quadrupolarer Natur bei  $t = t_p$  erscheint [26, 27]. Die experimentell bestimmten Zeitpunkte, an denen die quadrupolaren  $t'$  sowie die dipolaren Beiträge  $t''$  dieser Messreihe ihre Maxima haben, sind in Abb. 4.3.3 *links* gezeigt. Ergänzt sind Fehlerbalken, die auf den Unsicherheiten der zugehörigen Fits basieren. Werden diese sowie eine Totzeit<sup>13</sup> für die jeweilige Messung von  $2 \mu\text{s}$  berücksichtigt, wird die Erwartung, dass das Maximum bei  $t = t_p$  auftritt, für den quadrupolaren Anteil  $t'$  mit Abweichungen  $< 6 \%$  im gesamten untersuchten Bereich der Evolutionszeit bestätigt; es gilt somit  $t_p = t'$ .



**Abb. 4.3.3:** *links* Auftragung der evolutionszeitabhängigen Zeitpunkte, an denen die Maxima der quadrupolaren  $t'$  (●) bzw. der dipolaren  $t''$  (○) Echoanteile bestimmt wurden. Die Linie repräsentiert die Gerade  $t' = t_p$  bzw.  $t'' = t_p$  *rechts* Amplitudenverläufe der quadrupolaren ( $s_q$ , ●) und dipolaren ( $s_d$ , ○) Anteile des Gesamtechos in Abhängigkeit von der Evolutionszeit (linke Ordinate). Die einfach exponentiell abfallenden Kurven dienen lediglich zur Orientierung. Auf der rechten Ordinate ist das Verhältnis von quadrupolarer und dipolarer Amplitude dargestellt (●). Die zugehörigen Messungen wurden an einer  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$ , bei einer Temperatur von 343 K, nach einer Mischzeit von  $10 \mu\text{s}$  und bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5 \text{ MHz}$  durchgeführt. Ergänzend sind Fehlerbalken in beiden Abbildungen eingetragen, welche häufig kleiner als die Markierungen der Punkte sind.

<sup>13</sup> Begründet in der Regelungstechnik kann nach einer Signaländerung am Systemeingang erst nach einer definierten Zeit, der Totzeit, am Systemausgang eine Antwort erfasst werden.

Für den dipolaren Anteil  $t''$  gilt bis  $t_p < 100 \mu\text{s}$   $t_p \approx t''$  mit Abweichungen von der Maximumsbedingung im einstelligen Prozentbereich. Bei länger werdenden Evolutionszeiten weicht die reale Maximumslage  $t''$  zunehmend von  $t_p$  ab; das Echomaximum erscheint immer früher. Bei  $t_p = 250 \mu\text{s}$  z. B. beträgt die Abweichung von  $t''$  zu  $t_p$  12 %.

In Abb. 4.3.3 auf der *rechten* Seite, linke Ordinate, ist gezeigt, dass die Amplitude des quadrupolaren Beitrages der Spin-Alignment-Echos ( $s_q, \odot$ ) spätestens bei einer Evolutionszeit von  $25 \mu\text{s}$  voll entwickelt ist und mit länger werdender Evolutionszeit stetig abnimmt. Im Gegensatz dazu hat die dipolare Amplitude ( $s_d, \circ$ ) ihren maximalen Beitrag bis  $t_p \approx 75 \mu\text{s}$ . An diesem Punkt ist die Intensität des quadrupolaren Anteils auf weniger als 60 % seines ursprünglichen Wertes abgesunken. Die Abnahme der quadrupolaren Amplitude über den gesamten untersuchten Bereich der Evolutionszeit und die der dipolaren Amplitude bei  $t_p > 75 \mu\text{s}$  ist näherungsweise einfach exponentiell, siehe Linien in Abb. 4.3.3 *rechts*. Dieses bedeutet gleichermaßen, dass die transversale Magnetisierung in diesem Bereich einfach exponentiell mit  $t_p$  zerfällt. Eine im Vergleich zur quadrupolaren Kopplung geringere dipolare Kopplung führt zu einem langsameren Zerfall der transversalen Magnetisierung und somit auch zu einem sanfteren Abfall des dipolaren Anteils mit der Evolutionszeit. Das Verhältnis der beiden Anteile  $s_q / s_d$  liegt bei  $t_p = 25 \mu\text{s}$  bei ungefähr 4,5 und fällt dann mit  $t_p$  ab, siehe hierzu die rechte Ordinate der Abb. 4.3.3 *rechts*. Bei langen Evolutionszeiten scheint das Verhältnis, einen Wert um 2 anzunehmen. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit dem von TANG und WU [27] theoretisch bestimmten Verhältnis von 2,02.

Zusätzlich zu den soeben gezeigten evolutionszeitabhängigen Messungen wurden SAE-Experimente am  ${}^7\text{Li}$ -Kern mit variierender Mischzeit  $t_m$  an derselben Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  durchgeführt. Bei den einzelnen Experimenten wurden sowohl die Temperatur als auch die Evolutionszeit  $t_p$  konstant gehalten. Die Mischzeit wurde üblicherweise zwischen  $10 \mu\text{s}$  und  $1 \text{s}$  verändert.<sup>14</sup> Die Temperatur der verschiedenen Messreihen mit Evolutionszeiten von  $t_p = 10 \mu\text{s}$ ,  $50 \mu\text{s}$  bzw.  $100 \mu\text{s}$  war minimal  $153 \text{K}$  und maximal  $453 \text{K}$ . Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug  $155,5 \text{MHz}$  und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $5 \mu\text{s}$ . Da einige Echos ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zeigten als die des vorangegangenen Teilabschnitts, sollen alle Echos dieses Teilabschnitts direkt ohne Trennung der quadrupolaren und dipolaren Echoanteile verwendet werden.

Die Echoamplituden der verschiedenen Messreihen sind bei langen Mischzeiten sehr klein und streuen um Null. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die

<sup>14</sup> Bei einem großen Temperaturbereich, wie er hier untersucht wird, ist es teilweise erforderlich, den Bereich der verwendeten Mischzeiten anzupassen. Bei tieferen Temperaturen müssen tendenziell längere Zeiten abgewartet werden als bei höheren Temperaturen, um sowohl den Anfang wie auch das Ende des Amplitudenzerfalls sicher zu erfassen.

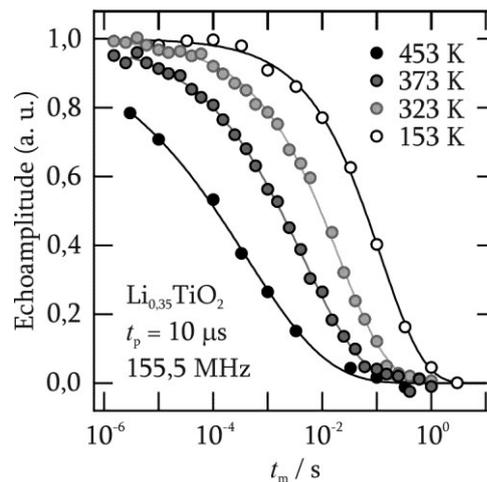
Restkorrelation Null beträgt, sodass die gemessenen Amplitudenzerfälle so verschoben wurden, dass die Amplituden bei  $t_m \rightarrow \infty$  Null werden. Weiterhin wurden die Echoamplituden so normiert, dass diese bei  $t_m \rightarrow 0$  eins werden.

Eine Auftragung der normierten Echoamplituden gegen die logarithmierte Mischzeit ist in Abb. 4.3.4 von den Messungen mit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  und bei den Temperaturen 153 K, 323 K, 373 K und 453 K gezeigt. Erwartungsgemäß beginnt der Amplitudenzerfall bei höheren Temperaturen bereits bei kürzeren Mischzeiten. Im Gegensatz dazu werden bei niedrigeren Temperaturen längere Mischzeiten benötigt, bis der Amplitudenzerfall abgeschlossen ist.

Wie in Abb. 4.3.4 exemplarisch gezeigt, ist bei allen ausgewählten Evolutionszeiten im gesamten untersuchten Temperaturbereich nur ein einstufiger Zerfall der Echoamplituden sicher erkennbar. Bei hohen Temperaturen könnte ein sehr schwacher zweiter Anteil bei Mischzeiten um 0,1 s auftreten, vgl. mit Referenz [71]. Auf diesen möglichen Beitrag soll in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden, sodass in der folgenden Auswertung vorerst jeweils von einem einstufigen Zerfall ausgegangen wird. Die mischzeitabhängigen Verläufe der Echoamplituden wurden mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst, welche auch KOHLRAUSCH-Funktion genannt wird [30]

$$S_2(t_p, t_m) \propto \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau}\right)^\gamma\right]. \quad 4.1$$

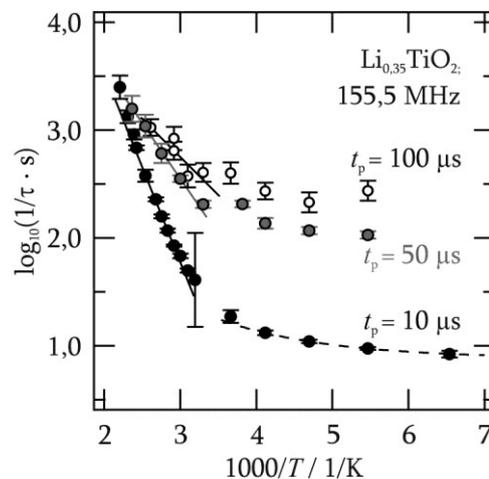
Die zugehörigen Fitkurven sind ebenfalls in Abb. 4.3.4 gezeigt. Die Zerfallsrate  $\tau^{-1}$  ist abhängig von der Temperatur und der Evolutionszeit  $t_p$ .  $\gamma$  repräsentiert den Streckfaktor der KOHLRAUSCH-Funktion und kann Werte zwischen Null und eins annehmen. Mit einer Evolutionszeit von  $10 \mu\text{s}$  beträgt dieser Faktor  $\gamma$  hier bei 153 K 0,55



**Abb. 4.3.4:** Normierte mischzeitabhängige Zerfallskurven von den Messungen der  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_2$  bei den Temperaturen 153 K, 323 K, 373 K und 453 K. Die zugehörigen Echos wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 155,5 MHz und mit einer Evolutionszeit  $t_p$  von  $10 \mu\text{s}$  erzeugt. Dargestellt sind sowohl die Ergebnisse der einzelnen Messungen als Kreise wie auch die zugehörigen Fitkurven mit einer gestreckten Exponentialfunktion.

bzw. bei 453 K 0,29. Eine detaillierte temperaturabhängige Analyse von  $\gamma$  erfolgt in Abschnitt 4.3.3 im Vergleich mit den Streckfaktoren der Magnetisierungstransienten, welche zur Bestimmung der  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten (Abschnitt 4.3.2) verwendet wurden.

Die mit Gleichung 4.1 erhaltenen Zerfallsraten sind in Abb. 4.3.5 in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für  $t_p = 10 \mu\text{s}$ ,  $50 \mu\text{s}$  und  $100 \mu\text{s}$  dargestellt. Die Messreihe mit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  soll gedanklich in drei Bereiche eingeteilt werden: Bei Temperaturen unterhalb von 273 K ( $1000 / 273 \text{ K} \approx 3,7 \text{ 1/K}$ ), ist nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der Raten gemäß  $\tau_{\text{ND}}^{-1} \propto T^{0,6}$  zu beobachten. In diesem Bereich ist der Echozerfall mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht durch Diffusion induziert worden.<sup>15</sup> Der Verlauf der zugehörigen Raten wird in Abb. 4.3.5 durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. Bei ausreichend hohen Temperaturen, sofern Relaxationsprozesse vernachlässigt werden können, basiert der Echozerfall hauptsächlich auf Lithium-Sprüngen. Dieses wird bei  $t_p = 10 \mu\text{s}$  ab 343 K ( $1000 / 343 \text{ K} \approx 2,9 \text{ 1/K}$ ) beobachtet. Bei diesen Temperaturen hat der zuvor beschriebene nicht-diffusive Beitrag einen geringen Einfluss und die Zerfallsrate zeigt ein ARRHENIUS-Verhalten. Zwischen diesem Bereich und dem nicht-diffusiven Bereich findet ein fließender Übergang statt, in welchem die Zerfallsraten sowohl von nicht-diffusiven Anteilen als auch von Sprungprozessen signifikant beeinflusst werden. Weiterhin weist der nicht-diffusionsinduzierte Beitrag eine starke Abhängigkeit von der Evolutionszeit auf. Der Grund hierfür kann zum einen sein,



**Abb. 4.3.5:** Auftragung der Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  als Funktion der inversen Temperatur. Die zugehörigen SAE-Experimente wurden mit Evolutionszeiten  $t_p$  von  $10 \mu\text{s}$  (●),  $50 \mu\text{s}$  (●) bzw.  $100 \mu\text{s}$  (○) bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5 \text{ MHz}$  durchgeführt. Die gestrichelte Kurve repräsentiert eine Temperaturabhängigkeit von nicht-diffusiven Prozessen und die durchgezogenen Geraden stehen für die Temperaturabhängigkeit der hauptsächlich diffusionsinduzierten Prozesse.

<sup>15</sup> Diese Vermutung wird im Folgenden noch bestärkt werden, sodass zum einfacheren Verständnis bereits an dieser Stelle von nicht-diffusiven (ND) Prozessen gesprochen wird und auch die zugehörigen Variablen einen entsprechen Index von „ND“ erhalten.

dass mit einer längeren Wartezeit bei der Erzeugung eines Alignment-Zustandes immer mehr dipolare Beiträge zum Echo erfasst werden und zum anderen, dass Spin-Spin-Relaxation während der Evolutionszeit wie auch während der Zeit nach dem dritten Puls den Echozerfall zusätzlich beeinflussen. Beide Effekte führen zu einer höheren Rate, die zu einer Erhöhung des Untergrundes in einer ARRHENIUS-Auftragung führt. Ein stärker ausgeprägter Untergrund hat zur Folge, dass nicht-diffusive Beiträge immer schwieriger von diffusionsinduzierten Beiträgen getrennt werden können, vgl. mit Abb. 4.3.5.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts kurz beschrieben, kann der Amplitudenzerfall in SAE-Experimenten grundsätzlich durch mehrere Relaxationsprozesse und/oder Sprungprozesse hervorgerufen werden. Die Beschreibung des Echozerfalls mit zwei Anteilen, hier einem diffusiven und einem nicht-diffusiven, lautet:

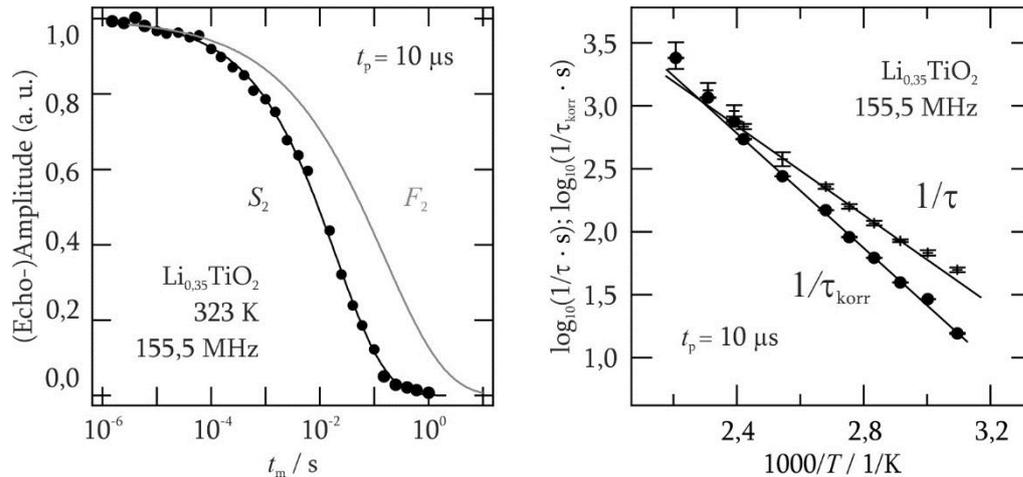
$$S_2(t_p, t_m) = \{[1 - S_\infty(t_p)] \cdot F_2 + S_\infty(t_p)\} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau_{\text{ND}}}\right)^{\gamma_{\text{ND}}}\right]. \quad 4.2$$

Der erste Zerfallsschritt bei eher kurzen Mischzeiten folgt einer gestreckten Exponentialfunktion

$$F_2(t_p, t_m) \propto \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau_{\text{korr}}}\right)^{\gamma_{\text{korr}}}\right] \quad 4.3$$

von der maximalen, auf eins normierten Amplitude auf ein Plateau, die Restkorrelation  $S_\infty$ . Über einen weiteren Zerfallsprozess bei längeren Mischzeiten wird  $S_2 = 0$  erreicht. An dieser Stelle ist vorweggenommen, dass die Amplitude durch nicht-diffusive Relaxationsprozesse auf Null abfällt. Ob bereits in den Zerfallskurven  $S_2$  ein zweistufiger Zerfall erkannt werden kann, hängt davon ab, wie stark sich die Zerfallsraten unterscheiden und wie eng jeweils der Mischzeitenbereich des Zerfalls ist. Sind die Raten sehr ähnlich bzw. die Streckfaktoren sehr gering, überlagern sich auch ihre Zerfallskurven stärker.

Im Folgenden werden mit Gleichung 4.2 aus den Amplitudenverläufen  $S_2$  mit der jeweilig zugehörigen Funktion des Untergrundes  $S_{\text{ND}}$  die Korrelationsfunktionen  $F_2$  bestimmt:  $F_2 = S_2/S_{\text{ND}}$ . Hierfür wird angenommen, dass bei der niedrigsten untersuchten Temperatur einer Evolutionszeit (z. B. bei  $t_p = 10 \mu\text{s}$  153 K;  $1000 / 153 \text{ K} \approx 6,5 \text{ 1/K}$ ) ausschließlich nicht-diffusive Vorgänge den Echozerfall bestimmen. Die zugehörige Zerfallskurve wird mit  $S_{\text{ND}}$  benannt. Weiterhin wird angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der nicht-diffusiven Prozesse vernachlässigt werden kann. Einen Vergleich der mischzeitabhängigen Verläufe der Amplitudenzerfälle, welche nur auf diffusiven Prozessen ( $F_2$ ) und auf einer Kombination von diffusiven und nicht-diffusiven Anteilen ( $S_2$ ) basieren, ist in Abb. 4.3.6 *links* gezeigt. Die Temperatur der exemplarisch gezeigten Messreihe betrug 323 K und die Evolutionszeit  $t_p$  war  $10 \mu\text{s}$ . Bereits bei dieser relativ hohen Temperatur, bei der in der ARRHENIUS-Darstellung in



**Abb. 4.3.6:** links  ${}^7\text{Li}$ -SAE-Zerfallskurven, welche auf rein diffusiven Prozessen ( $F_2$ ) bzw. auf einer Kombination von diffusiven und nicht-diffusiven Anteilen ( $S_2$ ) basieren. Die zugehörigen Messungen wurden bei 323 K durchgeführt. Es sind die Messwerte als Punkte wie auch die Fitkurve  $S_2$  bzw. die berechnete Korrelationsfunktion  $F_2$  gezeigt. rechts Vergleich des temperaturabhängigen Verhaltens der Korrelationsraten  $\tau_{\text{korr}}^{-1}$  (●) und der Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  (+). Das jeweilige ARRHENIUS-Verhalten wird durch die Geraden deutlich. Die zu beiden Abbildungen gehörigen Messungen wurden an der  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei der Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5 \text{ MHz}$  und mit der Evolutionszeit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  durchgeführt.

Abb. 4.3.5 noch keine deutliche Abweichung der Zerfallsraten vom ARRHENIUS-Verhalten sichtbar ist, ist ein deutlich unterschiedlicher Verlauf des Echozerfalls bzw. der Korrelationsfunktion erkennbar. Der Wendepunkt der Zerfallskurve verschiebt sich durch den Abzug des nicht-diffusiven Anteils zu höheren Mischzeiten. Gleichzeitig findet bei diesem Beispiel der Zerfall in einem breiteren Mischzeitenbereich statt.

Ein Vergleich der Raten  $\tau^{-1}$  und  $\tau_{\text{korr}}^{-1}$  bei verschiedenen Temperaturen ist in Abb. 4.3.6 rechts gezeigt. Die Aktivierungsenergien wurden aus dem linearen Verlauf mit den folgenden ARRHENIUS-Beziehungen bestimmt

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left[-\frac{E_A'}{k_B T}\right] \quad 4.4$$

und

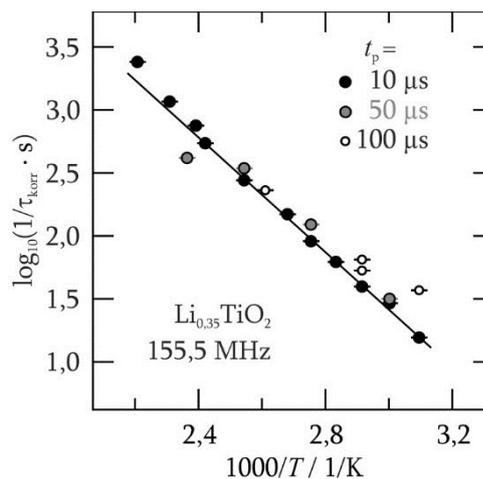
$$\tau_{\text{korr}}^{-1} = \tau_{0,\text{korr}}^{-1} \cdot \exp\left[-\frac{E_A}{k_B T}\right]. \quad 4.5$$

$k_B$  ist die BOLTZMANN-Konstante, während  $\tau_0^{-1}$  bzw.  $\tau_{0,\text{korr}}^{-1}$  für die Vorfaktoren und  $E_A'$  bzw.  $E_A$  für die Aktivierungsenergien stehen. Es werden Werte von  $\tau_{0,\text{korr}}^{-1} = 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  und  $E_A = 0,45(1) \text{ eV}$  bzw.  $\tau_0^{-1} = 1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  und  $E_A' = 0,35(1) \text{ eV}$  erhalten. Sofern die Korrelationsrate der Sprungrate entspricht, ist die bestimmte Aktivierungsenergie die der Li-Diffusion. Der Anstieg der unkorrigierten Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  ist mit steigender Temperatur flacher als der der rein diffusionsinduzierten

Korrelationsraten  $\tau_{\text{kor}}^{-1}$ . Somit suggerieren die unkorrigierten Zerfallsraten eine geringere Aktivierungsenergie für die Lithium-Diffusion. Erst ab ungefähr  $T > 433$  K ( $1000 / 433$  K  $\approx 2,3$  1/K) gilt annähernd  $\tau^{-1} = \tau_{\text{kor}}^{-1}$ . Durch die Berechnung der Korrelationsfunktion  $F_2$  werden diffusionsinduzierte Raten, die ein ARRHENIUS-Verhalten zeigen, bereits bei tieferen Temperaturen erfasst; hier bei  $t_p = 10$   $\mu$ s oberhalb von 323 K ( $1000 / 323$  K  $\approx 3,1$  1/K). Im Gegensatz dazu darf für die Zerfallsraten aus den  $S_2$ -Zerfallskurven bei diesem Beispiel bis zu 433 K der Einfluss der nicht-diffusiven Anteile für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Li-Sprünge nicht vernachlässigt werden.

Die ermittelten Korrelationsraten  $\tau_{\text{kor}}^{-1}$  aus Messungen mit Evolutionszeiten von 10  $\mu$ s, 50  $\mu$ s und 100  $\mu$ s bei einer Resonanzfrequenz von  $\omega_0 / (2\pi) = 155,5$  MHz sind in Abb. 4.3.7 abhängig von der Temperatur dargestellt. Die gezeigte Gerade gibt das ARRHENIUS-Verhalten der Raten, welche aus Messungen mit  $t_p = 10$   $\mu$ s bestimmt wurden, nach Gleichung 4.5 wieder. In dem dargestellten Temperaturbereich, zwischen 323 K ( $1000 / 323$  K  $\approx 3,1$  1/K) und 453 K ( $1000 / 453$  K  $\approx 2,2$  1/K), ist keine Abhängigkeit der Korrelationsraten von der Evolutionszeit zu erkennen. Somit ist gezeigt, dass mit dieser Methode bereits mit  $t_p = 10$   $\mu$ s alle diffusionsinduzierten Prozesse detektiert werden. Mit längerer Evolutionszeit ist in diesem Fall das Echo nur durch nicht-diffusive Beiträge stärker beeinflusst.

In Referenz [71] sind ebenfalls Ergebnisse von  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimenten der  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$ , die auch in dieser Arbeit untersucht wurde, gezeigt. Das externe Magnetfeld mit einer Flussdichte von 4,7 T war um ungefähr den Faktor zwei geringer als das der weiter oben analysierten Messungen. Mit einer  $^7\text{Li}$ -Resonanzfrequenz von  $\omega_0 / (2\pi) = 77,7$  MHz wurden die



**Abb. 4.3.7:** Auftragung der Korrelationsraten  $\tau_{\text{kor}}^{-1}$  als Funktion der inversen Temperatur. Die zugehörigen Messungen wurden an der  $\text{TiO}_2$ -B-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  mit drei verschiedenen Evolutionszeiten  $t_p$  zwischen 10  $\mu$ s und 100  $\mu$ s durchgeführt. Hierbei betrug die Resonanzfrequenz  $\omega_0 / (2\pi)$  155,5 MHz. Die Gerade ist ein Fit nach Gleichung 4.5 an die Ergebnisse der Messungen mit  $t_p = 10$   $\mu$ s.

Experimente ebenfalls mit einer Evolutionszeit von 10  $\mu\text{s}$  durchgeführt. Bei Temperaturen über 250 K wurden vergleichbare Zerfallsraten erhalten wie bei den bereits diskutierten Messungen dieser Arbeit. Bei 373 K zum Beispiel liegen die Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  bei  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz (diese Arbeit) bzw. 77,7 MHz und  $t_p = 10$   $\mu\text{s}$  bei 229  $\text{s}^{-1}$  bzw. 208  $\text{s}^{-1}$ . Diese Frequenzunabhängigkeit der Raten wird für diffusionsinduzierte Prozesse erwartet.

### 4.3.2 $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxometrie

Wie bereits in Kapitel 2 kurz umrissen wurde, können neben der Spin-Alignment-Echo-NMR weitere Methoden zur quantitativen Bestimmung von Li-Diffusionsparametern herangezogen werden. Zudem ist es für ein besseres Verständnis sogar sinnvoll, mehrere Methoden anzuwenden. Eine sehr mächtige NMR-Methode ist die Spin-Gitter-Relaxometrie (SGR, engl. *spin-lattice relaxometry*, SLR). Bei dieser werden häufig die entsprechenden diffusionsinduzierten Raten temperaturabhängig untersucht.<sup>16</sup> Sprungraten und Aktivierungsenergien der Ionendiffusion im Festkörper können in einem weiten Frequenzbereich (kHz bis GHz) bestimmt werden. Im Speziellen ist die Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem für Teilchenbewegungen mit Sprungraten im Bereich um 10 MHz bis 10 GHz sensitiv. Dieses wurde zum Beispiel in früheren Studien der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. HEITJANS in Hannover an den Modellsubstanzen  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  bereits gezeigt, siehe hierzu die Referenzen [9, 10, 73]. Im Gegensatz dazu ist die Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem für langsamere Teilchenbewegungen mit Sprungraten im Bereich um 10 kHz bis 100 kHz geeignet.

Wie bereits in Abschnitt 4.1 thematisiert wurde, liegt Titan in dem Gemischtleiter  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $x > 0$ ) mit Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2$ -B nach Referenz [57] in den Valenzen +4 und +3 vor. Im Gegensatz dazu werden nach Referenz [66] in der Interkalationsverbindung freie Elektronen erwartet. Beide Szenarien wirken sich nachteilig auf die Anwendbarkeit der Spin-Gitter-Relaxometrie zur Untersuchung der Li-Diffusion aus. Allgemein führen Wechselwirkungen der Li-Ionen mit paramagnetischen Zentren (1. Szenario) und/oder Kopplungen mit Leitungselektronen (2. Szenario) zu kürzeren Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Bereich des Untergrundes, sowohl im statischen wie auch rotierenden Koordinatensystem. Dieses hat zur Folge, dass der Untergrund in der ARRHENIUS-Darstellung deutlich höher liegt und somit die diffusionsinduzierte Tieftemperaturflanke erst bei höheren Temperaturen erfasst werden kann bzw. die Hochtemperaturflanke nur bis zu einer geringeren Temperatur. Sofern der diffusionsinduzierte Ratenpeak nicht vollständig überlagert ist, kann dieser nur in einem deutlich engeren Temperaturbereich aufgezeichnet werden. Hierdurch wird die Bestimmung der Diffusionsparameter ungenauer oder ist gar nicht mehr möglich, je nach Ausprägung.

<sup>16</sup> Des Weiteren können frequenzabhängige Auswertungen von Bedeutung sein.

**${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem  $T_1^{-1}$**  wurden über Messungen mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Sättigungspulsfolge bestimmt. Die Experimente wurden an der in Abschnitt 4.3.1 bereits analysierten Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  und Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2$ -B durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 77,7 MHz bzw. 155,5 MHz und der Temperaturbereich erstreckte sich von 153 K bis 443 K. Die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um 6  $\mu\text{s}$  bzw. 5  $\mu\text{s}$ .

Die erhaltenen Magnetisierungstransienten  $M(t)$  konnten hinreichend gut mit einer gestreckten Exponentialfunktion

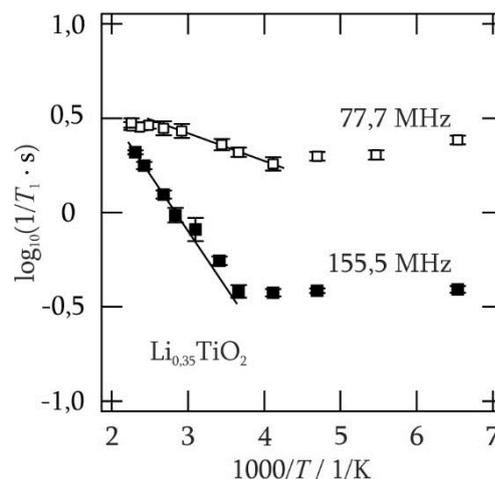
$$M(t) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)^{\gamma_{\text{SGR}}} \right] \quad 4.6$$

wiedergegeben werden. Mit der Zeit  $t$  baut sich die Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$  in Abhängigkeit von der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  von Null wieder auf. Auf den Streckfaktor  $\gamma_{\text{SGR}}$  wird in Abschnitt 4.3.3 im Vergleich mit dem Streckfaktor, welcher aus Spin-Alignment-Echo-Experimenten erhalten wurde, eingegangen.

In Abb. 4.3.8 sind die Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem  $T_1^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur in einer ARRHENIUS-Darstellung gezeigt. Bei der Messreihe mit der Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz wird oberhalb von Raumtemperatur ( $1000 / 290 \text{ K} \approx 3,4 \text{ 1/K}$ ) ein Teil der diffusionsinduzierten Tieftemperaturflanken erfasst. Die zugehörige Flankensteigung ist sehr flach und kennzeichnet mit

$$T_1^{-1} \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 4.7$$

eine sehr kleine Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 0,12 \text{ eV}$ . Bei der Messreihe mit



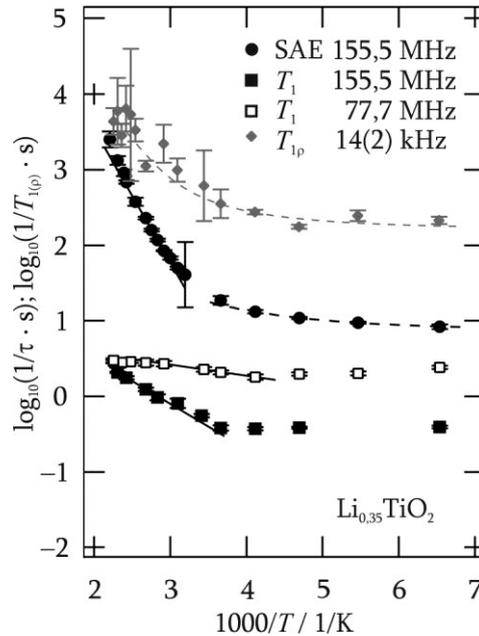
**Abb. 4.3.8:** ARRHENIUS-Darstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem ( $T_1^{-1}$ ) sowie ARRHENIUS-Anpassungen an die Tieftemperaturflanken. Die zugehörigen Experimente wurden an der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei den Resonanzfrequenzen  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz und 155,5 MHz durchgeführt.

eine sehr kleine Aktivierungsenergie von  $E_A \approx 0,12$  eV. Bei der Messreihe mit  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz ist der beobachtete Anstieg der Tieftemperaturflanken im untersuchten Temperaturbereich noch schwächer ausgeprägt. Mit diesem würde eine noch geringere Aktivierungsenergie berechnet werden. Von 290 K ( $1000 / 290$  K  $\approx 3,4$  1/K) auf 373 K ( $1000 / 373$  K  $\approx 2,7$  1/K) steigt hier die Rate lediglich von  $2,3$  s<sup>-1</sup> auf  $2,8$  s<sup>-1</sup>. Im diffusionsinduzierten Bereich wird ein deutlich stärkerer Anstieg der Raten erwartet. Die Prozesse, welche bei den niedrigeren Temperaturen detektiert werden, scheinen auch die Raten bei den höheren untersuchten Temperaturen nennenswert zu beeinflussen. Somit wird der Anstieg der Raten im Bereich der Tieftemperaturflanken durch die Prozesse des Untergrundes flacher und es kann ohne Abzug des Untergrundes keine Aktivierungsenergie der Diffusionsprozesse bestimmt werden.

Bei dem schwächeren externen Magnetfeld mit  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz werden vergleichsweise hohe Untergrundraten erfasst. Konkret ist die Rate bei z. B. 153 K ( $1000 / 153$  K  $\approx 6,5$  1/K)  $2,4$  s<sup>-1</sup> (77,7 MHz) bzw.  $0,39$  s<sup>-1</sup> (155,5 MHz). Dieser frequenzabhängige  $T^{-1}$ -Beitrag basiert auf einem nicht-diffusiven Anteil. Weiterhin zeigen die Raten, welche bei Temperaturen vor Beginn der Tieftemperaturflanken bestimmt wurden, mit sinkender Temperatur bei beiden Messreihen einen sehr schwachen Anstieg. Für nicht-diffusive Prozesse wird ein leichter Abfall oder eine Temperaturunabhängigkeit erwartet. Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses eher unerwartete Temperaturverhalten ist, dass in diesem Temperaturbereich eine Überlagerung von nicht-diffusiven Prozessen und einer Hochtemperaturflanke eines weiteren, vergleichsweise schnellen, Diffusionsprozesses detektiert wird. So ein lokaler Prozess wurde bereits in Spodumen-Kristallen beobachtet [31]. Begründet durch die geringe Anzahl an Messungen im entsprechenden Temperaturbereich und den geringen Anstieg der Raten um  $< 1$  %, kann hierzu keine eindeutige Aussage gemacht werden. Auch eine Untergrundkorrektur kann vor Identifizierung dieses Beitrages nicht sinnvoll durchgeführt werden.

Das diffusionsinduzierte Maximum der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem wird bei  $\omega\tau \approx 1$  erwartet. Bei einer Resonanzfrequenz von  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz bzw. 155,5 MHz beträgt die Korrelationszeit  $\tau$  an diesem Punkt ungefähr 2 ns bzw. 1 ns. Im Vergleich mit Abb. 4.3.7 wird deutlich, dass die erforderlichen Temperaturen für die entsprechenden Raten nicht durch eine Erweiterung des Temperaturbereiches um wenige 100 K erreicht werden kann.

**<sup>7</sup>Li-Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem**  $T_{ip}^{-1}$  wurden ebenfalls von der interkalierten Titandioxid-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bestimmt. Die Messungen erfolgten mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Spin-Locking-Pulsfolge in einem Temperaturbereich von 153 K bis 443 K. Bei den Experimenten betrug die Locking-Frequenz  $\omega_1 / (2\pi) = 14(2)$  kHz und die Länge des



**Abb. 4.3.9:** ARRHENIUS-Darstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1p}^{-1}$  (graue Rauten) von der  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$ -Probe. Die Locking-Frequenz der zugehörigen Experimente betrug  $\omega_l / (2\pi) = 14(2)$  kHz. Weiterhin sind von derselben Probe die SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  (gefüllte schwarze Kreise,  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz, Abschnitt 4.3.1) und die Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem  $T_1^{-1}$  (schwarze Quadrate), aufgenommen bei den Resonanzfrequenzen  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz und 155,5 MHz, gezeigt. Ferner sind ARRHENIUS-Geraden und zwei Kurven zur Orientierung eingezeichnet.

$\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $6 \mu\text{s}$ . An den Verlauf der erhaltenen Magnetisierungs-transienten konnte jeweils eine gestreckte Exponentialfunktion

$$M(t) = M_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_{1p}} \right)^{\nu_{\text{SGR}}} \right] \quad 4.8$$

hinreichend gut angepasst werden. Mit der Zeit  $t$  zerfällt die Magnetisierung  $M(t)$  zu Null. Die so bestimmten Relaxationsraten sind in Abb. 4.3.9 im Vergleich mit den zu Beginn dieses Abschnitts beschriebenen Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem und den SAE-Zerfallsraten aus Abschnitt 4.3.1 (Benennung: SAE) dargestellt.

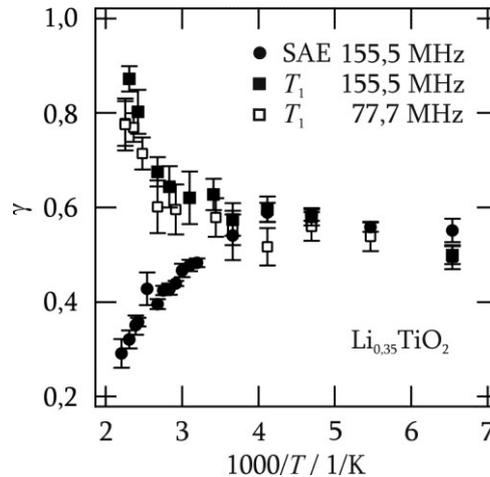
Erwartungsgemäß werden auch mit dieser Methode deutliche (Untergrund-) Relaxationsprozesse bei den niedrigeren untersuchten Temperaturen erfasst. Diese haben vermutlich die gleichen Ursachen wie die der Spin-Gitter-Relaxation im statischen Koordinatensystem. Bei höheren Temperaturen deutet sich ein Übergang in den diffusionsinduzierten Bereich an. Allerdings ist im untersuchten Temperaturbereich der lineare Teil der Tieftemperaturflanken des Relaxationsratenpeaks noch nicht sicher erreicht. Auch eine Untergrundkorrektur kann unter Berücksichtigung der Unsicherheiten der Raten und der geringen Punktdichte nicht durchgeführt

werden. Somit kann eine Aktivierungsenergie aus der Flankensteigung nicht sinnvoll und sicher bestimmt werden.

### 4.3.3 Vergleich der Ergebnisse aus SAE-Experimenten und der Spin-Gitter-Relaxometrie

In Abb. 4.3.9 sind die (unkorrigierten) Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  aus Abschnitt 4.3.1, welche über  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echos (SAE) nach einer Evolutionszeit von  $10\ \mu\text{s}$  bei  $\omega / (2\pi) = 155,5\ \text{MHz}$  bestimmt wurden, sowie die Spin-Gitter-Relaxationsraten aus Abschnitt 4.3.2 gezeigt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  der Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem betrug  $77,7\ \text{MHz}$  bzw.  $155,5\ \text{MHz}$  und die Locking-Frequenz  $\omega / (2\pi)$  der Messungen im rotierenden Koordinatensystem war  $14(2)\ \text{kHz}$ . Über die hauptsächlich thermisch aktivierten SAE-Zerfallsraten wird  $E_A' = 0,35(1)\ \text{eV}$  und über die Tieftemperaturflanke der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem bei  $155,5\ \text{MHz}$   $E_A \approx 0,12\ \text{eV}$  bestimmt. Der Unterschied der errechneten Aktivierungsenergien kann in den unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Methoden begründet sein. Während die erstgenannte Methode den eher langreichweitigen Transport detektiert, ist die zweite, auch im Bereich von  $\omega\tau \gg 1$ , eher für lokale Sprünge sensitiv. Im Detail bedeutet das, dass die Spin-Gitter-Relaxation auch ineffektive Sprünge mit berücksichtigt, die nicht zum langreichweitigen Transport beitragen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Differenz der Aktivierungsenergien sind Korrelationseffekte. Diese haben Einfluss auf die Spin-Gitter-Relaxationsraten  $T_1^{-1}$  im Bereich von  $\omega\tau \gg 1$  und somit auf die Steigung der Tieftemperaturflanken, siehe Abschnitt 2.2.1. Diese Effekte werden von struktureller Unordnung des Gitters wie auch von COULOMB-Wechselwirkungen zwischen den beweglichen Ionen hervorgerufen. Als Folge werden eine geringere Steigung der Tieftemperaturflanken in der ARRHENIUS-Darstellung und somit auch ein kleinerer Wert für die Aktivierungsenergie erhalten, als den vorherrschenden Diffusionsprozessen entsprechen würden. In diesem Fall wird im Bereich  $\omega\tau \gg 1$  auch keine quadratische Frequenzabhängigkeit nach dem Modell von BLOEMBERGEN, POUND und PURCELL ( $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2}$ ) beobachtet [19].

Die Hypothese, dass es Korrelationseffekte in diesem System gibt, steht im Einklang mit den Erwartungen für ein Material mit eingeschränkter Dimensionalität der Diffusionsprozesse. Bei dieser Klasse von Substanzen liegt die Vermutung nahe, dass die Sprünge nicht vollständig unkorreliert ablaufen (können). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen nach dem Verlassen seines Platzes zurück springt anstatt auf einen neuen Platz, ist in diesem Material höher als in Substanzen mit z. B. dreidimensionaler Diffusion. Bei letztgenannten Substanzen steht für jeden Platz vergleichsweise durchschnittlich eine höhere Anzahl an erreichbaren potenziellen Lithium-Plätzen zur Verfügung. Ein erfolgreicher Sprung kann nur dann ablaufen, wenn ein erreichbarer Platz vakant ist.



**Abb. 4.3.10:** Temperaturabhängigkeit der Streckfaktoren, welche bei der Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem ( $T_1^{-1}$ ) erhalten wurden. Bei den zugehörigen Experimenten galt  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz bzw. 155,5 MHz. Außerdem sind die Streckfaktoren eingezeichnet, welche über die SAE-Amplitudenzerfälle bestimmt wurden. Die gezeigten Ergebnisse gehören zu  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Messungen an der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$ .

Die in Abschnitt 4.3.2 erwähnten **Streckfaktoren**  $\gamma_{\text{SGR}}$ , welche die Magnetisierungstransienten mit Gleichung 4.6 zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten beschreiben, sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 4.3.10 gezeigt. Die zugehörigen Relaxationsmessungen im statischen Koordinatensystem wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 77,7 MHz bzw. 155,5 MHz durchgeführt. Zusätzlich sind die Streckfaktoren dargestellt, welche aus den Zerfallskurven der Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie bei  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz und  $t_p = 10 \mu\text{s}$  mit Gleichung 4.1 erhalten wurden. Unterhalb von 250 K ( $1000 / 250 \text{ K} = 4,0 \text{ 1/K}$ ) nähern sich die Streckfaktoren beider Methoden einem ähnlichen Wert an. Während über die Magnetisierungstransienten feldunabhängig ein Faktor von ca. 0,56 bestimmt wurde, liegt der zur Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie gehörige bei ca. 0,55. Das sehr ähnliche Verhalten im Bereich des Untergrundes deutet an, dass die zugehörigen Zerfälle durch dieselben Prozesse dominiert werden. Da es eine Überlappung der Bereiche gibt, in denen die beiden Methoden sensitiv sind, ist eine Detektion derselben Prozesse möglich.

Bei Temperaturen oberhalb von 300 K ( $1000 / 300 \text{ K} \approx 3,3 \text{ 1/K}$ ) wird ein gegensätzliches Temperaturverhalten der Streckfaktoren der unterschiedlichen NMR-Methoden beobachtet. Die gestreckte Exponentialfunktion, welche zur Anpassung an die Magnetisierungstransienten der Spin-Gitter-Relaxationsmessungen verwendet wurde, geht mit steigender Temperatur in eine einfache Exponentialfunktion über. Daraus folgt, dass bei hohen Temperaturen nur ein mikroskopischer Diffusionsprozess mit dieser Methode erfasst wird. Der Streckfaktor der SAE-Zerfallskurven  $\gamma$  sinkt mit steigender Temperatur auf einen Wert von 0,43 bei 393 K

( $1000 / 393 \text{ K} \approx 2,5 \text{ 1/K}$ ). Dieses entspricht dem Streckfaktor  $\gamma_{\text{kor}}$ , welcher zu der Korrelationsfunktion  $F_2$  derselben Temperatur gehört, siehe die Seiten 45 f.

Die  $F_2$ -Korrelationsfunktionen, welche zu den SAE-Messungen mit einer Evolutionszeit von  $t_p = 10 \text{ } \mu\text{s}$  gehören, zeigen im untersuchten Temperaturbereich nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Streckfaktoren  $\gamma_{\text{kor}}$  von 0,42(2) bei 323 K nach 0,27(2) bei 453 K. Dieses deutet darauf hin, dass die Ratenverteilung in diesem Temperaturbereich annähernd gleich bleibt. Weiterhin deuten diese kleinen Werte auf eine stark heterogene Lithium-Diffusion. Es gibt eine breite, kontinuierliche Verteilung von Sprungraten, die sich in der Korrelationsfunktion überlagern. Die Beiträge der sehr ähnlichen Raten können nicht aufgetrennt werden und führen zu einer Verbreiterung der erfassten Amplitudenzerfälle.

#### 4.3.4 Statische $^7\text{Li}$ -Spektren

Die Ionendiffusion im Festkörper kann neben den bereits vorgestellten Methoden auch über NMR-Spektren untersucht werden. Durch die temperaturabhängigen Veränderungen der Spektren können Rückschlüsse auf die Diffusionsprozesse und die zugehörigen Raten gezogen werden. Konkret können z. B. Sprungraten und Aktivierungsenergien für die Diffusionsprozesse abgeschätzt werden. Diese Methode ist für Sprungraten in der Größenordnung um  $10^3 \text{ s}^{-1}$  sensitiv.

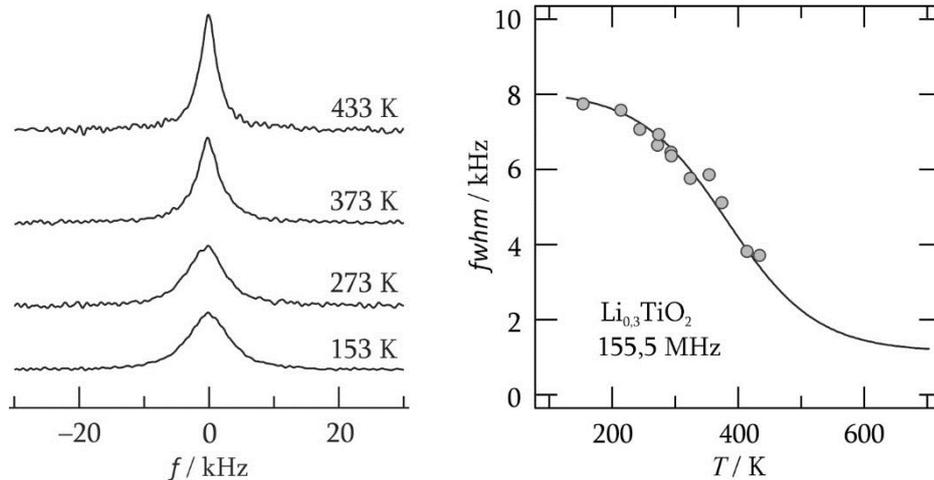
Statische  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der bereits oben untersuchten Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  sind in Abb. 4.3.11 *links* gezeigt.<sup>17</sup> Die zugehörigen temperaturabhängigen Experimente wurden zwischen 153 K und 433 K mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Sättigungspulsfolge durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 155,5 MHz und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $5 \text{ } \mu\text{s}$ . Der FID nach der längsten Wartezeit aus den in Abschnitt 4.3.2 analysierten Spin-Gitter-Relaxationsexperimenten wurde jeweils über FOURIER-Transformation in ein Spektrum überführt.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich zeigen die Spektren nur eine Zentrallinie. Eine Quadrupolaufspaltung wird nicht deutlich, vgl. mit Abschnitt 2.2.2. Die Halbwertsbreite der Zentrallinie (*fwhm*) wird erwartungsgemäß mit steigender Temperatur geringer. Eine entsprechende temperaturabhängige Auftragung ist auf der *rechten* Seite in Abb. 4.3.11 in grauen Kreisen gezeigt. Mit steigender Temperatur verschmälert sich die Halbwertsbreite des Spektrums von 7,7(3) kHz auf 3,7(3) kHz in einem klassischen, nicht vollständig erfassten Verlauf vom starren Gitter zum *extreme narrowing*.

Mit der temperaturabhängigen Linienverschmälerung, dem *motional narrowing*, wird eine Sprungrate  $\tau^{-1}$  nach AKAI [23] abgeschätzt. Hierfür werden die Temperatur bei halb abgeschlossener Linienverschmälerung ( $T_H$ ) und die Halbwertsbreite des

---

<sup>17</sup> Die Spektren sind auf sich selbst referenziert. Weiterhin wurden sie für eine bessere Vergleichbarkeit so normiert, dass ihre in erster Näherung aufgespannten Flächen gleich groß sind.



**Abb. 4.3.11:** *links*  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei den genannten Temperaturen zwischen 153 K und 433 K.<sup>17</sup> Die zugehörigen Messungen wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 155,5 MHz durchgeführt. *rechts* Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreiten (*fwhm*) der  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Zentralline bei  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz. Die durchgezogene Linie ist nur zur Orientierung eingezeichnet.

starrten Gitters ( $fwhm_R$ ) abgeschätzt bzw. ausgelesen. Bei Annahme, dass die Linienverschmälerung dem eingezeichneten Kurvenverlauf folgt, wird mit

$$\tau^{-1}(T_H) \approx 2\pi \cdot fwhm_R \quad 4.9$$

$\tau^{-1}(323 \text{ K}) \approx 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Diese Rate ist deutlich höher als über die Ergebnisse der Spin-Alignment-Echo-NMR erwartet werden würde.

Weiterhin zeigt sich, dass die Linienverschmälerung, welche auf der diffusionsinduzierten Ausmittlung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen basiert, in einem weiten Temperaturbereich von ungefähr 300 K stattfindet. Die beobachtete Linienverschmälerung stellt somit wahrscheinlich eine Überlagerung von mehreren Prozessen mit den dazugehörigen Raten dar. Hier ist eine Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht zweckmäßig, da die Modelle keine Überlagerung von mehreren Prozessen berücksichtigen (können) und dem erhaltenen Wert kein (einzelner) Prozess sinnvoll zugeordnet werden kann, vgl. mit den Abschnitten 5.3.3 und 6.3.7.

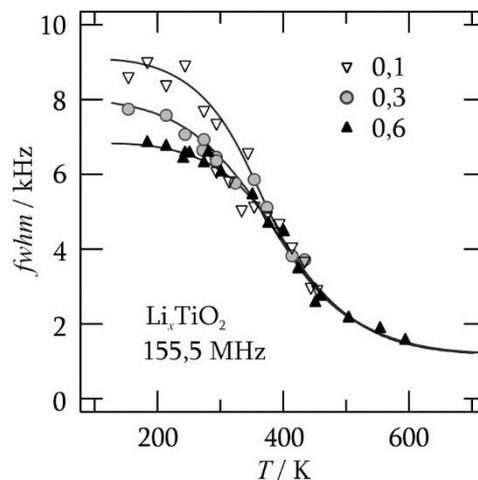
### 4.3.5 Einfluss des Interkalationsgrades auf die Li-Diffusion

Zusätzlich zu der Lithium-Diffusion in der Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  mit  $x = 0,35$  und Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  wurde der Einfluss des Lithium-Interkalationsgrades auf die Diffusionseigenschaften in diesem System untersucht.<sup>18</sup>

<sup>18</sup> Die Durchführung der zugehörigen Messungen war analog zu den entsprechenden der oben analysierten Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$ .

Ist mehr Lithium im System, sind mehr Li-Plätze besetzt und die direkte Nachbarschaft eines jeden Teilchens ist nicht mehr (fast) leer. Ein Li-Sprung kann somit nicht mehr, unter Berücksichtigung der Potentiallandschaft des Gitters, frei zu allen benachbarten Li-Plätzen erfolgen. Ferner kommt es mit höheren Interkalationsgraden vermehrt zu Li-Li-Wechselwirkungen. Somit kann sich der Diffusionsmechanismus mit dem Interkalationsgrad ändern.

Wie bei der Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  (Abschnitt 4.3.4) bestehen die  $^7\text{Li}$ -Spektren der Proben mit den Interkalationsgraden  $x=0,1$  und  $0,6$  im untersuchten Temperaturbereich von 153 K bis 453 K bzw. von 183 K bis 593 K bei der Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz nur aus einer Zentrallinie. Die temperaturabhängigen Halbwertsbreiten sind in Abb. 4.3.12 ergänzt. Bei hohen Temperaturen scheinen die Halbwertsbreiten der Zentrallinien der drei hier untersuchten Proben mit den unterschiedlichen Interkalationsgraden, auf einen vergleichbaren Wert der Restlinienbreite um 1,5 kHz zu konvergieren. Diese (End-)Marke ist von äußeren Faktoren, wie der Inhomogenität des externen Magnetfeldes, abhängig. Weil alle zugehörigen Messungen bei demselben Feld in demselben Kryomagnet durchgeföhrt wurden, wurden auch sehr ähnliche Feldinhomogenitäten erwartet.<sup>19</sup> Außerdem sind die Temperaturen, bei denen die Wechsel vom bewegungsverschmälerten Bereich in das so genannte *extreme narrowing* stattfinden, wahrscheinlich sehr ähnlich. Es wird kein Hinweis auf eine Änderung



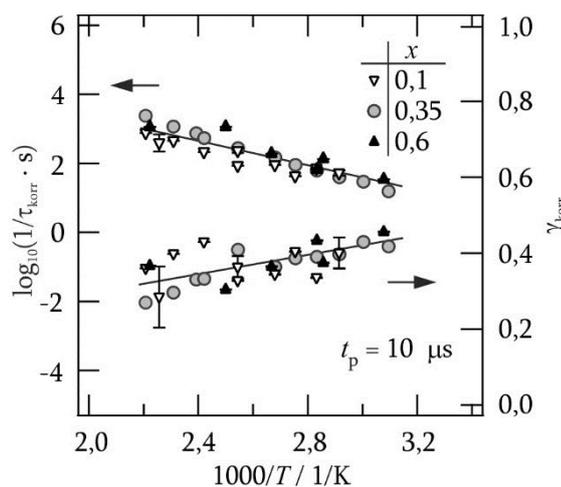
**Abb. 4.3.12:** Halbwertsbreiten (*fwhm*) der  $^7\text{Li}$ -NMR-Zentrallinie in Abhängigkeit der Temperatur. Es wurden drei  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Proben mit den Interkalationsgraden  $x$  von 0,1, 0,35 und 0,6 untersucht. Die zugehörigen Messungen wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 155,5 MHz durchgeföhrt. Die durchgezogenen Linien sind nur zur Orientierung eingezeichnet.

<sup>19</sup> Zum Tausch der Proben muss der Probenkopf aus dem Kryomagnet entfernt werden. Trotz großer Sorgfalt befinden sich die Proben zur Messung nicht an exakt derselben Position im Magnetfeld. Somit erfahren die Proben auch geringfügig andere Feldinhomogenitäten.

der Diffusionswege und somit auch der Sprungprozesse mit dem Interkalationsgrad im untersuchten Temperatur- und Interkalationsbereich gefunden. Die eingezeichneten Linien in Abb. 4.3.12 dienen nur zur Orientierung und stellen keinen Fit dar.

Bei 153 K beträgt die Halbwertsbreite für  $\text{Li}_{0,1}\text{TiO}_2$  8,6(5) kHz, während bei derselben Temperatur für  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  eine von 7,7(3) kHz erhalten wird. Ein Wert von 6,8(3) kHz wird für  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_2$  bei 183 K bestimmt. Die Halbwertsbreite im starren Gitter wird nicht nur durch den Li-Li-Teilchenabstand, sondern auch durch eventuell vorhandene paramagnetische Zentren beeinflusst [16]. Durch dipolare Verbreiterung wird abhängig vom Interkalationsgrad für einen kleineren Li-Li-Teilchenabstand eine größere Halbwertsbreite als für einen größeren Abstand erwartet. Im Gegenzug kann, je nach Aufenthaltsort der Elektronen, durch die Interkalation mehr paramagnetisches  $\text{Ti}^{3+}$  entstehen, was die Linienbreite verringert. Beide Effekte überlagern sich in der Linienbreite des starren Gitters.

Weiterhin wurde der Einfluss des Interkalationsgrades mit Spin-Alignment-Echos untersucht. Die zugehörigen Korrelationsraten wie auch Streckfaktoren zeigen im diffusionsinduzierten Temperaturbereich von 323 K ( $1000 / 323 \text{ K} \approx 3,1 \text{ 1/K}$ ) bis 453 K ( $1000 / 453 \text{ K} \approx 2,2 \text{ 1/K}$ ) keine signifikante Abhängigkeit vom Lithium-Gehalt der Probe, siehe Abb. 4.3.13. Die Rate variiert zum Beispiel bei 353 K ( $1000 / 353 \text{ K} \approx 2,8 \text{ 1/K}$ ) von  $72 \text{ s}^{-1}$  über  $62 \text{ s}^{-1}$  nach  $65 \text{ s}^{-1}$  mit  $x$  von 0,1 über 0,35 nach 0,6. Die (offenbare) Unabhängigkeit der Korrelationsrate vom Lithium-Gehalt im diffusionsinduzierten Bereich findet sich auch in der Aktivierungsenergie wieder. Sie ändert sich von ca. 0,51 eV über 0,45(1) eV nach ca. 0,50 eV. Hieraus kann kein Hinweis auf eine Blockierung oder Änderung der (bevorzugten) Diffusionspfade durch eine zu starke Beladung mit Lithium für diesem Bereich von  $x = 0,1$  bis 0,6 abgeleitet werden.



**Abb. 4.3.13:** Einfluss des Interkalationsgrades von  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  auf die SAE-Korrelationsraten bzw. die zugehörigen Streckfaktoren der Korrelationsfunktion im Temperaturbereich von 323 K bis 453 K. Die Evolutionszeit  $t_p$  der zugehörigen Spin-Alignment-Echo-Experimente war  $10 \mu\text{s}$  und die Resonanzfrequenz betrug 155,5 MHz. Auf der linken Ordinate sind die Korrelationsraten und auf der rechten Ordinate die zugehörigen Streckfaktoren aufgetragen. Die Geraden sollen lediglich zur besseren Orientierung dienen.

Weiterhin gibt es keine Anzeichen dafür, dass es bei den untersuchten Interkalationsgraden einen nennenswerten Unterschied der eingenommenen Positionen in der Kristallstruktur gibt, auch nicht in der Häufigkeit der Besetzung einer bestimmten Position. Bei deutlichen Unterschieden wäre die Form der Zerfallskurven anders. Es würde sich ggf. ein Plateau ausbilden oder die Streckfaktoren würden sich ändern.

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten der  $\text{TiO}_2\text{-B}$ -Proben mit den Li-Interkalationsgraden  $x = 0,1$  und  $0,6$  liefern im untersuchten Temperaturbereich von  $153\text{ K}$  bis  $453\text{ K}$  bzw. von  $183\text{ K}$  bis  $593\text{ K}$  bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0 / (2\pi) = 155,5\text{ MHz}$  ein erwartetes Ergebnis (ohne Abbildung). Bei  $x = 0,1$  und  $153\text{ K}$  wird  $T_1 = 12,8\text{ s}$  und bei  $x = 0,6$  und  $183\text{ K}$   $T_1 = 2,6\text{ s}$  bestimmt. Sind mehr Li-Ionen vorhanden, gibt es häufiger Li-Li-Wechselwirkungen, die die Magnetisierung schneller zerfallen lassen und so zu einer höheren Relaxationsrate des nicht-diffusiven Bereiches führen. Neben dieser Untergrundrelaxation wird jeweils nur eine Überleitung in die diffusionsinduzierte Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks detektiert. Zum einen ist dieser Übergang noch stark von Untergrundeffekten beeinflusst und zum anderen ist eine einfache Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Steigung dieser Flanke nicht möglich.

## 4.4 Zusammenfassung

Der Lithium-Transport in  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ -Nanodrähten wurde an elektrochemisch interkalierten Titandioxid-Proben mit Wirtsgitter in der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  untersucht. Die Herausforderung bei den Messungen an diesem luftempfindlichen Gemischtleiter lag in der separaten Erfassung der Lithium-Ionen-Bewegung. Es wurde gezeigt, dass die NMR-Spektroskopie für die Bestimmung des ionischen Beitrages zum Transport hervorragend geeignet ist, ohne dass eine aufwendige Probenpräparation erforderlich ist.

Die Analyse von  $^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echos einer Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei variablen Evolutionszeiten und  $343\text{ K}$  hat ergeben, dass bei diesem Material und dieser Temperatur bereits bei  $t_p \geq 25\text{ }\mu\text{s}$  mit steigenden Evolutionszeiten der quadrupolare Anteil der Echoamplituden kontinuierlich abnimmt. Im Gegensatz dazu hat der dipolare Anteil, aus dem sich bei dieser Methode keine Korrelationsrate ableiten lässt, bis ungefähr  $t_p = 75\text{ }\mu\text{s}$  seinen maximalen Beitrag, bevor er ebenfalls kontinuierlich abnimmt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der allgemeinen Aussage, dass die Evolutionszeit in Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimenten bei Quadrupolkernen mit dipolaren Anteilen für eine einfache Auswertung so kurz wie möglich gewählt werden sollte, vgl. mit den Referenzen [31, 32]. Das Verhältnis vom quadrupolaren und dipolaren Anteil der Echoamplituden nähert sich hier bei langen Evolutionszeiten erwartungsgemäß dem Wert 2 an [27].

Im nicht-diffusiven Bereich besteht nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit der SAE-Zerfallsraten. Ferner scheint der thermisch-aktivierte Beitrag der SAE-Korrelationsraten unbeeinflusst von der Evolutionszeit zu sein. Hier deutet sich an,

dass bei allen untersuchten Evolutionszeiten die gleichen Ratenverteilungen vorherrschen.

Während bei dem Material  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  bei 77,7 MHz über die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem ( $T_i$ ) im gesamten untersuchten Temperaturbereich vornehmlich ein nicht-diffusiver Untergrund detektiert wurde, erfassten die Messungen bei 155,5 MHz eine beginnende Tieftemperaturflanke. Der Anstieg ist geringer als für einen Diffusionsprozesses erwartet wird. Mit der  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie wurde für dieselbe Probe bei der Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 155,5$  MHz und einer Evolutionszeit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  eine Aktivierungsenergie von 0,45(1) eV bestimmt. Der hier beobachtete Unterschied der bestimmten Aktivierungsenergien kann über den Einfluss von Korrelationseffekten auf die Tieftemperaturflanke des Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit für die Deutung dieser unterschiedlichen Werte liegt in der Berücksichtigung der verschiedenen Zeit- und Längenskalen, in welchen die unterschiedlichen Methoden empfindlich sind.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Diffusion in diesem System. In einer Arbeit von ARROUVEL *et al.* [66], welche auf der Dichtefunktionaltheorie basiert, sind Aktivierungsenergien für die Lithium-Diffusion bei konstantem Volumen (bzw. konstantem Druck) entlang der  $b$ -Achse von 0,27 eV (0,29 eV), der  $c$ -Achse von 0,50 eV (0,54 eV) und der  $a$ -Achse von 1,07 eV (0,94 eV) angegeben worden. In einer anderen theoretischen Arbeit von PANDUWINATA und GALE, welche die Diffusionskinetik mit berücksichtigt, wurde ein (maximaler) Wert für die Aktivierungsenergie für Sprünge entlang der  $b$ -Achse von 0,28 eV, der  $c$ -Achse von 0,39 eV und der  $a$ -Achse von 1,00 eV berechnet [63]. Es ist zu beachten, dass wahrscheinlich nicht ein Diffusionsprozess vorherrscht, sondern eine Vielzahl von Diffusionsprozessen. Leerstellen erweitern das Spektrum an möglichen Diffusionspfaden.

Die Streckfaktoren der SAE-Zerfallskurven bzw. Magnetisierungstransienten zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem sind im nicht-diffusiven Bereich ungefähr 0,55. Mit steigender Temperatur entwickeln sich die Streckfaktoren unterschiedlich. Der Grund hierfür liegt darin, dass die unterschiedlichen Methoden (bei höheren Temperaturen) verschiedene Prozesse erfassen. Bei der longitudinalen Relaxation nähert sich der Verlauf der Magnetisierungstransienten dem einer einfachen Exponentialfunktion an. Die kleinen Streckfaktoren der Korrelationsfunktion  $F_2$  aus den SAE-Experimenten bei höheren Temperaturen deuten auf eine sehr heterogene Lithium-Bewegung in der Kristallstruktur mit einer breiten Verteilung von Li-Sprungraten hin. Das temperaturabhängige Verhalten der  $^7\text{Li}$ -Spektren gibt zu dieser Vermutung keinen Hinweis auf Widerspruch.

Der Einfluss des Interkalationsgrades auf die Diffusionseigenschaften wurde mit Proben unterschiedlicher Li-Konzentrationen untersucht:  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  mit  $x = 0,1, 0,35$  und  $0,6$ . Es wurden Korrelationsraten und die zugehörigen Streckfaktoren über  $^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente, Spin-Gitter-Relaxationsraten wie auch

Halbwertsbreiten der  $^7\text{Li}$ -Spektren bestimmt. Diese Parameter weisen im thermisch aktivierten Bereich keine erkennbaren Unterschiede im Temperaturverhalten in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad auf. Einen Hinweis auf eine unterschiedliche Besetzung der verschiedenen Lithium-Positionen, wie es in einer theoretischen Arbeit [63] und in einer kombinierten Arbeit aus theoretischen und experimentellen Teilen [64] prognostiziert wurde, konnte nicht gefunden werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen haben ergeben, dass der Diffusionsprozess der Li-Ionen in dem untersuchten Material  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  stark heterogen mit einer breiten Verteilung von Sprungraten und wahrscheinlich anisotrop ist. Neben den eher langsamen Ionenbewegungen finden nicht-diffusive Prozesse statt, welche vermutlich auf Wechselwirkungen mit paramagnetischen Zentren wie auch Leitungselektronen basieren.

Die Sprungraten, welche über die Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie für  $\text{Li}_{0,35}\text{TiO}_2$  erhalten wurden, sind sehr gering. Zwischen 323 K und 453 K wurden Raten für die Lithium-Bewegung zwischen  $16 \text{ s}^{-1}$  und  $2,4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt. In der Anwendung als Anode in wiederaufladbaren Li-Batterien zeigt das Material dennoch gute Eigenschaften [56, 57]. Dieses liegt vermutlich an den sehr kurzen Diffusionswegen für die Li-Ionen und den ebenfalls kurzen Leitungswegen für die Elektronen, sodass Lithium einfach ohne Kontaktverluste der Partikel des Aktivmaterials interkaliert und deinterkaliert werden kann. Dieses kompensiert wahrscheinlich die geringere Diffusionsgeschwindigkeit. Weiterhin ist eine (annähernde) Unabhängigkeit der Diffusionsparameter vom Lithium-Gehalt für ein Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Batterien gewünscht. Dieses ist für das Modellsystem  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ) mit Wirtsgitter in der  $\text{TiO}_2$ -B-Modifikation im untersuchten Temperaturbereich der Fall.

## 5 Li-interkaliertes nano-Rutil

Rutil ist eine der häufigsten natürlich vorkommenden Titandioxid-Modifikationen und ist die thermodynamisch stabile Modifikation von Kristalliten mit einem Durchmesser oberhalb des Nanometerbereiches. Bei kleineren Kristalliten ist die Modifikation Anatas energetisch günstiger. Rutil wurde in der Vergangenheit bereits eingehend bezüglich verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften untersucht. Das große aktuelle Interesse an Rutil basiert unter anderem in der Verwendbarkeit in Solarzellen [74], der Halbleitertechnik und als Bestandteil von Gassensoren [75]. Weiterhin gilt nanokristallines Rutil als vielversprechendes Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren Batterien [3, 76-81]. Es besteht an diesem Material aber keineswegs nur ein anwendungsorientiertes Interesse, sondern, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, auch ein starkes grundlagenorientiertes Interesse.

Die Kristallstruktur von Rutil mit den zugehörigen Gitterparametern ist seit vielen Jahren gut charakterisiert. Die Kristallstruktur hat neben den besetzten Titan- und Sauerstoff-Positionen weitere Positionen, die unbesetzt sind. Diese ermöglichen eine Interkalation von Lithium, sodass die gemischtleitende Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  entsteht. In dieser ist der Lithium-Transport stark anisotrop [76, 82], sodass Rutil als 1D- [83] bzw. quasi-1D-Ionenleiter [82] eine hervorragende Modellsubstanz zum Studium von Diffusionsprozessen mit eingeschränkter Dimensionalität darstellt. Es soll in dieser Arbeit mit verschiedenen NMR-Methoden gezeigt werden, dass in nanokristalline Rutil-Proben interkaliertes Lithium eine hohe Beweglichkeit aufweist und die zugehörige Aktivierungsenergie für die Ionensprünge gering ist.

Ferner wird in der Literatur beschrieben, dass eine Lithium-Interkalation in Rutil sowohl chemisch [77, 82] wie auch elektrochemisch [3, 79-81, 84, 85] möglich ist. In einer vorangegangenen Studie der Gruppe von Herrn Prof. HEITJANS wurde untersucht, welchen Einfluss der Interkalationsweg auf die Produkteigenschaften beim Lithiumtitanspinell ( $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $0 \leq x \leq 3$ ) hat [70]. Inspiriert hierdurch soll in dieser Arbeit überprüft werden, ob für Kristallite aus Li-interkaliertem nano-Rutil ein Unterschied in der Lithium-Diffusivität durch verschiedene Interkalationswege entsteht.

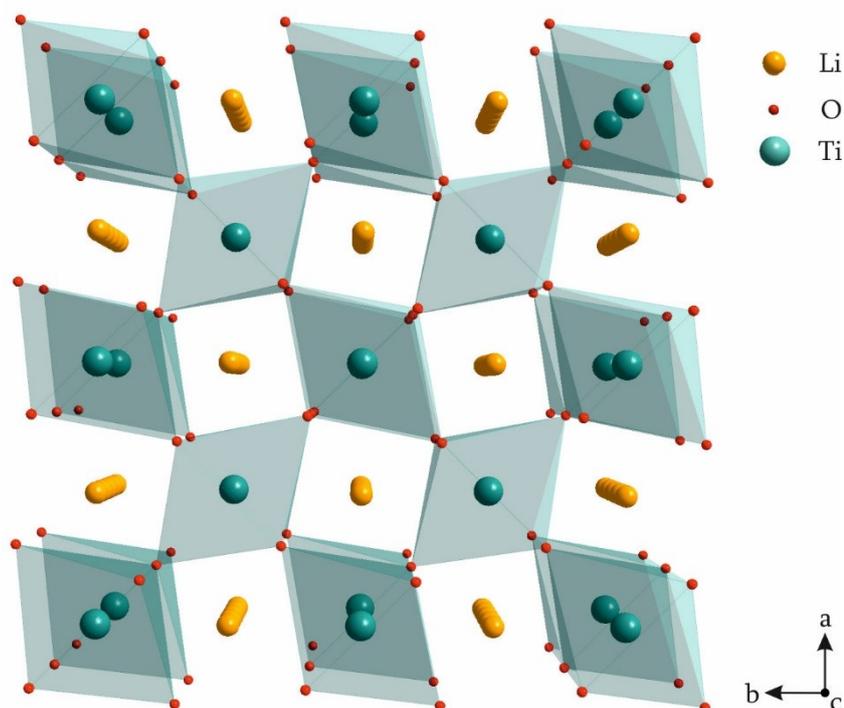
Dieses Kapitel ist wie folgt gegliedert: Nach Vorstellung des Systems werden sowohl die Präparation von nano-Rutil als auch die Interkalation von Lithium in dieses Wirtsmaterial beschrieben. Anschließend werden Ergebnisse NMR-spektroskopischer Analysen vergleichend diskutiert.

### 5.1 Beschreibung des Systems

Das Kristallsystem von Rutil ist tetragonal und die zugehörige Raumgruppe lautet  $P4_2/mnm$ . In der Kristallstruktur sind die Titanionen (grün) jeweils oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen (rot) umgeben, während jedes Sauerstoffion trigonal von drei

Titanionen umringt ist, siehe hierzu Abb. 5.1.1. Jeder  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder ist mit zwei weiteren Oktaedern über gegenüberliegende Kanten verknüpft, sodass Ketten entlang der  $c$ -Achse entstehen. Eine Verbindung mit vier benachbarten Oktaederketten erfolgt über gemeinsame Ecken. Hierdurch werden Kanäle aufgespannt, in die z. B. Lithiumionen eingebracht werden können. Bei geringen Interkalationsgraden von Rutil ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) sind die Oktaederpositionen im Kanal (in Abb. 5.1.1 orange) für Lithiumionen energetisch sehr günstig [77, 86, 87]. Diese Positionen werden nach Berechnungen von KOUDRIACHOVA *et al.* bei einem Interkalationsgrad von  $x < 0,5$  ausschließlich besetzt [86]. Benachbarte Kanäle sind untereinander über Sauerstoff-Fenster verbunden, sodass ein Austausch zwischen den Kanälen möglich ist [88].

In verschiedenen Arbeiten wurde darauf geschlossen, dass sich die Kristallstruktur von Rutil während der Einlagerung von Lithium verändert. Durch die Kombination der Ergebnisse aus Neutronendiffraktometrie, Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und Dichtefunktionalrechnungen wurde z. B. Folgendes abgeleitet [89]: In dem nanokristallinen Material liegt das Wirtsgitter bei einem Interkalationsgrad  $x$  von 0,16 noch in der ursprünglichen Struktur vor (siehe hierzu Abb. 5.1.1), bei  $x = 0,53$  ist das



**Abb. 5.1.1:** Kristallstruktur von  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  nach BORGHOLS *et al.* [89]. Das Wirtsgitter  $\text{TiO}_2$  liegt in der Modifikation Rutil vor und der Lithium-Interkalationsgrad  $x$  beträgt 0,07. Das Gitter wird über kanten- und eckenverknüpfte  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder aufgebaut. In orange sind die möglichen Lithium-Positionen dargestellt, welche der Stöchiometrie entsprechend nicht voll besetzt sind. Die  $c$ -Achse ist senkrecht zur Abbildungsebene und weist nach vorne.

Lithiumtitanat monoklin und bei  $x = 0,85$  tritt eine hexagonale Lithiumtitandioxid-modifikation auf. Bereits Jahre zuvor haben MACKLIN und NEAT über Ergebnisse der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie vermutet, dass es ab  $x = 0,5$  eine hexagonale Modifikation  $\text{LiTiO}_2$  gibt [85]. Ebenfalls im Einklang mit den oben beschriebenen Strukturumwandlungen haben REDDY *et al.* über die Röntgendiffraktometrie festgestellt, dass durch Interkalation irreversibel eine hexagonale Phase  $\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$  gebildet wird [80]. Mit einer Kombination der Ergebnisse aus Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und der chemischen Verschiebung von  $^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren, ergänzt mit theoretischen Rechnungen, wurde auf einen ähnlichen Verlauf der Strukturveränderungen geschlossen [77]: Die äußere Erscheinung der Kristalle wie auch die Struktur des Wirtsgitters bleiben nur bis  $x = 0,12$  ohne signifikante Änderungen erhalten. Die sehr geringe chemische Verschiebung der Resonanz in den  $^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren deutet darauf hin, dass eine effektive Koordination von Lithium kleiner als sechs vorliegt. Dieses kann durch eine leichte Verschiebung von Lithium aus den Oktaederzentren erklärt werden. Eine weitere NMR-Resonanz des Gesamtspektrums bei  $x > 0,44$  weist auf Li-Ionen in tetraedrischer Koordination und somit das Vorliegen einer Spinell-Struktur hin. Übersteigt der Interkalationsgrad  $x = 0,5$ , so werden auch die Oktaederpositionen in der Spinell-Struktur besetzt. Ab ca.  $x = 0,88$  soll zusätzlich eine kubische Steinsalz-Struktur existieren.

Zum aktuellen Zeitpunkt sind nicht alle Details zum Gitter bekannt. Im Speziellen sind die Besetzung der verschiedenen Positionen durch Lithium wie auch die Strukturveränderungen mit dem Interkalationsgrad noch nicht ganz geklärt. Dennoch können die oben genannten Arbeiten die gleichen Strukturveränderungen beschreiben. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass mit den breiten Reflexen der Röntgendiffraktogramme keine Unterscheidung von Spinell-Struktur, hexagonalem Lithiumtitanat und Steinsalz-Struktur erfolgen kann [77]. Abhängig vom Interkalationsgrad und vom Gitter befinden sich die Li-Ionen in oktaedrischer oder tetraedrischer Koordination. Das Gitter weitet sich bei der Interkalation auf, z. B. um 6,3 % bei  $x = 0,5$  [89].

Wie in der Einführung bereits beschrieben, gilt die Lithium-Diffusion im Rutil-Gitter als eindimensional [83] bzw. quasi-eindimensional [82]. Diese (Quasi-)Eindimensionalität der Lithium-Diffusion wurde mit theoretischen Rechnungen von GLIGOR und LEEUW bestätigt [87]. Bereits Jahre zuvor haben KOUDRIACHOVA *et al.* ein theoretisches Modell aufgestellt, was thermodynamische und kinetische Effekte berücksichtigt [86]. In diesem wurde mit der Annahme, dass ausschließlich oktaedrische Lithium-Positionen besetzt werden, berechnet, dass sich bei Raumtemperatur die Li-Ionen bevorzugt entlang der  $c$ -Achse bewegen. Quantifiziert wurde diese Aussage über die zugehörigen Diffusionskoeffizienten:  $D_{ab} = 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $D_c = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Obwohl die Einlagerung von Lithium in Rutil thermodynamisch bevorzugt ist [3, 80, 86], galt das Wirtsmaterial Rutil lange Zeit als schlechter Lithium-Ionenleiter.

Diese Aussage basiert auf Untersuchungen, die an kristallinen Proben mit einem mittleren Partikeldurchmesser größer als einige Nanometer durchgeführt wurden. Als Folge wurde ein sehr geringer Interkalationsgrad bei Raumtemperatur beobachtet [86]. Während HU einen experimentell bestimmten Li-Interkalationsgrad in mikrokristallinem Rutil bei Raumtemperatur von 0,1 bis 0,25 angibt [3] und REDDY *et al.* einen Wert von 0,06 [80], hat JOHNSON die Löslichkeit von Lithium in Rutil bei Raumtemperatur auf lediglich  $2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt, was einem Interkalationsgrad  $< 0,001$  entspricht [82]. Für die geringen Interkalationsgrade gibt es mehrere Erklärungsansätze. Zum einen wird berechnet, dass sich das Gitter während der Interkalation verzerrt, sodass Kanäle nicht mehr erreicht werden können [90]. Zum anderen wird vermutet, dass bereits eingebrachte Lithiumionen die Leitung nachfolgender Ionen blockieren, indem Tetraederpositionen besetzt werden [80, 81]. Ein Vordringen der Ionen ins Innere der Kristalle ist somit stark behindert und die Ionenverteilung ist sehr inhomogen. Dementsprechend wird die Einlagerung von Lithium in Rutil hauptsächlich als Oberflächeneffekt beschrieben [3, 81, 82]. Für den ersten Ladezyklus einer Zelle aus kommerziell erhältlichem Rutil (nicht nanokristallin) und Lithium wird experimentell eine spezifische Kapazität von 85 mAh/g bestimmt [79].

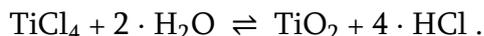
Im Gegensatz zu der schlechten Lithium-Einlagerung in mikrokristalline Partikel bzw. Einkristalle aus Rutil bei Raumtemperatur, wurde in verschiedenen Arbeiten eine nennenswerte Interkalation von Lithium in Rutil-Nanokristallite erreicht [3, 77, 79-81, 84]. Die Nanostrukturierung hat somit nicht nur Einfluss auf die katalytischen, elektrischen und optischen Eigenschaften [75, 91]. Im Vergleich zu mikrometergroßen Kristalliten oder gar Einkristallen sind die Transportwege für Elektronen und Ionen von der Oberfläche zum Kristallinneren kürzer [3, 80]. Hierdurch ist die Zeit, die ein Li-Ion für die Diffusion zum Inneren benötigt nach  $t = l^2/D$  ( $l$  ist die Diffusionslänge) geringer [67]. Weiterhin ist die spezifische Oberfläche der Partikel vergrößert. An diesen Grenzflächen ist die Li-Diffusion deutlich schneller als innerhalb der Partikel [84]. Somit sind Kristallite im Nanometerbereich zum vergleichsweise schnellen Ein- bzw. Auslagern von Li-Ionen befähigt. Außerdem können Gitterverzerrungen, welche durch den Ein- bzw. Ausbau von Lithium hervorgerufen werden, besser ausgeglichen werden. Untersuchungen an nanokristallinen Rutil-Proben haben eine hohe Kapazität für die Lithium-Einlagerung [77, 81] wie auch eine gute elektrochemische Zyklisierbarkeit bzw. Zyklenstabilität [3, 78, 79, 81, 85] gezeigt. Die theoretische spezifische Kapazität beträgt 335 mAh/g [80].

Die gute Zyklenstabilität von Rutil wurde in verschiedenen experimentellen Arbeiten bestätigt [79, 81, 85, 92]. Bei 393 K kann z. B. der Lithium-Gehalt zwischen 0,5 und 1 reversibel variiert werden [85]. Nach 100 Zyklen wurde für 15 nm lange Rutil-Nadeln mit einer Stromdichte von 1 A/g in einem Spannungsbereich von 1 V bis 3,5 V (Li<sup>+</sup>/Li) eine Entladekapazität von 160 mAh/g bestimmt [81]. Ein ähnliches Ergebnis von 168 mAh/g wurde für einen Spannungsbereich von 1 V bis 3 V gegen Li<sup>+</sup>/Li in Referenz [3] beschrieben. Während des ersten Lade-/Entladezyklus wird ein hoher irreversibler Anteil beobachtet, welcher um  $x = 0,5$  auftritt [79, 80, 85, 92]. Der

beobachtete Kapazitätsverlust deutet auf irreversibel gebundenes Lithium im Gitter hin [79]. Zusätzlich kann in Röntgen-Pulver-Diffraktogrammen ab einem Interkaltungsgrad von  $x=0,5$  die Rutil-Phase mit geringer werdenden Anteilen nachgewiesen werden, siehe auch Referenz [77]. Weiterhin wurde in der Arbeit von REDDY *et al.* [80] ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm nach dem ersten Zyklus aufgenommen, in dem eine Phasenumwandlung, vergleichbar mit der in Referenz [77], beobachtet wurde. Die mittlere theoretische Energiedichte von  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0,5 < x < 1$ ; ursprünglich Rutil-Gitter) ist ca.  $290 \text{ Whkg}^{-1}$  [85]. Wird Rutil zum Beispiel in einer Lithium-Polymer-Elektrolyt-Zelle gegen Lithium bei 393 K zyklisiert, so haben MACKLIN und NEAT [85] eine Durchschnittszellspannung von 1,73 V bestimmt.

## 5.2 Präparation und Charakterisierung

Nanokristallines Rutil wurde als kinetisches Produkt über den in Referenz [93] vorgestellten nasschemischen Syntheseweg hergestellt. Hierzu wurden 6,3 ml Titan-tetrachlorid (FLUKA, > 99,0 %) unter Rühren in ungefähr 200 ml destilliertes Wasser innerhalb von ca. 25 min getropft und hydrolysiert. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet

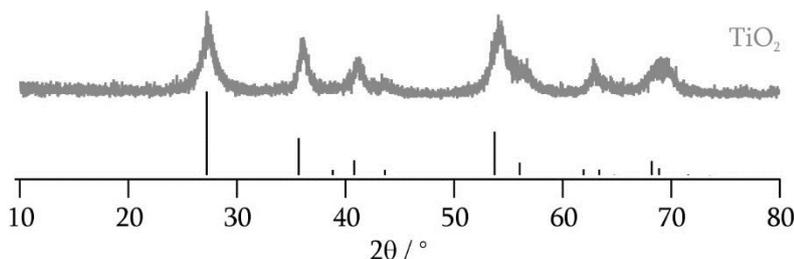


Nach acht Tagen Reaktionszeit wurde vorsichtig das Wasser nach vorangegangenem Zentrifugieren abdekantiert. Nachfolgend wurde das weiße Reaktionsprodukt mehrfach mit Wasser gewaschen, bevor es getrocknet wurde.

Die Reinheit des erhaltenen Pulvers wurde durch ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm überprüft; für Details zur Methode siehe Abschnitt 3.1. Die Reflexpositionen des gemessenen Diffraktogrammes der präparierten Probe (Abb. 5.2.1 oben) passen sehr gut mit den BRAGG-Positionen einer Rutil-Referenz aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009<sup>20</sup> überein, siehe Abb. 5.2.1 unten. Es wird keine signifikante Verunreinigung durch Anatas detektiert. Auf diese Art der Verunreinigung wurde besonders geachtet, da diese in Referenz [93] beschrieben wurde und dort in teilweise sehr großen Anteilen entstanden ist. Im Detail wurde dort beobachtet, dass mit steigender Präparationstemperatur einerseits die Hydrolysegeschwindigkeit stieg, aber andererseits ab  $T > 323 \text{ K}$  zusätzlich die Modifikation Anatas entstand.

Eine weitere Möglichkeit, sehr kleine Rutil-Kristallite von einigen Nanometern ohne Kalzination zu erhalten, ist die elektrochemische Abscheidung von  $\text{TiO}_2$ -Filmen aus wässrigen Titantrichlorid-Lösungen [74]. Bei 353 K und 0,13 V gegen Ag/AgCl wird z. B. innerhalb von 2 h eine Filmschichtdicke von  $30 \mu\text{m}$  mit einer Partikelgröße von 5 nm erhalten. Diese Methode beschränkt sich allerdings auf kleine Proben-volumina.

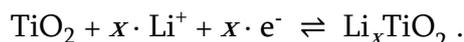
<sup>20</sup> Die POWDER DIFFRACTION FILE (PDF) Datenbank ist von ICDD (THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA)



**Abb. 5.2.1:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramm einer präparierten nanokristallinen Rutil-Probe (oben). Ergänzt sind die zugehörigen BRAGG-Positionen und relativen Intensitäten einer Rutil-Referenz aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 (unten).

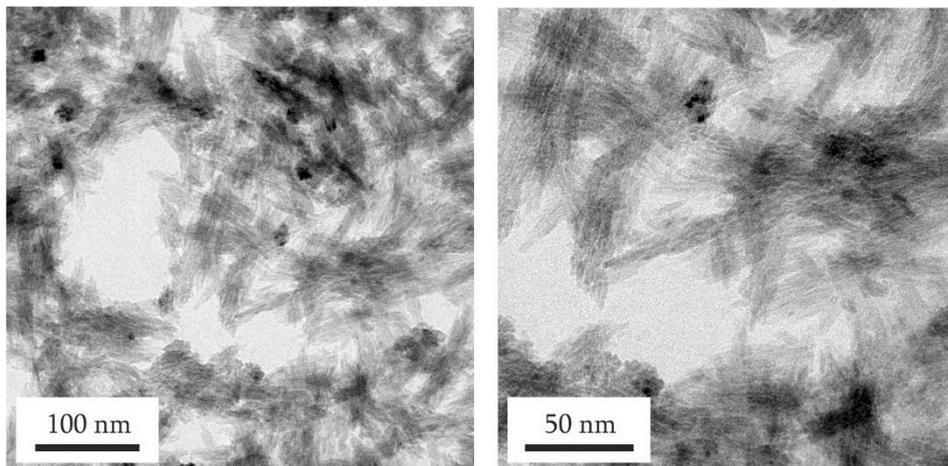
Grundsätzlich wäre auch eine Zerkleinerung von größeren Kristalliten denkbar. Dieses wurde in einer früheren Arbeit der Arbeitsgruppe HEITJANS bereits durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass das Zerkleinern von Rutil-Proben mit einer Kugelmühle nicht nur zu einer Reduktion der mittleren Kristallitgröße bei Bildung von Agglomeraten führt, sondern auch zu einer Erhöhung der  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentration [75]. Diese (zusätzlichen) paramagnetischen Zentren würden NMR-Spektren und die Ergebnisse von Relaxationsexperimenten stark beeinflussen. Demzufolge ist diese Syntheseroute für die Präparation des Wirtsgitters bei den Fragestellungen dieser Arbeit wenig geeignet.

Die chemische wie auch elektrochemische Lithium-Interkalation wurde jeweils an nanokristallinem Rutil-Pulver (NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS INC., 10 · 40 nm, 98 %, < 5 %  $\text{SiO}_2$ ) derselben Charge durchgeführt. Bei beiden Varianten wurde ein Interkalationsgrad von 0,5 angestrebt. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet



Die äußere Form der Kristallite wurde vor der Lithiierung mit einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop (Arbeitsgruppe FELDHOFF, Hannover) bestimmt. Exemplarisch sind in Abb. 5.2.2 zwei Aufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen gezeigt. Die Aufnahmen zeigen Agglomerate aus kurzen dicken kristallinen Nadeln. Im Einklang mit den TEM-Bildern sollen laut Hersteller die nadelförmigen Kristallite eine Länge von 40 nm und einen Durchmesser von 10 nm besitzen.

Die chemische Interkalation erfolgte in Anlehnung an das in Referenz [94] beschriebene Verfahren. Der Versuchsaufbau dieser Arbeit ist in Abb. 5.2.3 oben gezeigt. Das nanokristalline Ausgangsmaterial wurde in einem zuvor mehrfach ausgeheiztem SCHLENK-Kolben bei 323 K für 3,5 d im Vakuum getrocknet. Anschließend wurden zu dem trockenen Rutil (1,09 g) 25 ml trockenes Hexan (ALFA AESAR, anhydrous) gegeben. Unter Stickstoff-Atmosphäre und Rühren wurde innerhalb



**Abb. 5.2.2:** Aufnahmen einer nanokristallinen Titandioxid-Probe in der Modifikation Rutil, welche mit einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop bei verschiedenen Vergrößerungsstufen erhalten wurden.

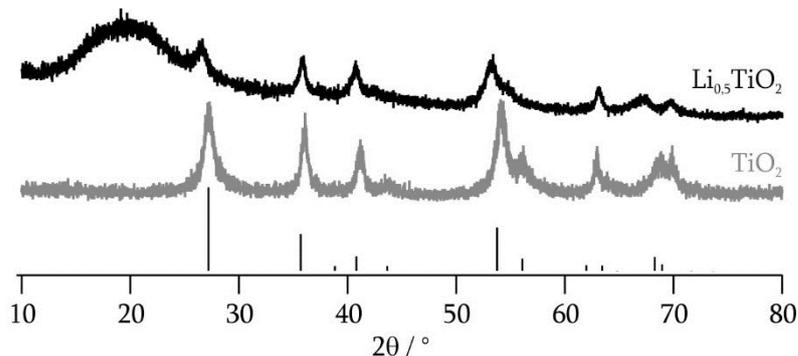
weniger Minuten die Suspension durch ein Septum mit 4,2 ml einer *n*-Butyllithium-Lösung (1,6 M in Hexan, SIGMA-ALDRICH) versetzt, siehe Abb. 5.2.3 *unten links*. Die Farbe der Reaktionsmischung veränderte sich während der Zugabe des Lithierungsmittels von weiß nach blau, Abb. 5.2.3 *unten links* und *unten rechts*. Die Farbe der Reaktionsmischung bei der Interkalation erschien optisch bereits nach wenigen Stunden konstant dunkelblau. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen wurde davon ausgegangen, dass die Interkalation vollständig abgelaufen ist und das Pulver wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet. Hierbei erfolgten beide Schritte bei reduziertem Druck. Das erhaltene Produkt war leuchtend blau.

Der Interkalationsgrad der chemisch interkalierten nanokristallinen Rutil-Probe,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , wurde in der Arbeitsgruppe BINNEWIES (Marc Krey, Hannover) über ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) auf  $x = 0,47$  mit einer Abweichung von  $< 3\%$  bestimmt. Das Röntgen-Pulver-Diffraktogramm in Abb. 5.2.4 bestätigt eine hohe Reinheit und deutete mit breiten Reflexen auf kleine Kristallite hin. Es wurde auch keine zusätzliche Phase identifiziert, sodass darauf geschlossen wurde, dass die in verschiedenen Literaturstellen beschriebene Phasenumwandlung während der Interkalation (noch) nicht stattgefunden hat, siehe auch Abschnitt 5.1.

Zur Aufnahme des Röntgen-Pulver-Diffraktogrammes wurde die interkalierte Probe in einer *Glove-Box* in der Vertiefung des XRD-Probensträgers mit einem handelsüblichen SCOTCH-Klebeband zum Schutz vor Luft abgeklebt. Durch den Probensträger und durch das Klebeband wurde ein sehr breiter zusätzlicher Reflex um  $13^\circ$  gemessen. Nach Aufnahme des Röntgen-Pulver-Diffraktogrammes zeigte sich die ausgeprägte Luftempfindlichkeit der interkalierten Probe. Während des Abziehens des Klebebandes vom Probensträger veränderte sich die Farbe des Pulvers beim Kontakt mit der Luft sofort von blau nach strahlend weiß. Diese Farbänderung ist ein Indiz für die Deinterkalation der Interkalationsverbindung.



Abb. 5.2.3: *oben* Versuchsaufbau der chemischen Interkalation. Während der Lithium-Interkalation änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von weiß (*oben*) über hellblau (*unten links*) nach dunkelblau (*unten rechts*).



**Abb. 5.2.4:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme von nanokristallinen Rutil-Proben aus derselben Charge: in Reinform (grau) und nach der chemischen Interkalation mit Lithium (schwarz). Weiterhin sind unten die BRAGG-Positionen und relativen Intensitäten einer Rutil-Referenz aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 gezeigt.

Die elektrochemische Interkalation wurde mit einer SWAGELOK-Zelle durchgeführt (Arbeitsgruppe WINTER, Münster), vergleiche mit Referenz [3]. In einer zwei-Elektroden-Zelle wurde elementares Lithium als Anode oder so genannte Gegen-elektrode verwendet. Das zu interkalierende Rutil wurde mit einer Mischung aus Ruß (Leitmaterial) und Polyvinylidifluorid (Binder) auf eine Kupferfolie gleichmäßig aufgetragen, getrocknet und als Kathode bzw. Arbeitselektrode ebenfalls in die SWAGELOK-Zelle eingebaut. Als Elektrolyt wurde eine Mischung aus Ethylenkarbonat und Dimethylkarbonat mit dem Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat verwendet. Es wurde so lange eine konstante Spannung angelegt, bis auch hier ein Interkalationsgrad  $x$  von 0,5 erreicht wurde. Das erhaltene Produkt war schwarz, was bei der Verwendung von Ruß erwartet wurde. Es konnte somit die erfolgreiche Interkalation nicht schon aufgrund der Blaufärbung bestätigt werden und insbesondere nicht von der Intensität qualitativ auf den Interkalationsgrad geschlossen werden. Begründet in der geringen Menge an elektrochemisch interkaliertem Probenmaterial wurde kein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm zur Reinheitsüberprüfung aufgezeichnet.

### 5.3 $^7\text{Li}$ -NMR-Untersuchungen

Die Lithium-Diffusion in den zuvor interkalierten nanokristallinen Rutil-Proben ( $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ ) wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer Kombination aus verschiedenen NMR-Methoden temperaturabhängig untersucht. Neben den klassischen Relaxationsexperimenten, wie Spin-Gitter-Relaxationsuntersuchungen im statischen ( $T_1$ ) wie auch rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}$ ) und Spin-Spin-Relaxationsmessungen ( $T_2$ ), wurden auch Spin-Alignment-Echo-Experimente durchgeführt. Des Weiteren wurden NMR-Spektren unterschiedlicher Temperaturen analysiert. Neben der Untersuchung der räumlich eingeschränkten Li-Diffusion soll geprüft werden, ob in diesem System die Diffusion durch den Interkalationsweg beeinflusst wird.

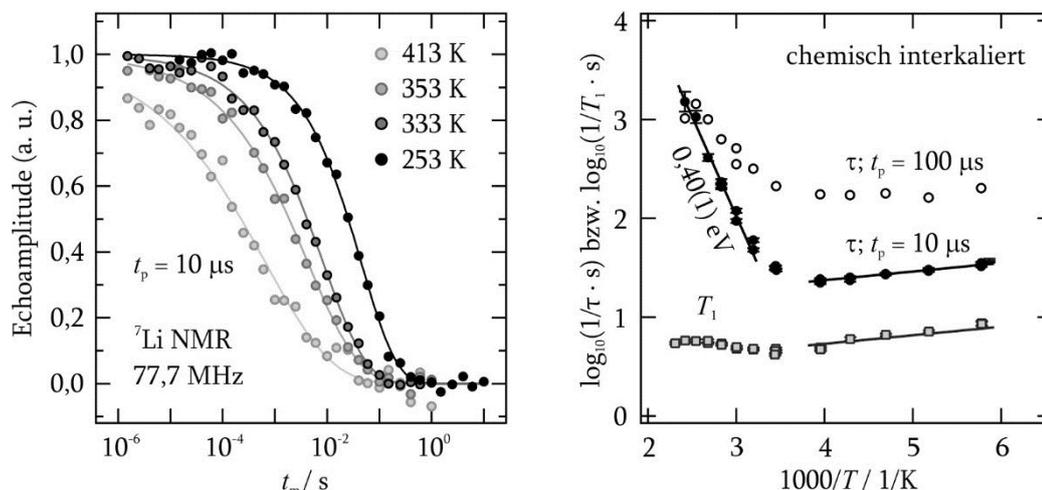
Mit Schwerpunkt auf der chemisch interkalierten Probe wurden die NMR-Messungen mit den in Abschnitt 9.3 beschriebenen Pulsfolgen durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega_0 / (2\pi)$  für den Sondenkern  ${}^7\text{Li}$  war 77,7 MHz und die Locking-Frequenz  $\omega_1 / (2\pi)$  bei den Messungen im rotierenden Koordinatensystem betrug 14(2) kHz. Die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um 7  $\mu\text{s}$ . Beide luftempfindliche Proben wurden zum Schutz vor Deinterkalation vor den NMR-Messungen in einer Quarz-Ampulle abgeschmolzen.

### 5.3.1 Spin-Alignment-Echo-Experimente und Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem

Die  ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Experimente der chemisch interkalierten Rutil-Probe wurden mit der JEENER-BROEKAERT-Pulsfolge (Abschnitt 9.3) sowohl mit einer kurzen Evolutionszeit  $t_p$  von 10  $\mu\text{s}$  als auch mit einer längeren Evolutionszeit von 100  $\mu\text{s}$  durchgeführt. Die Mischzeit  $t_m$  wurde zwischen 15  $\mu\text{s}$  und 10 s bzw. 1,5  $\mu\text{s}$  und 1 s variiert, während sich der Temperaturbereich von 173 K bis 413 K erstreckte. Die einzelnen Echos zeigen nur einen Anteil, sodass eine Trennung von quadrupolaren und dipolaren Echoanteilen wie in Abschnitt 4.3.1 nicht möglich ist. Auch bei den Spin-Alignment-Echos der elektrochemisch interkalierten Probe, die bei Temperaturen zwischen 193 K und 493 K und mit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  aufgezeichnet wurden, zeigen sich keine zwei Anteile der Echos. Bei langen Mischzeiten sind die Echoamplituden der verschiedenen Messreihen sehr klein und streuen um Null. Aus diesem Grund werden die gemessenen Amplitudenzerfälle für eine bessere Vergleichbarkeit so verschoben, dass die Amplituden bei  $t_m \rightarrow \infty$  Null werden. Weiterhin erfolgt eine Normierung der Echoamplituden, sodass diese bei  $t_m \rightarrow 0$  eins werden.

Von der chemisch interkalierten Probe sind ausgewählte normierte SAE-Zerfallskurven mit  $t_p = 10 \mu\text{s}$  bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 253 K und 413 K in Abb. 5.3.1 *links* als Punkte dargestellt. Die Amplituden der Echos einer Temperatur zerfallen in einem einstufigen Verlauf mit steigender Mischzeit. Dies deutet auf das Vorliegen oder zumindest die Dominanz eines oder mehrerer sehr ähnlicher Prozesse(s) hin. Eine Anpassung an die Zerfallskurven der Echoamplituden erfolgte jeweils mit einer gestreckten Exponentialfunktion nach Gleichung 4.1. Die zugehörigen Kurven sind in Abb. 5.3.1 *links* als Linien ergänzt. Ein vergleichbares mischzeitabhängiges Verhalten zeigen die Ergebnisse der elektrochemisch interkalierten Probe (ohne Abbildung).

Die erhaltenen SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  für die chemisch interkalierte Probe sind in Abb. 5.3.1 *rechts* dargestellt. Die Raten, die durch Experimente mit einer Evolutionszeit von 10  $\mu\text{s}$  ermittelt wurden, zeigen bereits bei  $T > 313 \text{ K}$  ( $1000 / 313 \text{ K} \approx 3,2 \text{ 1/K}$ ) ein ARRHENIUS-Verhalten. Mit Gleichung 4.5 wird eine Aktivierungsenergie von 0,40(1) eV berechnet. Die zugehörige Gerade ist in Abb. 5.3.1 *rechts* ergänzt. Die berechnete Aktivierungsenergie ist die Aktivierungsenergie der Li-Diffusion, sofern die Zerfallsraten den Li-Sprungraten entsprechen.



**Abb. 5.3.1:** *links* Mischzeitabhängige Verläufe der  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echoamplituden der chemisch interkalierten Rutil-Probe. Die jeweilige Temperatur der gezeigten Messreihen lag zwischen 253 K und 413 K, während die Evolutionszeit  $10\ \mu\text{s}$  betrug. Ergänzt sind die zugehörigen Fitkurven. *rechts* ARRHENIUS-Darstellung der temperaturabhängigen SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$ . Die Evolutionszeit betrug bei den Messungen  $10\ \mu\text{s}$  (●) bzw.  $100\ \mu\text{s}$  (○). Weiterhin sind die Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem  $T_1^{-1}$  (□) ergänzt.

Weiterhin deutet sich an, dass bei Temperaturen oberhalb von 413 K ( $1000 / 413\ \text{K} \approx 2,4\ 1/\text{K}$ ) die beiden SAE-Messreihen mit den unterschiedlichen Evolutionszeiten dieselben Raten und somit auch dieselbe Aktivierungsenergie liefern werden. In diesem Temperaturbereich ist der Einfluss von dipolaren Beiträgen eher vernachlässigbar. Im Gegensatz dazu ist der schwach temperaturabhängige Anteil bei niedrigen Temperaturen erwartungsgemäß abhängig von der Evolutionszeit, vgl. mit Abschnitt 4.3.1. Bei 193 K ( $1000 / 193\ \text{K} \approx 5,2\ 1/\text{K}$ ) wird mit  $t_p = 10\ \mu\text{s}$  eine Zerfallsrate von  $30(1)\ \text{s}^{-1}$  erhalten und mit  $t_p = 100\ \mu\text{s}$  eine von  $163(5)\ \text{s}^{-1}$ . Bei längeren Evolutionszeiten ist der dipolare Beitrag zum Gesamtecho größer. Hierdurch ist die Untergrundrelaxation stärker ausgeprägt, die zugehörigen Zerfallsraten sind größer und in der ARRHENIUS-Darstellung liegt der Untergrund höher.

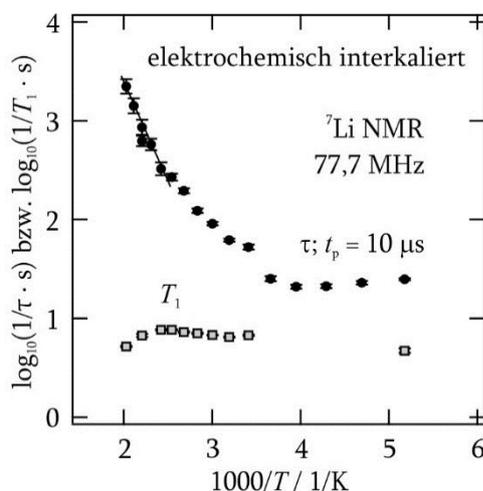
Zusätzlich wurden Experimente zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem ( $T_1^{-1}$ ) zwischen 173 K und 433 K an der chemisch interkalierten Probe durchgeführt. An die erhaltenen einstufigen Magnetisierungs-transienten einer Temperatur wurde jeweils eine gestreckte Exponentialfunktion nach Gleichung 4.6 angepasst. Die zugehörigen Raten sind in Abb. 5.3.1 *rechts* ergänzt. Im untersuchten Temperaturbereich wird kein eindeutig diffusionsinduziertes Verhalten beobachtet. Bei 173 K ( $1000 / 173\ \text{K} \approx 5,8\ 1/\text{K}$ ) gilt  $T_1^{-1} \approx 10\ \text{s}^{-1}$ .

Bei Temperaturen unterhalb von 253 K ( $1000 / 253\ \text{K} \approx 4,0\ 1/\text{K}$ ) zeigen die SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  wie auch die Spin-Gitter-Relaxationsraten  $T_1^{-1}$  eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit. Das Verhältnis der Raten aus den Spin-Alignment-Echo-Experimenten mit  $t_p = 10\ \mu\text{s}$  und den Spin-Gitter-Relaxationsmessungen beträgt 2,7.

Bei einem nicht-diffusionsinduzierten Beitrag wird ein Verhältnis von  $25/8 \approx 3,125$  erwartet [95]. Der sehr schwache Anstieg der Raten mit fallenden Temperaturen ab  $T = 253$  K könnte zu einem zweiten, vergleichsweise schnellen, Diffusionsprozess gehören. In Spodumen-Kristallen wurde bei einem vergleichbaren Temperaturverhalten bei niedrigen Temperaturen ein lokaler Prozess vermutet [31]. Für eine detaillierte Untersuchung kann mit der hier verwendeten Kühlung mit frisch evaporiertem Stickstoff weder das Maximum noch die Tieftemperaturflanke dieses Relaxationsratenpeaks, sofern die Vermutung korrekt ist, erfasst werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Anstieg der Raten mit fallenden Temperaturen könnte die Bildung von zwei Phasen sein. Analog zum interkalierten Spinell, bei dem sich bei tiefen Temperaturen zwei Phasen aus  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  bilden [62], könnten hier  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  entstehen. Eine Untergrundkorrektur kann auf Basis der Daten nicht sinnvoll durchgeführt werden, da im gesamten untersuchten Temperaturbereich reine Untergrundraten nicht sicher erfasst werden konnten.

Die SAE-Zerfallsraten ( $t_p = 10 \mu\text{s}$ ) und Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe wurden analog zu denen der chemisch interkalierten Probe bestimmt und sind in Abb. 5.3.2 gezeigt. Der Untergrund der SAE-Zerfallsraten ( $T < 233$  K,  $1000 / 233$  K = 4,3 1/K) ist vergleichbar mit dem der chemisch interkalierten Probe. Bei 193 K ( $1000 / 193$  K  $\approx 5,2$  1/K) z. B. wird eine Zerfallsrate von  $1,4(1) \text{ s}^{-1}$  erhalten. Dieses deutet darauf hin, dass beide Proben ähnliche dipolare Beiträge aufweisen. Der Übergang in die Tieftemperaturflanke erfolgt bei der elektrochemisch interkalierten Probe in einem größeren Temperaturbereich. Bei 493 K ( $1000 / 493$  K  $\approx 2,0$  1/K) wird  $\tau^{-1} = 3,3 \text{ s}^{-1}$  bestimmt und zwischen 493 K und 433 K eine Aktivierungsenergie von  $0,46(5) \text{ eV}$  abgeschätzt. Die mit der chemisch interkalierten Probe verglichen höhere Aktivierungsenergie kann durch eine breitere Sprungratenverteilung erklärt werden. Diese könnte an den Zusätzen liegen, die für die elektrochemische Interkalation benötigt wurden. Bei nanokristallinen Materialien kann der Beitrag von oberflächennahen Schichten zur Diffusion dominieren. In diesen Schichten kann die Diffusion durch benachbarte Partikel beeinflusst werden und so eine breitere Sprungratenverteilung entstehen. Weiterhin ist denkbar, dass der Diffusionsprozess in den interkalierten nano-Rutil-Partikeln mit einem weiteren Diffusionsprozess mit oder in den weiteren Bestandteilen der Probe überlagert ist. Dieser Diffusionsprozess wäre schnell und hätte eine hohe Aktivierungsenergie.

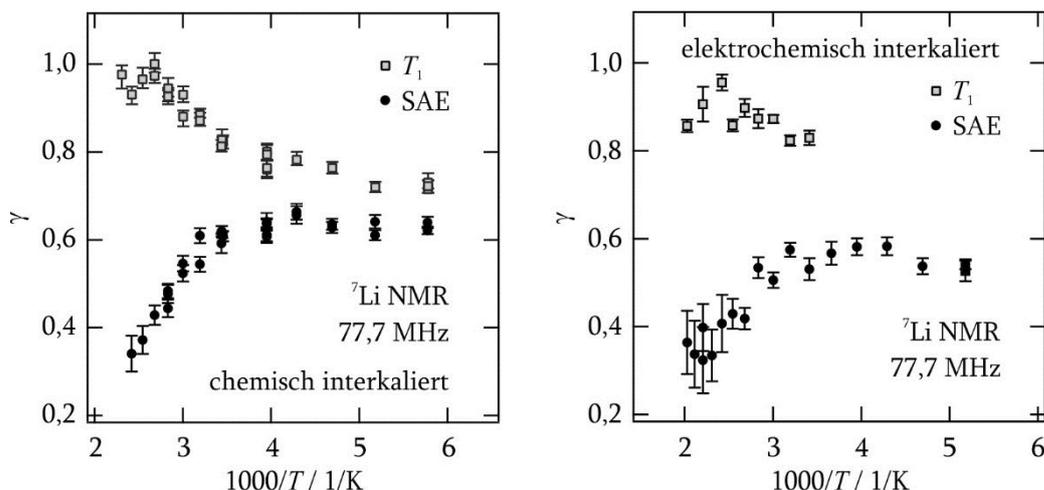
Die Ergebnisse der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe sind vergleichbar mit denen der chemisch interkalierten Probe. Bei dieser Probe wurde die Messreihe zu etwas höheren Temperaturen fortgeführt. Ein klassischer Relaxationsratenpeak war auch hier nicht zugänglich.



**Abb. 5.3.2:** ARRHENIUS-Darstellung der SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe nach einer Evolutionszeit von  $10\ \mu\text{s}$  (●). Weiterhin sind die zugehörigen Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem  $T_1^{-1}$  (■) ergänzt.

Ferner wurden mit den Gleichungen 4.1 und 4.6 die Streckfaktoren der SAE-Zerfallskurven und der Magnetisierungstransienten der Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem bestimmt, siehe Abb. 5.3.3. Ähnlich wie bei der im vorherigen Kapitel beschriebenen Probe aus interkalierten  $\text{TiO}_2$ -B-Drähten scheinen sich auch hier die Streckfaktoren, die über die beiden verschiedenen NMR-Methoden bestimmt wurden, bei niedrigen Temperaturen anzunähern. Bei der chemisch interkalierten Rutil-Probe, Abb. 5.3.3 *links*, ist unterhalb von 193 K ( $1000 / 193\ \text{K} \approx 5,2\ 1/\text{K}$ ) der zur Spin-Gitter-Relaxation gehörige Streckfaktor 0,72, während der der SAE-Zerfallskurven unterhalb von 233 K ( $1000 / 233\ \text{K} \approx 4,3\ 1/\text{K}$ ) 0,64 beträgt. Dieses unterstützt die oben genannte Vermutung, dass die beiden Methoden im schwach temperaturabhängigen Bereich bei niedrigen Temperaturen durch dieselben Prozesse dominiert werden. Mit steigenden Temperaturen wächst der Streckfaktor der SGR-Magnetisierungstransienten auf eins an. Eine einfache Exponentialfunktion weist darauf hin, dass nur ein mikroskopischer Diffusionsprozess in diesem Temperaturbereich erfasst wird. Dieses könnte durch Ausmittlungen von dipolaren Wechselwirkungen mit steigender Temperatur erklärt werden. Im Gegensatz dazu fällt der Streckfaktor der SAE-Zerfallskurven auf ca. 0,34 bei 413 K ( $1000 / 413\ \text{K} \approx 2,4\ 1/\text{K}$ ) ab. Mit der Spin-Alignment-Echo-NMR werden lokale Sprünge auch zu höheren Temperaturen hin erfasst.

Bei der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe (Abb. 5.3.3 *rechts*) deuten die Streckfaktoren, welche zu den SAE- und SGR-Messungen gehören, einen ähnlichen temperaturabhängigen Verlauf an wie die der chemisch interkalierten Probe. Der Streckfaktor, welcher zu den Magnetisierungstransienten gehört, steigt von ca. 0,8 bei 293 K ( $1000 / 293\ \text{K} \approx 3,41\ 1/\text{K}$ ) mit steigender Temperatur auf ca. 0,9 an. Der Streckfaktor der SAE-Zerfallskurven fällt ähnlich der chemisch interkalierten Probe

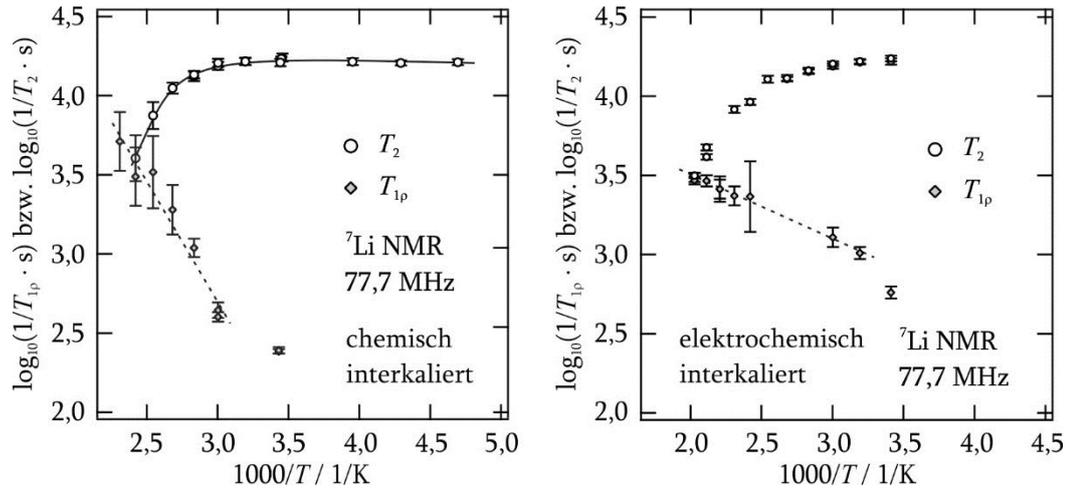


**Abb. 5.3.3:** Temperaturabhängiges Verhalten der Streckfaktoren, welche zum einen über die Magnetisierungstransienten der Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem mit einer gestreckten Exponentialfunktion ( $T_1$ ,  $\square$ ) und zum anderen über die einstufigen Zerfallskurven der Spin-Alignment-Echo-Experimente (SAE,  $\bullet$ ) bestimmt wurden. *Links* sind die Ergebnisse der chemisch interkalierten Rutil-Probe dargestellt und *rechts* die der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe gezeigt.

von ca. 0,55 mit steigender Temperatur auf ca. 0,35. Es zeigt sich, dass die Streckfaktoren aus den SAE-Zerfallskurven bei den niedrigen Temperaturen geringer sind als die entsprechenden der chemisch interkalierten Probe. Dieses Ergebnis unterstützt die oben genannte Vermutung, dass die Additive, die zur elektrochemischen Interkalation zugegeben wurden, die Diffusion beeinflussen und eine (breitere) Sprungratenverteilung vorliegt.

### 5.3.2 Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem und Spin-Spin-Relaxometrie

Experimente zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}^{-1}$ ) der chemisch interkalierten Rutil-Probe wurden in einem Temperaturbereich von 291 K bis 433 K durchgeführt. Die verwendete Spin-Locking-Pulsfolge ist in Abschnitt 9.3 beschrieben. An den Verlauf der erhaltenen Magnetisierungstransienten konnte jeweils hinreichend gut eine gestreckte Exponentialfunktion nach Gleichung 4.8 angepasst werden. Zwischen 333 K und 433 K zeigen die Raten ein ARRHENIUS-Verhalten, siehe Abb. 5.3.4 *links*. Während bei 333 K ( $1000 / 333 \text{ K} \approx 3,0 \text{ 1/K}$ ) eine Rate von  $0,4(1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  erhalten wird, beträgt die Rate bei 433 K ( $1000 / 433 \text{ K} \approx 2,3 \text{ 1/K}$ )  $5(2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Unsicherheiten der erhaltenen Raten sind sehr hoch, sodass die Bestimmung der Aktivierungsenergie mit  $E_A = 0,31(1) \text{ eV}$  über das ARRHENIUS-Verhalten nur als grobe Abschätzung betrachtet werden kann. Der Bereich des Untergrundes wurde experimentell nicht erfasst. Der



**Abb. 5.3.4:** Temperaturabhängige Verläufe der Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1p}^{-1}$ ,  $\diamond$ ) und der Spin-Spin-Relaxationsraten ( $T_2^{-1}$ ,  $\circ$ ). *Links* sind die Ergebnisse der chemisch interkalierten nano-Rutil-Probe gezeigt und zum Vergleich auf der *rechten* Seite die der elektrochemisch interkalierten Probe dargestellt.

Streckfaktor der Magnetisierungstransienten verändert sich mit steigender Temperatur, vergleichbar mit dem der Magnetisierungstransienten zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem, von 0,5(1) auf 0,9(1).

Auch von der elektrochemisch interkalierten Rutil-Probe wurden analog Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem bestimmt, siehe Abb. 5.3.4 *rechts*. Im Temperaturbereich von 293 K bis 493 K ist nur ein Teil der Tieftemperaturflanken erfasst worden. Die Flanke scheint flacher als die der chemisch interkalierten Probe zu verlaufen. Die Relaxationsrate ist bei 333 K  $1,4(3) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und bei 433 K  $2(1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Über das ARRHENIUS-Verhalten wird eine Aktivierungsenergie  $E_A$  von 0,08(2) eV erhalten. Dieser Wert ist kleiner als für die Li-Diffusion erwartet wird. Ein möglicher Grund für den flacheren Anstieg der Raten ist, dass durch z. B. Additive die Untergrundrelaxation höher ist, welche die Steigung der Tieftemperaturflanken beeinflusst. Ein anderer denkbarer Grund ist, dass ein weiterer Diffusionsprozess die eigentliche Tieftemperaturflanke überlagert. Der Streckfaktor der Magnetisierungstransienten liegt im untersuchten Temperaturbereich bei 0,7(1) und bei hohen Temperaturen etwas höher. Lokale Sprungprozesse, wie sie bei der chemisch interkalierten Probe vermutet werden, scheinen bei der elektrochemisch interkalierten Probe weniger dominant zu sein.

Die Spin-Echo-Experimente zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationsraten  $T_2^{-1}$  der chemisch interkalierten Probe wurden mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Pulsfolge bei Temperaturen von 213 K bis 413 K durchgeführt. Die Experimente der elektrochemisch interkalierten Probe wurden zwischen 293 K und 493 K analog durchgeführt. Die transversale Magnetisierung zerfällt als Funktion der Wartezeit  $t$  mit einer gestreckten Exponentialfunktion gemäß

$$M(t) = M_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{T_2} \right)^{\nu_{\text{SSR}}} \right]. \quad 5.1$$

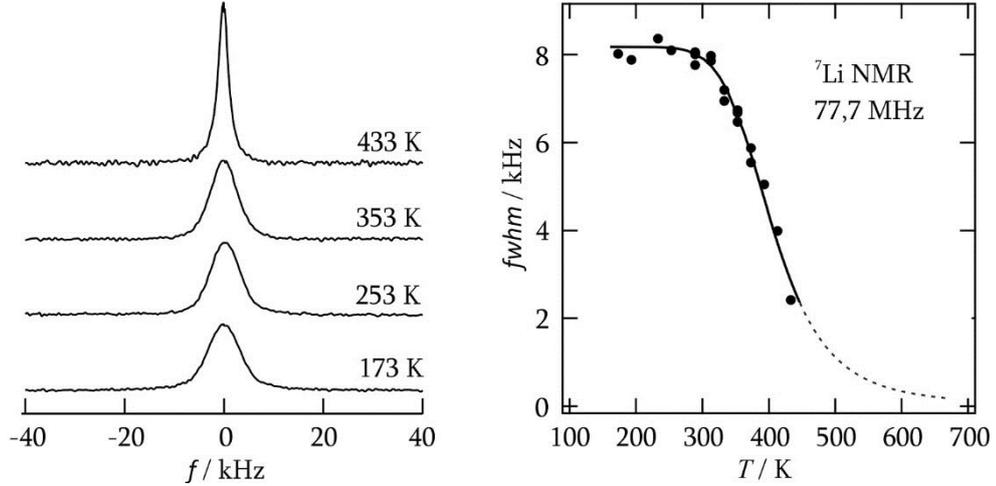
Bei niedrigen Temperaturen, im Bereich des starren Gitters, ist die Spin-Spin-Relaxationsrate der chemisch interkalierten Probe erwartungsgemäß temperaturunabhängig, siehe Abb. 5.3.4 *links*. Sie liegt bei 290 K um  $17(1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und bei 413 K gilt  $T_2^{-1} \approx 4(2) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Das Temperaturverhalten der Spin-Spin-Relaxationsrate der elektrochemisch interkalierten Probe ist sehr ähnlich, siehe Abb. 5.3.4 *rechts*. Es gilt  $T_2^{-1}(293 \text{ K}) \approx 17(1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  und  $T_2^{-1}(413 \text{ K}) \approx 9(1) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Durch die Ausmittlung der dipolaren Beiträge bei höheren Temperaturen wird die Spin-Spin-Relaxationszeit länger. Die Onset-Temperatur, bei der eine nennenswerte diffusionsinduzierte Ausmittlung der dipolaren Beiträge stattfindet, ist bei der chemisch interkalierten Probe grob bei 370(10) K erreicht und bei der elektrochemisch interkalierten Probe bei 400(20) K. An diesem Punkt soll die Sprungrate  $10^3 \text{ s}^{-1}$  bis  $10^4 \text{ s}^{-4}$  betragen. Bei der elektrochemisch interkalierten Probe könnten ggf. zwei schwer voneinander trennbare Beiträge überlagert sein, sodass hier nur eine mittlere Temperatur bestimmt werden konnte.

### 5.3.3 Statische $^7\text{Li}$ -Spektren

Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der chemisch interkalierten nanokristallinen Rutil-Probe wurden aus Messdaten zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationsraten (Abschnitt 5.3.1) gewonnen. Im Speziellen wurden die Spektren aus den FIDs der Messungen mit der jeweils längsten Wartezeit durch FOURIER-Transformation erhalten. Die Spektren wurden auf sich selbst referenziert. Ausgewählte Spektren sind in Abb. 5.3.5 *links* gezeigt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde ihre jeweilige Intensität so angepasst, dass ihre in erster Näherung aufgespannten Flächen gleich groß sind.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 173 K bis 433 K wird nur eine Zentrallinie detektiert. Es wird somit kein Hinweis auf eine (partielle) Strukturumwandlung des Rutils erhalten. Weiterhin hat die Zentrallinie einen deutlichen GAUß-Anteil. Das Verhältnis von LORENTZ- zu GAUß-Anteil liegt in weiten Teilen des untersuchten Temperaturbereiches bei 0,3(1). Bei höheren Temperaturen steigt der LORENTZ-Anteil an.

Die Verschmälerung der Zentrallinie mit steigender Temperatur wird über die Reduktion der Halbwertsbreite (*fwhm*) quantifiziert. Das zugehörige Temperaturverhalten ist in Abb. 5.3.5 *rechts* als Punkte gezeigt. Der diffusionsinduzierte Prozess der Ausmittlung von dipolaren Wechselwirkungen und damit einhergehender Verschmälerung der NMR-Resonanzen, das *motional narrowing*, findet in einem breiten, nicht vollständig erfassten, Temperaturbereich statt. Dieses deutet auf eine Sprungratenverteilung hin. Ferner wird die Ausmittlung von dipolaren Beiträgen nicht nur durch die Linienverschmälerung, sondern auch durch die Verlängerung der



**Abb. 5.3.5:** *links* Ausgewählte statische  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von der chemisch interkalierten Rutil-Probe im Temperaturbereich von 173 K bis 433 K. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich wird nur eine Resonanz detektiert. *rechts* Temperaturabhängiger Verlauf der Halbwertsbreiten ( $fwhm$ , eingezeichnet als Punkte). Die Linie stellt einen Fit nach HENDRICKSON und BRAY [22] an die Messpunkte dar.

Spin-Spin-Relaxationszeit quantifiziert. Da jedoch keine rein LORENTZ-förmigen Zentrallinien erhalten wurden, kann kein direkter Vergleich der Halbwertsbreiten mit der Spin-Spin-Relaxationsraten erfolgen [22].

Weiterführend erfolgte eine Anpassung an das temperaturabhängige Verhalten der Halbwertsbreiten mit dem Modell von HENDRICKSON und BRAY [22]:

$$fwhm(T) = fwhm_R \left[ 1 + \left( \frac{fwhm_R}{B} - 1 \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \right]^{-1} + fwhm_\infty . \quad 5.2$$

Die Fitkurve ist in Abb. 5.3.5 *rechts* als Linie gezeigt. Für die Linienbreite des starren Gitters steht  $fwhm_R \approx 8$  kHz und  $B$  quantifiziert die Linienbreite der thermisch aktivierten Ionen. Die temperaturunabhängige Linienbreite und somit die Halbwertsbreite im Bereich des *extreme narrowings* ist  $fwhm_\infty$ . Da in diesem Temperaturbereich keine Messungen durchgeführt wurden, musste das Hochtemperaturverhalten extrapoliert werden (gestrichelte Linie in Abb. 5.3.5 *rechts*). Mit dem oben genannten Ausdruck von HENDRICKSON und BRAY wird grob eine Aktivierungsenergie von 0,34 eV abgeschätzt.

Weiterhin kann über die Halbwertsbreite mit der implizit gegebenen Funktion von ABRAGAM [21] (Gleichung 5.3) eine Aktivierungsenergie für die Li-Diffusion bestimmt werden.

$$fwhm(T) = \sqrt{fwhm_R^2 \cdot \frac{2}{\pi} \arctan \left[ \chi \cdot fwhm \cdot \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) + fwhm_\infty^2 \right]} \quad 5.3$$

Der Vorfaktor  $\tau_0$  steht für die mittlere Verweilzeit der Li-Ionen auf einem Platz bei  $T \rightarrow \infty$ .  $\chi$ , ein Fitparameter, wurde als eins angenommen. Es werden eine sehr geringe Aktivierungsenergie wie auch ein sehr großer Vorfaktor von  $E_A = 0,14$  eV und

$\tau_0 = 2 \cdot 10^{-6}$  s erhalten. Erwartet wird ein Vorfaktor in der Größenordnung der inversen Phononenfrequenz ( $10^{-12}$  s -  $10^{-13}$  s) [96]. Diese große Abweichung des Vorfaktors vom erwarteten Wert lässt vermuten, dass der Ansatz von ABRAGAM hier nicht anwendbar ist. Somit ist die zugehörige Aktivierungsenergie auch nicht vertrauenswürdig.

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Aktivierungsenergie ist die semiempirische Formel nach WAUGH und FEDIN [20]:

$$E_A / \text{eV} = 1,617 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{onset}} / \text{K} . \quad 5.4$$

Bei diesem Ansatz wird angenommen, dass der präexponentielle Faktor der zugehörigen ARRHENIUS-Gleichung konstant ist. Die Onset-Temperatur  $T_{\text{onset}}$ , die Temperatur bei der ein Übergang vom starren Gitter zur bewegungsinduzierten Linienverschmälerung stattfindet, ist 320 K und liefert einen Wert von  $E_A = 0,52$  eV. Allerdings wird hier nicht der Verlauf der diffusionsinduzierten Linienverschmälerung und die Restlinienbreite berücksichtigt, was dazu führt, dass der erhaltene Wert nur als grober Anhaltspunkt betrachtet werden kann.

Bei der elektrochemisch interkalierten Probe werden vergleichbare Ergebnisse erhalten. Es wird ebenfalls nur ein Zentralübergang erfasst. Die zugehörige Halbwertsbreite verschmälert sich zwischen 293 K und 433 K von 8,5 kHz auf 3,9 kHz.

## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel den Lithium-Transport in interkalierten nano-Rutil-Proben zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene NMR-Methoden angewendet. Die Li-Diffusionswege sind in diesem System zum einen durch die Kristallstruktur und zum anderen durch die Ausdehnung der Partikel räumlich eingeschränkt. Ergänzend wurde untersucht, ob der Li-Interkalationsweg einen Einfluss auf die Li-Besetzung verschiedener Positionen im Gitter und somit auch auf die Diffusionswege hat. Hierzu wurden zwei Lithium-interkalierte nano-Rutil-Proben mit einem Interkalationsgrad von ungefähr  $x = 0,5$  hergestellt. Im Detail wurde Rutil aus derselben Charge sowohl chemisch wie auch elektrochemisch<sup>21</sup> interkaliert. Zur Erhaltung der luftempfindlichen Proben wurden die Untersuchungen zur Dynamik nur mit abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt.

Die  $^7\text{Li}$ -NMR-Ergebnisse der unterschiedlich interkalierten Proben sind sehr ähnlich. Die geringen Unterschiede können vermutlich durch die Zusätze, die zur elektrochemisch interkalierten Probe bei der Interkalation benötigt wurden, erklärt werden. So wird z. B. eine breitere Ratenverteilung beobachtet. Über die Zerfallsraten der Spin-Alignment-Echo-NMR wurden Aktivierungsenergien von 0,40(1) eV (chemisch) und 0,46(5) eV (elektrochemisch) bestimmt. Bei niedrigen Temperaturen steigen die SAE-Zerfallsraten wie auch die Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem mit fallenden Temperaturen an. In diesem Bereich sind die

<sup>21</sup> Die elektrochemische Interkalation wurde in der Arbeitsgruppe WINTER aus Münster durchgeführt.

zugehörigen Streckfaktoren der Magnetisierungstransienten bzw. Zerfallskurven sehr ähnlich und deuten darauf hin, dass bei diesen Temperaturen derselbe Prozess die Messergebnisse dominiert. Beide Beobachtungen könnten mit einem weiteren Prozess, der lokal ist, erklärt werden.

Die Steigungen der Tieftemperaturflanken der  $T_{1\rho}^{-1}$ -Ratenpeaks sind durch zusätzliche Relaxationsbeiträge beeinflusst. Da eine Untergrundkorrektur nicht durchgeführt werden konnte, konnten keine verlässlichen Aktivierungsenergien bestimmt werden. Die statischen Spektren zeigen im untersuchten Temperaturbereich nur einen Zentralübergang, dessen Beitrag sich erwartungsgemäß mit steigender Temperatur verschmälert. Durch das Modell von HENDRICKSON und BRAY [22] wurde für die chemisch interkalierte Probe eine Aktivierungsenergie von 0,34 eV abgeschätzt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit passen gut zu denen bereits veröffentlichter Arbeiten, die mit anderen Methoden die Diffusion untersucht haben. So haben z. B. KOUDRIACHOVA *et al.* Aktivierungsenergien der Diffusion in den Kanälen, entlang der *c*-Achse von 0,04 eV sowie in der *ab*-Ebene von 0,8 eV berechnet [86]. Weiterhin hat JOHNSON mit optischen Absorptionsuntersuchungen eine Aktivierungsenergie von 0,33(1) eV bestimmt [82]. BACH *et al.* haben für die Diffusion in  $\text{Li}_{0,3}\text{TiO}_2$  (nano-Rutil) über impedanzspektroskopische Messungen  $E_A = 0,35$  eV erhalten [79].

Sollte in weiterführenden Arbeiten die beschriebene Strukturumwandlung mit der Interkalation und damit verbunden der Kapazitätsverlust während des ersten Entladevorganges näher untersucht werden, sind weitere Messungen erforderlich, vgl. auch mit Referenz [77]. Bei diesen sollten Proben mit verschiedenen Interkalationsgraden untersucht werden und besonders auch Proben, die nach einer vollständigen Interkalation wieder (teilweise) deinterkaliert wurden. Weiterhin wäre interessant, ob das Oberflächenvolumen einen Einfluss auf die Strukturen und Interkalationsgrade hat. Hierfür könnten Proben mit Kristalliten in unterschiedlichen Größen untersucht werden. Auch kann ein Kalzinationsschritt bei der Herstellung der Rutil-Probe den amorphen Anteilen der Kristalloberflächen herabsetzen. Zur Untersuchung der Dynamik haben sich temperaturabhängige Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente wie auch Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im statischen wie auch rotierenden Koordinatensystem als gut geeignet erwiesen. Ergänzend kann ein Vergleich mit dem langreichweitigen Transport, der z. B. mit der Impedanzspektroskopie untersucht wird, zu einem besseren Verständnis führen. Für die Aufklärung der Koordination der besetzten Li-Positionen können MAS-Spektren hilfreich sein. Zur Strukturaufklärung sind weitere vergleichende Experimente der Röntgendiffraktometrie wie auch Neutronendiffraktometrie nötig.

## 6 Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur

Lithiumtitanoxid mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und Ramsdellit-Struktur hat eine Kanalstruktur. Während Titan und Sauerstoff das Gitter bilden, befindet sich das Lithium (vornehmlich) in den Kanälen. Somit ist dieses Material ein attraktives Modellsystem zur Untersuchung von Li-Diffusionsprozessen mit eingeschränkter Dimensionalität. Und obwohl das potenzielle Anodenmaterial für Batterien [97] seit vielen Jahren als schneller Ionenleiter bekannt ist [98], sind nur sehr wenige NMR-Untersuchungen veröffentlicht worden, welche sich mit der mikroskopischen Ladungsträgerdynamik in diesem Material beschäftigen [96].

In diesem Kapitel sollen die Lithium-Diffusionsprozesse in diesem System eingehend untersucht sowie ein Zusammenhang mit der lokalen Struktur hergestellt werden. Die hierfür verwendeten Methoden sind in einem breiten Bereich auf der Zeit- und Längenskala der Li-Diffusion sensitiv. Für die Untersuchungen war von Vorteil, dass die elektrische Leitfähigkeit bei diesem Material vornehmlich auf ionischen Transportvorgängen basiert [99]. Da der elektronische Leitungsbeitrag zum Beispiel bei Raumtemperatur lediglich 0,03 % beträgt [100], wird eine Abtrennung dieses Anteils, wie in Kapitel 4 bei den interkalierten  $\text{TiO}_2$ -B-Nanodrähten, als nicht erforderlich bewertet.

Im Folgenden wird die Präparation der untersuchten Lithiumtitanat-Proben mit Ramsdellit-Struktur erklärt sowie die chemische und elektrochemische Charakterisierung beschrieben. Wie oben erwähnt, werden nicht nur die Li-Diffusionsprozesse untersucht, sondern auch auf den Zusammenhang mit der lokalen atomaren Struktur eingegangen. Im Detail wurden Untersuchungen mit einem breiten NMR-Methodenspektrum durchgeführt und deren Ergebnisse bewertet. Einige NMR-Untersuchungen wurden an beiden Kernen  $^7\text{Li}$  und  $^6\text{Li}$  durchgeführt. Zusätzlich wurden zur Charakterisierung der Frequenzabhängigkeit Messungen bei mehreren verschiedenen externen Magnetfeldern  $B_0$  durchgeführt. Für die Analysen niederdimensionaler Effekte der Diffusion bei Anwesenheit von Korrelationseffekten wird eine mögliche Spektraldichtefunktion zur Auswertung und Beschreibung von Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks beispielhaft vorgestellt. Weiterhin wird die Impedanzspektroskopie für zwei Fragestellungen herangezogen. Zum einen wird die Ionenleitfähigkeit des mikrokristallinen Ausgangsmaterials, in dem die Ionendiffusion nur durch die Kristallstruktur räumlich eingeschränkt ist, untersucht. Und zum anderen wird der Einfluss der Partikelgröße auf die bereits räumlich eingeschränkte Diffusion analysiert. Hierzu wurde eine nanokristalline Lithiumtitanat-Probe mit Ramsdellit-Struktur durch Kugelmahlen hergestellt.

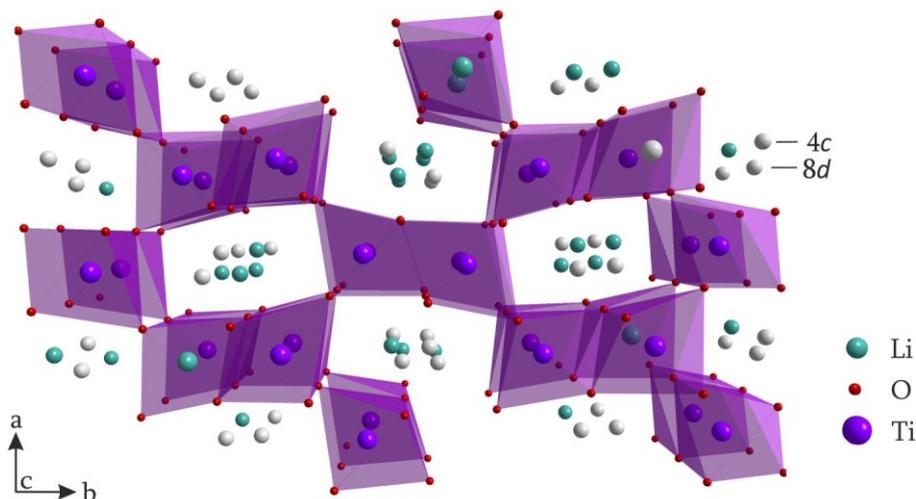
## 6.1 Beschreibung des Systems

Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  hat eine Ramsdellit-Kristallstruktur. Der Namensgeber dieser Kristallstruktur ist das gleichnamige Mineral mit der Summenformel  $\text{MnO}_2$ . Beide Systeme haben einen vergleichbaren atomaren Aufbau des Gitters. Im Vergleich gibt es im Lithiumtitanat  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Leerstellen auf der Ti-Position und es befindet sich eine dritte Komponente in der Kristallstruktur, Lithium. Dieses Lithiumtitanoxid kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*. In einigen Veröffentlichungen wird die veraltete und nicht mehr existierende Raumgruppe *Pbnm* angegeben.<sup>22</sup> Beide Raumgruppen unterscheiden sich lediglich in der räumlichen Orientierung, weshalb hier nicht weiter auf die unterschiedliche Benennung eingegangen werden soll. Bei Annahme der Raumgruppe *Pbnm* haben ALDON *et al.* die Parameter einer Elementarzelle bestimmt:  $a = 4,9924(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,5047(6) \text{ \AA}$  und  $c = 2,9311(2) \text{ \AA}$  [97]. Weiterhin wurden in derselben Arbeit die Atompositionen, die für die graphische Darstellung der Kristallstruktur in dieser Arbeit verwendet wurden, angegeben. Die Daten wurden aus kombinierten Messergebnissen der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie und der Neutronendiffraktometrie ermittelt.

Das orthorhombische Kristallsystem wird aus kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern (violett) aufgebaut, welche gradlinige Ketten entlang der *c*-Achse bilden, siehe Abb. 6.1.1. Je zwei parallel verlaufende Ketten sind über gemeinsame Kanten zu Bändern vereint. Jedes dieser Bänder ist mit vier benachbarten Bändern über gemeinsame Ecken verbunden. Außerdem sind immer vier Bänder so miteinander verknüpft, dass parallel zu den Ketten verlaufende Hohlräume aufgespannt werden. Diese Kanäle sind nahezu rechteckig und haben ein Seitenverhältnis von grob 1 : 2 Kantenlängen der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder. In den Kanälen gibt es die Positionen  $4c$  und  $8d$ , welche durch Lithium (grün) besetzt werden können. Die  $8d$ -Position hat doppelt so viele Plätze wie die  $4c$ -Position. Hierbei ist der Abstand von jeweils zwei  $8d$ -Plätzen sehr gering, sodass von jedem dieser Paare immer nur ein Platz besetzt sein kann. Aus diesem Grund ist in der Abbildung von zwei  $8d$ -Plätzen ein mittlerer Platz angegeben. Entsprechend der Summenformel sind nicht alle Plätze der Positionen  $4c$  und  $8d$  besetzt. Auch einige Plätze der Titan-Position sind nicht durch Titan besetzt.

Obwohl die Konnektivität der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder in dieser Verbindung seit vielen Jahren bekannt ist, ist eine sichere Aufklärung der Aufenthaltsorte der Li-Ionen noch nicht gelungen. Dieser Fragestellung wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen nachgegangen [98-105]: Zum einen können sich die Li-Ionen ausschließlich in den Kanälen auf den zwei sehr ähnlichen WYCKOFF-Positionen  $4c$  und  $8d$  in tetraedrischer Koordination befinden. Diesen Fall gibt die Summenformel

<sup>22</sup> Um Verwechslungen in der räumlichen Orientierung vorzubeugen und weil die graphische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  in Abb. 6.1.1 die Raumgruppe *Pbnm* zeigt, werden im gesamten Kapitel 6 alle Richtungsangaben in Verbindung mit der Kristallstruktur auf die (veraltete) Raumgruppe *Pbnm* bezogen.



**Abb. 6.1.1:** Kristallstruktur von orthorhombischem Lithiumtitanat mit Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Durch kanten- und eckenverknüpfte  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder werden rechteckige Kanäle aufgespannt. Die Li-Ionen (grün) befinden sich vorzugsweise in den Kanälen, während es sowohl auf den Li- als auch auf der Ti-Position Vakanzen (grau) gibt. Die Strukturdaten mit der Raumgruppe  $Pbnm$  stammen aus Referenz [97]. Die  $b$ -Achse ist senkrecht zur Abbildungsebene und weist nach hinten.

$[\text{Li}_{2,29}\square_{1,71}]_k[(\text{Ti}_{3,43}\square_{0,57})\text{O}_8]_g^{23}$  wieder. Zum anderen können die Li-Ionen zusätzlich zu den Positionen in den Kanälen Ti-Vakanzen im Gitter besetzen. Die zugehörige Formel lautet  $[\text{Li}_{1,72}\square_{2,28}]_k[(\text{Ti}_{3,43}\text{Li}_{0,57})\text{O}_8]_g^{23}$ . Dann wären einige Lithium-Ionen auch oktaedrisch koordiniert. Diese letztgenannte Variante ist in Abb. 6.1.1 exemplarisch graphisch dargestellt.

Die Schwierigkeit der Aufklärung der Li-Besetzung der verschiedenen Positionen wird im Folgenden deutlich. Mit unterschiedlichen Methoden oder bei anderen Annahmen wird eine andere Besetzung bestimmt. Der Unterschied der Ergebnisse zweier Optionen ist häufig sehr gering. Dichtefunktionalrechnungen z. B. haben ergeben, dass zwei verschiedene Positionen durch Lithium besetzt werden [101]. Bei dieser Studie konnte nicht eindeutig bestimmt werden, ob es sich um zwei Positionen im Kanal oder eine im Gitter und eine (mittlere) im Kanal handelt. In Referenz [98] wurde über MAS-NMR-Spektren der Kerne  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  darauf geschlossen, dass bei Raumtemperatur ausschließlich Tetraederpositionen durch Lithium besetzt sind. Weiterhin wurde in einer Arbeit mit Messungen der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie mit der Annahme, dass sich die Li-Ionen ausschließlich in den Kanälen aufhalten, errechnet, dass die Position  $4c$  etwas stärker besetzt ist als die Position  $8d$  (1,23 : 1,06) [100]. Hiervon abweichend wurde über MONTE CARLO Simulationen bei

<sup>23</sup> Die Abkürzung „k“ steht für Kanal und „g“ für Gitter. Die Kästchen symbolisieren Vakanzen.

Annahme, dass alle Positionen im Gitter voll besetzt sind, bestimmt, dass die Position  $8d$  stärker populiert ist als die Position  $4c$ . Ein ähnliches Ergebnis wurde über die Neutronendiffraktometrie erhalten [105]: Während kaum Lithium im Gitter bestimmt wurde, ist die Position  $8d$  ungefähr dreimal so stark populiert wie die Position  $4c$ .

Angesichts der vielen Vakanzen ist bei diesem Material eine unterschiedliche Besetzung der verschiedenen Li-Positionen abhängig vom Präparationsweg denkbar. Diese Vermutung wird durch verschiedene Referenzen gestützt. In Referenz [103] wird z. B. beschrieben, dass es eine Hochtemperaturform von Lithiumtitanat gibt, die ebenfalls eine Ramsdellit-Struktur hat. Weiterhin werden Lithiumtitanat-Proben ( $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ) mit Ramsdellit-Struktur und anderen Eigenschaften als  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Proben mit Ramsdellit-Struktur beschrieben [106, 107]. Im Detail erfolgt die Präparation von Proben eines schwarzen Lithiumtitanats über eine Syntheseroute mit Lithiummetall in einem abgeschmolzenen Eisen-Tiegel [107] oder mit elementarem Titan in einer abgeschmolzenen Quarz-Ampulle [106]. In diesem Material besetzen die Li-Ionen ausschließlich Tetraederpositionen innerhalb der Kanäle wie auch bei der ersten vorgestellten Variante für  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Allerdings sind in diesem Material alle Titanplätze durch Titan besetzt. Weiterhin wird beschrieben, dass diese Substanz an Luft sehr reaktiv ist, sodass bereits durch einfache Lagerung an Luft eine Li-freie Struktur entsteht [107]. Innerhalb weniger Stunden wird das Pulver grau [106]. Dieses Lithiumtitanat scheint vergleichbar mit der Verbindung  $\text{Li}_2\text{MgSn}_3\text{O}_8$  zu sein, ebenfalls Ramsdellit-Struktur [108]. In diesem Material soll die Ionenleitfähigkeit ausschließlich eindimensional sein.

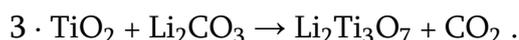
Für die Diffusion von Li-Ionen in Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) sind verschiedene Pfade denkbar. Zum einen sind Bewegungen entlang der Kanäle über die  $4c$ - und/oder  $8d$ -WYCKOFF-Positionen möglich. Diesbezüglich wurde über Analysen von MAS-NMR-Spektren der Kerne  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  in Kombination mit Ergebnissen aus der Neutronendiffraktometrie darauf geschlossen, dass bei Raumtemperatur die Lithiumionen, welche sich auf  $8d$ -Plätzen befinden, eine hohe Mobilität zeigen, während die  $4c$ -Plätze stärker besetzt sind [98]. Zum anderen sind Sprungprozesse über vakante Ti-Plätze sowie durch aufgespannte Sauerstofffenster und somit zwischen den Kanälen vorstellbar. Zur Aufklärung wurde die Leitfähigkeit entlang der Raumrichtungen in der Kristallstruktur  $Pbnm$  durch theoretische Analysen untersucht und deren Ergebnisse mit richtungsabhängigen Impedanzmessungen an einem Einkristall bestätigt [99]. Die Diffusion entlang der  $c$ -Achse ist bevorzugt. Eine Abstufung der Leitfähigkeit der anisotropen Ionenbewegung innerhalb dieses quasi-eindimensionalen Leiters entlang der drei Raumrichtungen der Kristallstruktur wird wie folgt beschrieben:  $\sigma_c \gg \sigma_b > \sigma_a$  (28 : 7 : 1) [99].

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, stellt Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) ein vielversprechendes Anodenmaterial für wiederaufladbare Batterien dar [100, 103, 109]. Für das metastabile System ist keine genaue Temperatur angegeben, bei der eine Strukturumwandlung stattfindet. Die Kristallstruktur soll

oberhalb von ungefähr 1213 K stabil sein [100]. Bei 885 K wurde beobachtet, dass langsam eine Umwandlung in den Spinell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  und Rutil stattfindet [105]. Weiterhin kann in das Wirtsmaterial eine zusätzliche Einlagerung von Li-Ionen, chemisch oder auch elektrochemisch, bis maximal  $\text{Li}_{2,6}\text{Ti}_3\text{O}_7$  bzw.  $\text{Li}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$  erfolgen [100, 110]. Bei der elektrochemischen Interkalation liegt das Maximum der Strukturaufweitung bei ca. 2 % [97]. Bis 323 K werden gute Ein- und Auslagerungseigenschaften ohne deutliche irreversible Veränderungen der Kristallstruktur beobachtet [100, 111, 112]. Bei höheren Temperaturen findet eine fortschreitende Phasenumwandlung während der Lade-/Entladevorgänge statt. Die Zyklen- und Temperaturstabilität kann durch die partielle Substitution von Titan gegen Eisen, oder auch Nickel und Aluminium, erhöht werden [100, 111, 112]. Allerdings wurde für die partielle Substitution von Ti gegen Fe in Referenz [97] eine schlechtere Leistung beobachtet. Die Spannung des Lithiumtitanats gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  liegt um 1,5 V [109, 110] und das Maximum der theoretischen spezifischen Kapazität beträgt  $198 \text{ Ah kg}^{-1}$  [97].

## 6.2 Präparation und Charakterisierung

Die mikrokristallinen Pulverproben aus Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und Ramsdellit-Struktur wurden entsprechend einer konventionellen Festkörpersynthesevorschrift aus kristallinem  $\text{TiO}_2$  in der Modifikation Anatas (ALFA AESAR, 99,9 % auf Metallbasis) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ALFA AESAR; 99,998 % auf Metallbasis, ausgenommen Ca) hergestellt [98, 100, 110]. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet



Im Speziellen wurden bei der ersten der beiden Chargen die separat getrockneten Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Verhältnis mit einem Überschuss von 7,5 % Lithiumkarbonat gründlich in einem Achat-Mörser miteinander vermengt. Im Anschluss wurde die Pulvermischung zur Intensivierung der Kontakte der Reaktanten mit einer Kraft von 20 kN bei einem Druck von ca. 0,4 GPa zu Zylindern gepresst. Um Kohlenstoffdioxid auszutreiben, wurde die Mischung bei 1023 K für 24 Stunden an Luft erhitzt. Hierbei lagen die Zylinder verdeckt mit einem Korund-Becher auf einer Korund-Scheibe mit einem Pulverbett der Edukte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wie zuvor gemörsert und erneut zu Zylindern verpresst. Eine Umsetzung zu  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  erfolgte nachfolgend an Luft innerhalb von drei Tagen bei 1323 K. Die Zylinder waren bei diesem Schritt ebenfalls auf Eduktpulver gebettet und abgedeckt. Am Schluss der Synthese verhinderte bzw. minimierte ein Quenchen auf Raumtemperatur den Übergang des metastabilen Produktes in ein Titanat mit Spinell-Struktur [98] ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) wie auch in die

monokline Titanat-Phase  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Die Zylinder wurden anschließend mit einem Achat-Mörser mit der Hand zerstoßen.<sup>24</sup>

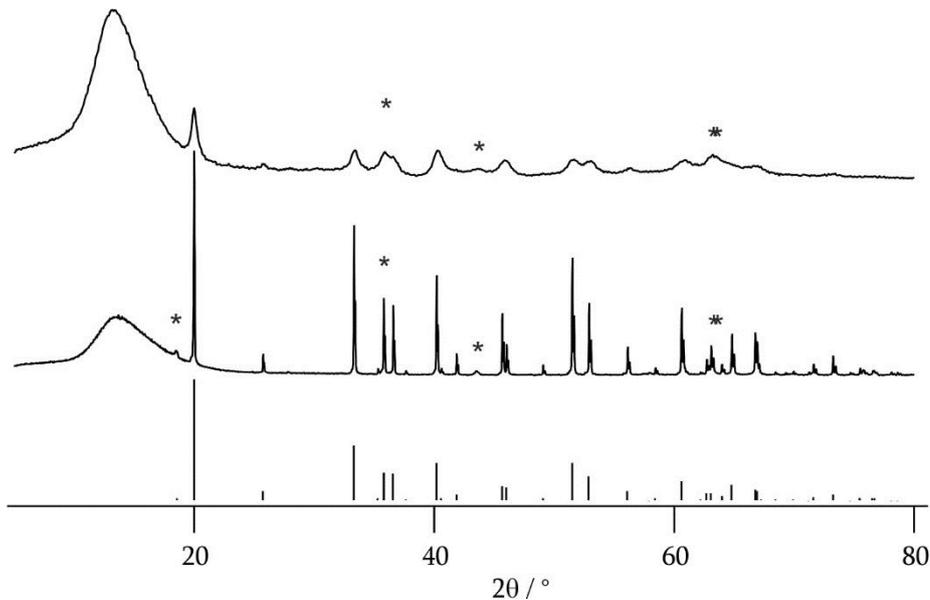
Des Weiteren wurde eine zweite Charge Lithiumtitanat hergestellt. Der Unterschied zur Synthese der ersten Charge bestand darin, dass für diese Präparation nicht nur Lithiumkarbonat mit natürlichem Isotopenverhältnis (ALFA AESAR; 99,998 % auf Metallbasis, ausgenommen Ca) verwendet wurde, sondern auch mit  $^6\text{Li}$  angereichertes (EURISO-TOP GMBH). Hierdurch können NMR-Untersuchungen nicht nur am Spin-3/2-Kern  $^7\text{Li}$ , sondern auch am Spin-1-Kern  $^6\text{Li}$  in einer akzeptablen Messzeit durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der eingesetzten Massen sowie der Isotopenverhältnisse der Edukte wird davon ausgegangen, dass das Lithium-Isotopenverhältnis in der fertigen Probe  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  43 % ( $^6\text{Li}$ ) : 57 % ( $^7\text{Li}$ ) beträgt.

Jede Charge wurde in mehrere Proben aufgeteilt. Das Produkt mit erhöhtem  $^6\text{Li}$ -Gehalt wurde für die in dieser Arbeit gezeigten Festkörper-NMR-Studien und impedanzspektroskopische Untersuchungen bei höheren Temperaturen verwendet. Im Gegensatz dazu wurde das Produkt mit natürlichem Li-Isotopenverhältnis ausschließlich impedanzspektroskopisch analysiert. Von dieser Charge wurden 0,6 g zwei Stunden bzw. 0,8 g 64 h in einer Hochenergiekugelmühle gemahlen; für Details zur verwendeten Mühle sei auf Abschnitt 9.1.5 verwiesen. Diese Proben sollen ergänzend herangezogen werden, um die Messergebnisse der Impedanzspektroskopie der ungemahlten Probe besser interpretieren zu können.

Zur Charakterisierung der Proben dieses Kapitels wurden Röntgen-Pulver-Diffraktogramme aufgezeichnet; für Einzelheiten zur Methode sei auf Abschnitt 3.1 verwiesen. Beispielhaft sind in Abb. 6.2.1 die Ergebnisse der ungemahlten (*Mitte*) und der 2 h gemahlten Probe (*oben*) der Charge mit natürlichem Isotopenverhältnis gezeigt. Weiterhin sind in Abb. 6.2.1 *unten* die BRAGG-Positionen und die zugehörigen relativen Intensitäten der Reflexe von einer Referenz Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 ergänzt. Ein Vergleich zeigt, dass die gemessenen Reflexe der mikrokristallinen Probe fast ausschließlich dem orthorhombischen Lithiumtitanat  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  zugeordnet werden können. Die Reflexe, die wahrscheinlich zu einer leichten Verunreinigung mit monoklinem Lithiumtitanat ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) gehören, sind mit Sternchen markiert.<sup>25</sup> Der sehr breite Reflex um  $2\theta = 13^\circ$  wurde durch den verwendeten Probenträger für kleine Probenvolumina hervorgerufen. Das zugehörige dominante Signal kann somit für die Charakterisierung der kristallinen Probe vernachlässigt werden. Zusätzlich zeigen die scharfen Reflexe an, dass die Kristallite gut ausgebildet und nicht nanokristallin sind. Zusammenfassend hat das in dieser Arbeit untersuchte Ausgangsmaterial  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

<sup>24</sup> Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden die Proben, deren Kristallite nach dem manuellen Mörsern nicht weiter zerkleinert wurden, als „ungemahlen“ oder auch „mikrokristallin“ bezeichnet.

<sup>25</sup> Die entsprechende Referenz wurde ebenfalls aus der Datenbank PDF-2 RELEASE 2009 entnommen.

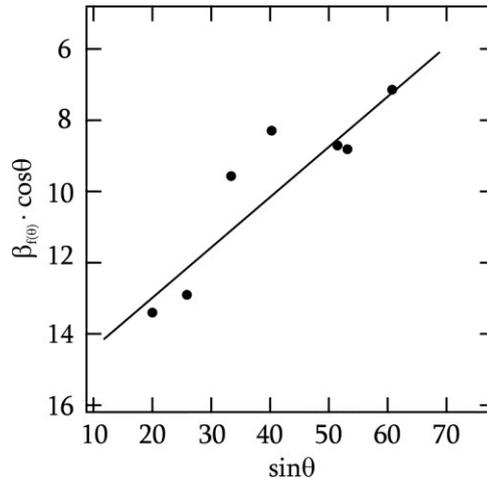


**Abb. 6.2.1:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der ungemahlten (*Mitte*) und der 2 h gemahlen (*oben*) Probe Lithiumtitanat  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mit natürlichem Isotopenverhältnis. *Unten* sind die BRAGG-Positionen und die zugehörigen relativen Intensitäten der Reflexe einer Referenz für  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mit Ramsdellit-Struktur aus der Datenbank PDF-2 RELEASE 2009 ergänzt. Die Sternchen kennzeichnen die Reflexe, welche einer leichten Verunreinigung durch  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  zugeordnet werden.<sup>25</sup>

eine gute Kristallinität mit einer hohen Reinheit. Die hauptsächlich NMR-spektroskopisch untersuchte Charge weist eine vergleichbare Kristallinität bei geringerer Verunreinigung auf.

Der Vergleich der Röntgen-Pulver-Diffraktogramme bzw. deren Reflexpositionen zeigt weiter, dass durch das Mahlen für 2 Stunden keine deutlichen Veränderungen der Struktur stattgefunden haben. Die Reflexe des Diffraktogrammes können, wie beim ungemahlten Material, orthorhombischem Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und einer leichten Verunreinigung, vermutlich durch monoklines Lithiumtitanat ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ), zugeordnet werden. Weitere Reflexe einer neuen Phase, sind nicht zu erkennen. Erwartungsgemäß hat sich die durchschnittliche Kristallitgröße durch das Mahlen verringert, was durch die Reflexverbreiterungen gekennzeichnet ist. Die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße  $\langle d \rangle$  erfolgte mit der Methode nach WILLIAMSON und HALL [42, 44], Gleichung 3.7 (siehe Abschnitt 3.1)

$$\beta_{f(\theta)} \cdot \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda_{\text{XRD}}}{\langle d \rangle} + 4 \cdot \eta_s \cdot \sin\theta. \quad 3.7$$

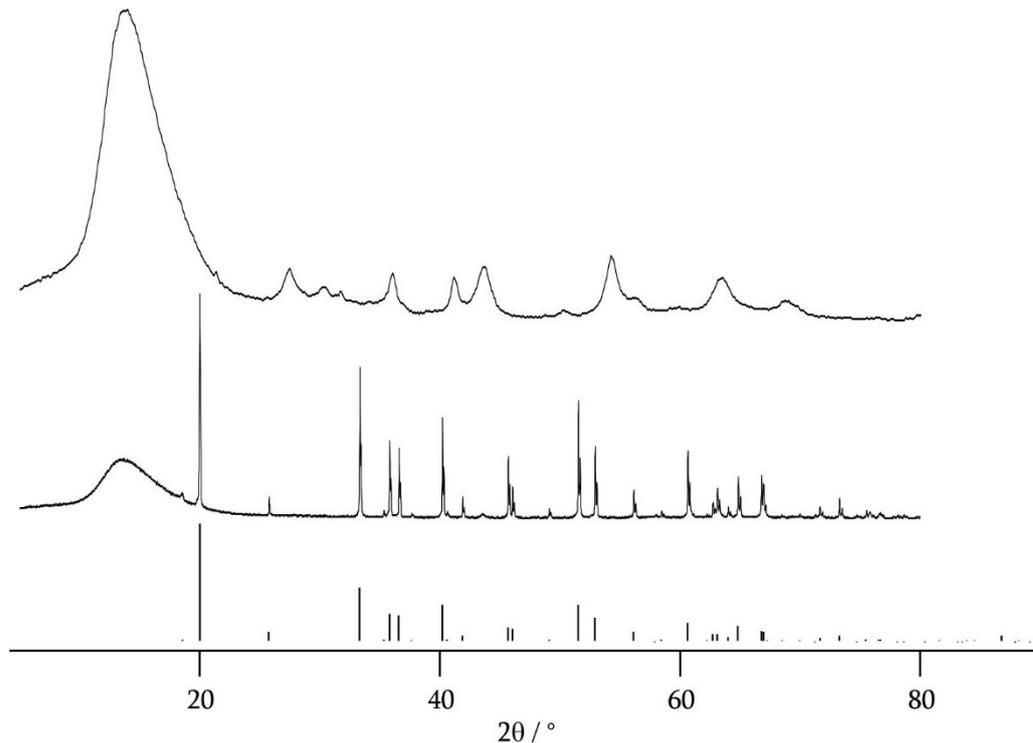


**Abb. 6.2.2:** Auftragung zur Abschätzung der mittleren Kristallitgröße der Partikel der 2 h gemahlene Lithiumtitanat-Probe ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) über die Reflexbreiten mit der Methode nach WILLIAMSON und HALL.

Hierzu wurden die Halbwertsbreiten ausgewählter Reflexe mit Pseudo-VOIGT-Profilen<sup>26</sup> bestimmt. In Abb. 6.2.2 ist jeweils das Produkt aus  $\cos \theta$  und der materialbedingten Halbwertsbreiten des Röntgenreflexes  $\beta_{h(\theta)}$  gegen den Sinus des zugehörigen Winkels  $\theta$  aufgetragen. Über den Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinatenachse wurde eine mittlere Kristallitgröße von 20 nm abgeschätzt. Zusätzlich wurde die Verspannung des Gitters über die Steigung der Ausgleichsgeraden auf ca. 0,5 % berechnet. Für diese Auswertung wurde das Programm XPOWDER 2004.04.47PRO verwendet. Eine Anpassung der Reflexe mit reinen GAUß- oder reinen LORENTZ-Profilen führte zu vergleichbaren Ergebnissen.

Wie bereits beschrieben, wurde eine weitere Portion Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur und natürlichem Isotopenverhältnis kugelmahlen. Bei dieser Probe betrug die Mahldauer 64 h. Das zugehörige Röntgen-Pulver-Diffraktogramm (*oben* gezeigt) wird in Abb. 6.2.3 mit dem der ungemahlene Probe (*Mitte*) und einer entsprechenden Referenz aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 (*unten*) verglichen. Nach dieser deutlich längeren Mahldauer sind die Reflexe des zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogrammes erwartungsgemäß deutlich breiter und flacher als die der 2 h gemahlene oder ungemahlene Probe. Im Diffraktogramm der 64 h gemahlene Probe wird das Ausgangsmaterial  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nicht mehr detektiert. Es wird die Anwesenheit von Rutil und Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  vermutet, wobei das keine abschließende Aufzählung darstellen kann, da für eine detaillierte Analyse die Reflexe zu breit sind.

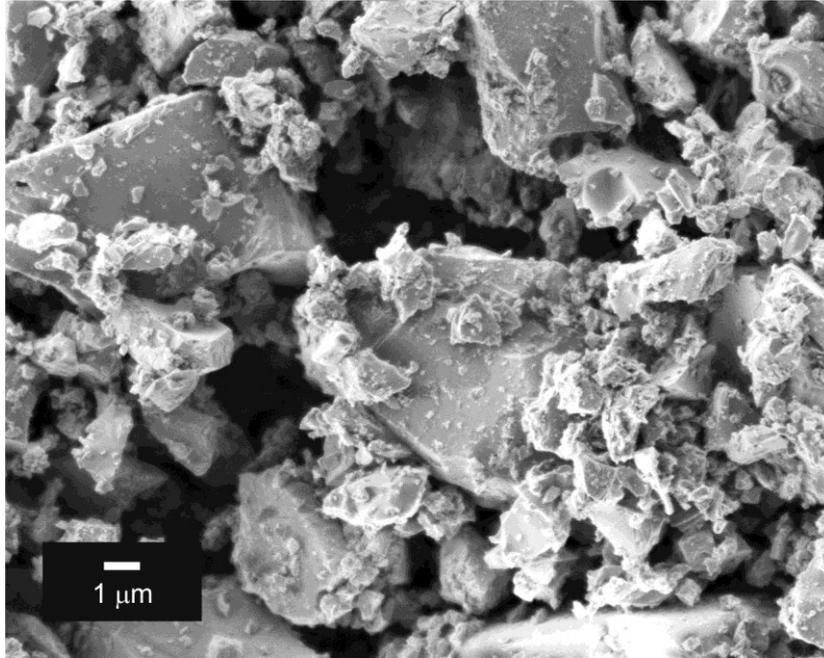
<sup>26</sup> Ein Pseudo-VOIGT-Profil ist eine Linearkombination aus einer LORENTZ-Kurve und einer GAUß-Kurve. Im vorliegenden Fall beläuft sich der Anteil der LORENTZ-Kurve auf 91,4 % und der der GAUß-Kurve entsprechend auf 8,6 %.



**Abb. 6.2.3:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der ungemahlene (*Mitte*) und der 64 h gemahlene (*oben*) Probe Lithiumtitanat  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mit natürlichem Isotopenverhältnis. *Unten* sind die BRAGG-Positionen und die zugehörigen relativen Intensitäten der Reflexe einer Referenz für  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mit Ramsdellit-Struktur aus der Datenbank PDF-2 RELEASE 2009 ergänzt. Um  $13^\circ 2\theta$  wird ein sehr breites Signal des verwendeten (amorphen) Polymerprobenträgers erfasst.

Abweichend zu dieser Beobachtung waren in einer Untersuchung von ARROYO *et al.* [109] mit einer Pulverisette 7 von FRISCH, einer Planetenmühle, in einem Achat- bzw. Stahlbecher Mahldauern von bis zu 82 h möglich, ohne dass eine Phasenumwandlung oder Zersetzung des Lithiumtitanats  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  stattgefunden hat. Die unterschiedliche Stabilität des Mahlguts kann ursächlich verschiedener Faktoren sein, wie z. B. verwendeter Mühle oder auch verwendeter Materialien des Mahlsets. Diesem Sachverhalt soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen werden. Die veränderte Probe ist für die Fragestellung dieser Arbeit nicht mehr geeignet, sodass an ihr keine weiteren Experimente durchgeführt werden.

Die äußere Erscheinung der Partikel der ungemahlene Probe, welche hauptsächlich NMR-spektroskopisch untersucht wurde, wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vergrößert dargestellt; für Details zur Methode und zur entsprechenden Probenvorbereitung siehe die Abschnitte 3.2 und 9.2. Die REM-Aufnahme in Abb. 6.2.4 zeigt, dass die Probe aus vielen kleinen Partikeln in der Größenordnung von  $1\ \mu\text{m}$  und kleiner wie auch wenigen bis zu  $10\ \mu\text{m}$  großen Partikeln besteht. Da die beiden ungemahlene Proben Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur dieser Arbeit gleich präpariert wurden, ist davon auszugehen, dass sie auch dasselbe äußere Erscheinungsbild zeigen.



**Abb. 6.2.4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von der  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Probe, welche hauptsächlich NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

### 6.3 NMR-Untersuchungen an den Kernen ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$

Im Folgenden werden sowohl die Li-Diffusion in Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) untersucht als auch der Zusammenhang mit der lokalen Struktur diskutiert. Für einen besseren Einblick in die Diffusionseigenschaften wurden Experimente mehrerer NMR-Methoden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt: Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im statischen und rotierenden Koordinatensystem ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ), Linienformanalysen, Spin-Alignment-Echo-Experimente (SAE) mit variierenden Mischzeiten und mehreren Evolutionszeiten, Spin-Spin-Relaxationsmessungen ( $T_2$ ) und MAS-Experimente (*magic angle spinning*). Weiterhin wurden bei einigen Methoden beide Kerne  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  als Sondenkerne verwendet sowie das externe Feld variiert. Ein besonderes Augenmerk lag in der Auswertung bzw. Interpretation des Temperaturverhaltens der Spin-Gitter-Relaxationsraten in Hinblick auf die Niederdimensionalität der Li-Diffusion. Hierfür wurde unter Berücksichtigung bekannter Grenzverhalten beispielhaft eine mögliche Spektraldichtefunktion vorgestellt und die so erhaltenen Ergebnisse mit denen eines Modells für dreidimensionale Diffusion verglichen.

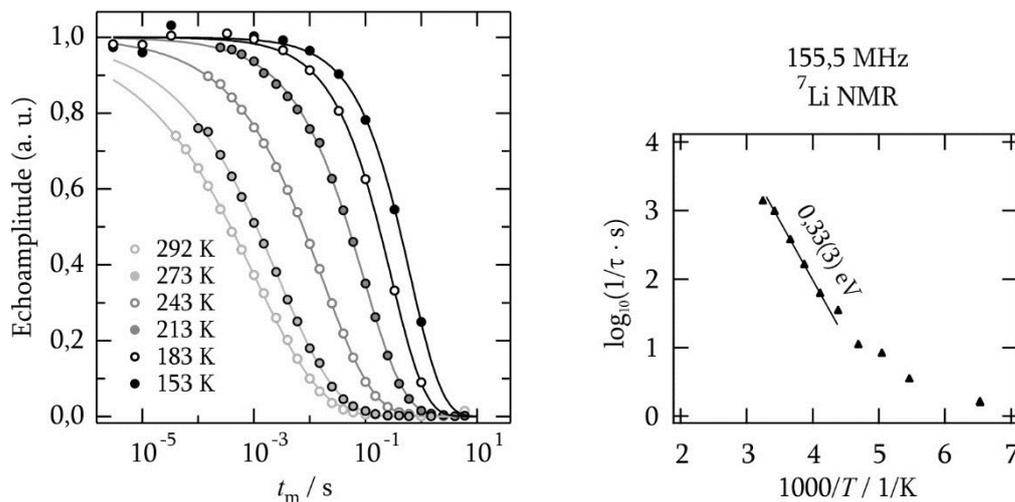
Die NMR-spektroskopisch untersuchten mikrokristallinen Proben stammen alle aus derselben Charge und haben kein natürliches Li-Isotopenverhältnis. Die Konzentration an  ${}^7\text{Li}$  beträgt ca. 57 % anstatt 92,5 %. Entsprechend ist die  ${}^6\text{Li}$ -Konzentration auf ca. 43 % erhöht.

### 6.3.1 ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-Experimente

${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente wurden mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen JEENER-BROEKAERT-Pulsfolge in einem Temperaturbereich von 153 K bis 353 K durchgeführt. Als Evolutionszeit  $t_p$  wurde  $10\ \mu\text{s}$  gewählt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 155,5 MHz und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $5\ \mu\text{s}$ . Die Amplituden der so erhaltenen Echos schwankten bei langen Mischzeiten ( $t_m \rightarrow \infty$ ) um Null, sodass diese Streuung herausgenommen wurde, indem die Zerfallskurven entlang der Ordinatenachse auf Null verschoben wurden. Weiterhin wurde die Intensität der einzelnen Amplituden so normiert, dass sie bei  $t_m \rightarrow 0$  gegen einen Wert von eins laufen.

In Abb. 6.3.1 *links* sind die Amplitudenzerfälle der Spin-Alignment-Echos gegen die Mischzeit ( $30\ \mu\text{s} \leq t_m \leq 10\ \text{s}$ ) bei ausgewählten Temperaturen aufgetragen. Im Gegensatz zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen  ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Untersuchungen wird hier im gesamten untersuchten Temperaturbereich nur ein einstufiger Amplitudenzerfall beobachtet.

Die Bestimmung der Zerfallsraten erfolgte, analog zur Beschreibung in Abschnitt 4.3.1, mit Gleichung 4.1. Die zugehörigen Fitkurven an die Amplitudenzerfälle sind in Abb. 6.3.1 *links* ergänzt. Der temperaturabhängige Verlauf dieser Zerfallsraten  $\tau^{-1}$  ist in Abb. 6.3.1 *rechts* gezeigt. Neben einem Übergangsbereich werden Raten erfasst, die ein ARRHENIUS-Verhalten zeigen. Über diesen hauptsächlich diffusionsinduzierten Bereich wird mit Gleichung 4.4 eine Aktivierungsenergie von 0,33(3) eV abgeschätzt. Eine Untergrundkorrektur kann nicht durchgeführt werden, da der nicht-diffusionsinduzierte Bereich nicht ausreichend erfasst wurde.



**Abb. 6.3.1:**  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente an Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 155,5 MHz und als Evolutionszeit wurde  $t_p = 10\ \mu\text{s}$  gewählt. *links* Mischzeitabhängige und normierte Amplitudenverläufe bei verschiedenen Temperaturen. Ergänzt sind Fitkurven nach Gleichung 4.1. *rechts* ARRHENIUS-Darstellung der temperaturabhängigen SAE-Zerfallsraten  $\tau^{-1}$ . Über den diffusionsinduzierten Bereich wird eine Aktivierungsenergie von 0,33(3) eV abgeschätzt.

### 6.3.2 ${}^6\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-Experimente, ergänzt mit ${}^6\text{Li}$ -Spin-Spin-Relaxometrie

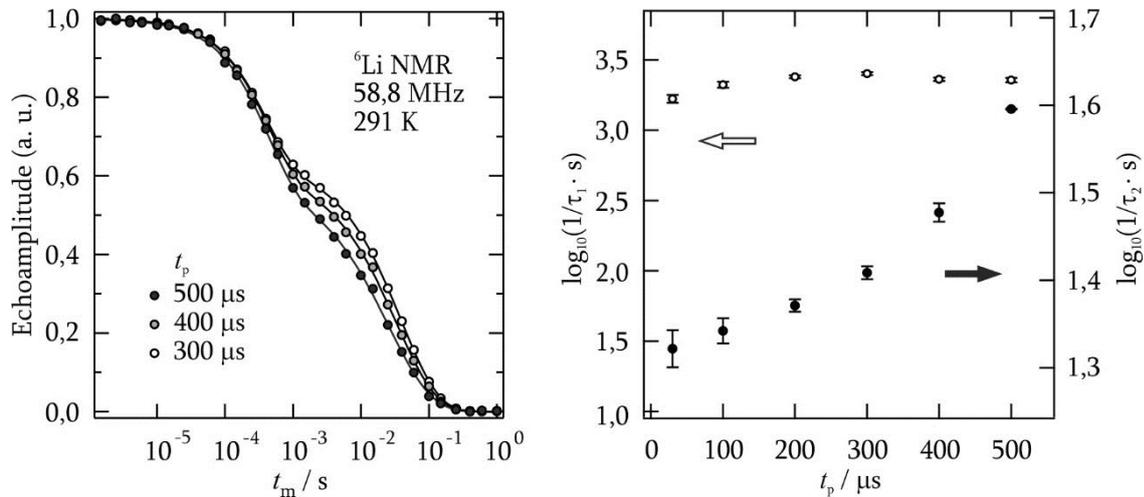
In  ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Experimenten sollte die Evolutionszeit  $t_p$  zur Bestimmung von Sprungraten möglichst kurz sein, um dipolare Beiträge zum Echo zu minimieren [27]. Diese Aussage wurde in dieser Arbeit in Abschnitt 4.3.1 am Beispiel einer interkalierten Probe aus  $\text{TiO}_2$ -B-Nanodrähten experimentell bestätigt, wo mit länger werdender Evolutionszeit dipolare Beiträge immer dominanter wurden. Hiermit im direkten Zusammenhang steht das magnetische Dipolmoment. Dieses ist beim Spin-1-Kern  ${}^6\text{Li}$  um ungefähr den Faktor vier geringer als beim  ${}^7\text{Li}$ -Kern. Deshalb können  ${}^6\text{Li}$ -Spin-Alignment-Echo-NMR-Experimente auch mit deutlich längeren Evolutionszeiten durchgeführt werden als entsprechende  ${}^7\text{Li}$ -Experimente, ohne dass dipolare Beiträge einen störenden Einfluss haben. Sofern keine Relaxation erfasst wird, wird mit  ${}^6\text{Li}$ -SAE-Experimenten die Untersuchung der Abhängigkeit der Korrelationsraten von der Evolutionszeit in einem deutlich weiteren Bereich der Evolutionszeit ermöglicht und es kann die Sensitivität dieser Methode für die vorherrschenden Sprungprozesse besser untersucht werden.

Es wurden Spin-Alignment-Echos mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen JEENER-BROEKAERT-Pulsfolge bei Variation der Mischzeit  $t_m$  zwischen  $10\ \mu\text{s}$  und  $1\ \text{s}$  aufgezeichnet. Die Messungen wurden mit einer Evolutionszeit  $t_p$  zwischen  $30\ \mu\text{s}$  und  $500\ \mu\text{s}$  bei  $291\ \text{K}$  durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug  $58,8\ \text{MHz}$  und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war im Mittel um  $9\ \mu\text{s}$ .

Die Amplituden der erhaltenen Echos waren bei langen Mischzeiten sehr klein und streuten um Null. Aus diesem Grund wurden die gemessenen Amplitudenzerfälle so verschoben, dass die Amplituden bei  $t_m \rightarrow \infty$  Null wurden. Weiterhin wurden die Echoamplituden so normiert, dass diese bei  $t_m \rightarrow 0$  eins wurden. In Abb. 6.3.2 *links* sind die mischzeitabhängigen Verläufe der Echoamplituden ausgewählter Messreihen mit Evolutionszeiten von  $300\ \mu\text{s}$ ,  $400\ \mu\text{s}$  und  $500\ \mu\text{s}$  dargestellt. Bei allen Messreihen erfolgt der Amplitudenzerfall in zwei Stufen ohne einen weiteren Beitrag. Der erste schnellere Zerfallsprozess bei kürzeren Mischzeiten  $t_m$  zeigt keine oder nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der Evolutionszeit. Im Gegensatz dazu weist der zweite Prozess eine  $t_p$ -Abhängigkeit auf. Genauer soll diese Beobachtung über die Zerfallsraten analysiert werden. Hierzu wird jeweils eine Anpassung an die Zerfallskurven mit Gleichung 6.1 durchgeführt. Diese Gleichung basiert auf Gleichung 4.2, welche zur Beschreibung von einstufigen Zerfallsprozessen der Amplitude verwendet wird.

$$S_2(t_p, t_m) = \left\{ [1 - S_\infty(t_p)] \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau_1}\right)^{\gamma_1}\right] + S_\infty(t_p) \right\} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t_m}{\tau_2}\right)^{\gamma_2}\right]. \quad 6.1$$

Die zugehörigen Fitkurven sind ebenfalls in Abb. 6.3.2 *links* eingezeichnet.

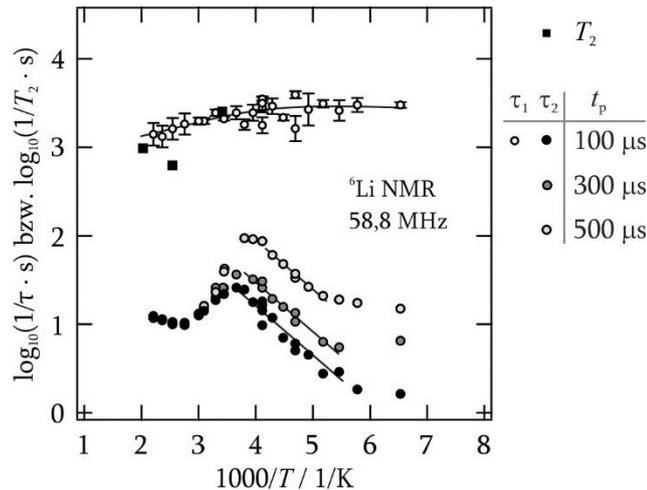


**Abb. 6.3.2:** *links* Normierte mischzeitabhängige zweistufige Verläufe der Echoamplituden für ausgewählte Evolutionszeiten  $t_p$ . Die Experimente wurden an einer mikrokristallinen Probe aus Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur bei 291 K durchgeführt. Die Resonanzfrequenz betrug 58,8 MHz. Die eingezeichneten Kurven gehören zu einer Anpassung an die Amplitudenverläufe mit Gleichung 6.1. *rechts* Zur selben Messreihe zugehörige Zerfallsraten der Amplitudenverläufe bei kürzeren ( $\tau_1^{-1}$ ) und längeren Mischzeiten ( $\tau_2^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Evolutionszeit.

In Abb. 6.3.2 *rechts* sind die zugehörigen Zerfallsraten gegen die Evolutionszeit aufgetragen. Es zeigt sich, wie nach den Zerfallskurven erwartet wurde, dass sich die Rate des ersten Zerfallsprozesses  $\tau_1^{-1}$  nur wenig verändert. Sie variiert im untersuchten Bereich der Evolutionszeiten ungefähr zwischen  $1700 \text{ s}^{-1}$  und  $2300 \text{ s}^{-1}$ . Beim zweiten Prozess steigt die Rate  $\tau_2^{-1}$  mit  $t_p$  kontinuierlich von ca.  $20 \text{ s}^{-1}$  auf ca.  $40 \text{ s}^{-1}$  an.

Weiterführend wurden zur Bestimmung des Temperaturverhaltens der einzelnen Echoanteile und somit auch zu deren besseren Charakterisierung Spin-Alignment-Echo-Experimente temperaturabhängig zwischen 153 K und 453 K an derselben Probe durchgeführt. Hierbei waren die Evolutionszeiten  $100 \mu\text{s}$ ,  $300 \mu\text{s}$  bzw.  $500 \mu\text{s}$ . Die erhaltenen Echoamplituden zerfallen mit der Mischzeit, analog zu den vorangegangenen Messungen, jeweils in einem zweistufigen Prozess. Die zugehörigen Zerfallsraten sind in Abb. 6.3.3, in einer ARRHENIUS-Darstellung gezeigt. Der Übersichtlichkeit halber sind neben den  $\tau_2^{-1}$ -Raten aller Evolutionszeiten nur die  $\tau_1^{-1}$ -Raten gezeigt, welche mit einer Evolutionszeit von  $100 \mu\text{s}$  erhalten wurden. Mit den Evolutionszeiten von  $300 \mu\text{s}$  und  $500 \mu\text{s}$  wurden sehr ähnliche Zerfallsraten  $\tau_1^{-1}$  bestimmt.

Wie bereits beschrieben, ist die Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie auf das Zeitfenster zwischen Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation beschränkt. Zur Identifizierung des ersten Prozesses wurden Spin-Spin-Relaxationsraten bei verschiedenen Temperaturen mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Pulsfolge bestimmt. Die



**Abb. 6.3.3:** Temperaturabhängige Zerfallsraten aus den  ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Experimenten bei  $\omega / (2\pi) = 58,8$  MHz von einer mikrokristallinen Lithiumtitanat-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Der Übersichtlichkeit halber sind für den ersten Prozess nur die Raten mit einer Evolutionszeit von  $100 \mu\text{s}$  gezeigt. Für den zweiten Anteil sind die Raten mit  $t_p = 100 \mu\text{s}$ ,  $300 \mu\text{s}$  und  $500 \mu\text{s}$  dargestellt. Ergänzt sind drei parallele Geraden, welche über eine ARRHENIUS-Beziehung zu einer Aktivierungsenergie von  $0,1$  eV gehören. Weiterhin sind exemplarisch gemessene Spin-Spin-Relaxationsraten gezeigt.

Durchführung ist vergleichbar mit der in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen. Beim Vergleich der Raten des ersten SAE-Zerfallsprozesses ( $\tau^{-1}$ ) mit exemplarisch bestimmten Spin-Spin-Relaxationsraten ( $T_2^{-1}$ ) in Abb. 6.3.3 wird deutlich, dass in diesem Fall  $\tau^{-1} = T_2^{-1}$  gilt. Jeweils der erste Anteil der Echozerfälle beschreibt also keinen Sprungprozess, sondern die Spin-Spin-Relaxation und ist somit auch unabhängig von der Evolutionszeit.

Eine temperaturabhängige Einteilung der Zerfallsrate  $\tau^{-1}$ , unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Evolutionszeit, ist nach Abb. 6.3.3 in drei Bereiche sinnvoll: Bei niedrigen Temperaturen ( $< 153$  K,  $1000/T > 6,5$  1/K) basiert der Amplitudenzerfall auf einem oder mehreren Prozess(en), wobei mindestens einer  $t_p$ -abhängig ist. In diesem Bereich wird die Beziehung  $\tau_2(t_p) \propto t_p^{1,1(1)}$  ermittelt. Hierbei könnte es sich um einen lokalen Austauschprozess handeln, der mit steigender Messsensitivität immer besser erfasst wird. Bei Temperaturen über  $393$  K ( $1000/T < 2,5$  1/K) dominiert ein temperaturabhängiger nicht-diffusionsinduzierter Prozess den Echozerfall. Der vorherrschende Prozess zeigt keine Abhängigkeit von der Messsensitivität. Ungefähr zwischen  $193$  K ( $1000/T \approx 5,2$  1/K) und  $253$  K ( $1000/T \approx 4,0$  1/K) scheint der Echozerfall auf diffusionsinduzierten Sprungprozessen zu basieren. Der temperaturabhängige Anstieg der Raten in diesem Temperaturbereich ist bei allen drei Messreihen mit den untersuchten Evolutionszeiten von  $t_p = 100 \mu\text{s}$ ,  $300 \mu\text{s}$  und  $500 \mu\text{s}$  sehr ähnlich. Die eingezeichneten Geraden in Abb. 6.3.3 weisen alle die gleiche Steigung auf. Die über Gleichung 4.4 abgeschätzte Aktivierungsenergie beträgt  $0,1(2)$  eV. Dieser Wert ist für Diffusionsprozesse ungewöhnlich klein und wird

verglichen mit den anderen Methoden auch nicht erwartet. Es wird kein Widerspruch zu den  ${}^7\text{Li}$ -Zerfallsraten, deren Messungen bei einer Resonanzfrequenz von 155,5 MHz durchgeführt wurden, festgestellt. Es wird davon ausgegangen, dass bei den  ${}^6\text{Li}$ -SAE-Experimenten keine rein diffusionsinduzierten Zerfälle beobachtet werden konnten und somit keine Aktivierungsenergie für die Li-Diffusionsprozesse abgeschätzt werden konnte.

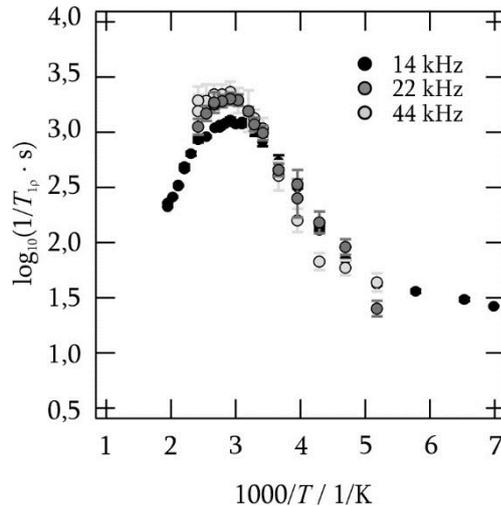
### 6.3.3 ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem

Spin-Gitter-Relaxationsraten bieten über das Ratenmaximum einer ARRHENIUS-Darstellung Zugang zu Sprungraten im kHz- bis GHz-Bereich, vgl. auch mit Abschnitt 2.2.1. Wie im Folgenden gezeigt wird, sind hierbei die Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem eher für die schnelleren und die im rotierenden Koordinatensystem für die vergleichsweise langsameren Sprungprozesse empfindlich. Werden ganze Messreihen bei unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt, kann aus den erhaltenen Sprungraten mit den Temperaturen der Ratenmaxima eine Aktivierungsenergie für den mikroskopischen Li-Selbstdiffusionsprozess bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Diffusionsprozesse ist die Untersuchung der diffusionsinduzierten Flanken des temperaturabhängigen Relaxationsratenpeaks. Auch aus diesen kann im einfachsten Fall bei dreidimensionaler unkorrelierter Diffusion eine Aktivierungsenergie der Sprünge abgeleitet werden. Hierzu müssen die Raten in einem ausreichend großen Temperaturbereich erfasst werden, ohne dass sich die Probe verändert. Weiterhin können über die Flanken Untersuchungen zur Dimensionalität der Sprungprozesse wie auch zum Korrelationsgrad der Sprünge erfolgen.

Temperaturabhängige  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im rotierenden Koordinatensystem wurden bei den Locking-Frequenzen<sup>27</sup>  $\omega_1 / (2\pi)$  14 kHz, 22 kHz und 44 kHz mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Spin-Locking-Pulsfolge durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 77,7 MHz und die Messtemperatur wurde zwischen 126 K und 513 K variiert. Die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war abhängig vom verwendeten Probenkopf zwischen 7  $\mu\text{s}$  und 10  $\mu\text{s}$ . Im Detail wurde neben einem Standardprobenkopf von BRUKER ergänzend auch ein Eigenbauprobenkopf für hohe Temperaturen verwendet, für mehr Details siehe Referenz [113].

Die  $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten wurden aus den gemessenen einstufigen Magnetisierungstransienten mit Gleichung 4.8 bestimmt. Die zugehörigen Streckfaktoren streuten mit  $\pm 0,2$  ohne Trend um 0,6. Die Raten sind in Abb. 6.3.4 in einer ARRHENIUS-Auftragung gezeigt. Neben Tieftemperaturflanke und Ratenmaximum wurde jeweils nur ein Teil der Hochtemperaturflanken erfasst. Zusätzlich wurden bei tiefen Temperaturen

<sup>27</sup> Der verwendete Verstärker des Messaufbaus war für höhere Locking-Frequenzen nicht ausgelegt. Kleinere Frequenzen hätten das Signal-Rausch-Verhältnis negativ beeinflusst.

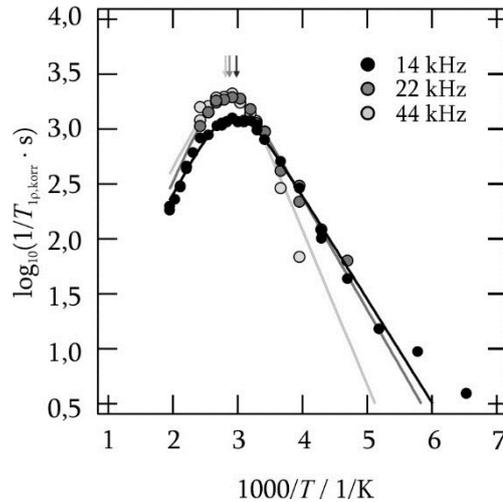


**Abb. 6.3.4:** Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho}^{-1}$  mit den Locking-Frequenzen  $\omega_1 / (2\pi)$  14 kHz, 22 kHz und 44 kHz von einer  ${}^6\text{Li}$  angereicherten Lithiumtitanat-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Raten des nicht-diffusionsinduzierten Bereiches erhalten. Im Detail zeigen die Raten der Messreihe mit  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz unterhalb von 193 K ( $1000 / 193 \text{ K} \approx 5,2 \text{ 1/K}$ ) eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit mit  $T_{1\rho}^{-1} \propto T^{0,2(1)}$ . Der temperaturabhängige Verlauf des Untergrundes der anderen beiden Messreihen kann nicht analog beschrieben werden, da im entsprechenden Temperaturbereich nicht genügend Messungen durchgeführt wurden.

Mit der Annahme, dass der temperaturabhängige Anstieg des Untergrundes bei allen drei Messreihen gleich ist, wurde jeweils eine Untergrundkorrektur durchgeführt und die  $T_{1\rho, \text{kor}}^{-1}$ -Raten berechnet, siehe Abb. 6.3.5. Die Ratenmaxima der drei Messreihen liegen in einem engen Temperaturbereich, was darin geschuldet ist, dass die Locking-Frequenz nur wenig variiert werden konnte. Die zu den Maxima gehörenden Temperaturen bei  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz, 22 kHz und 44 kHz sind 334 K, 347 K und 354 K. Diese Temperaturen sind in Abb. 6.3.5 mit Pfeilen in den gleichen Grautönen gekennzeichnet wie die Markierungen der Raten der zugehörigen Messreihen.

Die Raten der Tieftemperaturflanken der Ratenpeaks sind jeweils schwach frequenzabhängig. Zur Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanken kann keine Aussage gemacht werden, da für  $\omega_1 / (2\pi) = 22$  kHz und 44 kHz keine Messungen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt wurden. Begründet in der Kristallstruktur wird ein Diffusionsprozess erwartet, der vorzugsweise in den Kanälen des Gitters erfolgt [99]. Bei Annahme eines eindimensionalen Diffusionsprozesses wird im Bereich  $\omega_1 \tau \ll 1$  für die Spin-Gitter-Relaxationsraten eine  $\omega^{-0,5}$ -Abhängigkeit vorausgesagt [114]. Dieser Trend kann mit den in Abb. 6.3.5 gezeigten Messergebnissen weder bestätigt noch widerlegt werden.



**Abb. 6.3.5:** Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem von einer  ${}^6\text{Li}$  angereicherten Lithiumtitanat-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nach Untergrundkorrektur. Die Locking-Frequenzen  $\omega_1 / (2\pi)$  waren 14 kHz, 22 kHz und 44 kHz. Mit Pfeilen sind die jeweiligen Temperaturen der Ratenmaxima markiert. Die Kurven gehören zu einem Fit, angepasst für eindimensionale Diffusionsprozesse.

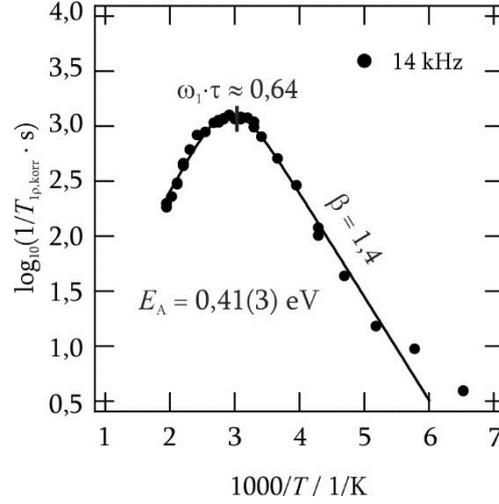
Für einen ersten Einblick soll eine Aktivierungsenergie über die Steigung der Tieftemperaturflanken der Messreihe mit  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz mit einer ARRHENIUS-Beziehung in Anlehnung an Gleichung 4.7 bestimmt werden.

$$T_{1\rho,\text{korr}}^{-1} \propto \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 6.2$$

Über diesen Zusammenhang wird eine sehr kleine Aktivierungsenergie von  $0,20(2)$  eV abgeschätzt. Wie bereits mehrfach diskutiert, ist die Tieftemperaturflanke durch ggf. vorhandene Korrelationseffekte beeinflusst und kann daher nur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Li-Diffusionsprozesse mit Gleichung 6.2 herangezogen werden, wenn die vorherrschenden Sprungprozesse vollkommen unkorreliert sind. Treten Korrelationseffekte auf und werden diese bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie über die Steigung der Tieftemperaturflanken nicht berücksichtigt, wird ein zu geringer Wert für die Aktivierungsenergie berechnet. Auch über die Hochtemperaturflanke der gleichen Messreihe wird mit Gleichung 6.3 ein kleiner Wert für die Aktivierungsenergie von  $E_A = 0,30(2)$  eV bestimmt.

$$T_{1\rho,\text{korr}}^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 6.3$$

Diese Flanke wird durch die Dimensionalität der Diffusion beeinflusst. Nur im Falle dreidimensionaler Diffusion kann über die Steigung der Hochtemperaturflanken mit der ARRHENIUS-Beziehung der Gleichung 6.3 die Aktivierungsenergie der Diffusion direkt bestimmt werden.



**Abb. 6.3.6:** Darstellung der untergrundkorrigierten Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem mit  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz. Die Kurve gehört zu einem Fit angepasst für eindimensionale Diffusionsprozesse.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Li-Diffusionsprozesse aus temperaturabhängigen Spin-Gitter-Relaxationsraten ist eine Anpassung an den diffusionsinduzierten Ratenpeak mit einer adäquaten Fitfunktion. Zur Veranschaulichung ist die Messreihe mit  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz in Abb. 6.3.6 separat dargestellt. Für drei- und zweidimensionale Diffusionsprozesse sind bereits verschiedene Modelle mit entsprechenden Fitfunktionen bekannt. Hier ist das weitverbreitete Modell nach BLOEMBERGEN, POUND und PURCELL [19] für dreidimensionale Sprungprozesse wie auch das Modell von RICHARDS [115] für zweidimensionale Diffusionsprozesse zu nennen. Weiterhin gibt es Modelle für Systeme mit korrelierten Sprüngen [2]. Allerdings ist bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Funktion für die Auswertung von Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks eindimensionaler Diffusionsprozesse veröffentlicht worden. Durch SHOLL sind für diesen Fall sowohl das Hochtemperaturverhalten mit  $\omega^{-0.5} \tau^{0.5}$  als auch das Tieftemperaturverhalten mit  $\omega^{-2} \tau^{-1}$  der Spektraldichtefunktion  $J(\omega)$  bekannt [114]. Mit diesen Grenzen und einer Erweiterung für korrelierte Sprungprozesse soll eine mögliche Spektraldichtefunktion für eindimensionale Diffusionsprozesse beispielhaft vorgestellt werden, siehe auch Abschnitt 2.2.1:

$$J(\omega, \tau) \propto \frac{\tau (\omega \tau)^{-0.5}}{1 + (\omega \tau)^{\beta - 0.5}} \quad 6.4$$

$\beta$  quantifiziert Korrelationseffekte und hat Werte zwischen 2 für vollständig unkorrelierte Bewegungen und 1 für vollständig korrelierte Ionenbewegungen. Für die Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem wird unter Berücksichtigung des ersten Terms von Gleichung 6.5 aus Referenz [21] die Abhängigkeit 6.6 erhalten.

$$T_{1p,korr}^{-1} = A_{1p} \cdot [J^0(2\omega_1) + 10 J^1(\omega_0) + J^2(2\omega_0)] \quad 6.5$$

$$T_{1\rho, \text{korrr}}^{-1} = A_{1\rho} \cdot \frac{\tau(2\omega_1\tau)^{-0,5}}{1 + (2\omega_1\tau)^{\beta-0,5}} \quad 6.6$$

$A_{1\rho}$  ist ein Vorfaktor und  $\tau$  die Verweildauer.

Die durchgezogenen schwarzen Linien in Abb. 6.3.5 und Abb. 6.3.6 zeigen den Fit mit Gleichung 6.6 unter Verwendung der vorgestellten möglichen Spektraldichtefunktion 6.4 an die Messwerte der Messreihe mit  $\omega_1/(2\pi) = 14$  kHz. Es wird ein realistischer präexponentieller Faktor  $\tau^{-1}$  von  $6(4) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  bestimmt, der in der Größenordnung typischer Phononenfrequenzen liegt. Die berechnete Aktivierungsenergie ist  $0,41(3) \text{ eV}$  und der Faktor  $\beta$  wird mit  $1,4$  wiedergegeben. Die Lithium-Sprungprozesse sind bei diesem Material demzufolge deutlich korreliert.

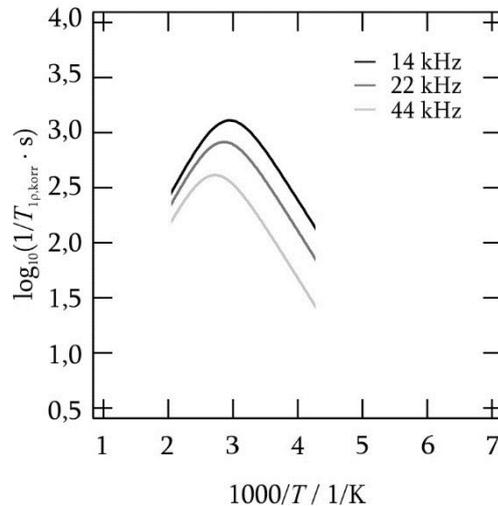
Der Ratenpeak kann allerdings auch mit einem BPP-Fit (für dreidimensionale Bewegungsprozesse) wiedergegeben werden. Mit diesem Fit wird ein geringer präexponentieller Faktor  $\tau^{-1}$  von  $3(2) \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Hiermit verbunden wird hier ebenfalls eine ungewöhnlich kleine Aktivierungsenergie von  $0,23(2) \text{ eV}$  mit  $\beta = 1,8$  bestimmt. Die über den Fit für dreidimensionale Diffusion abgeschätzte Aktivierungsenergie ist ungefähr um den Faktor zwei kleiner als die bei Annahme eindimensionaler Diffusion.

Mit  $\beta = 1,4$  wird bei Annahme eindimensionaler Diffusionsprozesse mit einem Fit mit Gleichung 6.6 an die Daten mit  $\omega_1 / (2\pi) = 22$  kHz  $E_A = 0,53 \text{ eV}$  und  $\tau^{-1} = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  sowie an die mit  $\omega_1 / (2\pi) = 44$  kHz  $E_A = 0,58 \text{ eV}$  und  $\tau^{-1} = 1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Es ist zu beachten, dass bei diesen beiden Messreihen deutlich weniger Punkte im Bereich der Hochtemperaturflanken gemessen wurden. Folglich sind die Unsicherheiten der Fits und somit auch die Unsicherheiten der daraus erhaltenen Ergebnisse deutlich höher.

Als Maximumsbedingung von Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks im rotierenden Koordinatensystem wird bei dreidimensionaler Diffusion häufig die Beziehung  $\omega_1 \tau \approx 0,5$  angegeben. Mit Gleichung 6.6 wird entsprechend für eindimensionale und korrelierte Sprungprozesse

$$\omega_1 \tau = \frac{1}{2} \cdot \exp \left\{ \frac{2 \ln \left[ \frac{1}{2(\beta-1)} \right]}{2\beta-1} \right\}. \quad 6.7$$

erhalten. Aus dieser Gleichung folgt mit  $\beta = 1,4$  die Maximumsbedingung  $\omega_1 \tau \approx 0,64$ . Entsprechend werden für  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz,  $22$  kHz und  $44$  kHz Korrelationsraten  $\tau^{-1}$  von  $1,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $2,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  und  $4,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bei  $334 \text{ K}$ ,  $347 \text{ K}$  und  $354 \text{ K}$  berechnet. Es sei vorweggenommen, dass diese Wertepaare in guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsdaten des zweiten Plateaus mit einer Aktivierungsenergie von  $0,48(7) \text{ eV}$  sind, siehe Abb. 6.5.1 in Abschnitt 6.5.

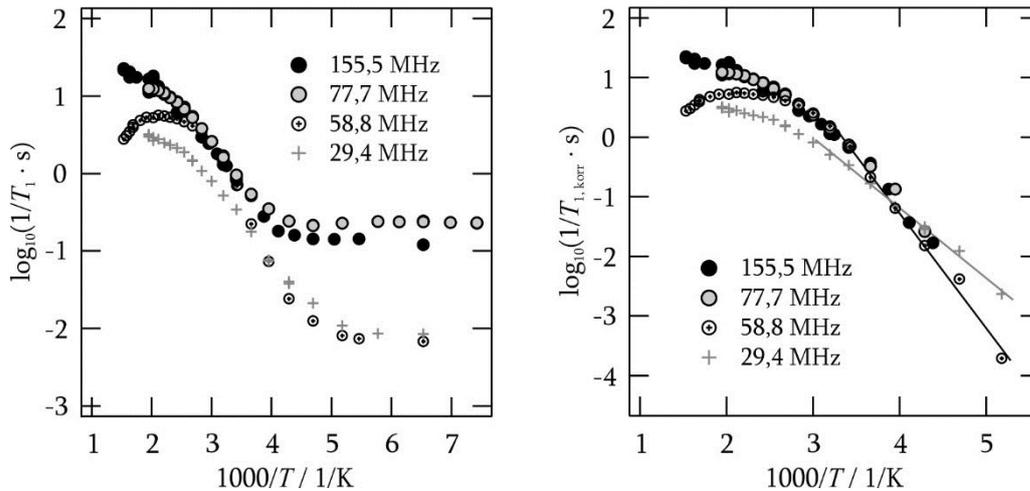


**Abb. 6.3.7:** Simulierter Verlauf von Ratenpeaks der Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem mit den Frequenzen  $\omega_1 / (2\pi)$ : 14 kHz, 22 kHz und 44 kHz.

Die Abb. 6.3.7 zeigt simulierte Ratenpeaks der Spin-Gitter-Relaxometrie im rotierenden Koordinatensystem. Hierzu wurde als Basis der Fit für eindimensionale Diffusionsprozesse an die Messdaten mit  $\omega_1 / (2\pi) = 14$  kHz herangezogen. Für die Simulationen mit  $\omega_1 / (2\pi) = 22$  kHz und 44 kHz wurden bis auf die Angaben zum Feld dieselben Parameter verwendet. Beim Vergleich der Kurven wird deutlich, dass keine deutlich größeren Temperaturunterschiede der Ratenmaxima, als über die Messreihen dieser Arbeit beobachtet wurden, erwartet werden konnten; vergleiche mit Abb. 6.3.5. Die Unterschiede zwischen den untergrundkorrigierten und den simulierten Ratenpeaks könnten darauf hindeuten, dass bei diesem Material keine einfache Spektraldichtefunktion gültig ist [116].

### 6.3.4 ${}^6,7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen Koordinatensystem

Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem wurden mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Sättigungspulsfolge durchgeführt. Die Messungen erfolgten an den Kernen  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  bei den Resonanzfrequenzen  $\omega_0 / (2\pi) = 58,8$  MHz und 29,4 MHz ( ${}^6\text{Li}$ ) sowie 155,5 MHz und 77,7 MHz ( ${}^7\text{Li}$ ). Der Temperaturbereich erstreckte sich von 133 K bis 653 K. Die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war vom Feld wie auch vom verwendeten Probenkopf abhängig und variierte zwischen 4  $\mu\text{s}$  und 10  $\mu\text{s}$ . Neben Standardprobenköpfen von BRUKER wurde auch ein Eigenbauprobenkopf für hohe Temperaturen verwendet; für mehr Details zum Eigenbauprobenkopf siehe Referenz [113]. Die Auswertung der einstufig zerfallenden Magnetisierungstransienten erfolgte mit Gleichung 4.6. Die Streckfaktoren zur Beschreibung der Magnetisierungstransienten lagen zwischen 0,7 und 1. Ein schwaches Minimum der Streckfaktoren könnte um 473 K sein.



**Abb. 6.3.8:** *links* ARRHENIUS-Darstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem. Die Messungen wurden an den Kernen  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  bei jeweils zwei Resonanzfrequenzen durchgeführt: 29,4 MHz und 58,8 MHz ( ${}^6\text{Li}$ ) sowie 77,7 MHz und 155,5 MHz ( ${}^7\text{Li}$ ). *rechts* Nach Abzug der Untergrundrelaxation wird angenommen, dass rein diffusionsinduzierte Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem vorliegen. Ergänzt sind zwei ARRHENIUS-Geraden.

In Abb. 6.3.8 *links* sind die erhaltenen Raten ( $T_1^{-1}$ ) logarithmiert gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Neben der Tieftemperaturflanke wird nur bei der Messreihe mit  $\omega / (2\pi) = 58,8$  MHz das Ratenmaximum sowie eine beginnende Hochtemperaturflanke erfasst. Somit kann keine Aussage zur Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanken gemacht werden. Weiterhin wird beobachtet, dass der nicht-diffusionsinduzierte Untergrund der Relaxationsraten bei den unterschiedlichen Sondenkernen und unterschiedlichen Feldern unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten des Untergrundes sind höher als die entsprechenden  ${}^6\text{Li}$ -Raten. Der Grund hierfür liegt in dem geringeren Dipolmoment des  ${}^6\text{Li}$ -Kerns. Weiterführend scheinen die Tieftemperaturflanken eher frequenzunabhängig zu sein.

Zur Untergrundkorrektur wurde die Annahme gemacht, dass die Raten des Untergrundes temperaturunabhängig sind. Durch den Abzug sollten Raten erhalten werden, die ausschließlich diffusionsinduziert sind, siehe Abb. 6.3.8 *rechts*. Nachfolgend wird mit der ARRHENIUS-Beziehung nach Gleichung 4.7 über die Tieftemperaturflanke der  ${}^6\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem bei 58,8 MHz eine Aktivierungsenergie von 0,38 eV bestimmt. Analog wird für 29,4 MHz 0,23 eV erhalten. Weiterführend wird über die Tieftemperaturflanke der  ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten bei 155,5 MHz 0,37 eV und über die bei 77,7 MHz 0,35 eV bestimmt. Allerdings ist, wie in Abschnitt 6.3.3 und 2.2.1 bereits beschrieben, diese Flanke durch eventuell vorhandene Korrelationseffekte beeinflusst. Da aus dem vorherigen Abschnitt bekannt ist, dass bei diesem Material Korrelationseffekte vorherrschen, ist auch die Aktivierungsenergie dieser Tieftemperaturflanken nicht gleich der Aktivierungsenergie der Li-Diffusion im Festkörper.

Mit der aufgestellten möglichen Spektraldichtefunktion für eindimensionale Diffusion 6.4 aus Abschnitt 6.3.3 wird für die Spin-Gitter-Relaxationsrate im statischen Koordinatensystem unter Berücksichtigung des ersten Terms der Gleichung 6.8 der Zusammenhang 6.9 erhalten [21].

$$T_1^{-1} = A_1 \cdot [J^1(\omega_0) + J^2(2\omega_0)] \quad 6.8$$

$$T_1^{-1} = A_1 \cdot \frac{\tau(\omega_0\tau)^{-0,5}}{1 + (\omega_0\tau)^{\beta-0,5}} \quad 6.9$$

Die temperaturabhängigen Spin-Gitter-Relaxationsraten aus Abb. 6.3.8 rechts können durch einen Fit mit Gleichung 6.9 nicht sinnvoll wiedergegeben werden, da auf der Hochtemperaturflanken zu wenig Datenpunkte erfasst wurden.

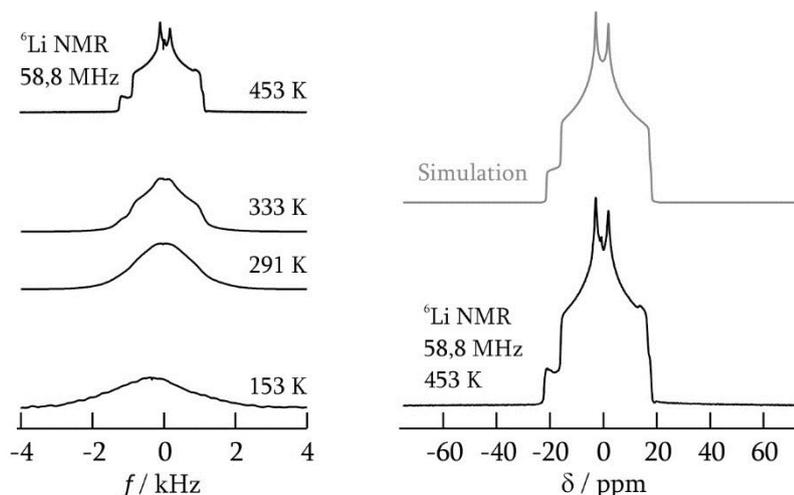
Aus Gleichung 6.9 wird die zugehörige Maximumsbedingung abgeleitet

$$\omega_0\tau = \exp \left\{ \frac{2 \ln \left[ \frac{1}{2(\beta-1)} \right]}{2\beta-1} \right\}. \quad 6.10$$

Mit der Annahme, dass wie im vorangegangenen Abschnitt auch hier  $\beta = 1,4$  gilt und dass die aufgestellte mögliche Spektraldichtefunktion in diesem Bereich gültig ist, wird die Maximumsbedingung  $\omega_0\tau = 1,28$  errechnet. Das Ratenmaximum wird für  $\omega / (2\pi) = 58,8$  MHz bei ca. 473 K bestimmt. An diesem Punkt wird für die Li-Sprungrate  $2,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  berechnet. Mit steigender Temperatur flacht das temperaturabhängige Verhalten der Raten bei  $\omega / (2\pi) = 29,4$  MHz und 155,5 MHz deutlich ab. Entsprechend wird für die Messreihen bei 29,4 MHz bzw. 155,5 MHz angenommen, dass das Maximum bei 453 K bzw. 653 K erreicht ist. Analog wird über die Maximumsbedingung eine zugehörige Rate von  $1,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $7,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  berechnet. Die Raten der Messungen bei 77,7 MHz erreichen das Maximum im untersuchten Temperaturbereich nicht sicher. Ein Vergleich der Sprungraten, die über verschiedene Methoden bestimmt wurden, erfolgt in Abb. 6.5.1, Abschnitt 6.5.

### 6.3.5 Statische ${}^6\text{Li}$ -Spektren

Es wurden  ${}^6\text{Li}$ -Spektren mit zwei verschiedenen Arten von Probenköpfen aufgezeichnet. In einem ersten Schritt wurde ein Standardprobenkopf von BRUKER verwendet. Die statischen  ${}^6\text{Li}$ -NMR-Pulverspektren wurden über die in Abschnitt 6.3.4 ausgewerteten  ${}^6\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsexperimente erhalten. Bei den zugehörigen Messungen mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Sättigungspulsfolge betrug die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) 58,8$  MHz und der Temperaturbereich erstreckte sich von 153 K bis 453 K. Die Spektren wurden auf sich selbst referenziert und FOURIER-transformiert wurde aus jedem Experiment der FID mit der längsten Wartezeit. Im Nachgang wurden die Intensitäten der Spektren für eine bessere Vergleichbarkeit so normiert, dass die in erster Näherung aufgespannten Flächen gleich groß sind.

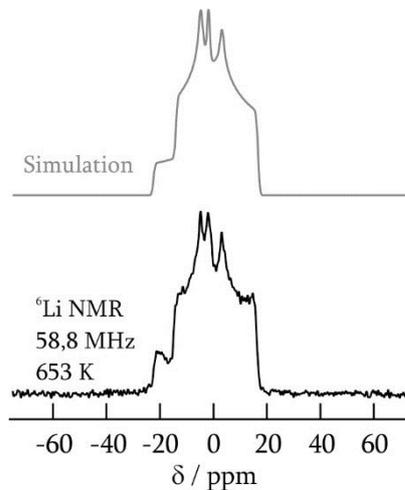


**Abb. 6.3.9:** *links*  ${}^6\text{Li}$ -NMR-Pulverspektren von einer mikrokristallinen Probe Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  der zugehörigen Messungen betrug 58,8 MHz. *rechts* Gemessenes (schwarz) und simuliertes (grau)  ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektrum, welche zum Experiment bei 453 K zugehörig sind.

Spektren ausgewählter Temperaturen sind auf der *linken* Seite der Abb. 6.3.9 gezeigt. Bei tiefen Temperaturen wird erwartungsgemäß ein strukturloses, dipolar verbreitertes NMR-Spektrum mit einer Breite von mehreren kHz erhalten. Im Detail beträgt die Halbwertsbreite (*fwhm*) bei 153 K 2,7 kHz. Mit steigender Temperatur zeigt sich die Struktur des Spektrums. Eine beginnende Ausmittelung der dipolaren Kopplungen benachbarter  ${}^6\text{Li}$ -Spins wird bei 333 K beobachtet, deutlich wird dieser Effekt ab 373 K.

Ein strukturiertes Spektrum, welches aus Messungen bei 453 K erhalten wurde, ist in Abb. 6.3.9 *rechts* gezeigt (schwarze Linie). Durch geeignete Simulation des Spektrums ist ein Zugang zu charakteristischen NMR-Parametern möglich. Diese Form der Analyse wurde mit dem Programm WSOLIDS1 [117] durchgeführt und das simulierte Spektrum ist als graue Linie in Abb. 6.3.9 *rechts* ergänzt. Bemerkenswerterweise lässt sich das komplex erscheinende Spin-1-Spektrum mit nur einem einzigen Parametersatz simulieren. Der elektrische Feldgradient ist nicht axialsymmetrisch ( $\eta_q = 0,72$ ) und der chemische Anisotropieparameter  $\Delta\sigma$  ist mit  $-27,2$  ppm von Null verschieden. Die Quadrupolkopplungskonstante  $C_q$  ist 0,21 kHz.

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Kristallstruktur mit den Leerstellen und der Beobachtung hier, dass ein einziger Parametersatz zur Simulation des Spektrums bei 453 K ausreicht, sind zwei Szenarien für die Li-Diffusion bei dieser Temperatur denkbar. Zum einen könnte nur eine Lithium-Position am Diffusionsprozess beteiligt sein. Entsprechend könnten z. B. die Li-Ionen auf der WYCKOFF-Position  $8d$  mobil sein, während die auf  $4c$  bzw. auf regulären Titanplätzen nicht an dem Diffusionsprozess teilnehmen. Zum anderen wäre es auch denkbar, dass die Li-Ionen-Bewegung über mehrere Lithium-Positionen stattfindet,



**Abb. 6.3.10:**  ${}^6\text{Li}$ -NMR-Pulverspektrum von der mikrokristallinen Lithiumtitanat-Probe mit Ramsdellit-Struktur (schwarz). Die zugehörige Messung wurde mit einem Hochtemperaturprobenkopf bei 653 K durchgeführt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 58,8 MHz. In grau ist die zugehörige Simulation des  ${}^6\text{Li}$ -NMR-Spektrums gezeigt.

wobei die zugehörigen elektrischen Feldgradienten in diesem Fall nicht eindeutig unterscheidbar sein dürften. Ein schneller Kationenaustausch zwischen den Gitterpositionen  $4c$  und  $8d$  würde z. B. dazu führen, dass es sich bei den bestimmten NMR-Parametern der Simulation um gewichtete Mittelwerte der beiden Positionen in den Kanälen handelt. In beiden Szenarien erfolgt der Li-Diffusionsprozess entlang der Kanäle.

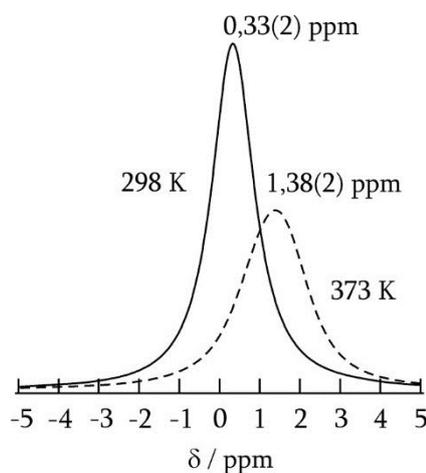
In einem zweiten Schritt wurden zusätzlich vergleichbare Messungen an derselben Probe mit einem Eigenbau-Hochtemperaturprobenkopf durchgeführt; für Details zum Probenkopf sei auf Referenz [113] verwiesen. Bei diesen Messungen betrug die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  ebenfalls 58,8 MHz. Der Temperaturbereich der Messungen erstreckte sich von 193 K bis 653 K. Mit steigender Temperatur entwickelte sich ein weiterer Beitrag zum Spektrum, siehe Abb. 6.3.10. Die zusätzliche sehr schmale Linie (ca. 70 Hz) bei 653 K macht einen sehr geringen Anteil von ca. 1,5 % des Gesamtspektrums aus. Begründet in der starken Überlagerung vom Rest des Gesamtspektrums, kann dieser Beitrag nicht genauer durch eine Simulation charakterisiert werden. Dieser neue Beitrag deutet auf eine beginnende Teilnahme einer weiteren Lithium-Position am Diffusionsprozess hin. Abhängig von der Interpretation des Spektrums bei 453 K, gibt es auch hier verschiedene Möglichkeiten. So könnten zum Beispiel die Li-Kationen auf den  $4c$ -Plätzen, die zuvor nicht am schnellen *intrachannel*-Diffusionsprozess beteiligt waren, nun involviert werden. Ein weiteres Szenario könnte sein, dass die Positionen  $4c$  und  $8d$  mit dieser Methode nicht unterscheidbar sind. Bei einem ausreichend hohen thermischen Energieeintrag könnte zusätzlich zu dem *intrachannel*-Prozess, bei dem beide Positionen im Kanal beteiligt sind, auch ein *interchannel*-Prozess stattfinden. Der Übergang zwischen zwei Kanälen würde über reguläre Ti-Plätze im Gitter erfolgen. Weiterhin wäre es

möglich, dass bei dieser hohen Temperatur eine Strukturumwandlung der metastabilen Kristallstruktur teilweise begonnen hat und andere Titanoxid-Phasen erfasst werden, vgl. mit Referenz [118]. Für diese letztgenannte Möglichkeit sprechen Ergebnisse der Neutronendiffraktometrie [105]: In dieser Referenz wurde bei Temperaturen zwischen 297 K und 885 K kaum Lithium im Gitter bestimmt. Mit steigender Temperatur sinkt die Besetzung von Gitterpositionen durch Lithium sogar auf Null. Weiterhin wurde bei 885 K eine langsame Zersetzung in Rutil und Spinell ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) beobachtet.

### 6.3.6 $^6\text{Li}$ -MAS-Spektren

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe FREUDE, Universität Leipzig, sind  $^6\text{Li}$ -NMR-MAS-Spektren bei 298 K und 373 K aufgezeichnet worden, siehe Abb. 6.3.11. Die Flussdichte des externen Magnetfeldes betrug 17 T, sodass für die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  106,5 MHz errechnet wurde. Die MAS-Rotationsfrequenz der Probe lag bei 12 kHz.

Es wird bei jeder Temperatur nur ein Beitrag zum Spektrum detektiert. Dieses deutet auf nur eine Position oder mehrere Positionen mit sehr ähnlichen elektrischen Feldgradienten hin, die am Li-Diffusionsprozess beteiligt sind. Das bedeutet, dass bis mindestens 373 K ausschließlich die Positionen  $4c$  und  $8d$  innerhalb der Kanäle am Li-Sprungprozess beteiligt sein können. Allerdings kann nicht darauf geschlossen werden, ob beide Positionen besetzt sind bzw. zu welchem Anteil sie jeweils an der Diffusion beteiligt sind. Es könnte, wie im Abschnitt zuvor diskutiert, auch hier ein gewichteter Mittelwert beider Positionen detektiert werden. Weiterhin wird beobachtet, dass das Spektrum mit steigender Temperatur an Intensität verliert, während es breiter wird. Dieses deutet darauf hin, dass sich eine (breitere) Verteilung von sehr ähnlichen Sprungraten ausbildet.



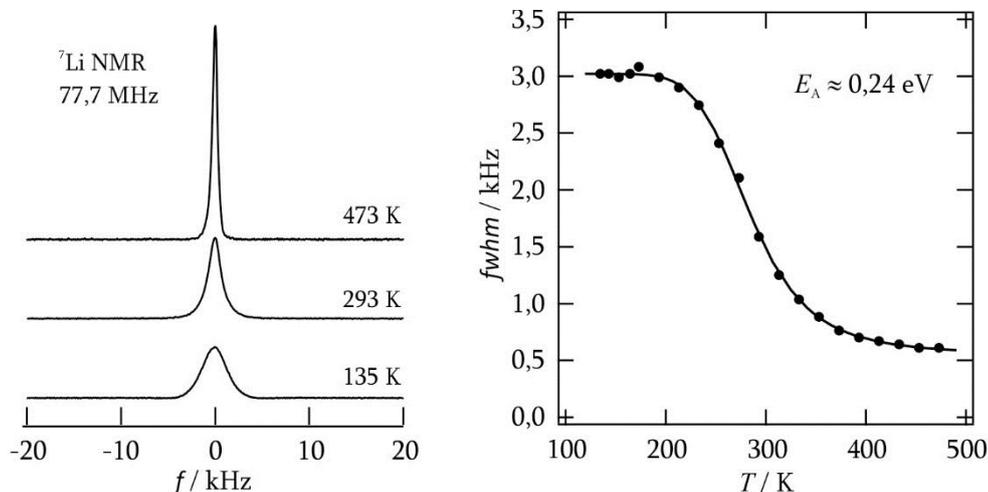
**Abb. 6.3.11:**  $^6\text{Li}$ -NMR-MAS-Spektren bei 298 K und 373 K von der mikrokristallinen Lithiumtitanat-Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und Ramsdellit-Struktur. Die Flussdichte des externen Magnetfeldes betrug 17 T und die Rotationsfrequenz lag bei 12 kHz.

In guter Übereinstimmung mit den o. g. Ergebnissen wird in Referenz [98] ein  ${}^6\text{Li}$ -NMR-MAS-Spektrum mit nur einem Beitrag beschrieben.<sup>28</sup> Die chemische Verschiebung von 0,21 ppm ist ähnlich zu der in dieser Arbeit bei 298 K erfassten von 0,33(2) ppm. In der Referenz wird geschlussfolgert, dass die Li-Ionen ausschließlich tetraedrisch koordiniert sind.

### 6.3.7 Statische ${}^7\text{Li}$ -Spektren

${}^7\text{Li}$ -NMR-Pulverspektren wurden jeweils durch FOURIER-Transformation des FIDs nach der längsten Wartezeit eines statischen Spin-Gitter-Relaxationsexperiments erhalten. Die zugrundeliegenden  ${}^7\text{Li}$ -Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 135 K bis 473 K durchgeführt und sind bereits in Abschnitt 6.3.4 vorgestellt worden. Bei diesen Experimenten betrug die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz und die Spektren waren auf sich selbst referenziert. In Abb. 6.3.12 *links* sind einige ausgewählte Spektren dargestellt. Hierfür wurde für eine bessere Vergleichbarkeit ihre jeweilige Intensität so normiert, dass die in erster Näherung aufgespannten Flächen gleich groß sind.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich wird nur ein Beitrag, die Zentrallinie, detektiert. Mit steigender Temperatur wird diese durch Ausmittelung der dipolaren Kopplungen erwartungsgemäß schmaler. Die Halbwertsbreite der Zentrallinie (*fwhm*) ist in Abb. 6.3.12 *rechts* gegen die Temperatur aufgetragen. Bei



**Abb. 6.3.12:** *links* Statische  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Pulverspektren bei 135 K, 293 K und 473 K von mikrokristallinem Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Im gesamten untersuchten Temperaturbereich wird nur ein Beitrag zum Spektrum detektiert. *rechts* Temperaturabhängiger Verlauf der zugehörigen Halbwertsbreiten (*fwhm*). Über eine Anpassung an die Messpunkte nach HENDRICKSON und BRAY [22] wird eine Aktivierungsenergie von 0,24 eV abgeschätzt.

<sup>28</sup> Da keine Angabe zur Messtemperatur gemacht wurde, wird davon ausgegangen, dass die Experimente ohne Temperierung durchgeführt wurden.

niedrigen Temperaturen wird die Halbwertsbreite des starren Gitters ( $fwhm_R$ ) erfasst, die mit ungefähr 3 kHz vergleichsweise schmal ist. Eine temperaturabhängige und somit diffusionsbasierte Linienverschmälerung beginnt um 200 K und findet in einem weiten Temperaturbereich von  $> 200$  K statt. Dieses deutet darauf hin, dass es eine breite Verteilung von Sprungraten im Gesamtdiffusionsprozess gibt. Im Bereich des sogenannten *extreme narrowings* bei  $T > 500$  K wird das Spektrum auf  $< 0,5$  kHz verschmälert sein.

Mit dem Ansatz von HENDRICKSON und BRAY [22] (Gl. 5.2) wird eine Aktivierungsenergie  $E_A$  von 0,24 eV abgeschätzt. Im Gegensatz dazu werden nach ABRAGRAM [21] (Gl. 5.3)  $E_A \approx 0,14$  eV und  $\tau \approx 9 \cdot 10^{-7}$  s erhalten, während nach WAUGH und FEDIN [20] (Gl. 5.4) ein Wert von  $E_A \approx 0,37$  eV ermittelt wird. Frühere NMR-Studien an  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  haben bereits gezeigt, dass über die Linienverschmälerung eine zu geringe Aktivierungsenergie bestimmt wird [115]. Im Detail wird in dieser Referenz herausgearbeitet, dass dies für eindimensionale Ionenleiter zu erwarten ist. Ein weiteres Indiz dafür, dass die hier bestimmte Aktivierungsenergie über den Ansatz von ABRAGRAM nicht uneingeschränkt vertrauenswürdig ist, ist der zugehörige Vorfaktor, der um mehrere Größenordnungen größer ist, als erwartet. An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, dass alle diese Ansätze nur zur Abschätzung der Aktivierungsenergie geeignet sind.

Zusätzlich soll über den temperaturabhängigen Verlauf der Halbwertsbreiten, das *motional narrowing*, nach AKAI [23] eine Sprungrate  $\tau^{-1}$  abgeschätzt werden. Hierfür werden die Temperatur ( $T_H$ ) bei halb abgeschlossener Linienverschmälerung sowie die Halbwertsbreite des starren Gitters ( $fwhm_R$ ) ausgelesen. Mit Gleichung 4.9 wird als Ergebnis  $\tau^{-1}(284 \text{ K}) \approx 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  erhalten. Ein Vergleich mit anderen Korrelations- bzw. Sprungraten erfolgt in Abb. 6.5.1.

## 6.4 Impedanzspektroskopie

Dieser Abschnitt enthält impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithiumtitanat-Proben mit Ramsdellit-Struktur und der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Für ein besseres Verständnis werden die Messergebnisse in verschiedenen Auftragsungen ausgewertet. Die Proben dieses Abschnitts, ausgenommen der Probe der Hochtemperaturmessungen, weisen ein natürliches Li-Isotopenverhältnis auf. Die beiden in diesem Abschnitt hauptsächlich untersuchten Proben unterscheiden sich lediglich in der Größe ihrer Partikel. Die eine Probe ist mikrokristallin und die andere nanokristallin.<sup>29</sup> Die nicht weiter zerkleinerte Probe der Hochtemperaturmessungen ist aus der Charge der NMR-Proben und hat somit kein natürliches Isotopenverhältnis.

Im Folgenden werden sowohl die Lithium-Diffusion als auch der Einfluss der Partikelgröße auf den Ionentransport in diesem Material untersucht. Hierfür wird die

---

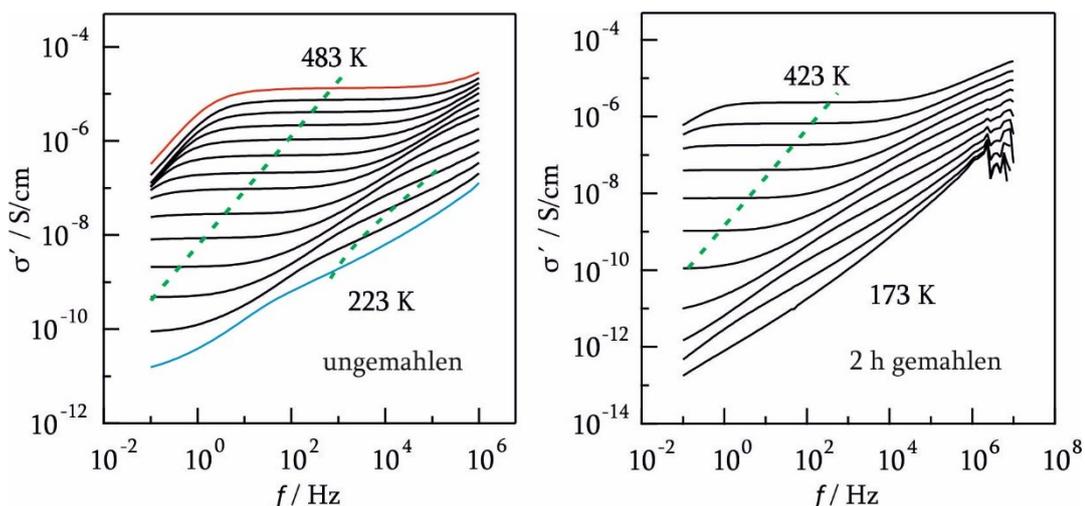
<sup>29</sup> Im Folgenden wird die nach der Präparation ausschließlich gemörserte Probe als „ungemahlen“ oder auch „mikrokristallin“ und die zusätzlich 2 h kugelgemahlene Probe als „gemahlen“ oder auch „nanokristallin“ bezeichnet. Den Ursprung haben beide Proben in derselben Charge.

gemessene Leitfähigkeit ohne weitere Korrekturen verwendet. Die Voraussetzung, dass die Leitfähigkeit dieses Materials vornehmlich auf ionischen Transportvorgängen beruht, ist nach BOYCE und MIKKELSEN [99] erfüllt. Bei Raumtemperatur zum Beispiel beträgt der elektronische Leitungsbeitrag lediglich 0,03 % [100].

Die komplexe Leitfähigkeit der ungemahlene  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Probe wurde mit einer AC-Spannung von 100 mV in einem Temperaturbereich von 223 K bis 483 K und mit Frequenzen zwischen  $10^{-1}$  Hz und  $10^6$  Hz gemessen; für den theoretischen Hintergrund der Methode sei auf Abschnitt 2.3 und für Details zur Probenvorbereitung auf Abschnitt 9.2 verwiesen. Weiterhin wurden ebenfalls potentiostatische Messungen mit einer AC-Spannung von 500 mV zwischen 173 K und 423 K und in einem Frequenzbereich von  $10^{-1}$  Hz bis  $10^7$  Hz an der zwei Stunden kugelmahlen Probe Lithiumtitanat durchgeführt; für Details zum Kugelmahlen siehe Abschnitt 3.3.

**Leitfähigkeitsspektren:** Die Realteile der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma'$  sind in Abb. 6.4.1 gegen die Frequenz  $f$  aufgetragen. Die Temperaturunterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messreihen dieser sogenannten Leitfähigkeitsspektren sind jeweils 20 K (ungemahlene Probe) bzw. 25 K (gemahlene Probe).

Wie in Abb. 6.4.1 *links* gezeigt, bestehen die Leitfähigkeitsspektren der ungemahlene Probe bei den höheren Temperaturen (rot markiert) aus einem gut erkennbaren DC-Plateau und einem dispersiven Anstieg bei höheren Frequenzen. Bei niedrigen Frequenzen sind die Spektren zusätzlich durch blockierende Effekte stark beeinflusst. Dieses äußert sich im Abfall der gemessenen Realteile der Leitfähigkeit mit kleiner werdenden Frequenzen. Hierbei ist der frequenzunabhängige Bereich



**Abb. 6.4.1:** Leitfähigkeitsspektren von Lithiumtitanat-Proben mit Ramsdellit-Struktur. Auf der *linken* Seite sind die Ergebnisse der ungemahlene Probe und auf der *rechten* Seite die der 2 h gemahlene Probe gezeigt. Die Temperaturunterschiede zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messreihen sind jeweils 20 K bei der ungemahlene Probe bzw. 25 K bei der gemahlene Probe. Die grünen gestrichelten Linien zeigen grob den Verlauf von  $\sigma_{DC}$ .

unbeeinflusst und steht für die DC-Leitfähigkeit. Jeweils zwei Beiträge werden hingegen bei niedrigen Temperaturen detektiert (blau markiert). Bei den niedrigeren Frequenzen wird ein annähernd frequenzunabhängiges DC-Plateau erhalten, während sich bei den höheren Frequenzen eine zweite Stufe<sup>30</sup> andeutet. Letztere ist im untersuchten Frequenzbereich nur bei Temperaturen < 303 K erfassbar. Der Übergang vom (ersten) DC-Plateau bei niedrigen Frequenzen zum (ersten) dispersiven Bereich erfolgt mit steigender Temperatur bei immer höheren Frequenzen.

Die Spektren der zwei Stunden gemahlten Probe sind zu denen der ungemahlten Probe sehr ähnlich. Allerdings deutet sich hier das zweite Plateau nur sehr schwach an und kann somit nicht sinnvoll ausgewertet werden, siehe Abb. 6.4.1 *rechts*. Auch hier treten bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen blockierende Effekte auf. Zusätzlich wird bei hohen Frequenzen ein Rauschen beobachtet, was durch den Messaufbau begründet ist.

Die meisten Leitfähigkeitsspektren in Abb. 6.4.1 zeigen kein einfaches Verhalten. Somit kann eine Anpassung nach JONSCHER mit Gleichung 2.34 an die Daten diese nicht angemessen wiedergeben. Im Folgenden wird daher eine temperaturabhängige Analyse der Realteile der Leitfähigkeiten der (angedeuteten) Plateaus  $\sigma_{DC}$  durchgeführt. Hierfür werden die frequenzunabhängigen Plateaus wie auch die Wendepunkte der frequenzabhängigen Stufen ausgelesen, siehe grüne gestrichelte Linien in Abb. 6.4.1. Zusammengefasst sind die Ergebnisse in der ARRHENIUS-Darstellung in Abb. 6.4.2. Bei Raumtemperatur beträgt  $\sigma_{DC}$  des frequenzunabhängigen Plateaus der ungemahlten Probe  $4,7 \cdot 10^{-9}$  S/cm, was in guter Übereinstimmung mit einer Studie von BOHNKE *et al.* ist [110]. In dieser wurde ebenfalls bei Raumtemperatur über Leitfähigkeitsmessungen an der gleichen Substanz  $\sigma_{DC} = 3 \cdot 10^{-9}$  S/cm bestimmt. Die gemahlene Probe zeigt bei derselben Temperatur einen sehr ähnlichen Wert von  $1,1 \cdot 10^{-9}$  S/cm. Für den zweiten Anteil der ungemahlten Probe bei höheren Frequenzen wird bei 283 K  $\sigma_{DC} \approx 1,7 \cdot 10^{-7}$  S/cm abgeschätzt. Dieses stimmt sehr gut mit einer Arbeit von GARNIER *et al.* überein, in der eine Leitfähigkeit einer gesinterten Probe von  $4,05 \cdot 10^{-7}$  S/cm bei 298 K bestimmt wurde [100].

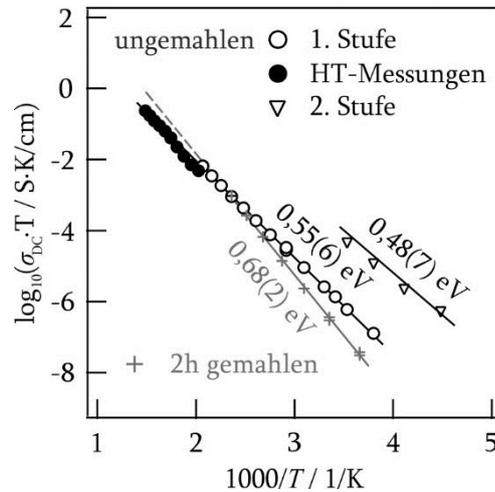
Durch eine lineare Anpassung in der ARRHENIUS-Darstellung nach Gleichung 6.11

$$\sigma_{dc} T = A_{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 6.11$$

wird für die niederfrequente Stufe der ungemahlten Probe eine Aktivierungsenergie von 0,55(6) eV und für die höherfrequente Stufe eine von 0,48(7) eV bestimmt. Das nanokristalline Material zeigt eine im Vergleich etwas höhere Aktivierungsenergie von 0,68(2) eV. Bei 423 K wird für die gemahlene wie auch über das erste Plateau der ungemahlten Probe ungefähr die gleiche DC-Leitfähigkeit bestimmt. Somit wird erwartet, dass bei Temperaturen über 423 K die Leitfähigkeit der gemahlten Probe höher ist als bei der ungemahlten Probe.

---

<sup>30</sup> Diese frequenzabhängige Stufe hat genau genommen kein Plateau, sondern nur einen Wendepunkt im dispersiven Bereich. Für eine eingängigere Beschreibung dieser Stufe wird im Folgenden dennoch häufig die nicht ganz korrekte Benennung „frequenzabhängiges Plateau“ verwendet.



**Abb. 6.4.2:** ARRHENIUS-Darstellung der temperaturabhängigen DC-Leitfähigkeiten  $\sigma_{DC}$ , welche zu Lithiumtitanat-Proben mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  gehören. Die Ergebnisse der niederfrequenten Stufe der Leitfähigkeitsspektren der ungemahlene Probe ( $\circ$ ; 1. Stufe) werden durch Hochtemperaturmessungen ( $\bullet$ ) zu hohen Temperaturen hinreichend fortgeführt. Hierzu verglichen sind die Leitfähigkeiten der zweiten Stufe ( $\nabla$ ) im erfassbaren Temperaturbereich höher. Die Messergebnisse der zwei Stunden gemahlene Probe erlauben nur eine Auswertung des ersten Plateaus (+). Ergänzt sind die jeweiligen Ausgleichsgeraden mit den zugehörigen Aktivierungsenergien.

Weiterhin wurden an einer ungemahlene Probe Impedanzuntersuchungen bei höheren Temperaturen von 493 K bis 673 K in einem Frequenzbereich von  $10^0$  Hz bis  $10^6$  Hz und mit einer AC-Spannung von 500 mV durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde erwartungsgemäß nur eine Stufe in den Leitfähigkeitsspektren erfasst, der niederfrequente Anteil (ohne Abbildung). Die DC-Leitfähigkeiten dieser Spektren führen das Temperaturverhalten der niederfrequenten Stufe der entsprechenden zuvor vorgestellten Messreihe hinreichend gut fort, siehe ARRHENIUS-Darstellung in Abb. 6.4.2.

Für einen Vergleich der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen mit denen der NMR-Messungen, sollen die DC-Leitfähigkeiten in Sprungraten  $\tau^{-1}$  umgerechnet werden. Hierzu wurde die NERNST-EINSTEIN-Gleichung

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{DC} \cdot k_B \cdot T}{N \cdot q^2} \quad 6.12$$

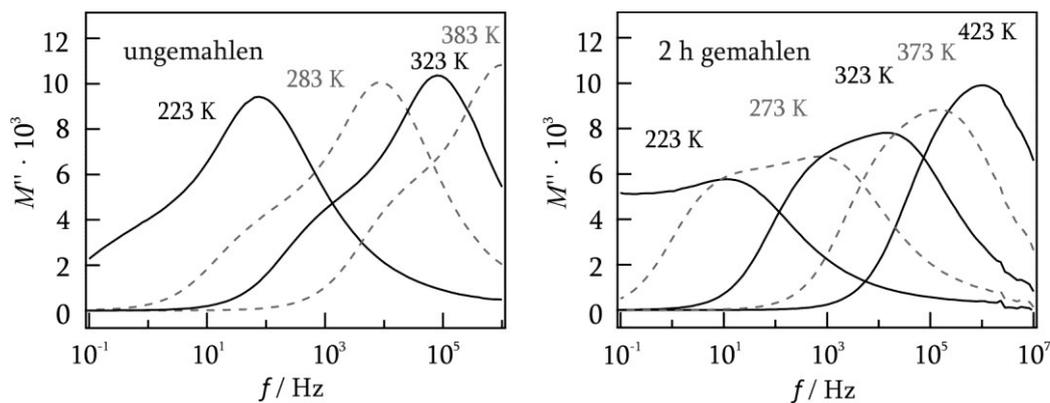
mit der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung

$$D^{uc} = \frac{a_s^2}{2 \cdot d \cdot \tau} \quad 6.13$$

kombiniert [35]. Dieses erfolgte mit der Annahme, dass ausschließlich unkorrelierte (uc) Ionenbewegungen stattfinden. In diesem Fall gilt  $D^\sigma = D^{uc}$ .  $k_B$  steht für die BOLTZMANN-Konstante,  $T$  für die Temperatur und  $q$  für die Ladung der Teilchen. Für

die Umrechnung wurde weiterhin angenommen, dass die Ladungsträgerkonzentration  $N$  mit der Konzentration der Li-Ionen pro Elementarzelle gleichgesetzt werden kann. Als mittlere Sprungdistanz  $a$  wurde der mittlere Abstand zwischen den Positionen  $4c$  und  $8d$  mit  $0,17$  nm angenommen. Für die Dimensionalität  $d$  der Lithium-Diffusion in dieser Kanalstruktur wurde eins eingesetzt. Die so erhaltenen Sprungraten der ungemahlten Lithiumtitanat-Probe sind in Abb. 6.5.1 in einer ARRHENIUS-Darstellung aufgetragen. Zu den Raten des ersten Plateaus gehört eine Aktivierungsenergie von  $0,55(6)$  eV und ein Vorfaktor  $\pi^{-1}$  von  $6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Die Raten der zweiten (angedeuteten) Stufe passen zu einer Aktivierungsenergie von  $0,48(7)$  eV und einem Vorfaktor von  $0,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , welcher in der Größenordnung von Phononenfrequenzen liegt.

**Modulus-Spektren:** Eine andere Variante die Messergebnisse der Impedanzspektroskopie aufzubereiten, erfolgt über den elektrischen Modulus. Diese komplexe Größe kann mit der Leitfähigkeit und der Gleichung 2.31 berechnet werden. In Abb. 6.4.3 sind die frequenzabhängigen Imaginärteile des elektrischen Modulus der ungemahlten Probe (*links*) wie auch der zwei Stunden gemahlten Probe (*rechts*) bei ausgewählten Temperaturen aufgetragen. In Analogie zu den Leitfähigkeitsspektren des Realteils werden auch hier Spektren mit zwei eng beieinander liegenden Anteilen erhalten. Es ist festzustellen, dass über den elektrischen Modulus im untersuchten Frequenzbereich in einem deutlich größeren Temperaturbereich zwei Anteile pro Temperatur unterschieden werden können als bei den Leitfähigkeitsspektren. Der Frequenzunterschied der Maxima beider Anteile nimmt mit steigender Temperatur ab, sodass die verschiedenen Beiträge immer weiter miteinander verschmelzen.



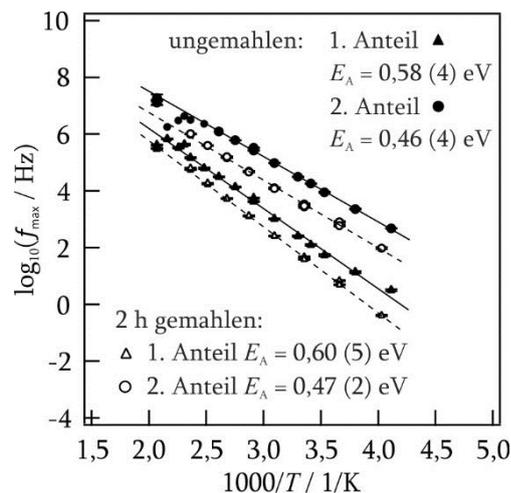
**Abb. 6.4.3:** Frequenzabhängige Darstellung des Imaginärteils des elektrischen Modulus der ungemahlten (*links*) und der zwei Stunden gemahlten Probe (*rechts*) Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und Ramsdellit-Struktur bei verschiedenen Temperaturen. Es werden jeweils zwei überlagerte Anteile erfasst.

Die Frequenzen der Maxima beider Beiträge werden über Anpassungen an die Spektren mit einer Kombination aus zwei GAUß-Kurven bestimmt. Diese sind in Abb. 6.4.4 logarithmiert gegen die zugehörige inverse Temperatur aufgetragen und entsprechen für jeden Beitrag einem ARRHENIUS-Verhalten gemäß

$$f_{\max} = f_{0,\max} \cdot \exp \left[ -\frac{E_A}{k_B T} \right]. \quad 6.14$$

Es zeigt sich, dass die Maxima der zwei Stunden gemahlene Probe eine Frequenz erst bei höheren Temperaturen erreichen als die entsprechenden Maxima der ungemahlene Probe. Weiterhin sind die Steigungen der Ausgleichsgeraden und somit auch die zugehörigen Aktivierungsenergien beider Proben für den gleichen Beitrag sehr ähnlich. Die zugehörigen Aktivierungsenergien für den Beitrag bei höheren Frequenzen sind mit 0,46(4) eV bzw. 0,47(2) eV etwas geringer als die des Beitrages bei geringeren Frequenzen mit 0,58(4) eV und 0,60(5) eV (jeweils ungemahlene und gemahlene Probe). Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten sind die Aktivierungsenergien beider Proben gleich. Das Mahlen für zwei Stunden hat die Aktivierungsenergien der Prozesse nicht (deutlich) beeinflusst, was zeigt, dass sich die Art der Diffusionsprozesse nicht geändert hat.

**NYQUIST-Diagramme:** Zur Analyse von Impedanzmessungen werden häufig NYQUIST-Diagramme verwendet. Hierfür wird jeweils der negative Imaginärteil der Impedanz  $-Z''$  gegen den Realteil der Impedanz  $Z'$  aufgetragen. Der Zusammenhang von Impedanz und Leitfähigkeit ist über Gleichung 2.29 gegeben. In Abb. 6.4.5 können insgesamt drei Anteile zur Diffusion für die ungemahlene Probe Lithiumtitanat bei ausgewählten Temperaturen bestimmt werden. Hierbei handelt es



**Abb. 6.4.4:** Temperaturabhängige Auftragung der logarithmierten Frequenzen, welche zu den Maxima des Imaginärteils des elektrischen Modulus gehören. Die Anteile der ungemahlene Lithiumtitanat-Probe sind mit gefüllten Symbolen dargestellt und die der zwei Stunden gemahlene Probe mit offenen Symbolen.

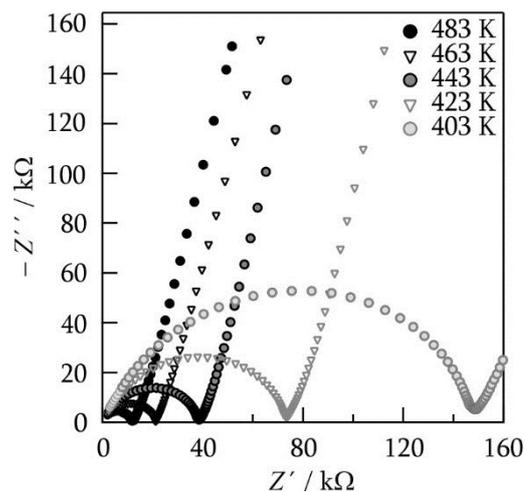
sich um zwei miteinander stark überlappende Halbkreise, deren Mittelpunkte unterhalb der  $Z'$ -Achse liegen und um einen steil ansteigenden niederfrequenten Anteil. Die Dominanz des letztgenannten Beitrages nimmt im NYQUIST-Diagramm mit steigender Temperatur zu, da sich sein Frequenzbereich zu höheren Frequenzen ausweitet. Gleichzeitig verschmelzen die beiden Halbbögen zunehmend miteinander und die Gesamtbreite der kombinierten Halbbögen wird durch die Verkleinerung mindestens eines Halbbogens geringer. Somit wird eine Trennung der beiden Anteile mit steigender Temperatur immer schwieriger.

Zur Beschreibung der drei unterschiedlichen Anteile wurde ein Ersatzschaltbild mit dem Programm EC-LAB erstellt. Dieses bestand aus einer Reihenschaltung von zwei sogenannten ZARC-Elementen für die zwei Anteile des Halbbogens und einem *constant phase element* für den niederfrequenten Anteil. In einem ZARC-Element ist ein *constant phase element* parallel zu einem Widerstand geschaltet (CPE/R).

Eine Anpassung mit dem beschriebenen Ersatzschaltbild, bzw. einem zweckmäßigen Teil abhängig von den erfassten Anteilen, wurde exemplarisch an die Kurven der Messungen bei 223 K, 403 K und 673 K durchgeführt. Während bei 223 K nur die Halbbögen erfasst wurden, wurden bei 673 K nur ein Teil des Halbbogens und der niederfrequente Anteil erfasst. Im Gegensatz dazu wurden bei 403 K alle drei Anteile detektiert. Die Werte der *constant phase* Elemente wurden nach HSU und MANSFELD entsprechend der folgenden Gleichung in Kapazitäten umgerechnet [38]:

$$C = \frac{Y_0 \omega_M^{\alpha-1}}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}. \quad 6.15$$

Hierbei ist  $\omega_M$  die mittlere Frequenz des logarithmischen Frequenzbereiches und beträgt im vorliegenden Fall 316 rad/s.  $Y_0$  und  $\alpha$  beschreiben nach Gleichung 2.37



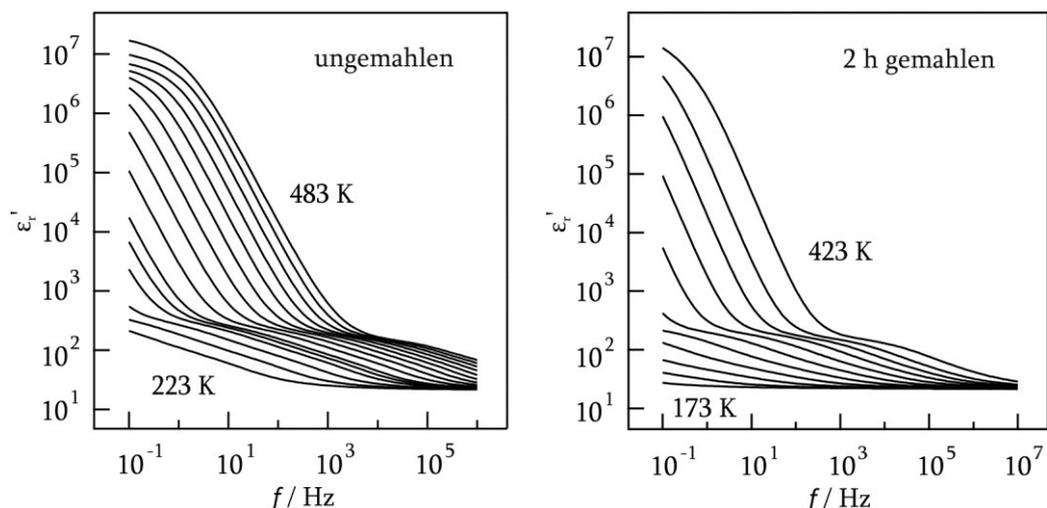
**Abb. 6.4.5:** NYQUIST-Diagramme der ungemahlene Probe Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur bei verschiedenen Temperaturen.

das *constant phase element*. Als Gesamtergebnis wird bei niedrigen Frequenzen eine Kapazität um  $7 \cdot 10^{-7}$  F bestimmt, welche nach [119] auf Elektrodeneffekte hindeutet. Bei höheren Frequenzen werden Werte um  $1 \cdot 10^{-10}$  F und  $9 \cdot 10^{-10}$  F erhalten. Die letztgenannte Kapazität könnte Grenzflächeneffekte beschreiben. Allerdings können beide Anteile, durch ihre sehr große Ähnlichkeit, nicht eindeutig zu Sprungprozessen innerhalb eines Partikels oder zu denen an den Grenzflächen zwischen zwei Körnern zugeordnet werden. Es sei zu bemerken, dass die Ergebnisse dieses Abschnitts nur als grobe Abschätzung betrachtet werden sollen, da festgestellt werden musste, dass die Fitparameter stark von den gewählten Startparametern abhängen.

**Spektren der dielektrischen Permittivität:** Die dielektrische Permittivität ermöglicht ebenfalls eine Abschätzung zu den vorherrschenden Diffusionsprozessen. Die Bestimmung dieser komplexen Größe erfolgte mit der Leitfähigkeit bzw. dem elektrischen Modulus und Gleichung 2.32. Der frequenzabhängige Verlauf des Realteils der relativen Permittivität  $\epsilon_r'$  bei ausgewählten Messtemperaturen ist in Abb. 6.4.6 analog zu den Leifähigkeitsspektren gezeigt. Es sind auf der *linken* Seite die Ergebnisse der ungemahlene und auf der *rechten* Seite die der zwei Stunden gemahlene Lithiumtitanat-Probe dargestellt. Ähnlich wie bei den NYQUIST-Diagrammen werden auch hier drei Anteile erfasst. Die zu den verschiedenen Anteilen zugehörigen relativen Permittivitäten wurden an den Wendepunkten abgelesen und mit folgender Gleichung in Kapazitäten umgerechnet [34]:

$$C = \epsilon_r' \frac{A}{l} \epsilon_0 . \quad 6.16$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die dielektrische Permittivität des Vakuums.  $A$  die Fläche der Probe und  $l$  die Dicke der Probe. Mit der Annahme, dass ein Kondensator vorliegt, werden



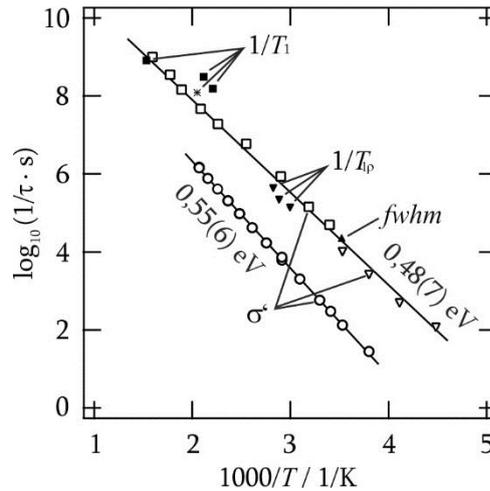
**Abb. 6.4.6:** Logarithmische Auftragung des Realteils der dielektrischen Permittivität gegen die Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; *links* die ungemahlene und *rechts* die zwei Stunden gemahlene  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Probe.

bei beiden Proben Kapazitäten in der Größenordnung von  $C \approx 7 \cdot 10^{-12}$  F,  $7 \cdot 10^{-11}$  F und  $7 \cdot 10^{-6}$  F erhalten. Hier deutet der erstgenannte Wert auf eine Diffusion innerhalb der Körner hin, während der Letztgenannte den blockierenden Elektroden zugeordnet wird. Die mittlere Kapazität kann nicht klar eingruppiert werden.

## 6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Lithium-Diffusionsprozesse wurden in dem Modellsystem Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen mit mehreren NMR-Methoden wie auch impedanzspektroskopisch untersucht. Für ein besseres Verständnis der vorherrschenden Diffusionsprozesse wurden bei einigen NMR-Methoden Messungen bei verschiedenen externen Feldern durchgeführt wie auch beide Sondenkerne  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  für die Analysen herangezogen. Zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten wurde eine mögliche Spektraldichtefunktion für eindimensionale Diffusionsprozesse beispielhaft vorgestellt, welche die in der Literatur angegebenen Grenzwertbedingungen erfüllt. Weiterhin wurde zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße und somit des Grenzflächenvolumens auf die Diffusion eine nanokristalline Probe hergestellt und diese zusätzlich zu der mikrokristallinen Probe mit der Impedanzspektroskopie untersucht.

Ausgewählte Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Methoden dieser Arbeit wurden, wenn erforderlich und möglich, in Sprungraten umgerechnet und in Abb. 6.5.1 zusammengefasst. Der langreichweitige Transport wird über das DC-Plateau der Leitfähigkeit bei niedrigeren Frequenzen ( $\circ$ ) charakterisiert. Es wird ein ARRHENIUS-Verhalten beobachtet und mit Gleichung 6.12 eine Aktivierungsenergie von 0,55(6) eV bestimmt. Dieser Beitrag ist in guter Übereinstimmung mit Hochtemperaturimpedanzmessungen dieser Arbeit sowie mit Leitfähigkeitsmessungen von BOHNKE *et al.* [110]. Für den eher kurzreichweitigen Transport steht der Leitfähigkeitsbeitrag bei höheren Frequenzen ( $\nabla$ ). Das Temperaturverhalten dieses Beitrages kann durch die von BOYCE und MIKKELSEN [99] gemessenen Leitfähigkeiten ( $\square$ ) mit  $E_A = 0,48(7)$  eV weitergeführt werden. Zu diesem Beitrag passen die impedanzspektroskopischen Ergebnisse von GARNIER *et al.* mit  $E_A = 0,47$  eV [100]. Ebenfalls scheinen die NMR-Ergebnisse dieser Arbeit, die mit den Methoden der Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen ( $\blacksquare$ ) wie auch rotierenden ( $\blacktriangledown$ ) Koordinatensystem und der Linienformanalyse ( $\blacktriangle$ ) erzielt wurden, diesen Beitrag wiederzugeben. Die zu der letzt genannten Methode gehörige Rate wurde über den temperaturabhängigen Verlauf der  $^7\text{Li}$ -Halbwertsbreiten nach AKAI [23] bestimmt. Aus den (angedeuteten) Ratenmaxima der Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen wie auch rotierenden Koordinatensystem wurden mit der Annahme, dass der vorherrschende Diffusionsprozess eindimensional ist und der zugehörige Korrelationsfaktor 1,4 beträgt, die Sprungraten berechnet. Die Rate, die über das



**Abb. 6.5.1:** Auftragung der logarithmierten Sprungraten gegen die inverse Temperatur. Eingezeichnet sind Ergebnisse der NMR-Methoden zu  $T_i$  (■),  $T_p$  (▼) und Linienformanalysen (▲) sowie Ergebnisse des ersten (○) und zweiten (▽) Plateaus der Leitfähigkeitsspektren. Ergänzt sind Leitfähigkeitsergebnisse (□) aus Referenz [99] und eine Sprungrate, die über ein  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsratenmaximum bei einer Resonanzfrequenz von 23,5 MHz bestimmt wurde (\*) [96]. Diese Abbildung zeigt ausschließlich Ergebnisse mikrokristalliner ungemahlener Proben Lithiumtitanat mit der Summenformel  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Ratenmaximum von  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsmessungen bei einer Resonanzfrequenz von 23,5 MHz von HUBERMANN und BOYCE [96] bestimmt wurde, ist in Abb. 6.5.1 mit einem Stern (\*) markiert. Diese Rate passt ebenfalls zu dem Leitfähigkeitsbeitrag, der dem eher kurzreichweitigen Transport zugeschrieben wird. Bei der vorangegangenen Berechnung der Rate wurde ebenfalls die Annahme gemacht, dass die Li-Diffusion eindimensional ist und der Korrelationsfaktor 1,4 beträgt.

Für den Vergleich wurde bereits vorweggenommen, dass davon ausgegangen wird, dass Sprungraten und nicht nur Korrelationsraten bestimmt wurden. Gestützt wird diese Vermutung dadurch, dass verschiedene Methoden, die in verschiedenen Bereichen auf der Zeit- und Längenskala von Diffusionsprozessen sensitiv sind, gut zusammenpassen.

Es wurde gezeigt, dass mit Spektren des elektrischen Modulus sowie mit Leitfähigkeitsspektren für die ungemahlene Probe innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Aktivierungsenergien für die Li-Diffusionsprozesse bestimmt wurden. Es wurde deutlich, dass bei diesem Beispiel mit dem elektrischen Modulus eine Trennung verschiedener Beiträge über einen weiteren Temperaturbereich sicherer erfolgen kann als über Leitfähigkeitsspektren. Weiterhin wurde über die Leitfähigkeitsspektren und über elektrische Modulus-Spektren der ungemahlene und der gemahlene Probe darauf geschlossen, dass der Leitfähigkeitsbeitrag bei niedrigeren Frequenzen den langreichweitigen Transport wiedergibt. Durch das Mahlen der kristallinen Probe wurde dieser Betrag dominanter, während die Aktivierungsenergie nur leicht erhöht wurde ( $E_A = 0,68(2)$  eV). Dieser Transport erfolgt nicht durch das

Innere der Partikel und ist abhängig von den Grenzflächen bzw. dem Grenzflächen-volumen. Die Diffusionsprozesse im Gitter werden über den Leitfähigkeitsbeitrag bei höheren Frequenzen bzw. über verschiedene NMR-Methoden wiedergeben.

Sowohl die NMR-Spektren als auch die SAE-Zerfallskurven und die Magnetisierungstransienten der Spin-Gitter-Relaxometrie deuten nur auf eine Li-Position (oder mehrere sehr ähnliche) hin, die am Diffusionsprozess beteiligt ist. Es gibt eine Sprungratenverteilung ohne große Unterschiede. Dieses deutet darauf hin, dass die Diffusionsprozesse entlang der Kanäle über die Tetraederpositionen ( $4c$  und/oder  $8d$ ) stattfinden. Eine nennenswerte Beteiligung einer Oktaederposition des Gitters am Diffusionsprozess oder ein Sprungprozess durch Sauerstofffenster zwischen den Kanälen mit einer deutlich anderen Rate in merklicher Häufigkeit wird nicht beobachtet. Lediglich im  ${}^6\text{Li}$ -Spektrum der Hochtemperaturmessungen bei 653 K wird ein prozentual geringer zweiter Anteil erfasst. Dieser könnte entweder zu einem Diffusionsprozess zwischen den Kanälen gehören oder, was wahrscheinlicher erscheint, einen beginnenden Zerfall der Struktur anzeigen. Somit muss die Diffusion entlang der Kanäle deutlich bevorzugt sein, wie es auch in den Referenzen [99, 105] beschrieben wurde. Zum Strukturmodell und somit zur Besetzung der Positionen durch Lithium kann keine Tendenz angegeben werden, da nur die Li-Ionen erfasst werden, die am Diffusionsprozess beteiligt sind.

In weiterführenden Messungen könnte mit interkalierten Proben aus Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur und der Summenformel  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  untersucht werden, ob mit höherer Lithium-Beladung zusätzlich Oktaederpositionen am Diffusionsprozess beteiligt sind. Dieses lässt Referenz [104] vermuten, wo CHO *et al.* durch MONTE CARLO Simulationen während der Interkalation zwei Bereiche identifizierten. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit herausgefunden, dass sich das Besetzungsverhältnis der zwei verschiedenen Li-Positionen in den Kanälen mit der Interkalation verändert. Während bei  $x=0,24$  beide Positionen gleich stark besetzt sind, ist bei  $x=2$  ausschließlich die Position  $8d$  besetzt.

Auch wäre eine Untersuchung des Lithiumtitanats mit Ramsdellit-Struktur und der Summenformel  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  sehr interessant [106, 107]. Bei dieser Verbindung ist bekannt, dass alle Titan-Plätze durch Titan besetzt sind. Lithium kann sich also nur auf Tetraederpositionen in den Kanälen aufhalten. Unterschiede zu dem hier untersuchten Lithiumtitanat können dann vermutlich auf die unterschiedliche Besetzung der Ti-Position zurückzuführen sein.

## 7 Li-interkaliertes Triniobtetrarselenid

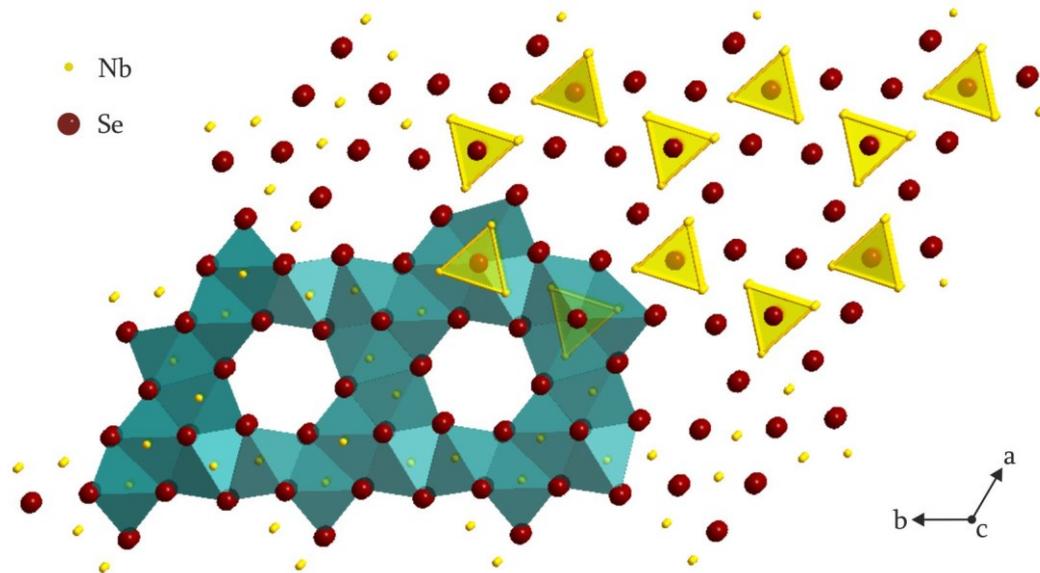
Niobselenid mit der Summenformel  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  hat eine Kristallstruktur mit Kanälen. In diese Hohlräume kann leicht Lithium eingebracht werden. Das Lithium ist dort mobil und die zugehörige Ionendiffusion durch das Gitter räumlich eingeschränkt. Demzufolge ist diese Interkalationsverbindung ebenfalls ein sehr interessantes Modellsystem für diese Arbeit. Darüber hinaus ist diese Verbindung, wie auch die beiden in Kapitel 4 und 5 beschriebenen interkalierten Titandioxid-Modifikationen, sowohl ein Elektronen- als auch ein Ionenleiter.

Im Folgenden werden sowohl die Präparation des Niobselenids  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  wie auch die chemische Interkalation von Lithium in dieses Wirtsmaterial beschrieben. Nach Darstellung der Charakterisierung werden Ergebnisse NMR-spektroskopischer Analysen vorgestellt.

### 7.1 Beschreibung des Systems

Das System Niobselenid mit der Summenformel  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  hat eine hexagonale Kanalstruktur, welche zur Raumgruppe  $P6_3/m$  gehört [120-122] und ist isostrukturell zu den Verbindungen  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  [120, 122, 123] und  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$  [120-123]. Alle drei Systeme sind Supraleiter, deren Sprungtemperaturen zwischen 1,8 K und 4,0 K liegen [122, 124-126]. Ferner bilden sich in den Kristallstrukturen der drei Verbindungen Ketten aus Niobatomen. In der Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  sind die Abstände zwischen den Niobatomen in diesen Ketten im Durchschnitt 2,885 Å [122]. Ähnliche Abstände werden in  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  und  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$  beobachtet. Im Vergleich mit dem mittleren Atomabstand in elementarem Niob von 2,859 Å deutet das auf Metall-Metall-Bindungen hin, die Bildung von Clustern [122, 123]. Diese Niobketten ermöglichen somit eine quasi-eindimensionale elektrische Leitfähigkeit [124, 125], welche z. B. für  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  bei  $T < 80$  K besteht [126]. Wechselwirkungen mit benachbarten Ketten werden teilweise durch die Chalkogenidatome abgeschirmt [125].

Die Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  ist in Abb. 7.1.1 schematisch gezeigt. Die zugehörigen Daten stammen aus Röntgen-Diffraktometrie-Messungen, genauer einer Einkristallstrukturanalyse [120]. Die Angaben der Gitterparameter für eine Elementarzelle mit  $Z_{\text{FE}} = 2$  sind:  $a = 10,007(2)$  Å und  $c = 3,4667(8)$  Å. Während in der Kristallstruktur die direkte Umgebung aller Niobatome (als gelbe Kugeln dargestellt) gleich ist, befinden sich die Selenatome (als rote Kugeln gezeigt) in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Jedes Niobatom ist von sechs Selenatomen oktaedrisch koordiniert (blau eingezeichnet). Hierbei befindet sich das Zentralteilchen nicht im Mittelpunkt seines Polyeders, sodass sich unterschiedliche Abstände zu den einrahmenden Atomen ergeben [121]. Die Oktaeder sind miteinander über gemeinsame Kanten und Flächen verknüpft. Die Niobatome ihrerseits koordinieren die



**Abb. 7.1.1:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur von der Verbindung Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Die hexagonale Kanalstruktur gehört zur Raumgruppe  $P6_3/m$ . Niob (gelb) ist verzerrt oktaedrisch von Selen (rot) umgeben (Oktaeder in blau). Weiterhin bilden die Niobatome flächenverknüpfte trigonale Prismen um Selen-I-Atome (Polyeder in gelb). In den Sechseringen dieser Polyederketten befinden sich die Selen-II-Atome, welche ihrerseits in der  $ab$ -Ebene ebenfalls Sechserringe bilden. Der Übersichtlichkeit halber sind nur einige Polyeder exemplarisch eingezeichnet. Kristallstrukturparameter wurden aus Referenz [120] entnommen. Die  $c$ -Achse ist senkrecht zur Abbildungsebene und weist nach vorne.

Selen-I-Atome mit der Bildung flächenverknüpfter trigonaler Prismen (gelb dargestellt). Diese Polyeder formen gradlinige Ketten entlang der  $c$ -Achse. Jeweils sechs dieser Ketten sind im Raum so angeordnet, dass sie in der  $ab$ -Ebene einen Sechsering bilden. Die Selen-II-Atome befinden sich innerhalb dieser Gruppierungen und formen ebenfalls Sechserringe in der  $ab$ -Ebene. Sie sind jeweils von vier Niobatomen und einer unbesetzten Position des so aufgespannten Kanals in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben.

Es wird von AMBERGER *et al.* beschrieben, dass die Substanzen Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> und Nb<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> nicht die ideale Stöchiometrie erreichen [122]. In beiden Verbindungen soll lediglich ein Atomverhältnis von Niob zum Chalkogenid von 1 : 1 erzielt werden. Dieses hat zur Folge, dass einige Selen- bzw. Tellurplätze unbesetzt sind.

Die chemische Interkalation von Lithium in diverse Niobselenide wurde von MISHCHENKO *et al.* detailliert beschrieben [127]. Während der Interkalation von Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium in Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> bildet sich eine ternäre Phase. Die eingebrachten Kationen werden in die zuvor leeren Kanäle parallel zur  $c$ -Achse des Kristallgitters aufgenommen, wo ihre Beweglichkeit bereits bei Raumtemperatur hoch ist [128]. Bei dem komplett reversiblen Einlagerungsprozess wird Lithium fast vollständig ionisiert und die so frei werdenden Elektronen unter Erhaltung der

Elektroneutralität an das Wirtsgitter abgegeben [128, 129]. Weiterhin wird beschrieben, dass der Interkalationsgrad bis auf eine leichte Gitteraufweitung keinen Einfluss auf die Kristallstruktur von  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  hat. Nach SCHÖLLHORN und SCHRAMM [128] verändern sich die Achsen des  $\text{Nb}_3\text{S}_4$ -Gitters jeweils um maximal  $0,05 \text{ \AA}$ , was weniger als 1,5 % entspricht.

## 7.2 Präparation und Charakterisierung

Es ist in der Literatur mehrfach beschrieben, dass die Niob-reiche Niobselenid-Phase  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  über eine chemische Transportreaktion aus den Elementen erhalten wurde [122, 126, 130, 131]. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet



Bei der Präparationsmethode des chemischen Transports wird häufig ein Zweizonenofen mit zwei unterschiedlichen Temperaturen verwendet, der horizontal angeordnet ist. In diesen wird eine abgeschmolzene Glasampulle mit den Edukten und ggf. einem Transportmittel gelegt. Beim Erwärmen bildet sich oft erst ein gasförmiges Zwischenprodukt. Das Produkt scheidet sich am Ort mit der Temperatur des geringeren Partikeldrucks ab. Das bedeutet, dass die Transportrichtung eines endothermen Transports von heiß nach kalt und die eines exothermen entsprechend entgegengesetzt ist.

Insbesondere wurde in der Literatur beschrieben, dass die Edukte Niob und Selen häufig mit Iod als Transportmittel bei ca. 1250 K in einem Temperaturgradienten von 40 K bis 180 K innerhalb einiger Tage zum Produkt überführt wurden. Teilweise war der eigentlichen Reaktion ein Tempern bei  $1173 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$  für ein bis zwei Tage vorangestellt. Die metallisch glänzenden Nadeln [120, 131] entstanden unweit des Startpunktes [126, 130]. ISHIHARA und NAKADA z. B. erreichten sehr hohe Produktreinheiten von 3N bzw. 6N<sup>31</sup> [126]. Hierzu pressten sie Zylinder aus stöchiometrischen Anteilen der Elemente Selen und Niob, welche teilweise getempert wurden. Die eigentliche Präparation erfolgte innerhalb einiger Wochen in einer 15 cm langen Quarzglasampulle. Die Temperatur in der Mitte der Ampulle betrug 1273 K und der Temperaturgradient lag bei  $3 \text{ Kcm}^{-1}$ .

Das Wachstum von  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ -Nadeln erfolgt nach NAKADA und ISHIHARA [130] wahrscheinlich über den für den chemischen Transport charakteristischen Oberflächendiffusionsprozess: Im ersten Schritt bilden sich sehr dünne und lange Fasern, deren jeweilige Achse parallel zur *c*-Achse des eigenen Kristallgitters verläuft.<sup>32</sup> Im zweiten Schritt nimmt der Durchmesser jeder Faser kontinuierlich zu. Der Zuwachs

<sup>31</sup> „3N“ bzw. „6N“ sind Angaben zur Stoffreinheit und bedeuten „99,9 %“ bzw. „99,9999 %“. Allgemein gibt die Ziffer vor dem „N“ die Anzahl der Neunen an.

<sup>32</sup> Die Zuordnung zu den Achsen des Kristallgitters erfolgt hier für ein einfacheres Verständnis in Anlehnung an Abb. 7.1.1.

in der *ab*-Ebene<sup>32</sup> findet über einen seitlichen Stufenmechanismus statt. Hierbei werden erst die Teilchen der Gasphase auf der Oberfläche des Kristalls abgeschieden, bevor sie an eine Bindungsstelle einer vorhandenen Stufe diffundieren. Des Weiteren können mehrere Nadeln zu größeren Polykristallen verwachsen.

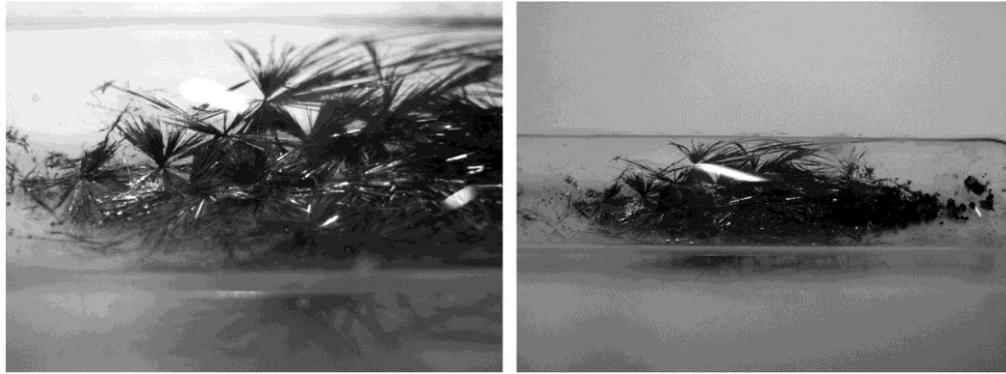
Die Synthese der Verbindung Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> stellte eine gewisse Herausforderung dar. Bei der Präparation der Niobselenid-Phase Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, welche als Linienphase beschrieben wird [132], müssen möglichst die Bildung von anderen Niobselenid-Phasen wie auch die Reaktion von Niob mit dem Quarz der Glasampulle zu NbO und Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> vermieden werden [121, 131]. Weiterhin weichen die Angaben in der Literatur zu den Reaktionsbedingungen teilweise deutlich voneinander ab. Es gibt Unterschiede in den genannten Temperaturen, den Reaktionszeiten und ob vor der eigentlichen Reaktion getempert wurde. Auch die Frage, ob die Reaktion exo- oder endotherm verläuft, wird in der Literatur gegensätzlich beantwortet. SCHÄFER und FUHR haben in einer vergleichenden Arbeit die Präparation diverser Niob-Verbindungen über den chemischen Transport untersucht und zusammengefasst [133]. Es wird beschrieben, dass Selenarme Verbindungen, zu denen Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> gehört, in heißeren Regionen der Ampulle abgeschieden werden und daher die zugehörige Bildungsreaktion exotherm ist.

Mit dem Ziel eine möglichst reine Probe herzustellen, ist die Auswahl der Parameter für die Synthese zur Vermeidung von Nebenreaktionen nicht eindeutig. Infolgedessen wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Synthesen mit verschiedenen Bedingungen durchgeführt, teilweise mit leichtem Niobüberschuss. Eine Aufstellung der durchgeführten Versuche mit den bekannten Reaktionsbedingungen, Ergebnissen und weiteren Informationen befindet sich am Ende dieses Abschnitts, in Tab. 7.2.1 und Tab. 7.2.2. Die ersten beiden Synthesen der Proben mit der angestrebten Summenformel Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> erfolgten durch Frau LOCMEELIS, eine Mitarbeiterin der Arbeitsgruppe BINNEWIES in Hannover. Alle weiteren Synthesen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe BINNEWIES durchgeführt.

Zur Präparation wurden in der Regel zerschnittene Niobfolie (ALFA AESAR; 99,97 % auf Metallbasis, ausgenommen Ta) und Selengranalien<sup>33</sup> im stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermengt. Das Reaktionsgemisch wurde in einer ungefähr 20 cm langen Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Der Außendurchmesser des verwendeten Glasrohres betrug 1,9 cm. Als Transportmittel wurden ca. 0,14 g Iod (CHEMPUR, 99,999 %, resublimiert) eingesetzt. Hierdurch herrschte bei Temperaturen > 1273 K ein leichter Überdruck in der Ampulle. Für die eigentliche Reaktion wurde das Gemisch in einem Zweizonenofen für mehrere Tage bzw. Wochen erhitzt. Zur vorwiegend visuellen Bewertung des Reaktionsfortschrittes wurde die Reaktion unterbrochen. Durch den sehr kurzen zurückgelegten

---

<sup>33</sup> Bis einschließlich zur Synthese mit der Nummer drei wurden Selengranalien von CHEMPUR (99,999 %) verwendet. Danach wurden Selengranalien von ALFA AESAR (amorph, Puratronic, 99,999 % auf Metallbasis) eingesetzt.



**Abb. 7.2.1:** Ampulle, in der der chemische Transport von Probe Nr. 7 stattgefunden hat. Das matte und feinpulverige Reaktionsgemisch befindet sich jeweils auf der rechten Seite der Fotos. Die Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  stellt sich als glänzende lange Nadeln dar, welche sich in direkter Nähe zum Startpunkt gebildet haben.

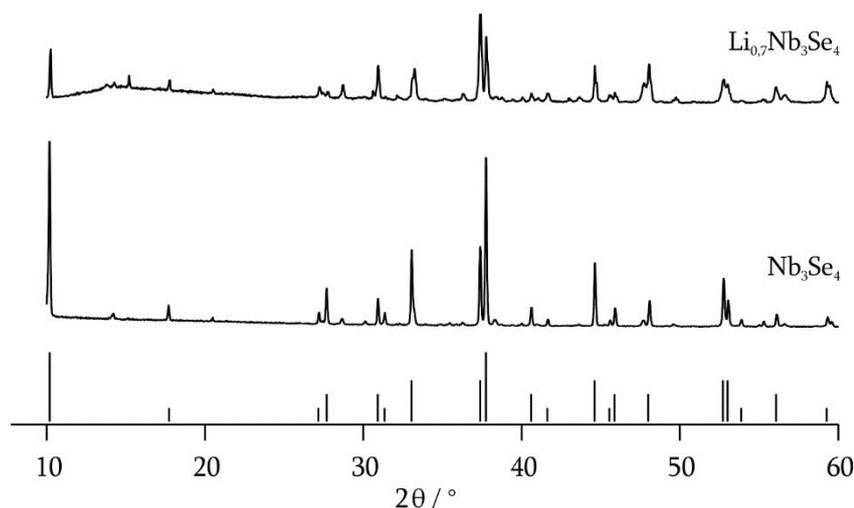
Transportweg war eine sichere Trennung des Produktes von den Edukten sehr schwierig. Bei einigen Proben konnte bereits visuell festgestellt werden, dass matt schwarze Phasen der Edukte bzw. Nebenprodukte die metallisch glänzende Produktphase verunreinigten. Es wurde entschieden, dass für einen ersten Einblick die Probe Nr. 3 mit Lithium chemisch interkaliert und NMR-spektroskopisch untersucht werden sollte.

Im Detail erfolgte die Präparation der in dieser Arbeit näher untersuchten Probe Nr. 3 wie folgt: Zu Anfang wurden 1,05 g (11,3 mmol) zerschnittene Niobfolie und 1,05 g (13,3 mmol) Selengranalien miteinander vermischt und ohne weitere Zugaben insgesamt 13 Tage bei Temperaturen von 1023 K (1 d), 1223 K (5 d) und 1273 K (7 d) in einer abgeschmolzenen Quarzglasampulle getempert. Dieser Prozess wurde drei Mal unterbrochen, um die Ampulle zu öffnen und den Reaktionsfortschritt visuell zu beurteilen. Im ungeöffneten Zustand konnte der Unterschied zwischen dem inzwischen schwarz pulverigen Reaktionsgemisch und dem Produkt aus schwarzen, leicht glänzenden, aber teilweise bedeckten Nadeln nicht erkannt werden. Nach dem Tempern wurde eine Spatelspitze Iod als Transportmittel hinzugegeben und eine Woche auf 1273 K erhitzt. Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundrohr verwendet, was sich in einer abgeschmolzenen ungefähr 15 cm langen Quarzampulle befand. Dieses Korundrohr sollte Nebenreaktionen mit dem Quarzglas reduzieren. Das erhaltene Produkt zeigte sich als metallisch glänzende, dunkelgraue Nadeln. In Abb. 7.2.1 ist eine vergleichbare Ampulle, allerdings ohne Korundrohr, direkt nach dem Erkalten nach der Präparation der Probe Nr. 7 gezeigt. Jeweils auf der *rechten* Seite der Fotos ist noch das Reaktionsgemisch als dunkler und matter Festkörper zu sehen. Weiterhin befindet sich jeweils auf der *linken* Seite das glänzende Produkt. Vom Startpunkt mit der höheren Temperatur erfolgte ein Transport zu der niedrigeren Temperatur, wo sich nach einem sehr kurzen Transportweg das Produkt bildete. Dieses zeigt an, dass die Reaktion entgegen der Aussage von SCHÄFER und FUHR [133] endotherm ist.

Zur Bewertung der Produktreinheit wurden Röntgen-Pulver-Diffraktogramme gemessen; für Details zur Methode siehe Abschnitt 3.1. Neben dem Diffraktogramm der Probe Nr. 3 sind in Abb. 7.2.2. die BRAGG-Positionen und die zugehörigen relativen Intensitäten einer entsprechenden Referenz aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 gezeigt. An dieser Stelle muss beachtet werden, dass bei den durchgeführten Röntgen-Diffraktometrie-Messungen dieses Abschnitts die sehr starke räumliche Vorzugsorientierung der Kristalle, begründet durch ihre äußere Form, nicht unterbunden wurde. Aus diesem Grund dürfen ausschließlich die Positionen der Reflexe ausgewertet werden, nicht aber die zugehörigen Intensitäten bzw. Intensitätsverhältnisse. Ein Vergleich mit der Referenz zeigt, dass das präparierte Material größtenteils aus der Substanz  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  besteht. Eine eindeutige Zuordnung der verbleibenden Reflexe ist nicht vollständig möglich. Es wird vermutet, dass als Verunreinigungen unter anderem  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{NbSe}_3$  entstanden sind.

Die beschriebene Reaktion des Produktes mit Luft, welche innerhalb einiger Stunden zu einem schwarz angelaufenen Festkörper führt [131], wurde nicht beobachtet. Selbst nach einigen Wochen Lagerung an Luft veränderten sich weder das Aussehen der Probe noch das zugehörige Röntgen-Pulver-Diffraktogramm.

Die Einlagerung von Lithium in das  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ -Wirtsgitter erfolgte über einen nasschemischen Reaktionsweg, vgl. mit den Referenzen [127, 129]: Das Ausgangsmaterial  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  (0,75 g) wurde in 25 ml Hexan (ALFA AESAR, anhydrous) unter Luft- und Wasserausschluss in einem 50 ml-SCHLENK-Kolben gerührt. Zu dieser Suspension wurden langsam unter Argon ca. 0,55 ml einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (SIGMA-ALDRICH) gegeben. Hierdurch wird bei einem vollständigen Umsatz,



**Abb. 7.2.2:** Röntgen-Pulver-Diffraktogramme der  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ -Probe Nr. 3 und der dazugehörigen Interkalationsverbindung  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ . Weiterhin sind *unten* die BRAGG-Positionen und die zugehörigen relativen Intensitäten der Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  aus der Referenzdatenbank PDF-2 RELEASE 2009 dargestellt.

von dem im Folgenden ausgegangen wird, ein Interkalationsgrad von 0,7 erreicht. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Festkörper nach zwei Waschungen mit Hexan im Vakuum getrocknet.

Zur Überprüfung, ob während der Interkalation von Lithium eine Phasenumwandlung des Wirtsmaterials stattgefunden hat, wurde im Anschluss ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm gemessen. Hierfür wurde ein Kunststoffprobenträger für kleine Probenvolumina verwendet, der bei kleinen Ein- bzw. Ausfallswinkeln mitgemessen wurde. Durch das amorphe Trägermaterial wurde im Diffraktogramm ein zusätzlicher sehr breiter Reflex um  $13^\circ$  erhalten. Um eine Oxidation und somit eine Deinterkalation zu vermeiden, erfolgte die Probenvorbereitung in einer *Glove-Box*. Das Probenmaterial wurde dort mit einer Folie luftdicht verschlossen.<sup>34</sup> Bis auf eine leicht herabgesetzte Signalintensität und eventuell einen zusätzlichen amorphen Anteil wurde hierdurch nichts Beachtenswertes am Messergebnis verfälscht. Wie in Abb. 7.2.2 gezeigt ist, hat die Interkalation zu keiner (globalen) Strukturumwandlung des Wirtsgitters geführt. Zu den Reflexen, die der Verbindung  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  zugeordnet werden und die das Diffraktogramm dominieren, sind weitere Reflexe hinzugekommen. Diese sind aber sehr intensitätsarm und können nicht sicher einer Verbindung zugeordnet werden. Die Reflexintensitäten bzw. Intensitätsverhältnisse dürfen wegen der Vorzugsorientierung der Kristalle auch hier nicht berücksichtigt werden.

---

<sup>34</sup> Für eine kurzzeitige luftdichte Verschlüsselung der Probe wurde in einer *Glove-Box* Kaptonfolie mit etwas Schliff fett an dem Probenträger befestigt. Hierbei hatte das Schliff fett ausschließlich Kontakt mit dem Probenträger und der Kaptonfolie und bildete einen ununterbrochenen Ring in dessen Mitte sich die Probe in der Vertiefung des Probenträgers befand. Des Weiteren hat sich ein einfaches Abkleben der Probe in der Vertiefung des Probenträgers mit einem handelsüblichen SCOTCH-Klebeband als praktikabel erwiesen.

**Tab. 7.2.1:** Weiterführende Informationen zu den Synthesen der verschiedenen Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Proben: Teil A (n. b. = nicht benannt). Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse NMR-spektroskopischer Analysen gehören zu der Probe mit der Nummer 3 nach chemischer Interkalation, weiß hinterlegt.

Nr.	Starttemperatur	Endtemperatur	Nb-Überschuss	Reaktionszeit	Erscheinungsbild
1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	matt schwarze Fäden, teilweise stark zusammengeballt und grau
2	923 K 1173 K	923 K 1173 K	n. b.	20 h 6 d	mattes Pulver mit metallisch glänzenden Nadeln (< 1,5 mm)
3	1023 K 1223 K 1273 K 1273 K	1023 K 1223 K 1273 K 1273 K	ja	1 d 5 d 7 d 7 d	dunkelgraue, metallisch glänzende Nadeln
4	1223 K 1273 K	1123 K 1223 K	nein	5 d 28 d	silbrig glänzende schwarze Nadeln (ca. 1 mm)
5	1223 K	1123 K	nein	5 d	schwarz glänzende Nadeln
6	1273 K	1173 K	nein	30 d	glänzende Nadeln
7	1173 K	1073 K	nein	30 d	glänzende lange Nadeln

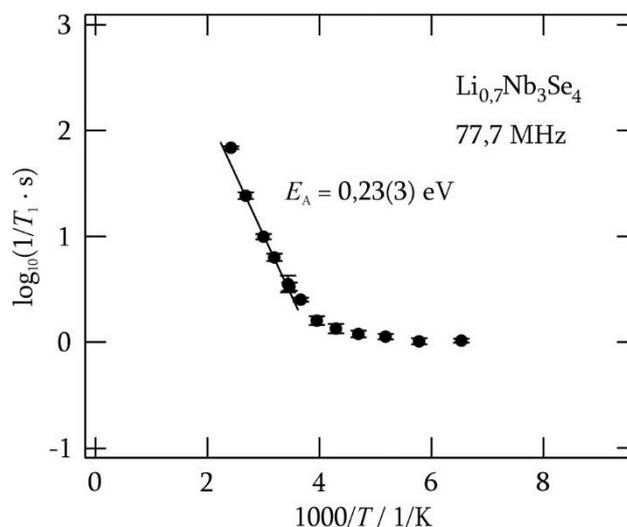
**Tab. 7.2.2:** Weiterführende Informationen zu den Synthesen der verschiedenen Nb<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>-Proben: Teil B. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse NMR-spektroskopischer Analysen gehören zu der Probe mit der Nummer 3 nach chemischer Interkalation, weiß hinterlegt.

Nr.	Mögliche Verunreinigungen	Präparator / -in	Bemerkungen
1	Nb <sub>1,29</sub> Se <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub> , NbO <sub>1,1</sub>	Frau Locmelis (AG Binnewies)	Ausgangsmaterialien unbekannt
2	Nb <sub>1,29</sub> Se <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub> ,	Frau Locmelis + Praktikantin (beide AG Binnewies)	Ausgangsmaterialien als Pulver eingesetzt; Ampulle ca. 20 cm lang, Durchmesser 0,75 cm; etwas weniger Verunreinigungen als in Probe Nr. 1
3	Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , NbSe <sub>3</sub>	Prof. Binnewies, Frau Schulze (AG Binnewies) - Kooperation	Syntheseschritte bei den ersten drei Temperaturen ohne Iod; Korundrohr in Quarzampulle zur Vermeidung von Quarzangriffen; Interkalation bis auf Li <sub>0,7</sub> Nb <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> ; NMR-Untersuchungen in diesem Kapitel
4	einphasig	Kooperation mit AG Binnewies	Verwendung von Nb-Pulver (99,99 %), saubere Abtrennung der Nadeln vom matten Pulver nicht möglich (Edukte + Nebenprodukte)
5	zweiphasig	Kooperation mit AG Binnewies	Ausgangsmaterialien Se-Pulver und Nb-Pulver; ca. 10 % Gitteraufweitung von Nb <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>
6	Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Kooperation mit AG Binnewies	
7	Nb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Kooperation mit AG Binnewies	

### 7.3 $^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxometrie

Zur Untersuchung der Lithium-Diffusionsprozesse der zuvor präparierten Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$  wurden temperaturabhängige Relaxationsexperimente durchgeführt. Im Speziellen wurden  $^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem ( $T^{-1}$ ) in einem Temperaturbereich von 153 K bis 413 K mit der in Abschnitt 9.3 beschriebenen Sättigungspulsfolge bestimmt. Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 77,7 MHz und die Länge des  $\pi/2$ -Pulses war um 7  $\mu\text{s}$ . Bei der Datenauswertung konnte jeweils eine gute Anpassung an die Magnetisierungstransienten mit einer gestreckten Exponentialfunktion nach Gleichung 4.6 erreicht werden. Der zugehörige Streckfaktor  $\gamma_{\text{SGR}}$  zeigt sich im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig und beträgt  $0,6 \pm 0,1$ . Die Auftragung der logarithmierten Relaxationsraten gegen die inverse Temperatur ist in Abb. 7.3.1, in einer ARRHENIUS-Darstellung, gezeigt. Bei tiefen Temperaturen, im Bereich der Untergrundrelaxation, sind die Raten nur schwach aktiviert. Bei 153 K ( $1000 / 153 \text{ K} \approx 6,5 \text{ 1/K}$ ) beträgt die Spin-Gitter-Relaxationsrate zum Beispiel  $1,0 \text{ s}^{-1}$ . Ab ungefähr 273 K ( $1000 / 273 \text{ K} \approx 3,7 \text{ 1/K}$ ) findet ein Übergang in einen diffusionsinduzierten und somit (deutlich) temperaturabhängigen Bereich statt – die Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks. Bei 291 K ( $1000 / 291 \text{ K} \approx 3,4 \text{ 1/K}$ ) beträgt die Rate  $3,5 \text{ s}^{-1}$  und bei 373 K ( $1000 / 373 \text{ K} \approx 2,7 \text{ 1/K}$ )  $24,3 \text{ s}^{-1}$ .

Über den erfassten Teil der Tieftemperaturflanken wurde mit Gleichung 4.7 eine Aktivierungsenergie der Lithium-Diffusionsprozesse von  $0,23(3) \text{ eV}$  abgeschätzt. Das Ratenmaximum wurde im untersuchten Temperaturbereich nicht erreicht. Demzufolge wurde auch nicht die Hochtemperaturflanke des Ratenpeaks erfasst



**Abb. 7.3.1:** ARRHENIUS-Darstellung der  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem der Lithium-interkalierten Niobselenid-Probe  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ . Die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  betrug 77,7 MHz. Für die Lithium-Diffusionsprozesse wird eine Aktivierungsenergie von  $0,23(3) \text{ eV}$  abgeschätzt.

und es kann keine Aussage zur Dimensionalität des Diffusionsprozesses gemacht werden. Auf eine Untergrundkorrektur soll an dieser Stelle aus zwei Gründen verzichtet werden. Zum einen soll im Folgenden ein Vergleich mit anderen Messreihen erfolgen, die teilweise nicht sinnvoll untergrundkorrigiert werden können und zum anderen kann bei der durchgeführten Messreihe nicht sicher zugeordnet werden welche Punkte zum (reinen) Untergrund gehören und welche zum Übergangsbereich. Des Weiteren hat eine Untergrundkorrektur der Tieftemperaturflanken des Ratenpeaks keinen Einfluss auf die Bewertbarkeit der Dimensionalität der Diffusion.

**Vergleich mit anderen Arbeiten:**  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem wurden ebenfalls von einer Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$  von KRIGER *et al.* temperaturabhängig bestimmt [129]. Die Experimente wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 12,5 MHz zwischen 125 K und 630 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der ARRHENIUS-Darstellung in Abb. 7.3.2 als schwarze Kreise mit grauer Füllung ergänzt. Es zeichnen sich zwei gut separierbare Ratenmaxima um 142 K und 550 K ab. Diese repräsentieren zwei verschiedene Prozesse [129]. Mit Gleichung

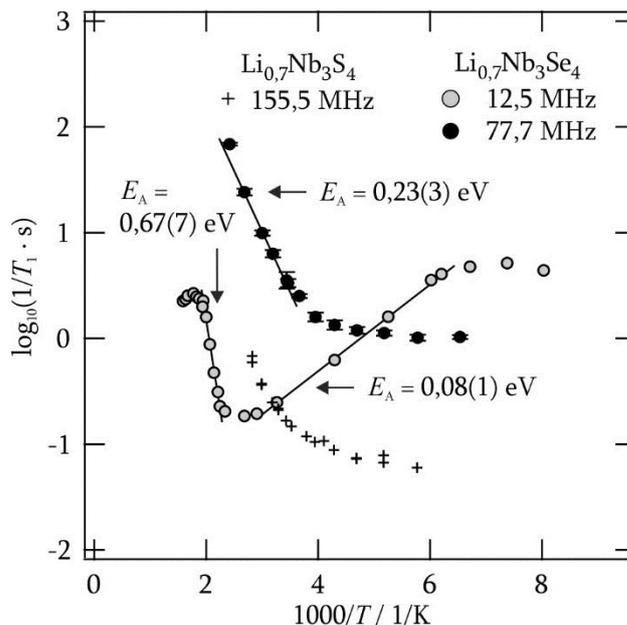
$$T_1^{-1} \propto \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 7.1$$

und Gleichung 4.7 wurden Aktivierungsenergien über die Hochtemperaturflanke des Prozesses bei niedrigeren Temperaturen bzw. über die Tieftemperaturflanke des Prozesses bei höheren Temperaturen abgeschätzt und betragen 0,08(1) eV bzw. 0,67(7) eV.<sup>35</sup>

Eine Interpretationsmöglichkeit für die zwei Relaxationsratenpeaks ist, dass unterhalb von ungefähr Raumtemperatur ein *intrachannel* und bei höheren Temperaturen ein *interchannel* Diffusionsprozess dominiert. Demzufolge ändert sich mit steigender Temperatur der (dominierende) Diffusionsprozess von einer Bewegung entlang der Kanäle parallel zur *c*-Achse des Kristallgitters zu Sprungprozessen innerhalb der *ab*-Ebene. Es wird davon ausgegangen, dass die *intrachannel* Diffusion entlang der Kanäle eindimensional ist. Diese Einschränkung der Dimensionalität des Diffusionsprozesses muss bei der Abschätzung der Aktivierungsenergie über die Hochtemperaturflanke berücksichtigt werden. Wird von einem eindimensionalen und unkorrelierten Diffusionsprozess ausgegangen, so gilt für den Prozess bei niedrigeren Temperaturen nach Gleichung 6.9  $E_A = 0,17(2)$  eV. Diese Energie ist ebenfalls sehr gering. Des Weiteren könnte der *interchannel* Diffusionsprozess von der Defektdichte in der Kristallstruktur beeinflusst sein. Die Defektkonzentration und somit auch die Austauschmöglichkeiten zwischen den Kanälen können abhängig vom

---

<sup>35</sup> An dieser Stelle wurden für die Abschätzungen der Aktivierungsenergien ggf. vorhandene Korrelationseffekte oder eine eingeschränkte Dimensionalität der Ionendiffusion vernachlässigt.



**Abb. 7.3.2:** Temperaturabhängige  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten zweier Proben aus Lithium-interkaliertem Niobselenid,  $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ . Die Resonanzfrequenzen  $\omega / (2\pi)$  betragen 77,7 MHz und 12,5 MHz. Die Daten zur letztgenannten Resonanzfrequenz wurde aus [129] entnommen. Weiterhin sind Ergebnisse von  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsmessungen von Herrn VOLGMANN aus Hannover an einer Probe aus lithiiertem Niobsulfid ( $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ ) bei 155,5 MHz ergänzt [134].

Präparationsweg sein und somit durch diesen einstellbar sein. Zusätzlich wird auch hier die Tieftemperaturflanke von eventuell vorhandenen Korrelationseffekten beeinflusst.

Wie bereits in Abschnitt 7.1 beschrieben, sind die Verbindungen  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  und  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  isostrukturell [120, 122, 123]. Unter Berücksichtigung der sehr ähnlichen Atomabstände in beiden Substanzen [122] kann vermutet werden, dass in den zugehörigen Interkalationsverbindungen derselbe Li-Diffusionsprozess dominiert. Aus diesem Grund soll auch ein Vergleich mit  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem einer Probe mit der Summenformel  $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$  (hohe Reinheit, einphasig) erfolgen.<sup>36</sup> Die Messungen wurden bei einer Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  von 155,5 MHz und in einem Temperaturbereich von 173 K bis 353 K durchgeführt [134]. Die Messergebnisse sind ergänzend in Abb. 7.3.2 als Kreuze gezeigt. Während bei niedrigen Temperaturen die Raten nur schwach aktiviert sind, zeigt sich bei höheren Temperaturen ein Übergang in die Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks. Im hier gezeigten Temperaturbereich wurde bei der  $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ -Probe die Tieftemperaturflanke noch nicht sicher erfasst, sodass an dieser Messreihe keine Aktivierungsenergie der Diffusionsprozesse abgeschätzt wurde.

<sup>36</sup> Die Ergebnisse wurden freundlicherweise von Herrn VOLGMANN aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. HEITJANS aus Hannover zur Verfügung gestellt.

Die Spin-Gitter-Relaxationsraten der in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ -Probe und die der  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ -Probe weisen ein ähnliches Temperaturverhalten auf. Die Raten der letztgenannten Probe zeigen eine schwächer ausgeprägte Untergrundrelaxation bei niedrigen Temperaturen. Dies wird für eine Probe mit höherer Reinheit erwartet. Hervorzuheben ist, dass sich andeutet, dass die Aktivierungsenergien beider Messreihen vergleichbar sind.

## 7.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Präparation des Niobselenids  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  stellte aus mehreren Gründen eine gewisse Herausforderung dar. Zum einen sind die Angaben in der Literatur zu den Synthesebedingungen in vielen Punkten unterschiedlich. Und zum anderen kann es zu Reaktionen mit dem Quarz der Ampulle kommen sowie zur Bildung weiterer Niobselenid-Phasen. Infolgedessen wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dieses sehr zeitaufwendige Verfahren erfolgte durch die bzw. in Kooperation mit der Arbeitsgruppe BINNEWIES in Hannover. Wegen der Schwierigkeiten bei der Präparation wurde entschieden, eine leicht verunreinigte  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ -Probe für die nächsten Schritte zu verwenden. Die metallisch glänzenden dunkelgrauen Nadeln wurden chemisch mit Lithium interkaliert.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsexperimente im statischen Koordinatensystem zeigen im untersuchten Temperaturbereich neben einem diffusionsinduzierten Anstieg der Raten nur Raten des Untergrundes. Durch die Tieftemperaturflanke des Relaxationsratenpeaks wurde eine Aktivierungsenergie der Li-Diffusionsprozesse von 0,23(3) eV abgeschätzt. Ein sehr ähnliches Temperaturverhalten zeigen die  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten einer  $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ -Probe von Herrn VOLGMANN [134]. Die von KRIGER *et al.* [129] beobachtete Separation von zwei Prozessen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht reproduziert werden. Dennoch scheinen die Raten aller drei Proben (bei höheren Temperaturen) den *interchannel* Diffusionsprozess wiederzugeben. Das zugehörige Ratenmaximum wird nur bei der niedrigsten Resonanzfrequenz von 12,5 MHz bei ca. 550 K erfasst. Bei höheren externen Feldern wird die Maximumsbedingung erst bei höheren Temperaturen, und somit außerhalb des untersuchten Temperaturbereiches, erreicht. Der bei niedrigeren Temperaturen auftretende *intrachannel* Diffusionsprozess wird nur von KRIEGER *et al.* erfasst. Es könnte vermutet werden, dass die beiden in Hannover untersuchten Proben eine höhere Defektdichte der Chalkogenide aufweisen oder die Defektpositionen anders verteilt sind. Mehr Defekte im Gitter erleichtern eine Diffusion zwischen den Kanälen. Nach AMBERGER *et al.* werden Defekte sogar erwartet. Es wird beschrieben, dass in  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  lediglich ein Atomverhältnis von 1 : 1 erreicht wird [122].

In weiterführenden Untersuchungen zur Dimensionalität der Diffusion im vorgestellten Modellsystem können Spin-Gitter-Relaxationsexperimente bei unterschiedlichen externen Feldern durchgeführt werden. Mit der Spin-Gitter-Relaxometrie können nicht nur über temperaturabhängige, sondern auch über frequenzabhängige Messungen Rückschlüsse auf die Dimensionalität der Diffusion gezogen werden. Zusätzlich können Spin-Alignment-Echo-NMR-Messungen einen Hinweis darauf geben, wie viele elektrisch unterschiedliche Positionen am Diffusionsprozess beteiligt sind. Des Weiteren können EDX-Spektren Aufschluss über die Atomverhältnisse in der Kristallstruktur und somit auf das Vorherrschen von Selen-Leerstellen geben. Auch könnten die o. g. Untersuchungen an Produkten verschiedener Synthesen durchgeführt werden, die sich in den Reaktionstemperaturen und dem Grad des Selen-Überschusses unterscheiden. Auf diesem Weg könnte analysiert werden, ob der Syntheseweg Einfluss auf den Grad der Se-Leerstellen und somit auch auf die verfügbaren Diffusionswege hat.

## 8 Abschließende Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Lithium-Diffusionsprozesse in ausgewählten Ionenleitern mit eingeschränkter Dimensionalität der Diffusion NMR-spektroskopisch untersucht. Hierzu wurden Modellsysteme ausgewählt, die im Vorfeld unter den folgenden Aspekten vielversprechend erschienen: Das System sollte in möglichst hoher Reinheit zugänglich sein und Lithium enthalten oder Lithium nachträglich interkalierbar sein. Weiterhin sollten die Lithium-Sprungprozesse durch die Kristallstruktur möglichst auf eine oder zwei Dimensionen beschränkt sein. Zusätzlich war eine Einschränkung der Diffusionswege durch die Ausdehnung der Partikel sehr interessant. Ferner sollten für NMR-Messungen zur Diffusionsuntersuchung Modellsysteme mit paramagnetischen Zentren gemieden werden, da diese Zentren zu Beiträgen führen, die das diffusionsinduzierte Signal stark überlagern. Des Weiteren sollten die Sprungraten im zugänglichen Temperaturbereich nicht zu hoch, aber auch nicht zu niedrig sein, sodass sowohl die Tief- als auch die Hochtemperaturflanke des zugehörigen Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks bei den verfügbaren externen Magnetfeldern erfasst werden können. Der Temperaturbereich ist durch den gewählten Messaufbau beschränkt und kann zusätzlich durch die Stabilität der Probe eingegrenzt werden. Da Li-Ionen sehr klein sind, können sie sich in einer Kristallstruktur häufig nicht nur über reguläre Gitterpositionen, sondern auch über Zwischengitterplätze oder auch durch Fenster bewegen. Somit ist es sehr schwierig, einen reinen eindimensionalen Li-Ionenleiter zu finden, der zusätzlich die oben genannten Punkte erfüllt. Es wurde sich für vier Systeme entschieden: drei Lithiumtitanoxide und ein Lithiumniobselelid.

Die Dimensionalität der Diffusion kann, wie bereits in der Einführung beschrieben wurde, über richtungsabhängige Leitfähigkeitsmessungen an reinen Ionenleitern direkt bestimmt werden. Allerdings sind nicht alle Proben zur Untersuchung mit der Impedanzspektroskopie geeignet oder es ist kein Einkristall verfügbar. Für die Untersuchung von nano- bzw. mikrokristallinen Ionenleitern ist die Spin-Gitter-Relaxometrie im statischen wie auch rotierendem Koordinatensystem hervorragend geeignet. Die Raten haben in Bereich  $\omega\tau \ll 1$  sowohl temperatur- als auch frequenzabhängig einen charakteristischen Verlauf, der abhängig von der Dimensionalität der Diffusionsprozesse und unabhängig von Korrelationseffekten ist.

Die Li-Sprungprozesse in interkaliertem Titandioxid der Modifikation  $\text{TiO}_2\text{-B}$  werden als hauptsächlich zweidimensional beschrieben. Weiterhin waren die Diffusionswege in den Kristalliten der entsprechenden Proben dieser Arbeit durch die Ausdehnung der Partikel stark begrenzt. Die  $^7\text{Li}$ -Diffusionsprozesse in diesem Gemischtleiter wurden mit einer Vielzahl an NMR-Methoden eingehend untersucht. Weiterführend wurde kein Hinweis darauf gefunden, dass eine Variation des Interkalationsgrades zwischen  $\text{Li}_{0,1}\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_{0,6}\text{TiO}_2$  in diesem System einen Einfluss auf die vorherrschenden Diffusionsprozesse hat.

Weiterhin wurden interkalierte nano-Rutil-Proben NMR-spektroskopisch untersucht. Das Wirtsgitter Rutil wird als (quasi-)eindimensionaler Li-Ionenleiter beschrieben. In der Kristallstruktur sind benachbarte eindimensionale Kanäle, in denen sich die Li-Ionen aufhalten, über Sauerstoff-Fenster miteinander verbunden. Auch bei diesem Modellsystem, welches ebenfalls ein Gemischtleiter ist, waren die Diffusionswege durch die Ausdehnung der Partikel räumlich eingeschränkt. Es wurden eine chemisch und eine elektrochemisch interkalierte Probe untersucht. Durch den Vergleich der  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Ergebnisse wurde kein Hinweis auf eine Abhängigkeit vom Herstellungsprozess auf die Li-Besetzung der Positionen in der Kristallstruktur sowie auf die Diffusionsprozesse erhalten.

Die Li-Diffusionsprozesse in dem Wirtsgitter  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  werden in der Literatur ebenfalls als (quasi-)eindimensional beschrieben. Die Li-Ionen befinden sich in den breiten eindimensionalen Kanälen des Gitters. Über den Vergleich von  ${}^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationsraten im statischen Koordinatensystem dieser Arbeit mit entsprechenden Raten aus der Literatur sowie mit  ${}^7\text{Li}$ -Messungen einer isostrukturellen Probe ( $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ ) wurde die Hypothese aufgestellt, dass die unterschiedlichen Ergebnisse auf einer unterschiedlichen Defektdichte des Gitters basieren.

Die Kristallstruktur des Modellsystems Lithiumtitanoxid mit Ramsdellit-Struktur ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) hat eindimensionale Kanäle in denen sich Lithium befindet. Zusätzlich kann Lithium ggf. Plätze im Gitter besetzen. Zur Untersuchung der Diffusionsprozesse wurden impedanzspektroskopische Messungen sowie NMR-Messungen mit einem breiten Methodenspektrum durchgeführt. Es erfolgten NMR-Messungen an den Kernen  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  sowie mit verschiedenen externen Feldern. Der Leitfähigkeitsbeitrag, der dem kurzreichweitigen Teilchentransport zugeordnet wurde, ist in guter Übereinstimmung mit NMR-Ergebnissen dieser Arbeit sowie der Literatur und Leitfähigkeiten aus der Literatur. Der zugängliche Teil eines Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks, welcher mit Messungen im rotierenden Koordinatensystem erfasst wurde, wurde hinreichend mit einer Funktion beschrieben, die die Grenzwertbedingungen für eindimensionale Diffusionsprozesse wie auch für korrelierte Ionenbewegungen erfüllt. Weiterhin wurde ein Leitfähigkeitsbeitrag erfasst, der dem langreichweitigen Transport zugeordnet wurde. Ergänzend wurde mit einer weiteren Probe mit kleineren Kristalliten die Zuordnung der Leitfähigkeitsbeiträge bestätigt.

Die Arbeiten an niederdimensionalen Lithium-Ionenleitern wurden im gleichnamigen Teilprojekt der Forschergruppe FOR 1277 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in der Arbeitsgruppe Heitjans fortgeführt.

## 9 Anhang: Experimentelles

### 9.1 Verwendete Geräte

#### 9.1.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Experimente dieser Arbeit mit einem externen Magnetfeld der Flussdichte  $B_0 = 9,4$  T wurden an einem BRUKER MSL 400 mit einem ASPECT 3000 und einem OXFORD Kryomagneten durchgeführt. Alle anderen NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die in Hannover gemacht wurden, erfolgten mit einem MSL 100 von BRUKER. Der zugehörige Kryomagnet von OXFORD war feldvariabel. Zur Verstärkung der Hochfrequenzpulse wurde bei diesem Messplatz ein KALMUS Hochleistungsverstärker verwendet.

In der Regel wurden kommerzielle Breitbandprobenköpfe mit Teflonspuleneinsatz der Firma BRUKER genutzt. Für die explizit ausgewiesenen Hochtemperaturmessungen wurde ein in der Arbeitsgruppe HEITJANS aufgebauter Hochtemperaturprobenkopf verwendet [113].

Die Temperaturregulierung der Proben erfolgte in den beiden NMR-Messplätzen über einen erwärmten kontinuierlichen Gasstrom. Je nach gewünschter Messtemperatur wurde Druckluft oder frisch evaporierter Stickstoff verwendet. In der Nähe der Probe wurde im Probenkopf die Temperatur über ein NiCr-Ni-Thermoelement gemessen und darauf basierend die Heizung mit einem angeschlossenen OXFORD ITC4 geregelt.

Standardmäßig ist für die NMR-Messungen ein Temperaturbereich von 153 K bis 473 K zugänglich. Die untere Grenze ist bedingt durch den Messaufbau mit dem verdampften Stickstoff, der in den Probenkopf geleitet werden muss. Die obere Temperaturgrenze ist begründet durch den Teflonspuleneinsatz. Bei höheren Temperaturen wird das Teflon während der Messung zu weich und der Spulenträger verformt sich nennenswert.

**Bemerkung:** Die Resonanzfrequenz des  ${}^7\text{Li}$ -Kerns beträgt bei einem externen Magnetfeld der Flussdichte  $B_0 = 9,4$  T 155,5 MHz. Ist die Flussdichte des Magnetfeldes  $B_0 = 4,7$  T, gilt  $\omega / (2\pi) = 77,7$  MHz. Werden bei den gleichen externen Magnetfeldern NMR-Untersuchungen am  ${}^6\text{Li}$ -Kern durchgeführt, ist die Resonanzfrequenz  $\omega / (2\pi)$  58,8 MHz ( $B_0 = 9,4$  T) bzw. 29,4 MHz ( $B_0 = 4,7$  T).

### 9.1.2 Impedanzspektroskopie

Die impedanzspektroskopischen Messungen dieser Arbeit wurden an einem Breitband-Spektrometer von NOVOCONTROL, Typ Concept 80, durchgeführt. Mit der verwendeten Standardmesszelle kann ein Frequenzbereich von wenigen  $\mu\text{Hz}$  bis 20 MHz abgedeckt werden. Standardmäßig ist ein Temperaturbereich für die Messungen von 113 K bis 673 K zugänglich.

### 9.1.3 Röntgen-Pulver-Diffraktometrie

Durchgeführt wurden die XRD-Messungen dieser Arbeit mit einem PHILIPS PW 1800 bzw. einem D8 Advance Diffraktometer der Firma BRUKER mit  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung. Die Wellenlängen sind  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,54439 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_2} = 1,54056 \text{ \AA}$ . Beide Messgeräte weisen eine BRAGG-BRENTANO-Geometrie mit  $(\theta-\theta)$ -Geometrie auf. Bei dieser Variante befindet sich die Probe bei der gesamten Messung starr in einer waagerechten Position im Zentrum, während sich die Röntgenröhre und der Detektor mit jeweils konstantem Abstand zur Probe aufeinander zu bewegen. Hierdurch erfolgt eine Variation der Winkel der eingestrahnten und reflektierten Röntgenstrahlung zu den Netzebenen der Probe.

### 9.1.4 REM und EDXS

Die REM-Bilder dieser Arbeit wurden mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) von JEOL, Typ JSM-6700F, aufgenommen. Kombiniert war dieses Gerät mit einem EDXS. Es handelte sich hierbei um ein OXFORD Instruments INCA 300. Die Beschleunigungsspannung betrug bei den durchgeführten Messungen 2 kV.

### 9.1.5 Kugelmahlen

Für das Zerkleinern des mikrokristallinen Ausgangsmaterials ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) wurde eine SPEX 8000M Hochenergiekugelmühle verwendet. Das eingesetzte Mahlset SPEX 8005 bestand aus einem Zirkondioxid-Mahlbecher mit Deckel und einer  $\text{ZrO}_2$ -Kugel (13 mm Durchmesser, 6,4 g Gewicht). Das Volumen des Bechers betrug  $V \approx 55 \text{ ml}$ . Als Abdichtung zwischen Becher und Deckel wurde ein Dichtring aus einer Kork-Gummi-Mischung verwendet.

## 9.2 Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen zur Lithium-Diffusion in Festkörpern mit den zwei verwendeten Methoden wie auch für die Aufzeichnung von Röntgen-Pulver-Diffraktogrammen, REM-Aufnahmen und EDXS-Untersuchungen war eine gewisse Probenvorbereitung erforderlich. Werden die Probenvorbereitungen zur Untersuchung der Diffusion miteinander verglichen, erscheint die der Festkörper-NMR-Spektroskopie vergleichsweise einfach und weniger fehleranfällig. Es ist keine Kontaktierung nötig und die Probengeometrie ist ebenfalls nicht von Belang. Im Gegensatz dazu ist bei der Impedanzspektroskopie eine sorgfältige Präparation planparalleler Proben wichtig. Weiterhin ist bei dieser Methode eine elektrische Kontaktierung erforderlich.

**NMR-Experimente:** Die Proben für die NMR-Untersuchungen wurden in der Regel trocken in je einer evakuierten Quarzglasampulle durch einen Glasbläser eingeschmolzen.<sup>37</sup> Hierzu wurden die interkalierten Proben, wegen ihrer ausgeprägten Luft- bzw. Feuchtigkeitsempfindlichkeit, in einer *Glove Box* und die anderen Proben an Luft in zuvor ausgeheizte Ampullenrohlinge eingefüllt. Die letzte Trocknung der Pulverproben erfolgte direkt in den Rohlingen für mindestens eine halbe Stunde und längstens für vier Stunden im Vakuum.<sup>38</sup> Um eine Veränderung des Probenmaterials zu vermeiden, wurden die temperaturempfindlicheren Interkalationsverbindungen hierbei auf maximal 333 K erwärmt. Gebundenes Wasser kann durch moderates Erhitzen im Vakuum in einer endlichen Zeit nur teilweise entfernt werden, da es einen geringeren Dampfdruck im Vergleich zu flüssigem Wasser hat. Allerdings wird in den Interkalationsverbindungen kein Wasser erwartet, da die Präparation jeweils mit trockenen Chemikalien unter Luft- und Wasserausschluss erfolgte und die Produkte unter Argon gelagert wurden. Zum Schutz des Probenmaterials vor den sehr hohen Temperaturen während des Abschmelzens der Ampullen wurden diese nicht vollständig mit Pulver gefüllt, sodass der Abstand zwischen Flamme und Probenmaterial größer war.

Durch das Abschmelzen der Proben in Glasampullen konnten auch ohne Kontrollmessungen Veränderungen des Probenmaterials durch Atmosphärenkontakte ausgeschlossen werden. Allgemein können bei offenen Proben, besonders unterhalb von 373 K, Beeinflussungen von NMR-Ergebnissen durch aufgenommenes Wasser aus der Umgebungsluft stattfinden. Weiterhin kann bei höheren Temperaturen eine Reaktion mit der Umgebungsluft erfolgen oder ggf. ein vermehrtes Ausdampfen von Komponenten auftreten. Diese Prozesse führen zum Zerfall bzw. zur Veränderung des zu untersuchenden Materials und somit zur Verfälschung der NMR-Messergebnisse.

---

<sup>37</sup> Einige NMR-Untersuchungen der mikrokristallinen  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Probe mit Ramsdellit-Struktur wurden an einer nicht eingeschmolzenen Probe durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde, wie auch bei denen der eingeschmolzenen Proben, regelmäßig überprüft, ob sich die Probe verändert hat.

<sup>38</sup> Die Dauer der Trocknung basierte auf Erfahrungswerten der Arbeitsgruppe.

Die Abmessungen der Ampullen waren durch den verwendeten NMR-Probenkopf und ggf. den verwendeten Teflonspuleneinsatz auf einen Durchmesser von 9 mm bzw. 5 mm und eine maximale Länge von 40 mm limitiert. Die meisten Messungen wurden in Hinblick auf ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis mit einer großen Ampulle und mehr Probenmaterial durchgeführt.

**Impedanzspektroskopische Untersuchungen:** Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden die mikro- und nanokristallinen Proben mit einem Pressset von P/O/WEBER zu Zylindern mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst. Zur Herstellung der Presslinge erfolgte von außen auf das jeweilige Pulver über den Stempel des Presssets ein Krafteintrag von ca. 10 kN. Durch die Stempelkreisfläche von ungefähr 50 mm<sup>2</sup> ergab sich somit ein Druck von ca. 0,2 GPa, welcher uniaxial auf das Pulver wirkte. Ein Pressvorgang dauerte in der Regel ungefähr eine halbe Stunde.

Eine Kontaktierung mit Platinpulver durch (An-)Pressen konnte nicht erfolgreich realisiert werden, da die Haftwirkung innerhalb der Zylinder nicht ausreichend war. Deshalb wurden die Kreisflächen der Zylinderrohlinge mit Gold bedampft. Hierfür wurde eine Bedampfungsanlage von EDWARDS verwendet. Messungen, bei denen Silber (Silberpaste von ALFA AESAR) als Kontaktierungsmittel verwendet wurde, führten zu vergleichbaren Ergebnissen.

**Röntgen-Pulver-Diffraktometrie:** Für die beiden in dieser Arbeit verwendeten Röntgen-Pulver-Diffraktometer standen verschiedene Probenträgerausführungen zur Verfügung. Diese unterschieden sich in ihrem Material wie auch im Durchmesser und Tiefe der jeweiligen Aussparung für die Pulverproben. Die Probentiefe in den kleinen Kunststoffprobenträgern betrug ca. 0,5 mm und der Durchmesser der kreisrunden Aussparung war ungefähr 8 mm. Aufgrund der kleinen Fläche des zu untersuchenden Materials, auf die die Röntgenstrahlung traf, wurde hier bei kleinen Einfallswinkeln der Röntgenstrahlung ein amorpher Beitrag des Probenträgers mitgemessen. Eine Beeinflussung des Diffraktogrammes durch den Probenträger bei größeren Winkeln wurde nicht festgestellt.

**REM-Aufnahmen und EDXS-Untersuchungen:** Für die REM-Aufnahmen und EDXS-Untersuchungen wurde ein zylindrischer Probenträger aus Graphit verwendet. Die parallelen Flächen dieses wurden vor dem Beladen mit dem zu untersuchenden Material gründlich mit Schleifpapier gesäubert und anschließend geglättet. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Flächen möglichst gerade sind und parallel zueinander verlaufen. Vor dem Einbau des Probenträgers in das Rasterelektronenmikroskop wurde sehr wenig Pulver auf den Graphitträger aufgestreut und überschüssiges Material mit einem Luftstoß entfernt.

Um Aufladungseffekte bei elektronisch isolierenden Proben zu vermeiden bzw. zu minimieren, muss sichergestellt werden, dass die Elektronen über die Umgebung ausreichend abgeleitet werden können. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde

dies erreicht, indem die Probe auf einem gut leitenden Untergrund, genauer Graphit, positioniert wurde. Eine andere Möglichkeit ist die Beschichtung des Probenmaterials mit einer sehr dünnen Schicht eines Edelmetalls, wie Gold oder Platin.

## 9.3 NMR-Pulsfolgen

Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten NMR-Pulsfolgen kurz beschrieben werden.

### Sättigungspulsfolge

Die in dieser Arbeit verwendete Sättigungspulsfolge beginnt mit einem Sättigungskamm aus zehn  $\pi/2$ -Pulsen, der die Magnetisierung der Probe zerstört. Nach dem Sättigungskamm wird eine Zeit abgewartet, in der das System relaxiert und sich die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufbaut. Zum Auslesen wird die Magnetisierung mit einem weiteren  $\pi/2$ -Puls in die Detektionsebene gekippt und ein FID (engl. *free induction decay*) wird erhalten. Die Amplitude des FIDs ist proportional zur Magnetisierung. Zwischen zwei Messungen wird zur Sicherheit ungefähr die sechsfache Spin-Gitter-Relaxationszeit im statischen Koordinatensystem abgewartet, sodass die nachfolgende Messung unbeeinflusst von der Vormessung ist.

Für ein Festkörperspektrum wird nur eine Messung benötigt. Die Länge der Wartezeit vor dem letzten Puls sollte so gewählt werden, dass sich in ihr die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder voll aufgebaut hat. Wird ein Experiment mit mehreren Messungen mit unterschiedlich langen Wartezeiten durchgeführt, kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit im statischen Koordinatensystem  $T_1$  bestimmt werden.

Es wurde das Programm `satrec.pc` von BRUKER verwendet.

### Spin-Locking-Pulsfolge

Zu Beginn der verwendeten Pulsfolge wird mit einem  $\pi/2$ -Puls eine transversale Magnetisierung erzeugt [18]. Diese wird durch den Locking-Puls mit definierter Zeitdauer senkrecht zum externen Magnetfeld der Flussdichte  $B_0$  gehalten. Während dieses Pulses erfolgt im Hochfrequenzfeld  $B_1$  Relaxation. Nach Pulsende wird die Magnetisierung über den FID erfasst.

Mit einer Serie von mehreren Messungen mit unterschiedlich langen Locking-Pulsen kann die Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem bestimmt werden. Auch hier wird zwischen zwei Messungen ungefähr die sechsfache Spin-Gitter-Relaxationszeit im statischen Koordinatensystem abgewartet, sodass die nachfolgende Messung nicht von der Vormessung beeinflusst ist.

In dieser Arbeit wurde das Programm `t1rho5c.pc` sowie Modifikationen des Programms verwendet. Durch Modifikationen kann die Intensität des Hochfrequenzfeldes  $B_1$  zwischen 0 % und 100 % variiert werden.

**JEENER-BROEKAERT-Pulsfolge**

Die in dieser Arbeit verwendete JEENER-BROEKAERT-Pulsfolge ist für eine maximale Echoamplitude optimiert (sin-sin-Echos) und besteht aus einer Folge von drei Pulsen, siehe auch Abschnitt 2.2.3 [26-28]:

$$90^\circ - t_p - 45^\circ - t_m - 45^\circ - t. \quad 9.1$$

Die ersten beiden Pulse sind durch die Evolutionszeit  $t_p$  getrennt und erzeugen den Alignment-Zustand [26]. Dabei wird jeder Kern über seine Quadrupolfrequenz  $\omega_Q/2\pi$  markiert. Während der Mischzeit  $t_m$  können Teilchen springen, sodass sich ihre Quadrupolfrequenz ändert. Mit dem dritten Puls wird eine transversale Magnetisierung erzeugt und die Phaseninformationen werden hierdurch in ein detektierbares Signal in der  $(x_R y_R)$ -Ebene transferiert [26]. Nachfolgend wird nach der Zeit  $t \approx t_p$  ein stimuliertes Echo erhalten [26, 27].

In mehreren unabhängigen Messungen werden nacheinander einzelne Echos nach unterschiedlich langen Mischzeiten erzeugt und im Nachgang die Abhängigkeit der Echoamplituden  $S$  von der Mischzeit ermittelt. Die so erhaltenen Raten entsprechen Korrelationsraten der Änderung des von den Sondenkernen erfahrenen elektrischen Feldgradienten, sofern keine Relaxationsprozesse den Echozerfall mit beeinflussen.

**Solid-Echo-Pulsfolge**

Die entsprechenden Experimente bestanden aus Messungen mit einer Folge von zwei Pulsen. Der  $90^\circ$ -Puls ( $\pi/2$ -Puls) ist durch eine Wartezeit vom  $64^\circ$ -Puls getrennt. Während der erste Puls die Magnetisierung in die  $(x_R y_R)$ -Ebene dreht, ist der zweite Puls für die Refokussierung der Kernspinvektoren verantwortlich und ein Echo wird erhalten. Über die Abhängigkeit des Echos von der Wartezeit kann die charakteristische Spin-Spin-Relaxationszeit berechnet werden.

Es wurde das Programm T2QEcho.pc verwendet.

## 9.4 Verwendete Programme für Auswertung und Darstellung

Die NMR-Daten wurden vom Spektrometer mit einem in der Arbeitsgruppe etablierten TCPLINK-System auf einen Computer transferiert. Die Konvertierung in das ascii-Format erfolgte anschließend mit einem LINUX-Skript (bruker2ascii).

Die Datenauswertung wurde fast vollständig mit dem Programm IGOR PRO 6.01 der Firma WAVEMETRICS durchgeführt. Zusätzlich wurde für die Auswertung von Festkörperspektren das Programm MestRe-C 2.3a (MESTRELAB RESEARCH) verwendet.

Die Simulation von Spektren wurde mit dem Programm WSolids1 (WSOLIDS NMR SIMULATION PACKAGE, Version 1.20.15, K. Eichele) durchgeführt. Hierfür wurden die Daten im Vorfeld mit dem Programm 1D Win-NMR von BRUKER in ein für das Programm WSolids1 lesbares Format konvertiert.

Die Anpassungen an die Impedanzdaten mit Ersatzschaltbildern erfolgten mit der Software EC-Lab (v10.18) von BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS.

Zur Interpretation der gemessenen Röntgen-Pulver-Diffraktogramme wurde die Datenbank POWDER DIFFRACTION FILE (PDF-2 RELEASE 2009) von ICDD (THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA) herangezogen. Über den Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit Reflexpositionen von Referenzen wurde die Reinheit qualitativ überprüft. Weiterhin wurden aus Röntgen-Pulver-Diffraktogrammen, genauer aus Reflexbreiten mit dem Programm XPOWDER 2004.04.47PRO Partikelgrößen abgeschätzt.

Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit entsprechenden Literaturdaten und dem Programm Diamond der Firma CRYSTAL IMPACT GBR, Version 3.2a.

## 9.5 Unsicherheiten

**NMR-Spektroskopie:** Die in dieser Arbeit angegebenen Unsicherheiten von Parametern, die über einen Fit an (Mess-)Werte aus NMR-Experimenten erhalten wurden, wie z. B. Zerfallsraten, Relaxationsraten und Streckfaktoren, sind an die entsprechen Unsicherheiten des Fits angelehnt. Des Weiteren wurden die Unsicherheiten von Parametern, zu deren Bestimmung eine Anpassung an z. B. Zerfallsraten oder Relaxationsraten durchgeführt wurde, wie z. B. Aktivierungsenergien, abgeschätzt. Die Unsicherheiten von NMR-Linienbreiten wurden ebenfalls abgeschätzt. Für die Abschätzungen wurden u. a. das Signal-Rauschverhältnis der zugrundeliegenden (Mess-)Kurven und, sofern vorhanden, die Wiederholgenauigkeit der Messungen sowie die Unsicherheiten des Fits selbst herangezogen.

**Impedanzspektroskopie:** Die angegebenen Unsicherheiten von Aktivierungsenergien, die mit einer ARRHENIUS-Gleichung bestimmt wurden, wurden über die Unsicherheiten des zugehörigen Fits abgeschätzt.

# Abkürzungs- & Symbolverzeichnis

$\alpha$	Exponent des <i>constant phase elements</i>
$\beta$	Korrelationsfaktor
$\beta_{h(\theta)}$	materialbedingter Anteil der Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
$\beta_{g(\theta)}$	apparativbedingter Anteil der Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
$\beta_{h(\theta)}$	gesamte Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
$\beta_{\text{strain}}$	Anteil der Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes, welcher auf Verspannungen des Materials basiert
$\beta_{\text{XRD}}$	Anteil der Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes, welcher auf der Teilchengröße basiert
$\beta_{\text{G}}$	Winkel - Gitterparameter
$\gamma$	Streckfaktor einer gestreckten Exponentialfunktion ( $0 < \gamma \leq 1$ )
$\gamma$	magnetogyrisches Verhältnis
$\gamma_{\text{SGR}}$	Steckfaktor, zugehörig zu Spin-Gitter-Relaxationsexperimenten
$\gamma_{\text{SSR}}$	Steckfaktor, zugehörig zu Spin-Spin-Relaxationsexperimenten
$\Delta\sigma$	chemischer Anisotropieparameter
$\Delta H$	Aktivierungsenthalpie
$\epsilon_0$	dielektrische Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	dielektrische Permittivität
$\eta_s$	Gitterverspannung (bestimmt über die Methode von WILLIAMSON und HALL, Gleichung 3.7)
$\theta$	Einfalls- bzw. Ausfallswinkel (XRD)
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\lambda_{\text{XRD}}$	mittlere Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_z$	Projektion des magnetischen Moments auf die $z$ -Achse
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\sigma'$	Realteil der komplexen Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{DC}}$	DC-Leitfähigkeit
$\tau$	mittlere Verweilzeit der Ionen bzw. Teilchen auf einem Platz
$\tau^{-1}$	Zerfallsrate aus SAE-Experiment
$\tau_c^{-1}$	Korrelationsrate
$\tau_{\text{kor}}^{-1}$	untergrundkorrigierte SAE-Zerfallsrate
$\tau_{\text{ND}}^{-1}$	SAE-Zerfallsrate im nicht-diffusionsinduzierten Temperaturbereich
$\chi$	Fitparameter (siehe Funktion von ABRAGAM, Gleichung 5.3)
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_0$	Kreisfrequenz im statischen Magnetfeld der Flussdichte $B_0$
$\omega_1$	Kreisfrequenz im rotierenden Magnetfeld der Flussdichte $B_1$
$\omega_{\text{R}}$	Resonanz-(Kreis-)Frequenz

$\omega_M$	mittlere Kreisfrequenz des logarithmischen Frequenzbereiches
$\omega_Q$	Quadrupolfrequenz
$a, b, c$	Achsenabschnitte - Gitterparameter
$a_G$	Abstand paralleler Gitternetzebenen
$a_s$	Abstand zwischen zwei Positionen
$A$	Fläche
$B$	Linienbreite der thermische aktivierte Ionen (siehe Modell von HENDRICKSON und BRAY, Gleichung 5.2)
$B_0$	Flussdichte des statischen Magnetfeldes
$B_1$	Flussdichte des Locking-Feldes
$c_i$	Konzentration
$C$	Kapazität
$C_q$	Quadrupolkopplungskonstante
CPE	<i>constant phase element</i>
$d$	Dimension
$\langle d \rangle$	mittlere Kristallitgröße
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
$D$	Diffusionskoeffizient
$D^*$	mikroskopischer Diffusionskoeffizient nach EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI
$D^{*,c}$	mikroskopischer Diffusionskoeffizient – Sprünge auch korreliert
$D^{*,uc}$	mikroskopischer Diffusionskoeffizient – Sprünge vollkommen unkorreliert
$D^\sigma$	NERNST-EINSTEIN-Diffusionskoeffizient
$D^T$	Tracerdiffusionskoeffizient
DC	Gleichstrom (engl. <i>direct current</i> )
$e$	Elementarladung
engl.	Englisch
$E$	Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_A'$	scheinbare Aktivierungsenergie
EDXS	energie-dispersive Röntgenspektrometrie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
$f$	technische Frequenz
$f(\theta)$	probenabhängiger Beitrag eines Diffraktogrammes
$f_c$	Faktor zur Beschreibung des Korrelationsgrades der Diffusion
$f_{\max}$	Frequenz am Maximum
$fwhm$	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i> )
$fwhm_R$	Halbwertsbreite im starren Gitter
$fwhm_\infty$	Halbwertsbreite im Bereich des <i>extreme narrowings</i>
$F_2$	Anteil der Echoamplitude, welcher ausschließlich auf diffusiven Prozessen basiert
FE-TEM	Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop

$g$	Gitter
$g(\theta)$	apparativbedingter Beitrag eines Diffraktogrammes
$h$	Höhe
$h(\theta)$	Gesamtdiffraktogramm
$i$	Imaginäre Einheit
$I$	Strom
$I_0$	Stromamplitude
$I_s$	Kernspinquantenzahl
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IS	Impedanzspektroskopie
$j$	makroskopischer Teilchenstrom oder auch Diffusionsstromdichte
$J(\omega, \tau)$	Spektraldichtefunktion
$J^0, J^1, J^2$	Spektraldichteterme
$k$	Kanal
$k_B$	BOLTZMANN-Konstante
$K$	partikelformabhängige Konstante zur Beschreibung von Röntgenreflexen in der SCHERRER-Formel, Gleichung 3.4
$l$	Länge
$L$	Induktivität
$m$	Exponent zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit
$m_1$	magnetische Quantenzahl
$M$	molare Masse
$M_0$	Gleichgewichtsmagnetisierung
$M_L$	makroskopische Magnetisierung
$M(t)$	(zeitabhängiger) Magnetisierungstransient
$M_z$	Magnetisierung in $z$ -Richtung
MAS	<i>magic angle spinning</i>
$n$	ganze Zahl
$n_B$	Ordnung der Beugung
$N$	Ladungsträgerkonzentration
$N_1, N_2$	jeweils Besetzungszahl eines ZEEMAN-Niveaus
ND	nicht-diffusiv
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
$P$	Kernspin oder auch Eigendrehimpuls
$P_{z,R}$	Projektion des Kernspins auf die $z_R$ -Achse
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE Datenbank
PTFE	Polytetrafluorethylen
$q$	Ladung eines Teilchens
$q_{\text{EFG}}$	elektrischer Feldgradient
$Q$	elektrisches (Kern-)Quadrupolmoment
$R$	Widerstand

$\langle R^2 \rangle$	mittlere Verschiebungsquadrat
$R_m$	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
$s_d$	dipolarer Anteil der Echoamplitude $S_2$
$s_q$	quadrupolarer Anteil der Echoamplitude $S_2$
$S_\infty$	Plateau der Restkorrelation
$S_2$	Echoamplitude
SAE	Spin-Alignment-Echo
SGR	Spin-Gitter-Relaxometrie (engl. <i>spin-lattice relaxometry</i> )
SSR	Spin-Spin-Relaxometrie (engl. <i>spin-spin relaxometry</i> )
$t$	Zeit
$t'$	Zeitpunkt an dem das Maximum des quadrupolaren Anteils erscheint
$t''$	Zeitpunkt an dem das Maximum des dipolaren Anteils erscheint
$t_m$	Mischzeit
$t_p$	Evolutions- oder Präparationszeit
$T$	absolute Temperatur
$T_1^{-1}$	Spin-Gitter-Relaxationsrate im statischen Koordinatensystem
$T_{1p}^{-1}$	Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem
$T_{1p, \text{korr}}^{-1}$	untergrundkorrigierte Spin-Gitter-Relaxationsrate im rotierenden Koordinatensystem
$T_2^{-1}$	Spin-Spin-Relaxationsrate
$T_{\text{onset}}$	Onset-Temperatur
$U$	Spannung
$U_0$	Spannungsamplitude
$V$	Volumen
$x$	Interkalationsgrad bzw. Zahl
$x_R, y_R, z_R$	Raumrichtungen
XRD	Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (engl. <i>X-ray diffraction</i> )
$y$	Zahl
$Y$	Admittanz
$Y_0$	Konstante eines <i>constant phase elements</i>
$Z$	Ordnungszahl
$Z$	Impedanz
$Z'$	Realteil der Impedanz
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz
$Z_{FE}$	Formeleinheit

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Küchler, Kernspinresonanz-Untersuchungen zur Diffusion von Li in der schichtstrukturierten und der kubischen Interkalationsverbindung  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ , in: Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Hannover, Hannover, 1992.
- [2] P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris, NMR and  $\beta$ -NMR Studies of Diffusion in Interface-Cominated and Disordered Solids, in: P. Heitjans, J. Kärger (Eds.) Diffusion in Condensed Matter, Springer, Berlin, 2005, pp. 367 - 415.
- [3] Y.S. Hu, L. Kienle, Y.G. Guo, J. Maier, High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile  $\text{TiO}_2$ , *Advanced Materials*, 18 (2006) 1421 - 1426.
- [4] R. Alc ntara, P. Lavela, P.-V. C., J. Tirado, Nanostructured Electrodes for Lithium Ion Batteries, in: V. Kharton (Ed.) Solid State Electrochemistry II, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [5] P.G. Dickens, M.F. Pye, Oxide Insertion Compounds, in: M.S. Whittingham, A.J. Jacobson (Eds.) Intercalation Chemistry, Academic Press, New York, 1982.
- [6] H. Mehrer, Diffusion: Introduction and Case Studies in Metals and Binary Alloys, in: P. Heitjans, J. Kärger (Eds.) Diffusion in Condensed Matter, Springer, Berlin, 2005, pp. 3 - 63.
- [7] G. Gottstein, Diffusion, in: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer, Berlin, 2007, pp. 155 - 196.
- [8] H. Rickert, Electrochemistry of Solids, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [9] M. Wilkening, W. K uchler, P. Heitjans, From Ultraslow to Fast Lithium Diffusion in the 2D Ion Conductor  $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$  Probed Directly by Stimulated-Echo NMR and Nuclear Magnetic Relaxation, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 065901.
- [10] M. Wilkening, P. Heitjans, Li Jump Process in h- $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$  Studied by Two-Time Li-7 Spin-Alignment Echo NMR and Comparison with Results on Two-Dimensional Diffusion from Nuclear Magnetic Relaxation, *Physical Review B*, 77 (2008) 13.
- [11] D. Michel, Grundlagen und Methoden der Kernmagnetischen Resonanz, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [12] C. Kittel, Einführung in die Festk orperphysik, Oldenbourg Verlag, München, 2006.
- [13] G. Schatz, A. Weidinger, M. Deicher, Nukleare Festk orperphysik, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010.
- [14] M.J. Duer, Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications, Blackwell Science, Oxford, 2002.
- [15] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 2002.
- [16] C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [17] D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik; Grundlagen - Geräte - Anwendungen, Springer, Berlin, 1996.
- [18] E. Fukushima, S.B. Roeder, Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach, Addison-Wesley, London, 1981.

- [19] N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption, *Physical Review*, 73 (1948) 679 - 712.
- [20] J.S. Waugh, E.I. Fedin, Determination of Hindered-Rotation Barriers in Solids, *Soviet Physics-Solid State*, 4 (1963) 1633 - 1636.
- [21] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, New York, 1961.
- [22] J.R. Hendrickson, P.J. Bray, A Phenomenological Equation for NMR Motional Narrowing in Solids, *Journal of Magnetic Resonance*, 9 (1973) 341 - 357.
- [23] T. Akai, Temperature Dependence of  $^7\text{Li}$  NMR Linewidth in Glasses: Relation Between Short-Range Ionic Motion Observed by NMR and Long Range Ionic Transport Observed by Electrical Conductivity, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262 (2000) 271 - 275.
- [24] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern - NMR-Spektroskopische Studien an Lithium-Ionenleitern in: Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Hannover, Hannover, 2005.*
- [25] H.W. Spiess, Deuteron Spin Alignment - a Probe for Studying Ultraslow Motions in Solids and Solid Polymers, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 6755 - 6762.
- [26] R. Böhmer, Multiple-Time Correlation Functions in Spin-3/2 Solid-State NMR Spectroscopy, *Journal of Magnetic Resonance*, 147 (2000) 78 - 88.
- [27] X.P. Tang, Y. Wu, Alignment Echo of Spin-3/2  $^9\text{Be}$  Nuclei: Detection of Ultraslow Motion, *Journal of Magnetic Resonance*, 133 (1998) 155 - 165.
- [28] J. Jeener, P. Broekaert, Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses, *Physical Review*, 157 (1967) 232 - 240.
- [29] M. Wilkening, P. Heitjans, Extremely Slow Cation Exchange Processes in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Probed Directly by Two-Time  $^7\text{Li}$  Stimulated-Echo Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *J. Phys., Condens. Matter.*, 18 (2006) 9849.
- [30] F. Qi, G. Diezemann, H. Böhm, J. Lambert, R. Böhmer, Simple Modeling of Dipolar Coupled  $^7\text{Li}$  Spins and Stimulated-Echo Spectroscopy of Single-Crystalline  $\beta$ -Eucryptite, *Journal of Magnetic Resonance*, 169 (2004) 225 - 239.
- [31] F. Qi, C. Rier, R. Böhmer, W. Franke, P. Heitjans, Ion Hopping in Crystalline and Glassy Spodumene  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ : Li-7 Spin-Lattice Relaxation and Li-7 Echo NMR Spectroscopy, *Physical Review B*, 72 (2005) 1 - 11.
- [32] F. Qi, T. Jörg, R. Böhmer, Stimulated-Echo NMR Spectroscopy of  $^9\text{Be}$  and  $^7\text{Li}$  in Solids: Methods and Applications to Ion Conductors, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 22 (2002) 484 - 500.
- [33] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New Jersey, 2005.
- [34] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, New Jersey, 2008.
- [35] A. Bunde, J.W. Kantelhardt, Diffusion and Conduction in Percolation Systems, in: P. Heitjans, J. Kärger (Eds.) *Diffusion in Condensed Matter*, Springer, Berlin, 2005, pp. 895 - 914.

- [36] K. Funke, C. Cramer, D. Wilmer, Concept of Mismatch and Relaxation for Self-Diffusion and Conduction in Ionic Materials with Disordered Structure, in: P. Heitjans, J. Kärger (Eds.) *Diffusion in Condensed Matter*, Springer, Berlin, 2005, pp. 857 - 893.
- [37] A.K. Jonscher, Universal Dielectric Response, *Nature*, 267 (1977) 673 - 679.
- [38] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance, *Corrosion*, 57 (2001) 747 - 748.
- [39] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, 2007.
- [40] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [41] P. Thompson, J.J. Reilly, L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Hemelmann, The Crystal Structure of  $\text{LaNi}_5\text{D}_7$ , *Journal of Physics F: Metal Physics*, 16 (1986) 675 - 685.
- [42] W.H. Hall, X-Ray Line Broadening in Metals, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62 (1949) 741.
- [43] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson, The Diffraction of X-Rays by Distorted-Crystal Aggregates - I, *Proc. Phys. Soc.*, 56 (1944) 174 - 181.
- [44] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram, *Acta Metallurgica*, 1 (1953) 22 - 31.
- [45] H. Mehrer, *Diffusion in Nanocrystalline Materials*, in: H. Mehrer (Ed.) *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, 2007.
- [46] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [47] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, NMR and Impedance Studies of Nanocrystalline and Amorphous Ion Conductors: Lithium Niobate as a Model System, *Faraday Discussions*, 134 (2007) 67 - 82.
- [48] W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zúkalová, R. Winter, M. Wilkening, P. Heitjans, Li Conductivity of Nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared by a Sol-Gel Method and High-Energy Ball Milling, *Defect and Diffusion Forum*, 289 - 292 (2009) 565 - 570.
- [49] D. Bork, P. Heitjans, NMR Relaxation Study of Ion Dynamics in Nanocrystalline and Polycrystalline  $\text{LiNbO}_3$ , *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7303 - 7306.
- [50] M. Wilkening, D. Bork, S. Indris, P. Heitjans, Diffusion in Amorphous  $\text{LiNbO}_3$  Studied by  $^7\text{Li}$  NMR - Comparison with the Nano- and Microcrystalline Material, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 3246 - 3251.
- [51] S. Indris, Perkolations von Grenzflächen in Nanokristallinen Keramischen Kompositen - Li-Ionenleitfähigkeit und  $^7\text{Li}$ -NMR-Relaxation, in: Universität Hannover, Cuvillier, Göttingen, 2001.
- [52] P. Heitjans, E. Tobschall, M. Wilkening, Ion Transport and Diffusion in Nanocrystalline and Glassy Ceramics, *The European Physical Journal Special Topics*, 161 (2008) 97 - 108.

- [53] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, Tuning the Li Diffusivity of Poor Ionic Conductors by Mechanical Treatment: High Li Conductivity of Strongly Defective LiTaO<sub>3</sub> Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 9291 - 9300.
- [54] A. Kuhn, E. Tobschall, P. Heitjans, Li Ion Diffusion in Nanocrystalline and Nanoglassy LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and LiBO<sub>2</sub> - Structure-Dynamics Relations in Two Glass Forming Compounds, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 223 (2009) 1359 - 1377.
- [55] S. Indris, P. Heitjans, Heterogeneous <sup>7</sup>Li NMR Relaxation in Nanocrystalline Li<sub>2</sub>O:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307 - 310 (2002) 555 - 564.
- [56] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P.G. Bruce, Lithium-Ion Intercalation into TiO<sub>2</sub>-B Nanowires, *Advanced Materials*, 17 (2005) 862 - 865.
- [57] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, TiO<sub>2</sub>-B Nanowires, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 2286 - 2288.
- [58] C. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Z. Phys. Chem. B*, 21 (1933) 25 - 41.
- [59] M.H. Hebb, Electrical Conductivity of Silver Sulfide, *The Journal of Chemical Physics*, 20 (1952) 185 - 190.
- [60] H. Rickert, H.-D. Wiemhöfer, Measurements of Chemical Diffusion Coefficients of Mixed Conducting Solids Using Point Electrodes - Investigations on Cu<sub>2</sub>S, *Solid State Ionics*, 11 (1983) 257 - 268.
- [61] Y. Kriger, G. Sikorskaya, V. Fedorov, Solution Mechanism of Ion Mobility in Incommensurate Structures, *Journal of Structural Chemistry*, 34 (1993) 950 - 955.
- [62] M. Wagemaker, D.R. Simon, E.M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, F.M. Mulder, A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, *Advanced Materials*, 18 (2006) 3169 - 3173.
- [63] D. Panduwinata, J.D. Gale, A First Principles Investigation of Lithium Intercalation in TiO<sub>2</sub>-B, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 3931 - 3940.
- [64] A.R. Armstrong, C. Arrouvel, V. Gentili, S.C. Parker, M.S. Islam, P.G. Bruce, Lithium Coordination Sites in Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>(B): A Structural and Computational Study, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 6426 - 6432.
- [65] G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, Nanotubes with the TiO<sub>2</sub>-B Structure, *Chemical Communications*, (2005) 2454 - 2456.
- [66] C. Arrouvel, S.C. Parker, M.S. Islam, Lithium Insertion and Transport in the TiO<sub>2</sub>-B Anode Material: A Computational Study, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4778 - 4783.
- [67] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 2930-2946.
- [68] P.G. Bruce, *Energy Materials, Solid State Sci.*, 7 (2005) 1456 - 1463.
- [69] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices, *Nat. Mater.*, 4 (2005) 366 - 377.

- [70] M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nussli, W. Bensch, P. Heitjans, Microscopic Li Self-Diffusion Parameters in the Lithiated Anode Material  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) Measured by  $^7\text{Li}$  Solid State NMR, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 6199 - 6202.
- [71] M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, Li Diffusion Properties of Mixed Conducting  $\text{TiO}_2$ -B Nanowires, *Physical Review B*, 80 (2009) 064302.
- [72] M. Wilkening, C. Lyness, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, Diffusion in Confined Dimensions:  $\text{Li}^+$  Transport in Mixed Conducting  $\text{TiO}_2$ -B Nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 4741 - 4744.
- [73] M. Wilkening, A. Kuhn, P. Heitjans, Atomic-Scale Measurement of Ultraslow Li Motions in Glassy  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  by Two-Time  $\text{Li-6}$  Spin-Alignment Echo NMR Correlation Spectroscopy, *Physical Review B*, 78 (2008) 9.
- [74] K. Wessels, A. Feldhoff, M. Wark, J. Rathousky, T. Oekermann, Low-Temperature Preparation of Crystalline Nanoporous  $\text{TiO}_2$  Films by Surfactant-Assisted Anodic Electrodeposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) C93 - C96.
- [75] S. Indris, R. Amade, P. Heitjans, M. Finger, A. Haeger, D. Hesse, W. Grunert, A. Borger, K.D. Becker, Preparation by High-Energy Milling, Characterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ , *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23274 - 23278.
- [76] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw, Diffusion of Li-Ions in Rutile. An Ab Initio Study, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 35 - 38.
- [77] M. Vijayakumar, S. Kerisit, C.M. Wang, Z.M. Nie, K.M. Rosso, Z.G. Yang, G. Graff, J. Liu, J.Z. Hu, Effect of Chemical Lithium Insertion into Rutile  $\text{TiO}_2$  Nanorods, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 14567 - 14574.
- [78] M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens,  $\text{TiO}_2$  Rutile--An Alternative Anode Material for Safe Lithium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 6815 - 6821.
- [79] S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, P. Willman, Investigation of Lithium Diffusion in Nano-Sized Rutile  $\text{TiO}_2$  by Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4952 - 4959.
- [80] M.A. Reddy, M.S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U.V. Varadaraju, B. Raveau, Room Temperature Synthesis and Li Insertion into Nanocrystalline Rutile  $\text{TiO}_2$ , *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1299 - 1303.
- [81] C.H. Jiang, I. Honma, T. Kudo, H.S. Zhou, Nanocrystalline Rutile  $\text{TiO}_2$  Electrode for High-Capacity and High-Rate Lithium Storage, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) A127 - A129.
- [82] O.W. Johnson, One-Dimensional Diffusion of Li in Rutile, *Physical Review*, 136 (1964) A284-A290.
- [83] F. Gligor, S.W. de Leeuw, Lithium Diffusion in Rutile Structured Titania, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2741 - 2746.

- [84] H. Lindstrom, A. Dericioglu, M. Kamei, Y. Kagawa, Variation of Mechanical Properties of TiO<sub>2</sub> During Li Insertion, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) E7-E10.
- [85] W.J. Macklin, R.J. Neat, Performance of Titanium Dioxide-Based Cathodes in a Lithium Polymer Electrolyte Cell, *Solid State Ionics*, 53 (1992) 694 - 700.
- [86] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw, Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide, *Phys. Rev. Lett.*, 86 (2001) 1275 - 1278.
- [87] F. Gligor, S.W. de Leeuw, Lithium diffusion in rutile structured titania, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2741-2746.
- [88] M.L. Sushko, K.M. Rosso, J. Liu, Size Effects on Li<sup>+</sup>/Electron Conductivity in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (2010) 1967 - 1972.
- [89] W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E.M. Kelder, F.M. Mulder, Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO<sub>2</sub>, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 2949-2955.
- [90] M.V. Koudriachova, Effect of Particle Size on the Phase Behavior of Li-Intercalated TiO<sub>2</sub>-Rutile, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 6898 - 6901.
- [91] M.N. Tahir, P. Theato, P. Oberle, G. Melnyk, S. Faiss, U. Kolb, A. Janshoff, M. Stepputat, W. Tremel, Facile Synthesis and Characterization of Functionalized, Monocrystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods, *Langmuir*, 22 (2006) 5209-5212.
- [92] M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Wohlfahrt-Mehrens, Nanosized TiO<sub>2</sub> Rutile with High Capacity and Excellent Rate Capability, *Electrochem. Solid State Lett.*, 13 (2010) A91 - A94.
- [93] Y. Li, Y. Fan, Y. Chen, A Novel Method for Preparation of Nanocrystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Powders by Liquid Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 1387 - 1390.
- [94] M.S. Whittingham, M.B. Dines, n-Butyllithium - An Effective, General Cathode Screening Agent, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 1387-1388.
- [95] R. Böhmer, F. Qi, Spin Relaxation and Ultra-Slow Li Motion in an Aluminosilicate Glass Ceramic, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 31 (2007) 28 - 34.
- [96] B.A. Huberman, J.B. Boyce, Breakdown of Absolute Rate Theory and Pre-Factor Anomalies in Superionic Conductors, *Solid State Communications*, 25 (1978) 843-846.
- [97] L. Aldon, M. Van Thournout, P. Strobel, O. Isnard, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, Neutron Diffraction and Mössbauer Studies of Iron Substituted Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> of Ramsdellite-Type as Negative Electrode for Li-Ion Accumulator, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1185 - 1191.
- [98] A. Orera, M.T. Azcondo, F. Garcia-Alvarado, J. Sanz, I. Sobrados, J. Rodriguez-Carvajal, U. Amador, Insight into Ramsdellite Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Its Proton-Exchange Derivative, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 7659 - 7666.
- [99] J.B. Boyce, J.C. Mikkelsen, Anisotropic Conductivity in a Channel-Structured Superionic Conductor-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, *Solid State Communications*, 31 (1979) 741 - 745.

- [100] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke, J.L. Fourquet, Electrochemical Intercalation of Lithium into the Ramsdellite-Type Structure of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , *Solid State Ionics*, 83 (1996) 323 - 332.
- [101] B. Morosin, J.C. Mikkelsen, Crystal-Structure of the  $\text{Li}^+$  Ion Conductor Dilithium Trititanate,  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, 35 (1979) 798 - 800.
- [102] I. Abrahams, P.G. Bruce, W.I.F. David, A.R. West, Refinement of the Lithium Distribution in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Using High-Resolution Powder Neutron Diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 78 (1989) 170 - 177.
- [103] R.K.B. Gover, J.R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J.T.S. Irvine, Investigation of Ramsdellite Titanates as Possible New Negative Electrode Materials for Li Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4348 - 4353.
- [104] W. Cho, T. Kashiwagi, W. Ra, M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Relationship between electrochemical behavior and Li/vacancy arrangement in ramsdellite type  $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1842-1850.
- [105] D. Wiedemann, S. Nakhal, A. Franz, M. Lerch, Lithium Diffusion Pathways in Metastable Ramsdellite-Like  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  from High-Temperature Neutron Diffraction, *Solid State Ionics*, 293 (2016) 37 - 43.
- [106] A. Kuhn, R. Amandi, F. García-Alvarado, Electrochemical Lithium Insertion in  $\text{TiO}_2$  with the Ramsdellite Structure, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 221 - 227.
- [107] J. Akimoto, Y. Gotoh, M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Oosawa, H. Takei, Synthesis and Crystal-Structure of Ramsdellite-Type  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994) 150 - 155.
- [108] M.D. Lewis, N. Kimura, M. Greenblatt, Ionic-Conductivity of  $\text{Li}_2\text{MgSn}_3\text{O}_8$  Ramsdellite, *Journal of Solid State Chemistry*, 58 (1985) 401 - 403.
- [109] M. Arroyo y De Dompablo, J. Garcia, A. Varez, F. Garcia-Alvarado, Electrode Characteristics of  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Ramsdellite Processed by Mechanical Grinding, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 3981 - 3986.
- [110] C. Bohnke, J.-L. Fourquet, N. Randrianantoandro, T. Brousse, O. Crosnier, Electrochemical Insertion of Lithium into the Ramsdellite-Type Oxide  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ : Influence of the  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Particle Size, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6 (2002) 403 - 411.
- [111] S.H. Ma, H. Noguchi, High Temperature Electrochemical Behaviors of Ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and its Fe-Doped Derivatives for Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 1297 - 1301.
- [112] M. Van Thournout, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, C. Tessier, S. Levasseur, Metal-Doped  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  with Ramsdellite Structure as High Voltage Anode for New Generation Li-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 1270-1274.

- [113] B. Ruprecht, Langsamer Li-Transport in Lithiumübergangsmetalloxiden Untersucht mit NMR- und Impedanzspektroskopischen Methoden, in: Naturwissenschaftliche Fakultät, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2012.
- [114] C.A. Sholl, Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion in Liquids and Solids: High- and Low-Frequency Limits, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 14 (1981) 447 - 464.
- [115] P.M. Richards, Effect of Low Dimensionality on Prefactor Anomalies in Superionic Conductors, *Solid State Communications*, 25 (1978) 1019 - 1021.
- [116] P.M. Richards, Magnetic Resonance in Superionic Conductors, in: M.B. Salomon (Ed.) *Physics of Superionic Conductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1979, pp. 141 - 174.
- [117] K. Eichele, *WSolids1*, in, Universität Tübingen, 2011.
- [118] G. Vitins, G. Kizane, A. Lusic, J. Tiliks, Electrical Conductivity Studies in the System  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ , *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6 (2002) 311 - 319.
- [119] L.G.J.d. Haart, Untersuchungen von Elektrokeramischen Materialien, in: R. Hölzle (Ed.) *Elektrokeramische Materialien: Grundlagen und Anwendungen*, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 1995, pp. 1 - 40.
- [120] J.G. Smeggil, Void Channels in the  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{S}$ , and  $\text{Nb}_2\text{Se}$  Structure Types; The Structure of  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 3 (1971) 248 - 251.
- [121] K. Selte, A. Kjekshus, The Crystal Structures of  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  and  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$ , *Acta Crystallographica*, 17 (1964) 1568 - 1572.
- [122] E. Amberger, K. Polborn, P. Grimm, M. Dietrich, B. Obst, Superconductivity in the Nb Cluster Compounds  $\text{Nb}_3(\text{X},\text{Y})_4$  with X, Y = S, Se, Te, *Solid State Communications*, 26 (1978) 943 - 947.
- [123] A.F.J. Ruysink, F. Kadijk, A.J. Wagner, F. Jellinek, Preparation, Structure and Properties of Triniobium Tetrasulphide  $\text{Nb}_3\text{S}_4$ , *Acta Crystallographica*, B 24 (1968) 1614 - 1619.
- [124] I. Nakada, Y. Ishihara, Preparation of a Quasi-One-Dimensional  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  Single-Crystal, *Japanese Journal of Applied Physics*, 23 (1984) 677 - 680.
- [125] Y. Ishihara, I. Nakada, Electrical Transport-Properties of a Quasi-One-Dimensional  $\text{Nb}_3\text{Te}_4$  Single-Crystal, *Solid State Communications*, 45 (1983) 129 - 132.
- [126] Y. Ishihara, I. Nakada, Electrical Conduction and Critical Magnetic Field for Superconductivity of a  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  Single Crystal, *Solid State Communications*, 44 (1982) 1439 - 1442.
- [127] A.V. Mishchenko, V.E. Fedorov, Y.I. Mironov, Reaction of Cluster Niobium Chalcogenides with n-Butyllithium, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR / Division of Chemical Science (Engl. Transl)*, 36 (1987) 1789 - 1790.
- [128] R. Schöllhorn, W. Schramm, Topotactic Electron/Ion Transfer Reactions of Niobium Chalcogenides  $\text{Nb}_3\text{X}_4$  with Tunnel Structure, *Z. Naturforsch.*, 34b (1979) 697 - 699.

- [129] Y. Kriger, A. Mishchenko, A. Semenov, S. Tkachev, V. Fedorov,  $^7\text{Li}$  NMR Study of the Mobility of Lithium Ions in One-Dimensional Channels of  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$ , *Physics of the Solid State*, 42 (2000) 257 - 260.
- [130] I. Nakada, Y. Ishihara, Vapor growth of  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 24 (1985) 31 - 34.
- [131] R.J. Meyer, E.H. Pietsch, A. Kotowski, M. Becke-Goehring, K.-C. Büschbeck, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1970.
- [132] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 1990.
- [133] H. Schäfer, W. Fuhr, Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal: XLIII. Verbindungen des Niobs mit P, As, Sb, S, Se, Te. Synthese und Chemischer Transport, *Journal of the Less Common Metals*, 8 (1965) 375 - 387.
- [134] K. Volgmann, persönlich zur Verfügung gestellt, in, Hannover, 2011.

## Danksagung

Herrn Prof. Heitjans möchte ich für die Vergabe des sehr interessanten Themas danken sowie für die Möglichkeit, dieses in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten. Weiterhin möchte ich mich bei ihm für die sehr freundlichen Diskussionen und Anregungen zu dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Caro möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Prof. Feldhoff und Herrn Prof. Buhl möchte ich jeweils für die kurzfristige Übernahme einer Position als Prüfer in der Promotionskommission danken.

Herrn Prof. Martin Wilkening, damals noch Habilitand in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Heitjans, möchte ich für die vielen Diskussionen und Anregungen sowie die Erklärungen zur Anwendung der experimentellen Techniken danken. Sehr gefreut hat mich, dass er ein zusätzliches Gutachten für meine Dissertation erstellt hat.

Herrn Dr. Benjamin Ruprecht und Herrn Prof. Martin Wilkening möchte ich für die Durchführung der Impedanzmessungen danken.

Herrn Prof. Binnewies und seinen Mitarbeitern möchte ich für die freundliche Kooperation zur Präparation der Niobselenid-Proben sowie zur Elementanalyse von interkalierten Rutil-Proben danken.

Herrn Dr. Simon Lux (ehemals. Arbeitsgruppe Winter, Münster) möchte ich für die elektrochemische Interkalation von Rutil-Proben sowie die sehr freundlichen Erklärungen zu dieser Methode danken.

Herrn Dr. Lars Robben (ehemals. Arbeitsgruppe Buhl, Hannover) möchte ich für die XRD-Messungen an Proben mit der Summenformel  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  und die Interpretation der Diffraktogramme sowie den freundlichen Erklärungen dazu danken.

Frau Dr. Ekatarina Romanova (ehemals Arbeitsgruppe Freude, Leipzig) möchte ich für die Messung der  $^6\text{Li}$ -MAS-Spektren von Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur danken.

Herrn Dr. Benjamin Ruprecht möchte ich für die Größenbestimmung der Partikel einer Pulverprobe aus Lithiumtitanat mit Ramsdellit-Struktur durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie danken.

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe Heitjans möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die netten Gespräche und die vielen Diskussionen danken. Es war eine sehr schöne Zeit.

Benjamin und Anita danke ich für die kritische Durchsicht meines Manuskripts.

# Curriculum Vitae

Wissenschaftliche Beschäftigte in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig	ab Mai 2012
Promotionsvorhaben in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heitjans, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover	ab Juli 2007
Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heitjans	Juli 2007 – Juli 2011
Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heitjans	Mai 2007 – Juni 2007
Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heitjans, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover: „Einfluss der Anionensubstitution auf die Diffusivität von Lithium in der Interkalationsverbindung $\text{Li}_{0,7}\text{TiS}_x\text{Se}_{2-x}$ ( $0 \leq x \leq 2$ )“	Oktober 2006 – Mai 2007
Mündliche Diplomprüfung	Oktober 2006
Chemiestudium an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Diplom-Chemikerin	Oktober 2002 – Juni 2007
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife	Juni 2002
Besuch der Kooperativen Gesamtschule Neustadt am Rübenberge	August 1993 – Juni 2002
Besuch der Grundschule Mandelsloh	August 1989 – Juni 1993
Geburt in Neustadt am Rübenberge	20. November 1982

## Konferenzbeiträge und Publikationen

Paper:

**Solid-State NMR to Study Translational Li Ion Dynamics in Solids with Low-Dimensional Diffusion Pathways**

K. Volgmann, V. Epp, J. Langer, B. Stanje, J. Heine, S. Nakhal, M. Lerch, M. Wilkening, P. Heitjans, Z. Phys. Chem. 231 (2017) 1215 – 1241.

Abstract und Posterbeitrag in Warschau:

**Li Diffusion in Channel Structured  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  as Probed by NMR and Impedance Spectroscopy**

J. Heine, P. Bottke, E. Romanova, M. Wilkening, P. Heitjans, SSI-18 (2011).

Abstract und Posterbeitrag in Hannover:

**Slow  $\text{Li}^+$  Self-Diffusion in Li Intercalated Nanometer-Sized Needlelike Rutile  $\text{TiO}_2$  as Probed by Mixing Time Dependent  $^7\text{Li}$  Stimulated Echo NMR Spectroscopy**

J. Heine, M. Wilkening, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals 12 (2010) 95.

Paper:

**Influence of Anion Substitution on the Lithium Diffusivity in Hexagonal  $\text{Li}_x\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$**

B. Ruprecht, J. Heine, M. Wilkening, S. Indris, J. Wontcheu, W. Bensch, T. Bredow, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals 12 (2010) 106.

Extended Abstract und Posterbeitrag in Athen:

**Li Diffusion in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Probed by  $^7\text{Li}$  Stimulated Echo NMR**

J. Heine, M. Wilkening, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals 11 (2009) 47.

Paper:

**Li Diffusion Properties of Mixed Conducting  $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{-B}$  Nanowires**

M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, Phys. Rev. B 80 (2009) 064302.

Paper:

**Microscopic Li Self-Diffusion Parameters in the Lithiated Anode Material  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) Measured by  $^7\text{Li}$  Solid State NMR**

M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nussler, W. Bensch, P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 619.