

Martin Wilkening

**Zur Ionendynamik in kristallinen und amorphen Festkörpern
— vom Elementarschritt zum makroskopischen Transport**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Leibniz Universität Hannover
zur Verleihung der Lehrbefugnis im Fach Physikalische Chemie
vorgelegte und genehmigte, kumulative Habilitationsschrift

von

Dr. rer. nat. Martin Wilkening
(geboren am 28. April 1977 in Auetal)

Hannover, im Juni 2011 (Abgabe) und 2012 (Antrittsvorlesung)

Kumulative Habilitationsschrift im Fach Physikalische Chemie
angefertigt am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Leibniz Universität Hannover

mit Beiträgen, die in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht wurden:

Journal of Physical Chemistry B and C

Physical Review B

Journal of Materials Chemistry

Physical Chemistry Chemical Physics

Solid State Ionics

Journal of Physics: Condensed Matter

Faraday Discussions

Diffusion Fundamentals

Defect and Diffusion Forum

© mw. 2010 (www.wilkening.pci.uni-hannover.de)

Erklärung an Eides statt

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Hannover, den 06. Juni 2011

Dr. Martin Wilkening

*„Man kann einem
Menschen nichts
lehren, man kann
ihm nur helfen,
es in sich selbst zu
entdecken.“*

Galileo Galilei

Abstract — Scope of the thesis

Diffusion in all its facets belongs to one of the omnipresent phenomena in nature. It is a vital topic in many scientific disciplines, particularly in solid-state physics and chemistry, as well as materials science in general. A thorough understanding requires an interdisciplinary approach bringing together both theoretically and experimentally working scientists. New experimental techniques play a crucial role in providing valuable insights into the diffusion processes of small atoms or ions in solids with their various structural forms spanning the bow from amorphous to highly crystalline materials. In particular, the combination of techniques being capable to probe micro- as well as macroscopic diffusion parameters in quite different ways but in a complementary fashion might be highly useful for this purpose. The precise measurement of jump rates and activation energies on a wide dynamic range, *i. e.*, on different time and length scales, builds the indispensable basis to help identify the rules the jump processes follow, *i. e.*, to judge the main influences (structural disorder, dimensionality) to which ion hopping is subjected to a high degree. This also includes the challenging task to identify the elementary steps of hopping motions and to reveal the crystallographic sites playing the decisive role in ion transport. It might be of large benefit to have a technique handy which is capable to probe through-going (long-range) Li diffusion parameters from an atomic-scale, that is a microscopic point of view.

The present thesis comprises a number of original works using nuclear magnetic resonance (NMR) and impedance spectroscopy to study lithium and fluorine dynamics in ion conducting solids serving as both model substances and application-oriented materials. Particular emphasis is put on stimulated (so-called spin-alignment) echo NMR applied to the two stable Li isotopes, *videlicet* ^6Li and ^7Li , in order to probe ultra-slow Li motions, *i. e.*, motions which are characterized by jump rates from the kHz down to the sub-Hz range. In contrast to well-established techniques, with stimulated echo NMR, jump rates can be extracted from the measured single-spin hopping correlation functions in a rather straightforward way. The results demonstrate that spin-alignment echo NMR is a time-saving alternative to ^6Li 2D exchange NMR spectroscopy (EXSY) which in many cases reaches its limits when structurally disordered ion conductors have to be investigated. Certainly, EXSY gives access to site-specific diffusion properties which are hardly obtainable from stimulated echo decay curves. Moreover, it brings along some unbeatable advantages when paramagnetic Li ion conductors have to be studied.

The thesis is complemented by a number of studies focussing on ion transport properties of non-equilibrium as well as single- and two-phase nanocrystalline materials being increasingly considered to act as promising ion conducting components in clean energy storage systems. Transport properties of such interface-dominated ceramics have been studied in a complementary way by both NMR and impedance spectroscopy. In particular, high-resolution NMR spectroscopy has been used to study microstructural details of highly defective ion conductors with mixed cations in order to investigate solid state diffusivity as well as reactivity.

Keywords: Solid-state physics, materials science, Li diffusion, dimensionality, structural disorder, non-equilibrium compounds, nanostructured ceramics, ultraslow motions, solid state (exchange) NMR, spin-alignment echoes, relaxation, impedance spectroscopy

Kurzfassung — zum Forschungsfeld der Habilitationsschrift

Diffusion in all ihren Erscheinungsformen gehört zu den allgegenwärtigen Phänomenen in der Natur. Das Studium von Diffusionsprozessen nimmt einen hohen Stellenwert in vielen wissenschaftlichen Teildisziplinen ein. Dies betrifft insbesondere die Festkörperphysik und -chemie. Ein umfassendes Verständnis von Diffusionsphänomenen verlangt einen interdisziplinären Ansatz, der sowohl theoretisch und experimentell ausgerichtete Arbeitsgruppen zusammenbringt. Neue experimentelle Methoden spielen dabei eine entscheidende Rolle, um wertvolle Informationen über die Diffusionsprozesse von kleinen Atomen oder Ionen in Festkörpern mit ihren ganz unterschiedlichen strukturellen Formen zu gewinnen. Insbesondere dürfte die Kombination von komplementären Techniken, die mikro- und makroskopische Diffusionsparameter auf ganz unterschiedliche Weisen erfassen, hilfreich bei dieser Zielsetzung sein. Die präzise Erfassung von Sprungraten und Aktivierungsenergien in einem weiten dynamischen Zeitfenster, d. h. auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen, bildet die Grundlage für Untersuchungen zur Bestimmung der Regeln und Beurteilung der Haupteinflüsse (Dimensionalität, strukturelle Unordnung), denen die Hüpfprozesse unterworfen sind. Die Identifikation der Elementarschritte der Bewegungsprozesse stellt dabei eine besondere Herausforderung dar. Dazu gehört auch die Bestimmung der kristallographischen Plätze, die für den Transportprozess die relevante (aktive) Rolle spielen. Von Vorteil ist es, eine Methode zur Hand zu haben, die es ermöglicht, langreichweitige Diffusionsparameter auf atomarer Skala, d. h. aus mikroskopischer Sicht, zu erfassen.

Die vorliegende (kumulative) Habilitationsschrift setzt sich aus einer Reihe von Originalarbeiten zusammen, die kernresonanz- und impedanzspektroskopische Techniken nutzen, um die Li- und F-Dynamik in ionenleitenden Festkörpern zu studieren, die als Modellsubstanzen und Materialien mit Anwendungsbezug dienen. Einen besonderen Schwerpunkt bildet die stimulierte (Spin-Alignment) Echo-NMR-Methode, die auf beide stabilen Li-Isotope (${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$) angewandt wurde, um ultralangsame Li-Bewegungen mit Raten vom kHz- bis in den sub-Hz-Bereich zu studieren. Im Vergleich zu anderen gut etablierten Techniken, können mit Hilfe von stimulierten Echo-NMR-Messungen Li-Sprungraten direkt aus den gemessenen Ein-Spin-Sprungkorrelationsfunktionen erhalten werden. Im Vergleich zu NMR-Austauschmessungen stellt die stimulierte Echo-NMR-Methode eine zeitsparende Alternative dar. Zudem stoßen Austauschmessungen schnell an ihre Grenzen, wenn strukturell ungeordnete Ionenleiter hinsichtlich ihrer Ionendynamik untersucht werden müssen und eine hinreichende spektrale Auflösung nicht mehr verfügbar ist. Klarerweise bieten NMR-Austauschmessungen Zugang zu platzspezifischen Diffusionsparametern. Dieser Vorteil kann insbesondere bei paramagnetischen Materialien ausgenutzt werden.

Die Schrift wird durch weitere materialwissenschaftlich orientierte Arbeiten vervollständigt, die sich auf den Ionentransport in Nichtgleichgewichtsphasen und in nanokristallinen Materialien konzentrieren, die eine zunehmende Bedeutung im Bereich der Forschung an Energiespeichersystemen erfahren. Transportparameter von grenzflächenbestimmten Materialien sind wechselseitig mit der NMR- und Impedanzspektroskopie untersucht worden. Dabei dienen hochauflösende NMR-Messungen dazu, die mikrostrukturelle Details der hoch defektreichen Ionenleiter zu erfassen, sodass neben der Festkörperdiffusion auch ihre -reaktivität (Bildungs- und Zersetzungsmechanismen) studiert werden konnte.

Stichworte: Li-Diffusion, Dimensionalität, strukturelle Unordnung, Nichtgleichgewichtsphasen, nanostrukturierte Keramiken, ultralangsame Bewegungen, Festkörper-(Austausch)-NMR, Spin-Alignment-Echos, Relaxation, Impedanzspektroskopie

Meiner Mutter

Inhalt

Vorwort	XVII
Motivation	1
Motivation und Zielsetzung	1
Gliederung	3
1 Makroskopischer Transport mikroskopisch erfasst	5
1.1 Methoden	5
1.2 NMR-Methoden im Speziellen	9
1.2.1 NMR-Relaxation und Festkörperdiffusion	9
1.2.2 Stimulierte-Echo-NMR und ultralangsame Diffusion	23
1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter	35
1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport	45
Publikationen zu 1.3: P1 bis P4	55
P1 Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_2\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-controlled ^7Li spin-lattice relaxation NMR; A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, Phys. Rev. B. 83 (2011) 094302	55
P2 Fast Li diffusion in crystalline LiBH_4 due to reduced dimensionality: Frequency-dependent NMR spectroscopy; V. Epp, M. Wilkening, Phys. Rev. B 82 (2010) 020301	69
P3a From Ultra-slow to Fast Lithium Diffusion in the 2D Ion Conductor Li_xTiS_2 — Probed Directly by Stimulated-Echo NMR and Nuclear Magnetic Relaxation; M. Wilkening, W. Kuchler, P. Heitjans, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 065901	75
P3b The Li jump process in $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ studied by two-time ^7Li spin-alignment echo NMR and comparison with results on 2D diffusion from ^7Li nuclear magnetic relaxation; M. Wilkening, P. Heitjans, Phys. Rev. B 77 (2008) 024311	81
P3c Ultra-slow Diffusion in Polycrystalline $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ Studied by ^7Li Spin-Alignment-Echo NMR Spectroscopy; M. Wilkening, P. Heitjans, Def. Diff. Forum 237-240 (2005) 1182	97

P4 Comparison of 3D and 2D Li Diffusion in Cubic and Hexagonal Li_xTiS_2 — A Study by Solid State ^7Li NMR Methods; M. Wilkening, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals 6 (2007) 40.1	105
Publikationen zu 1.4: P5 bis P14 (siehe auch P3 und P4 in 1.2)	117
P5 Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ — a comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy; M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1239	117
P6 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 ^7Li solid state NMR; M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nusspl, W. Bensch, P. Heitjans, Phys Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 6199	127
P7 Microscopic Access to Long-range Diffusion Parameters of the Fast Lithium Ion Conductor Li_7BiO_6 by Solid State ^7Li Stimulated Echo NMR; M. Wilkening, C. Mühle, M. Jansen, P. Heitjans, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 8691	133
P8 Li dynamics in amorphous LiNbO_3 as probed by solid state NMR on different length scales; M. Wilkening, M. Masoud, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals 8 (2008) 5.1	139
P9 Extremely slow cation exchange processes in Li_4SiO_4 probed directly by two-time ^7Li stimulated-echo NMR spectroscopy; M. Wilkening, P. Heitjans, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) 9849	149
P10 Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 — On the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy; B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz, M. Wilkening, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 245901	165
P11a Diffusion in Confined Dimensions: Li Transport in Nanocrystalline TiO_2 -B Nanowires; M. Wilkening, C. Lyness, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 4741	177
P11b Li diffusion properties of mixed conducting Li_xTiO_2 -B nanowires; M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, Phys. Rev. B 80 (2009) 064302	183
P12 Diffusion parameters in single-crystalline Li_3N as probed by ^6Li and ^7Li spin-alignment echo NMR spectroscopy in comparison with results from ^8Li beta-radiation detected NMR; M. Wilkening, D. Gebauer, P. Heitjans, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 022201	193

P13	Atomic-scale measurement of ultraslow Li motions in glassy $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ by two-time ^6Li spin-alignment echo NMR; M. Wilkening, A. Kuhn, P. Heitjans, <i>Phys. Rev. B</i> 78 (2008) 054303	201
P14	Time-Resolved and Site-Specific Insights into Migration Pathways of Li^+ in $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ by ^6Li 2D Exchange MAS NMR; M. Wilkening, E. Romanova, S. Nakhal, D. Weber, M. Lerch, P. Heitjans, <i>J. Phys. Chem C</i> 114 (2010) 19083	213
2	Zur Ionyndynamik in nanostrukturierten Festkörpern	221
2.1	Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien	221
2.2	Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport	227
	Publikationen zu 2: P15 bis P24	233
P15	Heterogeneous Diffusion in nanocrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ composites; M. Wilkening, S. Indris, P. Heitjans, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 5 (2003) 2225	233
P16	NMR and Impedance Studies of Nanocrystalline and Amorphous Ion Conductors: Lithium Niobate as a Model System; P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, <i>Faraday Discuss.</i> 134 (2007) 67	243
P17	Diffusion in amorphous LiNbO_3 studied by ^7Li NMR — comparison with the nano- and microcrystalline material; M. Wilkening, D. Bork, S. Indris, P. Heitjans, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 4 (2002) 3246	261
P18	Tuning the Li diffusivity of poor ionic conductors by mechanical treatment: High Li conductivity of strongly defective LiTaO_3 nanoparticles; M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, <i>J. Phys. Chem. C</i> 112 (2008) 9291	269
P19	Li Conductivity of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by a Sol-Gel Method and High-Energy Ball Milling; W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zúkalová, R. Winter, M. Wilkening, P. Heitjans, <i>Def. Diff. Forum</i> 289-292 (2009) 565	281
P20	Mechanically induced decrease of the Li conductivity in an aluminosilicate glass; A. Kuhn, M. Wilkening, P. Heitjans, <i>Solid State Ion.</i> 180 (2009) 302	289
P21a	Anion diffusivity in highly conductive nanocrystalline $\text{BaF}_2:\text{CaF}_2$ composites prepared by high-energy ball milling; B. Ruprecht, M. Wilkening, S. Steuernagel, P. Heitjans, <i>J. Mater. Chem.</i> 18 (2008) 5452	297
P21b	High anion conductivity in a ternary non-equilibrium phase of BaF_2 and CaF_2 with mixed cations; B. Ruprecht, M. Wilkening, A. Feldhoff, S. Steuernagel, P. Heitjans, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 11 (2009) 3071 305	

P22a	Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF ₃ : The impact of grain boundaries and structural disorder — comparisons with results on single crystal and microcrystalline BaLiF ₃ ; A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker, A. Feldhoff, V. Šepelák, P. Heitjans, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 12 (2010) 11521	319
P22b	Ion conduction and dynamics in mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF ₃ ; A. Düvel, M. Wilkening, S. Wegner, A. Feldhoff, V. Šepelák, P. Heitjans, <i>Solid State Ion.</i> 184 (2011) 65	333
P23	Access to metastable complex ion conductors via mechanosynthesis: Preparation, microstructure and conductivity of (Ba,Sr)LiF ₃ with inverse perovskite structure; A. Düvel, S. Wegner, K. Efimov, A. Feldhoff, P. Heitjans, M. Wilkening, <i>J. Mater. Chem.</i> 21 (2011) 6238	341
P24	Mechanically induced phase transformation of γ -Al ₂ O ₃ to α -Al ₂ O ₃ — Access to tailor-made nanocrystalline γ -Al ₂ O ₃ with an unprecedented large amount of penta-coordinated Al sites; A. Düvel, E. Romanova, M. Sharifi, D. Freude, M. Wark, P. Heitjans, M. Wilkening, 2011, eingereicht	357
Zusammenfassung		371
Literatur		375
Weitere Anlagen		391
A1	Ion Dynamics at Interfaces: NMR Studies; P. Heitjans, M. Wilkening, <i>Mat. Res. Bul.</i> 34 (2009) 915	391
A2	Diffusion in Nanocrystalline Ion Conductors Studied by Solid State NMR and Impedance Spectroscopy; P. Heitjans, M. Wilkening, <i>Def. Diff. Forum</i> 283-286 (2009) 705	401
A3	Ion Transport and Diffusion in Nanocrystalline and Glassy Ceramics – Impedance and NMR Spectroscopy Measurements on Li Ion Conductors; P. Heitjans, E. Tobschall, M. Wilkening, <i>Eur. Phys. J. Special Topics</i> 161 (2008) 97	415
Lebenslauf und weitere Angaben		429
Schriftenverzeichnis		431

Vorwort

Die vorliegende Habilitationsschrift entstand in den Jahren von 2005 bis 2010 und baut u. a. auch auf den Ergebnissen auf, die ich während meiner Promotionszeit an der Universität Hannover zusammengetragen habe. Gemeinsames und zentrales Thema der Forschungsarbeiten ist die Beschreibung der atomaren Diffusion bzw. der Transportprozesse von mobilen Ladungsträgern, wie z. B. Lithium oder Fluor, in Festkörpern mit Hilfe von komplementären spektroskopischen Methoden auf einer möglichst großen Längen- bzw. Zeitskala. Die sogenannte Spin-Alignment-Echo-NMR-Methode nimmt dabei einen besonderen Stellenwert ein.

Der Hauptteil der kumulativen Schrift besteht aus 24 ausgewählten Arbeiten, die in den letzten Jahren zum überwiegenden Teil als *regular articles* in verschiedenen Fachzeitschriften der Physik und Physikalischen Chemie publiziert worden sind. Zwei Artikel zur Untersuchung der Ionendiffusion in nanokristallinen und amorphen Ionenleitern, die in den Jahren 2002 und 2003 erschienen sind, kennzeichnen die Anfänge meiner wissenschaftlichen Arbeit und dienen als einführende Beispiele für die weiteren Modellsysteme, die anschließend untersucht wurden. Eine der Arbeiten (P24) ist als fertiges Manuskript beigefügt und noch nicht veröffentlicht. Der sich diesem Vorwort anschließende Textteil fasst die wesentlichen wissenschaftlichen Erkenntnisse zusammen und betrachtet deren Stellenwert im wissenschaftlichen Umfeld der Festkörperdiffusion und der ihr thematisch übergeordneten 'Festkörperionik'.

Ich danke allen Mitautoren im Rahmen der nationalen und internationalen Kooperationen sowie den beteiligten Doktoranden des Arbeitskreises in Hannover, ohne deren hervorragender Einsatz bei der Probenpräparation und -charakterisierung sowie bei den zahlreichen NMR- und impedanzspektroskopischen Messungen die genannten Studien nicht hätten publiziert werden können. Besonders hervorheben möchte ich die in jeder Hinsicht großzügige Unterstützung und Förderung durch Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans, der mir die Möglichkeit der Habilitation in Hannover eröffnet hat.

Teilweise sind die hier vorgelegten Arbeiten seit 2009 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Forschergruppe 1277 „Mobilität von Lithium-Ionen Festkörpern“ (Förderkennzeichen WI-3600 2-1, WI-3600 4-1), des DFG-Schwerpunktprogramms 1415 „Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen“ sowie von der Leibniz Universität Hannover (LUH) (Programm „Wege in die Forschung II“) finanziell unterstützt worden. Ich danke der DFG und der LUH sehr für die umfassende Förderung. Die persönliche Leihgabe von zwei DFG-Großgeräten legt den Grundstein für hoffentlich viele nachfolgende Jahre spannender wissenschaftlicher Grundlagenforschung.

Alexandra, herzlichen Dank für die geduldige und immerwährende Unterstützung dieser Arbeit. *Danke für alles.*

Martin Wilkening
Hannover, im Juni 2011.

Einleitung

Motivation und Zielsetzung

Eine der lange bekannten und gegenwärtig wieder hochaktuellen Herausforderungen der modernen, interdisziplinär orientierten Materialwissenschaft ist es, zielgerichtet neue Festkörper-Ionenleiter zu synthetisieren bzw. bekannte Materialien so in ihrer Mikrostruktur zu verändern, dass hohe Ionenleitfähigkeiten erreicht werden. Dieses ehrgeizige Ziel, welches in begrenztem Maße nur bei einigen wenigen (Modell-)Systemen erreichbar scheint, setzt in erheblichem Maße die Fortsetzung der Grundlagenforschung im Bereich der Festkörperdiffusion voraus, die ein allgegenwärtiges Phänomen in der Natur ist. Unverzichtbar sind dafür mikroskopische Methoden, die einzelne Ionenbewegungen bzw. den über größere Längenskalen stattfindenden Ladungsträgertransport auf atomarer Ebene erfassen können. Die Elementarschritte atomarer Bewegungen in Festkörpern zu studieren, die sich z. B. in ihrer Mikrostruktur oder der Dimensionalität des Transportprozesses unterscheiden, ist unabdingbare Voraussetzung für die erfolgreiche Abschätzung von Diffusionsparametern in noch weniger intensiv studierten Materialklassen. Nur im komplementären Zusammenspiel mit etablierten Methoden, das Unterschiede und Gemeinsamkeiten herausstellt, kann diese Aufgabe bewältigt werden.

Obwohl insbesondere schnelle Ionenleiter, die durch Raumtemperatur-Leitfähigkeiten größer als $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ gekennzeichnet sind, im Bereich der Energieforschung als Komponenten in Speichersystemen, wie z. B. Brennstoffzellen oder Batterien, eine enorm große Bedeutung erfahren, müssen gerade auch langsame Diffusionsprozesse, die in ganz anderen Anwendungsfeldern eine nicht minder wichtige Rolle spielen, berücksichtigt werden. Neben dem Einsatz von sich ergänzenden Techniken, ist es für das erfolgreiche Design von neuen Ionenleitern mindestens genauso wichtig, Diffusionsprozesse in einem weiten Temperaturbereich und somit auf einer großen dynamischen Zeitskala zu erfassen. Es gehört eher zu den Ausnahmen, dass in komplexen Festkörpern einzelne Diffusionsprozesse den Ladungsträgertransport in einem großen dynamischen Zeitfenster dominieren. Im Falle von einfacheren Modellsubstanzen bietet sich jedoch die Chance, die markanten Charakteristika der Bewegungsprozesse herauszuarbeiten, die auch in strukturell komplexeren Systemen die Ladungsträgerdynamik beeinflussen sollten. Ein grundlegendes physikalisch-chemisches Verständnis der dynamischen Prozesse in Festkörpern sollte im Idealfall genau *die* Hilfen und Impulse liefern, um Materialien mit neuen oder verbesserten Eigenschaften zu entwickeln.

Der Ionen-transport in Festkörpern hängt von einer Vielzahl von Einflüssen (elektronischer und/oder struktureller Natur) ab. Diffusionsparameter, d. h. Sprungraten und

Motivation und Zielsetzung

Aktivierungsenergien oder -volumina, lassen sich z. B. durch geschicktes Dotieren oder durch den Eintrag von struktureller Unordnung beeinflussen. Einen ebensolchen Effekt können Raumladungszonen an Grenzflächen ausmachen, die z. B. zwischen verschiedenen Ionenleitern oder einem Ionenleiter und einem elektrischen Isolator auftreten. Raumladungszoneneffekte kommen insbesondere dann zum Tragen, wenn die Diffusivität von Ionen in Materialien mit einem hohen Grenzflächenvolumen studiert wird. Die Kristallite von nanostrukturierten Materialien zeigen einen mittleren Durchmesser von nur wenigen Nanometern. Neben der Kristallstruktur ist es wahrscheinlich, dass auch die der lokalen Struktur übergeordnete Dimensionalität eines Bewegungsprozesses Auswirkungen auf die Diffusionsparameter hat. Im Extremfall von eindimensionaler Diffusion ist eine hoch korrelierte Bewegung der diffundierenden Teilchen zu erwarten.

Die im Rahmen dieser Arbeit zusammengestellten Untersuchungen an Lithium- und Fluorionenleitern sind mit einer Reihe dieser Phänomene in Berührung gekommen. Die Langzeitziele, die auch in den nächsten Jahren wissenschaftlicher Forschung fortgesetzt werden sollen und die über diese Arbeit hinausgehen, können in den folgenden Fragen grob skizziert werden:

- i)* Wie präzise oder detailgenau lassen sich in möglichst direkter Weise Diffusionsparameter mit z. B. Kernresonanzmethoden messen? Wie korrelieren die Ergebnisse aus Kernresonanzmessungen mit denen, die mit anderen Techniken erhalten wurden?
- ii)* Welche Auswirkungen haben strukturelle Dimensionalitätseffekte und räumliche Einschränkungen durch Nanostrukturierung auf den Ionentransport?
- iii)* In welcher Weise ändern sich die Diffusionsparameter und auch die zugrundeliegenden Bewegungskorrelationsfunktionen bei struktureller Unordnung im direkten Vergleich zu den chemisch identischen aber strukturell geordneten Analoga?

Im methodischen Mittelpunkt dieser Arbeiten stehen zweifelsfrei Kernresonanzmethoden (nuclear magnetic resonance, NMR). Die NMR-Spektroskopie bietet eine Reihe von etablierten und weniger bekannten Verfahren, mit denen Sprungprozesse von Li-Ionen über ein mehrere Dekaden übergreifendes Zeitfenster erfasst werden können. Insbesondere stimulierte Echo-Verfahren, die auf Spin-3/2 und Spin-1 Kerne (${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$) angewandt wurden, haben in den letzten Jahren dazu beigetragen dieses Methodenrepertoire zu erweitern und die erfassbare Zeitskala weiter auszudehnen, sodass auch extrem langsame Ionenbewegungen detektierbar werden. Interessanterweise bieten SAE-NMR-Messungen die Möglichkeit langreichweitige Li-Diffusionsprozesse aus atomarer Sichtweise zu untersuchen.

Gliederung der Arbeit

Im Anschluss an eine kurze Übersicht über gängige Festkörperdiffusionsmethoden, deren theoretische Grundlagen in einer Vielzahl von Büchern und Monographien dargestellt sind, soll anhand von mehreren Beispielen gezeigt werden, mit welcher Güte Spin-Alignment-Echo(SAE)-NMR-Messungen dazu geeignet sind, direkte Informationen über Bewegungsprozesse in strukturell ganz unterschiedlichen Festkörpern zu liefern. Der Vergleich mit Resultaten aus anderen Messungen ist zentraler Bestandteil dieser Arbeiten gewesen. Im ersten Teil der Arbeit sind insbesondere Messungen an Ionenleitern eingebettet, die niederdimensionale Diffusion zeigen. Dazu gehören u. a. Untersuchungen an hexagonalem Li_xTiS_2 und LiBH_4 . Zu den weiteren Modellsubstanzen, deren Li-Diffusionsparameter mit der SAE-NMR-Technik untersucht wurden, zählen u. a. die kristallinen Verbindungen Li_3N , Li_2C_2 , Li_7BiO_6 , Li_4SiO_4 und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Vergleichende Li-NMR-Messungen an glasigem und kristallinem β -Spodumen $\text{Li}_2\text{AlSi}_2\text{O}_6$ sowie an nanostrukturierten gemischtleitenden Li_xTiO_2 -B-Nanoröhren ergänzen die Arbeiten. Das Kapitel schließt mit einer Publikation über die Li-Sprungprozesse in dem Kathodenmaterial Li_3VF_6 , die mit Hilfe von zweidimensionaler ^6Li -NMR-Austauschspektroskopie platzselektiv bestimmt wurden. Diese Arbeit ist gleichzeitig ein Ausblick auf weitere Untersuchungen an (funktionellen) Materialien mit ähnlichen paramagnetischen Eigenschaften. In der Gesamtschau der untersuchten Materialien spannt sich der Bogen von Modellsubstanzen bis hin zu Verbindungen, die einen nicht vernachlässigbaren anwendungsorientierten Charakter haben.

Der zweite Teil der Arbeit deckt weniger das methodische als vielmehr das materialwissenschaftliche Interesse ab. Im Vordergrund steht die Li- sowie die F-Diffusion in nanokristallinen, zum Teil metastabilen, Ionenleitern, die durch Hochenergiekugelmahlen hergestellt wurden. Zu den untersuchten Modellsubstanzen, die durch ihr großes Volumen an Grenzflächenregionen bestimmt werden, gehören neben den komplexen Oxiden LiTaO_3 und LiNbO_3 insbesondere der mechanochemisch hergestellte inverse Perowskit BaLiF_3 und die gemischten Fluoride $(\text{Ba,Ca})\text{F}_2$ und $(\text{Ba,Sr})\text{LiF}_3$.

Die wesentlichen wissenschaftlichen Ergebnisse werden zu Beginn der jeweiligen Arbeiten kurz zusammengefasst und in das wissenschaftliche Umfeld eingeordnet. Angaben zu den experimentellen Details und Messbedingungen finden sich überwiegend in den publizierten Beiträgen.

(Achsenbeschriftungen der noch nicht publizierten Graphen sowie stichwortartige Erläuterungen in den Abbildungen sind in englischer Sprache. Da in den Abbildungen als Dezimaltrennzeichen der Punkt verwendet wird, wurde der Einheitlichkeit halber auch im Text auf diese Schreibweise zurückgegriffen. Gemäß §2 Abs. 3 (Satz 3) der Habilitationsordnung der Leibniz Universität Hannover in ihrer Fassung von 1996 ist abgesehen von den wissenschaftlichen Veröffentlichungen in internationalen Fachzeitschriften, die zwar den Großteil dieser Arbeit ausmachen, die Synopsis dieser Schrift in deutscher Sprache abgefasst.)

1 Makroskopischer Transport mikroskopisch erfasst

1.1 Methoden zur Bestimmung von Diffusions- und Transportparametern in Festkörpern

Für eine umfassende Charakterisierung von atomaren Transportprozessen [1–8] sollten im Idealfall die Ergebnisse von möglichst vielen unterschiedlichen und sich ergänzenden Messmethoden miteinander verglichen werden. In vielen Fällen ist eine solche Kombination aufgrund der Unterschiedlichkeit der Techniken und der breiten Spannbreite von Materialeigenschaften jedoch nicht möglich. Insbesondere im Falle von Li-Ionenleitern sind eine Reihe der etablierten nuklearen und nicht-nuklearen Methoden, die sich auch grob in makroskopische und mikroskopische Techniken einteilen lassen, nicht anwendbar.

Mit *makroskopischen Methoden* werden Informationen über die langreichweitige Teilchendiffusion erhalten. Mit *mikroskopischen Techniken* hingegen sind kurzreichweitige Diffusionsparameter experimentell zugänglich, die lokale Barrieren messen, denen das Teilchen in seiner näheren Umgebung ausgesetzt ist. Tabelle 1.1.1 zeigt die Unterteilung von gängigen Methoden, die zur Kationen- bzw. Anionenselbstdiffusion in Festkörpern

Tab. 1.1.1: Etablierte nukleare und nicht-nukleare (Gleichgewichts-)Methoden zur Bestimmung von Selbstdiffusionsparametern in Festkörpern. Tabelle nach Ref. [9].

	makroskopisch	mikroskopisch
nuklear:	Tracerdiffusion Feldgradienten NMR	NMR Relaxation (z. B. $T_{1(\rho)}$, T_2) β -NMR quasielastische Neutronenstreuung Mössbauer-Spektroskopie
nicht-nuklear:	DC-Leitfähigkeit mechanische Relaxation	AC-Leitfähigkeit

eingesetzt werden können. Nukleare Methoden nutzen z. B. radioaktive oder auch stabile Sondenkerne zur Untersuchung der Diffusionsprozesse. Zu den *makroskopischen* Techniken gehören u. a. Tracer-Methoden mit Radioisotopen [4, 10], bei denen, ausgehend von

1.1 Methoden

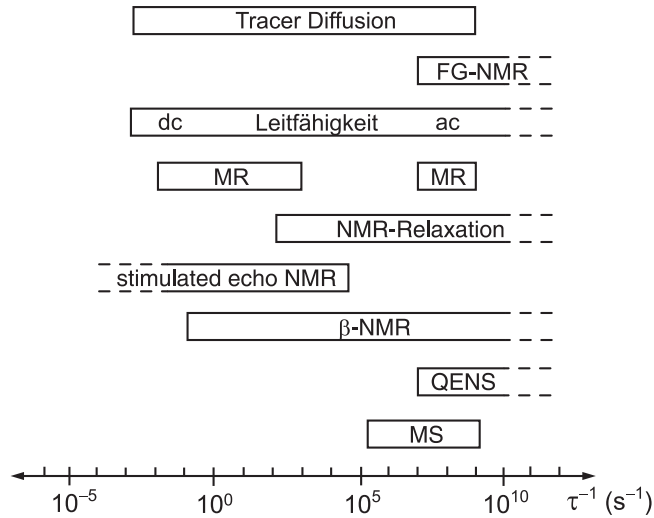


Abb. 1.1.1: Ausgewählte mikroskopische und makroskopische Methoden mit ihren typischen dynamischen Bereichen zur Erfassung von Sprungprozessen in Festkörpern. Das obere und untere Limit der NMR an stabilen Sondenkernen wird durch Relaxationsmessungen (im Laborkoordinatensystem) und durch stimulierte Echo Spektroskopie festgelegt und kann einen Zeitbereich von mehr als zehn Dekaden abdecken. (FG: Feldgradienten-NMR, MR: mechanische Relaxation, QENS: quasielastische Neutronenstreuung, MS: Mössbauer-Spektroskopie.)

einer δ -Verteilung zu Beginn der Messung, Konzentrationsprofile zur Auswertung dienen. Makroskopische Diffusionsparameter können auch mit NMR-Messungen in statischen und gepulsten magnetischen Feldgradienten [11, 12] (static field gradient NMR (SFG-NMR), pulsed field gradient NMR (PFG-NMR)), DC-Leitfähigkeitsmessungen [13, 14] sowie mit Hilfe der mechanischen Relaxationsspektroskopie [15] gemessen werden. Letztere ist besonders gut für die Charakterisierung mehrerer gleichzeitig ablaufender dynamischer Prozesse geeignet, wie z. B. des Transports unterschiedlicher Ionensorten in Mischkationensystemen [16].

Zu den *mikroskopischen* Techniken zählen die verschiedenen temperaturabhängigen (gepulsten) NMR-Relaxationsverfahren [3, 17, 18], zu denen neben NMR-Spin-Spin-Relaxationsmessungen (T_2 -Messungen) vor allem NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Laborkoordinatensystem (T_1 -Messungen) sowie im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$ -Messungen) gehören (**P1** bis **P6**). NMR-Relaxationsmethoden sind elementselektiv und je nach Messbedingungen sensitiv auf lang- und kurzreichweitige Bewegungsprozesse. Platzselektive Diffusionsparameter können mit mehrdimensionalen Austausch-NMR-Experimenten erfasst werden (siehe **P14**).

Während konventionelle NMR-Methoden die sehr kleine Kernspinpolarisation ausnutzen, um ein messbares Induktionssignal zu erhalten, nutzt die NMR-Technik mit radioaktiven Kernen die vom äußeren Magnetfeld unabhängige Polarisation der Spins durch Kernreaktionen. Relaxationsraten werden aus dem zeitlichen Abklingen der anisotropen Winkelverteilung der β -Strahlung in Bezug auf die Strahlachse ermittelt [3, 9]. Bei

1.1 Methoden

der NMR mit γ -instabilen Kernen wird die Ausrichtung der Kerne durch den Drehimpulsübertrag erzeugt und die anisotrope γ -Winkelverteilung gemessen.

Zu den mikroskopischen Techniken gehören außerdem die quasielastische Neutronenstreuung [19, 20], AC-Impedanzmessungen [13, 14] und die Mössbauerspektroskopie [21], die jedoch auf nur wenige Kerne begrenzt ist. Bei der quasielastischen Neutronenstreuung führt der Streuprozess eines Neutrons an einem schnell diffundierenden Teilchen zu einer Verbreiterung der (elastischen) Linie. Der Bewegungsprozess wird im Gegensatz zu NMR-Relaxationsverfahren nicht nur auf der Zeit-, sondern auch auf einer örtlichen Skala charakterisiert, so dass die Sprunggeometrie bestimmt werden kann. Das Raum-Zeit-Verhalten des diffundierenden Teilchens wird in der quasielastischen Neutronenstreuung durch die van-Hove-Selbstkorrelationsfunktion beschrieben, die einen Zusammenhang mit dem Wirkungsquerschnitt für inkohärente Neutronenstreuung herstellt [22]. Ganz analog sind Messungen zur Sprunggeometrie im Idealfall auch mit stimulierten NMR-Echo-Verfahren möglich (siehe **P3**, **P9**). Eines der bekanntesten Beispiele aus der quasielastischen Neutronenstreuung ist die Bestimmung des Elementarschrittes der Diffusion von Wasserstoff in Palladium [23].

Abb. 1.1.1 zeigt die verschiedenen mikroskopischen und makroskopischen Methoden mit ihren unterschiedlichen Zeitbereichen, in denen Diffusionsparameter bestimmt werden können. Die Längenskala auf der Diffusionsprozesse erfasst werden können, variiert im Falle der Impedanzspektroskopie [24, 25] und der NMR-Relaxation mit der Messfrequenz [3], so dass ein relativ großer Zeitbereich abgedeckt werden kann (**P1** bis **P6**). Mit NMR-Relaxationsmessungen im Laborkoordinatensystem können Sprungraten im GHz-Bereich detektiert werden, langsame bis ultralangsame Teilchenbewegungen werden dagegen mit mehrdimensionalen NMR-Techniken [26–31] bzw. stimulierten Echomethoden [32–35] zugänglich (**P1** bis **P18**). Beide Methoden bilden die obere und untere Grenze für Diffusionsmessungen mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Es sei erwähnt, dass extrem kleine Diffusionskoeffizienten auch mit Hilfe der Neutronenreflektometrie bestimmt werden können [36, 37]. Aktuelle Messungen zeigen auch die Anwendbarkeit auf Li-Ionenleiter, die durch extrem kleine Ionenleitfähigkeiten ausgezeichnet werden.¹

Impedanzspektroskopische Messungen [13, 14] bieten aus experimenteller Sicht einen relativ einfachen Zugang zu Transportparametern geladener Teilchen (**P1**, **P16**, **P18** bis **P23**). Im Gegensatz zu NMR-Messungen setzen diese allerdings eine manchmal erhebliche Nachpräparationen der zu vermessenden Proben voraus (Sintern, Aufbringung von Metallelektroden, etc.), die auch einen beträchtlichen Einfluss auf das endgültige Messergebnis haben können [13, 14]. Mit Hilfe von NMR-Messungen kann das Probenmaterial hingegen kontaktlos und zerstörungsfrei vermessen werden. Dennoch ist der Vergleich von Daten aus DC- bzw. AC-Impedanzmessungen mit denen aus NMR-Messungen, wie auch in den nachfolgenden eigenen Veröffentlichungen gezeigt, äußerst hilfreich bei der Interpretation der Messergebnisse. Die DC-Leitfähigkeit σ_{dc} aus dem Grenzbereich klei-

¹Noch nicht veröffentlichte Ergebnisse im Rahmen des Teilprojektes 8 der DFG-Forschergruppe 1277 (B. Ruprecht, Dissertation in Vorbereitung; als Modellsubstanzen dienen Lithium(ortho)niobate und entsprechende -(ortho)tantalate.)

1.1 Methoden

ner Frequenzen ist über die Nernst-Einstein Beziehung, siehe z. B. [3, 4, 38], mit dem Diffusionskoeffizienten D^σ verknüpft:

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{\text{dc}} \cdot k_B T}{N \cdot q^2}, \quad (1.1.1)$$

dabei sind N und q die Ladungsträgerdichte und die Ladung der Teilchen. Im Allgemeinen wird sich σ_{dc} aus den Beiträgen aller vorhandenen Ladungsträgern, wie z. B. Kationen, Anionen, Elektronen und/oder Löcher, zusammensetzen. Durch den Einsatz von geeigneten blockierenden Elektroden lassen sich einzelne Beiträge voneinander separieren. D^σ und der Tracerdiffusionskoeffizient D^T sind über das Haven-Verhältnis H_R miteinander verknüpft [3]:

$$D^T = H_R \cdot D^\sigma \quad (1.1.2)$$

Das Verhältnis H_R gibt u. a. Auskunft darüber, ob D^σ den Ladungstransport eines Ladungsträgers widerspiegelt oder eine Superposition aus verschiedenen Beiträgen ist. Im Spezialfall von zufälligen Sprüngen einer einzelnen Sorte Ladungsträgern ergibt sich mit $H_R = f = 1$ einfach $D^T = D^\sigma = D$. Der Korrelationsfaktor f verknüpft den Tracerdiffusionskoeffizienten mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten (der unkorrelierten Bewegung) D . $H_R < 1$ wird beobachtet, wenn Korrelationseffekte die Diffusion beeinflussen oder elektronische Leitfähigkeitsbeiträge berücksichtigt werden müssen [4]. Haven-Verhältnisse $H_R > 1$ werden z. B. erhalten, wenn Leerstellenpaare, die durch Leitfähigkeitsmessungen nicht erfasst werden, am Diffusionsprozess teilhaben. $f < 1$ zeigt ebenfalls korrelierte Bewegungen an. Da D über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung

$$D = a^2 / (2d\tau) \quad (1.1.3)$$

gegeben ist, wobei a die Sprungdistanz und d die Dimensionalität des Bewegungsprozesses angeben, kann grob eine einfache Beziehung zwischen der Sprungrate τ^{-1} und σ_{dc} aufgestellt werden:

$$\tau^{-1} = H_R f \frac{2dk_B T}{Nq^2 a^2} \cdot \sigma_{\text{dc}}. \quad (1.1.4)$$

Die Sprungraten τ^{-1} können aus temperaturabhängigen NMR-Messungen erhalten werden. Korrelations- und Zerfallsraten sollten sich von der Teilchensprungrate nicht mehr als um den Faktor zwei bis drei unterscheiden. In Abb. 1.1.2 sind die einzelnen NMR-Varianten zur Bestimmung von Korrelationsraten mit ihren dynamischen Zeitbereichen dargestellt.

Einen einfachen Zugang zu Aktivierungsenergien und Li-Sprungraten bieten NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen [3, 39], wenn sie bei konstanter Larmor- ($\omega_0/2\pi$) bzw. Lockingfrequenz $\omega_1/2\pi$ in einem hinreichend weiten Temperaturbereich durchgeführt werden (siehe **P1** bis **P6**). Gelingt es bei ausreichender Temperaturstabilität der Probe diffusionsinduzierte NMR-Ratenpeaks $T_1^{-1}(1/T)$ aufzuzeichnen, können Li-Korrelationsraten relativ direkt mit Hilfe der sogenannten Maximumsbedingung $\omega_{0(1)} \approx \tau^{-1}$ bestimmt werden (siehe z. B. **P1**, **P3** und **P6**). In manchen Fällen ist es lohnend, die ermittelten Korrelationsraten auch mit weiteren elektrischen Relaxationsraten aus der Impedanzspektroskopie zu vergleichen, siehe z. B. [40–42]. Mehrdimensionale Austauschmessungen am ^6Li -Kern (siehe **P14**) sind nur dann möglich, wenn eine ausreichende spektrale

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

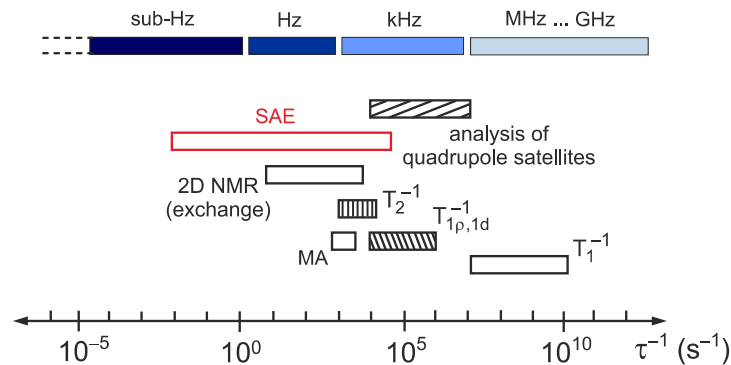


Abb. 1.1.2: Ausgewählte NMR-Methoden mit ihren jeweiligen Zeitfenstern zum Studium von Festkörperdiffusionsprozessen. NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (T_1 -Messungen) und stimulierte Echomessungen bilden das obere und untere Limit zur Detektion von schnellen und ultralangsamem Transportprozessen. (SAE: Spin-Alignment-Echo-NMR an geeigneten Quadrupolkernen inkl. ihrer Varianten, T_2 : NMR-Spin-Spin-Relaxationsmessungen, $T_{1\rho}$: Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem, T_{1d} : Messung der dipolaren Relaxationszeit, T_1 : Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen im Laborkoordinatensystem, MA: motional averaging, temperaturabhängige Aufzeichnung der NMR-Gesamtlinienbreite, 2D exchange: zweidimensionale Austausch NMR.)

Auflösung der einzelnen Li-Resonanzen erreicht werden kann [26–29, 43–46]. Für viele paramagnetische Materialien trifft das zu, für Li-haltige diamagnetische Oxide, Sulfide oder Fluoride werden die experimentellen Grenzen jedoch schnell erreicht [47].

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Die Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Strukturaufklärung und zur Bestimmung von dynamischen Parametern inklusive der technischen Details sind in einer Vielzahl von Monographien und Publikationen präsentiert [22, 48–62]. Im Folgenden werden nur einige wesentliche Begrifflichkeiten und Grundlagen skizziert, die in den sich anschließenden Publikationen eine Rolle spielen. Insbesondere soll der Zusammenhang zwischen mikroskopischer Teilchenbewegung und NMR-Relaxation dargestellt werden, bevor auf die Methode der stimulierten Echo-NMR zur direkten Erfassung von langsamen bis ultralangsamem Bewegungsprozessen kurz eingegangen wird.

1.2.1 NMR-Relaxation und Festkörperdiffusion

Die Kernresonanzspektroskopie nutzt die Wechselwirkung von Atomkernen mit externen und internen Magnetfeldern sowie mit internen elektrischen Feldgradienten aus, um Informationen über Struktur und Dynamik verschiedenster Materialien zu erhalten [3, 18, 63–65]. Atomkerne mit einem von null verschiedenen Kernspinvektor \mathbf{I} besitzen ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I}$. Dabei ist γ das magnetogyrische Verhältnis des jeweiligen Atom-

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

kerns. Als quantenmechanische Größe nimmt I und somit auch μ nur diskrete Werte an, die über die Kernspinquantenzahl I festgelegt sind. Scharf messbar ist das Betragsquadrat und eine Komponente des Kernspinvektors. In einem äußeren stationären, homogenen Magnetfeld $\mathbf{B}_0 \neq 0$, das o.B.d.A. die z -Richtung des Koordinatensystems festlegt, wird die energetische Entartung der Kernspinzustände aufgehoben. Für den Betrag $|I|$ und für I_z gilt mit der magnetischen Quantenzahl $m_I = I, I - 1, \dots - I$:

$$|I| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad \text{mit} \quad I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (1.2.1)$$

$$I_z = m_I\hbar \quad \text{bzw.} \quad \mu_z = \gamma\hbar m_I \quad (1.2.2)$$

Die Energiebeträge E_m der somit $2I + 1$ möglichen Zustände des Kernspinvektors im statischen Feld \mathbf{B}_0 sind dann gegeben zu:

$$E_m = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar m_I B_0 \quad (1.2.3)$$

Elektromagnetische Übergänge zwischen den (äquidistanten) Energieniveaus sind bei einem Photonenspin von $S = 1$ und bei Berücksichtigung des Drehimpulserhaltungssatzes möglich, wenn die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ gilt. Mit der für das B_0 -Feld und für ein gegebenes magnetogyrisches Verhältnis γ charakteristischen Winkelgeschwindigkeit $\omega_0 = \gamma B_0$ ergibt sich die NMR-Resonanzbedingung:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 = h\nu \quad (1.2.4)$$

Die Resonanzbedingung $\Delta E = \hbar\omega_0$ kann entweder durch das externe zeitabhängige Magnetfeld B_r^1 mit dem zugehörigen Störoperator \hat{H}_1^r oder durch interne elektromagnetische Feldfluktuationen im Festkörper erfüllt werden, denen das Kernspinensemble ausgesetzt ist. Letztere induzieren die Rückkehr des Kernspinsystems nach externer Anregung zurück in den thermischen Gleichgewichtszustand. Interne Wechselfelder sind Spingitter-Interaktionen, d. h. z. B. Wechselwirkungen zwischen Kernspins und *i*) Leitungselektronen in Metallen (Korringa-Relaxation), *ii*) Elektronenhüllen benachbarter Atome (chemical shift), *iii*) Phononen oder/und *iii*) lokalisierten Fluktuationsquellen (paramagnetische Verunreinigungen oder lokalisierte Bewegungsprozesse). Zur diffusionsinduzierten Relaxation tragen aber vor allem *iv*) homonukleare und/oder heteronukleare dipolare Wechselwirkungen zwischen den Kernspins bzw. *v*) Wechselwirkungen zwischen Kernen mit Quadrupolmomenten und elektrischen Feldgradienten bei. Bei Wechselwirkungen der Kerne mit Kerndipol- und/oder Kernquadrupolmomenten sind die Anteile der fluktuierenden Kristallfelder bei der Larmorfrequenz besonders hoch, wenn die Sprungrate von Atomen oder Ionen in den Bereich der Larmorfrequenz kommt. In diesem Fall werden besonders effektiv Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert und die entsprechende Relaxationsrate $1/T_1$ wird maximal. $1/T_1$ ist der spektralen Dichte der Feldfluktuationen $J(\omega)$ proportional [63, 66], wobei $J(\omega)$ ganz allgemein die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion $G(t)$ der elektromagnetischen Felder am Kernort bzw. des Übergangsmatrixelementes zwischen den Spinzuständen $|j\rangle$ und $|k\rangle$ ist [51]:

$$G_{jk}(t) = \overline{\langle j|\hat{H}_1(t)|k\rangle\langle k|\hat{H}_1(t+t')|j\rangle} \quad (1.2.5)$$

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

\hat{H}_1 ist der für die jeweilige Wechselwirkung einzusetzende *interne* Störoperator. Der Spin-Gitter-Hamiltonoperator \hat{H}_1 kann für den Fall $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_Z = -\hbar\omega_0\hat{I}_z$, dabei über die Spinoperatoren $\hat{A}_{jk}^{(q)}(I)$ und die Gitterfunktionen $F_{jk}^{(q)}(t)$ ausgedrückt werden [63].

$$\hat{H}_1(t) = \hbar \sum_{q=-2}^{q=2} \hat{A}_{jk}^{(q)}(I) F_{jk}^{(-q)}(t) \quad (1.2.6)$$

Die Gitterfunktionen $F_{jk}^{(q)}(t)$ werden dabei über orthonormierte Kugelflächenfunktionen $Y_{2q}(\Omega_{jk})$ ausgedrückt, die den Abstand r_{jk} der Spins j und k und den von r_{jk} und \mathbf{B}_0 eingeschlossenen Winkel Ω_{jk} berücksichtigen. Der Term $\hat{A}^{(q=0)}$ führt zu keiner Änderung des Besetzungszahlenverhältnis ($\Delta m = 0$) im Spinsystem und somit auch nicht zu einer Änderung der z -Komponente M_z der Magnetisierung $\mathbf{M} = \sum_i \mu_i$. Er trägt zwar nicht zur Spin-Gitter-Relaxation bei, liefert aber bei tiefen Temperaturen im *rigid lattice* Bereich (s. Abschnitt 1.2.1 und Abb. 1.2.4) den größten Beitrag zur Spin-Spin-Relaxationsrate und somit zur Verbreiterung der Zentrallinie aufgrund unterschiedlicher lokaler Felder ($\hat{I}_{zj}\hat{I}_{zk}$) und energieerhaltender Umklappprozesse ($\hat{I}_j^+\hat{I}_k^-$, Flip-Flop Prozesse). Die Linienbreite ist umso größer, je weniger Fluktuationen auftreten und je größer die statischen Wechselwirkungen sind. In Abwesenheit von Fluktuationen aufgrund von Bewegungsprozessen bestimmt $A^{(0)}$ die Linienbreite des NMR-Signals. Die Terme $\hat{A}^{(\pm 1)}$ und $\hat{A}^{(\pm 2)}$ beeinflussen hingegen die z -Komponente von M , wenn das Frequenzspektrum Anteile bei ω_0 und $2\omega_0$ enthält. Der erste Term entspricht Übergängen mit einfachem Spinflip ($\Delta m = \pm 1$), der zweite Term beschreibt Übergänge mit zweifachem Spinflip ($\Delta m = \pm 2$), d. h. ein Spinpaar ändert seinen Energiezustand in die gleiche Richtung und M_z ändert sich um den Betrag $2\gamma\hbar$. Bei höheren Temperaturen im Bereich des *extreme narrowing* liefern die Terme auch Beiträge zur NMR-Spin-Spin-Relaxation (s. Abb. 1.2.4 und S. 15).

Für die Autokorrelationsfunktion wird mit den Ausdrücken für $\hat{A}_{jk}^{(q)}(I)$ und $F_{jk}^{(q)}(t)$ erhalten:

$$G_{jk}^{(q)}(t) = \overline{\delta_{qq'} F_{jk}^{(q)}(t) F_{jk}^{(-q)}(t+t')} \quad (1.2.7)$$

Die entsprechende Spektraldichtefunktion ergibt sich dann nach Fouriertransformation zu

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(q)}(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (1.2.8)$$

so dass sich die Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_2$ für den homonuklearen Fall schreiben lassen als [63, 67]

$$1/T_1 = \frac{3}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1) \{J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)\} \quad (1.2.9)$$

und für den Bereich des *motional narrowing* (s. S. 15) [67]

$$1/T_2 = \frac{3}{8}\gamma^4\hbar^2 I(I+1) \{J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)\} \quad (1.2.10)$$

Die Berücksichtigung heteronuklearer Wechselwirkungen führt zu einem komplexeren Relaxationsverhalten, das durch ein System von miteinander gekoppelten Differentialgleichungen beschrieben werden kann.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

BPP-Modell: isotrope, dreidimensionale Diffusion

Über die Kenntnis der Gitterkorrelationsfunktionen lässt sich die spektrale Dichte und somit die Relaxationsraten berechnen. Oftmals ist eine analytische Lösung nur in bestimmten Grenzfällen möglich. Das phänomenologische BPP-Modell nach Bloembergen, Purcell und Pound [68] setzt *a priori* eine einfach-exponentiell abklingende Korrelationsfunktion mit der Korrelationszeit τ_c voraus:

$$G_{jk}(t) = G^{(q)}(0) \exp(-|t|/\tau_c) = |F_{jk}^{(q)}(0)|^2 \exp(-|t|/\tau) \quad (1.2.11)$$

Fouriertransformation liefert die zugehörige lorentzförmige Spektraldichtefunktion

$$J_{jk}^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (1.2.12)$$

Eine näherungsweise isotrope Verteilung der Kernspins auf Kugelschalen führt dann mit $J^{(2)}(2\omega_0) = 4J^{(1)}(2\omega_0)$ unmittelbar, für die Relaxationsrate im Laborkoordinatensystem $1/T_1$, auf:

$$1/T_1 = C \cdot \left\{ J^{(1)}(\omega_0) + 4J^{(1)}(2\omega_0) \right\} = C \cdot \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \quad (1.2.13)$$

Die Konstante C ist von der Größenordnung des zweiten Momentes [63, 69] und somit ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkung. Die Korrelationszeit ist direkt mit der mittleren Verweilzeit des diffundierenden Ions oder Atoms verknüpft, siehe z. B. [70]. Die Temperaturabhängigkeit von τ_c kann mit einem Arrhenius-Ansatz erfasst werden:

$$1/\tau_c = 1/\tau_{c,0} \exp(-E_A/(k_B T)) \quad (1.2.14)$$

E_A kennzeichnet (im einfachsten, anschaulichsten Falle) die Energiebarriere, die das Teilchen während des Sprungprozesses zwischen verschiedenen Gitterplätzen im Festkörper überwinden muss. Der präexponentielle Faktor $\tau_{c,0}$ ist unmittelbar mit der Verweilzeit eines Teilchens bei unendlich hoher Temperatur T verbunden. Gl. (1.2.9) liefert damit einen einfachen funktionalen Zusammenhang zwischen der Spin-Gitter-Relaxationsrate und der Temperatur sowie der Larmorfrequenz.

Für verschiedene Temperaturen sind in Abb. 1.2.3 die Lorentzkurven der spektralen Dichte gegeben. Das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) d\omega$ stellt die gesamte Wechselwirkungsenergie dar und ist konstant. Mit der Temperatur ändert sich nur die Frequenzverteilung. Bei hohen Temperaturen sind größere Frequenzkomponenten stärker beteiligt als bei niedrigen Temperaturen. Entscheidend für die Relaxationsrate sind die Beiträge von $J(\omega)$ an der Stelle $\omega = \omega_0$.

Wird die Relaxationsrate T_1^{-1} entsprechend einer Arrhenius-Darstellung logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen, dann ergeben sich in Abhängigkeit der Larmorfrequenz als frei wählbaren Parameter die symmetrischen Kurven in Abb. 1.2.3. Als Funktion der Temperatur durchläuft die Relaxationsrate für ω_{01} ein Maximum bei etwa $\omega_{01}\tau_c \approx 1$, d. h. bei dieser Temperatur ist die Korrelationsrate τ_c^{-1} so groß wie die Larmorfrequenz. Lokale Feldfluktuationen, für die gilt $\omega_0\tau_c \approx 1$, induzieren Übergänge der

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

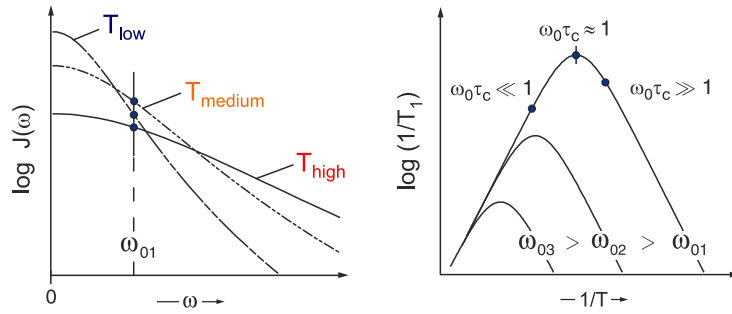


Abb. 1.2.3: Links: Verlauf von $\log J(\omega)$ bei verschiedenen Temperaturen T als Funktion von ω . Für ω_{01} ist $J(\omega_{01})$ maximal für T_{medium} . T_1^{-1} vs. $1/T$ zeigt bei dieser Temperatur das Maximum, für das gilt: $\omega_{01}\tau_c \approx 1$. Rechts: $\log T_1^{-1} \propto J(\omega_L)$ als Funktion der reziproken Temperatur für drei verschiedene Resonanzfrequenzen ($\omega_{03} > \omega_{02} > \omega_{01}$). Dargestellt ist der Fall für isotrope, dreidimensionale Diffusion nach dem BPP-Modell [68]. Bei jeder Resonanzfrequenz wird eine symmetrische Kurve erhalten. Die Ratenmaxima verschieben sich bei geringeren Frequenzen zu tieferen Temperaturen. Im Bereich des *extreme narrowing*, d. h. bei sehr hohen Temperaturen deutlich unterhalb des jeweiligen Maximums, fallen die Kurven zusammen. In diesem Bereich zeigen die Spektraldichtefunktionen noch keine Dispersion.

Kernspins zwischen den Zeeman-Zuständen besonders effektiv, in dem Sinne, dass die Relaxationsrate maximal wird. Aufgrund des zweiten Summanden in Gl. (1.2.9) liegt das Maximum nicht genau bei $\omega_0\tau_c = 1$, sondern bei $\omega_0\tau_c = 0.62$. Ausgehend vom Maximum bei $1/T_m$ im Falle ω_{01} wird die Rate T_1^{-1} mit abnehmender Temperatur kleiner und τ_c wird größer. Für Temperaturen größer als T_m wird τ_c kleiner und die Rate T_1^{-1} nimmt wiederum ab. In beiden Fällen ist die Bedingung für maximale Relaxation $\omega_0\tau_c = 0.62$ nicht mehr erfüllt. Mit abnehmender Larmorfrequenz ω_0 verschiebt sich das Maximum zu tieferen Temperaturen ($\omega_{03} > \omega_{02} > \omega_{01}$). Bei niedriger Temperatur ist τ_c größer und die (maximale) Relaxationsrate erhöht sich bei niedriger Messfrequenz. Die Steigung der Flanken rechts und links des diffusionsinduzierten Ratenmaximums enthalten die Aktivierungsenergie $|E_A|$. Zusammengefasst lassen sich die folgenden zwei Grenzfälle unterscheiden:

i) *hohe Temperaturen*, d. h. hohe Sprungrate (links des Ratenmaximums):

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

In diesem Fall ist die Relaxationsrate unabhängig von der Larmorfrequenz. Die Ratenverläufe für unterschiedliche Larmorfrequenzen fallen auf der Hochtemperaturflanke zusammen. Es ist nochmals zu betonen, dass dieses Ergebnis nur für ein System gilt, in dem sich Teilchen in alle drei Raumrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit bewegen können (3D System).

ii) *tiefe Temperaturen*, d. h. kleine Sprungrate (rechts des Ratenmaximums):

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

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

In diesem Fall zeigt die Relaxationsrate eine quadratische Abhängigkeit von der Larmorfrequenz. Die maximale Relaxationsrate an der Stelle $\omega_0\tau_c \approx 1$ ist proportional zum Kehrwert der Larmorfrequenz: $1/T_{1\max} \propto \omega_0^{-1}$.

Die frequenzabhängige Messung der (diffusionsinduzierten) Relaxationspeaks $1/T_1(1/T)$ (Vgl. Abb. 1.2.3) ist demnach eine wertvolle, mikroskopische Methode zur nahezu direkten Bestimmung von Korrelationsraten bzw. Sprungraten $1/\tau$ von Ionen in kristallinen oder amorphen Festkörpern. Die Ratenmaxima liefern über $\omega_0 = \gamma B_0 \approx \tau^{-1}$ bei unterschiedlichen Messfrequenzen ω_0 die Wertepaare (τ^{-1}, T^{-1}) , die anschließend mit einem Arrhenius-Ansatz ausgewertet werden können. Im einfachsten Fall stimmt die Aktivierungsenergie aus Gl. (1.2.14) mit der Flankensteigung der Relaxationspeaks $1/T_1(1/T)$ überein. Treten in einer Substanz mehrere Bewegungsprozesse gleichzeitig auf, dann kann für jeden Prozess eine Relaxationskurve zugeordnet werden. Die einzelnen Relaxationsraten addieren sich zu einer Gesamtrelaxationskurve. In günstigen Fällen können durch Variation der Messfrequenz die einzelnen Diffusionsprozesse getrennt voneinander beobachtet werden.

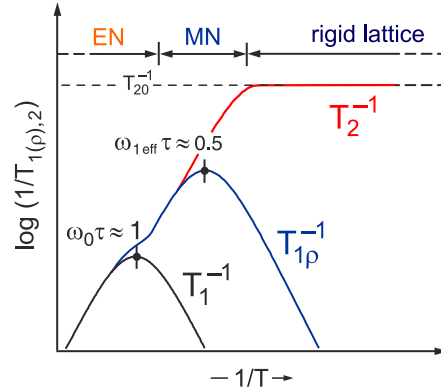
Mit der Kenntnis der Korrelationszeit τ_c kann zudem der mikroskopische Diffusionskoeffizient bzw. der Diffusionskoeffizient der unkorrelierten Bewegung bestimmt werden: $D^{uc} = a^2/(2d \cdot \tau_c)$. Die Korrelationszeit τ_c unterscheidet sich im Allgemeinen nicht mehr als durch einen Faktor zwei von der mittleren Verweilzeit τ eines Teilchens (siehe oben). Bewegen sich die Ionen oder Atome in kristallinen Festkörper über Zwischengitterplätze oder Leerstellen, dann ist die mittlere Sprunglänge identisch mit der Gitterkonstanten a oder kann mit ihrer Hilfe abgeschätzt werden.

Relaxation im rotierenden Koordinatensystem, $T_{1\rho}$ -NMR Mit NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (im Laborkoordinatensystem) können Sprungraten in der Größenordnung der Larmorfrequenzen (10 bis 900 MHz, je nach untersuchtem Kern) gemessen werden (vgl. Abb. (1.1.2)). Bei kleinen externen Feldern unterhalb von 0.1 Tesla (entsprechend $\omega_0/2\pi = 1.655$ MHz für z. B. ${}^7\text{Li}$) reicht die Messempfindlichkeit oftmals nicht aus, um eine Magnetisierung mit einer hinreichend großen Amplitude erfassen zu können, so dass langsamere Bewegungsprozesse mit der T_1 -NMR-Spektroskopie vielfach nicht detektierbar sind. Diffusionsprozesse mit Sprungraten im kHz-Bereich können aber, bei Erhalt der Messempfindlichkeit aufgrund starker externer Magnetfelder, durch $1/T_{1\rho}$ -Messungen im *rotierenden Koordinatensystem* [3, 48] erfasst werden. Dabei wird formal das B_0 -Feld von der Stärke mehrerer Tesla durch das Hochfrequenzfeld B_1 in der Größenordnung von einigen Gauss (10^{-4} Tesla) ersetzt, so dass Spektraldichtefunktionen im kHz-Bereich erfasst werden können. Entlang des zu B_0 resonant eingestrahlten Hochfrequenzfeldes, das statisch in der (x, y) -Ebene des rotierenden Koordinatensystems liegt, findet die NMR-Spin-Gitter-Relaxation statt. Details zum Messprinzip und zur Pulsfolge sind in z. B. in Ref. [48] dargestellt.

Für den Fall der Relaxation durch fluktuierende homonukleare dipolare Wechselwirkungen wird – vorausgesetzt, dass die Locking-Feldstärke B_1 viel größer als die lokalen Fel-

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Abb. 1.2.4: Schematische Darstellung von $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ und $1/T_2$ als Funktion von $1/T$ für unkorrelierte 3D-Diffusion. (MN: *motional narrowing*; EN: *extreme narrowing*).



der in der Probe ist (*weak-collision limit*) – mit Hilfe des Spektraldichteformalismus (s. o.) für die Rate $1/T_{1\rho}$ erhalten,² vgl. Ref. [71, 72]:

$$1/T_{1\rho} = \frac{3}{8}\gamma^4\hbar^2 I(I+1) \left\{ J^{(0)}(2\omega_1) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0) \right\}, \quad (1.2.15)$$

dabei ist $\omega_1 = \gamma B_1$ die Locking-Frequenz. Es ergibt sich dann

$$1/T_{1\rho} = C_\rho \left(\frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{5}{3} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2}{3} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} \right), \quad (1.2.16)$$

dabei ist C_ρ wiederum von der Größenordnung des zweiten Momentes [63, 69]; die Maximumsbedingung lautet $\omega_1\tau_c \approx 0.5$. Für den Grenzfall, dass die lokalen Felder in der Größenordnung der Locking-Feldstärke sind (*strong-collision limit*), sind die Relaxationsraten etwas größer als im *weak-collision limit* [66]. Im *strong-collision* Bereich ist jeder Teilchensprung mit einem Relaxationsprozess im Spinsystem verbunden und umgekehrt. Bei $T_{1\rho}$ -Messungen werden die lokalen (loc) Felder $B_{1\text{loc}}$ dadurch berücksichtigt, dass $\omega_1/2\pi$ durch die effektive Locking-Frequenz $\omega_{1\text{eff}}/2\pi$ ersetzt wird.

In Abb. 1.2.4 wird die Temperaturabhängigkeit von $1/T_{1\rho}$ schematisch mit dem Verlauf von $1/T_1$ für das BPP-Verhalten verglichen. Aus der Position der NMR-Ratenmaxima können die den wirkenden Präzessionsfrequenzen entsprechenden Sprungraten abgelesen werden.

Spin-Spin-Relaxation: rigid lattice und motional narrowing, T_2 -NMR Zum Vergleich mit den $1/T_1$ - und $1/T_{1\rho}$ -Maxima ist in Abb. 1.2.4 auch die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spin-Spin-Relaxationsrate nach dem BPP-Modell für isotrope 3D-Diffusion eingezeichnet. Neben Feldinhomogenitäten des externen Magnetfeldes B_0 bestimmt die transversale Relaxationsrate $1/T_2$ die Linienbreite $\Delta\nu$ des NMR-Signals. Bei tiefen Temperaturen ist die Teilchensprungrate viel kleiner als die inverse Relaxationszeit, In diesem Bereich erfahren die Spins i in einem externen Magnetfeld unterschiedliche lokale Felder $B_{i\text{loc}}$ mit den zugehörigen lokalen Resonanzfrequenzen $\omega_{i0} \ll \omega_0$. Die NMR-Resonanzlinie ergibt sich dann als Superposition der verschiedenen Beiträge, die,

²Vgl. dabei auch Gl. (1.2.15) mit Gl. (1.2.10) und somit die Ähnlichkeit zu T_2 -Messungen.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

z. B. im Falle einer homogen ungeordneten Struktur des Festkörpers, zu einem gaussförmigen NMR-Signal führt. Im Grenzfall des starren Gitters, d. h., wenn $J^{(0)}(0)\tau_c \gg 1$ bzw. $G^{(0)}(0)\tau_c^2 \gg 1$, muss (1.2.10) ersetzt werden durch [64]

$$1/T_2 = 1/T_{20} \propto \left(G^{(0)}(0)\right)^{1/2} \propto (\Delta v^2)^{1/2}$$

Erst mit steigender Temperatur, wenn die Teilchensprungrate betragsmäßig die inverse Spin-Spin-Relaxationszeit erreicht $1/\tau \approx 1/T_{20}$ bzw. größer wird, gilt $1/T_2 \propto J^{(0)}(0)$ entsprechend Gl. (1.2.10). In diesem Temperaturbereich werden die lokal unterschiedlichen Felder durch diffusive Teilchenbewegung zeitlich ausgemittelt und die Kernspins erfahren alle die gleiche Resonanzfrequenz, gleichbedeutend damit wird der transversale Relaxationsprozess verlangsamt und die NMR-Linienbreite kontinuierlich bis auf eine Restbreite, die durch Inhomogenitäten von B_0 herrührt, verschmälert (*motional averaging* oder *narrowing*) [39].

Bei noch größeren Temperaturen, wenn $1/\tau$ in den Bereich der Larmorfrequenz gelangt, macht sich auch (ähnlich wie im Falle von $1/T_{1\rho}(1/T)$) der Einfluss der Terme $J^1(\omega_0)$ und $J^2(2\omega_0)$ stärker bemerkbar, so dass der in Abb. 1.2.4 gezeigte charakteristische Temperaturverlauf erhalten wird (Bereich des *extreme narrowing*).

Quadrupolrelaxation Gegenüber der zeitabhängigen Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort sind dipolare Wechselwirkungen zwischen Spins mit vergleichbarem Abstand oft vernachlässigbar. Quadrupolwechselwirkungen für Kerne mit $I > 1/2$ induzieren somit effektiver NMR-Spin-Gitter-Relaxationsprozesse als dipolare Wechselwirkungen. Für Quadrupolaufspaltungen, die größer sind als die dipolare Linienverbreiterung der starren Gitters, aber klein im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung (Störungsrechnung 1. Ordnung), wird für die Magnetisierungstransienten eines Spin-3/2-Teilchens ein doppelt-exponentielles Zeitverhalten erwartet. Die beiden Zeitkonstanten stehen in Zusammenhang mit den Wahrscheinlichkeiten für einen Ein- ($\Delta m = 1$) bzw. Zweiquantenprozess ($\Delta m = 2$).

Der Störoperator, der wiederum von der Form von Gl. (1.2.6) ist, lautet für den quadrupolaren Fall [51]

$$\hat{H}_{1(Q)}(t) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{eQ}{I(2I-1)\hbar^2} \sum_{q=-2}^{q=2} \hat{A}^{(q)}(I) F^{(-q)}(t), \quad (1.2.17)$$

dabei sind $\hat{A}^{(q)}(I)$ die entsprechenden Spinoperatoren und $F^{(q)}(t)$ die zugehörigen Gitterfunktionen. Es ergibt sich

$$\hat{H}_{1(Q)}(t) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar^2} \left\{ 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right\} \quad (1.2.18)$$

Im Allgemeinen führt (1.2.18) auf Differentialgleichungen mit Termen \hat{I}_z^3 , so dass die Lösungen nicht einer einfach-exponentiellen Relaxation entsprechen. Für den Fall, dass sich eine einheitliche Spintemperatur ausbilden kann, verläuft auch die NMR-Spin-Gitter-Relaxation im Bereich des *extreme narrowing* einfach-exponentiell [66, 73, 74]. Die Rate ergibt sich bei reiner Quadrupolwechselwirkung unter der Annahme einer

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

einfach-exponentiellen Autokorrelationsfunktion, d. h. mit lorentzförmigen Spektraldichten $J^{(q)}(\omega) \propto \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$ (1.2.12), in Analogie zu Gl. (1.2.9) zu [73]

$$1/T_1 \propto \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \{J^{(1)}(\omega_0) + 4J^{(2)}(2\omega_0)\} \quad (1.2.19)$$

Für die zugehörige Spin-Spin-Relaxationszeit erhält man [63, 67]

$$1/T_2 \propto \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \{J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega_0) + J^{(2)}(2\omega_0)\} \quad (1.2.20)$$

Quadrupolare Relaxation im rotierenden Koordinatensystem führt im Bereich $\omega_1 \ll \omega_0$ ganz analog zu Gl. (1.2.16) wiederum auf Ausdrücke der Form

$$1/T_{1q} = C'_q J^{(0)}(2\omega_1) \quad (1.2.21)$$

worin ω_1 durch die effektive Locking-Frequenz ersetzt wird. Die Proportionalitätskonstante C'_q berücksichtigt neben der quadrupolaren Kopplungsstärke zudem die lokal wirkenden Felder.

Der ähnliche Ausdruck für quadrupolare Relaxation im Vergleich mit den Ableitungen der Spin-Gitter-Relaxation, die über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen induziert wird, führt auf das gleiche oben beschriebene Temperatur- und Frequenzverhalten der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate. Im Allgemeinen addieren sich die beiden Wechselwirkungen zu einer NMR-Gesamtrelaxationsrate.

Niederdimensionalität und Abweichungen vom BPP-Verhalten

Obwohl das BPP-Modell nicht auf einer mikroskopischen Berechnung der Autokorrelationsfunktion beruht, werden alle BPP-Eigenschaften auch durch aufwendigere mathematische *simple-hopping* Modelle [75–80] bestätigt, die neben diskreten Sprunglängen auch den Einfluss von verschiedenen Gitterstrukturen berücksichtigen: *i*) Die asymptotischen Grenzsteigungen auf der Hoch- und Tieftemperaturflanke des diffusionsinduzierten Maximums sind identisch, *ii*) bei tiefen Temperaturen hängt die Relaxationsrate quadratisch von der Larmorfrequenz ab und bei hohen Temperaturen ist sie von ihr unabhängig.

Niederdimensionale Diffusion Für den Fall, dass die im BPP-Modell vorausgesetzte richtungsunabhängige Sprungwahrscheinlichkeit nicht mehr gilt, werden unterschiedliche Steigungen auf den Hoch- und Tieftemperaturflanken erhalten [81–84]. Ferner ist zu erwarten, dass die Korrelationsfunktionen nicht mehr einfach-exponentiell verlaufen.

Ist die Diffusion der Teilchen z. B. auf eine Bewegung in zwei Dimensionen beschränkt, wie es z. B. in schichtstrukturierten Materialien der Fall sein kann (siehe **P2**, **P3**), dann zeigen eine Reihe von Diffusionsmodellen die Divergenz der Spektraldichten für $\omega\tau_c \rightarrow 0$ (vgl. dazu Abb. 1.2.5). In einem solchen Fall verläuft die Hochtemperaturflanke des diffusionsinduzierten Maximums flacher als im dreidimensionalen Fall und die Spin-Gitter-Relaxationsrate wird abhängig vom externen Magnetfeld B_0 (Abb. 1.2.5). Für die Tieftemperaturflanke ergeben sich keine Unterschiede zu den Charakteristika der

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Tab. 1.2.2: Zum asymptotischen Verhalten der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1(\tau, \omega_0)$ in Abhängigkeit der Dimensionalität des Diffusionsprozesses. Ausführliche Übersichten finden sich z. B. in Ref. [64, 85, 86].

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

dreidimensionalen Diffusion. Das Grenzverhalten der NMR-Spin-Gitter-Relaxation als Funktion der Verweilzeit τ bzw. Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi$ für verschiedene Diffusionsprozesse unterschiedlicher Dimensionalität ist in Tabelle 1.2.2 kurz zusammengefasst.

Strukturelle Unordnung und Coulomb-Wechselwirkungen Amorphe und defektreiche kristalline Systeme zeigen vielfach ebenfalls einen nicht-symmetrischen Verlauf des Graphen $\log(T_1^{-1})$ als Funktion der reziproken Temperatur $1/T$. Jedoch ist die Steigung der Tieftemperaturflanke in ungeordneten Festkörpern kleiner als die der Hochtemperaturflanke. Auf der Hochtemperaturflanke ist $\omega_0\tau_c \ll 1$ und die Sprungrate ist wesentlich größer als die Larmorfrequenz: Die Aktivierungsenergie dieser Flanke entspricht der *langreichweitigen Diffusion*. Das diffundierende Teilchen hat während einer Larmorpräzession viele Sprünge durchgeführt. Bei tiefen Temperaturen ist wegen $\omega_0\tau \gg 1$ die mittlere Sprungrate viel kleiner als die Frequenz ω_0 und die zugehörige Aktivierungsenergie kennzeichnet *kurzreichweitige Diffusion*. In ungeordneten Systemen wird experimentell zudem vielfach eine nicht-quadratische bisweilen sogar sublineare Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate auf der Tieftemperaturseite ($\omega_0\tau \gg 1$) gefunden³:

$$1/T_1 \propto \omega_0^{-\beta} \quad \text{mit} \quad \beta \leq 2. \quad (1.2.22)$$

Relaxationsmodelle für ungeordnete Festkörper [19], wie z. B. das *coupling concept* [89], das *counter-ion model* [90] oder das *jump relaxation model* [25] sowie die Annahme von z. B. nach Cole und Davidson [18, 88, 91] verteilten Korrelationszeiten, ergeben für den Grenzfall $\omega_0\tau \gg 1$ eine subquadratische Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate und einhergehend damit eine im Vergleich für $\omega_0\tau \ll 1$ erniedrigte Flankensteigung:

$$1/T_1 \propto \omega_0^{-\beta} \exp\left(-\frac{(\beta-1)E_A}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad 1 < \beta \leq 2 \quad (1.2.23)$$

Für hohe Temperaturen liefern die Modelle im Falle dreidimensionaler Diffusion dieselben Ergebnisse wie das BPP-Modell. Monte-Carlo Simulationen von Korrelationsfunktionen in ungeordneten Ionenleitern stimmen mit den Modellergebnissen überein und zeigen

³In diesem Zusammenhang wird oftmals eine phänomenologisch modifizierte Spektraldichte von der Form $J(\omega) = \tau_c / (1 + (\omega_0\tau_c)^\beta)$ formuliert ($1 < \beta \leq 2$) [84, 87, 88].

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

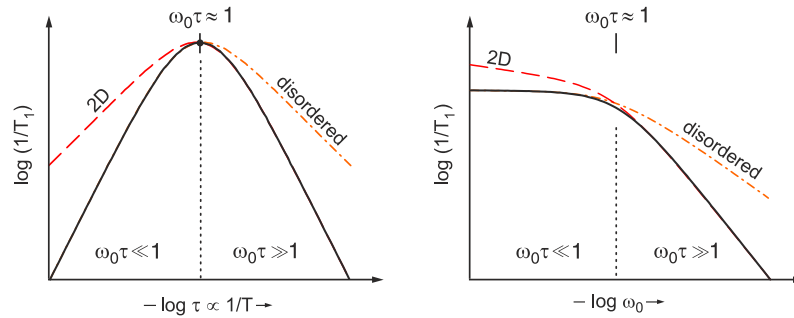


Abb. 1.2.5: Spin-Gitter-Relaxationsrate in Abhängigkeit der Korrelationszeit (links) und der Larmorfrequenz für das BPP-Modell (durchgezogene Kurve), zweidimensionale Diffusion (unterbrochene Kurve) und für ungeordnete Systeme (punktierunterbrochene Kurve). Coulomb-Wechselwirkungen und strukturelle Unordnung führen auf eine geringere Steigung der Tieftemperaturflanke verglichen mit dem BPP-Verhalten. Im Falle zweidimensionaler Diffusion ist die Steigung der Hochtemperaturflanke verringert und die Spektraldichten zeigen Dispersion im Bereich $\omega\tau_c \rightarrow 0$. Strenggenommen gilt im Falle der 2D Diffusion die Maximumsbedingung $\omega_0\tau \approx 0.5$.

klar, dass Abweichungen vom BPP-Verhalten im *gemeinsamen* Auftreten von struktureller Unordnung und Coulombwechselwirkungen begründet liegt [3, 92]. Die Simulationen führen auf nicht einfach-exponentielle Korrelationsfunktionen, die sich näherungsweise durch eine gestreckte Exponentialfunktion, d. h. mit einer Kohlrausch-Williams-Watts Funktion [93, 94], wiedergeben lassen.

$$G'(t) = G_0 \exp(-(t/\tau_c)^\gamma) \quad (1.2.24)$$

Gl. 1.2.24 beschreibt mit $0 < \gamma < 1$ eine Relaxation, die sich im Gegensatz zu $\gamma = 1$ mit der Zeit verlangsamt. Insbesondere die Arbeiten von Bunde und Mitarbeitern zeigen, dass selbst die Simulation einfacher Bewegungsprozesse auf nicht-exponentielle Korrelationsfunktionen führt, siehe z. B. [95]. Für die Gültigkeit der oben diskutierten Grenzfälle und Näherungen für dreidimensionale Diffusion ist es aber ausreichend, wenn die Korrelationsfunktion nahezu linear mit t für kleine Zeiten und schneller als $1/t$ für große Zeiten abklingt. In einem solchen Fall wirken sich Abweichungen vom einfach-exponentiellen Verhalten nicht drastisch auf das Standardverhalten aus.

Die Einflüsse von Niederdimensionalität und struktureller Unordnung sowie Coulomb-Wechselwirkungen auf die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate sind in Abb. 1.2.5 zusammengefasst. Gezeigt ist $\log 1/T_1$ gegen $\log \tau$ bzw. $\log \omega_0$. Für den Fall, dass beide Effekte zusammentreffen, kann u. U. wiederum ein nahezu symmetrischer diffusionsinduzierter Relaxationspeak erhalten werden [96, 97]. In diesem Fall lässt sich modellunabhängig die Aktivierungsenergie aus den „verfälschten“ Flankensteigungen nicht mehr bestimmen. Jedoch, unabhängig von den Flankensteigungen ist beim diffusionsinduzierten Maximum $\omega_0\tau$ in der Größenordnung von eins, so dass nach wie vor die frequenzabhängige Aufzeichnung von Relaxationsmaxima die Möglich-

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

keit in sich birgt, Wertepaare $(\tau, 1/T)$ zu ermitteln, die dann hinreichend sind für eine Bestimmung des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses – Arrhenius-Verhalten vorausgesetzt.

Zur Korrelationszeitverteilung

Besonders im Falle ungeordneter, amorpher Festkörper ist es plausibel anzunehmen, dass sich der Ladungstransport in Gegenwart einer unregelmäßigen Potentiallandschaft nicht nur durch eine einzige, sondern durch eine Verteilung von Korrelationszeiten (oder von Potentialbarrieren) beschreiben lässt. Jede nicht einfach-exponentielle Korrelationsfunktion $G'(t)$, und somit auch eine gestreckte Exponentialfunktion, kann dabei über eine Laplace-Transformation als Superposition von einfach-exponentiellen Autokorrelationsfunktionen $G(t)$ aufgefasst werden [98, 99]

$$G'(t) = \int_0^{\infty} g(\tau_c) \exp(-t/\tau_c) d\tau \quad \text{mit} \quad \int_0^{\infty} g(\tau_c) d\tau = 1. \quad (1.2.25)$$

Für die Relaxationsrate lässt sich dann nach Gl. 1.2.9 mit C als Konstante für die jeweilige(n) Wechselwirkung(en) zwischen Kernspinsystem und Gitter schreiben

$$1/T_1 = C \left[\int_0^{\infty} \frac{g(\tau_c)}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} d\tau + 4 \int_0^{\infty} \frac{g(\tau_c)}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} d\tau \right] \quad (1.2.26)$$

Mit der Cole-Davidson Verteilungsfunktion [100]

$$g(\tau_c) = \begin{cases} \frac{\sin((\beta - 1)\pi)}{\pi} \left(\frac{\tau_c}{\tau^* - \tau_c} \right)^{\beta-1} & \text{für } \tau_c < \tau^* \\ 0 & \text{für } \tau_c \geq \tau^* \end{cases} \quad (1.2.27)$$

wobei τ^* die längste auftretende Korrelationszeit und $(\beta - 1) = \alpha$ ($0 < \alpha \leq 1$) der Verteilungs- bzw. Asymmetrieparameter ist, folgt für $1/T_1$ (1.2.26) dann:

$$1/T_1 = C \left[\frac{\tau^* \sin(\alpha \tan(\omega_0 \tau^*))}{\omega_0 \tau^* (1 + \omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} + \frac{2\tau^* \sin(\alpha \tan(2\omega_0 \tau^*))}{\omega_0 \tau^* (1 + 4\omega_0^2 \tau^{*2})^{\alpha/2}} \right]. \quad (1.2.28)$$

Für τ^* wird Arrhenius-Verhalten angenommen, $\tau^* = \tau_0^* \exp(E_A/(k_B T))$. $1/T_1(1/T)$ führt zu asymmetrischen Relaxationspeaks mit einer verminderten Steigung auf der Tieftemperaturseite (s. o.). Mit abnehmendem β erfolgt eine Absenkung der Relaxationsratenmaxima. Im Grenzfall $\beta = 1$ geht die Cole-Davidson Wahrscheinlichkeitsverteilung in die für Zufallsprozesse typische Poisson-Verteilung über und es werden symmetrische BPP-Spektraldichtefunktionen erhalten. Die Cole-Davidson Verteilung wurde z. B. von Göbel et al. [91] zur Charakterisierung des ^7Li -NMR-Relaxationsverhaltens in einer Serie von Alkalisilikat-, -borat und -phosphat Gläsern herangezogen.

Zum coupling-concept von Ngai

Das coupling-concept von Ngai [89, 101] versucht das Abweichen von einer einfach-exponentiellen Korrelationsfunktion, das vor allem in ungeordneten Systemen auftritt,

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

ebenfalls mit einer gestreckten Exponentialfunktion (s. Gl. (1.2.24)) mit dem Kopplungsparameter n zu erklären:

$$G'(t) \propto \exp\left(- (t/\tau^*)^{1-n}\right) \quad \text{mit } 0 < n < 1 \quad (1.2.29)$$

Die Zeitkonstante τ^* ist gegeben durch $\tau^* = [(1 - n)\omega_c^n \tau']$, dabei sind ω_c und τ'_0 material- und wechselwirkungsspezifische Konstanten. Aktivierungsenergien werden nach Ngai durch eine universelle Verteilungsfunktion $P(\omega)$ mit beliebig niedrigen Potentialtiefen beschrieben. $P(\omega)$ ist bis zur Abschneidefrequenz ω_c proportional zu ω ($P(\omega) \propto \omega$ für $\omega \rightarrow 0$). Die jeweilige Proportionalitätskonstante ist systemabhängig und durch den Kopplungsparameter n bestimmt. Bei großen Frequenzen ω zeigt P zunächst ein Plateau und fällt dann exponentiell ab. Während der Relaxationsprozesse werden energetisch niedrige Moden angeregt, wobei die Verteilungsfunktion die Anregungswahrscheinlichkeit für Moden mit der Frequenz $[\omega, \omega + d\omega]$ festlegt. Im Modell führen Anregungen mit $\omega < \omega_c$ vom einfach-exponentiellen Zeitverhalten zu einem gestreckt exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktion. Thermisch aktiviertes Verhalten, $\tau' = \tau_0 \exp(E'_A/(k_B T))$, führt auf asymmetrische Relaxationspeaks mit einer Aktivierungsenergie E'_A auf der Tieftemperaturflanke. Die Hochtemperatur-Aktivierungsenergie E_A für den Fall $\omega_0 \tau \ll 1$ kann mit E'_A über den Kopplungsparameter n verknüpft werden:

$$E_A = E'_A/(1 - n) \quad (1.2.30)$$

Äquivalent zu den Ergebnissen der Modelle zur Korrelationszeitverteilung wird eine subquadratische Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke erhalten: $1/T_1 \propto \omega_0^{-2+n}$ für $\omega_0 \tau \ll 1$. Im Hochtemperaturbereich mit $\omega_0 \tau \gg 1$ ist $1/T_1$ nach wie vor frequenzunabhängig.

Uneinheitliche Relaxationszentren, Polarisationsdiffusion

Alle bisher vorgestellten Relaxationsmodelle berücksichtigen ausschließlich einheitliche Relaxationszentren, d. h. eine homogene Verteilung der Fluktuationsquellen, die zur longitudinalen Relaxation führen. Existieren jedoch lokale Bewegungsprozesse mit fluktuierenden Quadrupol- oder Dipolwechselwirkungen, dann relaxieren die angeregten Kerne lokal unterschiedlich. Um Größenordnungen effektiver wirken daneben lokalisierte paramagnetische Verunreinigungen [102] aufgrund des viel größeren magnetischen Moments ungepaarter Elektronen im Vergleich mit der dipolaren Wechselwirkung zweier Kernspins⁴. Da die direkte Wechselwirkung der Kernspins mit paramagnetischen Zentren örtlich begrenzt ist, vollzieht sich die Gesamtrelaxation über paramagnetische Fluktuationsquellen über Diffusionsprozesse der Kernspinpolarisation zum paramagnetischen Zentrum. Polarisationsdiffusion kann dabei über *i*) energieerhaltende Flip-Flop-Prozesse (Spindiffusion [103]) stattfinden oder über *ii*) den tatsächlichen atomaren Transport der spintragenden Teilchen selbst erfolgen. Übergänge von Spin- zur Teilchendiffusion sind mit steigender Mobilität der Teilchen möglich.

⁴Paramagnetische Zentren im ppm-Bereich haben bereits deutliche Auswirkungen auf die Form von Magnetisierungstransienten und Relaxationspeaks.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Die direkte Wechselwirkung zwischen Kernspins und paramagnetischen Ionen – deren magnetische Momente an das Gitter gekoppelt und auch ohne Diffusion permanent Feldfluktuationen ausgesetzt sind – ist dipolarer Natur. Die entsprechende Relaxationsrate ist abhängig vom Radius r [104]

$$1/T_{1p} = \frac{2}{5} \gamma_p^2 \gamma^2 \hbar^2 S(S+1) \left(\frac{\tau_{1p}}{1 + \omega_0^2 \tau_{1p}^2} + \frac{7\tau_c}{3(1 + \omega_e^2 \tau_{2p}^2)} \right) r^{-6}, \quad (1.2.31)$$

dabei sind S , γ_p und $\omega_e/2\pi$ die Spinquantenzahl, das magnetogyrische Verhältnis und die Larmorfrequenz des paramagnetischen Ions⁵. Die Korrelationszeiten τ_{1p} und τ_{1p} sind identisch mit der transversalen und longitudinalen Relaxationsrate des paramagnetischen Ions; ihre Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigbar. Die Wechselwirkungskonstante C in (1.2.31), $1/T_{1p} = Cr^{-6}$, ist abhängig vom Transportmechanismus der Kernspinpolarisation. Gl. (1.2.31) zeigt beispielsweise den Fall für energieverlustfreie Spindiffusion. Im Falle von atomarer Diffusion muss u. a. die (temperaturabhängige) mittlere Verweilzeit des Kerns miteinbezogen werden. Während Spindiffusion temperaturunabhängig ist, folgt der Polarisationstransfer über atomaren Transport einem Arrhenius-Verhalten.

Im Falle eines *schnellen Polarisationstransfers* durch Spindiffusion oder atomarer Diffusion mit einheitlicher Spintemperatur [105] ergeben sich einfach-exponentielle Magnetisierungstransienten und es gilt $1/T_{1p} \propto \omega_0^{-2}$ bzw. $1/T_{1p} \neq f(\omega_0)$ für die Grenzfälle $\omega_0 \tau_{1p} \gg 1$ und $\omega_0 \tau_{1p} \ll 1$.

Ist die Polarisationsdiffusion *unterbrochen* [106, 107], wechselwirken die Spins hauptsächlich direkt mit dem paramagnetischen Ion und es werden gestreckt-exponentielle Magnetisierungsverläufe mit einem Streckungsfaktor von 1/2 erhalten. Komplizierter ist der Fall der *langsamen* Polarisationsdiffusion [106]. Die Magnetisierungstransienten folgen nur im Bereich kleiner Wartezeiten einer einfach-exponentiellen Funktion, sonst einer gestreckten Exponentialfunktion mit einem Streckungsparameter 1/2. Im Tieftemperaturbereich zeigt sich im Gegensatz zum schnellen Polarisationstransfer über Spindiffusion eine schwächere Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate: $1/T_{1p} \propto \omega_0^{-1/2}$. Vollzieht sich der Polarisationstransfer über langsame atomare Diffusion [108], ergeben sich wiederum die gleichen Frequenzabhängigkeiten. Jedoch ist $1/T_{1p}$ temperaturabhängig und folgt einem Arrhenius-Gesetz mit einer Aktivierungsenergie von $3/4 E_A$ im Vergleich zum BPP-Verhalten.

Nicht-diffusive Relaxation, Untergrundrelaxation

Neben dem Einfluss lokaler paramagnetischer Relaxationszentren können auch Wechselwirkungen der Kernspins mit Phononen oder Elektronen Beiträge zur longitudinalen Relaxation liefern. Der elektronische Beitrag führt in Metallen zur Relaxation durch Leitungselektronen. Ursache der Relaxation ist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort sowie eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante, so dass damit auch eine Verschiebung $K = \Delta\omega/\omega_0$ der NMR-Resonanzfrequenz verbunden ist (Knight-Shift [109]). Zur Berechnung des Relaxationsbeitrages $1/T_{1\text{elec}}$ wird der

⁵Da die Resonanzfrequenz des Elektrons viel größer als die des Kerns ist, kann der zweite Term in Gl. (1.2.31) vernachlässigt werden.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Kopplungsoperator durch den Operator der Fermi-Kontakt Wechselwirkung ersetzt [51]. $1/T_{1\text{elec}}$ ist unabhängig von der Larmorfrequenz, aber linear abhängig von der Temperatur (Näherung freier Elektronen). Die Knight-Korringa-Relation [110] lautet:

$$1/T_{1\text{elec}} = 4\pi k_B T / \hbar \cdot K^{-2} (\gamma_e/\gamma)^{-2} \quad \text{mit} \quad \lim_{T \rightarrow 0} 1/T_{1\text{elec}} \rightarrow 0 \quad (1.2.32)$$

Phononische Relaxation [111, 112] zeigt in Abhängigkeit der Debye-Temperatur Θ_D unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Es ergeben sich die folgenden zwei Grenzfälle:

$$1/T_{1\text{phonon}} \propto \begin{cases} T^2 & \text{für } T \geq \frac{1}{2}\Theta_D \\ T^7 & \text{für } T \ll \Theta_D \end{cases} \quad (1.2.33)$$

Direkte Wechselwirkungen zwischen Phononen und Spinsystem sind ebenso wie die Beteiligung von Phononen mit der Energie $\hbar\omega_0$ am Relaxationsprozess vernachlässigbar. Die Relaxation erfolgt weitgehend über Raman-Prozesse, an denen zwei Phononen mit dem Energieunterschied $\hbar\omega_0$ beteiligt sind.

Oftmals bilden paramagnetische, elektronische oder phononische Relaxationsbeiträge eine Untergrundrelaxationsrate, die im Temperaturbereich von schneller Teilchendiffusion in der Größenordnung der Larmorfrequenz von einem diffusionsinduzierten Relaxationspeak $1/T_1(1/T)$ überlagert wird. Erst die Subtraktion der Untergrundrelaxationsrate von der Gesamtrate liefert die reinen diffusionsinduzierten Relaxationsraten [64].

1.2.2 Stimulierte-Echo-NMR und ultralangsame Diffusion

Mit Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Laborkoordinatensystem bzw. analogen Messungen im rotierenden Koordinatensystem werden Informationen über Transportprozesse in einem Zeitfenster mit Sprungraten zwischen 10^8 s^{-1} und 10^4 s^{-1} erhalten [3, 113]. Spin-Spin-Relaxationsmessungen liefern ebenfalls Aussagen über Diffusionsprozesse mit Sprungraten im kHz-Bereich [113]. In ^7Li Ionenleitern liegen NMR-Halbwertsbreiten im *rigid lattice* Bereich üblicherweise zwischen zwei bis etwa 20 kHz. T_2 ist, abgesehen von stark paramagnetischen Verbindungen, von der Größenordnung von etwa $100 \mu\text{s}$, so dass Sprungraten im Bereich um 10^4 s^{-1} abgeschätzt werden können. Der transversale Relaxationsprozess wird durch einsetzende Teilchenbewegung verlangsamt, sobald die Sprungraten in die Größenordnung der inversen Relaxationszeit gelangen. Ultralangsame Bewegungen, d. h. Teilchensprünge mit Raten im kHz- bis sub-Hz-Bereich, können mit Linienformmessungen nur in Ausnahmefällen beobachtet werden.

Stimulierte Echomessungen [32–35, 113–115] bieten die Möglichkeit extrem langsame Diffusionsprozesse zu studieren. Ferner erlauben mischzeitabhängige Experimente im Idealfall die *direkte* Messung von Sprungraten [113, 114] und können so mit etablierten, klassischen Relaxationszeitmessungen konkurrieren, die bisweilen an ihre Grenzen stoßen.

Grenzen der Relaxometrie

Die nahezu direkte Erfassung von Teilchensprungraten mit Hilfe von Relaxationszeitmessungen gelingt, abgesehen von 2D-Austausch-NMR-Messungen, eigentlich nur über die Aufzeichnung diffusionsinduzierter NMR-Relaxationspeaks $1/T_1(1/T)$. Da unabhängig voneinander die verschiedenen Modelle für die Ermittlung der Sprungrate $1/\tau$ als Maximumsbedingung $\omega_0\tau \approx 1$ liefern, bzw. $\omega_1\tau \approx 0.5$ im Falle von $1/T_{10}$, erfolgt die Bestimmung von $1/\tau$ nahezu unabhängig von einem Relaxationsmodell. Die Aufzeichnung von NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten ist zwar experimentell einfach, ihre weitere Interpretation jedoch theoretisch komplex. Der direkte Zusammenhang der experimentell bestimmten Raten für die Grenzfälle $\omega_0\tau \ll 1$ und $\omega_0\tau \gg 1$ mit der Sprungrate $1/\tau$ kann dabei nur über ein geeignetes NMR-Relaxationsmodell erhalten werden. Die Flankensteigungen für den Hoch- und Tieftemperaturgenzfall reagieren empfindlich auf die Gegenwart niederdimensionaler Diffusion bzw. auf den Einfluss von Korrelationseffekten. Das Ausmaß, besonders von Korrelationseinflüssen auf $d \ln(1/T_1)/d(k_B T)$, kann über die Frequenzabhängigkeit β der Spin-Gitter-Relaxationsrate erfasst werden, d. h. über die Abweichung von quadratischer Frequenzabhängigkeit sogar quantifiziert werden, da Gl. (1.2.34) von vielen Modellen vorhergesagt wird, siehe z. B. [3, 64].

$$E_A = (\beta - 1) \cdot \frac{d \ln(1/T_1)}{d(k_B T)} \quad (1.2.34)$$

Die vertrauenswürdige Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Relaxationsdaten der Tieftemperaturflanke ist nach Gl. (1.2.34) somit immer mit einer Untersuchung der Frequenzabhängigkeit von $1/T_1$ verknüpft. Die Hochtemperaturflanke liefert in diesem Sinne eine „wahre“ Aktivierungsenergie des langreichweitigen Teilchentransports nur im Falle dreidimensionaler Diffusion.

Oftmals setzt aber die Temperaturempfindlichkeit der zu untersuchenden Materialien Grenzen, so dass nur Teile der Tieftemperaturseite des Ratenmaximums erfassbar sind und somit die frequenzabhängige Bestimmung von Relaxationspeaks nicht mehr möglich ist. Da Spin-Gitter-Relaxationsmessungen mit externen Feldern im Tesla-Bereich durchgeführt werden, werden diffusionsinduzierte Relaxationsmaxima bei Sprungraten in der Größenordnung von 10^8 s^{-1} erwartet. Selbst bei schnellen Ionenleitern treten die charakteristischen Maxima meistens bei Temperaturen (weit) größer als 500 K auf. Neben Temperaturinstabilität können Phasenumwandlungen der Substanzen bzw. das gleichzeitige Auftreten verschiedener Diffusionsmechanismen in einem Material die Anwendbarkeit von Relaxationsuntersuchungen zusätzlich stark einschränken oder sie gar nicht mehr zulassen.

NMR-Spin-Gitter Relaxationsmessungen im rotierenden Koordinatensystem bieten eine Alternative zur Erfassung vollständiger diffusionsinduzierter Relaxationspeaks. Da die longitudinale Relaxation entlang des Radiofrequenzfeldes B_1 , das von der Stärke einiger Gauss ist, stattfindet, werden langsamere Diffusionsprozesse erfasst. Die zugehörigen Relaxationsmaxima sind i. A. bei deutlich niedrigeren Temperaturen sichtbar. Das B_1 -Feld lässt sich aber meistens nur über einen relativ kleinen Feldstärkebereich variieren, so dass $1/\tau$ über keinen allzu großen Zeitbereich erfasst werden kann – zumindest nicht,

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

wenn $1/\tau$ modellunabhängig aus den Ratenmaxima bestimmt werden soll.⁶ Die direkte Verknüpfung der $1/T_{1Q}$ -Raten mit dem Diffusionsprozess ist dabei theoretisch mindestens genauso komplex wie im Falle von $1/T_1$ -Messungen.

Ultralangsame Diffusion und Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen

Zwei-Zeiten-Spin-Alignment-NMR-Experimente zum Studium von ultralangsamem Bewegungen sind zuerst von Spiess an ^2H Kernen ($I = 1$) durchgeführt worden [33, 116]. Die Deuteronen Spin-Alignment-Technik hat sich seither zu einer mächtigen Methode zur Untersuchung der Rotationsdynamik und der damit verknüpften Geometrie der Bewegungsprozesse etabliert [65, 117–120]. Das Prinzip der Spin-Alignment-Technik beruht auf der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem durch das Kristallfeld erzeugten elektrischen Feldgradienten. Im Falle von ^2H dominieren die Quadrupolwechselwirkungen gegenüber den Dipol-Dipol Kopplungen das NMR-Spektrum. Deuteronen-Quadrupolkopplungen sind klein gegenüber anderen Quadrupolkernen mit $I > 1$, so dass die Spektren durch Störungsrechnung 1. Ordnung beschrieben werden können. Mit geeigneten Probenköpfen und für die Festkörper-NMR gängigen high-power Radiofrequenzsendern lassen sich die Spektren somit vollständig, d. h. nicht-selektiv anregen. Für Kerne mit $I > 1$, bei denen Quadrupolwechselwirkungen in Störungsrechnung 2. Ordnung behandelt werden müssen, bleibt das Studium dynamischer Prozesse weiterhin auf konventionelle Methoden wie Linienformmessungen bzw. Untersuchungen der Spin-Gitter Relaxation beschränkt.

Grundlage der Spin-Alignment-Experimente ist die Dreipulsfolge nach Jeener und Broekaert [121] (s. u.):

$$\beta_{1\phi_1} - t_p - \beta_{2\phi_2} - t_m - \beta_{1\phi_3} - t \quad (1.2.35)$$

wobei für die Pulslängen gilt: $\beta_1 = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = 45^\circ$. ϕ_i sind die entsprechenden Pulsphasen und t_p sowie t_m bezeichnen die Evolutions- und Mischzeit des Experiments. Zum Studium dynamischer Aspekte werden Jeener-Broekaert Echos als Funktion der Mischzeit aufgenommen. Im Falle eines reinen Alignment-Echos zerfällt dessen Amplitude, wenn der beobachtete Kern unterschiedlichen Quadrupolwechselwirkungen und somit unterschiedlichen Kernquadrupolfrequenzen ausgesetzt gewesen ist [116]. Letzteres ist immer dann erfüllt, wenn der diffundierende Sondenkern einem Diffusionspfad mit elektrisch inäquivalenten Plätzen folgt, d. h. wenn die Kernquadrupolfrequenz zeitabhängig geworden ist. Indem die Quadrupolfrequenz vor und nach dem Mischzeitintervall verglichen wird, lässt sich eine Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion aufnehmen, die direkt Auskunft über die Sprungrate des diffundierenden Teilchens gibt.

Anwendung auf Quadrupolkerne mit $I > 1$ Neben Deuteronen zeigen auch Spin- $\frac{3}{2}$ Kerne, wie z. B. ^7Li und ^9Be , Quadrupolwechselwirkungen von ähnlicher Stärke, so

⁶Gleiches gilt auch für $1/T_1$ -Messungen. Das externe Magnetfeld kann i. A. zwischen 0.5 bis 10 T variiert werden, so dass Sprungraten in einem dynamischen Bereich von einer Dekade aufgezeichnet werden können. Kleinere Feldstärken bringen ein zu schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis mit sich. Vgl. dazu auch die Ausführungen in Abschnitt 1.2.1

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

dass allgemein die stimulierte Echo NMR-Spektroskopie zur direkten Bestimmung von ultralangsamem Sprungraten auch auf diese Kerne anwendbar sein sollte [122, 123]. In wenigen Ausnahmefällen, z. B. im Falle von Li_3N mit starken Quadrupolwechselwirkungen, zeigt auch das Spin-1 ^6Li NMR-Spektrum Quadrupolaufspaltungen im kHz-Bereich (siehe **P13**). Erste Anwendungen von stimulierten Echomethoden auf Spin- $\frac{3}{2}$ Kerne befassen sich mit der Untersuchung ultralangsamem Transportprozesse von ^9Be in metallischen Gläsern [122, 124, 125] bzw. von ^7Li Sprungbewegungen in polykristallinem Lithiumindiumphosphat und -scandiumphosphat [35, 126]. Zudem wurden bisher verschiedene Lithiumalumosilikate, wie z. B. β -Spodumen, β -Eukryptit und die Glaskeramik Zerodur M, mit der Spin-Alignment-Technik untersucht [127–129]. In allen Fällen wurden mischzeitabhängige Jeener-Broekaert Echos zur Bestimmung von Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen aufgenommen. Die Arbeiten von Böhmer *et al.* [35, 128] widmen sich daneben ersten Untersuchungen zur Evolutionszeitabhängigkeit der Spin- $\frac{3}{2}$ -Alignment-Echos.

Spin-Alignment-Messprinzip: Ortskodierung via ω_Q

Prinzipiell ist die theoretische Behandlung des Spin-Alignment-Experiments für den Spin- $\frac{3}{2}$ Fall ganz analog zum Spin-1 Experiment. Der gegenüber \hat{H}_Q invariante Quadrupolzustand \hat{T}_{20} eignet sich dazu die Phaseninformationen $\varphi = \omega_Q(t) \cdot t_p$ abzuspeichern, bevor sie nach einer Wartezeit t_m wieder als detektierbares Signal in der (xy) -Ebene und mit einer zweiten Phaseninformation $\omega'_Q(t')t_p$ multipliziert erfasst wird [123]. Anders ausgedrückt, unterschiedliche Kernquadrupolfrequenzen elektrisch inäquivalenter Plätze dienen dazu den Kernspin örtlich zu markieren, um somit seine Dynamik zu studieren. Dafür relevant ist nur die Position der beweglichen Sondenkerne zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten.

Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung \hat{H}_Q bei Störungsrechnung 1. Ordnung ist mit dem sphärischen Tensoroperator \hat{T}_{20} gegeben zu (s. o.)

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{\sqrt{6}}\omega_Q\hat{T}_{20} \quad \text{mit} \quad \hat{T}_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}[3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] \quad (1.2.36)$$

und der oben eingeführten Kernquadrupolfrequenz

$$\omega_Q/2\pi = \frac{1}{4}\delta(3\cos^2\Theta - 1 - \eta^Q\sin^2\Theta\cos(2\Phi)) \quad (1.2.37)$$

mit der Kopplungskonstanten $\delta = e^2qQ/h$ und dem Asymmetrieparameter η^Q (s.o.). Ausgehend vom thermischen Gleichgewichtszustand $\hat{I}_z = \hat{T}_{10}$ mit $\mathbf{M}_z \parallel \mathbf{B}_0$ generieren die im Abstand von t_p gesendeten ersten beiden Radiofrequenzpulse der Dreipulsfolge aus Gl. (1.2.35), $\beta_{1\phi_1} - t_p - \beta_{2\phi_2}$, ein quadrupolares Spin-Alignment für den Fall $|\phi_1 - \phi_2| = 90^\circ$ [123, 127]:

$$\hat{T}_{10} \xrightarrow[\text{phase cycling}]{\beta_{1\phi_1}, \hat{H}_Q t_p, \beta_{2\phi_2}} -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\beta_1\sin 2\beta_2\sin(\omega_Q t_p)\hat{T}_{20} \quad (1.2.38)$$

Neben Relaxationsprozessen bewirkt ein geeigneter Phasenzzyklus (*phayse cycling*) [123, 128] die Eliminierung unerwünschter Kohärenzordnungen. Vom Anfangszustand \hat{T}_{10}

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

führt ein Einquantenkohärenzpfad zum Quadrupolzustand \hat{T}_{20} . Ferner wird durch ein auf die Pulsfolge abgestimmtes *phase-cycling* der Einfluss von Ungenauigkeiten der Pulslängen auf das Experiment weitgehend unterdrückt. Der sich nach der Mischzeit t_m anschließende Detektionspuls $\beta_{3\phi_3}$ transformiert die abgespeicherte Phaseninformation zurück in eine detektierbare transversale Phasenkohärenz, die im einfachsten Fall zu einem Alignment-Echo an der Stelle $t = t_p$ führt [123].

$$-\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta_1 \sin 2\beta_2 \sin(\omega_Q t_p) \hat{T}_{20} \xrightarrow[\text{phasecycling}]{\beta_3 \hat{I}_{\phi_3}, \hat{H}_Q t} \frac{9}{20} \sin \beta_1 \sin 2\beta_2 \sin 2\beta_3 \sin(\omega_Q t_p) \sin(\omega_Q t) \hat{I}_{\phi_3} \quad (1.2.39)$$

Mit $\beta_1 = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = 45^\circ$ wird das sin-sin Zeitsignal maximal und für die Amplitude S_2 ergibt sich:

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \langle \sin [\omega_Q(0)t_p] \sin [\omega_Q(t_m)t] \rangle \quad (1.2.40)$$

Die eckigen Klammern bedeuten das Ensemblemittel aller Phaseninformationen im Falle eines polykristallinen Pulvers. Gl. (1.2.40) beschreibt eine Einteilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion. Die während t_p und t_m stattfindende Spin-Spin und Spin-Gitter Relaxation kann durch geeignete Exponentialterme berücksichtigt werden⁷:

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \langle \sin [\omega_Q(0)t_p] \sin [\omega_Q(t_m)t] \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right) \quad (1.2.41)$$

Bei Generierung eines reinen Spin-Alignment sollte der Echozerfall durch die mit dem \hat{T}_{20} verknüpfte quadrupolare Relaxation bestimmt sein. In Gl. 1.2.41 wurde für T_1 vereinfacht ein einfachexponentielles Zeitverhalten angenommen. Dabei ist die quadrupolare Relaxationsrate häufig über $1/T_{1Q} \geq 1/T_1$ mit der Relaxationsrate $1/T_1$ verknüpft. Die Korrelationsfunktion der Quadrupolkreisfrequenz folgt für viele Materialien einem gestreckt-exponentiellen Zeitverhalten mit der Zeitkonstanten $1/\tau_{SAE}$ mit einem Streckungsfaktor $0 < \gamma \leq 1$ [127]. Im Gegensatz zur Spin-Gitter Relaxationsrate ist die Spin-Alignment-Zerfallsrate *unabhängig* vom externen Magnetfeld.

Spin-Alignment-Korrelationsfunktionen

Gl. (1.2.41) illustriert weiterhin, dass das erfassbare Zeitfenster durch die Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationsraten limitiert wird. Korrelationszeiten τ_c sind im Zeitfenster $T_2 \leq \tau_c \leq T_{1(Q)}$ zugänglich und (1.2.41) eignet sich für die Detektion von ultralangsamem Bewegungsprozessen im *rigid lattice* Bereich, d. h. bei Temperaturen mit starren Festkörperspektren. Für ${}^7\text{Li}$ Kerne liegen Spin-Spin-Relaxationszeiten im Bereich des starren Gitters in der Größenordnung von $100 \mu\text{s}$, so dass Ionensprünge mit Raten bis etwa 10^4 s^{-1} erfassbar sein sollten. Für das Studium von Spin-Alignment-Zerfallsprozessen

⁷Gegenüber t_m sind die beiden Wartezeiten t_p im Allgemeinen (vernachlässigbar) klein, so dass in Gl. (1.2.41) $\omega_Q(t_m)$ geschrieben werden kann.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

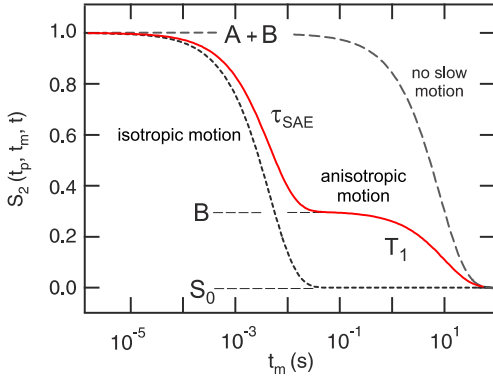


Abb. 1.2.6: $S_2(t_p, t_m, t)$ -Kurvenverlauf nach Gl. (1.2.42) für eine konstante Evolutionszeit t_p in Abhängigkeit der Mischzeit t_m . B kennzeichnet den Restkorrelationswert im allgemeinen Falle eines anisotropen Bewegungsprozesses. Für den Fall isotroper Bewegung fällt S_2 auf null ab. Die Restkorrelation S_∞ ist hier gegeben zu $S_\infty = B$.

ist somit zunächst die genaue Kenntnis der T_2 - und T_1 -Relaxationsanteile von S_2 notwendig. Für eine konstante Evolutionszeit $t_p \rightarrow 0$ wird aus der mischzeitabhängigen Aufzeichnung des Alignment-Echos an der Stelle $t = t_p$ direkt die modellfreie Einteilchen-Autokorrelationsfunktion mit der Korrelationszeit $\tau_c \approx \tau_{\text{SAE}}$ erhalten⁸. Ganz allgemein kann dann für $S_2(t_p, t_m, t)$ mit dem Dämpfungsfaktor $\exp\left(-\left(t_m/T_1'\right)^{\gamma_2}\right)$, $0 < \gamma_2 \leq 1$, formuliert werden, wobei T_1' durch die quadrupolare Spin-Gitterrelaxationsrate und ggf. auch durch Spin-Diffusionseffekte bestimmt wird:

$$S_2(t_p, t_m, t) = S_0 + (A \exp(- (t_m/\tau_{\text{SAE}})^{\gamma_1}) + B) \cdot \exp(- (t_m/T_1')^{\gamma_2}) \quad (1.2.42)$$

Gl. (1.2.42) gibt den allgemeinen Fall an, dass die gestreckt-exponentiell abklingende Korrelationsfunktion $A \exp(- (t_m/\tau_{\text{SAE}})^{\gamma_1}) + B$, die in S_2 enthalten ist, nicht auf null, sondern auf einen endlichen Wert B abfällt [123]. Die Restkorrelation S_∞ ist dann gegeben zu $S_\infty = B/(A + B)$. Erst über einen weiteren Zerfallsprozess, der z. B. ein Relaxationsprozess oder ein weiterer (isotroper) Bewegungsprozess sein kann, wird $S_2 = S_0 = 0$ erreicht. NMR-Spin-Gitter-Relaxationsprozesse führen immer auf $S_0(t_m \rightarrow \infty) \equiv S_{0,\infty} = 0$. In Abb. 1.2.6 ist der Verlauf von $S_2(t_p, t_m, t)$ für $S_\infty = 0$ und $S_\infty \neq 0$ gezeigt. Der gesamte Echozerfallsprozess kann im einfachsten Falle in einen Korrelationsanteil und einen Relaxationsanteil (quadrupolare Relaxation, Spin-Diffusion) unterteilt werden. Für den Fall, dass keine langsamen Austauschprozesse zwischen Plätzen mit unterschiedlicher Kernquadrupolfrequenz stattfinden oder das Teilchen nur elektrisch (und magnetisch) äquivalente Plätze besucht, wird nur der Zerfall des Alignment-Zustands über Spin-Gitter Relaxationseffekte induziert. Für den Fall, dass $T_1' \gg \tau_{\text{SAE}}$ kann (1.2.42) der Einfachheit halber auch mit einer Summe aus zwei Zerfallsfunktionen angepasst werden.

Restkorrelation Während über die Variation der Mischzeit die Zeitskala des Bewegungsprozesses erfasst wird, beinhalten evolutionszeitabhängige Messungen bei konstanter Mischzeit ganz allgemein Informationen über die Geometrie des Transportprozesses.

⁸Wird τ_{SAE} als Funktion von t_m bei verschiedenen Evolutionszeiten t_p bestimmt, dann zeigt sich, dass die Zerfallsrate durchaus von t_p abhängig sein kann. Insbesondere im Falle von ^6Li - (und ^7Li)-SAE-NMR-Experimente zeigen sich in Anhängigkeit der Verteilungsbreite von elektrischen Feldgradienten bei strukturell ungeordneten Ionenleitern oder beim Vorliegen von Spindiffusionseffekten (siehe **P11b** und **P13**) analog zu ^2H -NMR-Experimenten charakteristische Zeitabhängigkeiten.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

Bei relativ großen Evolutionszeiten wird ein Echo an der Stelle $t = t_p$ nur noch bei kleinem Phasenunterschied in der Detektionsebene erzeugt. Über t_p wird die Empfindlichkeit des Experiments auf unterschiedliche Phasenunterschiede und damit Quadrupolkopplungen eingestellt. Für das genaue Studium der Geometrie wird die Restkorrelation S_∞ als Funktion von t_p aufgetragen. Die dann erhaltene zeitliche Abhängigkeit entspricht formal dem elastischen inkohärenten Strukturfaktor der quasielastischen Neutronenstreuung. Die von Spiess und Fujara studierte Analogie der stimulierten Echo-Methode mit der Neutronenstreuung wird an dieser Stelle besonders deutlich [118, 119]. Allgemein ist die t_p -abhängige Restkorrelation (*final state correlation factor*)

$$S_\infty(t_p) = \frac{S_2(t_p, t_m \rightarrow \infty, t_p)}{S_2(t_p, t_m \rightarrow 0, t_p)} \quad (1.2.43)$$

eine oszillierende Funktion, deren Modulationsperiode über die Stärke der quadrupolaren Kopplung(en) bestimmt wird. Im Falle eines kristallinen Festkörpers mit einer finiten Anzahl N am Diffusionsprozess beteiligten Quadrupolkreisfrequenzen, d. h. einer endlichen Zahl elektrisch inäquivalenter Plätze, zeigt die Restkorrelation für große Evolutionszeiten die inverse Anzahl der Plätze N [123, 128]:

$$\lim_{t_p \rightarrow \infty} S_\infty(t_p) = 1/N \quad (1.2.44)$$

Bei einer endlichen Zahl inäquivalenter Plätze gelangt das Teilchen auch nach einer endlichen Zahl von Sprüngen wieder zurück zu einem Platz mit der Kernquadrupolfrequenz identisch zur Startposition. Gl. (1.2.44) ist für den Fall gültig, wenn alle Plätze gleich stark populiert sind, ansonsten ist die Restkorrelation über die Summe der zugehörigen quadrierten Wichtungsfaktoren w_i der Plätze i gegeben:

$$\lim_{t_p \rightarrow \infty} S_\infty(t_p) = \sum_i^N w_i^2 \quad (1.2.45)$$

Zum Echo bei hinreichend langen Evolutionszeiten tragen nur solche Anteile bei, deren Phasen vor und nach der Mischzeit t_m exakt gleich sind. Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen an einem Platz i vor und nach t_m anzutreffen, ist gleich dem Quadrat der relativen Besetzungszahl des Zustands i im thermischen Gleichgewicht. Im Gegensatz zur Situation mit einer endlichen Zahl von unterschiedlichen elektrischen Plätzen, wird im Falle eines amorphen Festkörpers mit einer praktisch unendlich großen Zahl kristallographisch unterschiedlicher Positionen erwartet, dass bereits der Korrelationsanteil S_2 auf null abfällt (Vgl. Abb. 1.2.6). Für $S_\infty(t_p)$ ergibt sich dann $\lim_{t_p \rightarrow \infty} S_\infty(t_p) = 0$.

Spin-Alignment-Spektren Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Zerfallsrate $1/\tau_{\text{SAE}}$ können nicht nur die Echoamplituden an der Stelle $t = t_p$ als Funktion von t_m bestimmt werden, sondern auch die nach Fouriertransformation erhaltenen Spin-Alignment-NMR-Spektren herangezogen werden. Im Falle reiner Spin-Alignment-Spektren sind für $I = \frac{3}{2}$ Zentralresonanzen vollständig unterdrückt und das Alignment-Spektrum setzt sich

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

ausschließlich aus Satellitenintensitäten zusammen [35]. Im Falle von Li_3N ist die quadrupolare Kopplung wesentlich größer als die dipolaren Wechselwirkungen, so dass nahezu reine Alignment-Spektren erhalten werden können (siehe **P13**). Oftmals zeigen sich jedoch zusätzliche Resonanzsignale in Nähe der Larmorfrequenz $\omega/2\pi$, die auf homonukleare dipolare Kopplungen der Spins untereinander deuten (s. u.) und auch den Restkorrelationswert zu kleineren Werten als erwartet verschieben [128].

Bei Einkristallspektren mit scharfen (winkelabhängigen) Satellitenresonanzen kann zur Bestimmung der Sprungrate auch das Abklingen der Satellitenintensitäten verschiedener Quadrupolfrequenzen mit zunehmender Mischzeit t_m aufgezeichnet werden. Böhmer und Qi haben z. B. an β -Eukryptit Einkristallen die Mischzeitabhängigkeit der sechs verschiedenen Satellitenpaare untersucht [128].

Gelingt es ferner über die evolutionszeitabhängige Modulation der Satellitenintensitäten einzelne Satellitenpaare auszublenden, dann kann auch in Gegenwart eines Austauschprozesses während t_m der Wiederanstieg der Satellitenresonanz zur direkten Messung der Austauschrate bestimmt werden.⁹ In diesem Sinne ist die Spin-Alignment-Technik als 1D Austausch-Experiment zu verstehen.

Zum Einfluss dipolarer Kopplungen

Qi *et al.* haben den Einfluss zweier dipolar gekoppelter Spins, a und b , auf das Spin-Alignment-Experiment für $I = \frac{3}{2}$ Kerne im Dichtematrix-Formalismus theoretisch untersucht [128]. Für den Gesamt-Hamiltonoperator für ein System mit zwei unterschiedlichen Kernquadrupolfrequenzen ω_Q^a und ω_Q^b kann geschrieben werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q^a + \hat{H}_Q^b + \hat{H}_D \quad (1.2.46)$$

wobei \hat{H}_Z und \hat{H}_D die Zeeman- bzw. Dipol-Wechselwirkung angeben. Für den Fall, dass der Energieunterschied ΔE der Quadrupolwechselwirkung des Spinpaares, $\Delta E = \hbar(\omega_Q^a - \omega_Q^b)$, viel kleiner ist als die Wechselwirkung des Spinpaares mit der Umgebung, finden energierhaltende Umkehrprozesse der Spins nur für den Zentralübergang statt. Näherungsweise müssen dann Dipol-Dipol-Wechselwirkungen nur für den Zentralübergang berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung der Spins mit der Umgebung wird dabei als dipolare Verbreiterung Γ der Niveaus eingeführt. Das Spin-Alignment-Zeitsignal ergibt sich dann zu [127, 128]:

$$\begin{aligned} S(t) = & A(\omega_Q^a) \sin(\omega_Q^a t) + A(\omega_Q^b) \sin(\omega_Q^b t) + A(3\omega_D) \sin(3\omega_D t) \\ & + B(\omega_Q^a) \sin\left(\left(\frac{1}{2}k\omega_D - \omega_Q^a\right)t\right) + B(\omega_Q^b) \sin\left(\left(\frac{1}{2}k\omega_D - \omega_Q^b\right)t\right) \\ & + B(5\omega_Q^a) \sin\left(\left(\frac{1}{2}5\omega_D + \omega_Q^a\right)t\right) + B(5\omega_Q^b) \sin\left(\left(\frac{1}{2}5\omega_D + \omega_Q^b\right)t\right) \end{aligned} \quad (1.2.47)$$

mit $k = 1, 3$. Unter Berücksichtigung transversaler Relaxation muss $S(t)$ noch mit dem Dämpfungsterm $\exp(-\Gamma\pi t)$ multipliziert werden. $\Gamma = 1/(\pi T_2^*)$ ist die Halbwertsbreite des Lorentzsignals, das nach Fouriertransformation einer gedämpften Sinusfunktion erhalten

⁹M. Wilkening, unveröffentlichte Ergebnisse, Hannover 2011.

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

wird. Das zu Gl. 1.2.47 zugehörige Spin-Alignment-Spektrum zeigt neben den beiden Resonanzpaaren bei $\pm\omega_Q^a$ und $\pm\omega_Q^b$ auch Intensitäten bei

$$\pm(k\omega_D/2 - \omega_Q^a) \quad \text{und} \quad \pm(k\omega_D/2 - \omega_Q^b),$$

mit $k = 1, 3$ sowie bei

$$\pm(5\omega_D/2 + \omega_Q^a) \quad \text{und} \quad \pm(5\omega_D/2 + \omega_Q^b)$$

Hierbei ist ω_D gegeben zu $\omega_D = -\frac{\mu_0}{4\pi}\hbar(\gamma^2/r^3)\frac{1}{2}(3\cos^2\Theta - 1)$. Für $\omega_D = 0$ ergibt sich das reine Alignment-Spektrum eines einzelnen Spin-3/2 Kerns. Selbst bei relativ kleiner dipolarer Kopplung $\omega_D = 1/60 \cdot \omega_Q^b$ und $\omega_Q^a = 6/10 \cdot \omega_Q^a$ ergeben sich im Spektrum Intensitäten in der Nähe um 0 Hz. Die Signalamplituden der dipolaren Kopplung sind dabei etwa 1/10 der Amplitude der Quadrupolwechselwirkung mit ω_Q^a [128]. Im Falle eines Pulverspektrums verteilen sich jedoch die Satelliten aufgrund ihrer Winkelabhängigkeit über einen breiten Frequenzbereich, die zentralen Komponenten um ω_0 müssen jedoch addiert werden, so dass eine relativ starke „Zentral“linie erzeugt wird. Mit zunehmendem t_p nehmen diese Zentrallinienintensitäten zu. Das Zeitsignal Gl. (1.2.47) vereinfacht sich in Abwesenheit dipolarer Kopplung ($\omega_D = 0$) zu

$$S(t_p, t) \propto \sin(\omega_Q^a t_p) \sin(\omega_Q^a t) + \sin(\omega_Q^b t_p) \sin(\omega_Q^b t) \quad (1.2.48)$$

Die in (1.2.48) enthaltenen $\cos(\omega_Q^i t_p - \omega_Q^i t)$ Terme mit $i = a, b$ entsprechen Echo-Signalen, während die Terme $\cos(\omega_Q^i t_p + \omega_Q^i t)$ zu transienten Signalen führen. Echos treten somit an der Stelle $t_p - t = 0$, also bei $t = t_p$ auf. Auch im komplizierteren Fall, wenn $\omega_D \neq 0$ ist, erscheinen für $\omega_D \ll \omega_Q$ alle Echos an der Stelle $t = t_p$. Die reinen Quadrupolterme führen jeweils auf eine Gesamtamplitude von $9/20 = 0.45$, während die dipolaren Beiträge eine Amplitude von weniger als 0.02 zeigen [127].

Die Echoamplituden der den quadrupolaren Korrelationsfunktionen analogen dipolaren Korrelationsfunktionen, z. B.,

$$S_2(t_p, t_m) \propto \langle \sin[k\omega_D(0)t_p] \sin[k\omega_D(t_m)t_p] \rangle \quad (1.2.49)$$

werden mit zunehmender Mischzeit t_m ebenso zerfallen, wenn $\omega_D(0) \neq \omega_D(t_m)$. Die Bedingung $\omega_D(0) \neq \omega_D(t_m)$ kann erfüllt sein, wenn sich während der Sprungprozesse entweder der Verbindungsvektor \mathbf{r} der beiden Spins bzw. der Winkel Θ zwischen \mathbf{r} und \mathbf{B}_0 ändert. Dipolare Wechselwirkungen führen jedoch auf eine Zweiteilchen-Korrelationsfunktion, da die relative Lage zweier Spins erfasst wird. Die jeweiligen Zerfallskonstanten $1/\tau_D$ und $1/\tau_{SAE} \equiv 1/\tau_Q$ werden, wie auch die Zerfallskonstante $1/\tau_{CS}$, wenn die Teilchen z. B. über ihre chemische Verschiebung markiert werden, alle von der gleichen Größenordnung sein. Im Falle von $1/\tau_D$ und $1/\tau_Q$ werden sich die Raten nicht mehr als um den Faktor zwei voneinander unterscheiden. Die oben genannten Experimente von Qi et al. an β -Eukryptit Einkristallen haben deutlich gemacht, dass sowohl Satellitenintensitäten als auch die zentralen Komponenten im Spin-Alignment-Spektrum

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

mit zunehmender Mischzeit und konstanter Evolutionszeit nahezu mit der gleichen Zerfallskonstanten abklingen [128].

Tang *et al.* und Qi *et al.* haben gezeigt [35, 122, 127, 128], dass die Abtrennung dipolarer Beiträge zum Spin-Alignment-Signale für kleine Evolutionszeiten im Bereich $< 20 \mu\text{s}$ gelingt. In diesem Fall beinhaltet das Echo an der Stelle $t = t_p$ vorwiegend Quadrupolinformationen. Die Separation kann untersucht werden, wenn die Echoamplitude als Funktion der Evolutionszeit bei konstanter Mischzeit $t_m \rightarrow 0$ untersucht wird (sog. Quermessungen). Für $t_m \rightarrow 0$ wird die Echoamplitude noch nicht durch den Einfluss der Teilchendiffusion beeinflusst (**P8**).

Drei- und Vier-Zeiten Korrelationsfunktionen

An verschiedenen silberionenleitenden Gläsern und polykristallinen Pulvern sind von Vogel und Mitarbeitern erstmals ^{109}Ag NMR Drei- und Vierzeiten-Korrelationsfunktionen aufgezeichnet worden ($I(^{109}\text{Ag}) = 1/2$) [130–136]. Die Ionen werden durch ihre positionabhängige chemische Verschiebung markiert. Analog zu den ^2H - und ^7Li -SAE-NMR-Experimenten eröffnen die stimulierten Ag-NMR-Echo-Experimente einen direkten experimentellen Zugang zu Ag-Sprungraten. Drei-Zeiten Korrelationsfunktion liefern dabei insbesondere in Gläsern z. B. Informationen über dynamische Heterogenitäten, d. h. über unterschiedlich schnelle und langsame Ionen. Mit Hilfe von Vier-Zeiten Korrelationsfunktionen haben die Autoren an verschiedenen Ag-Ionenleitern zudem die Lebensdauer der dynamischen Heterogenitäten untersucht [137]. Drei- und Vier-Zeiten Korrelationsfunktionen an Spin- $\frac{3}{2}$ Kernen sind bisher noch nicht experimentell durchgeführt worden. Die theoretischen Grundlagen sind von Böhmer vorgelegt worden [123].

Insbesondere können über Mehrzeiten-Experimente die Ursachen der Nicht-Exponentialität (intrinsische Nicht-Exponentialität durch z. B. Rücksprungprozesse, extrinsische Abweichungen von einfach-exponentiellem Zeitverhalten durch dynamische Heterogenitäten) von der Korrelationsfunktionen studiert werden. Die Interpretation der Daten hängt dabei entscheidend vom verwendeten Sondenkern (^{109}Ag oder ^6Li) ab. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, ob es die Wechselwirkungseigenschaften des betrachteten Kerns und die strukturelle Umgebung zulassen, dass die anfängliche Phasenkohärenz bzw. die initial abgespeicherten Resonanzfrequenzen im Laufe des NMR-Experimentes durch Rücksprungprozesse überhaupt wiederhergestellt werden können. Brinkmann *et al.* konnten zeigen, dass die Frage nach der Ursache der Nicht-Exponentialität für kristalline Materialien beantwortbar ist [137]. In diesen Fällen gelingt in den meisten Fällen aufgrund der endlichen Anzahl kristallographisch inäquivalenter Plätze die Aufzeichnung einer Restkorrelation S_∞ , die die Restauration der anfänglich abgespeicherten Resonanzfrequenzen widerspiegelt. Voraussetzung sind eine hinreichend lange Mischzeit und eine präzise ausgewählte Evolutionszeit, mit der die Empfindlichkeit auf Frequenzänderungen justiert werden kann (siehe auch **P13**). Es ist dann möglich, Aussagen über die Relevanz von Rücksprungprozessen zu treffen. Bei den beiden untersuchten kristallinen Silberionenleiter zeigt sich, dass korrelierte Rücksprungprozesse

1.2 NMR-Methoden im Speziellen

kaum zur Nicht-Exponentialität der Echo-Zerfallsfunktionen der Mehrzeitenexperimente beitragen [137].

Im Falle von Gläsern, bei denen sich nahezu alle Kationenplätze leicht voneinander unterscheiden, fehlt die Voraussetzung der Restkorrelationserfassung, um zu entscheiden, mit welcher Gewichtung korrelierte Vorwärts-Rückwärts-Sprungprozesse zur Nicht-Exponentialität beitragen. Zudem überlagern auch im Falle von ${}^6\text{Li}$ nicht-vernachlässigbare Dipol-Dipol-Kopplungen das Experiment und stören die mögliche Refokussierung als Folge von Rücksprungprozessen. Brinkmann *et al.* schließen aus ihren Untersuchungen an Li-haltigen Gläsern, dass die Korrelationsfunktionen stark durch dynamische Heterogenitäten beeinflusst sind. Auch im Falle von β -Spodumenglas deuten die ${}^6\text{Li}$ -Spin-Alignment-Messungen darauf hin (**P13**).

1.3 NMR-Relaxometrie und makroskopischer Transport

Im Laufe der Arbeiten dieser Habilitationsschrift sind neben einer Reihe von Festkörper-Lithiumionenleitern, deren Diffusionseigenschaften mit Hilfe von stimulierten Echo-NMR-Methoden quantifiziert worden sind, zwei Materialien untersucht worden, die zwei-dimensionale Li-Diffusion zeigen. Bevor die NMR-Arbeiten an den Schichtverbindungen Li_xTiS_2 und LiBH_4 (hexagonale Hochtemperaturmodifikation) vorgestellt werden, sollen die Möglichkeiten der NMR-Relaxometrie, siehe z. B. auch [18, 19], zur Bestimmung von Diffusionsparametern, anhand aktueller Messungen an dem lithiumhaltigen Granat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (**P1**) exemplarisch im Sinne eines einführenden Beispiels zur NMR-Relaxometrie vorgestellt werden.

Polykristallines $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ existiert in zwei Modifikationen [138, 139]. Bei Raumtemperatur ist die tetragonale Variante thermodynamisch stabil [140]. Kubisches

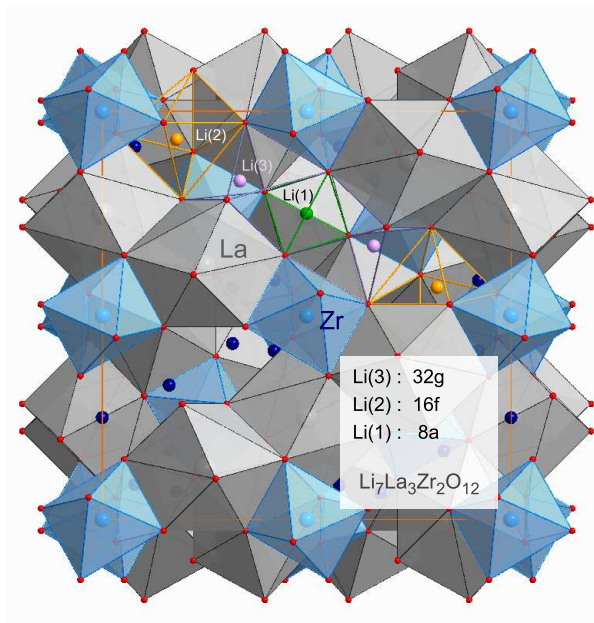


Abb. 1.3.7: Kristallstruktur von tetragonalem $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $I4_1/acd$); die Li-Ionen besetzen Okta- (Li(2) und Li(3)) und Tetraederlücken (Li(1)) in der Granatstruktur. Vgl. dazu das in **P2** gezeigte ^6Li -MAS-NMR-Spektrum. Die Li(1)-Tetraeder sind mit den Li(3)-Oktaedern flächenverknüpft. Li(2)- und Li(3)-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verbunden. Blick entlang der c -Achse der Einheitszelle. Zum Teil sind die in dunkelblau dargestellten Li-Kationen andersfarbig hervorgehoben.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, welches bei hohen Sintertemperaturen in Al_2O_3 -Bechern synthetisiert werden kann, hat aufgrund seiner außergewöhnlich hohen Li-Ionenleitfähigkeit Aufsehen erregt [139] und wird als möglicher Festelektrolyt in Li-Ionenbatterien diskutiert.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

Mit NMR-Methoden sind die Li-Diffusionsparameter, d. h., Li-Sprungraten und Aktivierungsenergien, das erste Mal in **P1** untersucht worden. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ stellt ein nahezu ideales Material dar, das Potential von NMR-Relaxationsverfahren zur Erfassung von kurz- und langreichweitigen dynamischen Parametern von oxidischen Festelektrolyten beispielhaft kennenzulernen. Granate sind thermisch hoch stabil und in ausreichender Menge leicht zu synthetisieren. Die tetragonale Modifikation ist ebenfalls ein guter Li-Ionenleiter [138]. Folglich können diffusionsinduzierte ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsratenmaxima $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T)$ mit ihren entsprechenden Hochtemperaturflanken ($\omega_{0(1)}\tau \ll 1$) bei relativ moderaten Temperaturen erfasst werden. Oberhalb 300 K sind die NMR-Raten rein diffusionsinduziert, sodass keine Untergrundkorrekturen durchgeführt werden müssen. Im Zusammenspiel mit Leitfähigkeitsmessungen zeigen die $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T)$ -Peaks zweifelsfrei, dass es sich um einen Ionenleiter handelt, der dreidimensionale Li-Diffusion zulässt. Die ^6Li -MAS-NMR-Spektren lassen sich in völligem Einklang mit der von Awaka et al. [138] beschriebenen tetragonalen Struktur interpretieren. Die Ergebnisse deuten an, dass die Li(1)-Ionen auf den Tetraederplätzen kaum am Diffusionsprozess beteiligt sind.

Die in **P1** ermittelte Aktivierungsenergie aus unterschiedlichen ^7Li -NMR-Messungen, die neben T_1 - und $T_{1\omega}$ -Messungen auch mit Hilfe von T_2 -Messungen bestimmt werden konnte, stimmt gut mit derjenigen überein, die aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen des Materials erhalten wurde. Absolute Li-Sprungraten aus den diffusionsinduzierten NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmaxima liegen auf derselben Arrheniusgeraden, die auch die Impedanzdaten beschreiben. Diffusionsparameter aus $T_{1\omega}$ -NMR-Messungen sind im gleichen Zeitfenster erfasst worden, in dem auch die Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden. Insgesamt ist es somit gelungen, den Li-Diffusionsprozess in dem Li-haltigen Granat über einen dynamischen Größenbereich von acht Dekaden zu beschreiben.

Aus dynamischer Sicht verhält sich der bei Raumtemperatur mit tetragonaler Symmetrie kristallisierende Granat wie ein einphasiges System mit einem einzigen „Haupt“-Diffusionsprozess. Interessanterweise zeigen jedoch *in-situ* aufgezeichnete Röntgendiffraktogramme, siehe auch [140], bei Temperaturerhöhung eine kontinuierliche strukturelle Umwandlung des Materials hin zu einer Kristallstruktur mit kubischer Symmetrie. Diese Symmetriehöherung, die allgemein bei vielen Systemen beobachtet wird und keineswegs ungewöhnlich ist, hat interessanterweise aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Li-Diffusionseigenschaften.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht zeigt das Ergebnis deutlich, dass geringfügige strukturelle Änderungen des Materials in diesem Falle keine signifikanten Auswirkungen auf die Transporteigenschaften haben. Die Symmetrieänderung der Struktur ist also nicht die maßgebliche oder alleinige Ursache der außergewöhnlich hohen Ionenleitfähigkeit einer in der Literatur beschriebenen kubischen Probe von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [139], die zur Zeit in vielen Arbeitsgruppen intensiv untersucht wird.¹⁰

¹⁰Insbesondere wird in der Literatur gegenwärtig der Einfluss von Al-Verunreinigungen diskutiert, die während des Temperns bei hohen Temperaturen in die (kubische) Granatstruktur eingebaut werden und mit (Multiquanten(MQ))- ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können [140]. Die in **P1**

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

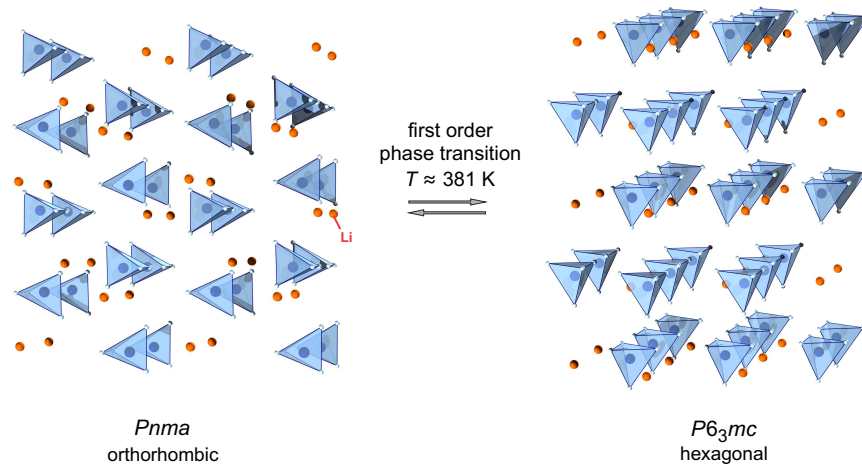


Abb. 1.3.8: Polykristallines, orthorhombisches LiBH₄ wandelt sich bei etwa 380 K reversibel in eine hexagonale Modifikation um, die eine sehr hohe Li-Ionenleitfähigkeit zeigt.

Niederdimensionale Ionenleiter Hexagonales LiBH₄ (siehe [P2](#) und [Abb. 1.3.8](#)) ist einer der seltenen Li-Ionenleiter, dessen diffusionsinduzierte ⁶Li-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsratenpeaks die typische Signatur für einen rein zweidimensionalen Li-Diffusionsprozess zeigen, d. h. die Hochtemperaturflanke der Ratenpeaks offenbart im Vergleich zur Tieftemperaturseite eine niedrigere Steigung [3, 141]. Der Temperaturverlauf der NMR-Relaxationsraten kann gut mit dem Modell von Richards [64] angepasst werden, dem eine Spektraldichtefunktion zugrunde liegt, die zweidimensionale Diffusion und unkorrelierte Bewegung widerspiegelt, siehe auch [113, 114]. Statische NMR-Spektren und erste frequenzabhängige ⁶Li- und ⁷Li-NMR-Messungen bestätigen das Ergebnis der Niederdimensionalität des Diffusionsprozesses.¹¹ Die offenbar nicht oder nur schwach korrelierte Bewegung der Li-Kationen äußert sich darin, dass die Steigung der Tieftemperaturflanke auf eine Aktivierungsenergie weist, die nahezu identisch ist mit der, die aus Leitfähigkeitsmessungen erhalten wird. In [Abb. 1.3.9](#) sind die Li-

untersuchte Probe ist phasenrein; ICP-OES- (*Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) und MAS-NMR-Untersuchungen zeigen keine Anzeichen für das Vorhandensein von Al. Im Rahmen einer Kooperation mit der Robert Bosch GmbH werden gegenwärtig Al-dotierte Li₇La₃Zr₂O₁₂-Granate untersucht. Erste Messungen zeigen, dass in der Tat die Li-Ionenleitfähigkeit mit dem Einbau von Al bis hin zu den in der Literatur erwähnten hohen Werten gesteigert werden kann. Ungeklärt ist noch der Einfluss der Li-Stöchiometrie und der damit verbundenen Bildung von Sauerstoffleerstellen auf die Li-Diffusivität. Es ist davon auszugehen, dass die Ionenleitfähigkeit einer kubischen, nichtstöchiometrischen Phase davon mit beeinflusst wird.

¹¹In Ergänzung zu der in [P2](#) gezeigten Ergebnisse ist bei 483 K, d. h. auf der Hochtemperaturflanke der Ratenpeaks, die diffusionsinduzierte NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} als Funktion der Frequenz (12.5 MHz bis 155.4 MHz) aufgezeichnet worden. Die Raten zeigen in guter Näherung eine logarithmische Abhängigkeit von der Frequenz. Wie in [P2](#) bemerkt, ist LiBH₄ einer der wenigen niederdimensionalen Li-Ionenleiter, bei denen eine Frequenzabhängigkeit der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate im Bereich $\omega_0\tau \ll 1$ nachgewiesen werden kann. Die ergänzenden Ergebnisse werden zur Veröffentlichung vorbereitet.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

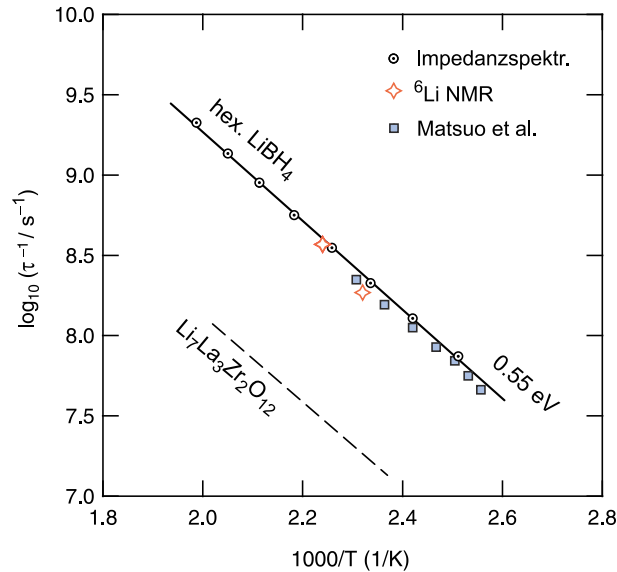


Abb. 1.3.9: Li-Sprungraten von hexagonalem LiBH_4 , die aus NMR- und impedanzspektroskopischen Messungen im gleichen dynamischen Zeitfenster aufgezeichnet wurden. Die Aktivierungsenergie von etwa 0.55 eV stimmt mit der überein, die auch aus der Temperaturabhängigkeit der T_1^{-1} -NMR-Raten erhalten werden kann. Zum Vergleich: Die Sprungraten von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (siehe P1) sind um mehr als eine Größenordnung zu niedrigeren Werten verschoben (angedeutet als gestrichelte Linie).

Korrelationsraten, die direkt aus den Maxima der $^6\text{Li}-T_1^{-1}(1/T)$ -NMR-Peaks abgelesen werden können, zusammen mit den Ergebnissen aus Impedanzmessungen gezeigt. Letztere wurden ganz analog zu der Verfahrensweise in P1 mit Hilfe der Nernst-Einstein- bzw. Einstein-Smoluchowski-Gleichung (Gl. 1.1.3) für den Fall unkorrelierter Bewegung und unter Verwendung der Nächsten-Nachbar-Abstände in Sprungraten umgerechnet. Die erhaltenen absoluten Raten sind fast mit denen identisch, die auch für den 2D-Diffusionsprozess in $\text{Li}_{x=0.7}\text{TiS}_2$ erhalten wurden (siehe [113, 114, 142] und P3a und 3b). Aktuelle impedanzspektroskopische Messungen über einen relativ weiten Frequenzbereich zeigen zwei Charakteristika: *i*) Im Einklang mit den NMR-Ergebnissen ist selbst bei Frequenzen bis 10^7 Hz kein dispersiver Bereich in den zugehörigen Impedanzspektren erkennbar. *ii*) Die Korngrenzenleitfähigkeit ist um mindestens zwei Größenordnungen niedriger als die bulk-Leitfähigkeit¹² – eine Beobachtung, die bei Ionenleitern mit schnellen Diffusionspfaden im Korninneren nicht überraschend erscheint [143].

Erst in einer kürzlich abgeschlossenen Arbeit konnte gezeigt werden, dass in nanokristallinem LiBH_4 , charakterisiert durch einen hohen Volumenanteil von (fehlgeordneten) Korngrenzen (siehe auch Teil 2 dieser Schrift), die Li-Diffusivität nicht gesteigert werden kann. Im Gegenteil, erste Messungen deuten an, dass sich das ^7Li -NMR-Ratenmaximum eher zu höheren Temperaturen verschiebt und Korrelationseffekte Ein-

¹²V. Epp, Dissertation in Vorbereitung, Hannover 2011.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

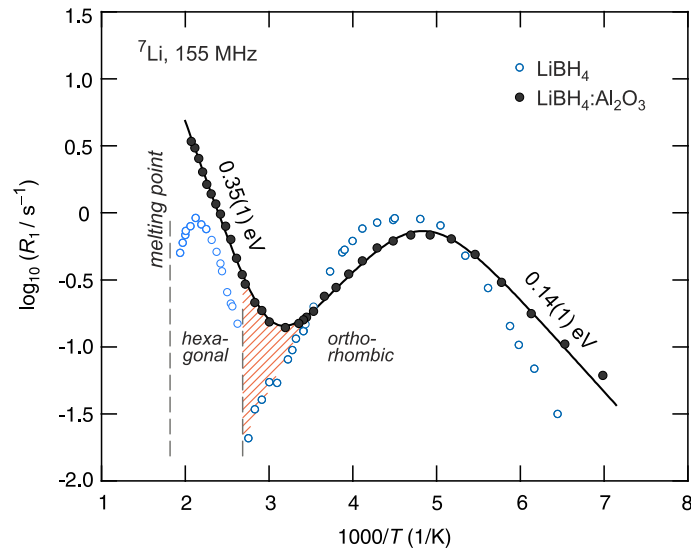


Abb. 1.3.10: Diffusionsinduzierte ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten von nanokristallinem LiBH_4 , welches zusammen mit nanokristallinem Al_2O_3 (α -Modifikation) für 5 min in einer Hochenergiekugelmühle kompaktiert wurde (Volumenverhältnis 1:1). Die Ausgangsmaterialien sind ebenfalls durch Hochenergiekugelmahlen hergestellt worden. Üblicherweise werden Kristallitgrößen im Bereich von 20 bis 50 nm erreicht. Im Gegensatz zum grobkörnigen, einphasigen LiBH_4 hat die Nanostrukturierung und der Eintrag von Ionenleiter-Isolator-Heterogrenzflächen Auswirkungen auf den Phasenübergang, sodass hochleitfähiges LiBH_4 bereits bei niedrigen Temperaturen stabilisiert werden kann.

fluss auf die Tieftemperaturflanke nehmen. Interessanterweise hat die Nanostrukturierung durch Hochenergiekugelmahlen jedoch Auswirkungen auf die Phasenübergangstemperatur von orthorhombischer zu hexagonaler Symmetrie (siehe Abb.1.3.10): hexagonales LiBH_4 wird bereits bei niedrigeren Temperaturen stabilisiert. Auch der Eintrag von Ionenleiter:Isolator-Grenzflächen wirkt sich positiv auf eine Verschiebung der Phasenübergangstemperatur aus.¹³ Ganz ähnlich ist dieses Verhalten für LiBH_4 beobachtet worden, das zusammen mit LiI (oder anderen binären Li-Halogeniden) unter Schutzgas gemahlen wurde. Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme zeigen, dass der Einbau der Iodid-Ionen die Schichtstruktur von LiBH_4 bei tiefen Temperaturen stabilisieren kann.

Auch im Falle des schnellen (metastabilen) Ionenleiters $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [144–150], der sowohl als einphasiges polykristallines Pulver mit Kristallitgrößen im μm -Bereich und als nanokristalline Keramik untersucht wurde, zeigen vergleichende NMR- und impedanzspektroskopische Messungen, dass der Eintrag von Korngrenzen nicht zu einer Erhöhung

¹³Noch unveröffentlichte Arbeiten, die im Rahmen des Forschungsprojektes „Atomare Dynamik und Diffusion in neuen nanokristallinen Materialien zur Energiespeicherung“, (Wege in die Forschung II, Leibniz Universität Hannover) auf der 18. Solid State Ionics (Warschau, 2011) gezeigt werden; V. Epp, M. Wilkening *Different approaches to improving the Li diffusivity of polycrystalline LiBH₄*.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

der Leitfähigkeit führt.¹⁴ Im Gegenteil, es wird eher eine Abnahme der DC-Ionenleitfähigkeit festgestellt, wenn polykristallines $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ an Luft für etwa 2 h in einer Hochenergiekugelmühle in einem ZrO_2 -Becher gemahlen wird.

Schichtstrukturiertes TiS_2 ist der Klassiker einer Wirtsverbindung, in denen eingelagerte Li-Kationen wie im Falle von LiBH_4 einem schnellen zweidimensionalen [19, 96] Diffusionsprozess folgen [151–154]. Ganz analog zu der in **P2** gezeigten Analyse der Daten, stimmt die aus den Tieftemperaturflanken der NMR-Relaxationspeaks ermittelte Aktivierungsenergie mit derjenigen überein, die den langreichweitigen Li-Ionentransport innerhalb der van-der-Waals-Lücke charakterisiert (**P3a** und **P3b**). Somit kann ein maßgeblicher Einfluss von Korrelationseffekten auf die Steigung im Grenzbereich $\omega_{0(1)}\tau \gg 1$ ausgeschlossen werden. Eine Analyse der Frequenzabhängigkeit der NMR-Raten bestätigt diesen Befund.

Die Parameter, die den langreichweitigen Transport zwischen den TiS_2 -Schichten in $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ charakterisieren, sind in **P3b** unter Berücksichtigung der Zweidimensionalität des Diffusionsprozesses aus einer Anpassung mit der von Richards [64, 141] vorgeschlagenen Spektraldichtefunktion ermittelt worden (s. o.). Interessanterweise führen ^7Li -Spin-Alignment-Echo-NMR-Messungen auf die gleichen Diffusionsparameter, sodass die Arbeit einen ersten experimentellen Hinweis liefert, dass stimulierte Echo-NMR-Messungen Li-Transportparameter erfassen, die mit denen identisch sind, die Bewegungsprozesse auf einer makroskopischen Längenskala bestimmen. Insgesamt bestimmt ein einziger Li-Diffusionsprozess die dynamischen Eigenschaften von $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ über einen enorm großen dynamischen Zeitbereich von fast zehn Dekaden.¹⁵ Dieser Prozess ist auch unabhängig von einer geringfügigen Änderung der Gitterparameter, die sich in einer leichten Zunahme der Kernquadrupolkopplungskonstante mit steigender Temperatur zeigen [155]. Das Li-Diffusionsverhalten wird jedoch komplexer, sobald der Interkalationsgrad Werte von $x = 1$ erreicht (**P3c**).

Der in **P3b** ermittelte Diffusionspfad und die zugehörige Aktivierungsenergie stimmen gut mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnung aus der Arbeitsgruppe von Thomas Bredow (Universität Bonn) überein.¹⁶ Kurz nach Erscheinen der Arbeiten ist dieses Ergebnis auch durch Rechnungen von van der Ven *et al.* [156] bestätigt worden. Ganz analog zur Situation in der isotypen Verbindung Li_xTiSe_2 [157–159] sind während des Bewegungsprozesses die Tetraederplätze $2d$ involviert, die jeweils zwei reguläre LiO_6 -Einheiten miteinander durch gemeinsame Flächen verknüpfen. ^7Li -SAE-

¹⁴Ergebnisse, die zur Publikation vorbereitet werden und auf der 18. Solid State Ionics (Warschau, 2011) gezeigt werden; J. Heine, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans *Li diffusion in channel-structured $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as probed by NMR and impedance spectroscopy*.

¹⁵Strukturelle, reversible Änderungen treten erst oberhalb von etwa 1000 K auf und machen sich in einer Änderung der Quadrupolstruktur der zugehörigen ^7Li -NMR-Spektren bemerkbar. M. Wilkening, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁶Siehe dazu: *Li intercalation and anion/cation substitution of transition metal chalcogenides: effects on crystal structure, microstructure, magnetic properties and Li ion mobility* W. Bensch, T. Bredow, H. Ebert, P. Heitjans, S. Indris, S. Mankovsky, M. Wilkening, J. Progr. Solid State Chem. **37** (2009) 206 und *Electric field gradient calculations for $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ and comparison with ^7Li NMR results* T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening, Phys. Rev. B **70** (2004) 115111.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

NMR-Messungen liefern zwei wichtige Ergebnisse (siehe insbesondere **P3b**): die Daten enthalten *i*) geometrische Informationen über den Elementarschritt der Li-Diffusion und *ii*) geben Auskunft über die Aktivierungsenergie des langreichweitigen Ionentransports durch das Material. Unabhängig von der charakteristischen Zeitskala der eingesetzten Methode (NMR-Relaxationsverfahren oder Echo-NMR-Verfahren) werden stets die gleichen Diffusionsparameter erhalten. Dies lässt auf eine regelmäßige Energielandschaft schließen, die durch eine einzige Barriere charakterisiert ist. Es gibt im Falle von $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ mit seiner wohldefinierten Schichtstruktur keinen Unterschied zwischen kurz- und langreichweitigen Diffusionsparametern. Ein Ergebnis, dass insbesondere für strukturell fehlgeordnete Ionenleiter, wie z. B. Gläser, oder komplexere Oxide und Sulfide nicht erwartet werden kann.

In **P4** wird der Einfluss der Dimensionalität auf die Li-Diffusionseigenschaften in hexagonalem und kubischem Li_xTiS_2 auf der Grundlage von NMR-Relaxations- und SAE-NMR-Ergebnissen diskutiert. Ein solches Paar einer Modells substanz, die in zwei verschiedenen Raumgruppen kristallisiert und in einem Falle rein zweidimensionale Diffusion zeigt [96], im anderen aber dreidimensionale Diffusion zulässt, ist äußerst selten. Die Li-Diffusivität in der hexagonalen (bzw. trigonalen) Modifikation, in der die Li-Kationen entlang der TiS_2 -Schichten „geleitet“ werden, ist um eine Größenordnung höher als in der chemisch identischen 3D-Struktur. Bhattacharya und Van der Ven haben den Diffusionsmechanismus in Li_xTiS_2 mit Spinellstruktur rechnerisch untersucht und heben den Einfluss von Leerstellenpaaren (siehe auch **P3b**) und -clustern auf den chemischen Diffusionskoeffizienten hervor. Analog zur Schichtstruktur ist der Elementarschritt der Li-Diffusion durch die intermediäre Besetzung von Tetraederlücken gekennzeichnet.¹⁷

Obwohl es eine Reihe von Festkörpern mit Kanalstrukturen gibt (siehe z. B. das oben erwähnte $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), bei denen die experimentell ermittelten oder berechneten Diffusionsparameter ein- oder quasi-eindimensionalen Transportprozessen zugesprochen werden, gibt es bisher keinen Li^+ -Ionenleiter, dessen NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten die typische von Sholl [82] vorhergesagte Frequenzabhängigkeit für einen 1D-Diffusionsprozess zeigen, siehe Tabelle 1.2.2. NMR-Messungen an polykristallinem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zeigen einen ungewöhnlich breiten diffusionsinduzierten Ratenpeak $T_{1\rho}^{-1}(1/T)$, der durch eine sehr kleine Flankensteigung im Grenzbereich $\omega\tau \ll 1$ ausgezeichnet ist.¹⁸ Die für einen 1D-Diffusionsprozess charakteristische Frequenzabhängigkeit konnte experimentell jedoch nicht gefunden werden. Im Gegensatz, es zeigt sich, dass die diffusionsinduzierten NMR-Raten nicht nur im Bereich $\omega\tau \ll 1$, sondern sogar im Limit $\omega\tau \gg 1$ unabhängig von der Resonanzfrequenz sind. Diese Anomalie mag mit der in [64] von Richards vorgeschlagenen und dort diskutierten Spektraldichtefunktion beschrieben werden.

¹⁷First-principles study of competing mechanisms of nondilute Li diffusion in spinel Li_xTiS_2 , J. Bhattacharya, A. Van der Ven, Phys. Rev. B **83** (2011) 144302.

¹⁸Im Einklang mit den Untersuchungen von Orera *et al.* [145] deuten die ^6Li -MAS-NMR-Messungen an der hier durch Quenchen hergestellten Probe daraufhin, dass die Li-Kationen nur kristallographische Plätze in den Kanälen der Struktur einnehmen, sodass die Kationenverteilung durch folgende Strukturformel wiedergegeben kann: $[\text{Li}_{2.29}]_{\text{channel}}[\text{Ti}_{3.43}\square_{0.57}\text{O}_8]_{\text{framework}}$. Es ist anzunehmen, dass die Bewegungen der Li-Kationen in dieser räumlichen Einschränkung hoch korreliert sind.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

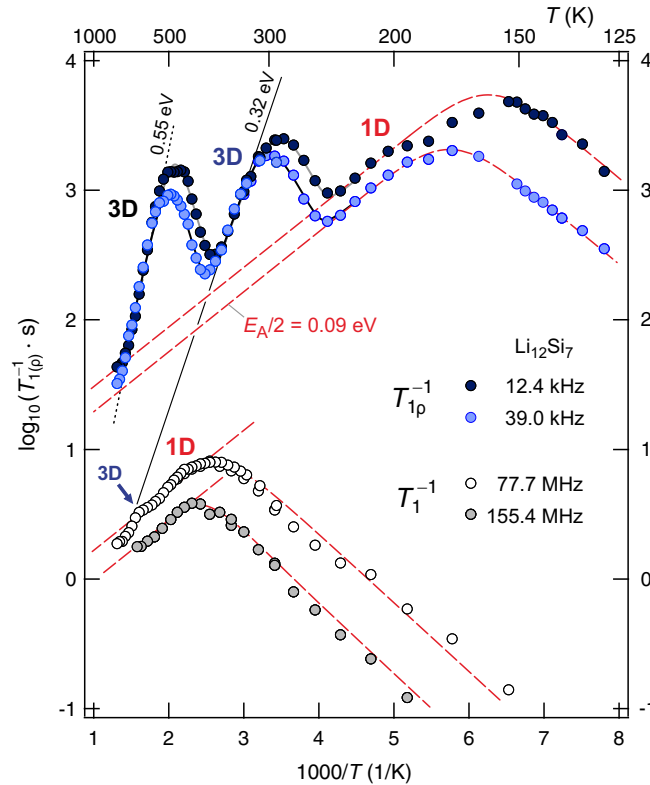


Abb. 1.3.11: Zur Temperaturabhängigkeit der diffusionsinduzierten ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten von polykristallinem, phasenreinem $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, die bei unterschiedlichen Larmor- und Lockingfrequenzen aufgezeichnet wurden. Die $T_{1(\omega)}$ -Raten zeigen drei unterschiedlich schnelle Li-Diffusionsprozesse, von denen der schnellere höchstwahrscheinlich ein 1D-Bewegungsprozess ist. Der Diffusionsprozess mit einer Aktivierungsenergie von 0.32 eV zeigt sich auch als schwache Schulter auf der Hochtemperaturflanke des $T_{1(\omega)}$ -Ratenpeaks, der bei 77.7 MHz aufgezeichnet wurde. Siehe Text für weitere Erläuterungen.

Im Vergleich dazu offenbaren die ersten frequenzabhängigen NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an einer polykristallinen Probe des Silizides $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ (Raumgruppe $Pnma$, siehe auch [160]) bei sehr niedrigen Temperaturen einen schnellen niederdimensionalen, höchstwahrscheinlich eindimensionalen, Li-Diffusionsprozess (siehe Abb. 1.3.11).¹⁹ Die diffusionsinduzierten $T_1^{-1}(1/T)$ - und $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T)$ -Raten folgen der Frequenzabhängigkeit $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T) \propto \omega_{0(1)}^{0.4(1)}$. Nach Sholl sollten die Raten für einen reinen 1D-Prozess eine $\sqrt{\omega}$ -Abhängigkeit zeigen [82]. Im Einklang mit dieser guten Übereinstimmung ist die gemeinsame Steigung der Hochtemperaturflanken der $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T)$ -Ratenpeaks kleiner als die auf den jeweiligen Tieftemperaturseiten. Verglichen mit der Aktivierungs-

¹⁹Zur Publikation angenommen bei *J. Am. Chem. Soc.*, A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans *Li Ion Diffusion in the Anode Material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ – Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by ${}^7\text{Li}$ NMR Relaxometry*, 2011. Siehe [161–173] für vorangegangene NMR-Messungen an Siliciden und deren Untersuchung als hochkapazitive Anodenmaterialien in Li-Ionenbatterien.

1.3 NMR-Relaxometrie und niederdimensionale Ionenleiter

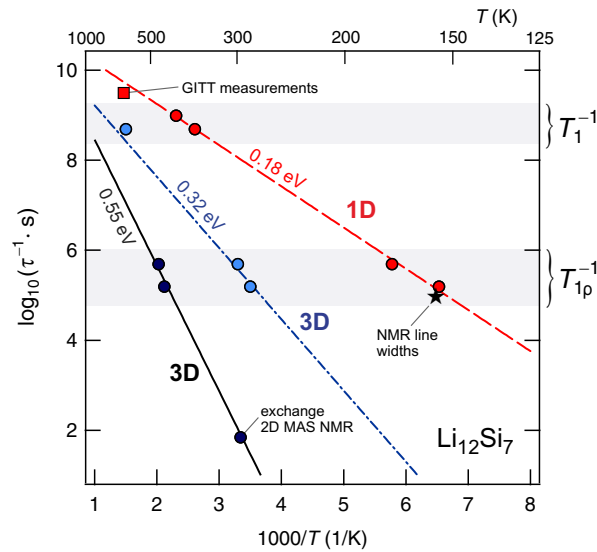


Abb. 1.3.12: Temperaturabhängigkeit der Li-Sprungraten, die aus den in Abb. 1.3.11 aufgezeichneten NMR-Ratenpeaks, über die Relationen $\omega_0\tau \approx 1$ und $\omega_1\tau \approx 0.5$, die an der Stelle der jeweiligen Ratenmaxima gelten, erhalten wurden. Weitere Erläuterungen im Text.

energie $E_a = 0.18$ eV aus der entsprechenden $\tau^{-1}(1/T)$ -Arrhenius-Darstellung, bei der in Analogie zu Abb. 1.3.9 die τ^{-1} -Raten aus den zugehörigen Ratenmaxima aufgetragen sind, führt die Flankensteigung im Grenzbereich $\omega\tau \ll 1$ erwartungsgemäß auf 0.09 eV = $E_a/2$ (siehe Tabelle 1.2.2). Zusätzlich zu dem schnellen niederdimensionalen Diffusionsprozess, der den Li-Ionen in den aus den Si_5 -Ringen aufgespannten Kanälen in der orthorhombischen Struktur von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zugeschrieben werden könnte, offenbaren insbesondere die in Abb. 1.3.11 gezeigten $T_{1(\omega)}^{-1}(1/T)$ -Raten bei höheren Temperaturen zwei weitere, separat erfassbare Li-Sprungprozesse. Sie sind jeweils durch die markante Charakteristika eines 3D-Bewegungsprozesses ausgezeichnet. In Abb. 1.3.12 sind die zugehörigen Li-Sprungraten ebenfalls aufgenommen. Der schnellere der beiden Diffusionsprozesse ist vergleichbar mit den Sprungraten in typischen *fast ion conductors* [18, 65, 174–176]. Der langsamere 3D-Prozess ist vergleichbar mit der Li-Diffusivität in metallischem Lithium [177]. Drei weitere Sprungraten stammen aus elektrochemischen Messungen [165] (GITT: Galvanostatic Intermittent Titration Technique), einer Analyse der ^7Li -NMR-Linienverschmälerung und ersten mischzeitabhängigen 2D-Austauschexperimenten²⁰ (Exchange Spectroscopy, EXSY) unter MAS-Bedingungen.²¹ Während die ersten beiden Datenpunkte dem schnellen, niederdimensionalen Li-Bewegungsprozess zuzuordnen sind, können mit EXSY-NMR-Messungen, die mit Hilfe einer NOESY-Pulsfolge (Nuclear Overhauser Effect (NOE) Spectroscopy (SY)) durchgeführt wurden, äußerst langsame Austauschraten quantifiziert werden (siehe Abb. 1.3.12).

²⁰A. Kuhn, Dissertation in Vorbereitung, Leibniz Universität Hannover, 2011.

²¹Siehe dazu auch P14 und die ersten zweidimensionalen ^{19}F -MAS-NMR-Messungen an den in Teil 2 untersuchten quaternären Fluoriden.

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

NMR-Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kern Der Spinell $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Raumgruppe $Fd3m$, $0 \leq x \leq 3$) ist als Anodenmaterial in Festkörper-Li-Ionenbatterien von großem industriellen Interesse [178–190]. In der Struktur mit $x = 0$ besetzen die Li-Kationen die $8a$ -Tetraederplätze und teilen sich mit den Titan-Kationen die $16d$ -Plätze. Die (dreidimensionale) Li-Diffusivität des Wirtsmaterials ist gering, sodass sich $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als eine interessante Modellsubstanz herausgestellt hat, die mit Hilfe von ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen studiert werden kann (P5). Interessanterweise steigt die Li-Diffusivität mit zunehmendem Interkalationsgrad x und wird höchstwahrscheinlich ein Maximum durchlaufen, siehe auch [191], bevor die Grenzverbindung $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ erreicht wird.²² Die diffusionsinduzierten ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten, die im rotierenden Koordinatensystem bei einer Locking-Frequenz von 14 kHz gemessen wurden, folgen einem einfachen BPP-Verhalten. Die NMR-Ergebnisse liefern Li-Sprungraten und Aktivierungsenergien, die aufgrund der gemischtleitenden Eigenschaften des Materials in dieser direkten Weise kaum erhältlich sind (P6). Die Aktivierungsenergie, die den langreichweitigen Ionentransport charakterisiert, liegt bei etwa 0.4 eV. Für das Wirtsmaterial werden Werte größer als 0.8 eV erhalten.

Die in P5 diskutierten NMR-Ergebnisse zeigen klar, dass mit Hilfe von ${}^7\text{Li}$ stimulierten Echo-NMR-Experimenten Diffusionsparameter zugänglich sind, die auch mit DC-Leitfähigkeitsmessungen erhalten werden. Ganz analoge Resultate werden in P7 am Beispiel des Ionenleiters Li_7BiO_6 [192, 193] vorgestellt. Es ergibt sich damit offenbar die Möglichkeit, langreichweitige Li-Transportparameter in relativ direkter Weise bei moderaten Temperaturen mit einer mikroskopischen NMR-Technik zu bestimmen. Alternative NMR-Techniken, wie z. B. Relaxometrie, Feldgradienten-NMR, verlangen entweder hohe Temperaturen (Hochtemperaturflanke von NMR-Relaxationspeaks) oder Ionenleiter mit ausreichend langen Spin-Spin-Relaxationszeiten. Im Gegensatz zu stimulierten Echo-NMR-Methoden sind (zeitaufwändige) mehrdimensionale Austauschexperimente (s. o.) auf eine hinreichende hohe spektrale Auflösung angewiesen und versagen z. B. im Falle von strukturell hochgradig fehlgeordneten Materialien. Abgesehen von ersten ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an glasigem β -Spodumen [194] aus der Arbeitsgruppe von R. Böhmer (Universität Dortmund) gehört amorphes LiNbO_3 zu den ersten strukturell stark ungeordneten Materialien (P8), deren temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen aufgezeichnet wurden.

Die aus den ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen erhaltenen Zerfallsraten können wiederum über die Einstein-Smoluchowski-Beziehung (Gl. 1.1.3) in Selbstdiffusionskoeffizienten umgerechnet werden (siehe P7). Für den einfachsten Fall der unkorrelierten Bewegung werden diese Daten in Abb. 1.4.13 mit den Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizienten (sie-

²²Erste ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienbreitenmessungen deuten genau auf dieses Verhalten hin. Die NMR-Messungen zeigen, dass eine Probe mit $x = 1.6$ durch die höchste Li-Diffusivität gekennzeichnet ist (W. Iwaniak, Dissertation in Vorbereitung, Hannover 2011).

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

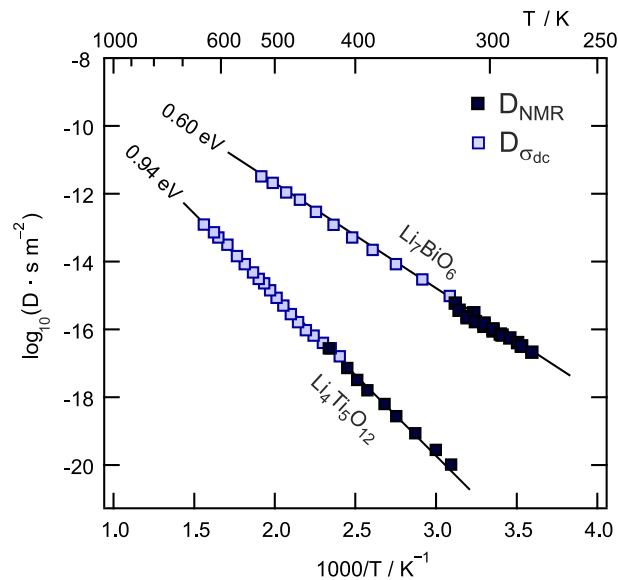


Abb. 1.4.13: Vergleich der Temperaturabhängigkeit und absoluten Lage der Li-Diffusionskoeffizienten von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0$) und Li_7BiO_6 , die einerseits aus stimulierten ^7Li -Echo-NMR-Experimenten und andererseits aus impedanzspektroskopischen Messungen [193] ermittelt wurden.

he Gl. 1.1.1 und Gl. 1.1.4) verglichen, die aus den entsprechenden DC-Leitfähigkeiten abgeschätzt wurden. Neben den Aktivierungsenergien stimmen die absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten, trotz der Vereinfachungen (Abschätzung der Sprungdistanzen aus den kristallographischen Daten, Vernachlässigung von Korrelationseffekten ($H_R = f = 1$, s. o.)), erstaunlich gut überein. Die gleiche Übereinstimmung wird gefunden, wenn, wie im Falle von polykristallinem Li_4SiO_4 gezeigt (P9), die ^7Li -SAE-NMR-Raten mit den Austauschraten aus rotorsynchronisierten und mischzeitabhängigen ^6Li -2D-Austausch-NMR-Spektren verglichen werden [26].

Komplementäre Impedanz- und ^7Li -SAE-NMR-Messungen an polykristallinem Li_2TiO_3 [195–197] zeigen ein ähnliches Ergebnis. Li_2TiO_3 hat sich dabei ebenfalls als interessantes Modellsystem zur Evaluation der SAE-NMR-Technik herausgestellt [198]. In der Arrhenius-Darstellung von Abb. 1.4.14 sind die aus den S_2 -NMR-Korrelationsfunktionen erhaltenen ^7Li -SAE-NMR-Zerfallsraten zusammen mit den entsprechenden ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten gezeigt.²³ Erwartungsgemäß sind die gemessenen SAE-NMR-Raten unabhängig vom externen Magnetfeld. Zerfallsfunktionen wurden bei 9.4 T und 4.7 T aufgezeichnet. Da die diffusionsinduzierte Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks $T_1^{-1}(1/T)$ ($\omega_0\tau \gg 1$) aufgrund der extrem langsamen Bewegungsprozesse der Li-Ionen im untersuchten Temperaturbereich nicht erreicht werden kann, bieten NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen, wenn diese im Laborkoordinatensystem gemessen werden, keine Möglichkeit, die Li-Diffusionsparameter zu ermitteln (siehe auch P3b).

²³B. Ruprecht, Dissertation in Vorbereitung, Hannover 2011. Die Ergebnisse werden zur Veröffentlichung vorbereitet.

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

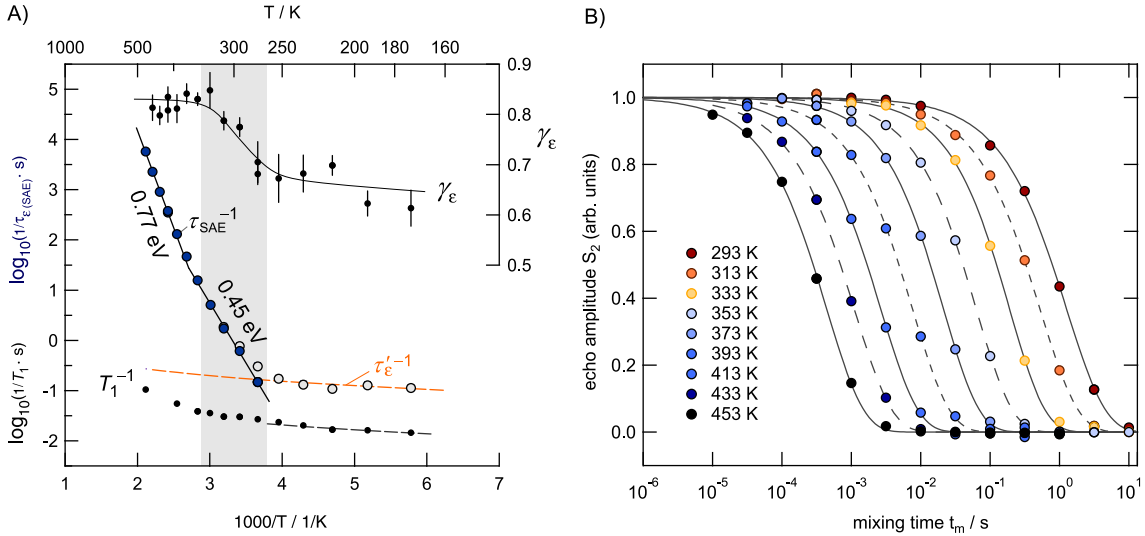


Abb. 1.4.14: A) Zur Temperaturabhängigkeit der (untergrundkorrigierten) ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Raten τ_{SAE}^{-1} von polykristallinem Li_2TiO_3 , das durch konventionelle Festkörpersynthese hergestellt wurde. Alle Daten wurden bei 155 MHz aufgezeichnet. Zum Vergleich sind die Streckfaktoren der gemessenen Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen (siehe B)) auch gezeigt. S_2 -Zerfallskurven sind bei variabler Mischzeit t_m und konstanter Evolutionszeit t_p aufgezeichnet worden. Die Fits zeigen Anpassungen mit einer gestreckt-exponentiellen Zerfallsfunktion: $S_2 \propto \exp[-(t_m/\tau_\epsilon)^{\gamma_\epsilon}]$. Unterhalb von 273 K folgen die Raten τ_ϵ^{-1} dem Temperaturverlauf von T_1^{-1} . Aufgrund von $T_1/\tau_\epsilon \approx 8$ darf vermutet werden, dass τ_{SAE}^{-1} bei tiefen Temperaturen durch die quadrupolare (nicht-diffusionsinduzierte) NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate T_{1Q}^{-1} und/oder der effektiven NMR-Spindiffusionsrate bestimmt wird.

Im Gegensatz dazu enthüllen die SAE-NMR-Ergebnisse ultralangsame Ionenbewegungen und deuten auf das Vorliegen von zwei unterschiedlich thermisch-aktivierten Bewegungsprozessen, die über ihre unterschiedliche Temperaturabhängigkeit leicht getrennt werden können.²⁴ Untergrundkorrigierte und somit rein diffusionskontrollierte τ_{SAE}^{-1} -Raten (siehe unten) werden erhalten, indem nicht-diffusive Beiträge, die durch die effektive Rate $\tau_\epsilon'^{-1}$ gekennzeichnet sind, zu höheren Temperaturen mit einem Potenzansatz extrapoliert und anschließend von τ_ϵ^{-1} subtrahiert wurden. Der Bewegungsprozess mit der niedrigeren Aktivierungsenergie (0.45 eV, siehe Abb. 1.4.14) könnte räumlich lokalisierte Li-Sprünge in der ab -Ebene zwischen den Plätzen von Li(1) (8f) und Li(2) (4d) widerspiegeln (Abb. 1.4.15)), während der Prozess mit $E_a = 0.75$ eV zusätzlich auch den Li^+ -Austausch (parallel zur c -Achse) mit den Li(3)-Plätzen (4e) erfasst. Die Li(3)-Kationen besetzen Oktaederlücken innerhalb der LiTi_2 -Schichten, die durch die TiO_6 -Oktaeder gebildet werden.

²⁴Die SAE-NMR- und 2D-MAS-NMR-Messungen von Vijayakumar *et al.* [198], die an einer weniger phasenreinen Probe nur in einem sehr begrenzten T -Bereich ohne besondere Sorgfalt durchgeführt wurden, konnten diese Prozesse nicht erfassen.

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

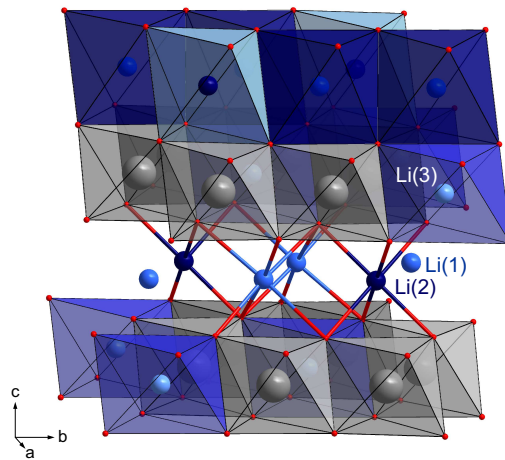


Abb. 1.4.15: Kristallstruktur von Li_2TiO_3 (Raumgruppe $C2/c$, monokline Hochtemperaturmodifikation, Li_2SnO_3 -Struktur, siehe auch [199–201]). Die unterschiedlichen LiO_6 -Oktaeder sind jeweils über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Denkbar sind direkte Sprünge benachbarter LiO_6 -Oktaeder oder solche, bei denen intermediär die mit den Oktaedern über Flächen verknüpften freien Tetraederplätze involviert werden. Bei den Bewegungsprozessen parallel zur c -Achse sollten Li-Ti-Repulsionswechselwirkungen erwartungsgemäß zu einer höheren Aktivierungsenergie für die Li-Hüpfbewegungen führen. Die kleinere Aktivierungsenergie von 0.45 eV könnte dem zweidimensionalen Diffusionsprozess zwischen den LiTi_2 -Schichten zugeordnet werden.

Die SAE-NMR-Raten des thermisch stärker aktivierten Prozesses stimmen mit denen überein, die im gleichen T -Bereich (370 K bis 800 K) auch aus DC-Leitfähigkeitsmessungen erhalten wurden (Abb. 1.4.16). In Abb. 1.4.16 sind die zugehörigen Impedanzspektren (Realteil der komplexen Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ vs Frequenz) gezeigt. Ergänzende $T_{1\rho}^{-1}$ - ^7Li -NMR-Messungen im rotierenden Koordinatensystem bestätigen die Daten aus SAE-NMR- und den impedanzspektroskopischen Messungen. Die Analyse der leicht asymmetrischen $T_{1\rho}^{-1}(1/T)$ -NMR-Ratenpeaks, die bei zwei unterschiedlichen Locking-Feldstärken aufgenommen wurden, führt auf eine Aktivierungsenergie von etwa 0.80 eV. Dabei ist die Hochtemperaturflanke der Ratenpeaks ausgewertet worden. Interessanterweise kann der thermisch schwächer aktivierte Bewegungsprozess nicht durch Impedanzmessungen erfasst werden, wenn nur die DC-Leitfähigkeiten betrachtet werden. Leitfähigkeiten σ' , die bei höheren Frequenzen ausgelesen wurden, führen auf eine niedrigere Aktivierungsenergie. Offenbar bestimmen Li-Sprungprozesse, die auf einer kürzeren Längenskala ablaufen, den ersten Diffusionsprozess.

Auch Faske *et al.* [202] haben in einer ausführlichen Studie am Beispiel von LiPO_3 -Glas nachweisen können, dass die Ergebnisse aus SAE-NMR-Messungen gut mit denen übereinstimmen, die aus impedanzspektroskopischen Messungen erhalten werden. Die ^7Li -SAE-NMR-Messungen von Qi *et al.* an β -Eukryptit liefern ebenfalls eine Li-

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

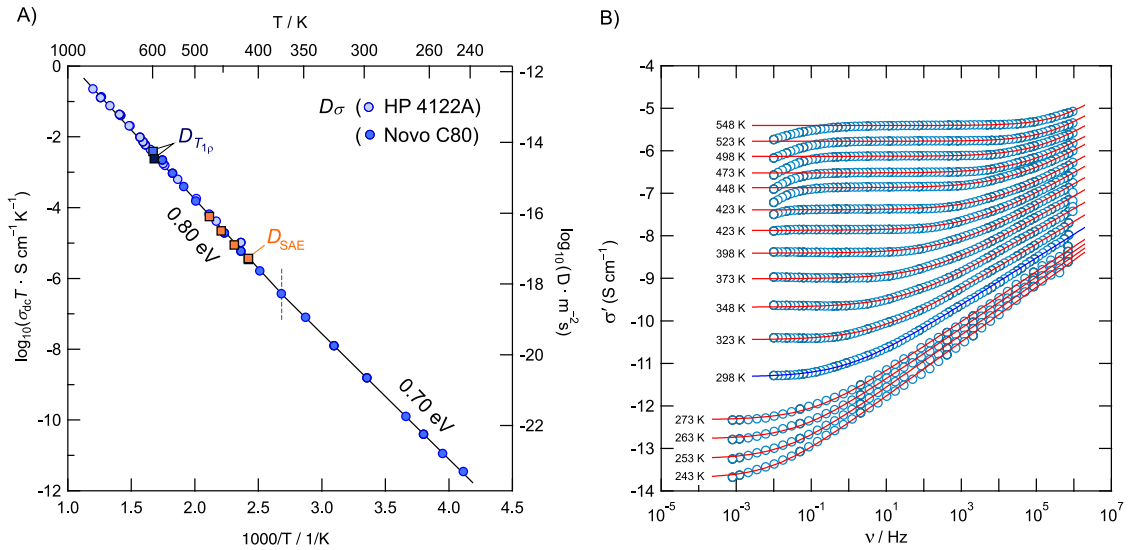


Abb. 1.4.16: A) Li-Diffusionskoeffizienten (s. rechte Achse) von Li_2TiO_3 , die über ^7Li -SAE-NMR- und Leitfähigkeitsmessungen erhalten wurden. Die Umrechnung der Daten erfolgte mit Hilfe der Nernst-Einstein- bzw. der Einstein-Smoluchowski-Gleichung (s. o.) unter Annahme von dreidimensionaler, unkorrelierter Bewegung. B) $\sigma'(\nu)$ -Spektren wurden einerseits an einem HP 4122A (hohe Temperaturen) und mit Hilfe eines Novocontrol C80 Impedanzanalysators aufgezeichnet, der auch extrem kleine Leitfähigkeiten erfassen kann. Bei 298 K beträgt die Li-Ionenleitfähigkeit $5 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ und illustriert die extrem langsamen Li-Bewegungen in dem Titanoxid. Diffusionskoeffizienten aus $T_{1\rho}^{-1}$ -NMR-Messungen ($\omega_1/2\pi \approx 32 \text{ kHz}$ bzw. $\omega_1/2\pi \approx 20 \text{ kHz}$), bei denen das diffusionsinduzierte Ratenmaximum erreicht werden konnte, ergänzen die Messdaten (siehe Fußnote 23).

Aktivierungsenergie, die auffällig ähnlich zu der aus Leitfähigkeitsmessungen ist [128]. Auf ganz analoge Ergebnisse deuten auch erste NMR-Untersuchungen an zwei Li-Ionenleitern mit Granatstruktur. Vorläufige ^7Li -SAE-NMR-Messungen an dem in **P1** relaxometrisch studierten (tetragonalen) Granat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ führen auf eine Aktivierungsenergie E_a von etwa 0.5 eV, die ebenfalls mit dem Ergebnis für E_a aus impedanzspektroskopischen Messungen harmoniert.²⁵

Bemerkenswerterweise scheinen sich auch die zugrundeliegenden Ein-Teilchen-Korrelationsfunktionen der beiden Messmethoden zu ähneln.²⁶ Zusätzlich legt insbesondere die Form der diffusionsinduzierten $T_{1\rho}^{-1}(1/T)$ -NMR-Peaks in **P1** nahe, dass der Exponent β der zugrundeliegenden Spektraldichtefunktion für dreidimensionale Diffusion, $J(\omega) = \tau_c / (1 + (\omega_0\tau_c)^\beta)$, einen Wert von 1.5 annimmt. Der Streckfaktor β dieses Ansatzes [84, 87, 88] kann allgemein Werte zwischen 1 und 2 annehmen (s. o.) und gibt

²⁵Zur Veröffentlichung vorbereitete Ergebnisse die in Kooperation mit V. Thangadurai (Calgary, Canada) und G. Goward (Hamilton, Canada) erhalten wurden. Beide Arbeitsgruppe arbeiten seit einigen Jahren intensiv an der Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Li-haltigen Granaten unterschiedlicher Zusammensetzung.

²⁶Siehe dazu auch der von Faske *et al.* [202] durchgeführte Vergleich von ^6Li -SAE-NMR-Ergebnissen mit Leitfähigkeitsdaten an glasigem LiPO_3 .

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

die Frequenzabhängigkeit der T_{10}^{-1} -Raten im Bereich $\omega_0\tau_c \gg 1$ an [19]. Im Falle von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ wird $\beta = 1.5$ erhalten, das auf nicht-exponentielle Korrelationsfunktionen schließen lässt, die die Li-Diffusivität in der Granatstruktur bestimmen. Erwartungsgemäß deuten auch die impedanzspektroskopischen Daten auf exponentiell gestreckte Korrelationsfunktionen (Kohlrausch-Williams-Watts-Funktionen) hin, die ebenfalls gut einem Streckfaktor $\gamma \approx 0.5 = 2 - \beta$ beschrieben werden können. Dem gleichen Zeitverhalten folgen interessanterweise auch die entsprechenden ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Zerfallskurven von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Ein ganz ähnliches Verhalten ist für polykristallines Li_2TiO_3 und das Carbid Li_2C_2 festgestellt worden. Li_2C_2 wurde in komplementärer Weise mit NMR- und impedanzspektroskopischen Methoden im Zeitfenster extrem langsamer Ionenbewegungen studiert (P10). Im Falle von Li_2TiO_3 zeigt die Tieftemperaturflanke des Ratenpeaks $1/T_{10}$ eine kleinere Steigung als die Hochtemperaturflanke. Eine Anpassung des Peaks mit dem modifizierten BPP-Ansatz deutet auf gestreckte Korrelationsfunktionen mit einem Streckfaktor $\gamma \approx 0.83(5)$. Ein Ergebnis, das wiederum in guter Übereinstimmung mit den γ -Werten der SAE-NMR-Messungen steht (siehe Abb. 1.4.14)

Die Gründe der gestreckt exponentiellen Echo-Abklingkurven zu bestimmen (s. o.) ist eine Herausforderung, die mit Hilfe rechnergestützter mikroskopischer Diffusionsmodelle und Simulationen erleichtert werden kann. Im Prinzip lassen sich zwei Ursachen festhalten: Die Korrelationsfunktion kann entweder durch den Diffusionsmechanismus oder Rücksprungwahrscheinlichkeiten intrinsisch nicht-exponentiell sein oder stellt eine Überlagerung einer (extrinsischen) Verteilung von Korrelationszeiten dar. Es ist plausibel, dass der letzte Fall bei strukturell ungeordneten Ionenleiter wie z. B. Gläsern auftritt. Die Arbeiten von Vogel konnten dies anhand von Ergebnissen aus NMR-Messungen von Mehrzeiten-Korrelationsfunktionen zeigen, die auch im Einklang mit molekular-dynamischen Rechnungen stehen [137].

Eine gewissenhafte Bestimmung der Streckfaktoren erfordert aus experimenteller Sicht eine sorgfältige Abtrennung solcher Beiträge, die nicht durch Li-Platzwechsel verursacht werden. Störende Wechselwirkungen der ${}^7\text{Li}$ -Kernspins, wie z. B. homonukleare dipolare Kopplungen, Relaxationseffekte und/oder Spindiffusionseffekte können dadurch ermittelt werden, dass die Zerfallskurven S_2 über einen weiten Temperaturbereich aufgezeichnet werden. Am Beispiel von Li_4SiO_4 , Li_7BiO_6 und Li_xTiS_2 sind NMR-Spin-Gitter-Relaxationsbeiträge über das unterschiedliche Zeit- und Temperaturverhalten der zugehörigen Raten leicht separierbar, da die S_2 -Korrelationsfunktionen eine zweistufige Abnahme der Echointensität offenbaren.

Andere Materialien erfordern u. U. eine weitergehende Analyse der Raten: Eine entsprechende Korrektur der diffusionsinduzierten Daten bei höheren Temperaturen durch Extrapolation (siehe auch Abb. 1.4.16) der Relaxations- oder Spindiffusionsraten (P8 und P10) oder die direkte Abtrennung der entsprechenden Dämpfungsterme, vgl. insbesondere [202], auf der Mischzeitskala ergibt korrigierte Zerfalls- bzw. die Sprungkorrelationsfunktionen F_2 . Letztere Prozedur ist z. B. bei den ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an Li_xTiO_2 -B-Nanoröhren durchgeführt worden (P11a und P11b). Die (korrigierten) Funktionen $F_2(t_p, t_m)$ können mit gestreckten Exponentialfunktionen angepasst werden, dessen Streckfaktor γ_ε im betrachteten (in diesem Fall begrenzten) Temperaturbereich

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

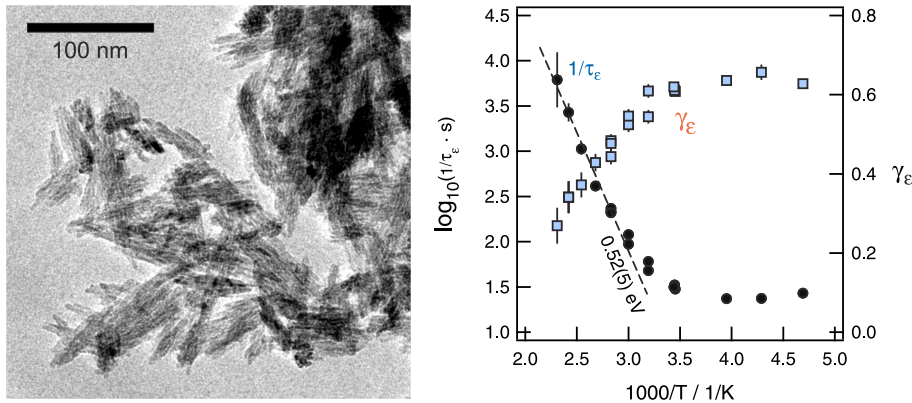


Abb. 1.4.17: TEM-Aufnahme und Arrhenius-Darstellung der ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR-Zerfallsraten τ_ϵ^{-1} und zugehörige Streckfaktoren γ_ϵ der S_2 -Zwei-Zeiten-Abklingkurven von nanokristallinem $\text{Li}_{x \approx 0.3}\text{TiO}_2$. Die Korrelationsfunktionen wurden bei einer konstanten Evolutionszeit $t_p = 10 \mu\text{s}$ und variabler Mischzeit t_m aufgezeichnet. Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Resonanzfrequenz betrug 155 MHz.

unabhängig von T ist. Es sei bemerkt, dass es im Falle von Li_xTiO_2 mit Hilfe von SAE-NMR-Messungen möglich gewesen ist, langreichweitige Ionenbewegungen in einem gemischtleitenden nanostrukturierten Anodenmaterial zu erfassen, die andererseits über Impedanzmessungen nur schwer experimentell zugänglich sind. In der gleichen Weise ist mit Li interkaliertes nanokristallines Rutil (Abb. 1.4.17) untersucht worden.²⁷

NMR-Messungen am ${}^6\text{Li}$ -Kern Gegenüber den NMR-Messungen am ${}^7\text{Li}$ -Kernspin ($I = 3/2$) bieten analoge stimulierte Echo-NMR-Messungen am ${}^6\text{Li}$ -Kern [137, 202] wesentliche Vorteile. Insbesondere im Hinblick auf die Abtrennung von nicht-diffusiven Beiträgen zum Echozerfall (siehe oben). Der Nachteil der geringeren NMR-Rezeptivität in Proben mit natürlichem Isotopenverhältnis (${}^6\text{Li}$: 7.5%, ${}^7\text{Li}$: 92.5%) wird durch das kleinere dipolare Moment des ${}^6\text{Li}$ -Kerns dahingehend ausgeglichen, dass störende homonukleare dipolare Wechselwirkungen bei ausreichender räumlicher Trennung von vornherein vermindert werden. NMR-Spindiffusionseffekte, die in den zuvor vorgestellten Arbeiten (siehe z. B. **P11a** und **P11b**) noch sorgsam abgetrennt werden mussten (siehe oben), haben in diesen Fällen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Dämpfung der Echos durch die Li-Platzwechsel. Abgesehen von den Studien an einkristallinem Li_3N (siehe **P12**, [203–216]), bei denen der extrem langsame Li-Diffusionsprozess senkrecht zu den Li_2N -Schichten mit der ${}^7\text{Li}$ - und ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Technik studiert wurde (siehe Abb. 1.4.18), sind weitere ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen an glasigem und (poly-)kristallinem β -Spodumen durchgeführt worden. Während Faske *et al.* ihre Daten an einer mit ${}^6\text{Li}$ angereicherten Probe von LiPO_3 aufgenommen haben, wurden in **P13** die Vorteile von Proben mit natürlicher Isotopenzusammensetzung ausgenutzt, um langreichweitige Li-Diffusionsparameter zu studieren. Der Einfluss struktureller Unordnung auf die zugrundeliegenden Korrelationsfunktionen und die daraus resultierenden Bewegungsparameter werden einander vergleichend gegenübergestellt. Erste ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Drei-

²⁷J. Heine, Dissertation in Vorbereitung, Hannover 2011.

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

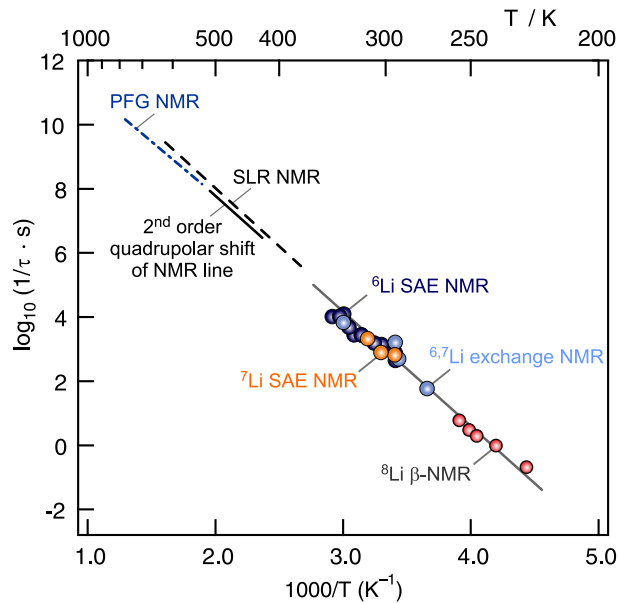


Abb. 1.4.18: Zur Temperaturabhängigkeit der Li-Sprungraten τ^{-1} von Li_3N . Die Raten beziehen sich auf den Diffusionsprozess senkrecht zu den Li_2N -Schichten. PFG-NMR-Daten sind aus [209] entnommen worden. Resultate aus der Analyse der Quadrupolverchiebung der Zentrallinie und aus NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen stammen aus [207]. NMR-Daten unterhalb 260 K sind aus ^8Li - β -NMR Relaxationsmessungen (^8Li -Einzeltransienten von Li(1)) erhalten worden, siehe [212, 217].

Zeiten-Korrelationsfunktionen bestätigen, dass die hochgradig gestreckten Funktionen, die im Falle des Glases erhalten werden, höchstwahrscheinlich durch eine breite Verteilung von Verweilzeiten der Li-Ionen hervorgerufen wird, die unmittelbar eine Folge der ungeordneten Struktur des Glases ist.

In Abb. 1.4.18 sind die Li-Sprungraten von Li_3N gezeigt, die mit einer Reihe von unterschiedlichen Techniken erhalten wurden.²⁸ Der Bewegungsprozess zwischen den Li_2N -Schichten ist durch Li-Korrelationszeiten charakterisiert, die zu klein sind, um im betrachteten Temperaturfenster bestimmt werden zu können. Unabhängig vom Kernspin liefern ^7Li - und ^6Li -Spin-Alignment-Echo-NMR-Messungen identische absolute Raten. In beiden Fällen sind sin-sin-Korrelationsfunktionen aufgezeichnet worden. Verglichen werden die Daten u. a. mit Literaturergebnissen aus Feldgradienten-NMR-Messungen [209], die *per se* langreichweitige Transportparameter erfassen (siehe oben), sowie mit Korrelationsraten aus β -NMR-Messungen, die von Bader *et al.* am ^8Li -Kern aufgezeichnet worden sind [212].

²⁸ Li -Austauschraten durch ein Inversions-Relaxometrie-NMR-Experiment sind aus der Diplomarbeit von A. Kuhn, Leibniz Universität Hannover, 2009, entnommen worden. Die Daten werden zur Publikation vorbereitet. Siehe dazu auch: *Slow Li Exchange in a Li_3N Single Crystal Measured by $^6,7\text{Li}$ NMR Selective Quadrupole Satellite Inversion*, A. Kuhn, P. Heitjans, *Diffusion Fundamentals* **12** (2010) 97.

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

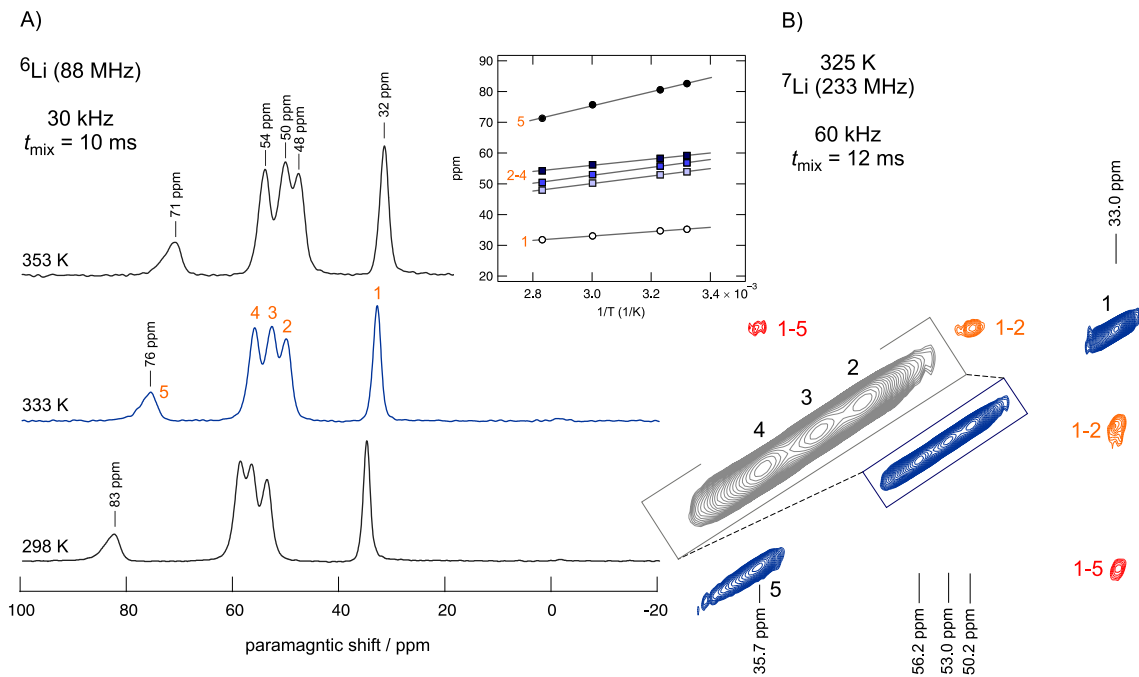


Abb. 1.4.19: A) ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren von $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$, die bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz fünf unterschiedliche Li-Signale entsprechend der Kristallstruktur des ternären Fluorides zeigen. Gezeigt ist auch die Temperaturabhängigkeit der zugehörigen NMR-Verschiebung aufgrund des Curie-Weiss-Verhaltens. B) Konturplot eines ${}^6\text{Li}$ -2D-MAS-NMR-EXSY-Experiments, das bei 338 K und einer Mischzeit von 12 ms aufgezeichnet wurde. Von den bei dieser Mischzeit sichtbaren Platzwechselprozessen ist der 1-2-Prozess einer der schnellsten. Die Zuordnung der Li-NMR-Resonanzen zu den unterschiedlichen Li-Plätzen in der Struktur von $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$ wird (in Analogie zu P14 und z. B. [220]) gegenwärtig durchgeführt.

${}^6\text{Li}$ - und auch ${}^7\text{Li}$ -SAE-Messungen (sowie auch alle NMR-Relaxometrie-Techniken) stoßen an ihre Grenzen, wenn Materialien untersucht werden sollen, deren NMR-Spin-Gitter-Relaxationszeiten zu kurz sind, sodass das verfügbare Zeitfenster zur Aufzeichnung von NMR-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktionen zu klein wird und die notwendige Bedingung $\tau^{-1} < T_1$ kaum noch erfüllt wird. In nahezu allen paramagnetischen Kathodenmaterialien, die für den Einsatz in Li-Ionen-Batterien als Kathoden zur Zeit in Frage kommen, ist dies der Fall. Obwohl unter Bedingungen der schnellen Probenrotation die großen paramagnetischen Resonanzverschiebungen und Knight-Verschiebungen (Li-Si- oder Li-Sn-Phasen) zu gut aufgelösten ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren führen, können die Frequenzfluktuationen durch die Li-Sprünge zwischen magnetisch inäquivalenten Plätzen nicht für die Aufzeichnung von Echozerfallskurven genutzt werden. Die zugehörigen T_1 -Zeiten, die durch die Wechselwirkung der Li-Kernspins mit denen der ungepaarten Elektronen dominiert werden [218–220], liegen üblicherweise im Bereich von 1 ms bis etwa 100 ms. Einen Ausweg bieten 1D- und 2D-NMR-Experimente (s. o. und Abb. 1.4.19), bei denen Koaleszenzphänomene und mischzeitabhängige Nichtdiagonalintensitäten ausgewertet werden, um platzselektiv Li-Verweilzeiten zu bestimmen. Bisher sind nur we-

1.4 Stimulierte-Echo-NMR und makroskopischer Transport

nige Beispiele in der Literatur bekannt [26–31], deren Austauschpektren vollständig interpretierbar sind und, bei entsprechender Wahl der Mischzeiten, auch Hinweise über Diffusionspfade liefern. In **P14** sind Ergebnisse aus rotorsynchronisierten ^6Li -MAS-2D-NMR-Experimenten an $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ mit den strukturellen Eigenschaften des Vanadiumfluorids (Polyederverknüpfung, Sprungdistanzen, Migrationspfade) korreliert worden, um die Bewegungspräferenzen der Li-Kationen auf atomarer Längenskala „sichtbar“ zu machen. $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ (und auch die zugehörige β -Phase, s. u.) ist eine interessante Modellsubstanz, um grundlegende Fragen zur Interpretation von NMR-Spektren mit Hilfe von Ladungstransfermechanismen zu studieren.

Mittlerweile sind auch die ersten ^6Li -2D-Austauschmessungen (siehe Abb. 1.4.19 an der β -Modifikation (Raumgruppe $C2/c$, [221]) von Li_3VF_6 durchgeführt worden.²⁹ Im Gegensatz zu $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ sind nur zwei der insgesamt fünf unterschiedlichen Li-Kationen über gemeinsame LiO_6 -Polyederflächen miteinander verknüpft. Mit hochauflösenden 2D-MAS-NMR-NOESY-Messungen können alle zu erwartenden Li-Signale aufgelöst werden. Die paramagnetischen Verschiebungen verringern sich mit der Temperatur und zeigen typisches Curie-Weiss-Verhalten, für das eine lineare Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_m von der inversen Temperatur erwartet wird. Die 1D-NMR-Spektren und die 2D-NMR-Austauschpektren zeigen klar, dass die Verweilzeiten der Li-Kationen in der β -Modifikation wesentlich größer als in der α -Form sind. Im Gegensatz zu den in **P14** gezeigten ^6Li -1D-MAS-NMR-Spektren, deutet sich bei den in Abb. 1.4.19 dargestellten NMR-Spektren keine Koaleszenz der NMR-Signale an. Sehr langsame Austauschprozesse lassen sich bei 338 K (und höheren Temperaturen) nur mit EXSY-Experimenten und Mischzeiten größer als 5 ms erfassen. 2D-MAS-NMR-Messungen liefern allgemein wertvolle Hinweise für die Vorhersage und gezielte Manipulation der Diffusionseigenschaften von Batteriematerialien. Es ist davon auszugehen, dass sie in den nächsten Jahren in der Materialwissenschaft einen hohen Stellenwert bei der mikroskopischen Analytik der Ladungsträgertransporteigenschaften von Aktivmaterialien einnehmen werden.

²⁹Patrick Bottke, bisher unveröffentlichte Ergebnisse (Dissertation in Vorbereitung, Leibniz Universität Hannover, 2011), die bei Rotationsfrequenzen von 30 und 60 kHz (1.3 mm Rotordurchmesser) und einem externen Magnetfeld von 14.1 T im Temperaturbereich von 298 bis 378 K erhalten wurden. Die Untersuchungen werden gemeinsam mit M. Lerch und S. Nakhil (Berlin) im Rahmen des vom BMBF finanzierten Projektes HE-Lion durchgeführt.

Publikationen

P1 bis P14

**In der elektronischen Version
sind diese Publikationen nicht enthalten.**

2 Zur Ionyndynamik in nanostrukturierten Festkörpern

2.1 Li-Diffusions- und Transportparameter in ein- und mehrphasigen nanokristallinen Materialien

Nanostrukturierte Festkörper, deren Kristallitgrößen im Mittel durch einen Durchmesser von weniger als 50 nm charakterisiert sind, haben aufgrund ihrer außergewöhnlichen materialwissenschaftlichen Eigenschaften in den letzten Jahren eine enorm große Bedeutung erlangt [143, 185, 222–239]. In vielen Fällen offenbaren nanostrukturierte Materialien neue chemische und physikalische Eigenschaften [240–247], die u. a. bisher nicht nutzbare Möglichkeiten für die Gestaltung von Sensoren oder Katalysatoren [231, 248] eröffnen. Die erhöhte Oberfläche und innere Grenzflächendichte von nano-Materialien dominieren das thermodynamisch und energetische Verhalten [249, 250], sodass es zu Reaktivitätssteigerungen kommen kann bzw. Kristallstrukturen und Oberflächenmorphologien eingenommen werden, die ansonsten nicht stabil sind und zu einer außergewöhnlichen Oberflächenchemie führen. Im Allgemeinen reicht die Synthese von nanokristallinen Materialien von *bottom-up* (Edelgaskondensation, Sol-Gel-Methoden) bis zu *top-down*-Verfahren, wie z. B. die mechanische Zerkleinerung in Hochenergie-Kugel- oder -Planetenmühlen [222, 251]. Die extremen Mahlbedingungen in einer Kugelmühle [252] führen nicht nur zur Bildung von Nanokristalliten, sondern ermöglichen auch die mechanochemisch induzierte Bildung von bekannten und neuen Strukturmodifikationen, die erst bei extrem hohen Temperaturen oder Drücken thermodynamisch stabil wären, aber nach Beendigung des Mahlvorgangs als metastabile Verbindungen zurückbleiben [253–261].

Vor dem Hintergrund der Renaissance der Lithium-Ionenbatterien [153, 232, 233, 236, 262–273] und innovativer Ansätze im Bereich der Brennstoffzellentechnik [274–277] gewinnt das Studium der Diffusions- und Transportparameter von nanostrukturierten Ionenleitern [143, 222, 278–283] und nano-Speichermaterialien ebenfalls an materialwissenschaftlicher Bedeutung [232, 233, 284, 285]. Festkörper mit nm-großen Abmessungen bieten entscheidende Vorteile gegenüber ihren chemisch identischen aber grobkörnigen Analoga, wenn neue Elektroden- und Elektrolytmaterialien für elektrochemische Energiespeicher entwickelt werden sollen [232, 233, 237, 286–288]. In Lithium-Ionenbatterien wird dabei primär von der schlichten Verkürzung von Diffusionslängen profitiert [233]. In vielen Fällen können sich aber auch die intrinsischen Diffusionseigenschaften von nanokristallinen Ionenleitern grundlegend (in trivialer und nicht-trivialer Weise) von denen

2.1 Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien

der einkristallinen Festkörpern bzw. Materialien mit μm -großen Kristalliten unterscheiden [143, 281–283, 286–294]. Das ist vor allem der Fall, wenn mehrphasige nanostrukturierte Systeme studiert werden, deren Transporteigenschaften durch den hohen Anteil unterschiedlicher Grenzflächen bestimmt werden [143, 222]. Insbesondere in sogenannten mehrphasigen, dispersen Ionenleitern [291], d. h. Kompositen aus einem Ionenleiter, wie z. B. Li_2O oder LiI , und einem Isolator, wie z. B. $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ oder B_2O_3 [291, 292, 295–300], bilden sich an den heterogenen Ionenleiter:Isolator-Kontaktflächen hochleitende Diffusionspfade aus, die in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Systems zu einer Steigerung der Ionenleitfähigkeit führen kann [291]. Die Erhöhung der langreichweitigen Li-Diffusivität ist eine Folge der miteinander verflochtenen Leitungspfade und kann z. B. mit Hilfe von Perkolationsmodellen simuliert werden [291, 301, 302].

In **P15** wird einführend die Li-Dynamik im nanokristallinen System $\text{Li}_2\text{O}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Hilfe von ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen studiert. Die kubische Struktur von Li_2O und das Fehlen von elektrischen Feldgradienten am Li-Kernort erleichtert die Auswertung von Magnetisierungstransienten und die Zuordnung der unterschiedlichen spektralen Anteile temperaturabhängiger NMR-Spektren. Der Umstand, dass starke NMR-Spin-Diffusionseffekte abwesend sind, ermöglicht es, dass das unterschiedliche NMR-Relaxationsverhalten der beiden räumlich separierten Spinreservoirs erfasst werden kann [292]. Somit können die Li-Ionen in oder in der Nähe der Grenzflächenregionen getrennt von denen im Korninneren studiert werden. Die Separation der dynamisch unterschiedlich Kernspins kann entweder durch Analyse der Magnetisierungstransienten oder der freien Induktionserfälle eines T_1 -NMR-Experimentes durchgeführt werden (siehe **P15**).

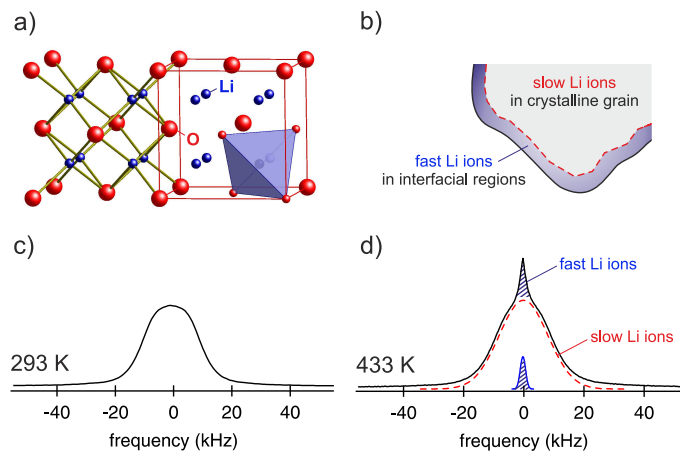


Abb. 2.1.1: Kristallstruktur von Li_2O und schematische Darstellung der strukturell und dynamisch heterogenen Struktur einer nanokristallinen Keramik (a und b)); c) und d) zeigen die ^7Li -NMR-Spektren von grobkörnigem und nanokristallinem Li_2O . Die dynamisch unterschiedlichen Spinreservoirs (siehe b)) spiegeln sich in einer stark inhomogenen Linienverschmälerung wider, die zu einer Zwei-Komponenten-NMR-Linie (Zentralresonanz) führt.

2.1 Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien

Die Anzahl A_f mobiler Ladungsträger, die in den temperaturabhängigen ^7Li -NMR-Linienformen quantitativ erfasst werden können, steigt mit dem Anteil an Hetero-Kontaktflächen zwischen Ionenleiter und Isolator, der über die Stoffmenge x kontrolliert werden kann.¹ Im Gegensatz dazu wird wie im Falle des Systems $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$, das auch impedanzspektroskopisch untersucht wurde, das Netzwerk an hochleitfähigen Pfaden bei x -Werten größer als 0.5 unterbrochen. Als Folge davon sollte die DC-Ionenleitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung erwartungsgemäß ein Maximum durchlaufen. Genau dieses Verhalten ist exemplarisch an nanokristallinen Kompositen der Zusammensetzung $(1-x)\text{Li}_2\text{O}:x\text{B}_2\text{O}_3$ gefunden worden [222, 291]. Obwohl A_f bei hohen Isolatorgehalten groß ist, kann aufgrund der unterbrochenen Leitungspfade nur ein geringer Teil der hochmobilen Ionen am langreichweitigen Transportprozess teilnehmen.²

Interessanterweise unterscheiden sich die zugehörigen Aktivierungsenergien der schnellen Li-Ionen in den Grenzflächenregionen und der langsamen Ionen im Korninneren kaum voneinander [291]. Die unterschiedlichen präexponentiellen Faktoren der zugrundeliegenden Arrhenius-Beziehungen deuten darauf hin, dass sich die Heterokontakte durch eine defektreiche Randzone charakterisieren lassen, die zu einer höheren Diffusivität der Li-Kationen führt [301, 302].

Im Allgemeinen sind nanokristalline Materialien, die durch Hochenergiekugelmahlen hergestellt wurden, durch eine erhöhte Defektkonzentration gekennzeichnet. Im Falle von LiNbO_3 (P16, P17) und LiTaO_3 (P18) führt dies zu einer erheblichen Steigerung der DC-Ionenleitfähigkeit. Die vergleichenden Studien an LiNbO_3 -Proben mit unterschiedlichen Unordnungsgraden (einkristallin bzw. mikrokristallin, nanokristallin und amorph) verdeutlichen, dass sich nanokristallines LiNbO_3 dynamisch gesehen mit den gleichen Parametern beschreiben lässt, die auch die Li-Bewegungsprozesse in amorphem LiNbO_3 bestimmen (P17). In der Tat kann gezeigt werden (TEM, EXAFS), dass durch Kugelmahlen hergestellte LiNbO_3 -Nanokristallite mit einer amorphen Randschicht ausgestattet sind, die ähnlich wie im Falle der Lithiumoxid-Komposite [291] offenbar zur Ausbildung von durchgängigen Leitungspfaden führt. Analog zu den ^7Li -NMR-Spektren von einphasigem Li_2O und den entsprechenden Kompositen, setzt sich die NMR-Zentrallinie von nano- LiNbO_3 aus zwei dynamisch unterschiedlichen Komponenten zusammen (siehe Abb. 2.1.3).³ Nanokristallite mit einer defektarmen *bulk*-Struktur, die über ein Sol-Gel-Verfahren erhältlich sind und bei denen zudem amorphe Anteile fehlen, zeigen ei-

¹Die gleiche Beobachtung gilt auch für das nanokristalline Komposit $\text{LiF}:\text{Al}_2\text{O}_3$, das ebenfalls durch Kugelmahlen hergestellt werden kann und mit Hilfe der ^7Li -NMR-Spektroskopie studiert wurde; siehe dazu auch *Diffusion in Nanocrystalline Ion Conductors Studied by Solid State NMR and Impedance Spectroscopy* P. Heitjans, M. Wilkening, Def. Diff. Forum **283-286** (2009) 705.

²Siehe auch *Ion dynamics at Interfaces: NMR Studies*, P. Heitjans, M. Wilkening, Mat. Res. Bul. **34** (2009) 915 und *Dynamical Aspects of Nanocrystalline Ion Conductors Studied by NMR*, P. Heitjans, S. Indris, M. Wilkening in: *Nanocomposites – Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies*, P. Knauth, J. Schoonman (Hrsg.), Springer, Berlin 2008, pp. 227 – 246.

³Wechselwirkungen zwischen dem Kernquadrupolmoment des ^7Li -Kerns und elektrischen Feldgradienten erzeugen einen charakteristischen Quadrupolfuß in den Spektren (siehe auch Abb. 2.1.3), der insbesondere bei den vergleichenden Studien an LiTaO_3 Informationen über die Unordnungszustände der Proben liefert (siehe P18).

2.1 Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien

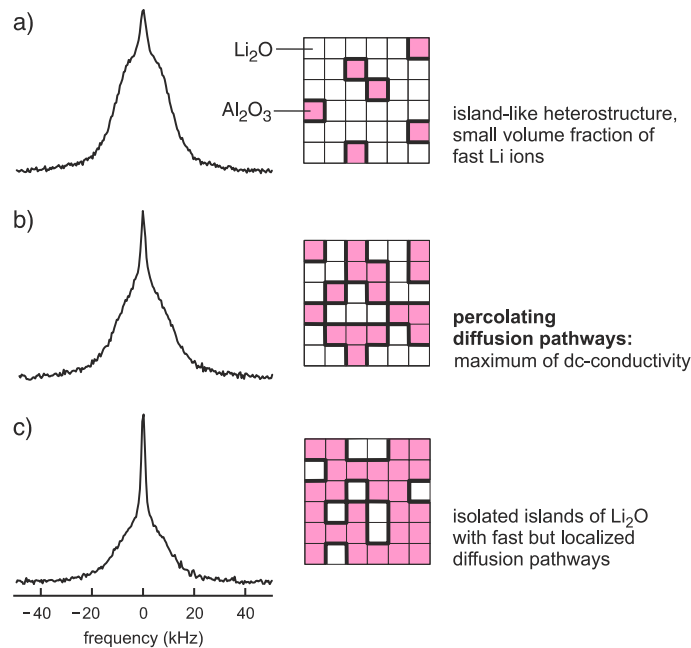


Abb. 2.1.2: Änderung der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienform (58.8 MHz, 443 K) des nanokristallinen $(1-x)\text{Li}_2\text{O}:x\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komposites: a) $x = 0.2$, b) $x = 0.5$ und c) $x = 0.8$. Die bewegungsverschmälerte Komponente der NMR-Linien spiegelt die Anzahl hochmobiler Ladungsträger wider und gibt den Anteil an Heterogrenzflächen zwischen Li_2O und Al_2O_3 an. Bezogen auf den Stoffmengenanteil von Li_2O nimmt dieser Anteil (fettgedruckte Linien der zugehörigen Perkolationsbilder) mit zunehmendem x -Gehalt zu.

ne um Größenordnungen kleinere Leitfähigkeit. Die Ionenleitfähigkeit dieser Sol-Gel-Probe übertrifft dennoch die eines LiNbO_3 Einkristalls und könnte auf Raumladungszoneneffekte [143, 294] der wenige nm-großen Kristallite zurückgeführt werden (siehe **P16**).

Ein sehr ähnliches dynamisches Verhalten zeigen nanokristalline LiTaO_3 -Proben, wenn diese mit einer mikrokristallinen Referenz verglichen werden. Eine Erhöhung der Defektdichte durch Nanostrukturierung aufgrund von starker mechanischer Beanspruchung führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Ionenleitfähigkeit von mehreren Größenordnungen (siehe **P18**). Durch die Wahl der Mahlbedingungen (und/oder anschließender thermischer Behandlung) lassen sich LiTaO_3 -Proben herstellen, deren Li-Ionenleitfähigkeit sich in einem weiten Größenbereich einstellen lässt. Interessanterweise ist eine für viele Stunden in einer Hochenergiekugelmühle beanspruchte Probe äußerst temperaturstabil. In **P18** sind sowohl lang- als auch kurzreichweitige Li-Diffusions- und Transportparameter studiert worden.⁴ Die Li-Dynamik erweist sich als stark heterogen (siehe auch Abb. 2.1.4); jedoch können im Unterschied zum Verhalten von LiNbO_3 keine

⁴Siehe auch V. Epp, M. Wilkening, z. T. unveröffentlichte Daten, Leibniz Universität Hannover (2008); P. Heitjans, M. Wilkening, Def. Diff. Forum **283-286** (2009) 705.

2.1 Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien

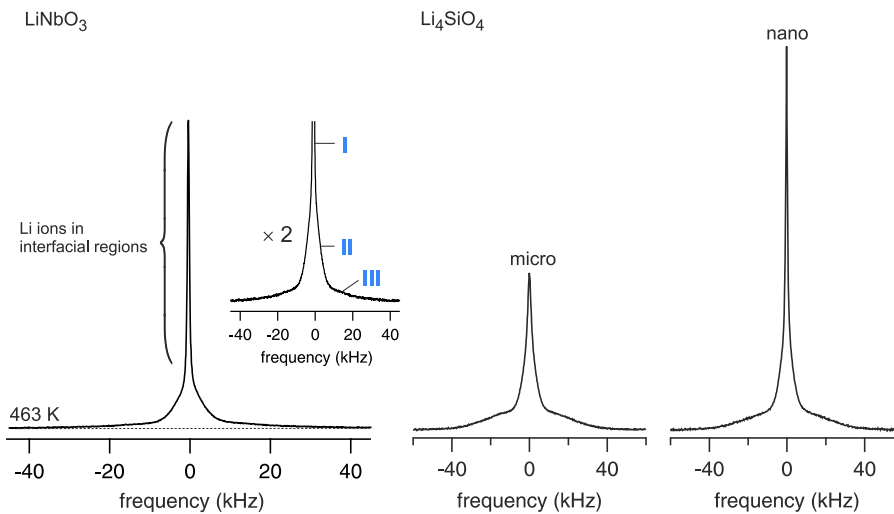


Abb. 2.1.3: Links: ${}^7\text{Li}$ NMR-Spektrum (155 MHz, 433 K) von nanokristallinem LiNbO_3 , das durch 16-stündiges Mahlen in einer Spex-Hochenergiekugelmühle erhalten wurde. Das NMR-Signal setzt sich aus einem Quadrupolfuß (III) und einer zweigeteilten NMR-Zentrallinie zusammen, deren linienverschmälerte Komponente (I) die schnellen Li-Ionen in den strukturell ungeordneten Grenzflächen widerspiegelt. Die breite Restlinie zeigt die Li-Ionen in den *bulk*-Regionen von der Nanokristallite an. Rechts: Ein ganz ähnliches Verhalten ist im Falle von nanokristallinem Li_4SiO_4 zu beobachten. Die beiden NMR-Spektren sind bei 433 K und 155 MHz mit Hilfe einer Festkörperechosequenz aufgezeichnet worden. Im Gegensatz zu mikrokristallinem LiNbO_3 ist die Li-Diffusivität in grobkristallinem Li_4SiO_4 bereits so hoch, dass die Zentrallinie bereits teilweise bewegungsver schmälert ist. Der Effekt verstärkt sich beim kugelmahlenen Material drastisch.

räumlich und dynamisch getrennten Spinreservoirs erfasst werden. Temperaturabhängig aufgezeichnete ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren zeigen eine homogene Linienverschmälern durch Ausmittlung dipolarer ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ -Wechselwirkungen. Offenbar wird eine auch das Korninnere ergreifende Defektstruktur erzeugt, so dass alle Ladungsträger zur Ionenleitfähigkeit beitragen. Im Einklang mit dieser Vorstellung offenbaren ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Messungen eine stark gestreckte einstufige Zerfallskurve, die typischerweise auch für das in **P13** studierte Glas erhalten wurden.⁵

Nicht in allen Fällen zeigen nanokristalline Materialien, insbesondere wenn Keramiken betrachtet werden, gegenüber ihren mikrokristallinen Ausgangsmaterialien eine so beachtliche Steigerung der Ionenleitfähigkeit [303–306]. Dennoch mögen Leitfähigkeitserhöhungen um den Faktor 10 oder 100 entscheidend sein, um die Leistungsfähigkeit einzelner Anoden- oder Kathodenmaterialien in Li-Ionenbatterien drastisch zu verbessern. Insbesondere ist das der Fall, wenn die Betriebstemperatur der Energiespeicher höher als 298 K sein darf. In **P19** wird die Li-Ionenleitfähigkeit von nanokristallinem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [307–312] mit der einer mikrokristallinen (s. o.) Probe und zwei nanostrukturierten Ma-

⁵M. Wilkening, unveröffentlichte Ergebnisse, Leibniz Universität Hannover 2010; ergänzende ${}^6\text{Li}$ -SAE-NMR-Drei-Zeiten-Korrelationsfunktionen deuten auf eine hochgradig heterogene Li-Dynamik mit einer breiten Verweilzeitverteilung in nanokristallinem LiTaO_3 hin.

2.1 Ein- und mehrphasige nanokristalline Materialien

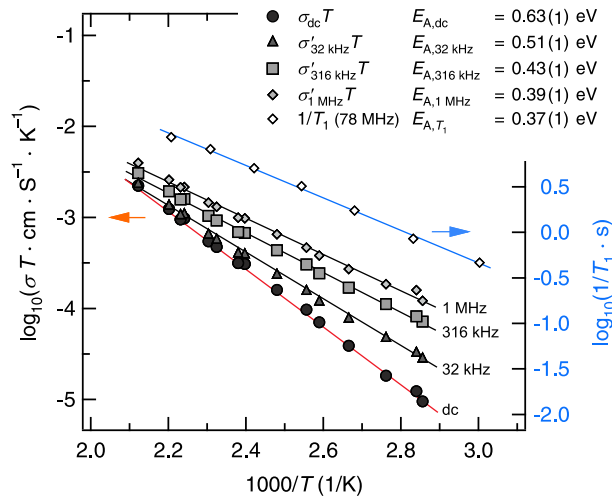


Abb. 2.1.4: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der diffusionsinduzierten ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten ($\omega_0\tau \gg 1$) von nanokristallinem LiTaO_3 mit der von σ' (aufgetragen als $\sigma \cdot T$ gegen $1/T$). Der Realteil der komplexen Leitfähigkeit wurde aus den entsprechenden Impedanzspektren $\sigma'(\nu)$ bei unterschiedlichen Frequenzen ν bzw. im Bereich des DC-Plateaus ausgelesen. Die Probe wurde durch durch 16-stündiges Kugelmahlen hergestellt. Die NMR-Daten wurden bei $\omega_0/2\pi = 78$ MHz aufgezeichnet und aus **P18** entnommen. Je kleiner das Zeitfenster für die Erfassung von Li-Sprungprozessen wird, desto geringer fällt die zugehörige Aktivierungsenergie aus. Diese Beobachtung deutet auf eine stark irreguläre Potentiallandschaft, welche den Li^+ -Bewegungsprozessen zu Grunde liegt.

terialien verglichen, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden. Die beobachtete DC-Leitfähigkeitssteigerung und die damit einhergehende Absenkung der Aktivierungsenergie verdeutlichen den Einfluss von struktureller Unordnung auf die Beweglichkeit der Ladungsträger. Eine Beobachtung, die für eine Reihe von Gläsern zutrifft, wenn deren Transportparameter mit den dynamischen Eigenschaften ihrer kristallinen Analoga verglichen werden [313–318]; siehe auch das mit Hilfe von ${}^7\text{Li}$ -SAE-NMR studierte β -Spodumen. Wird β -Spodumenglas in einer Hochenergiekugelmühle für mehrere Stunden gemahlen, zeigt sich, dass die Li-Ionenleitfähigkeit abnimmt und mit zunehmender Mahldauer gegen einen Wert konvergiert, der für das nanokristalline Material typisch ist (siehe **P20**). Höchstwahrscheinlich kommt es zu einer mechanisch induzierten strukturellen Relaxation des Glaszustandes, der durch rapides Abkühlen (Quenching) eingefangen wurde. Das dynamische Verhalten der Probe konnte durch ergänzende, temperatur- und mahldauerabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen sowie ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienformmessungen bestätigt werden. Strukturelle Relaxation zeigt sich nicht nur im Falle von β -Spodumenglas, sondern auch bei den bisher ebenfalls untersuchten Gläsern von LiBO_2 ⁶ und LiAlSiO_4 (β -Eukryptit).⁷

⁶Siehe dazu auch *Ion Transport and Diffusion in Nanocrystalline and Glassy Ceramics - Impedance and NMR Spectroscopy Measurements on Li Ion Conductors*, P. Heitjans, E. Tobschall, M. Wilkening, Eur. Phys. J. Special Topics **161** (2008) 97.

⁷P. Bottke, Diplomarbeit zur Untersuchung des Einflusses von Hochenergiekugelmahlen auf die Li-Transportparameter von glasigem LiAlSiO_4 , Leibniz Universität Hannover, 2010.

2.2 Nanokristalline Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

Die oben vorgestellten mehrphasigen System sind getrennt gemahlen und anschließend durch einen nur wenige Minuten andauernden Kompaktierungsprozess in der Kugelmühle vermischt worden. Diese Vorgehensweise verhindert mechanochemisch induzierte Reaktionen zwischen den einzelnen Komponenten. Werden mehrere Materialien gemeinsam in einer Hochenergiekugelmühle über mehrere Stunden gemahlen, dann kann die hohe mechanische Krafteinwirkung auch gezielt zur Synthese von Oxiden, Sulfiden oder Fluoriden genutzt werden [319–322]. Nicht selten bilden sich unter diesen Präparationsbedingungen thermodynamische Nichtgleichgewichtsphasen, die über konventionelle Synthesewege gar nicht oder nur schwer zugänglich sind [253–261]. Angefangen von grobkristallinen Verbindungen über nanokristalline ein- und mehrphasige Systeme bis hin zu metastabilen, nanostrukturierten Phasen eröffnet sich ein weites materialwissenschaftliches Feld, das in der Tat Materialien mit überraschenden (Transport-)Eigenschaften bereithält.

Inspiziert von früheren Arbeiten an nanokristallinem CaF_2 und BaF_2 [289, 290, 323], die durch Gasphasenabscheidung oder Kugelmahlen hergestellt wurden, und den ausführlichen Studien an epitaktisch abgeschiedenen BaF_2 - CaF_2 -Heteroschichten [324] werden in **P21a** und **P21b** NMR- und impedanzspektroskopische Studien an BaF_2 : CaF_2 -Kompositen vorgestellt, die durch gemeinsames Mahlen der beiden Fluoride erhalten wurden. Während in den strukturell wohl definierten und jeweils nur wenige nm-dicken BaF_2 - CaF_2 -Heteroschichten die erhöhte Fluorid-Ionenleitfähigkeit entlang der Schichten durch Raumladungszoneneffekte [143, 324] erklärt werden kann, offenbart sich im Falle der mechanisch präparierten Proben der Einfluss von (mikro-)struktureller Unordnung auf die Transporteigenschaften. Das gemeinsame Mahlen führt zur Ausbildung einer in mehrfacher Weise strukturell ungeordneten Mischphase $(\text{Ba,Ca})\text{F}_2$. Neben einem geringen Anteil amorpher Bereiche sorgt insbesondere die zunehmende isovalente Dotierung von BaF_2 mit Ca^{2+} -Ionen für eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit um zwei Größenordnungen, wenn mit nanokristallinem einphasigen BaF_2 verglichen wird. Hochaufgelöste ^{19}F -MAS-NMR-Spektren zeigen F-Anionen an, deren nächste Nachbarn sowohl Ba- als auch Ca-Kationen sind. Es mag sein, dass F^- -Leerstellen sich bevorzugt in Nähe der gemischten $[\text{Ba,Ca}]$ -Einheiten bilden, die in entscheidender Weise die DC-Ionenleitfähigkeit beeinflussen.

Während in den Arbeiten **P21a** und **b** Mischphasen der (molaren) Zusammensetzung $0.4 \text{BaF}_2:0.6 \text{CaF}_2$ als Funktion der Mahlbedingungen untersucht wurden, widmen sich die weiterführenden Arbeiten dem Einfluss des Mischungsverhältnisses⁸ auf die strukturellen und dynamischen Eigenschaften.⁹ In Abb. 2.2.5 sind hochaufgelöste ^{19}F -MAS-

⁸Es sei bemerkt, dass die ein- bzw. polykristallinen Mischphasen $(\text{Ca,Sr})\text{F}_2$ und $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ in der Literatur gut beschrieben sind und keine Mischungslücken aufweisen. Die Präparation von festen Lösungen von $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$ über den gesamten Bereich $0 < x < 1$ gelang hier durch Hochenergiekugelmahlen.

⁹A. Düvel, M. Wilkening, zur Veröffentlichung vorbereitete Ergebnisse im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes 1415, Leibniz Universität Hannover 2011.

2.2 Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

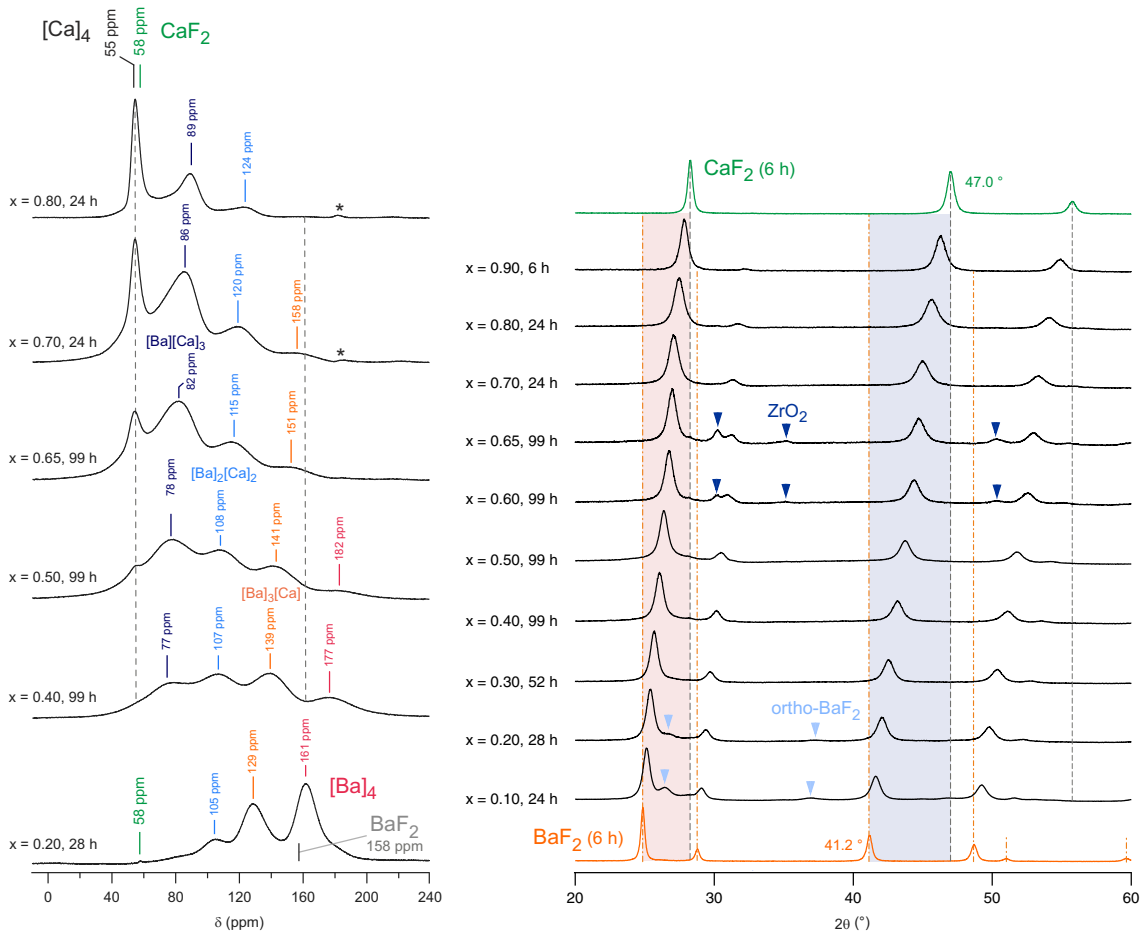


Abb. 2.2.5: Links: ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von nanokristallinem $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$, welches durch mehrstündiges Hochenergiekugelmahlen in einer Planetenmühle hergestellt wurde. In Abhängigkeit von x bilden sich in unterschiedlicher Anzahl die gemischten Einheiten $[\text{Ba}][\text{Ca}]_3$, $[\text{Ba}]_2[\text{Ca}]_2$ und $[\text{Ba}]_3[\text{Ca}]$ aus, deren chemische Verschiebungen nicht nur von den nächsten Nachbarn, sondern auch von der Gesamtzusammensetzung der Probe abhängen. Das Spektrum für $x = 0.2$ zeigt eine kleine Restmenge an CaF_2 . Rechts: Zugehörige Röntgendiffraktogramme, die die kontinuierliche Verringerung der Gitterkonstanten a mit zunehmendem Gehalt an CaF_2 zeigen. $a(x)$ folgt Vegard-Verhalten ($a(0) = 0.6212(5)$; $a(1) = 0.5476(5)$); jedoch verlangen x -Werte um 0.5 Mahldauern von bis zu 99 h, um die vollständige Ausbildung einer homogenen festen Lösung zu garantieren, die nicht mehr durch Ba- oder Ca-reiche Regionen geprägt sind. ZrO_2 -Abrieb bei $x \approx 0.6$ hat keinen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Proben. Im Falle von Ba-reichen Ausgangsmischungen bildet sich ein kleiner Anteil orthorhombisches BaF_2 (siehe dazu auch **P21a** und **b**), in welches ebenfalls Ca eingebaut wird.

NMR-Spektren der $(\text{Ba,Ca})\text{F}_2$ -Proben zeigt, welche die mikrostrukturellen Änderungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung widerspiegeln. Trotz der strukturellen Unordnung der Materialien gelingt es mit Hilfe von MAS-NMR-Messungen, die bei ultraschneller Probenrotation (60 kHz) bei 571 MHz aufgezeichnet wurden, die unterschiedlichen

2.2 Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

Ba-Ca-Umgebungen der Fluor-Anionen sichtbar zu machen. Im Gegensatz zu den in **P21a** und **P21b** gezeigten NMR-Spektren, sind die neueren Proben mit einer Planetenmühle in Kombination mit einem ZrO_2 -Mahlset hergestellt worden. Dabei betrug die Mahldauer bis zu 99 Stunden. Änderungen der Mahlbedingungen können sich beträchtlich auf das Ergebnis der mechanochemischen Synthese auswirken. Während in den früheren Arbeiten die Zuordnung der neuen NMR-Resonanzen nur qualitativ möglich gewesen ist, lassen die neueren, besser aufgelösten NMR-Spektren eine präzise Zuordnung und quantitative Auswertung zu. Bei $x = 0.5$ ist das ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum durch die drei Resonanzen von F-Anionen geprägt, die den gemischten Umgebungen $[\text{Ba}][\text{Ca}]_3$, $[\text{Ba}]_2[\text{Ca}]_2$ und $[\text{Ba}]_2[\text{Ca}]$ ausgesetzt sind (vgl. auch die in **P21a** und **P21b** gezeigten NMR-Spektren). Interessanterweise durchläuft die DC-Leitfähigkeit der Proben bei mittleren Zusammensetzungen ein Maximum (siehe Abb. 2.2.6). Erwartungsgemäß sind die Proben mit $x \approx 0.5$ durch die niedrigsten Aktivierungsenergien gekennzeichnet. Eine Analyse der Impedanzdaten und Arrhenius-Beziehungen der unterschiedlichen Proben zeigt, dass die Steigerung des langreichweitigen F^- -Transportes hauptsächlich durch die Erhöhung der Anionenmobilität, d. h., der Absenkung der mittleren Aktivierungsenergien verursacht wird.

Komplexer sind die Transporteigenschaften von ternären Fluoriden, wie z. B. dem inversen Perowskiten BaLiF_3 , bei denen zwei mobile Ladungsträger Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit nehmen. Phasenreines BaLiF_3 kann in bequemer Weise durch gemeinsames Mahlen von LiF und BaF_2 bei Umgebungstemperatur hergestellt werden. Der Einfluss von Korngrenzen und struktureller Unordnung im Vergleich zu einer konventionell präparierten Probe und einem BaLiF_3 -Einkristall wird in **P22a** und **P22b** diskutiert. Erste ^7Li -NMR-Messungen tragen zur Klärung der Frage bei, in welchem Verhältnis die Diffusivitäten der F^- und Li^+ -Ionen zueinander stehen. Ganz ähnlich wie im Falle von LiTaO_3 (s. o.) lässt sich ausgehend von mechanochemisch hergestelltem BaLiF_3 die Ionenleitfähigkeit durch anschließende thermische Behandlung in einem mehrere Dekaden umfassenden dynamischen Fenster einstellen. Wie in **P23** gezeigt, lässt sich BaLiF_3 mechanochemisch mit Sr dotieren. Konventionelle Syntheserouten¹⁰ versagen bei der Herstellung von phasenreinen, mikrostrukturell homogenen Proben. Analog zu der Situation in den ternären Fluoriden $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$, können mit Hilfe von ^{19}F -MAS-NMR-Messungen auch im Falle der quaternären, hoch metastabilen Verbindung $(\text{Ba,Sr})\text{LiF}_3$ die gemischten Kationenumgebungen $[\text{Sr}][\text{Ba}]_3$, $[\text{Sr}]_2[\text{Ba}]_2$, $[\text{Sr}]_3[\text{Ba}]$ und $[\text{Sr}]_4$ identifiziert und quantitativ ausgewertet werden. Über das Zusammenspiel von hochaufgelösten NMR- sowie in-situ- und ex-situ-XRD-Messungen können wertvolle Informationen über den Bildungs- und Zerfallsmechanismus von $(\text{Ba,Sr})\text{LiF}_3$ erhalten werden. Offenbar bildet sich unter den extremen Mahlbedingungen die orthorhombische Hochdruckmodifikation von BaF_2 [325, 326], die sich mit LiF zum Perowskiten BaLiF_3 umsetzt, der dann kontinuierlich mit SrF_2 und LiF weiterreagiert. Die Bildung von $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ stellt dabei eine Konkurrenzreaktion dar (**P23**).

¹⁰Siehe *Supplemental Material* von **P23** bei www.rsc.org/materials (10.1039/c0jm03439h).

2.2 Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

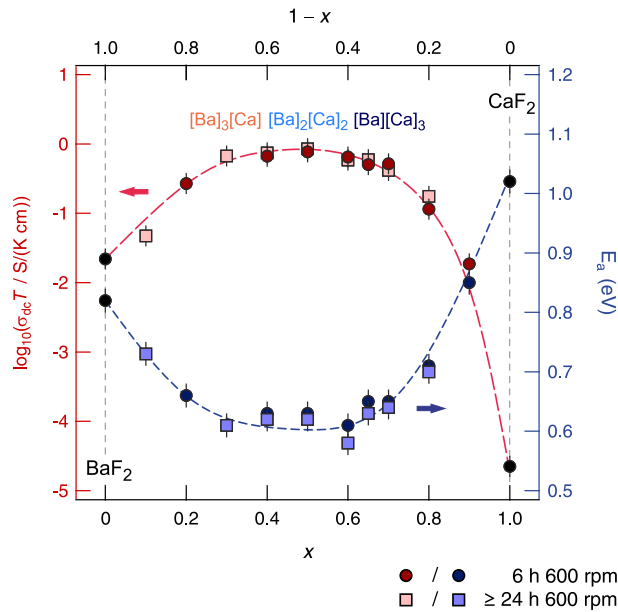


Abb. 2.2.6: Mischerdalkaliefekt zur Erhöhung der Anionenleitfähigkeit in binären Fluoriden: DC-Leitfähigkeiten (aufgetragen als $\sigma_{dc}T$ vs. $1/T$) und zugehörige Aktivierungsenergien E_a von nanokristallinem $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ in Abhängigkeit von x . Verglichen werden Proben, die nach unterschiedlichen Mahldauern t_{mill} (siehe Legende) erhalten wurden. Selbst wenn im Falle von $t_{mill} < 24$ h die Ausbildung einer (homogenen) festen Lösung noch nicht vollständig ist und Ba-reiche und Ca-reiche Regionen vorliegen, zeigt sich das gleiche Leitfähigkeitsmaximum. Offenbar bilden sich bereits nach kurzer Zeit hinreichend viele miteinander vernetzte Transportpfade aus, die durch die gemischten Umgebungen $[Ba][Ca]_3$, $[Ba]_2[Ca]_2$ und $[Ba]_3[Ca]$ charakterisiert sind, um die Leitfähigkeitserhöhung zu verursachen. Polarisationsexperimente zeigen, dass der elektronische Anteil an der Gesamtleitfähigkeit vernachlässigbar klein ist und die beobachtete Erhöhung nicht erklären kann.

In Abb. 2.2.7 sind erste ^{19}F -MAS-2D-NMR-Spektren,¹¹ die bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und einer Resonanzfrequenz von 471 MHz an nanokristallinem $Ba_{0.74}Sr_{0.26}LiF_3$ aufgezeichnet worden sind, als Konturplot gezeigt. Nichtdiagonalintensitäten geben F-F-Austauschprozesse zwischen den unterschiedlichen Ba-Sr-Baueinheiten an. Unter Nichtberücksichtigung von Spin-Diffusionseinflüssen deuten die Aufnahmen vor allem auf F-Hüpfprozesse zwischen strukturell ähnlichen Umgebungen wie z. B. $[Ba]_4$ und $[Sr][Ba]_3$ bzw. $[Sr][Ba]_3$ und $[Sr]_2[Ba]_2$ hin. Aufgrund der geringeren Anzahl an Sr-reichen Umgebungen, sind die zugehörigen Austauschprozesse schwieriger zu detektieren. Beispielsweise scheint aber der (erfolgreiche) Austausch von F-Anionen in den Umgebungen $[Ba]_4$ und $[Sr]_2[Ba]_2$ weniger stark ausgeprägt zu sein. Im Gegensatz zu den defektreichen Fluoriden $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ wird die Ionenleitfähigkeit von $BaLiF_3$ kaum durch die Bildung des gemischten Fluorides $(Ba,Sr)LiF_3$ beeinflusst (P23).

¹¹A. Düvel, S. Wegner, M. Wilkening, bisher unveröffentlichte Ergebnisse, Leibniz Universität Hannover 2011.

2.2 Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

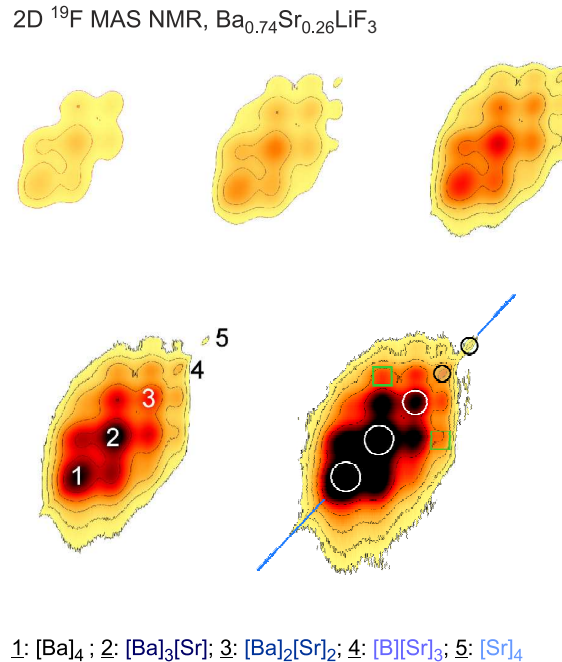


Abb. 2.2.7: Verschiedene Konturdarstellungen eines der ersten ^{19}F -MAS-2D-NMR-Spektren von mechanochemisch hergestelltem metastabilen $\text{Ba}_{0.74}\text{Sr}_{0.26}\text{LiF}_3$. Das Spektrum wurde mit einer modifizierten NOESY-Pulsfolge und einer Mischzeit t_m von 30 ms aufgezeichnet. In **P23** werden die unterschiedlichen NMR-Signale den (Ba,Sr)-Umgebungen der Fluor-Anionen zugeordnet. Nichtdiagonalintensitäten spiegeln langsame F-Austauschprozesse (mit Verweilzeiten im ms-Bereich) zwischen den unterschiedlichen Struktureinheiten des quaternären Fluorids wider. Neben F-Anionen in strukturell verwandten Umgebungen tragen zu einem geringeren Teil auch Hüpfprozesse z. B. zwischen F-Anionen bei, die durch die Einheiten $[\text{Ba}]_4$ und $[\text{Sr}]_2[\text{Ba}]_2$ ausgezeichnet sind (siehe grüne Kästchen und die Konturlinien in c) und d)).

In den vorgestellten Beispielen, die sich mit dem Ionentransport in nanokristallinen, z. T. metastabilen, ein- und mehrphasigen Ionenleitern befassen, sind die Proben bei unterschiedlichen Mahlbedingungen präpariert worden. In den Arbeiten **P18** und **P21a,b** wird bereits deutlich, welchen Einfluss die Präparationsbedingungen auf die strukturellen und somit dynamischen Eigenschaften der Keramiken haben. Dabei ist es wichtig, das mechanochemisch induzierte Phasenumwandlungen erkannt und gesteuert werden können, um sie zu unterdrücken oder deren Ablauf voranzutreiben. Unter bestimmten Mahlbedingungen führt z. B. die mechanische Behandlung von kubischem BaF_2 zu einer erheblichen Bildung der orthorhombischen Hochdruckmodifikation (siehe oben und auch **P21** und **P23**).

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wird in **P24** systematisch der Einfluss der Mahlbedingungen auf die mechanochemisch induzierte Phasenumwandlung

2.2 Nichtgleichgewichtsphasen – Struktur und Ionentransport

von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ studiert.¹² Erstaunlicherweise hängt die Initialisierung der Phasenumwandlung nicht nur von den Mahlbedingungen ab, sondern wird in drastischer Weise auch von der Morphologie und der anfänglichen Kristallitgröße des Ausgangsmaterials beeinflusst. Es zeigt sich auch im Hinblick auf die in **P18** vorgestellten Ergebnisse ein weiteres Mal, dass die Auswirkungen der mechanischen Einwirkung auf das Mahlgut in den frühen Stadien für den weiteren Reaktionsverlauf entscheidend sein können. In **P24** wird gezeigt, dass es durch Hochenergiekugelmahlen in einer Planetenmühle möglich ist, die Phasenumwandlung zur thermodynamischen α -Modifikation gezielt zu unterdrücken und strukturell hochgradig fehlgeordnetes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu produzieren, welches sich durch einen sehr großen Anteil an pentakoordinierten Al-Zentren auszeichnet. Es ist erst kürzlich gezeigt worden, dass pentakoordinierte Al-Ionen auf einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substratoberfläche die Ankerpunkte für katalytisch aktive Metalle und Metalloxide darstellen [327–329]. Im Rückblick auf die Untersuchungen zur Li-Dynamik in nanokristallinen Ionenleiter-Isolator-Phasen mag es lohnend sein, die Li-Dynamik in $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder $\text{LiBH}_4:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen¹³ mit dem in **P24** durch Kugelmahlen mechanisch funktionalisierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu untersuchen. Insbesondere könnten dabei strukturelle Informationen der Ionenleiter-Isolator-Grenzflächen, die aus Hochfeld-²⁷Al-MAS und ⁶Li-MAS-NMR-Messungen gewonnen werden können, mit den Li-Diffusionsparametern korreliert werden.

¹² Al_2O_3 dient primär als Modellsystem für grundlagenorientierte Untersuchungen in diesem Umfeld. Die Arbeit ist vor kurzem zur Publikation eingereicht worden; sie ist Teil der Studien, denen im DFG-Schwerpunktprogramm 1415 nachgegangen wird.

¹³Bei den bisher untersuchten Kompositen (s. o.) wurde stets nanokristallines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt, das keine pentakoordinierten Al-Zentren zeigt; M. Wilkening, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Hannover 2001.

Publikationen

P15 bis P24

In der elektronischen Version
sind diese Publikationen nicht enthalten.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Spin-Alignment-Echo-NMR-Spektroskopie, die zur Untersuchung von dynamischen Prozessen von Deuteronen (Spin-1-Kerne) entwickelt und später auf Spin-3/2-Kerne (^9Be , ^7Li) übertragen wurde, erweitert die Möglichkeiten der bisher etablierten nuklearen und nicht-nuklearen Methoden zur Charakterisierung von Li-Diffusionsprozessen in Festkörpern ganz unterschiedlicher struktureller Unordnung. Im Vergleich zu (frequenzabhängigen) NMR-Relaxationsverfahren (P1-4, P6), die sich insbesondere für das Studium von schnellen Diffusionsprozessen in (niederdimensionalen) Ionenleitern eignen, können mit der SAE-NMR-Technik extrem langsame Ionenbewegungen erfasst werden (P5-13), sodass das zugängliche dynamische Zeitfenster allein im Falle von Kernresonanzmethoden auf einen Bereich von mehr als zehn Dekaden erweitert wird. Die vollständige, grundlegende Beschreibung von atomaren Bewegungsprozessen mit komplementären Methoden über einen weiten Temperaturbereich bzw. auf einer möglichst großen Zeit- und Längenskala kann wichtige Impulse für die gezielte Modifizierung von Ionenleitern liefern, die in anwendungsnahen Nachbardisziplinen studiert werden.

Aus den (Zwei-Zeiten-)SAE-NMR-Korrelationsfunktionen können ohne Zuhilfenahme eines Diffusionsmodells Li-Sprungraten bzw. Diffusionskoeffizienten abgeleitet werden, die in guter Übereinstimmung mit denjenigen sind, die durch makroskopische Techniken erhalten werden. Das SAE-NMR-Verfahren bietet somit die Möglichkeit, langreichweitige Li-Diffusionsprozesse mit einer NMR-Technik auf atomarer Längenskala zu erfassen. In einigen Fällen können dabei auch Li-Bewegungsprozesse sichtbar gemacht werden, die, z. B. wenn hochaufgelöste NMR-Austauschmessungen (P14) nicht möglich sind, mit NMR-Relaxationsverfahren nicht oder nur schwer zu identifizieren wären. In vielen Fällen folgen die mischzeitabhängigen SAE-NMR-Korrelationsfunktionen einem nicht-einfach-exponentiellem Abklingverhalten. Die Ursachen dafür können von komplexer Natur sein. Dabei mögen insbesondere strukturelle Unordnung, Größeneffekte bzw. die Dimensionalität eines Bewegungsprozesses Einfluss haben. Neben der Aufzeichnung von ^6Li -Zwei- und Mehrzeiten-NMR-Korrelationsfunktionen lohnt sich auch der Vergleich mit dem zugrundeliegenden bewegungskontrollierten Zeitverhalten der physikalischen Größen anderer Techniken. Gegenwärtig werden z. B. misch- und evolutionszeitabhängige SAE-NMR-Messungen an dem bereits impedanzspektroskopisch und NMR-relaxometrisch untersuchten Granat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ durchgeführt. Vielversprechende neue Untersuchungsobjekte sind die schnellen Ionenleiter $\text{Li}_{13}\text{La}_5\text{BaZr}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ und $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_{11.5}$, die in Kooperation mit der Gruppe um V. Thangadurai (Canada) untersucht werden.

Im Hinblick auf diese Fragestellungen ist es in innerhalb der DFG-Forschergruppe 1277 geplant,¹⁴ weitere niederdimensionale (kanal- und schichtstrukturierte) Ionenleiter,

¹⁴Siehe auch das Thema des Teilprojektes 1 „Niederdimensionale Li-Ionenleiter“ der DFG-Forschergruppe FOR 1277 *Mobilität von Lithium-Ionen in Festkörpern*.

wie z. B. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (s. o.), $\beta\text{-Li}_3\text{N}$, Li_xSnS_2 oder Li_xNbS_2 (2H, 3R)¹⁵ komplementär mit den unterschiedlichen ^6Li -NMR- und impedanzspektroskopischen Techniken zu studieren. Die Untersuchungen zu Dimensionalitätseffekten müssen nicht nur auf Li-Ionenleiter beschränkt bleiben. Interessanterweise lassen sich die Fluor-Anionenleiter BaSnF_4 und BaMgF_4 bequem über eine mechanochemische Route herstellen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dem schnellen F-Diffusionsprozess in BaSnF_4 , das analog zu PbSnF_4 u. a. durch seine extrem hohe Dielektrizitätskonstante aufgefallen ist, eine zweidimensionale Bewegung der Anionen zugrundeliegt. Für BaMgF_4 wird berichtet, dass der 1D-Diffusionsprozess entlang der c -Achse um den Faktor 100 größer ist, als der Diffusionsprozess in Richtung der kristallographischen b -Achse [330]. Es sollte über frequenzabhängige NMR-Relaxationsstudien möglich sein, die Niederdimensionalität der Prozesse zu erfassen und mit Modellen sowie ggf. mit den Ergebnissen aus (dipolaren) stimulierten ^{19}F -Echo-NMR-Messungen zu vergleichen.

SAE-NMR-Messungen sollten sich auch als nützlich bei der Erfassung von Korn- und Grenzflächeneffekten (P15-20) in weiteren ein- und mehrphasigen (gemischtleitenden) Ionenleitern erweisen.¹⁶ Im Falle von nanokristallinen, paramagnetischen Kathodenmaterialien werden die elementaren Selbstdiffusionsschritte vor allem mit 1D- und 2D-Austausch-NMR-Techniken untersucht werden, um platzselektive Informationen über die Diffusionseigenschaften zu erhalten. Bei hinreichend gut aufgelösten ^6Li - oder ^7Li -MAS-NMR-Spektren können die Messungen durch NMR-Inversionsexperimente ergänzt werden. Erste Arbeiten dazu sind von der Arbeitsgruppe Goward durchgeführt worden.¹⁷ Von großem anwendungsorientierten Interesse sind Informationen über lokale Strukturen, denen die Ladungsträger in den Grenzflächen der nanokristallinen Komposite ausgesetzt sind.

Wie bereits angedeutet, wird im Rahmen des SPP 1415 das Ziel der nächsten Zeit sein, Struktur, Dynamik und Bildungsmechanismen von (neuen) metastabilen Fluoriden (P21-23) und Li-haltigen Nichtgleichgewichtsphasen zu studieren. ^{19}F -MAS-NMR-Messungen, die bei hohen Magnetfeldern und extrem schneller Probenrotation in einem großen Temperaturbereich (bis hinab zu 100 K) durchgeführt werden, sind dafür ideal geeignet. Die erwähnten Sn-haltigen Fluoride können dabei komplementär mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie studiert werden.¹⁸

SAE-NMR-Messungen erfassen ultralangsame Li-Bewegungen, die bei Ionenleitern mit moderaten Leitfähigkeiten vor allem bei tiefen (im Falle von sehr schnellen Ionenleitern bei kryogenen) Temperaturen messbar sind. Im Zusammenspiel mit NMR-Spin-Gitter-Relaxationstechniken und impedanzspektroskopischen Untersuchungen mögen temperatur- und evolutionszeitabhängig gemessene Korrelationsfunktionen von stimulierten Echo-NMR-Experimenten aber auch wichtige Informationen über Pro-

¹⁵NMR-Messungen die in Kooperation mit der Gruppe von W. Tremel (Mainz) unternommen werden.

¹⁶Siehe auch das Thema des Teilprojektes 7 „Lithium-Diffusion in Nanoröhren“ der FOR 1277, das gemeinsam mit M. Wark (Bochum) bearbeitet wird.

¹⁷Unveröffentlichte Ergebnisse, persönliche Mitteilung von G. Goward, McMaster University, Canada.

¹⁸Gemeinsames Projekt mit V. Šepelák und P. Heitjans im SPP 1415 *Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen* der DFG.

Zusammenfassung und Ausblick

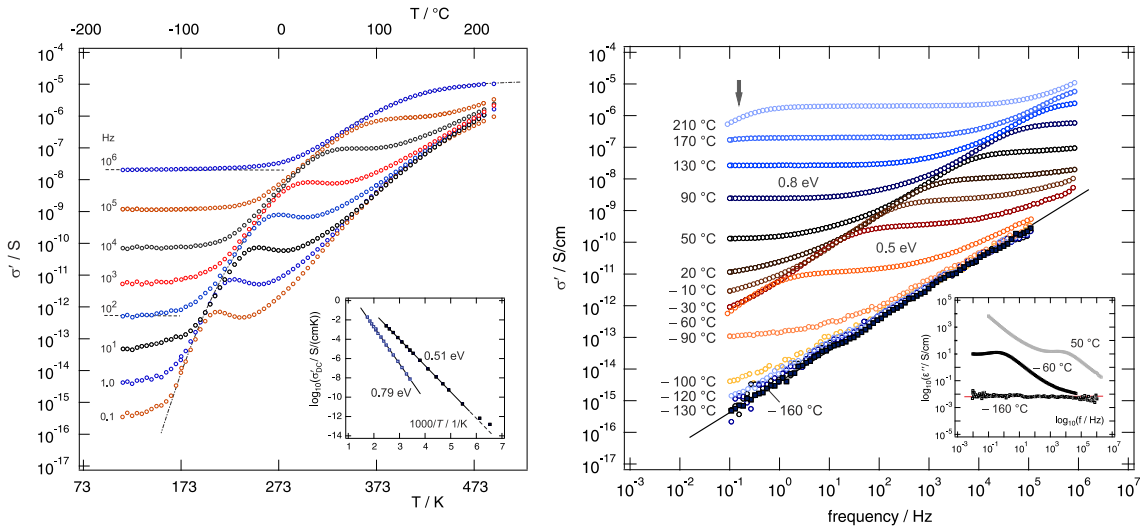


Abb. 2.2.8: Links: Realteil σ' der komplexen Leitfähigkeit von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Funktion der Temperatur. Rechts: Leitfähigkeitsisothermen $\sigma'(\nu)$ von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Sie offenbaren zwei Leitfähigkeitsplateaus, die in unterschiedlichen Temperatur- und Frequenzbereichen auftreten. Zugehörige Leitfähigkeiten in einer Arrhenius-Darstellung sind links gezeigt. Bei beiden Darstellungen [$\sigma'(T)$ und $\sigma'(\nu)$] offenbart sich bei tiefen Temperaturen NCL-Verhalten, d. h. ϵ'' wird unabhängig von der Messfrequenz ν .

zesse bei extrem tiefen Temperaturen liefern, die nicht oder nur mittelbar mit der diffusiven Translationsbewegung der Ladungsträger gekoppelt sind. Beispielsweise sind in Abb. 2.2.8 vorläufige (weiterführende) Leitfähigkeitsmessungen an polykristallinem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gezeigt, die über einen großen Temperatur- und Frequenzbereich durchgeführt wurden. Dieselbe Probe wurde auch in P6 mit Hilfe von NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (im rotierenden Koordinatensystem) untersucht und dient dort als Referenz für die interkalierten Proben $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Bei niedrigen Temperaturen zeigt sich, dass der Realteil σ' der komplexen Leitfähigkeit nahezu temperaturunabhängig wird und linear mit der Frequenz zunimmt, $\sigma'(\nu) \propto \nu$. In Übereinstimmung damit ist der Imaginärteil ϵ'' der komplexen Permittivität bei niedrigen Temperaturen unabhängig von ν . Das ist das für ungeordnete Ionenleiter gut bekannte *nearly constant loss* (NCL)-Verhalten [42, 331–336].¹⁹

Insgesamt betrachtet, enthüllen die ergänzenden impedanzspektroskopischen Untersuchungen, dass zwei Transportprozesse die Leitfähigkeitsspektren bestimmen.²⁰ Nur der langsamere Transportprozess, der durch eine Aktivierungsenergie von etwa 0.8 eV ge-

¹⁹In guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsdaten, hängt die nicht diffusionsinduzierte ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsrate bei niedrigen Temperaturen linear von T und der Frequenz ω_0 ab, siehe auch [337]. Es mag sein, dass räumlich stark eingeschränkte Li-Bewegungen innerhalb der $8a$ -Tetraeder das NCL-Verhalten verursachen.

²⁰In Übereinstimmung damit zeigt der elektrische Modulus M'' zwei charakteristische Maxima in der Auftragung M'' vs. ν , bei der hochkapazitive Anteile, wie z. B. Polarisierungseffekte durch blockierende Elektroden oder Korngrenzen, unterdrückt werden. Die entsprechenden Relaxationszeiten, die aus den Posi-

Zusammenfassung und Ausblick

kennzeichnet ist, konnte bisher durch NMR-spektroskopische Techniken (SAE-NMR, $T_{1\rho}^{-1}$ -Relaxometrie, Linienbreitenanalyse, siehe **P5** und **P6**) erfasst werden. Der thermisch schwächer aktivierte dynamische Prozess mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.5 eV ist erst bei höheren Messfrequenzen, d. h. auf kürzerer Längenskala, oder bei niedrigeren Temperaturen sichtbar, vgl. dazu auch [338]. Höchstwahrscheinlich repräsentiert dieser Prozess (lokale) Li-Platzwechsel zwischen den flächenverknüpften $8a$ - und $16c$ -Plätzen in der Spinellstruktur, die durch eine hohe Rücksprungwahrscheinlichkeit ausgezeichnet sind.²¹ Diese Annahme wird gestützt durch die in **P6** bestimmte Aktivierungsenergie aus NMR-Messungen an interkalierten Proben (0.43 eV), bei denen durch die Kationenumverteilung während des Li-Einbaus²² ein erheblicher Anteil der $8a$ - und $16c$ -Plätze unbesetzt ist. Das heißt, dass der für $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit $x > 0$ dominante, langreichweitige Li-Transportprozess bereits in der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vorgeprägt ist.

Die langsameren Li-Bewegungen, die den zweiten Prozesses (0.8 eV) ausmachen, werden demgegenüber zusätzlich durch die Bildung von Leerstellen auf den $8a$ -Plätzen bestimmt. Außerdem könnten sie auch langreichweitige Wanderungsprozesse über temporär besetzte $48f$ -Plätze und den von Li teilbesetzten $16d$ -Plätzen widerspiegeln (**P5**).

Das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Beispiel zeigt, dass in Abhängigkeit des gewählten Zeitfensters einer Technik unterschiedliche Teilprozesse (oder sogar Elementarschritte) einer insgesamt komplexen Dynamik separat erfassbar sind. Die Interpretation von Messdaten einer einzelnen Technik ist in vielen Fällen vollständig nur in komplementärer Analyse mit den Daten anderer Methoden möglich. Hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften sind die oben erwähnten Materialien reizvoll, um ihre Diffusionseigenschaften mit mikro- und makroskopischen Techniken zu studieren und dabei auch zukünftig den Methodenpool zu erweitern.

Modellsubstanzen bilden dabei nicht nur eine zuverlässige Grundlage für zukünftige methodische Studien, sondern können auch gezielt fundamentale materialwissenschaftliche Fragestellungen beleben. Umgekehrt wächst wissenschaftliches Interesse mit den (hoffentlich immer größer werdenden) methodischen Möglichkeiten und selbstverständlich mit der eigenen Erfahrung.

Es bleibt spannend.

Martin Wilkening
Hannover, im Juni 2011.

tionen der Maxima abgelesen werden können, zeigen die gleichen Aktivierungsenergien wie die aus den zugehörigen σ' -Werten.

²¹Interessanterweise tragen sie nicht zur NMR-Linienverschmälerung bei und werden auch nicht durch die Tieftemperaturflanke des $T_{1\rho}^{-1}(1/T)$ -Ratenpeaks erfasst, die bei einer Locking-Frequenz im kHz-Bereich aufgenommen wurde.

²²Siehe dazu die Untersuchungen mit Neutronendiffraktometrie von Wagemaker *et al.* [191] an einer Serie von $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Proben mit unterschiedlichen Li-Gehalten.

Literatur

- [1] J. Philibert, *Atom Movements – Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Ulis, Editions de Physique, 1991.
- [2] J. Philibert, *Diffusion Fundamentals* **4**, 6.1 (2006).
- [3] P. Heitjans, A. Schirmer, and S. Indris, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, edited by P. Heitjans and J. Kärger, chapter 9, pages 369–415, Springer, Berlin, 2nd edition, 2005.
- [4] H. Mehrer, *Diffusion in Solids.*, Springer, Berlin, 2006.
- [5] H. Mehrer and N. A. Stolwijk, *Diffusion Fundamentals* **11**, 1 (2009).
- [6] H. Mehrer, *Def. Diff. Forum* **258-260**, 1 (2006).
- [7] R. Borg and G. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion*, Academic Press, London, 1988.
- [8] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2004.
- [9] P. Heitjans, *Solid State Ion.* **18/19**, 50 (1986).
- [10] E. Ratai, U. Schoo, C. Cramer, and H. Mehrer, *Defect Diffus. Forum* **194**, 925 (2001).
- [11] S. Lang, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ion.* **161**, 105 (2003).
- [12] D. M. Fischer, P. Duwe, S. Indris, and P. Heitjans, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **26**, 74 (2004).
- [13] J. R. M. Donald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [14] D. L. Sidebottom, *Rev. Modern Phys.* **81**, 999 (2009).
- [15] C. Martiny et al., *Glass Technol.* **43C**, 309 (2002).
- [16] B. Roling and M. D. Ingram, *Solid State Ion.* **105**, 47 (1998).
- [17] P. Heitjans and S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R 1257 (2003).
- [18] D. Brinkmann, *Prog. NMR Spect.* **24**, 527 (1992).

- [19] P. Heitjans and J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, 2005.
- [20] D. Wilmer, H. Feldmann, and R. E. Lechner, *Physica B* **276**, 232 (2000).
- [21] D. Haarer and H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopf, Darmstadt, 1995.
- [22] G. Weidinger, A. Schatz, and M. Deicher, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 4. Auflage, 2010.
- [23] J. Rowe, J. Rush, L. de Graaf, and G. Ferguson, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1250 (1972).
- [24] K. Funke and C. Cramer, *Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci.* **2**, 483 (1997).
- [25] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **53-56**, 936 (1992).
- [26] Z. Xu and J. F. Stebbins, *Science* **270**, 1332 (1995).
- [27] V. W. J. Verhoeven et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4314 (2001).
- [28] J. Cabana, N. Dupré, G. Rousse, C. P. Grey, and M. R. Palacin, *Solid State Ion.* **176**, 2205 (2005).
- [29] L. S. Cahill, R. Chapman, J. Britten, and G. Goward, *J. Phys. Chem. B* **110**, 7171 (2006).
- [30] L. J. M. Davis, I. Heinmaa, and G. R. Goward, *Chem. Mater* **22**, 769 (2010).
- [31] L. S. Cahill, Y. Iriyama, L. F. Nazar, and G. R. Goward, *J. Mater. Chem.* **20**, 4340 (2010).
- [32] H. W. Spiess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 153 (1997).
- [33] M. Lausch and H. W. Spiess, *J. Magn. Res.* **54**, 466 (1983).
- [34] X.-P. Tang, R. Busch, W. L. Johnson, and Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5358 (1998).
- [35] F. Qi, T. Jörg, and R. Böhmer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **22**, 484 (2002).
- [36] H. Schmidt, M. Gupta, and M. Bruns, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055901 (2006).
- [37] H. Schmidt, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 105303 (2011).
- [38] H. Mehrer, *Def. Diff. Forum* **258-260**, 1 (2006).
- [39] P. Heitjans, S. Indris, and M. Wilkening, *Diffusion Fundam.*, 2005.
- [40] K. Ngai and C. Leon, *Solid State Ion.* **125**, 81 (1999).

- [41] O. Kanert, R. K uchler, K. Ngai, and H. Jain, *Phys. Rev. B* **49**, 76 (1994).
- [42] D. W. K. Funke, C. Cramer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, edited by P. Heitjans and J. K arger, chapter 9, pages 857–893, Springer, Berlin, 2005.
- [43] L. van W ullen, N. Sofina, L. Hildebrandt, C. M uhle, and M. Jansen, *Solid State Ion.* **177**, 1665 (2006).
- [44] L. van W ullen, T. Echelmeyer, H.-W. Meyer, and D. Wilmer, *Phys. Chem Chem. Phys.* **9**, 3298 (2007).
- [45] C. P. Grey and Y. J. Lee, *Solid State Ion.* **5**, 883 (2003).
- [46] L. S. Cahill, Y. Iriyama, L. F. Nazar, and G. R. Goward, *J. Mater. Chem.* **20**, 4340 (2010).
- [47] L. S. Cahill, R. P. Chapman, C. W. Kirby, and G. R. Goward, *Appl. Magn. Reson.* **32**, 565 (2007).
- [48] E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley, 1981.
- [49] H. Fribohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [50] D. Canet, *NMR – Konzepte und Methoden*, Springer, Berlin, 1989.
- [51] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, 1989.
- [52] T. Mayer-Kukuck, *Kernphysik*, Teubner, Stuttgart, 1984.
- [53] C. Kittel, *Einf hrung in die Festk rperphysik*, Oldenbourg, 1999.
- [54] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer, Berlin, 1996.
- [55] H. Haken and H. C. Wolf, *Molek lphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, 1997.
- [56] R. R. Ernst, *Angew. Chem.* **104**, 817 (1992).
- [57] R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 93 (1996).
- [58] D. Michel, *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [59] G. Engelhardt and D. Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, 1987.

- [60] E. R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press, Cambridge, 1955.
- [61] R. K. Harris, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy – A Physicochemical View*, Pitman, London, 1983.
- [62] M. Duer, editor, *Solid-State NMR Spectroscopy – Principles and Applications*, Blackwell Science, 2002.
- [63] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, 1999.
- [64] P. M. Richards, *Topics in Current Physics, Physics of Superionic Conductors*, volume 15, chapter 6. Magnetic Resonance in Superionic Conductors, page 141, Springer, Berlin, Heidelberg, 1979.
- [65] R. Böhmer, K. Jeffrey, and M. Vogel, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **50**, 87 (2007).
- [66] D. Wolf, *Spin-Temperatur and Nuclear-Spin Relaxation in Matter*, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [67] S. W. Kelly and C. A. Sholl, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3317 (1992).
- [68] E. M. P. N. Bloembergen and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [69] J. H. van Vleck, *Phys. Rev* **74**, 1168 (1948).
- [70] P. Heitjans et al., *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 41 (1985).
- [71] A. L. Allnatt and A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [72] D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Phys. Chem.* **44**, 2995 (1966).
- [73] P. S. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **53**, 985 (1970).
- [74] K. D. Becker, H. Hamann, N. Kozubek, and H. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 1124 (1975).
- [75] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **92**, 962 (1953).
- [76] M. Eisenstadt and A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **132**, 635 (1963).
- [77] D. Wolf, *Phys. Rev. B* **10**, 2710 (1974).
- [78] O. F. Sankey and P. A. Fedders, *Phys. Rev. B* **20**, 39 (1979).
- [79] C. A. Sholl, *J. Phys. C* **13**, 2579 (1980).

- [80] I. R. MacGillivray and C. A. Sholl, *J. Phys. C* **19**, 4771 (1986).
- [81] A. Avogadro and M. Villa, *J. Chem. Phys.* **66**, 2359 (1976).
- [82] C. A. Sholl, *J. Phys. C* **14**, 447 (1981).
- [83] C. A. Sholl, *J. Less-Common. Met.* **129**, 335 (1987).
- [84] J. L. Bjrokdram and M. Villa, *Phys. Rev.* **6**, 1 (1980).
- [85] P. Freiländer, PhD thesis, University of Marburg, 1985.
- [86] W. Küchler, PhD thesis, University of Hannover, 1992.
- [87] W. Müller-Warmuth and R. Schöllhorn, *Progress in Intercalation Research*, chapter Materials and Models: Faces of Intercalation Chemistry, Kluwer Academic, New York, 1994.
- [88] M. Grüne and W. Müller-Warmuth, *Berichte Bunsenges. Physik. Chem.* **95**, 1068 (1991).
- [89] K. L. Ngai and O. Kanert, *Solid State Ion.* **5**, 27 (1981).
- [90] D. Knödler, P. Pendzig, and W. Dieterich, *Solid State Ion.* **86-88**, 29 (1996).
- [91] E. Goebel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschläger, and H. Dutz, *J. Magn. Reson.* **36**, 371 (1979).
- [92] M. Meyer, P. Maas, and A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 573 (1993).
- [93] R. Kohlrausch, *Ann. Phys.* **12**, 393 (1847).
- [94] G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [95] A. Bunde, W. Dieterich, P. Maass, and M. Meyer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, edited by P. Heitjans and J. Kärger, chapter 20, pages 813–856, Springer, Berlin, 2nd edition, 2005.
- [96] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, and R. Schöllhorn, *Solid State Ion.* **70/71**, 434 (1994).
- [97] M. Wilkening and P. Heitjans, *Defect Diffus. Forum* **237-240**, 1182 (2005).
- [98] J. I. Kaplan and A. N. Garroway, *J. Magn. Reson.* **49**, 464 (1982).
- [99] E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **78**, 1931 (1983).
- [100] D. W. Favidsen and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
- [101] K. L. Ngai, *Solid State Ion.* **53-56**, 936 (1992).

- [102] P. M. Richards, *J. Stat. Phys.* **30**, 497 (1983).
- [103] N. Bloembergen, *Physica* **15**, 386 (1949).
- [104] T.-T. Phua et al., *Phys. Rev. B* **28**, 6227 (1983).
- [105] W. E. Blumberg, *Phys. Rev.* **119**, 79 (1960).
- [106] D. Tse and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett* **21**, 511 (1968).
- [107] H.-J. Stöckmann and P. Heitjans, *J. Non-Cryst. Solids* **66**, 501 (1984).
- [108] L. Shen, *Phys. Rev.* **172**, 259 (1968).
- [109] C. H. Townes, C. Herring, and W. D. Knight, *Phys. Rev.* **77**, 852 (1950).
- [110] J. Koringa, *Physica* **16**, 601 (1950).
- [111] R. L. Mieher, *Phys. Rev.* **125**, 1537 (1962).
- [112] J. v. Kranendonk, *Physica* **20**, 781 (1954).
- [113] M. Wilkening and P. Heitjans, *Phys. Rev. B* **77**, 024311 (2008).
- [114] M. Wilkening, W. Küchler, and P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 065901 (2006).
- [115] M. Wilkening and P. Heitjans, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 9849 (2006).
- [116] H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **72**, 6755 (1980).
- [117] G. Fleischer and F. Fujara, *Nuclear Magnetic Resonance*, volume 30, chapter *NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment*, page 159, Springer, Berlin, 1994.
- [118] T. Dries, F. Fujara, M. Kiebel, E. Rössler, and H. Silescu, *J. Chem. Phys.* **88**, 2139 (1988).
- [119] F. Fujara, S. Wefing, , and H. Spiess, *J. Chem. Phys.* **84**, 4579 (1986).
- [120] F. Qi, M. Winterlich, A. Titze, and R. Böhmer, *J. Chem. Phys.* **117**, 10233 (2002).
- [121] J. Jeener and P. Broekaert, *Phys. Rev.* **157**, 232 (1967).
- [122] X.-P. Tang and Y. Wu, *J. Magn. Res.* **133**, 155 (1998).
- [123] R. Böhmer, *J. Magn. Res.* **147**, 78 (2000).
- [124] X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson, and Y. Wu, *Nature* **402**, 160 (1999).
- [125] X.-P. Tang, R. Busch, and W. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5358 (1998).

- [126] R. Böhmer, T. Jörg, F. Qi, and A. Titze, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 419 (2000).
- [127] F. Qi, PhD thesis, University of Mainz, 2003.
- [128] F. Qi et al., *J. Magn. Res.* **169**, 225 (2004).
- [129] R. Böhmer and F. Qi, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **31**, 28 (2007).
- [130] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert, and A. Heuer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3237 (2002).
- [131] M. Vogel, *Phys. Rev. B* **68**, 184301 (2003).
- [132] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert, and A. Heuer, *Phys. Rev. B* **69**, 094302 (2004).
- [133] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert, and A. Heuer, *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 971 (2002).
- [134] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert, and A. Heuer, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **22**, 344 (2002).
- [135] M. Vogel, C. Brinkmann, H. Eckert, and A. Heuer, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 5156 (2006).
- [136] C. Brinkmann et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 369 (2006).
- [137] C. Brinkmann, S. Faske, B. Koch, and M. Vogel, *Z. Phys. Chem.* **224**, 1535 (2010).
- [138] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **182**, 2046 (2009).
- [139] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **46**, 7778 (2007).
- [140] C. A. Geiger et al., *Inorg. Chem.* **50**, 1089 (2011).
- [141] P. M. Richards, *Solid State Commun.* **25**, 1019 (1978).
- [142] M. Wilkening and P. Heitjans, *Solid State Ion.* **177**, 3031 (2006).
- [143] J. Maier, *Nature Mater.* **4**, 805 (2005).
- [144] N. Kosova, *Ann. Chim. Sci. Mater.* **34**, 401 (2009).
- [145] A. Orera et al., *Inorg. Chem.* **48**, 7659 (2009).
- [146] I. Leonidov, O. Leonidova, R. Samigullina, and M. Patrakeev, *J. Struct. Chem.* **45**, 262 (2004).

- [147] M. de Dompablo, E. Moran, A. Varez, and F. Garcia-Alvarado, *Mat. Res. Bull.* **32**, 993 (1997).
- [148] S. Garnier, C. Bohnke, O. Bohnke, and J. Fourquet, *Solid State Ion.* **83**, 323 (1996).
- [149] J. Boyce and J. Mikkelsen, *Bull. Am. Chem. Soc.* **24**, 435 (1979).
- [150] J. Boyce and J. Mikkelsen, *Solid State Commun.* **31**, 741 (1979).
- [151] M. S. Whittingham and A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, 1982.
- [152] M. S. Whittingham, *Science* **192**, 1126 (1976).
- [153] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* **12**, 41 (1978).
- [154] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 315 (1976).
- [155] M. Wilkening, PhD thesis, University of Hannover, 2005.
- [156] A. Van der Ven, J. C. Thomas, Q. Xu, B. Swoboda, and D. Morgan, *Phys. Rev. B* **78**, 104306 (2008).
- [157] W. Schattke and C. Ramírez, *Ab initio study of alkali atoms intercalation in transition metal dichalcogenides*, in *NIC Proceedings 2004*, edited by D. Wolf, G. Müns-ter, and M. Kremer, volume 20, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2004.
- [158] C. Ramírez, R. Adelung, R. K. L. Kipp, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **71**, 035426 (2005).
- [159] C. Ramírez, R. Adelung, L. Kipp, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **73**, 195406 (2006).
- [160] R. Nesper, H. G. von Schnering, and J. Curda, *Chem. Ber.* **119**, 3576 (1986).
- [161] B. Key et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239 (2009).
- [162] W. J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens, and R. A. Huggins, *J. Power Sources* **81**, 237 (1999).
- [163] C. K. Chan et al., *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31 (2008).
- [164] B. Hertzberg, A. Alexeev, and G. Yushin, *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 8548 (2010).
- [165] C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **37**, 271 (1981).
- [166] N. Ding et al., *Solid State Ion.* **180**, 222 (2009).

- [167] K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, and T. Takamura, *J. Power Sources* **174**, 653 (2007).
- [168] J.-H. Trill, C. Tao, M. Winter, S. Passerini, and H. Eckert, *J. Solid State Electrochem.* **15**, 349 (2011).
- [169] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, and Y. Cui, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11390 (2009).
- [170] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, and Y. Cui, *Nano Lett.* **9**, 491 (2009).
- [171] A. Magasinski et al., *Nature Mater.* **9**, 353 (2010).
- [172] L. Hu et al., *Chem. Commun.* **47**, 367 (2011).
- [173] H. Foell, H. Hartz, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, and O. Riemenschneider, *Phys. Status Solidi – Rap. Res. Lett.* **4**, 4 (2010).
- [174] P. Knauth, *Solid State Ion.* **180**, 911 (2009).
- [175] A. D. Robertson, A. R. West, and A. G. Ritchie, *Solid State Ion.* **104**, 1 (1997).
- [176] S. Chandra, *Superionic Solids, Principles and Applications*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [177] P. Heitjans et al., *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 41 (1985).
- [178] M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2558 (1995).
- [179] A. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, and P. Bruce, *Adv. Mater.* **17**, 862 (2005).
- [180] E. Ferg, R. Gummow, A. de Kock, and M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **141**, L147 (1994).
- [181] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources* **81**, 300 (1999).
- [182] L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A39 (2002).
- [183] Y. Li, C. Jizhang, T. Yufeng, and F. Shaohua, *Progr. Chem.* **23**, 310 (2011).
- [184] J. Wolfenstine and J. L. Allen, *J. Power Sources* **180**, 582 (2008).
- [185] L. Kavan et al., *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1000 (2003).
- [186] L. Aldon et al., *Chem. Mater.* **16**, 5721 (2004).
- [187] R. Gover, J. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, and J. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4348 (1999).

- [188] E. Sorensen et al., Chem. Mater. **18**, 482 (2006).
- [189] C. Chen et al., J. Electrochem. Soc. **148**, A102 (2001).
- [190] P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, and P. Villano, Solid State Ion. **144**, 185 (2001).
- [191] M. Wagemaker, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, and F. M. Mulder, J. Phys. Chem. B **113**, 224 (2009).
- [192] C. Mühle, A. Karpov, A. Verhoeven, and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2321 (2005).
- [193] C. Mühle, R. Dinnebier, L. van Wüllen, G. Schwering, and M. Jansen, Inorg. Chem. **43**, 874 (2004).
- [194] F. Qi, C. Rier, R. Böhmer, W. Franke, and P. Heitjans, Phys. Rev. B, submitted (2005).
- [195] T. Fehr and E. Schmidbauer, Solid State Ion. **178**, 35 (2007).
- [196] G. Vitins, G. Kizane, A. Lusic, and J. Tiliks, J. Solid State Electrochem. **6**, 311 (2002).
- [197] X. Wu, Z. Wen, X. Xu, and J. Han, Solid State Ion. **179**, 1779 (2008).
- [198] M. Vijayakumar et al., J. Phys. Chem. C **113**, 20108 (2009).
- [199] J. Dorrian and R. Newnham, Mat. Res. Bull. **4**, 179 (1969).
- [200] K. Kataoka et al., Mat. Res. Bull. **44**, 168 (2009).
- [201] N. V. Tarakina et al., Adv. Sci. Technol. **63**, 352 (2010).
- [202] S. Faske, H. Eckert, and M. Vogel, Phys. Rev. B **77**, 104301 (2008).
- [203] E. Zintl and G. Brauer, Z. Elektrochem. **41**, 102 (1935).
- [204] A. Rabenau and H. Schulz, J. Less-Common. Met. **50**, 155 (1976).
- [205] B. A. Bourkamp and R. A. Huggins, Phys. Lett. **58A**, 231 (1976).
- [206] U. v. Alpen, A. Rabenau, and G. H. Talat, Appl. Phys. Lett. **30**, 621 (1977).
- [207] D. Brinkmann, M. Mali, J. Roos, R. Messer, and H. Birli, Phys. Rev. B **26**, 4810 (1982).
- [208] D. Brinkmann, M. Mali, J. Roos, and R. Messer, Solid State Ion. **5**, 409 (1981).

- [209] E. Bechthold-Schweickert, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann, *Phys. Rev. B.* **30**, 2891 (1984).
- [210] D. Brinkmann, W. Freudenreich, and J. Roos, *Solid State Commun.* **28**, 233 (1978).
- [211] R. Messer, H. Birli, and K. Differt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 2731 (1981).
- [212] B. Bader et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4779 (1992).
- [213] M. F. Bell, A. Breitschwerst, and U. v. Alpen, *Mat. Res. Bull.* **16**, 267 (1981).
- [214] J. Wahl, *Solid State Commun.* **29**, 485 (1979).
- [215] J. Wahl and U. Holland, *Solid State Commun.* **27**, 237 (1978).
- [216] A. Hooper, T. Lapp, and S. Skaarup, *Mat. Res. Bull.* **14**, 1617 (1979).
- [217] B. Bader, PhD thesis, University of Marburg, 1985.
- [218] D. Carlier, M. Menetrier, C. Grey, C. Delmas, and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **67**, 174103 (2003).
- [219] A. R. Armstrong, C. Lyness, M. Menetrier, and P. G. Bruce, *Chem. Mater* **22**, 1892 (2010).
- [220] A. Castets, D. Carlier, K. Trad, C. Delmas, and M. Menetrier, *J. Phys. Chem. C* **114**, 19141 (2010).
- [221] W. Massa, *Z. Kristallograph.* **153**, 201 (1980).
- [222] P. Heitjans and S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1257 (2003).
- [223] H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [224] R. Siegel, *Appl. Phys.* **11**, 173 (1994).
- [225] P. Knauth and H. L. Tuller, *Solid State Ion.* **136-137**, 1215 (2000).
- [226] A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev.* **72**, 375 (2003).
- [227] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [228] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.* **104**, 4063 (2004).
- [229] C. Suryanarayana, *Adv. Eng. Mater.* **7**, 983 (2005).
- [230] A. V. Chadwick, *Diffus. Fundam.* **2**, 44 (2001).
- [231] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).

- [232] A. S. Aricó, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. V. Schalkwijk, *Nat. Mater.* **4**, 366 (2005).
- [233] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. – Intern. Ed.* **47**, 2930 (2008).
- [234] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **111**, 2834 (2007).
- [235] H. Natter and R. Hempelmann, *Electrochim. Acta* **49**, 51 (2003).
- [236] J. Schoonman, *Solid State Ion.* **135**, 5 (2000).
- [237] J. Schoonman, *Solid State Ion.* **157**, 319 (2003).
- [238] P. Knauth and J. Schoonman, editors, *Nanocomposites – Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies*, Springer, New York, 2007.
- [239] G. Rush, A. Chadwick, R. Jackson, M. Valerio, and J. De Lima, *Rad. Eff. Def. Solids* **155**, 393 (2001).
- [240] P. Knauth, *J. Solid State Electrochem.* **147**, 115 (2002).
- [241] U. Brossmann, R. Würschum, U. Södervall, and H.-E. Schaefer, *Nanostruct. Mater.* **12**, 871 (1999).
- [242] Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, and J. Y. Ying, *J. Electroceram.* **1**, 7 (1997).
- [243] A. Tschöpe, E. S. R., and Birringer, *Solid State Ion.* **139**, 255 (2001).
- [244] J. Lee et al., *J. Mater. Res.* **10**, 2295 (1995).
- [245] C.-W. Nan, A. Tschöpe, S. Holten, H. Kliem, and R. Birringer, *J. Appl. Phys.* **85**, 7735 (1999).
- [246] A. V. Chadwick, *Phys. Status Solidi A* **204**, 631 (2007).
- [247] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* **17**, 127 (2007).
- [248] J. Y. Ying and T. Sun, *J. Electroceram.* **1**, 219 (1997).
- [249] J. Weissmüller and H. Ehrhardt, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 81 (1998).
- [250] K. T. Jacob, K. P. Jayadevan, R. M. Mallya, and Y. Waseda, *Adv. Mater.* **12**, 440 (2000).
- [251] S. Indris, D. Bork, and P. Heitjans, *J. Mater. Synth. Process.* **8**, 245 (2000).
- [252] E. Avvakumov, M. Senna, and N. Kosova, *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.

- [253] V. Šepelák, U. Steinike, D. Uecker, S. Wissmann, and K. Becker, *J. Solid State Chem.* **135**, 52 (1998).
- [254] P. Druska, U. Steinike, and V. Šepelák, *J. Solid State Chem.* **146**, 13 (1999).
- [255] G. Golubkova, E. Belyaev, and O. Lomovsky, *J. Alloys Comp.* **270**, 224 (1998).
- [256] M. Nagumo, T. Suzuki, and K. Tsuchida, Metastable states during reaction milling of hcp transition metals with hydrocarbon, in *Metastable, mechanically alloyed and nanocrystalline materials*, edited by R. Schulz, volume 225 of *Mater. Sci. Forum*, page 581, 1996.
- [257] V. Šepelák et al., *Solid State Ion.* **177**, 2487 (2006).
- [258] V. Šepelák et al., *Chem. Mater.* **18**, 3057 (2006).
- [259] V. Šepelák, I. Bergmann, A. Diekmann, P. Heitjans, and K. D. Becker, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **18**, 349 (2008).
- [260] V. Šepelák et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 5026 (2007).
- [261] A. F. Fuentes, K. J. Moreno, J. Santamaría, C. León, and U. Amador, in *Solid-State Ionics – 2006*, edited by T. R. Armstrong and C. Masquelier and Y. Sadaoka, volume 972 of *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, page 97, 2007.
- [262] P. Novák, K. Müller, K. Santhanam, and O. Haas, *Chem. Rev.* **97**, 207 (1997).
- [263] E. J. Cussen, *J. Mater. Chem.* **20**, 5167 (2010).
- [264] J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans, *Solid State Ion.* **135**, 33 (2000).
- [265] L. Kavan et al., *Chem. Mater.* **16**, 477 (2004).
- [266] D. Aurbach et al., *Chem. Matter.* **14**, 4155 (2002).
- [267] N. Dudney et al., *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2455 (1999).
- [268] G. Wang, J. Ahn, J. Yao, S. Bewlay, and H. Liu, *Electrochem. Commun.* **6**, 689 (2004).
- [269] A. I. Hochbaum and P. Yang, *Chem. Rev.* **110**, 527 (2010).
- [270] H. Lee, S. Jang, S. Lee, S. Lee, and H. Baik, *J. Power Sources* **112**, 8 (2002).
- [271] L. Kavan, A. Attia, F. Lenzmann, S. Elder, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2897 (2000).
- [272] B. L. Ellis, K. T. Lee, and L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **22**, 691 (2010).

- [273] J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.* **22**, 587 (2010).
- [274] V. Kharton, F. Marques, and A. Atkinson, *Solid State Ion.* **174**, 135 (2004).
- [275] M. G. Bellino, D. G. Lamas, and N. E. W. de Reça, *Adv. Mater.* **18**, 3005 (2006).
- [276] J. L. M. Rupp and L. J. Gauckler, *Solid State Ion.* **177**, 2513 (2006).
- [277] C. Kleinlogel and L. Gauckler, *Adv. Mater.* **13**, 1081 (2001).
- [278] M. Pooley and A. Chadwick, *Rad. Eff. Def. Solids* **158**, 197 (2003).
- [279] A. V. Chadwick, M. J. Pooley, and S. L. P. Savin, *Phys. Status Solidi C* **2**, 302 (2005).
- [280] A. V. Chadwick and S. Savin, *Solid State Ion.* **177**, 3001 (2006).
- [281] M. Masoud and P. Heitjans, *Def. Diff. Forum* **237-240**, 1016 (2005).
- [282] D. Bork and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7303 (1998).
- [283] D. Bork and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9162 (2001).
- [284] J. Maier, *Solid State Ion.* **131**, 13 (2000).
- [285] P. Balaya et al., *J. Power Sources* **159**, 171 (2006).
- [286] L. Feng, D. Yongnian, Y. Huihua, and X. Xue, *Progr. Chem.* **20**, 1606 (2008).
- [287] M. L. Sushko, K. M. Rosso, and J. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1967 (2010).
- [288] J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys* **10**, 49 (2008).
- [289] W. Puin and P. Heitjans, *Nanostruct. Mater.* **6**, 885 (1995).
- [290] W. Puin, S. Rodewald, R. Ramlau, P. Heitjans, and J. Maier, *Solid State Ion.* **131**, 159 (2000).
- [291] S. Indris, P. Heitjans, H. E. Roman, and A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2889 (2000).
- [292] S. Indris and P. Heitjans, *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 555 (2000).
- [293] M. Wagemaker, A. Kentgens, and F. Mulder, *Nature* **418**, 397 (2002).
- [294] J. Maier, *Prog. Solid State Chem.* **23**, 171 (1995).
- [295] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1289 (1973).
- [296] J.-M. Debievre, P. Knauth, and G. Albinet, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1335 (1997).

- [297] P. Knauth, G. Albinet, and J.-M. Debierre, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 945 (1998).
- [298] P. Knauth, *J. Electroceram.* **5**, 111 (2000).
- [299] S. Fujitsu, M. Miyayama, K. Koumoto, H. Yanagida, and T. Kanazawa, *J. Mater. Sci.* **20**, 2103 (1985).
- [300] H. Maekawa, Y. Fujimaki, H. Shen, J. Kawamura, and T. Yamamura, *Solid State Ion.* **177**, 2711 (2006).
- [301] S. Indris, P. Heitjans, M. Ulrich, and A. Bunde, *Z. Phys. Chem.* **219**, 89 (2005).
- [302] M. Ulrich, A. Bunde, S. Indris, and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3680 (2004).
- [303] P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, and H. Hahn, *Solid State Ion.* **118**, 319 (1999).
- [304] U. Brossmann, G. Knöner, H.-E. Schaefer, and R. Würschum, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **6**, 7 (2004).
- [305] M. Wagemaker et al., *Chem. Eur. J.* **13**, 2023 (2007).
- [306] R. A. De Souza et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2067 (2008).
- [307] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, *J. Power Sources* **81**, 300 (1999).
- [308] L. Kavan and M. Grätzel, *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A39 (2002).
- [309] M. Kalbac, M. Zukalová, and L. Kavan, *J. Solid State Electrochem.* **8**, 2 (2003).
- [310] J. Gao, C. Jiang, and C. Wan, *J. Solid State Electrochem.* **157**, K39 (2010).
- [311] A. S. Prakash et al., *Chem. Mater* **22**, 2857 (2010).
- [312] J. Lim et al., *J. Electrochem. Soc.* **158**, A275 (2011).
- [313] T. Matsuo, M. Shibasaki, N. Saito, and T. Katsumata, *J. Appl. Phys.* **79**, 1903 (1996).
- [314] T. Matsuo, M. Shibasaki, T. Katsumata, and Y. Onoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3913 (1994).
- [315] W. Franke, P. Heitjans, B. Munro, and M. Schrader, in *Defects in Insulating Materials*, edited by O. Kanert and J.-M. Spaeth, page 1009, World Scientific, Singapore, 1993.

- [316] W. Franke and P. Heitjans, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1674 (1992).
- [317] W. Franke, P. Heitjans, B. Munro, and M. Schrader, in *Defects in Insulating Materials*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [318] B. Munro, M. Schrader, and P. Heitjans, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1781 (1992).
- [319] S. Soiron, A. Rougier, L. Aymard, and J. Tarascon, *J. Power Sources* **97-8**, 402 (2001).
- [320] M. Senna, *Solid State Ion.* **63-65**, 3 (1993).
- [321] J. Gilman, *Science* **274**, 65 (1996).
- [322] V. Boldyrev and K. Tkacova, *J. Mater. Synth. Proc.* **8**, 121 (2000).
- [323] P. Heitjans and S. Indris, *J. Mater. Sci.* **39**, 5091 (2004).
- [324] N. Sata, K. Ebermann, K. Eberl, and J. Maier, *Nature* **408**, 946 (2000).
- [325] S. Dorfman et al., *Phys. Rev. B* **81**, 174121 (2010).
- [326] J. M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, and S. Hull, *Phys. Rev. B* **52**, 13247 (1995).
- [327] J. H. Kwak et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 9486 (2008).
- [328] J. H. Kwak et al., *Science* **325**, 1673 (2009).
- [329] D. Mei et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2688 (2010).
- [330] C. V. Kannan et al., *J. Appl. Phys.* **104**, 114113 (2008).
- [331] W. Lee, J. Liu, and A. Nowick, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1559 (1991).
- [332] A. Nowick, B. Lim, and A. Vaysleyb, *J. Non-Cryst.-Solids* **172**, 1243 (1994).
- [333] H. Jain and S. Krishnaswami, *Solid State Ion.* **105**, 129 (1998).
- [334] W. Dieterich and P. Maass, *Chem. Phys.* **284**, 439 (2002).
- [335] B. Rinn, W. Dieterich, and P. Maass, *Phil. Mag.* **77**, 1283 (1998).
- [336] K. Funke et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3155 (2002).
- [337] O. Kanert, R. K uchler, P. Soares, and H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 1031 (2002).
- [338] K. T. Fehr, M. Holzapfel, A. Laumann, and E. Schmidbauer, *Solid State Ion.* **181**, 1111 (2010).

Publikationen

A1 bis A3 (Anhang)

**In der elektronischen Version
sind diese Publikationen nicht enthalten.**

Lebenslauf

Dr. rer. nat. Martin Wilkening
geboren am 28. April 1977 in Auetal



Schulbildung

1983 – 1996
Grundschule in Rodenberg
Gymnasium Bad Nenndorf, Abitur (1.8)

Hochschulstudium

1996/97
1998 (Juli)
2000 (Sept.)
2001 (April)
2001 (Sept.)
Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hannover
Vordiplom (sehr gut)
Studienarbeit mit Schwerpunkt Physikalische Chemie
mündliche Diplomprüfung (sehr gut)
Diplomarbeit (sehr gut) im Fach
Physikalische Chemie mit dem Thema

‘Lithium-Transporteigenschaften von nanokristallinen $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositen’

Promotion

seit
2001 (Nov.)
Beginn der Promotionsvorbereitungen als
Doktorand am Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover (AG Prof. Dr. P. Heitjans)

2005 (Juni)
Abgabe der Dissertation (ausgezeichnet) mit dem Titel
‘Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern – NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lithium-Ionenleitern’

2005 (25. Aug.)
Disputation und Abschluss des Promotionsverfahrens mit Auszeichnung

Beginn der selbst. wissenschaftl. Arbeit bzw. der Habilitation

2005 (Sept.)
Beginn der Arbeiten zur Erlangung der *venia legendi* im Fach Physikalische Chemie
Arbeitsthema: **‘Festkörperspektroskopie an (nano-)kristallinen und amorphen Ionenleitern – Elementarschritte dynamischer Prozesse’**
voraussichtl.
2011 (Mai)
Abgabe der Habilitationsschrift

seit Aug.
2008
Akademischer Rat auf Zeit zugeordnet dem Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover

2008
Forschungsaufenthalt in der Gruppe von Prof. M. S. Islam (University of Bath, UK)

Auszeichnungen

1996
2005
2006
2006
2006
2009 bis 2011
2009
2010
Buchpreis des Fonds der chemischen Industrie zum Abitur
Reisestipendium zur 55. interdisziplinären Nobelpreisträgertagung in Lindau
Buchpreis der Firma Honeywell zur Promotion
Starck-Promotionspreis der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
Wissenschaftspreis Hannover
Förderung durch das Programm „Wege in die Forschung II“
der Leibniz Universität Hannover
Thema: **‘Atomare Dynamik und Diffusion in neuen nanokristallinen Materialien zur Energiespeicherung’**
Nominierung für den Heinz-Maier-Leibnitz-Preis der DFG durch die Universität Hannover
ADUC-Jahrespreis 2009 für Habilitanden (verliehen durch die GDCh)

Hannover, den 27. Mai 2011

bisherige Arbeitsgebiete

Festkörperdiffusion, Ionentransport, mikro- und nanostrukturierte Materialien (Anoden-, Kathodenmaterialien, Festelektrolyte), Gläser, Interkalationsverbindungen, Festkörperimpedanzspektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie (Mehrzeiten-Echo-Methoden, Austausch-NMR-Spektroskopie, NMR-Relaxometrie)

internationale und nationale Kooperationen

Prof. Dr. P. G. Bruce (University of St. Andrews, UK); Prof. G. Goward (McMaster University, Canada); Prof. Dr. V. Thangadurai (University of Calgary, Canada); Dr. R. Winter (University of Aberystwyth, UK); Prof. Dr. M. S. Islam (University of Bath, UK); Prof. D. E. Morse (University of Santa Barbara, USA)

Prof. Dr. M. Lerch (TU Berlin); Prof. Dr. U. Ruschewitz (Universität zu Köln); Prof. Dr. M. Jansen (Max-Planck-Institut Stuttgart); Prof. Dr. J. Janek (Universität Gießen); Prof. Dr. M. Martin (RWTH Aachen); Prof. Dr. W. Bensch (Universität Kiel); Prof. Dr. M. Binnewies (Universität Hannover); Prof. Dr. M. Wark (Universität Bochum); Dr. S. Steuernagel (Bruker Biospin GmbH, Karlsruhe); Dr. F. Tietz (Forschungszentrum Jülich)

Kooperationen mit Industrieunternehmen

über BMBF-Projekte: BASF AG, Ludwigshafen; Robert Bosch GmbH, Stuttgart
im Bereich Elektromobilität: Toyota Europe, Belgien; Continental AG, Hannover

Mitgliedschaften

Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung
Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie

Antragsteller bzw. Mitarbeiter in Drittmittelprojekten (DFG, BMBF)

Mitarbeiter im SPP 1136 der DFG (2004 bis 2009)

Antragsteller im SPP 1415 der DFG (1. Förderperiode: 2009 bis 2012),
Kristalline Nichtgleichgewichtsphasen (KNG) – Präparation, Charakterisierung
und *in situ* Untersuchung der Bildungsmechanismen
Teilprojektleiter: Mechanochemie oxidischer und fluoridischer Nichtgleichgewichtsphasen:
Mechanosynthese, Festkörperkinetik und spektroskopische Eigenschaften

maßgebliche Beteiligung an der Antragstellung des vom BMBF geförderten Projektes **HeLion**,
„**Hochenergie – Lithium-Ionenbatterien für die Zukunft**“ (2009 bis 2013),
Projektthema: Atomare und elektronische Struktur sowie Li-Beweglichkeit in neuen Anoden- und
Kathodenmaterialien für zukünftige Ionenbatterien mit hoher Energiedichte

maßgebliche Beteiligung an der Antragstellung und Mitarbeiter im **Kompetenzverbund Nord**
„**Elektromobilität**“ gefördert durch das BMBF (2009 bis 2011),
Projektthema: Ladungsträgertransport und atomare Strukturen ionenleitender Materialien für
elektrochemische Energiesysteme: ^{6,7}Li-MAS-NMR-spektroskopische Grundlagenuntersuchungen

Teilprojektleiter (Projekte 1 und 7) innerhalb der **DFG-Forschergruppe 1277** (Beginn 2010) zum Thema
„Mobilität von Li-Ionen in Festkörpern“ (molife); Fördersumme der beiden Projekte ca. 1.3 Mio. EUR

Als persönliche Leihgabe werden von der DFG im Rahmen der FOR 1277 u. a. ein Festkörper-NMR-Spektrometer Avance III (inkl. Ultra-Shield-Magnet) und ein Festkörperimpedanzanalysator (Novocontrol, µHz bis GHz-Bereich, 150 K bis 1500 K) im Gesamtwert von 0.75 Mio EUR zur Verfügung gestellt.

weiterführende Informationen über andere Forschungsschwerpunkte:

www.wilkening.pci.uni-hannover.de und www.for1277molife.uni-hannover.de

Li Ion Diffusion in the Anode Material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ – Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by ^7Li NMR Relaxometry

A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.-D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, J. Am. Chem. Soc. (2011), accepted.

Access to metastable complex ion conductors via mechanosynthesis: Preparation, microstructure and conductivity of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{LiF}_3$ with inverse perovskite structure

A. Düvel, S. Wegner, K. Efimov, A. Feldhoff, P. Heitjans, M. Wilkening, J. Mater. Chem. **21** (2011) 6238.

Mechanosynthesized BiFeO_3 Nanoparticles with Highly Reactive Surface and Enhanced Magnetization

K. L. Da Silva, D. Menzel, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, A. Paesano, A. Düvel., M. Wilkening, M. Ghafari, H. Hahn, F. J. Litterst, P. Heitjans, K. D. Becker, V. Sepelak, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 7209.

Li self-diffusion in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as probed directly by diffusion-induced ^7Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy

A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, Phys. Rev. B. **83** (2011) 094302.

Ion conduction and dynamics in mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF_3

A. Düvel, M. Wilkening, S. Wegner, A. Feldhoff, V. Sepelak, P. Heitjans, Solid State Ion. **184** (2011) 65.

Ultra-slow Li ion dynamics in Li_2C_2 – On the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy

B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz, M. Wilkening, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 245901.

Fast Li diffusion in crystalline LiBH_4 due to reduced dimensionality: Frequency-dependent NMR spectroscopy

V. Epp and M. Wilkening, Phys. Rev. B **82** (2010) 020301.

Time-Resolved and Site-Specific Insights into Migration Pathways of Li^+ in $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ by ^6Li 2D Exchange MAS NMR

M. Wilkening, E. Romanova, S. Nakhal, D. Weber, M. Lerch, P. Heitjans, J. Phys. Chem C **114** (2010) 19083.

Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF_3 : The impact of grain boundaries and structural disorder – comparisons with results on single crystal and microcrystalline BaLiF_3

A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker, A. Feldhoff, P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 11521.

Proton Conductivity of Ordered Mesoporous Materials Containing Aluminium

M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilkening, M. Wark, J. Power Sources **195** (2010) 7781.

Ion Dynamics at Interfaces: NMR Studies

P. Heitjans, M. Wilkening, MRS Bull. **34** (2009) 915.

Li diffusion properties of mixed conducting TiO₂-B nanowires

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

Li Conductivity of Nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ Prepared by a Sol-Gel Method and High-Energy Ball Milling

W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zúkalová, R. Winter, M. Wilkening and P. Heitjans,
Def. Diff. Forum **289-292** (2009) 565.

High anion conductivity in a ternary non-equilibrium phase of BaF₂ and CaF₂ with mixed cations

B. Ruprecht, M. Wilkening, A. Feldhoff, S. Steuernagel, P. Heitjans,
Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 3071.

Mechanically induced decrease of the Li conductivity in an aluminosilicate glass

A. Kuhn, M. Wilkening, P. Heitjans, Solid State Ion. **180** (2009) 302.

Diffusion in Confined Dimensions: Li Transport in Nanocrystalline TiO₂-B Nanowires

M. Wilkening, C. Lyness, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 4741.

Diffusion in Nanocrystalline Ion Conductors Studied by Solid State NMR and Impedance Spectroscopy

P. Heitjans, M. Wilkening, Def. Diff. Forum **283-286** (2009) 705.

Anion diffusivity in highly conductive nanocrystalline BaF₂:CaF₂ composites prepared by high-energy ball milling

B. Ruprecht, M. Wilkening, S. Steuernagel, P. Heitjans, J. Mater. Chem. **18** (2008) 5452.

Atomic-Scale Measurement of Ultraslow Li Motions in Glassy LiAlSi₂O₆ by Two-Time ⁶Li Spin-Alignment Echo NMR

M. Wilkening, A. Kuhn, P. Heitjans, Phys. Rev. B **78** (2008) 054303.

Tuning the Li diffusivity of poor ionic conductors by mechanical treatment: High Li conductivity of strongly defective LiTaO₃ nanoparticles

M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 9291.

Ion Transport and Diffusion in Nanocrystalline and Glassy Ceramics - Impedance and NMR spectroscopy measurements on Li ion conductors

P. Heitjans, E. Tobschall, M. Wilkening, Eur. Phys. J. Special Topics **161** (2008) 97.

Li dynamics in amorphous LiNbO₃ as probed by solid state NMR on different length scales

M. Wilkening, M. Masoud, P. Heitjans, Diffusion Fundamentals **8** (2008) 5.1.

The Li jump process in *h*-Li_{0.7}TiS₂ studied by two-time ⁷Li spin-alignment echo NMR and comparison with results on 2D diffusion from nuclear magnetic relaxation

M. Wilkening, P. Heitjans, Phys. Rev. B **77** (2008) 024311.

Diffusion parameters in single-crystalline Li₃N as probed by ⁶Li and ⁷Li spin-alignment echo NMR spectroscopy in comparison with results from ⁸Li beta-radiation detected NMR

M. Wilkening, D. Gebauer, P. Heitjans, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 022201.

Tuning the structural and physical properties of $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{Se}_8$ by Lithium intercalation: A Study of the Magnetic Properties and Investigation of Ion Mobility with NMR Spectroscopy

J. Wontcheu, W. Bensch, M. Wilkening, P. Heitjans, S. Indris, P. Sideris, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 288.

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 ^7Li solid state NMR

M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nussli, W. Bensch, P. Heitjans, *Phys Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 6199.

Dynamical Aspects of Nanocrystalline Ion Conductors Studied by NMR

P. Heitjans, S. Indris, M. Wilkening, in *Nanocomposites — Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies*, Series: Electronic Materials: Science & Technology, Vol. 10, P. Knauth, J. Schoonman (Eds.), 2007.

A study of Li intercalation into $\text{Cr}_2\text{Ti}_3\text{Se}_8$ using electrochemistry, *in situ* energy dispersive X-ray diffractometry and NMR spectroscopy

J. Wontcheu, M. Behrens, W. Bensch, S. Indris, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 759.

Comparison of 3D and 2D Li Diffusion in Cubic and Hexagonal Li_xTiS_2 – A Study by Solid State ^7Li NMR Methods

M. Wilkening, P. Heitjans, *Diffusion Fundamentals* **6** (2007) 40.1.

Microscopic Access to Long-range Diffusion Parameters of the Fast Lithium Ion Conductor Li_7BiO_6 by Solid State ^7Li Stimulated Echo NMR

M. Wilkening, C. Mühle, M. Jansen, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 8691.

Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – a comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy

M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 1239 (2007).

NMR and Impedance Studies of Nanocrystalline and Amorphous Ion Conductors: Lithium Niobate as a Model System

P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, *Faraday Discuss.* **134** (2007) 67.

New prospects in studying Li diffusion — two-time stimulated echo NMR of spin-3/2 nuclei

M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 3031.

Extremely slow cation exchange processes in Li_4SiO_4 probed directly by two-time ^7Li stimulated-echo NMR spectroscopy

M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** (2006) 9849.

From Ultra-slow to Fast Lithium Diffusion in the 2D Ion Conductor Li_xTiS_2 - Probed Directly by Stimulated-Echo NMR and Nuclear Magnetic Relaxation

M. Wilkening, W. Kuchler, P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 065901.

Solid-State Diffusion and NMR

P. Heitjans, S. Indris, M. Wilkening, in: *Diffusion Fundamentals*
J. Kärger, F. Grinberg, P. Heitjans (Eds.), Leipziger Universitätsverlag, Leipzig 2005,
pp. 226-245.

Ultra-slow diffusion in polycrystalline $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ studied by ^7Li spin-alignment echo NMR spectroscopy

M. Wilkening, P. Heitjans, Defect Diffus. Forum **237-240** (2005) 1182.

Electric field gradient calculations for $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ and comparison with ^7Li NMR results

T. Bredow, P. Heitjans, M. Wilkening, Phys. Rev. B **70** (2004) 115111.

Heterogeneous Diffusion in nanocrystalline $\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ composites

M. Wilkening, S. Indris, P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 2225.

Diffusion in amorphous LiNbO_3 studied by ^7Li NMR — comparison with the nano- and microcrystalline material

M. Wilkening, D. Bork, S. Indris, P. Heitjans, Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002) 3246.

weitere Informationen über laufende Projekte: www.wilkening.pci.uni-hannover.de