

Untersuchung der Diffusion von Lithium-
und Natrium-Ionen in Festkörpern unter
Berücksichtigung der Dimensionalität des
Kristallgitters

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Kai Tristan Volgmann

2016

Referent: Prof. Dr. Paul Heitjans

Koreferent: Prof. Dr. Thomas Bredow

Koreferent: Prof. Dr. Harald Behrens

Tag der Promotion: 29. Juli 2016

We can only see a short distance ahead, but we can see plenty there that needs to be done. — Alan Turing

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter der Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation ist nicht bereits als andere Prüfungsleistung oder Abhandlung verwendet worden.

Hannover, 3. Mai 2016
Kai Volgmann

Kurzzusammenfassung

Niederdimensionale Diffusion wurde erforscht, um fundamentale Bewegungsprozesse von Ionen im Festkörper besser verstehen zu können. Modellsysteme mit unterschiedlicher Dimensionalität der Bewegungspfade ausgewählter Kationen wurden mit Festkörper-Kernspinresonanz-(NMR) Spektroskopie und Impedanzspektroskopie untersucht. Beide experimentelle Methoden ermöglichen es, die Lithium- und Natrium-Mobilität über einen weiten Bereich von Sprungraten komplementär zu studieren.

Metallisches Lithium ist ein bekanntes Modellsystem für isotrope Diffusion. Dieses System wurde mittels ^7Li -Field-Cycling-NMR untersucht. Der diffusionsinduzierte und der elektronische Anteil der Spin-Gitter-Relaxationsraten wurde bestimmt. Das Korringa-Produkt wurde aus den Messdaten berechnet. Das Hauptziel der Untersuchung dieses Modellsystems ist der Vergleich der verschiedenen theoretischen Modelle, welche die Li-Dynamik beschreiben. Das bekannte Modell von Bloembergen, Purcell und Pound gab die Messdaten bereits gut wieder. Allerdings wurde die Anpassung der Messdaten durch zwei Modelle von Sholl unter Berücksichtigung von Gitterstruktur und Sprungkorrelation verbessert. Ein Diffusionsmechanismus über Einfachleerstellen wurde beobachtet. Ein Doppelleerstellenmechanismus wurde nicht ausgeschlossen, da keine Daten nahe des Schmelzpunktes von Li verfügbar waren.

$\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ ist isostrukturell zu $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$, welches in der Literatur als möglicher eindimensionaler Li-Ionenleiter aufgrund seiner Kanalstruktur angegeben wurde. Daher wurde $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ als Modellsystem für eine 1D-Diffusion studiert. Die Struktureigenschaften wurden mit multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Weiterhin wurde die Lithiumdynamik mit verschiedenen NMR-Methoden über einen weiten Temperaturbereich beobachtet. ^7Li -NMR-Motional-Narrowing ließ eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für eine lokale Li-Bewegung zu. ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo (SAE) wurde zur Bestimmung der Li-Sprungraten auf einer langreichweitigen Skala genutzt. Mögliche Effekte durch die Dimensionalität wurden mit ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation (SGR) studiert.

Aus dem Phasensystem $\text{Li}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ wurden zwei Verbindungen mit unterschiedlicher Dimensionalität, festgelegt durch ihre Gitterstruktur, untersucht. In $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ war die Lithiumdynamik der Hauptfokus, allerdings wurden auch die Ausgangsverbindungen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hinsichtlich der Na-Dynamik analysiert. ^{23}Na -NMR-Spektroskopie gab Einsicht in die Struktur und Na-Dynamik in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Eine detaillierte Studie mit ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie zeigte eine 2D-Lithiumdiffusion. Die makroskopische Kationenbewegung in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wurde mit Impedanzspektroskopie beobachtet. Als mögliche 1D-Ionenleiter wurden $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und deren Mischkationensysteme untersucht. ^6Li -, ^7Li - und ^{23}Na -NMR-Spektroskopie und NMR-Methoden wie SGR und SAE wurden benutzt, um Struktur und Dynamik in $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0.33, 1, 2$) aufzuklären. Die Impedanzspektroskopie zeigte einen Mischkatalieffekt für $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Stichworte: Li-Diffusion, Na-Diffusion, Dimensionalität, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Impedanzspektroskopie

Abstract

Low-dimensional diffusion was investigated to improve the understanding of the fundamentals of ion movement in condensed matter. Different model systems with different dimensionality of cation migration pathways were investigated using solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and impedance spectroscopy. Both experimental methods made it possible to complementarily study both Li and Na mobility over a wide range of jump rates.

Metallic lithium as a well-known model system for isotropic diffusion was investigated using ^7Li field-cycling NMR. The spin-lattice relaxation (SLR) rates were separated into an electronic contribution and a diffusion-induced contribution. The Korringa product was calculated from the actual measurements. The main focus was the comparison of different theoretical models describing the Li motion in metallic lithium. The well-known model by Bloembergen, Purcell and Pound already reproduced the data well, but two models by Sholl improved the results taking into account the type of crystal lattice and jump correlation effects. A single-vacancy diffusion mechanism was observed, but a double-vacancy mechanism was not excluded as elevated temperatures near the melting point of lithium were not available.

$\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ is isostructural to $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ which was reported as possible 1D Li ion conductor due to its channel structure. Thus, $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ was investigated as 1D model system using solid-state NMR spectroscopy. Multinuclear NMR spectroscopy gave insights into structural properties. Li dynamics was observed by several NMR methods over a wide temperature range. ^7Li NMR motional narrowing led to an estimate of the activation energy for local Li hopping. ^7Li NMR spin-alignment echo (SAE) was used for the determination of Li jump rates on a macroscopic scale. Possible dimensionality effects were investigated by ^7Li NMR SLR.

Out of the phase system $\text{Li}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ two compounds with different dimensionalities determined by their crystal lattice were also studied by solid-state NMR and impedance spectroscopy. In both $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, the Li dynamics was in the focus of the studies, but also the Na dynamics in their parent compounds $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ was investigated. For $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ^{23}Na NMR spectroscopy gave insights into structural and dynamic properties. A detailed ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy study on $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ revealed 2D Li diffusion. Macroscopic cation diffusion for both $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ was investigated using impedance spectroscopy. Furthermore not only $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ were studied, but also mixed ion conductors with different Na/Li ratios. ^6Li , ^7Li and ^{23}Na NMR spectroscopy and methods as SLR and SAE were used to explore structure and dynamics of cation diffusion in $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0.33, 1, 2$). A possible 1D cation diffusion was also in the focus of this research. Impedance spectroscopy was again used for the investigation of macroscopic cation diffusion. This method revealed a mixed cation effect in $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Keywords: Li diffusion, Na diffusion, dimensionality, solid-state NMR spectroscopy, impedance spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	15
1. Einleitung	19
2. Theoretische Grundlagen und Methoden	25
2.1. Diffusion im Festkörper	25
2.1.1. Selbstdiffusion im Festkörper	26
2.1.2. Messung der Diffusionskoeffizienten	29
2.1.3. Diffusion in einem externen elektrischen Feld	31
2.2. Magnetische Kernspin-Resonanz-Spektroskopie	32
2.2.1. Linienformen und Linienverschmälerung	38
2.2.2. Spin-Gitter-Relaxation	42
2.2.3. Spin-Alignment-Echo	45
2.2.4. Field-Cycling-NMR	47
2.2.5. 2D-Austausch-NMR-Spektroskopie (2D EXSY)	48
2.3. Impedanzspektroskopie	49
2.4. Röntgendiffraktometrie	59
2.5. Optische Emissionsspektroskopie	61
2.6. Rasterelektronenmikroskopie	61
2.7. Raman-Spektroskopie	62
3. Probenpräparation und -charakterisierung	65
3.1. $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$	65
3.2. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	66
3.3. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	70
4. ^7Li-Field-Cycling-NMR an Li-Metall	79
4.1. Einleitung und Zielsetzung	79
4.2. Ergebnisse und Diskussion der ^7Li -FC-Spin-Gitter-Relaxation	81
4.3. Diskussion	86
4.4. Zusammenfassung	91
5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$	93
5.1. Strukturuntersuchung an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$	93
5.1.1. ^{33}S - und ^{93}Nb -NMR-Spektren	94
5.1.2. ^6Li -NMR-Spektrum	98
5.1.3. ^7Li -NMR-Spektren	99

5.2.	^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation	106
5.3.	^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo	112
5.4.	Diskussion und Zusammenfassung	114
6.	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	121
6.1.	^{23}Na -NMR-Messungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	122
6.1.1.	^{23}Na -NMR-Spektren	123
6.1.2.	^{23}Na -NMR-SGR- und SGR ρ -Messungen	125
6.1.3.	^{23}Na -NMR-Spin-Alignment-Echo-Messungen	126
6.2.	Festkörper-NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	128
6.2.1.	Strukturuntersuchung an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	128
6.2.1.1.	^6Li -NMR-Spektren und 2D-EXSY-NMR	128
6.2.1.2.	^7Li -NMR-Spektren	131
6.2.2.	^7Li -NMR-SGR- und SGR ρ -Messungen	135
6.2.3.	^7Li -Spin-Alignment-Echo-NMR	137
6.3.	Zusammenfassung Festkörper-NMR	138
6.3.1.	^{23}Na -NMR-Spektroskopie	138
6.3.2.	^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie	139
6.4.	Impedanzspektroskopie	141
6.4.1.	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	141
6.4.2.	$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	148
6.5.	Zusammenfassung Impedanzspektroskopie	152
7.	$\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	155
7.1.	Strukturaufklärung: <i>in situ</i> -XRD und Raman-Spektroskopie	155
7.1.1.	<i>in situ</i> -Röntgendiffraktometrie	155
7.1.2.	Raman-Spektroskopie	161
7.1.3.	Festkörper-NMR: ^{23}Na - und ^7Li -NMR-Spektren	166
7.1.4.	Zusammenfassung	169
7.2.	Festkörper-NMR: Dynamik der Kationen	169
7.2.1.	^{23}Na -NMR an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	169
7.2.1.1.	^{23}Na -NMR-Spektren und <i>motional narrowing</i>	169
7.2.1.2.	^{23}Na -NMR-Spin-Gitter-Relaxation	170
7.2.2.	^7Li -NMR an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	173
7.2.2.1.	^7Li -NMR-Spektren und <i>motional narrowing</i>	173
7.2.2.2.	^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation	175
7.2.2.3.	^7Li -NMR-SAE	178
7.2.3.	^7Li -NMR an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	180
7.2.3.1.	^7Li -NMR-Spektren und <i>motional narrowing</i>	180
7.2.3.2.	^7Li NMR Spin-Gitter-Relaxation	181
7.2.3.3.	^7Li -NMR-SAE	183
7.2.4.	Zusammenfassung	184

7.3. Impedanzspektroskopie	187
7.3.1. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	188
7.3.2. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	194
7.3.3. $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	199
7.4. Diskussion und Zusammenfassung	205
8. Zusammenfassung und Ausblick	211
8.1. Zusammenfassung	211
8.2. Ausblick	213
A. Anhang Teil I: Ergänzende Messergebnisse	217
A.1. Ergänzungen zur Probencharakterisierung	217
A.1.1. Röntgen-Diffraktometrie	217
A.1.2. Rasterelektronenmikroskopie	219
A.1.3. Raman-Spektroskopie	221
A.2. Ergänzungen zu ^7Li -FC zur Selbstdiffusion in Lithiummetall	223
A.3. Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: Hochfrequenzbereich der Leitfähigkeitsspektren	224
B. Anhang Teil II	225
B.1. Technische Spezifikationen	225
B.1.1. Impedanzspektroskopie	225
B.1.2. NMR-Spektroskopie	226
B.2. Temperaturkalibration MAS-Probenköpfe	227
B.3. Konferenzbeiträge	231
B.4. Publikationen	233
Abbildungsverzeichnis	235
Literaturverzeichnis	247
Lebenslauf	279
Danksagung	281

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Fläche
\mathbf{B}	Vektor der Magnetfeldstärke
c	Konzentration
C	Elektrische Kapazität
C_Q	Quadrupolkopplungskonstante
CPE	Constant Phase Element
δ_{iso}	isotrope chemische Verschiebung
d	Dimensionalität
d	Dicke einer Probe
d_{DD}	Dipolkopplungskonstante
D	Diffusionskoeffizient
D_σ	Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient
D^* , D_{tracer}	Tracer-Diffusionskoeffizient
dc	Direct current, Gleichstrom
e	Elementarladung eines Elektrons
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFG	Elektrischer Feldgradient
EXSY	Exchange Spectroscopy
ε	Permittivität
ε_0	Permittivität im Vakuum
η_Q	Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten
eV	Elektronenvolt, Einheit der Energie
F	Farad, Einheit der Kapazität
f	Technische Frequenz
f_c	Korrelationsfaktor
FC	Field-Cycling NMR
FID	Free Induction Decay
FWHM	Full Width at Half Maximum, Halbwertsbreite
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
H_R	Haven-Verhältnis
Hz	Hertz, Einheit der technischen Frequenz

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

i	Imaginäre Einheit
\mathbf{I}	Kernspinvektor
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
$\text{Im } \Psi$	Imaginärteil der Größe Ψ
\mathbf{J}	Teilchenstrom bzw. -fluss
$J^q(\omega)$	Spektraldichtefunktion
k_B	Boltzmannkonstante
K	Kelvin, Einheit der Temperatur
l	Sprunglänge
$\boldsymbol{\mu}, \mu$	Vektor bzw. Vektorkomponente des magnetischen Momentes
\mathbf{M}	Vektor der Magnetisierung
M	Modulus
MN	Motional Narrowing
MAS	Magic Angle Spinning
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n	Sprunganzahl
ω	Kreisfrequenz
ω_Q	Kernquadrupolfrequenz
Ω	Ohm, Einheit des elektrischen Widerstands
q	Elektrische Ladung eines Teilchens
Q	Elektrisches Quadrupolmoment
\mathbf{R}	Abstandsvektor
r	Abstand
R	Elektrischer Widerstand
$\text{Re } \Psi$	Realteil der Größe Ψ
σ	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{dc}	Elektrische Gleichstromleitfähigkeit
SAE	Spin-Alignment-Echo
SGR	Spin-Gitter-Relaxation
s	Sekunde
$\bar{\tau}$	Mittlere Verweildauer
τ_c	Korrelationszeit
T	Temperatur
T	Tesla, Einheit der magnetischen Feldstärke
t	Zeit
t_p	Präparations- bzw. Evolutionszeit
t_m	Mischzeit
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit im Laborkoordinatensystem
$T_{1\rho}$	Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
U	Elektrische Spannung
\mathbf{V}	Tensor des elektrischen Feldgradienten
XRD	X-ray Diffraction, Röntgenbeugung

XRPD	X-ray Powder Diffraction, Röntgenpulverbeugung
Y	Admittanz
Z	Impedanz
z	Valenz

1. Einleitung

Diffusionsphänomene und die Auswirkung von Teilchendiffusion sind häufig nicht derart anschaulich wie z. B. das Verteilen von blauer Tinte in einem Glas Wasser. Diffusion (lat. *diffundere* = verteilen) ist ein physikalisches Phänomen, welches häufig zu beobachten ist und in der Natur eine große Bedeutung hat. Als ein Beispiel seien Zellmembranen genannt, welche den Austausch und die Diffusion durch die Zellwand von ganz bestimmten Ionen oder Molekülen ermöglichen [1]. Ende des 19. Jahrhunderts und Anfang des 20. Jahrhunderts wurden fundamentale Arbeiten zu diesem Thema veröffentlicht [2–5].

In der Festkörperphysik stellt die Teilchendiffusion im Kristallgitter einen ganz wesentlichen Aspekt neben elektronischen, optischen und mechanischen Eigenschaften dar. Ein bekanntes physikalisches Beispiel für eine Diffusion ist der *pn*-Übergang in (dotierten) Halbleitern [6]. Dort werden die Bewegungen der Elektronen und Löcher über die Fickschen Gesetze [4] beschrieben. Dies ist unter anderem Grundlage für das Schottky-Modell der Raumladungszone. Das Bild der Elektronen und Löcher eines Halbleiters lässt sich analog auf Systeme übertragen, welche aus dem Bereich der Energiespeicher bekannt sind. In Li-Ionen-Batterien spielt die Li-Diffusion in den Anoden-, Kathoden- und Separatormaterialien die entscheidende Rolle. Der typische Aufbau einer solchen Batterie ist z. B. in [7] zu finden. Hinzu kommt auf der Anoden- und Kathodenseite die Elektronenbewegung, während jedoch ein Elektronenfluss im Separator zu einem Kurzschluss der Batterie führen würde. Sowohl die Li-Diffusion, als auch die Insertionskinetik, d. h. die Rate der chemischen Ein- oder Auslagerungsreaktion, im Anoden- oder Kathodenmaterial sind entscheidende Größen für die Leistungsfähigkeit einer Batterie. Die Rate sollte im Hinblick auf die aktuellen und vielleicht zukünftigen Anwendungen in der Unterhaltungselektronik und Automobilindustrie möglichst hoch sein (schnelle Li-Diffusion). Neben diesem Fokus gibt es jedoch auch Anwendungsgebiete, in denen eine schnelle Diffusion unerwünscht ist. Ein solches ist z. B. im Bereich der Fusionsreaktoren zu finden, wo durch die Fusion ein radioaktives Li-Isotop entsteht, welches die Auskleidung des Reaktors nicht überwinden soll [8–13]. All diesen Anwendungen gehen Arbeiten zu den Eigenschaften möglicher und verwendeter Materialien voraus. Insbesondere sind nicht nur Arbeiten zu anwendungsrelevanten Eigenschaften wie elektrochemische Charakterisierung oder Optimierungen in der Verfahrenstechnik wichtig. Vielmehr ist ein grundlegendes Verständnis der Diffusion auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene wichtig. Erst dies führt zu einem Verständnis für z. B. eine elektrochemische Charakterisierung und ermöglicht es, aufgrund von Modellen, Materialien für die Anwendung weiter zu optimieren.

Li-Ionen-Diffusion

Zu der Thematik der Li-Diffusion gibt es eine große Anzahl an grundlegenden Arbeiten im Bereich der Festkörper-Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR) und Impedanzspektroskopie. Ein Teil beschäftigt sich mit Materialien für Batterieanwendungen, ein anderer Teil mit grundlegenden Aspekten zur Diffusion. Die Untersuchungen für Batterieanwendungen behandeln hauptsächlich sehr schnelle Li-Ionen-Leiter, Hochvolt-Materialien und Li-Ionen-Leiter, welche eine geringe Volumenänderung bei Ein- und Auslagerung von Lithium zeigen. Einige Beispiele sind Graphitinterkalationsverbindungen wie LiC_6 und LiC_{12} [14–21], das metastabile Karbid Li_2C_2 [11, 22], Granat-Strukturen wie LLZO [23–25], Lithiumsilicide und deren Zintl-Phasen wie z. B. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ [26], $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$ [27] und Li_xTiO_2 sowie allgemein aus dem $\text{Li}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ System (mikro-, nanokristallin, Nanostrukturen) [28–30]. Weitere bekannte Beispiele sind Li_xTiS_2 [31–35] und weitere analoge Verbindungen Li_xMS_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Sn}, \text{Nb}$) [36–38]. Aktuelle Entwicklungen sind u. a. die Nanostrukturierung und Modifizierung von Materialien im Zusammenhang mit der Li-Luft-Zelle [39–41]. Auch wird im Bereich der Phosphate (z. B. LiFePO_4) als Hochvolt-Kathodenmaterialien geforscht [42]. Grundlegende Untersuchungen der Li-Diffusion schließen natürlich die o. g. Materialien mit ein. Die Schwerpunkte werden dann von elektrochemischen Messungen auf vornehmlich Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie verlegt. Hierbei kommen neben einer Beschreibung der Li-Beweglichkeit auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene im Allgemeinen auch noch spezielle Aspekte wie die Dimensionalität der Li-Bewegung, der Diffusionspfad des Lithiums und der Einfluss der Kristallstruktur, sowie die Geschwindigkeit der Li-Bewegung (*fast superionic Li conductors* gegenüber *ultraslow Li motion*).

Diffusion von Natrium-Ionen

Die Diffusion von Natrium wurde mit Hilfe der Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie ebenfalls schon studiert, allerdings noch nicht an vielen Systemen und Materialien. Analog zu Li-Metall wurde auch festes, metallisches Natrium mit Festkörper-NMR untersucht [43]. Weiter wurden Na-haltige Gläser untersucht [44–47]. Im Zusammenhang mit gemischten Kationenleitern wurde ebenfalls die Diffusion von Natrium betrachtet (siehe unten). Im Bereich der Batterietechnik gibt es ein steigendes Interesse an der genauen Untersuchung der Na-Diffusion [48–53]. Die erste auf Na basierende Batterie war die Na-S-Batterie [54, 55]. Abseits von derartigen stationären Anwendungen ist es auch ein Ziel, eine ähnliche Leistungsfähigkeit wie mit Li-basierten Batterien zu erreichen. Hierbei ist das größte Hindernis, dass in Graphit im Vergleich mit Lithium weniger Natrium eingelagert werden kann [56, 57]. Damit ist eine einfache Übernahme der gängigen Technik auf Anodenseite kaum möglich, auch wenn es Arbeiten zur Optimierung der Na-Interkalation in Graphit gibt [58]. Es wird nach neuen Anodenmaterialien gesucht, z. B. analog zu dem $\text{Li}_2\text{O} : \text{TiO}_2$ System nanostrukturiertes Na-interkaliertes TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [52, 59–62]. Der Fokus liegt auch hier auf elektrochemischer Charakterisierung. Die Impedanzspektroskopie wird im Bereich der Gläser und Mischkationenleiter häufig genutzt.

Jedoch kann die Impedanzspektroskopie auch zur Charakterisierung von Batteriematerialien benutzt werden. Die Festkörper-NMR wird ebenfalls mit ihrer vielseitigen Messmethodik angewandt. Allerdings hat die Festkörper-NMR noch mehr Potential zu bieten, gerade auch im Hinblick auf die Grundlagen zur Dynamik von Kernspins mit großem Quadrupolmoment.

Gemischte Kationenleiter

Gemischte Kationenleiter sind beispielsweise von Gläsern bekannt. Hier wurde zum ersten Mal der Mischkalkaloeffekt (MAE) beobachtet [63–66]. Auch wurde der MAE in kristallinen Systemen gefunden [67–70]. Der MAE äußert sich in verschiedener Art und Weise [64]. Bekannt ist er durch den Thermometer-Effekt, welcher den Nullpunkt eines Thermometers nach Erhitzen verschiebt. Der MAE kann mittels mechanischer Spektroskopie gemessen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie. Dort ist ein Minimum in der Leitfähigkeit für ein bestimmtes Kationenverhältnis zu erkennen.

Dimensionalität und Modellsysteme

Der Einfluss der Dimensionalität der Gitterstruktur auf die Diffusion im Festkörper ist durch theoretische Arbeiten bekannt. Zusammenfassungen sind z. B. in [71–73] zu finden. Ein prominentes Modellsystem für eine isotrope, dreidimensionale Li-Diffusion ist Lithiummetall [74–81]. In Li-Metall kann die Bewegung des Lithiums, beobachtet mit der Festkörper-NMR, vereinfacht über das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound [82] beschrieben werden. Verfeinerungen wie etwa die Betrachtung von Leerstellen und Gitterstruktur wurden in weiteren Theorien miteinbezogen [77, 83, 84].

Es gibt mehrere Beispiele für zweidimensionale Li-Ionenleiter. Die Gitterstrukturen sind als Schichten aufgebaut, wobei das Lithium sich zwischen zwei Schichten befindet. Auf diese Weise sind die Bewegungsfreiheitsgrade des Lithiums von drei auf zwei eingeschränkt, da die Schichten für Li nicht durchlässig sind. Beispiele für solche Systeme sind meist Einlagerungsverbindungen, welche das Lithium durch chemische oder elektrochemische Interkalation aufnehmen. Hierzu zählen z. B. $h\text{-Li}_x\text{TiS}_2$ [33, 35], Li_xNbS_2 [36, 38], Li_xSnS_2 [37] und LiC_6 [18–21, 71, 85]. LiBH_4 [86, 87] und monoklines $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Strukturtyp) [88, 89] zählen nicht zu den Einlagerungsverbindungen, sondern werden entweder über direkte Synthese oder über Kationenaustausch hergestellt. Die theoretische Beschreibung einer in den Freiheitsgraden reduzierten Bewegung des Li erfolgte in [90] und kann mit der Festkörper-NMR experimentell nachgewiesen werden.

Beispiele für eindimensionale Li-Ionenleiter gibt es wenige. Darunter sind unter anderem β -Eukryptit LiAlSiO_4 [91–99] und orthorhombisches $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [29, 100–102]. Im Allgemeinen handelt es sich um Quasi-1D-Ionenleiter, da der Translationsfreiheitsgrad des Li durch weitere Phänomene nicht auf eine Dimension beschränkt sein muss. Die geometrische Struktur bildet Kanäle aus, welche Platz für Lithium bieten. Allerdings kann noch genug Platz im Kanal selbst vorhanden sein, oder es sorgen Defekte im Kristallgitter für eine Bewegung in weitere Raumrichtungen.

1. Einleitung

Einen Sonderfall bildet die Zintl-Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, welche sowohl 3D als auch 1D Li-Bewegungsprozesse zeigt [26]. Mit $\text{Li}_x\text{Ga}_{4+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_8$ [103], LiRh_2Si_2 [104], $\text{Li}_x\text{Nb}_3\text{A}_4$ ($\text{A}=\text{S,Se}$) [105] und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bzw. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ existieren weitere vermutete 1D-Li-Ionenleiter.

Die vorgestellten Aspekte bilden nur eine Teilmenge, welche Grundlagen für die zuvor angedeuteten Anwendungen darstellen. Alle diese Punkte tragen zu einem Verständnis des jeweiligen Materials, aber auch zu dem Gesamtbild der **Diffusion** im Festkörper mit all den vielfältigen Facetten bei.

Gliederung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, anhand der vier Modellsysteme Li-Metall, $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$, monoklinem $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ den Einfluss der Dimensionalität des Kristallgitters auf die Diffusion zu untersuchen. Die Kapitel sind derart aufeinander aufgebaut, dass die Komplexität und der Umfang der Fragestellung immer mehr zunimmt. **Li-Metall** wird im Rahmen von *Field-cycling* (FC) NMR-Messungen noch einmal als Modellsystem für eine isotrope Li-Diffusion vorgestellt und ist als Einstieg gedacht. Dabei wird nicht nur die Methode des FC eingeführt, sondern es werden auch die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Modellen verglichen. **$\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$** wird als mögliches Modellsystem für einen 1D-Li-Ionenleiter vorgestellt. Die Lithiumbewegung wurde mit Hilfe mehrerer verschiedener Festkörper-NMR-Methoden beobachtet. Dabei ist dieses Kapitel als Einstieg in die Methoden der Festkörper-NMR geeignet. **$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$** und **$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$** sind Modellsysteme für eine zweidimensionale Diffusion. An dieser Stelle wird neben der Li-Diffusion auch die Bewegung der Natriumionen in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ untersucht. Beide Systeme werden sowohl mit Methoden der Festkörper-NMR als auch mit der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Die Impedanzspektroskopie wird in diesem Kapitel erstmals als eine ergänzende Methode für die Charakterisierung des langreichweitigen Ionentransportes vorgestellt. **$\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$** bildet schließlich ein mögliches Modellsystem für 1D-Diffusion. Dazu wurde die Bewegung der Kationen Na und Li mit der Festkörper-NMR und der Impedanzspektroskopie studiert. Zusätzlich wurde auch die Auswirkung unterschiedlicher Kationenverhältnisse auf die Diffusion untersucht. Hierbei ist die Frage, wie das größere Kation (Na) die Bewegung des kleineren Kations (Li) beeinflusst.

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

2.1. Diffusion im Festkörper

Arbeiten zur Diffusion begannen etwa in den 1830er Jahren mit den Arbeiten von Thomas Graham und Robert Brown, welche dann von Adolf Eugen Fick und Albert Einstein später aufgenommen wurden [2–5]. Einen guten historischen Überblick findet man in [73]. Die Ausführungen zu diesem Thema wurden aus Lehrbüchern zusammengetragen [71, 73, 106] und sollen eine kurze Übersicht zu diesem weitläufigen Thema geben.

Ficksche Gesetze

Die *Fickschen Gesetze* beschreiben phänomenologisch die Diffusions- und Transportvorgänge in einem beliebigen Medium. Dabei beschreibt Gleichung 2.1 das erste Ficksche Gesetz im dreidimensionalen, isotropen Fall. \mathbf{J} steht für den Teilchenfluss, D ist der *Diffusionskoeffizient* und ∇c ist der Konzentrationsgradient. Diese Gleichung beschreibt also einen Teilchenfluss entgegengesetzt zu einem Konzentrationsgradienten, linear zusammenhängend über den Diffusionskoeffizienten.

$$\mathbf{J} = -D\nabla c \tag{2.1}$$

Der Diffusionskoeffizient ist zunächst eine skalare Größe. Dies ändert sich, sobald der Diffusionskoeffizient richtungsabhängig, konzentrationsabhängig oder durch andere Umstände (z. B. chemische Reaktionen, vorgegebene Diffusionspfade) beeinflusst wird. Dies wird im Kapitel 2.1.1 eingehender erläutert.

Über eine Kontinuitätsgleichung 2.2 gelangt man schließlich zum zweiten Fickschen Gesetz. Durch die Annahme eines abgeschlossenen Systems, aus welchem die betrachteten Teilchen der Diffusion nicht entfernt werden, kann man eine Kontinuitätsgleichung aufstellen. Diese wiederum ergibt zusammen mit 2.1 dann Gleichung 2.3. Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt die zeitliche Abhängigkeit der Diffusionsvorgänge in Form einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung.

$$-\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{2.2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \tag{2.3}$$

Diese Differentialgleichung ist so lange analytisch lösbar, wie der Diffusionskoeffizient eine unabhängige, skalare Größe bleibt. In diesem Fall wird auch von der linearen Diffusionsgleichung gesprochen.

2.1.1. Selbstdiffusion im Festkörper

Geht man von einem perfekten Einkristall aus, so ist das Gitter streng periodisch und weist keinerlei Fehlstellen auf. Dies wiederum bedeutet, dass es keinen Gradienten innerhalb dieses Gitters gibt, da er an allen Stellen identisch ist. Somit gibt es in einem perfekten Einkristall keine Diffusion. Allerdings gibt es in realen Einkristallen immer eine gewisse Leerstellenkonzentration, Fehlorderungen und Zwischengitterplätze, sodass eine Diffusion stattfinden kann. Diese Diffusion ist allerdings in den genannten Fällen anisotrop und kann nicht nach den vereinfachten Fickschen Gesetzen (Gleichungen (2.1)-(2.3)) betrachtet werden.

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D}\nabla c \quad (2.4)$$

Das erste Ficksche Gesetz für den anisotropen Fall zeigt zum einen, dass die Konzentration nun zu einem Vektorfeld geworden ist und zum anderen, dass der Diffusionskoeffizient \mathbf{D} nun ein Tensor zweiter Stufe ist. Dies geht zurück auf die Anwendung des Neumann-Prinzips aus der Kristallographie [107]. Es besagt, dass die physikalischen Eigenschaften entlang einer Symmetrierichtung eines Kristalls konstant sind. Eine weitere fundamentale Eigenschaft dieses Tensor ist nun, dass er symmetrisch ist. Dies geht auf die Arbeiten von Lars Onsager zurück [107]. Daher kann der Diffusionskoeffizient in Matrixschreibweise wie in 2.5 beschrieben werden. Die zueinander orthogonalen Hauptdiagonalelemente D_1 , D_2 , D_3 bedeuten dabei die Diffusivitäten entlang der Hauptachsen der betrachteten Kristallsymmetrie.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Entsprechend der Symmetrie des betrachteten Kristallsystems gibt es zwar insgesamt nur drei Hauptdiffusionskoeffizienten, aber immer $p \leq 6$ unabhängige Parameter. Die Anzahl unabhängiger Parameter reduziert sich mit zunehmender Symmetrie. So gilt für kubische Symmetrie $p = 1$, für orthorhombische Symmetrie $p = 3$ und für monokline Symmetrie $p = 4$. Für orthorhombische und monokline Symmetrie gilt, dass alle drei Hauptdiagonalelemente D_1 , D_2 , D_3 verschieden voneinander sind (Gl. (2.6)).

$$D_1 \neq D_2 \neq D_3 \quad (2.6)$$

Für kubische Systeme ist sofort ersichtlich, dass es sich um den isotropen Fall handelt und somit der Diffusionskoeffizient auf eine skalare Größe reduziert wird (Gl. (2.7)).

$$D_1 = D_2 = D_3 \equiv D \quad (2.7)$$

Random walk und Sprungprozesse auf atomarer Ebene

Diffusion steht für eine gerichtete Teilchenbewegung innerhalb eines Mediums entlang eines Konzentrationsgradienten. Die Bewegung der Einzelteilchen erfolgt stochastisch verteilt, insgesamt aber folgt die Summe aller Teilchen dem Gradienten. Man spricht auch von einem *random walk* der Einzelteilchen. Dieser ist mathematisch über diskrete und endliche Markov-Ketten definiert. Anschaulich wurde dieser random walk zuerst durch die Brownsche Molekularbewegung bekannt [2] und später durch Einstein auf eine theoretische Basis (*Einstein-Smoluchowski-Gleichung*, Gleichung (2.8)) gestellt [73].

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6\tau} \quad (2.8)$$

Die Form der Gleichung 2.8 gilt für kubische Kristallsysteme, wo gilt $\frac{1}{3} \langle R^2 \rangle = \langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle$. Eine genauere Herleitung ist in [73] nachzulesen.

Geht man beim mittleren Verschiebungsquadrat $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ nun davon aus, dass es sich um eine Markov-Kette handelt, so muss die Definition lauten:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + \underbrace{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle}_{=0} \quad (2.9)$$

Der rechte Summand in Gleichung 2.9 ist Null, da wir bei einem *echten* random walk davon ausgehen, dass sich das betrachtete, bewegende Teilchen zu keinem Zeitpunkt an seine vorherige Position erinnert. $\langle \mathbf{r}_i^2 \rangle$ kann in einem Kristallgitter nur diskrete Werte annehmen, weshalb sich die Summe umschreiben lässt zu

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle n \rangle l^2 \quad (2.10)$$

wobei $\langle n \rangle$ die mittlere Sprunganzahl und l die Sprunglänge bezeichnen. Setzt man dies nun in Gleichung 2.8 ein, so sieht man sofort den atomistischen Charakter der Einstein-Smoluchowski-Gleichung, da die mittlere Sprunganzahl im Zähler steht. $\bar{\tau}$ steht dabei jetzt für die mittlere Verweildauer auf einem bestimmten Platz, $\bar{\tau} = (Z\Gamma)^{-1}$. Z ist die Koordinationszahl und Γ ist eine Sprungrate. Somit ergibt sich Gleichung 2.11.

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

$$D = \frac{\langle n \rangle l^2}{6\bar{\tau}} \quad (2.11)$$

In [73] wird die Sprungrate Γ definiert, welche nicht nur die mittlere Sprungan- zahl pro Zeit angibt, sondern auch von der Koordinationszahl Z des Kristallgitters abhängt, um die Sprünge zu den nächsten Nachbarplätzen zu berücksichtigen. Ein primitives kubisches Gitter ($Z = 6$, z. B. NaCl mit einheitlicher Kantenlänge a der Elementarzelle) besitzt sechs solcher nächsten Nachbarn, d. h. auch sechs Möglich- keiten von der Ursprungsposition aus zu springen. Für metallisches Lithium gilt $Z = 8$, weil es kubisch raumzentriert ist. Für diesen Fall muss auch eine ande- re Sprunglänge betrachtet werden, $l = a\sqrt{3}/2$. Entsprechend ergibt sich auch eine leicht geänderte Form des Diffusionskoeffizienten (siehe Gleichung 2.15).

$$\Gamma \equiv \frac{\langle n \rangle}{Zt} \quad (2.12)$$

$$\Rightarrow D = \frac{l^2 Z \Gamma}{6} \quad (2.13)$$

Für primitiv kubische Systeme $Z = 6$ gilt:

$$\Rightarrow D = a^2 \Gamma \quad (2.14)$$

Für raumzentrierte kubische Systeme mit $Z = 8$ gilt:

$$\Rightarrow D = \frac{3}{2} a^2 \Gamma \quad (2.15)$$

Dimensionalität und Korrelation

Im bisherigen Bild zur Diffusion wurde ein Diffusionskoeffizient aufgestellt, der in iso- tropen Medien Anwendung findet. Die unterschiedlichen Herleitungen empirischer oder statistisch-atomistischer Art berücksichtigen allenfalls eine Anisotropie, falls der Konzentrationsgradient oder die Sprungwahrscheinlichkeit richtungsabhängig ist. Auch wurde im atomistischen Bild bisher angenommen, dass jeder Sprung er- folgreich ist und kein Gedächtnis über die bisherigen Sprünge verfügbar ist. In einem realen Kristallgitter gelten diese Annahmen nicht mehr zwingend. Beispielsweise ist eine Leerstelle mit einer höheren Rücksprungwahrscheinlichkeit für das gerade ge- sprungene Atom versehen. Das heißt dieses Atom „erinnert“ sich für einen kurzen Moment an seine vorherige Position. Für korrelierte Diffusionsphänomene führt man den sogenannten *Korrelationsfaktor* f_c ein (Gleichung 2.16)

$$f_c = \frac{D_{tracer}}{D_{random}} \quad (2.16)$$

Somit ändert sich Gleichung 2.13 bei korrelativen Teilchensprüngen zu Gleichung 2.17

$$D = \frac{f_c l^2 Z \Gamma}{6} \quad (2.17)$$

Der Korrelationsfaktor f_c ist 1, falls ein *random walk* vorliegt. In diesem Fall zeigt ein speziell markiertes Atom (sog. Tracer-Atom) denselben Diffusionskoeffizienten wie bei einer reinen Zufallsbewegung ($D_{\text{tracer}} = D_{\text{random}}$). Sobald eine korrelierte Bewegung auftritt, gilt $f_c < 1$, da $D_{\text{random}} > D_{\text{tracer}}$ gilt. Tracer-Atome schaffen also nicht dieselbe Weglänge $\langle R^2 \rangle$ wie bei einer rein zufälligen Bewegung. Wie sich Korrelationen auf zum Beispiel die Messung der Spin-Gitter-Relaxationsraten im Festkörper auswirken, wird in Kapitel 2.2.2 ausgeführt. Neben der Korrelation zwischen zwei Sprüngen spielen auch die Bewegungsfreiheitsgrade eine Rolle, um einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Dimensionalität einer Bewegung wird über die Größe d angegeben. Diese Größe steht im Nenner der Gl. 2.18. Für den dreidimensionalen Fall ($d = 3$) bleibt alles so, wie es bisher hergeleitet wurde, wenn man Gleichung 2.18 betrachtet.

$$D = \frac{l^2}{2d\tau} \quad (2.18)$$

Für den ein- bzw. zweidimensionalen Fall setzt man entsprechend $d = 1$ oder $d = 2$ ein. Gleichung 2.18 gilt für den unkorrelierten Fall. Für den Fall einer korrelierten Bewegung muss im Zähler der Faktor f_c eingefügt werden. Andernfalls handelt es sich nur um eine Näherung. Werden die Translationsfreiheitsgrade herabgesetzt, ist anschaulich klar, dass eine korrelierte Bewegung in der entsprechenden Struktur (z. B. eine Schicht oder ein Kanal) vorliegen muss. Eine Ausnahme würde eine sehr stark verringerte Teilchenzahl darstellen, wo die Näherung einer unkorrelierten Bewegung wieder gilt. Dies ist bei den betrachteten Systemen dieser Arbeit aber nicht der Fall.

2.1.2. Messung der Diffusionskoeffizienten

Diffusionskoeffizienten können mit einer Vielzahl von Methoden bestimmt werden. Dabei kann zwischen mikroskopischen und makroskopischen Methoden unterschieden werden. Die unterschiedlichen Bereiche hinsichtlich des Diffusionskoeffizienten, welche abgedeckt werden können, sind in Abbildung 2.1 zu sehen.

Als Methoden zur Beobachtung makroskopischer Bewegung sind Laserablation-Massenspektrometrie (LA-MS), Neutronenreflektometrie (NR), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und Impedanzspektroskopie gezeigt. Diese Methoden decken insgesamt einen weiten Bereich ab, allerdings bildet der Diffusionskoeffizient nur eine makroskopische Bewegung ab. LA-MS, NR und SIMS arbeiten mit Hilfe

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

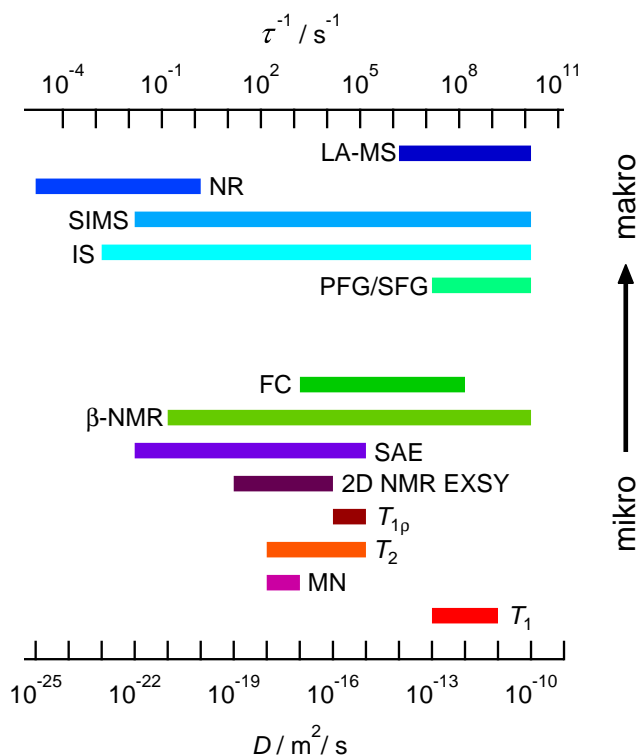


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der verschiedenen Messmethoden und deren abgedeckten Bereiche des Diffusionskoeffizienten. Nach [11, 71, 108, 109]

einer Tiefenprofilanalyse präparierter Schichten und geben so einen Tracer- bzw. Selbstdiffusionskoeffizienten an. Im Gegensatz dazu steht die Impedanzspektroskopie (IS), welche aufgrund der Anregung der Probe mit einem elektrischen Wechselfeld aus der Leitfähigkeit eine Sprungrate und damit einen Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die abgedeckten Längenskalen aller genannten Methoden liegen etwa im Bereich einiger Nanometer bis Mikrometer.

Weitere Methoden, die zur Beobachtung und Beschreibung einer mikroskopischen Diffusion genutzt werden, sind Methoden der magnetischen Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR). Dabei bildet die Feldgradienten-NMR eine Sonderstellung im Übergangsbereich zwischen makroskopischer und mikroskopischer Diffusion [11, 71]. Hierbei wird der Selbstdiffusionskoeffizient direkt aus dem mittleren Verschiebungsquadrat entlang des Feldgradienten bestimmt. Bei der *Field cycling*-NMR (FC) können Sprungraten bzw. Diffusionskoeffizienten aus frequenzabhängigen Spin-Gitter-Relaxationsmessungen bestimmt werden. Auch kann der Diffusionskoeffizient direkt mit einer entsprechenden Pulsfolge, analog zur gepulsten Feldgradienten-NMR, bestimmt werden [110]. Der technisch zugängliche Frequenzbereich wurde erweitert [111], womit der Zugang zu tieferen Frequenzen gegenüber der β -NMR von Vorteil ist. Aus der β -NMR können Sprungraten aus temperaturabhängigen Spin-Gitter-Relaxationsmessungen bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken \mathbf{B}_0 (variabler Elektromagnet) bestimmt werden. Dabei wird die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 aus der β -Asymmetrie des β^- -Zerfalls nach Einfang polarisierter Neutronen in ${}^7\text{Li}$ bestimmt [71, 77, 112]. Daran schließen sich Messmethoden der konventionel-

len NMR mit temperaturabhängigen Messungen an. Diese unterscheiden sich in den Beobachtungszeitskalen, welche von langsamen Bewegungen (*Spin-alignment Echo* (SAE), 2D-NMR-Austauschspektroskopie (EXSY), Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem (SGR ρ) hin zu schnellen Bewegungen (Spin-Gitter-Relaxation im Laborkoordinatensystem (SGR)) reicht. Weiter können schnelle Bewegungen auch mit bewegungsinduzierter Linienverschmälerung (MN) und Spin-Spin-Relaxation (SSR) beobachtet werden [11, 71, 109].

2.1.3. Diffusion in einem externen elektrischen Feld

Mit Hilfe von [73] wird im folgenden vorgestellt, wie aus dem Realteil der Leitfähigkeit σ ein Diffusionskoeffizient D_σ und schließlich auch eine Sprungrate bzw. Korrelationszeit τ_c berechnet werden kann. Der Gebrauch der *Nernst-Einstein-Gleichung* in dieser Arbeit folgt dem allgemeinen Gebrauch in der Literatur über Festkörperdiffusion unter der Kenntnis, dass der so gewonnene Diffusionskoeffizient zwar die richtige Dimension aufweist, aber nicht von den Fick'schen Gesetzen abgeleitet wurde. Dennoch beschreibt diese Gleichung eine Diffusion nicht-wechselwirkender Teilchen im weitesten Sinne und lässt sich mit dem Tracer- oder Selbstdiffusionskoeffizienten vergleichen.

Aus der Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{dc} lässt sich über die Nernst-Einstein-Gleichung 2.19 der Diffusionskoeffizient D_σ berechnen.

$$D_\sigma = \frac{\sigma_{dc} \cdot T \cdot k_B}{N \cdot q^2} \quad (2.19)$$

Neben der Boltzmann-Konstanten k_B sind in der Gleichung 2.19 außerdem die (Majoritäts-)Ladungsträgerdichte N , die Temperatur T in K und die effektive Ladung q enthalten. Dabei berechnet sich die Ladungsträgerdichte N zu $N = n/V_{EZ}$, also der Anzahl Ladungsträger n pro Volumen V_{EZ} der Elementarzelle. Die effektive Ladung q ist $q = z \cdot e$, mit z der Valenz der Ladungsträger und e die Elementarladung. Für die untersuchten Materialien $A_2Ti_6O_{13}$ und $A_2Ti_3O_7$ ($A = Li, Na$) gilt z. B. für deren Strukturen $n = 2$ und $z = 1$, da Li^+ und Na^+ die mobilen Ladungsträger sind.

Dieser Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizient lässt sich über das *Haven-Verhältnis* 2.20 in einen Tracer-Diffusionskoeffizienten D^* umrechnen.

$$H_R \equiv \frac{D^*}{D_\sigma} \quad (2.20)$$

Geht man von dem Modell einer Sprungbewegung der Teilchen zwischen den möglichen Plätzen innerhalb eines Kristallgitters aus, so kann man unter der Annahme eines fast leeren oder fast vollen Gitters den kollektiven Korrelationsfaktor vernachlässigen und Gleichung 2.20 vereinfachen zu $H_R \approx f$. Durch diese Annahme

kann über den Tracer-Korrelationsfaktor f auch der mögliche Diffusionsmechanismus herausgefunden werden.

Setzt man den Tracer-Korrelationsfaktor $f = 1$, so kann man aus den Leitfähigkeitsmessungen auch Sprungraten aus dem Tracer-Diffusionskoeffizienten über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung 2.8 berechnen. Dabei wird das mittlere Verschiebungsquadrat durch das Quadrat des Abstands nächster Nachbarn a^2 ersetzt und die Dimensionalität d zunächst auf $d = 3$ gesetzt, so dass sich Gleichung 2.8 modifiziert zu Gleichung 2.21.

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{2 \cdot d \cdot \tau} = \frac{a^2}{6\tau} \quad (2.21)$$

So gewonnene Korrelationsraten τ_c^{-1} kann man mit Ergebnissen aus der Festkörper-NMR oder mit den Ergebnissen aus der dielektrischen Spektroskopie bestimmten τ^{-1} in einer Arrhenius-Darstellung vergleichen.

2.2. Magnetische Kernspin-Resonanz-Spektroskopie

Edward Purcell und Felix Bloch entdeckten 1946 die magnetische Kernspin-Resonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) [113, 114]. Dieses Phänomen war bereits für Molekularstrahlen bekannt [115]. Das besondere an den ersten Arbeiten von Purcell und Bloch war das Arbeiten mit festen Stoffen. In der ersten Arbeit wurde die magnetische Kernspin-Resonanz von Protonen in Paraffin gemessen. Nur zwei Jahre später folgte zusammen mit Nicolaas Bloembergen eine ausführliche Arbeit zu Relaxationseffekten in Festkörpern [82]. Auf Basis dieser Arbeiten entwickelten sich weitere Modelle zu den Details der Diffusion in Festkörpern. Mit Hilfe der NMR können eine Vielzahl von Elementen bzw. Isotopen untersucht werden, sofern ihr Kernspin $I \neq 0$ ist. Weiterhin ist jeder Kernspin, welcher Gegenstand der Untersuchung ist, ein Sondenkern mit einer hohen Sensivität auf seine lokale Umgebung. Daher ist diese Methode in der organischen Chemie ein Standardwerkzeug zur Bestimmung der Elementzusammensetzung und Molekülstrukturbestimmung geworden. In der Festkörper-NMR wird neben der Kristallstrukturbestimmung auch insbesondere die Kernspindynamik untersucht. Dieses Kapitel fasst die wichtigsten Grundlagen der NMR und speziell der Festkörper-NMR mit Hilfe ausgewählter Literatur [116–120] zusammen. Die benutzten NMR-Apparaturen werden in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.

Vektormodell der NMR

Das Vektormodell der magnetischen Kernspin-Resonanz wird in den Lehrbüchern als Ausgangspunkt genutzt, um anschaulich den Effekt zu erläutern (siehe z. B. [118]). Dieses Modell gilt jedoch nur für Systeme mit einem Kernspin $I = 1/2$ ohne eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins. Im Vektormodell wird nur die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} betrachtet. Diese Gesamtmagnetisierung wird durch ein

äußeres Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B_z) \equiv B_0$ hervorgerufen und beide Vektoren sind im thermodynamischen Gleichgewicht parallel zueinander (Gl. 2.22).

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B} = 0 \quad (2.22)$$

Durch ein weiteres magnetisches Feld, in der Form einer elektromagnetischen Welle, kann das System aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Der Gesamtmagnetisierungsvektor erfährt dabei durch das zusätzliche Magnetfeld ein Drehmoment, welches gemäß der Bewegungsgleichung 2.22 zu einer Präzession von \mathbf{M} führt (Abb. 2.3). Diese Präzessionsbewegung weist die Larmorfrequenz $\omega_0 = -\gamma B_0$ auf. Diese Frequenz ist charakteristisch für jeden NMR-aktiven Kern.

Zur Anregung des Kernspinsystems wird also ein weiteres magnetisches Wechselfeld B_1 mit der Frequenz $\omega_1 = \gamma B_1$ eingestrahlt. Diese Frequenz muss für die Anregung gleich der Larmorfrequenz ω_0 gewählt werden, um den Resonanzfall zu erreichen. Diese Frequenzen liegen im Radiofrequenzbereich bzw. im MHz-Bereich. Die Einstrahlung dieses Radiofrequenzfeldes erfolgt senkrecht zu B_0 . Der Magnetisierungsvektor \mathbf{M} liegt dann in der xy -Ebene. Beispielsweise wird die Dauer eines Radiofrequenz-Pulses derart gewählt, dass der Magnetisierungsvektor \mathbf{M} genau in x -Richtung, d.h. um $\frac{\pi}{2}$ oder 90° gekippt wird (Abb. 2.4).

Trotz einiger Einschränkungen reicht dieses Bild schon aus, um ein sehr einfaches NMR-Experiment anschaulich zu erläutern (Abb. 2.4). Wird ein $90^\circ|x$ Puls eingestrahlt, wird die Gesamtmagnetisierung der Probe um 90° gekippt. Nach dieser Auslenkung relaxieren nun die angeregten Kernspins zurück in den Grundzustand. Die Gesamtmagnetisierung richtet sich wieder parallel zum externen Magnetfeld aus. Dabei nehmen die x - und die y -Komponente durch Dephasieren ab. Das bedeutet im Ensemble der Kernspins relaxieren nicht alle Kernspins exakt gleich schnell und es kommt zu Phasenunterschieden und dem Verschwinden der x - und die y -Komponenten. Dies ruft in der umgebenden Spule die Induktion einer Spannung hervor, welche mit der Zeit exponentiell abnimmt. Dies wird auch freier Induktionszerfall oder *free induction decay* (FID) genannt. Da \mathbf{M} zu jeder Zeit im äußeren Ma-

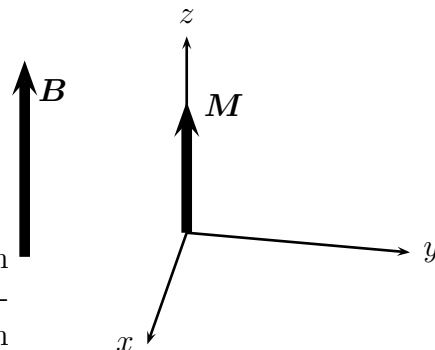


Abbildung 2.2.: Gesamtmagnetisierungsvektor \mathbf{M} im kartesischen Laborkoordinatensystem parallel zu einem externen Magnetfeld \mathbf{B} .

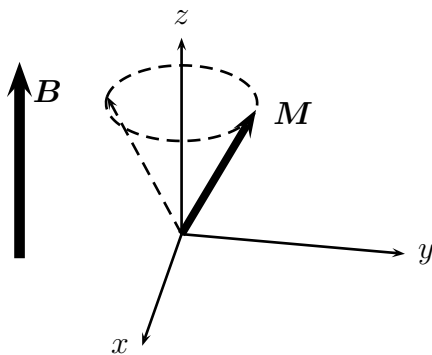


Abbildung 2.3.: Präzession der Gesamtmagnetisierung M mit der Larmorfrequenz ω_0

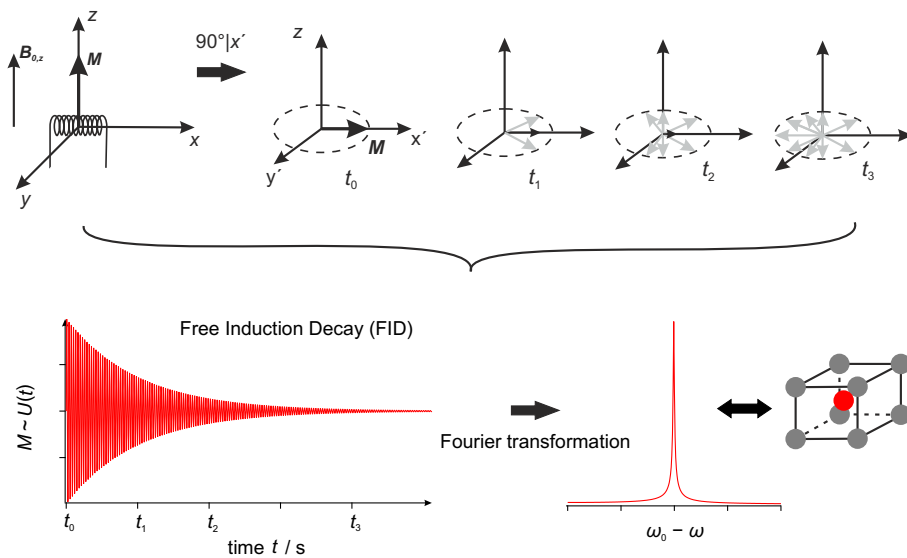


Abbildung 2.4.: Anschauliches, vereinfachtes Beispiel für das Vektormodell im Zusammenhang mit einem FID und dem daraus resultierenden NMR-Spektrum.

gnetfeld präzediert, ist die Exponentialfunktion nur die Einhüllende. Der eigentliche Funktionsverlauf folgt einer periodischen Winkelfunktion. Die Fouriertransformation eines FID ergibt ein einzelnes NMR-Signal in der Frequenzdomäne.

Quantenmechanische Beschreibung

Das vorangegangene Beispiel des Vektormodells lässt sich auch mit Hilfe der Quantenmechanik ausdrücken [118]. Der Hamilton-Operator \hat{H} für einen einzelnen, isolierten Kernspin ist in Gleichung 2.23 beschrieben. Mit Hilfe dieses Hamilton-Operators lassen sich über die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung 2.24 die Eigenwerte bestimmen. Für einen Kernspin $I = \frac{1}{2}$ sind die Eigenwerte in Gl. 2.25 gezeigt. Die Energiedifferenz entspricht $\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0$. Die Population der beiden Zeeman-

Zustände wird im Gleichgewicht durch die Boltzmann-Statistik beschrieben (siehe Gleichung 2.26). Durch die Einführung eines Superpositionszustands Ψ und der Berechnung des Erwartungswertes für die Magnetisierung in z -Richtung kann gezeigt werden, dass die Magnetisierung in z -Richtung vom Populationsunterschied der Eigenzustände abhängt.

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma\hbar\hat{I}_z B_0 \quad (2.23)$$

$$\hat{H} |I, m\rangle = E_{I,m} |I, m\rangle \quad (2.24)$$

$$E_{I,m} = -\gamma\hbar B_0 m \Rightarrow E_{\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}} = \mp \frac{1}{2} \gamma\hbar B_0 \quad (2.25)$$

$$p_\psi = \frac{\exp(-E_\psi/k_B T)}{\sum_{\psi'} \exp(-E_{\psi'}/k_B T)} \quad (2.26)$$

Die Beschreibung eines RF-Feldes bzw. RF-Pulses geschieht über die Modifikation des Hamilton-Operators \hat{H} . Dabei wird der Hamilton-Operator \hat{H} aus Gl. 2.23 um einen weiteren Summanden zur Beschreibung eines zeitabhängigen Magnetfeldes B_1 ergänzt. Dieses magnetische Wechselfeld wird durch einen RF-Puls in x -Richtung hervorgerufen (Gleichung 2.27). Dabei lassen sich die neuen Eigenzustände als zeitabhängige Linearkombination der Zeeman-Zustände auffassen. Um die Eigenfunktionen bzw. Eigenzustände berechnen zu können, muss nun die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung genutzt werden (Gleichung 2.28). Weiter wird das Problem in das rotierende Koordinatensystem überführt, um aus dem zeitabhängigen Problem ein zeitunabhängiges Problem zu formulieren und dies lösen zu können. Die ausführliche Rechnung kann in [118] nachgelesen werden.

$$\hat{H} = -\gamma \left(\hat{I}_z B_0 + \hat{I}_x B_1 \cos(\omega_{\text{rf}} t) \right) \quad (2.27)$$

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (2.28)$$

Um weiter zu verallgemeinern und beliebige Kernspin-Ensembles abbilden zu können, wird der Dichtematrix-Formalismus angewandt. Ausgegangen wird dabei von dem Ansatz der Superposition mehrerer Wellenfunktionen und der Dichtematrix-Formalismus erzielt dieselben Ergebnisse auf einfachere Art und Weise. In Gleichung 2.29 wird die allgemeine Definition des Erwartungswertes noch einmal wiederholt, um den Ansatz der Superposition $\Psi = \sum_\psi \sqrt{p_\psi} \psi$ anhand eines Operators \hat{A} zu zeigen.

$$\overline{\langle \hat{A} \rangle} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_\psi p_\psi \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\mathbf{A}\rho) = \sum_i (\mathbf{A}\rho)_{ii} = \sum_i \sum_j A_{ij} \rho_{ji} \quad (2.30)$$

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

Der Dichtematrix-Formalismus beginnt mit dem Gebrauch eines vollständigen Basissatzes von Funktionen, welche die Wellenfunktion des Spinsystems beschreiben. Häufig werden als Satz von Basisfunktionen die Eigenfunktionen der Zeeman-Zustände genutzt. Allgemein formuliert heißt dies $\psi = \sum c_{\psi i} \phi_i$. Setzt man dies in Gleichung 2.29 ein, so ergibt sich anhand der Definition $\rho_{ij} = \sum_{\psi} p_{\psi} c_{\psi j} c_{\psi i}^*$ eine einfache Beschreibung für den Erwartungswert von \hat{A} (Gleichung 2.30). Dabei wird ρ_{ij} als Dichtematrix bezeichnet. Um die weiteren Details und die Vorteile des Dichtematrix-Formalismus nachzulesen, sei z. B. die Literatur [117, 118] empfohlen.

Beispiele relevanter Effekte in der NMR sind die dipolare Wechselwirkung, die Abschirmung des Kernspins durch Elektronen und die chemische Verschiebung (auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung, *engl.* chemical shift anisotropy, CSA) und die elektrische Quadrupolwechselwirkung für Kernspins mit $I \geq 1$ [118]. Die genannten Wechselwirkungen spielen im Bereich der Festkörper eine besondere Rolle, da sie zu starken Linienverbreiterungen und einer Veränderung der Linienform führen können (weitere Details zur bewegungsinduzierten Linienverschmälerung im folgenden Kapitel 2.2.1). Die beispielhaft genannten Wechselwirkungen erzeugen zusätzlich zu den bisher betrachteten Feldern B_0 und B_1 lokale, interne Felder, welche das betrachtete Kernspin-Ensemble weiter beeinflussen. Dabei bleibt das externe Feld B_0 die dominierende Größe, wird dadurch allerdings zur Quantisierungsachse [118]. Das bedeutet, dass alle lokalen Felder sich (anti-)parallel oder senkrecht zum externen Feld ausrichten. Also werden die Energieeigenwerte erhöht (oder erniedrigt) oder die reinen Zeeman-Zustände werden mit Zuständen aus den lokalen Feldern überlagert.

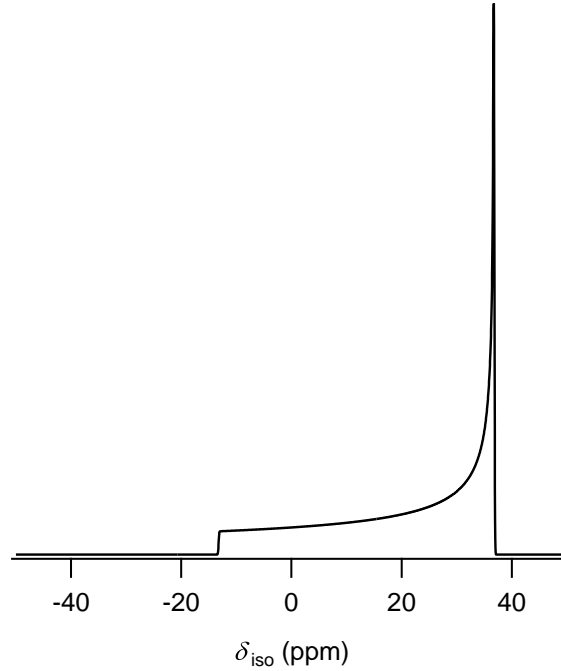
$$\hat{H}_{\text{CS}} = \gamma \hat{\mathbf{I}} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{B}_0 \quad (2.31)$$

$$\hat{H}_{\text{DD}} = -2 \hat{\mathbf{I}} \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} \quad (2.32)$$

$$\hat{H}_{\text{Q}} = \frac{eQ}{2\hbar I(2I-1)} \mathbf{I} \mathbf{V} \mathbf{I} \quad (2.33)$$

In den Gleichungen 2.31 bis 2.33 sind die einzelnen Hamilton-Operatoren für die jeweiligen Wechselwirkungen vorgestellt. Die chemische Verschiebung resultiert aus einer Abschirmung des Kernspins durch die umgebenden kernnahen Elektronen (Abnahme der Wechselwirkung gemäß $\propto 1/r_i^3$). Das heißt das lokale Magnetfeld am Kernort ändert sich entsprechend der chemischen Umgebung und ist richtungsabhängig. Dies wird beschrieben durch den Tensor zweiter Stufe $\boldsymbol{\sigma}$ in Gl. 2.31. In einem polykristallinen Festkörper liegen alle möglichen Orientierungen der einzelnen Kristallite vor, welches zu einem typischen Pulver-NMR-Spektrum (*powder pattern*) führt. Grund hierfür ist ein $3\cos^2\theta$ Term in der Beschreibung der Frequenz der chemischen Verschiebung (für den nicht-axialsymmetrischen Fall kommt ein weiterer Ausdruck für den Winkel ϕ hinzu). Die markante Linienform ist auf die Verteilung der einzelnen Orientierungen und damit der Symmetrie des Tensors $\boldsymbol{\sigma}$ bzw. der Gittersymmetrie am Kernort zurückzuführen (Abbildung 2.5). Die weiteren Definitio-

Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung eines Pulver-NMR-Spektrums (*powder pattern*) für eine anisotrope chemische Verschiebung. Simulation mit Hilfe des Programms WSolids [121] für den Fall axialer Symmetrie, $I = \frac{3}{2}$. Parameter (Haeberlen-Konvention): $\delta_{\text{iso}} = 20$ ppm, $\Delta_{\text{CS}} = -50$ ppm, $\eta_{\text{CS}} = 0$



nen der chemischen Verschiebung δ_{iso} , der Anisotropie der chemischen Verschiebung Δ_{CS} und der Asymmetrie η_{CS} sind in [118] nachzulesen.

Die dipolare Wechselwirkung basiert auf der Eigenschaft der Kernspins, ein magnetisches Moment zu besitzen. Dies führt zu einer magnetischen Wechselwirkung zwischen den Kernspins. Statt der allgemeinen Beschreibung durch Gleichung 2.32 mit den Kernspin-Operatoren \hat{I} und \hat{S} und dem Dipolkopplungstensor \hat{D} , kann für eine homonukleare Dipolwechselwirkung der Ausdruck zu Gleichung 2.34 vereinfacht werden (mit d_{DD} der Dipolkopplungskonstante).

$$\hat{H}_{\text{DD}}^{\text{homo}} = -d_{\text{DD}} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta) [3\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{I} \cdot \hat{S}] \quad (2.34)$$

Für eine heteronukleare Dipolwechselwirkung ändert sich Gl. 2.34 dahingehend, dass der für die Linienverbreiterung verantwortliche Anteil wegfällt und somit bei einer heteronuklearen Wechselwirkung ein *powder pattern* sichtbar wird [118].

Die quadrupolare Wechselwirkung beruht auf der Wechselwirkung eines elektrischen Quadrupolmoments des Kernspins ($I > 1/2$) mit einem äußeren elektrischen Feldgradienten. Dieser elektrische Feldgradient wird über den Tensor \mathbf{V} beschrieben. Es handelt sich hier nicht um eine direkte magnetische Wechselwirkung. Die Wechselwirkung erfolgt indirekt, da das magnetische Dipolmoment und das elektrische Quadrupolmoment fest mit dem Kern verbunden sind. Während das äußere Magnetfeld B_0 den Kernspin aufgrund seines magnetischen Dipolmomentes orientiert, beeinflusst diese Orientierung ebenfalls den elektrischen Feldgradienten und somit kann diese Ausrichtung über das elektrische Quadrupolmoment bzw. die Stärke der

Quadrupolwechselwirkung bestimmt werden. Analog zur chemischen Verschiebung werden die Quadrupolkopplungskonstante C_Q und der Asymmetrieparameter η_Q definiert (Gleichungen 2.35 und 2.36), beschrieben im Hauptachsensystem (engl. *principal axis frame, PAF*). Dabei beschreibt die Quadrupolkopplungskonstante C_Q die Stärke der Quadrupolwechselwirkung und der Asymmetrieparameter η_Q die Form und Ausrichtung des elektrischen Feldgradienten am Kernort.

$$C_Q = \frac{eV_{zz}^{\text{PAF}}Q}{\hbar} = \frac{e^2q_{zz}^{\text{PAF}}Q}{\hbar} \quad (2.35)$$

$$\eta = \frac{V_{xx}^{\text{PAF}} - V_{yy}^{\text{PAF}}}{V_{zz}^{\text{PAF}}} \quad (2.36)$$

Die Darstellung des Hamilton-Operators zur Beschreibung der Quadrupolwechselwirkung in Gleichung 2.33 ist für die experimentelle Anwendung nicht gut zu handhaben, weshalb diese Gleichung durch Transformation in das Laborkoordinatensystem überführt wird. Die ausführliche Darstellung und Vorgehensweise ist in [116, 118] zu finden. In Gleichung 2.37 ist eine gekürzte Form aus [118] zu sehen. Wichtig ist, dass die Abhängigkeit von den $\cos^2\theta$ -Termen genauso vorhanden ist, wie bei der dipolaren Wechselwirkung. Es kann jedoch bei weiterer Betrachtung festgestellt werden, dass selbst bei sehr schneller Rotation der Probe unter dem magischen Winkel (*magic angle spinning*) eine quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung nicht zu Null gemittelt werden kann, sondern dass dieser Beitrag nur durch einen Skalierungsfaktor reduziert wird. Deshalb treten bei NMR-Kernen mit hohem Quadrupolmoment oder in Materialien mit sehr hohen elektrischen Feldgradienten (EFG) und großen Kopplungskonstanten häufig Wechselwirkungen zweiter Ordnung auf, welche auch unter der Rotation der Probe um den magischen Winkel (engl. *magic angle spinning (MAS)*) zu typischen NMR-Spektren von Pulvern, sog. *powder pattern*, führen. Die Linienform eines Spin- $\frac{3}{2}$ -Kerns für den statischen Fall ist in Abbildung 2.6 zu sehen.

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \left\{ \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \dots \right\} + \eta_Q \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \left\{ \frac{1}{2}(1 - \cos^2\theta)(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \dots \right\} \quad (2.37)$$

2.2.1. Linienformen und Linienverschmälerung

Die Linienbreite eines NMR-Spektrums hängt von den Geräteparametern und von der Umgebung des beobachteten Kernspins ab. Die Geräteparameter sind gegeben durch die Homogenität des externen Magnetfelds B_0 und die Güte der RF-Pulse. Bei einem isolierten, freien Kernspin haben nur die Geräteparameter einen Einfluss. Hier

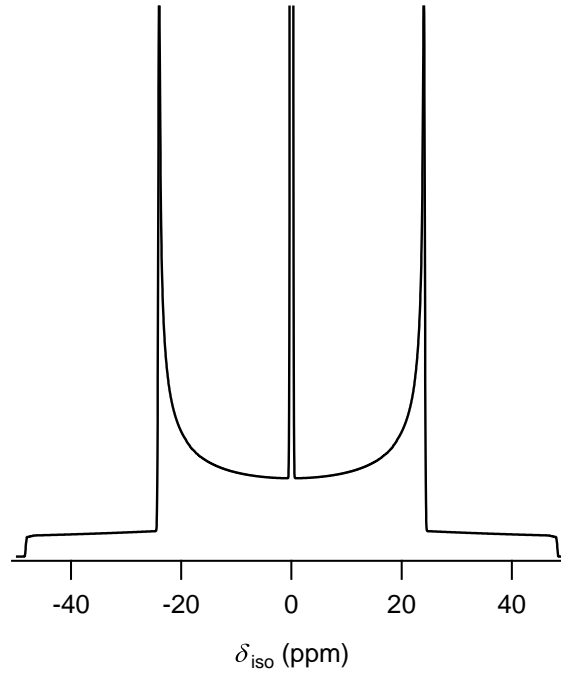


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung eines Pulver-NMR-Spektrums (*powder pattern*) für die Quadrupol-Wechselwirkung im statischen Fall. Simulation mit Hilfe des Programms WSolids [121] für den Fall axialer Symmetrie. Parameter: $\chi = 20$ Hz, $\eta_Q = 0$, $I = \frac{3}{2}$

betrachtet man den Hamilton-Operator \hat{H}_0 für die Zeeman-Zustände. Die Zahl der Summanden des Gesamt-Hamilton-Operators für das Gesamtspinsystem erhöht sich mit der Anzahl der ebenfalls vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den Kernspins. Die Linienbreite und auch die Linienform des beobachteten Kernspins hängen also wie oben beschrieben auch von den Wechselwirkungen \hat{H}_{CS} , \hat{H}_{DD} , \hat{H}_Q innerhalb des betrachteten Materials ab.

In der Festkörper-NMR hängt die Linienbreite außerdem von der Koordination des Kernspins ab [122]. Je höher die Koordination, desto höher die Verbreiterung der Linie. Dies steht auch in Verbindung damit, dass die Linienbreite ebenfalls zunimmt, sobald der Kernspin im Gitter homo- und/oder heteronukleare Wechselwirkungen erfährt. Da für Festkörper meist gilt $\hat{H}_{DD} < \hat{H}_Q < \hat{H}_{CS}$ [116], dominiert im NMR-Experiment die dipolare Wechselwirkung. Dies führt dazu, dass die bereits vorgestellten Pulver-NMR-Spektren unter Normalbedingungen und ohne weitere Experimente im NMR-Spektrum nicht beobachtet werden können, da die Linienverbreiterung zu hoch ist. In einer Flüssigkeit führt die Brownsche Molekularbewegung dazu, dass die Beiträge aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen im zeitlichen Mittel gegen Null gehen. In einem Festkörper ist dies nur bedingt möglich. Einerseits besteht die Möglichkeit durch hohe Temperaturen entsprechend Gitterschwingungen mit starken Amplituden anzuregen. Dies führt auch dazu, dass leichte Atome, welche als Ionen vorliegen, sich im Gitter durch die zusätzliche Energie schneller bewegen können. Das wird in dem Konzept der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung (*motional narrowing*) angenommen [116]. Andererseits kann man experimentell nicht nur mit einer Temperaturerhöhung arbeiten, sondern die

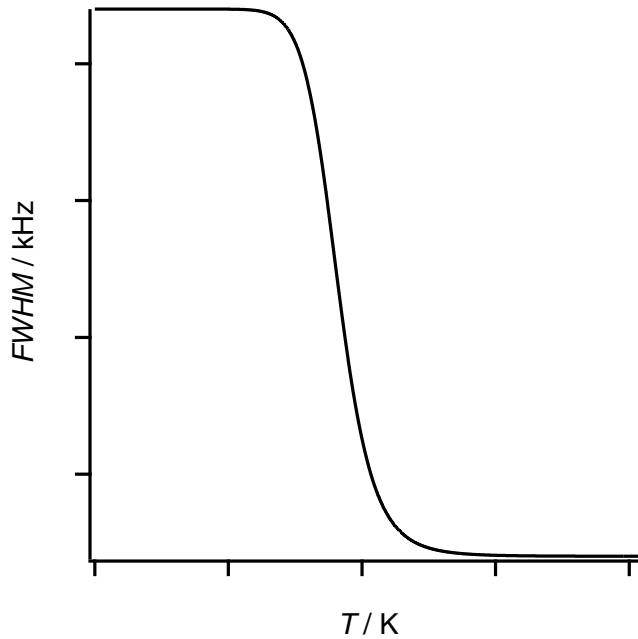


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des Verlaufs der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung. Aufgetragen ist die Halbwertsbreite (volle Breite bei halber Höhe des Maximums) in Hertz gegen die Temperatur in Kelvin. Die Anpassung einer solchen Kurve kann entweder nach dem Modell von Abragam [116] oder Hendrickson und Bray [123] erfolgen.

Situation der Brownschen Molekularbewegung durch eine Rotation des Materials im externen Magnetfeld B_0 nachbilden. Dies wird weiter unten als schnelle Rotation der Probe um den magischen Winkel (*magic angle spinning*) vorgestellt.

Die bewegungsinduzierte Linienverschmälerung lässt sich durch die Bestimmung der Halbwertsbreite (FWHM) der Zentrallinie im NMR-Spektrum bei unterschiedlichen Temperaturen untersuchen. In Abbildung 2.7 ist der schematische Verlauf der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Man kann drei Bereiche unterscheiden. Der Bereich niedriger Temperaturen wird als Bereich des starren Gitters bezeichnet. In diesem Bereich bleibt die FWHM konstant und lässt eine Aussage über die Zahl der nächsten Nachbarn bzw. die Koordination des betrachteten Kerns zu [122]. Zu höheren Temperaturen hin gibt es einen Übergangsbereich, in welchem die Halbwertsbreite exponentiell abnimmt. Aus der Temperatur bei welcher die Abnahme beginnt und dem Wert der Halbwertsbreite des starren Gitters lässt sich nach [124] eine Sprungrate $\tau^{-1} \approx \nu_{\text{fl}}$ abschätzen. Der exponentielle Verlauf der Kurve lässt sich entweder nach dem Modell von Abragam [116] oder von Hendrickson und Bray [123] anpassen. Aus einer solchen Anpassung lässt sich wiederum eine Aktivierungsenergie bestimmen. Die Vor- und Nachteile beider Modelle wurden z. B. in [11] diskutiert. Da beide Modelle nur Abschätzungen für eine Aktivierungsenergie der Dynamik der betrachteten Kernspins liefern, fiel im Rahmen dieser Arbeit die Wahl willkürlich auf das Modell von Hendrickson und Bray. Gleichung 2.38 stellt die Anpassung nach diesem Modell dar, wobei die Größe D die Linienverbreiterung aufgrund der Feldinhomogenität beschreibt. A und B geben die Linienbreiten der Zustände bzw. Plätze A und B an, zwischen denen der beobachtete Kernspin springt. FWHM ist die Halbwertsbreite, $E_{A,\text{min}}$ die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

$$\text{FWHM} = D + \frac{A}{1 + [(A/B) - 1] \cdot \exp(-E_{A,mn}/k_B T)} \quad (2.38)$$

Schließlich gelangt man in den Bereich des *extreme narrowing*, wo die Halbwertsbreite bei hohen Temperaturen auf einen konstanten Wert abgefallen ist. Grund hierfür ist die Mittelung der dipolaren Wechselwirkung (als angenommener Hauptbeitrag) über die Bewegung des Spins durch das umgebende Gitter.

In diesem Zusammenhang kann in einem NMR-Spektrum auch das Phänomen der Koaleszenz beobachtet werden. Damit ist gemeint, dass zwei bei tiefen Temperaturen beobachtbare Linien zu höheren Temperaturen hin zu nur einer sichtbaren Linie verschmelzen können.

Magic Angle Spinning (MAS)

Unter dem Begriff *magic angle spinning* (MAS) versteht man die Rotation der Probe um eine Achse unter dem magischen Winkel im externen Magnetfeld B_0 . Mit dem magischen Winkel ist derjenige Winkel θ_r gemeint, welcher dazu führt, dass der $(3\cos^2\theta - 1)$ -Term in den erläuterten dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkungen verschwindet. Dies ist der Fall für $\theta_r = 54,74^\circ$ [118]. Ein Teil der Limitierungen dieser Technik sind weiter oben schon genannt worden. Generell gilt, dass durch die Rotation der Probe alle Beiträge, welche von der Orientierung der einzelnen Kristallite im Pulver abhängen, zu Null gemittelt werden [118]. Für eine Mittelung und ein hochaufgelöstes NMR-Spektrum ist es maßgeblich, die Probe so schnell wie benötigt ($\nu_r \gg \Delta\nu_{DD}$) zu rotieren. Dabei gilt, dass der genannte Ausdruck mit der Halbwertsbreiten der dipolaren Wechselwirkung $\Delta\nu_{DD}$ ebenfalls für die Quadrupolwechselwirkung mit der entsprechenden Quadrupolfrequenz ν_Q gilt. Mit den vorhandenen MAS-Probenköpfen ist dies bis 60 kHz möglich. Wird nicht schnell genug rotiert ($\nu_r < \Delta\nu_{DD}$), äußert es sich in sogenannten Rotationsseitenbanden (*spinning sidebands*). Neben der dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkung erster Ordnung, kann auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung ($\nu_r < \Delta_{CS}$) verantwortlich für die Seitenbanden sein [118].

Spin-Spin-Relaxation (T_2)

Die Spin-Spin-Relaxation wird auch transversale Relaxation genannt. Sie basiert darauf, dass in einem Kernspin-Ensemble die Larmorfrequenzen der Einzelspins unter dem homogenen externen Feld B_0 nicht überall gleich sind, da die lokalen Magnetfelder der Einzelspins sich gegenseitig beeinflussen. Wird ein solches Ensemble durch z. B. einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls gestört, kehrt das System durch Dephasieren in den Gleichgewichtszustand zurück und ein freier Induktionszerfall lässt sich beobachten (siehe oben). Die dafür charakteristische Zeitkonstante ist T_2 , also die Spin-Spin-Relaxationszeit (siehe Gleichung 2.39). Abgeleitet wurde Gl. 2.39 aus den phänomenologischen Bloch-Gleichungen 2.40 (siehe [116, 119]). Die Gleichungen gelten für ein homogenes externes Magnetfeld. M steht für die Magnetisierung.

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (2.39)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (2.40)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

Zunächst gibt die T_2 -Zeit die Halbwertsbreite der beobachteten NMR-Linie wieder (FWHM $\approx 1/T_2$). Kommen jedoch weitere Effekte hinzu, als erstes z. B. die Inhomogenität des externen Magnetfeldes, gilt dies nur näherungsweise. T_2 kann über Refokussierungs-Pulsfolgen bestimmt werden [116, 119]. Bekannt ist die Pulsfolge nach Hahn ($\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - 2\pi$ - Echo) [125]. Bestimmt wird T_2 aus einem solchen Spin-Echo-Experiment durch die Variation der Mischzeit τ und der exponentiellen Anpassung der für jede Zeit t erhaltenen Intensitäten der Echomaxima. Hahn zeigte, dass die Spin-Spin-Relaxation auch ein Maß für die Diffusion sein kann, da die Intensität des Maximums durch unterschiedlich schnelles Dephasieren der Spins vor und nach dem π -Puls abnehmen kann. Beschrieben wird dies durch Gleichung 2.41, mit M_0 der Gleichgewichtsmagnetisierung, H der externen Magnetfeldstärke und D der Diffusionskonstanten [119].

$$M(t) = M_0 \exp \left[-\gamma^2 \mu^{-2} \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)^2 \frac{2D\tau^3}{3} \right] \quad (2.41)$$

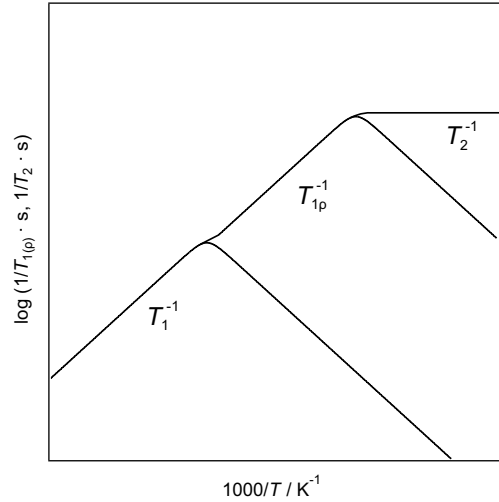
2.2.2. Spin-Gitter-Relaxation

Die Spin-Gitter-Relaxation oder auch longitudinale Relaxation beschreibt die Wechselwirkung des Kernspins mit dem umgebenden Gitter. Die Relaxation in den Gleichgewichtszustand erfolgt hierbei durch die Beeinflussung des betrachteten Kernspin-Ensembles durch die umliegende Gitterstruktur. Hauptsächlich trägt die dipolare Wechselwirkung zu diesem Relaxationsmechanismus bei. Empirisch wurde dieser Mechanismus ebenfalls durch eine weitere Bloch-Gleichung beschrieben (2.42).

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z}{T_1} \quad (2.42)$$

Die Bewegung eines Spins durch das Gitter kann durch eine T_1 -Messung untersucht werden, da die lokalen Magnetfeldfluktuationen entlang einer solchen Bewegung durch eine solche Messung beobachtet werden. Grund hierfür ist, dass im Experiment über eine Autokorrelation ein zeitliches Mittel dieser Fluktuation über die Messung bestimmt wird. Als erster Ansatz wurde eine Autokorrelation gemäß Gl. 2.43 von Bloembergen [82] für eine dreidimensionale, isotrope Bewegung aufgestellt. Im Nachfolgenden wird von diesem Ansatz einer einfachen Exponentialfunktion Gebrauch gemacht. Allerdings gibt es für die unterschiedlichen Aspekte und

Abbildung 2.8.: Beispielhafter Verlauf der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationsraten für eine isotrope, unkorrelierte Bewegung in Abhängigkeit von der inversen Temperatur.



Phänomene wie Dimensionalität und Korrelation andere Autokorrelationsfunktionen, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.43)$$

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1,\text{dip}}} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I) \\ &= A \left[\frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + 4(\omega\tau)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) J^{(2)}(2\omega_I) + J^{(1)}(\omega_I) + J^{(0)}(0) \quad (2.46)$$

Daraus ergibt sich eine Spektraldichtefunktion (Gl. 2.44). Mit Hilfe der Spektraldichtefunktionen lassen sich sowohl die dipolare Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1,\text{dip}}$ (Gl. 2.45), als auch die Spin-Spin-Relaxation T_2 (Gl. 2.46) beschreiben [116]. Im Falle kurzer Korrelationszeiten bzw. hoher Temperaturen $\omega\tau \ll 1$ gilt einerseits $J^{(0)} : J^{(1)} : J^{(2)} = 6 : 1 : 4$ [116]. Andererseits ist bei hohen Temperaturen der Verlauf von $1/T_1$ und $1/T_2$ identisch bzw. der Quotient $T_1/T_2 = 1$, da der Term $J^{(0)}$ verschwindet. Bei tiefen Temperaturen im Bereich des starren Gitters nimmt $1/T_2$ einen konstanten Wert an (vgl. mit der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung) [90]. In Abbildung 2.8 ist der typische Verlauf der logarithmisch aufgetragenen $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ und $1/T_2$ -Raten gegenüber der inversen Temperatur zu sehen. Der schematische Verlauf gilt für eine isotrope, unkorrelierte Bewegung der Kernspins.

Aus solchen Messungen können Informationen über die Dynamik gewonnen werden. Für den dargestellten Fall gilt, dass aus den Raten-Maxima eine Sprungrate τ^{-1} über die Bedingungen $\omega_0\tau = 0,62$ [10] für T_1 und $\omega_1 \approx 0,5$ für $T_{1\rho}$ berechnet werden kann. Im Fall von T_1 wird häufig die Vereinfachung $\omega_0\tau \approx 1$ zur Bestimmung

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

der Sprungrate τ^{-1} genutzt. Die Messung mehrerer solcher Raten-Kurven aus den entsprechenden NMR-Experimenten bei unterschiedlichen Magnetfeldern B_0 oder B_1 hilft dabei, Sprungraten über einen weiten Temperaturbereich zu bestimmen. Dies kann durch ein Arrhenius-Verhalten $\tau = \tau_0 \exp(-E_A/k_B T)$ beschrieben werden, wodurch auch die Aktivierungsenergie des Sprungprozesses bestimmt werden kann.

$$\frac{1}{T_{1,Q}} = \frac{9}{160} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} [J_Q^{(1)}(\omega_0) + J_Q^{(2)}(2\omega_0)] \quad (2.47)$$

Neben der dipolaren Spin-Gitter-Relaxation trägt auch die quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation bei für $I \geq 1$. Diese wird durch Gl. 2.47 beschrieben [116, 120, 126]. Ein Vergleich der beiden Relaxationsmechanismen ist möglich, da bei hohen Temperaturen ($\omega_0 \tau \approx 1$) die Relaxationsraten $1/T_1$ und $1/T_2$ nicht exakt identisch sein müssen [10, 127, 128]. Eine Messung der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxation im Bereich der Hochtemperaturflanke kann helfen zu identifizieren, ob entweder quadrupolare oder dipolare Relaxation einen größeren Anteil an der Gesamtrelaxation hat [10, 90].

Für anisotrope Bewegungsprozesse ändert sich die Formulierung der Spektraldichtefunktion, so dass die Auswertung der Ratenkurven nach anderen Modellen erfolgt. Eine gute Übersicht liefert [72]. Die Maxima werden weiterhin gemäß den oben genannten Relationen für die Ermittlung von Sprungraten herangezogen. Jedoch sind die Ratenkurven im anisotropen Fall nicht mehr symmetrisch und die einzelnen Flanken werden unterschiedlich beschrieben. Das Frequenzverhalten der Tieftemperaturflanke $\omega \tau \gg 1$ ist $\propto \omega^{-2}$, unabhängig von der Dimensionalität [90]. Eine Sprungkorrelation wirkt sich allein auf das Frequenzverhalten der Tieftemperaturflanke aus gemäß $\propto \omega^{-1-\alpha}$.

Die Hochtemperaturflanke $\omega \tau \ll 1$ ändert ihre Steigung sowohl im Fall korrelierter Bewegung als auch bei dreidimensionaler, isotroper Bewegung nicht und ist frequenzunabhängig. Dahingegen kann niederdimensionales Verhalten über die Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanke nachgewiesen werden. Im Fall niederdimensionaler Bewegung wird im 2D-Fall die Frequenzabhängigkeit durch $\propto \ln(1/\omega)$ und im 1D-Fall durch $\propto \omega^{-1/2}$ beschrieben [90]. Die Wurzelabhängigkeit bei einer 1D-Bewegung kann anschaulich mit dem Konzept der *single file* Diffusion beschrieben werden [71, 129]. Eine schematische Darstellung der unterschiedlichen Verläufe der Ratenkurven ist in [71, 72] zu finden.

Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Bei der Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem macht man sich zunutze, dass durch einen eingestrahnten Puls mit einer definierten Pulslänge ein lokales Feld B_1 in der Spule entsteht. Durch den Effekt des *spin locking* relaxiert während der Pulsdauer das System in einem sehr viel kleineren Feld $B_1 \ll B_0$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho,\text{dip}}} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) J_{\text{dip}}^{(0)}(2\omega_1) + 10 J_{\text{dip}}^{(1)}(\omega_0) + J_{\text{dip}}^{(2)}(2\omega_0) \\ &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^1(0) \left[3\tau + \frac{5\tau}{1 + (\omega_0\tau)^2} + \frac{2\tau}{1 + 4(\omega_0\tau)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho,\text{Q}}} = \frac{9}{640} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} \left[J_{\text{Q}}^{(0)}(2\omega_1) + J_{\text{Q}}^{(1)}(\omega_0) + J_{\text{Q}}^{(2)}(2\omega_0) \right] \quad (2.49)$$

Die Gleichungen 2.48 und 2.49 beschreiben die Spin-Gitter-Relaxationsraten im rotierenden Koordinatensystem für dipolare und quadrupolare Wechselwirkung [90, 120, 130]. Im Vergleich zur Spin-Gitter-Relaxation im Laborkoordinatensystem kommt der Term $J^{(0)}(2\omega_1)$ dazu. Auch im Bereich $\omega\tau \ll 1$ gilt für $1/T_{1\rho}$, dass der Term $J^{(0)}(2\omega_1)$ verschwindet und somit im Fall $T_1/T_2 = 1$ die Relaxationsraten $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ und $1/T_2$ identisch sind.

2.2.3. Spin-Alignment-Echo

Die Messung des Zerfalls des *Spin-Alignment-Echo* ist eine NMR-Methode, die insbesondere für langsame Bewegungen geeignet ist [11, 33, 35, 109, 131]. Das Spin-Alignment-Echo ist sensibel auf die Änderung des elektrischen Feldgradienten am Ort des Kernspins bzw. auf kleine, dynamische Änderungen der Quadrupolfrequenz ω_{Q} . Solche Änderungen des Feldgradienten können durch eine Bewegung des betrachteten Kernspins durch das Gitter hervorgerufen werden. Ein elektrischer Feldgradient kommt nur für Systeme zustande, die eine Abweichung von der kubischen Symmetrie zeigen. Das Beobachtungszeitfenster für Bewegungen liegt dabei im Bereich $T_2 < \tau < T_1$ [11, 132].

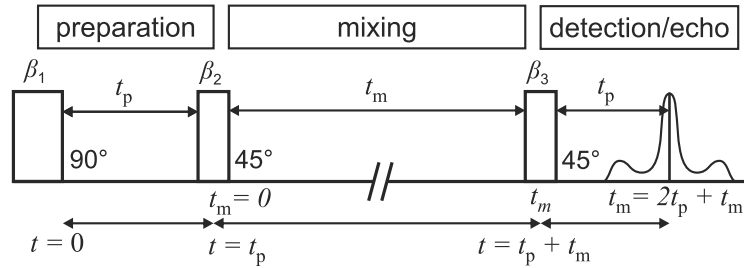


Abbildung 2.9.: Darstellung der Jeener-Broekaert-Pulsfolge [133] (nach [33]). Zunächst wird mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls die Magnetisierung \mathbf{M} in die xy -Ebene gedreht. Nach der Präparationszeit t_p wird über einen $\frac{\pi}{4}$ -Puls die Information über den Anfangszustand gespeichert. Dabei soll $t_p < T_2$ gelten. Nach einer Mischzeit t_m wird über einen weiteren $\frac{\pi}{4}$ -Puls der Endzustand ausgelesen. Das Echomaximum ist nach einer weiteren Dauer t_p zu beobachten.

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

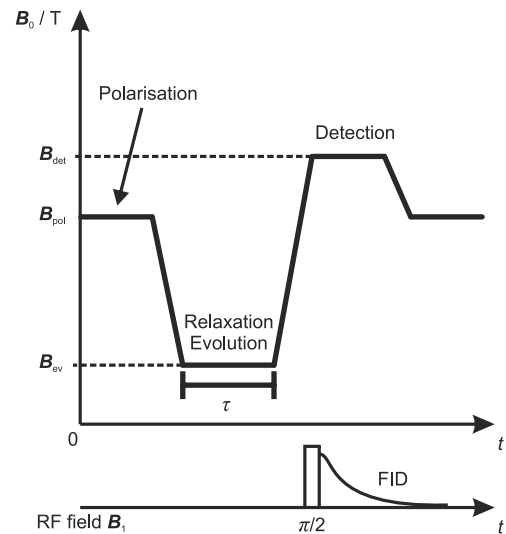
$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \sin\beta_1 \sin 2\beta_2 \sin 2\beta_3 \langle \sin [\omega_Q(0)t_p] \sin [\omega_Q(t_m)t] \rangle \quad (2.50)$$

Zur Messung eines Spin-Alignment-Echos wird eine modifizierte Jeener-Broekaert (JB)-Pulsfolge genutzt (Abb. 2.9) [132, 134]. Es handelt sich dabei um eine 3-Puls-Folge mit den Pulslängen β_1 , β_2 und β_3 mit den entsprechenden Phasenwinkeln ϕ_i . Die Amplitude der dazugehörigen Einteilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion S_2 (Gleichung 2.50) wird maximal, wenn $\phi_1 = \frac{\pi}{2}$, $\phi_2 = \frac{\pi}{4}$ und $\phi_3 = \frac{\pi}{4}$ gewählt wird [135]. Es wird nur auf die sin-sin-Korrelationsfunktion eingegangen, da sie im Experiment ausschließlich verwendet wurde. Weiter ist die experimentelle Realisierung einer cos-cos-Korrelationsfunktion möglich [135], um weitere Informationen über Langzeitprozesse zu erhalten, die sonst nicht sichtbar werden. Allerdings ist die theoretische Basis hierzu noch nicht vollständig und es können Störungen durch quadrupolare Transienten auftreten [136, 137].

Zu Beginn der JB-Pulsfolge wird durch die Pulse β_1 und β_2 ein *Spin-Alignment* generiert. Dieser Zustand speichert die während der Zeit t_p aufgebaute Phasenbeziehung [135]. Aus der Sicht des Experiments bedeutet dies, dass die Information über die Quadrupolfrequenz zu Beginn $\omega_Q(t = t_p)$ gespeichert wird. Dies beinhaltet Informationen über die aktuelle Umgebung der Sondenkerne. Während der Mischzeit bleibt diese Information erhalten. Nach der Mischzeit t_m wird durch einen weiteren Puls β_3 der Anfangszustand mit dem Zustand nach der Mischzeit verglichen. Dabei kann sich durch Diffusion die Umgebung derart geändert haben, dass der statische elektrische Feldgradient abhängig von der Gitterposition unterschiedlich ist und damit die Quadrupolfrequenz einer Änderung unterliegt. Diese Korrelation von $\omega_Q(t_m = 0)$ und $\omega_Q(t = t_m)$ erfasst die Dynamik der betrachteten Sondenkerne. Allerdings wird die experimentelle Beobachtung durch Relaxationsprozesse gedämpft, weshalb Gleichung 2.50 um zwei Terme exponentieller Dämpfung durch T_1 und T_2 erweitert wurde [33, 35, 131]. Allerdings sollten diese Terme nicht wesentlich beitragen, wenn man im o. g. Beobachtungszeitfenster dieser NMR-Methode bleibt. Die Spin-Alignment-Echo-Methode ist empfindlich auf die richtig gewählten Pulslängen β_i und Phasen ϕ_i , weshalb Ungenauigkeiten in den Pulslängen und -phasen durch einen geeigneten Phasenzyklus ausgeglichen werden [95, 134, 135]. Die für diese Arbeit relevanten Parameter und Pulsprogramme sind z. B. in [11] aufgeführt.

Weiter ist für die Spin-Alignment-Echo-NMR die Präparationszeit von grundlegender Bedeutung. Einerseits wird empfohlen, die Präparationszeit t_p im Fall von $I = \frac{3}{2}$ Kernen kurz zu wählen, um keine unerwünschten dipolaren Effekte neben dem quadrupolaren Zustand zu generieren [138]. Andererseits bietet die Erhöhung der Präparationszeit den Vorteil, dass die Empfindlichkeit auf unterschiedliche Quadrupolfrequenzen ω_Q steigt [95, 135, 138]. Neben der Variation der Mischzeit, welche in einem typischen Experiment durchgeführt wird, bietet sich eine Variation der Präparationszeit u. U. ebenfalls an.

Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Field-Cycling-NMR (nach [142, 143]). Die eingezeichneten Übergänge zwischen den unterschiedlichen Magnetfeldstärken sollen idealerweise adiabatisch sein. Technisch ist die Realisierung schwierig, siehe dazu ein aktuelles Review [142]. Weitere Hinweise im Text.



2.2.4. Field-Cycling-NMR

Die *Field-Cycling*-NMR (FC) bezeichnet eine NMR-Methode, welche im Gegensatz zur bisher vorgestellten temperaturabhängigen Festkörper-NMR-Spektroskopie mit variablen Magnetfeldern arbeitet, d. h. frequenzabhängig misst. Mit der FC können große Frequenzbereiche vor allem bis zu Magnetfeldern von wenigen mT abgedeckt werden [111]. Sie ergänzt damit NMR-Methoden, welche statische Felder im MHz nutzen oder auch die *spin lock*-Technik mit Feldern im kHz-Bereich. Diese Methoden bilden nur diskrete Punkte im Frequenzspektrum ab. Davon hebt sich die β -NMR etwas ab, welche einen ähnlichen Frequenzbereich wie die FC abdecken kann [77, 112].

Abbildung 2.10 zeigt den Verlauf der Aufzeichnung eines freien Induktionszerfalls. Zunächst wird die Probe in einem Feld \mathbf{B}_{pol} polarisiert, d.h. wie bei der konventionellen NMR richtet sich in diesem Schritt die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} parallel zur externen Magnetfeldrichtung aus. Im nächsten Schritt wird nun die externe Magnetfeldstärke adiabatisch auf \mathbf{B}_{ev} abgesenkt. Dieser Schritt kann über eine elektronische Schaltung eines Elektromagneten [139, 140] oder mechanisch über den schnellen Transport der Probe zwischen zwei unterschiedlichen Magnetfeldern realisiert werden [141]. Die Zeitdauer τ ist variabel. Für die einfache Aufzeichnung eines FID sollte $\tau \approx 5T_1$ betragen. Für die Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 werden FIDs aufgezeichnet für verschiedene Zeiten τ bis $5T_1$. Aus den Flächen oder den Anfangsamplituden des FID wird die Größe der Magnetisierung M bestimmt und der Magnetisierungsverlauf in Abhängigkeit von τ mit einer Exponentialfunktion angepasst. Für die Dauer der Aufzeichnung des FID wird die externe Magnetfeldstärke auf einen höheren Wert $\mathbf{B}_{\text{det}} > \mathbf{B}_{\text{pol}}$ eingestellt, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Die Hauptanwendung der FC liegt in der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 . Dabei ist es möglich durch die Ergebnisse der FC vorhandene oder neue Theo-

rien zu testen, da gilt $J(\omega) \approx 1/T_1$. Dies trifft z. B. auf die Berücksichtigung einer Molekülrotation als Beitrag zu T_1 zu [144]. Andererseits wurde die FC bereits für die Untersuchung der Li-Diffusion genutzt [145] und stellt hier gerade für niederdimensionale Bewegungen eine Möglichkeit dar, die unterschiedlichen theoretischen Modelle zu testen. Weitere Literatur ist z. B. in [110, 142, 143] zu finden.

2.2.5. 2D-Austausch-NMR-Spektroskopie (2D EXSY)

Die 2D-Austausch-NMR-Spektroskopie (2D EXSY) – auch longitudinaler Magnetisierungsaustausch genannt – ist eine NMR-Methode, um einen chemischen Austausch zwischen zwei kristallographischen Plätzen zu untersuchen [117, 146]. Die genutzte Pulssequenz ist identisch mit derjenigen, die für die Untersuchung des Kern-Overhauser-Effekts genutzt wird (Abb. 2.11).

Zu Beginn wird ein Zustand präpariert, welcher ausnutzt, dass die longitudinalen Magnetisierungen der beiden zu untersuchenden Plätze/Spezies mit unterschiedlichen Frequenzen oszillieren. So wie beim Spin-Alignment-Echo die Information über die unterschiedlichen Quadrupolfrequenzen ω_Q verglichen werden, geschieht dies hier analog mit den Frequenzen der longitudinalen Magnetisierung [146]. Nach der Präparation wird während der Mischzeit t_m die longitudinale Magnetisierung über den chemischen Austausch auf beide Spezies übertragen. Anschließend folgt die Spin-Gitter-Relaxation beider Spezies und durch einen weiteren $\frac{\pi}{2}$ -Puls die Drehung des Magnetisierungsvektors in die xy -Ebene und Detektion. Ein Phasenzzyklus aus 8 Schritten wird genutzt, um einerseits den gewünschten Kohärenzpfad auszuwählen, andererseits um unerwünschte Nebeneffekte, welche nicht zur longitudinalen Magnetisierung beitragen, zu unterdrücken. Der Phasenzzyklus kann in [146], Tab. 19.1, nachgeschlagen werden.

Für die beiden Spezies mit ihren jeweiligen Frequenzen werden im 2D-NMR-Spektrum zunächst Signale auf der Hauptdiagonalen erhalten. Bei sehr kleinen Mischzeiten t_m nahe der relativen chemischen Verschiebung der einzelnen Signale zueinander sind keine Signale auf den Nebendiagonalen (*cross peaks*) zu beobachten. Erst bei zunehmenden Mischzeiten sind *cross peaks* zu beobachten und schließlich bei langen Mischzeiten im Bereich von T_1 sind die Intensitäten der Signale auf der Haupt- und der Nebendiagonalen gleich. T_1 stellt eine obere Grenze dar, während die relative chemische Verschiebung der betrachteten Signale die untere Grenze ist [146].

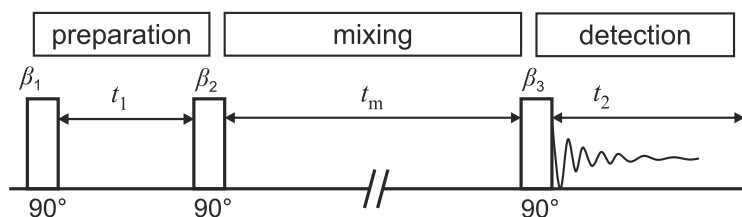


Abbildung 2.11.: Pulssequenz für 2D EXSY (nach [146]).

$$\frac{I_{\text{cross}}}{I_{\text{diag}}} \approx \exp(- (t_m/k)^\gamma) = \exp(- (t_m \cdot \tau)^\gamma) \quad (2.51)$$

Aus dem Verhältnis der Intensitäten von Haupt- und Nebendiagonalsignalen kann die Austauschrate k bzw. die Korrelationszeit τ bestimmt werden. Dies ist in Gleichung 2.51 beschrieben [146]. Der Streckfaktor γ wurde hinzugefügt, um eine bessere Anpassbarkeit der Messdaten zu ermöglichen. Grundannahme für die Auswertung ist zunächst eine Austauschrate k , welche für beide Richtungen gleich ist. Dies muss nicht zwangsläufig so sein, weshalb es von dem Idealverhalten $\gamma = 1$ Abweichungen geben kann.

Aus der 2D-Austausch-NMR-Spektroskopie können also Informationen über die Dynamik gewonnen werden. Die Austauschrate k kann mit einer Sprungrate $\tau^{-1} = k$ gleichgesetzt werden. Üblicherweise können derartige Experimente nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich durchgeführt werden, welcher von dem verwendeten MAS-NMR-Probenkopf abhängig ist. Gleichzeitig muss bei Temperaturänderung auch die Einschränkung des Beobachtungszeitfensters beachtet werden. Dennoch ist die 2D-EXSY-NMR eine ergänzende Methode, um die Parameter für einen Austausch zwischen zwei kristallographischen Plätzen zu bestimmen.

2.3. Impedanzspektroskopie

Als *Impedanzspektroskopie* wird meist die *elektrochemische* Impedanzspektroskopie verstanden. In dieser Arbeit wird jedoch die *Festkörper-Impedanzspektroskopie* genutzt und deren Grundlagen an dieser Stelle behandelt. Eine Abgrenzung dieser beiden unterschiedlichen Methoden ist schwierig und kaum in der Literatur besprochen. Ein kurzes Beispiel ist in [147] zu finden, während in [148] auf die häufig beobachteten phänomenologischen Begebenheiten in Festkörpern eingegangen wird.

Eine Möglichkeit, die beiden Methoden der Impedanzspektroskopie voneinander abzugrenzen, kann der Aggregatzustand sein. Während elektrochemische Untersuchungen meist in flüssiger Phase durchgeführt werden, sagt der Name Festkörper-Impedanzspektroskopie schon aus, dass ausschließlich Festkörper (z. B. Keramiken, Metalle, Halbleiter, Polymere, Gläser) untersucht werden. Weiter kann auch eine Abgrenzung über die Komplexität oder die Anzahl der Phasen des Gesamtsystems geschehen. In der Elektrochemie sind häufig Mehrkomponenten bzw. Mehrphasensysteme anzutreffen. Angefangen bei simplen Experimenten, wie die Messung eines Elektrolyten (z. B. LiPF_6 in Dimethylcarbonat/Ethylcarbonat), geht es hin zu Halbzellen (z. B. Graphit/Li), um das Verhalten von Anoden- oder Kathodenmaterialien als Aktivmaterialien zu charakterisieren und schließlich zu Vollzellen und kompletten Batterien (mehrere Zellen). In der Festkörper-Elektrochemie geht es allein um das Aktivmaterial selbst, d. h. dass ein Material aus einer einzelnen Phase bestehend vermessen wird und ausschließlich Elektroden zur Kontaktierung aufgebracht

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

werden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal betrifft die relevanten Mess- bzw. Frequenzbereiche. Für die elektrochemische Impedanzspektroskopie sind Frequenzbereiche von 10^0 bis 10^4 Hz und gemessene Kapazitäten von 10^{-6} bis 10^0 F typisch. Bei der Festkörper-Impedanzspektroskopie sind der Frequenzbereich aufgrund der Vielzahl an Phänomenen größer (10^{-3} bis 10^9 Hz) und die gemessenen Kapazitäten oft klein (10^{-12} bis 10^{-6} F) [148]. Die folgenden Definitionen orientieren sich an [147, 149], wobei auf die nach DIN 40110 gültigen Bezeichnungen der Wechselstromgrößen zurückgegriffen wird, auch wenn aus der englischsprachigen Literatur zitiert wird. Unter *Impedanz* wird ein komplexer, frequenzabhängiger Widerstand verstanden. Ganz analog zu einem Ohmschen Widerstand lässt sich die Impedanz ebenfalls als Quotient der Wechselspannung $u(t)$ und des Wechselstroms $i(t)$ betrachten (Gl. 2.52). Analog zu [147] gilt in dieser Arbeit $\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\varphi)$ und $\operatorname{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\varphi)$. In der Gleichung 2.52 treten außerdem als Größen die komplexe Zahl j , der Ohmsche Widerstand R , die Reaktanz X und der Phasenwinkel φ auf. Die Definition des Phasenwinkels ist in Gleichung 2.53 gegeben. Er stellt neben den Größen $\operatorname{Re}(Z)$ und $\operatorname{Im}(Z)$ eine weitere Impedanz-bezogene Kenngröße dar. Weiter ist die Kreisfrequenz ω definiert als $\omega = 2\pi f$ mit f der technischen Frequenz.

$$\underline{Z} = \frac{u(t)}{i(t)}$$

$$\Leftrightarrow \underline{Z}(\omega) = \frac{u_0}{i_0} e^{j\varphi}$$

$$\Leftrightarrow \underline{Z}(\omega) = R + jX \Leftrightarrow \underline{Z}(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.52)$$

$$\varphi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (2.53)$$

Eine wichtige mathematische Beziehung ist in diesem Zusammenhang die Kramers-Kronig-Relation [150, 151]. Mathematisch stellt diese eine spezielle Hilbert-Transformation in Integralform dar und überführt den Realteil $\operatorname{Re}(Z(\omega))$ der komplexen Größe \underline{Z} in den entsprechenden Imaginärteil $\operatorname{Im}(Z(\omega))$ (und umgekehrt). Dieses spielte erstmals im Zusammenhang mit den beiden optischen Größen Absorption und Dispersion (grundlegende Definitionen siehe z. B. [152]) eine wichtige Rolle und verknüpfte diese beiden Größen. Aber auch für die Impedanzspektroskopie stellt die Kramers-Kronig-Relation ein wichtiges Hilfsmittel dar. Mit Hilfe dieser Transformation kann überprüft werden, ob ein gemessener Datensatz konsistent ist und der Frequenzgang richtig gemessen wurde [153, 154]. In der Software *ZView 2* v3.4c (Scribner Associates Inc.)¹ ist eine Kramer-Kronig-Transformation zum Testen der Messdaten enthalten. Weitere impedanzbezogene Größen sind die Admittanz $\underline{Y}(\omega)$ und die Leitfähigkeit $\underline{\sigma}(\omega)$. Die Admittanz ist definiert als der Kehrwert der Impedanz. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus der Admittanz korrigiert um einen Geometriefaktor $k = \frac{A}{d}$ der Probe (Gl. 2.54 und 2.55). Beide Größen sind entsprechend der

¹Diese Software basiert auf dem LEVM Programm von J. Ross Macdonald [147, 155, 156] (<http://jrossmacdonald.com>) und stellt eine kommerzielle, graphische Erweiterung dar.

Definition der Impedanz ebenfalls komplexe Größen². In der Impedanzspektroskopie, aber auch in der Wechselstromlehre allgemein, ist es üblich, die Größen $\underline{Z}(\omega)$ und $\underline{Y}(\omega)$ anhand von Widerstand und Kapazität darzustellen (siehe Gl. 2.56–2.60). Dabei sind s und p die Bezeichnungen für Serie und Parallel. R_s und G_p stehen für den Ohmschen Widerstand und dessen Kehrwert, die Konduktanz. X_s ist die Reaktanz und B_p die Suszeptanz. Diese beiden Größen werden über die serielle oder parallele Kapazität definiert [147]. Die so gegebenen Definitionen sind in der Impedanzspektroskopie handlicher als die üblichen Definitionen aus der Wechselstromlehre [149]. Allgemein werden die Messdaten in dieser Arbeit, korrigiert um die Probengeometrie, als Leitfähigkeit $\underline{\sigma}$ dargestellt, um die unterschiedlichen Proben miteinander vergleichen zu können.

$$\underline{Y} \equiv \underline{Z}^{-1} \equiv Y' + jY'' \quad (2.54)$$

$$\underline{\sigma} = k(Y' + jY'') = \sigma' + j\sigma'' \quad (2.55)$$

$$\underline{Z}(\omega) = R_s(\omega) + jX_s(\omega) \quad (2.56)$$

$$\underline{Y}(\omega) = G_p(\omega) + jB_p(\omega) \quad (2.57)$$

$$X_s \equiv \frac{1}{\omega C_s(\omega)} \quad (2.58)$$

$$G_p \equiv \frac{1}{R_s} \quad (2.59)$$

$$B_p \equiv \omega C_p(\omega) \quad (2.60)$$

Im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit seien zwei empirisch aufgestellte Modelle genannt, welche eine weite Verbreitung in der Festkörper-Impedanzspektroskopie erfahren haben. Beide Modelle betreffen das Frequenzverhalten von $\underline{\sigma}(\omega)$. Zunächst ist das Modell von Jonscher [157] der Universalität des Frequenz- bzw. Zeitverhaltens der dielektrischen Antwort eines Systems zu nennen. Zusammengefasst liegt nach diesem Modell jeder Systemantwort ein Verhalten nach Gleichung 2.61 zugrunde. Dabei ist $\epsilon_0 = 8,845 \cdot 10^{-12}$ F/m, $\sigma_0 \equiv \sigma_{dc}$ die Gleichstromleitfähigkeit und $\chi''(\omega)$ der Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion. Diese Darstellung aus [157] ist eine sehr allgemein gehaltene Form, welche aus dem Modell eines Kondensators abgeleitet wurde. Legt man ein System von Dipolen zugrunde wie im Debye-Modell [158], so ändert sich die Form der Gleichung zu Gl. 2.62 [147, 157, 159, 160].

$$\text{Re } \underline{\sigma}(\omega) = \sigma_0 + \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) \quad (2.61)$$

$$\text{Re } \underline{\sigma}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (2.62)$$

Dieses auch „Jonscher-Verhalten“ genannte Merkmal, welches sich in der Darstellung der Leitfähigkeit für eine große Vielzahl von untersuchten Materialien wiederfindet, ist ein universelles Verhalten. Es kann häufig als erste Näherung für die

²Die Multiplikation einer komplexen Zahl mit einer reellen Zahl ergibt wieder eine komplexe Zahl.

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

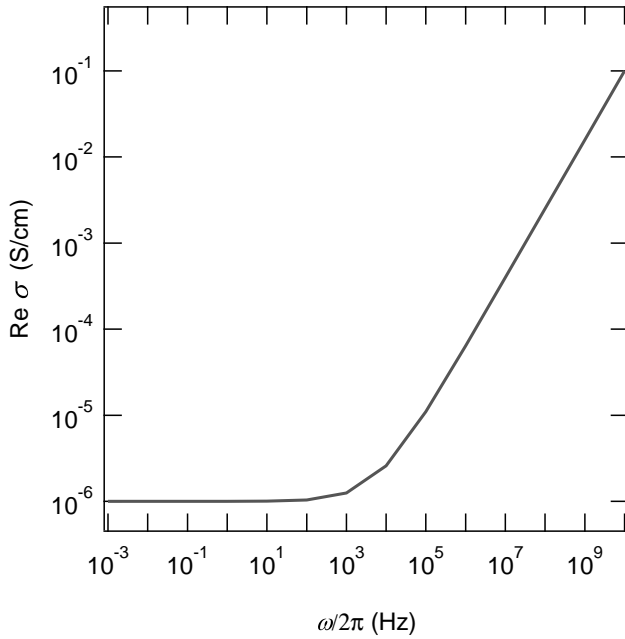


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung (doppellogarithmisch) des Jonscher-Verhaltens anhand des Verlaufs von $\text{Re } \underline{\sigma}$. Als Parameter für die Simulation der Gl. 2.62 wurden $\sigma_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ S/cm, $A = 1 \cdot 10^{-9}$ und $n = 0,8$ gewählt.

Interpretation der Daten herangezogen werden, selbst wenn kein oder kein reines Debye-Verhalten zugrunde liegt. Anschaulich ist der typische Verlauf in Abb. 2.12 zu sehen. Der Verlauf besteht aus zwei wesentlichen Abschnitten. Im Bereich tiefer Frequenzen ist die Leitfähigkeit konstant. Dabei wird für einen einfachen Sprungprozess angenommen, dass dieser eine langreichweitige Bewegung innerhalb des Gitters abbildet, sowie unabhängig von der Frequenz ist. Die sog. *Gleichstrom-Leitfähigkeit* σ_0 bzw. σ_{dc} gibt Informationen über eine langreichweitige Ionenbewegung innerhalb eines untersuchten Materials an. Ab einer Grenzfrequenz ändert sich dieses Verhalten hin zu einem ω^n -Verhalten. In diesem (oftmals linearen) Anstieg der Leitfähigkeit mit der Frequenz lassen sich weitere Eigenschaften der Ionenbewegung beobachten. Je nach der Beschaffenheit der Potentiallandschaft können weitere Bereiche konstanter Leitfähigkeit auftreten oder es kann sich der Exponent n in ω^n im Bereich $0 \leq n \leq 1$ ändern (siehe [147], S. 46). Gerade bei inhomogenen Potentiallandschaften ist es hilfreich den dispersiven Bereich ebenfalls auszuwerten.

Es gibt einen weiteren Effekt, der zunächst bei Gläsern beobachtet wurde. Dabei wird über den gesamten betrachteten Frequenzbereich ein rein dispersives Verhalten beobachtet. Dies wird als *nearly constant loss* (NCL)-Phänomen bezeichnet [47, 147, 161]. Hauptsächlich wird dieses Phänomen bei hohen Frequenzen $\omega/2\pi \gg 1 \cdot 10^6$ Hz oder tiefen Temperaturen $T \ll 293$ K beobachtet. Für den Fall der Beobachtung bei tiefen Temperaturen bedeutet dies, dass eine thermisch aktivierte Sprungbewegung der Ionen vernachlässigt werden kann [147, 162, 163]. Bei einer Beobachtung erst bei hohen Frequenzen liegt eine durch Sprünge dominierte Ionenbewegung vor. Die Ursachen für dieses Phänomen wurden noch nicht abschließend diskutiert. Vielfach wird davon ausgegangen, dass eine restriktive, lokale Bewegung der Ionen zu diesem Phänomen führt [147, 161, 162, 164]. Anschaulich kann dies z. B. heißen, dass ein

Kation in einer Käfigstruktur gefangen ist und es aus diesem lokalen Potential nicht ohne weiteres entkommen kann. Diskutiert wurde außerdem, ob Jonscher-Verhalten und NCL getrennt zu behandelnde Phänomene darstellen. Weit verbreitet ist die Additivität beider Phänomene, welche gemäß Gleichung 2.63 ausgedrückt wird [47, 147, 164, 165].

$$\operatorname{Re} \underline{\sigma}(\omega) = \sigma_0 [1 + (\omega\tau_0)^n] + A\omega^s \quad (2.63)$$

Bestimmung dielektrischer Eigenschaften

Weitere Größen in der Impedanzspektroskopie sind der Modulus \underline{M} und die dielektrische Permittivität $\underline{\varepsilon}$. Die Definitionen sind in den Gleichungen 2.64 und 2.65 gegeben (nach [147]). Dabei ist C_{Zelle} als $C_{\text{Zelle}} = \varepsilon_0 A/l$ mit ε_0 der Permittivitätskonstanten im Vakuum, A der Elektrodenfläche und l dem Elektrodenabstand definiert.

$$\underline{M}(\omega) = j\omega C_{\text{Zelle}} \underline{Z} = M' + jM'' = \operatorname{Re}(M) + j\operatorname{Im}(M) \quad (2.64)$$

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \underline{M}^{-1} \equiv \frac{\underline{Y}}{j\omega C_{\text{Zelle}}} \equiv \varepsilon' - j\varepsilon'' = \operatorname{Re}(\varepsilon) + j\operatorname{Im}(\varepsilon) \quad (2.65)$$

Die Nutzung dieser beiden Größen offenbart Vorteile gegenüber den oben vorgestellten „klassischen“ Impedanzgrößen in Fällen sehr geringer Leitfähigkeiten. Die Permittivität $\underline{\varepsilon}$ in der komplexen Ebene darzustellen wurde zuerst von Cole und Cole [166] durchgeführt. Daher werden alle Darstellungen in der Form A'' gegen A' bzw. $\operatorname{Im}(A)$ gegen $\operatorname{Re}(A)$ (mit A einer Impedanzgröße) auch *Cole-Cole*-Darstellung oder -Plot genannt. Der Modulus wurde in der Dissertation von Schrama [167] und dem Buch von McCrum und Koautoren [168] eingeführt. Intensiv genutzt und diskutiert wurde er z. B. in [169–171]. Auch heute wird diese Darstellung genutzt, wobei die Interpretation des elektrischen Modulus immer noch diskutiert wird. In der Dissertation [10] wurde angemerkt, dass der Modulus-Formalismus umstritten ist. Den Kritikern [46, 172–176] stehen die Befürworter entgegen [177, 178]. Einen sehr guten Überblick bietet [178], wo auch auf die Hauptkritikpunkte detailliert eingegangen wird. Es ist jedoch zwischen dem Formalismus bzw. der Interpretation des Modulus und der reinen Darstellung des Modulus zu unterscheiden. Ein wesentlicher Vorteil der $\operatorname{Im}(M)$ -Darstellung ist die höhere Detailinformation über die Ionenbewegung gegenüber der Leitfähigkeitsdarstellung. Weiter oben sind die empirischen Modelle von Jonscher und des NCL vorgestellt worden, die beide das Verhalten der Wechselstrom-Leitfähigkeit charakterisieren. Die Detailinformationen im Hochfrequenzbereich der Leitfähigkeit gehen aber häufig aufgrund der logarithmischen Skalierung der Frequenz $\omega/2\pi$ unter. Die Kritik am Modulus-Formalismus selbst [173], sie würde ohne physikalischen Zusammenhang aus einer frequenzunabhängigen Größe σ_{dc} eine frequenzabhängige Größe $\operatorname{Im}(M)$ berechnen, ist aus Sicht der Befürworter aufgrund der gültigen Maxwell-Beziehungen ungerechtfertigt [178]. Ob und inwieweit ein physikalischer Hintergrund für den Modulus-Formalismus besteht, mag an dieser Stelle nicht

weiter diskutiert werden. Fazit sollte sein, dass die Modulus-Darstellung an sich ihre Vorteile im Bereich hoher Frequenzen ausspielt und Details sichtbar macht. Gerade wenn im Bereich der Wechselstrom-Leitfähigkeit weitere Anteile sichtbar werden, kann zusammen mit den bisherigen Modellen zur Leitfähigkeit eine eingehendere Diskussion durchgeführt werden. Jede Darstellung wird aus denselben Messgrößen errechnet, nur weist jede Darstellung einen anderen Schwerpunkt auf. Ziel einer Materialcharakterisierung sollte sein, aus allen Darstellungen Vorteile zu ziehen und eine möglichst allumfassende Aussage zum untersuchten System treffen zu können.

Ersatzschaltbilder

Über die Interpretation der Messdaten aus der Impedanzspektroskopie lassen sich auch Details zu Diffusion in Korn, Korngrenzen und Elektrodengrenzflächen herausfinden. Dazu kann unterstützend eine Anpassung der Daten mittels Ersatzschaltbildern erfolgen. Diese Anpassung erfolgt in dieser Arbeit mit der Software *ZView 2* (Version 3.4c, Scribner Associates). Diese basiert auf dem LEVM Programm [147, 156]. Neben den unterschiedlichen Modellen für die Ersatzschaltbilder beinhaltet das Programm auch eine Kramers-Kronig-Transformation (siehe weiter oben, Kap. 2.3). Damit können die Messdaten auf Konsistenz geprüft werden.

Ersatz- oder Äquivalenzschaltbilder sollen die Messdaten nicht nur wiedergeben, sondern über die verschiedenen Bauteile auch physikalisch sinnvolle Äquivalente im Festkörper aufzeigen. Die Benutzung einfacher Bauteile wie Ohmschen Widerständen, Kapazitäten, Induktivitäten, usw. soll in geeigneter Weise die Messdaten bestmöglich reproduzieren. Dabei kann z. B. ein RC-Glied einem Bewegungsprozess im Korn und ein weiteres einem Prozess in der Korngrenze zugeordnet werden. In diesem Fall ist eine Unterscheidung über die unterschiedlichen Zeitkonstanten τ der beiden RC-Glieder möglich. Empirisch wurde bereits ermittelt, welche Kapazitäten typisch für die unterschiedlichen Bereiche in einem Festkörper sind [148]. Dieser Ansatz der Ersatzschaltbilder ist ausführlich in [147] diskutiert und für viele unterschiedliche Phänomene in Elektrochemie und Festkörperphysik gezeigt.

In [147] werden für unterschiedliche, mikroskopische Modellvorstellungen einer Festkörperstruktur einige Ersatzschaltbilder diskutiert. Eine grundlegende Arbeit zur Korrelation zwischen der mikroskopischen Struktur und elektrischen Bauelement stellt [179] dar. Aus der Zusammenstellung in [147] sollen an dieser Stelle die Schichtmodelle vorgestellt werden. Bei den Schichtmodellen wird vereinfacht davon ausgegangen, dass ein Zwei-Phasen-System vorliegt, z. B. das Bild von Korn und Korngrenzen. Die beiden simpelsten Modelle sind das Serien-Schicht-Modell und das Parallel-Schicht-Modell. Die Eigenschaften der Modelle werden über die komplexen Größen der Leitfähigkeit $\underline{\sigma} \equiv \psi$ und des Widerstandes $\underline{\rho}$ erläutert. In [147] wird die Definition der Leitfähigkeit aus Gl. 2.55 geändert zu Gl. 2.66 und der komplexe Widerstand ist definiert als $\psi \equiv \rho^{-1}$.

$$\underline{\sigma} \equiv \psi = \sigma_{0,i} + j\omega\varepsilon \quad (2.66)$$

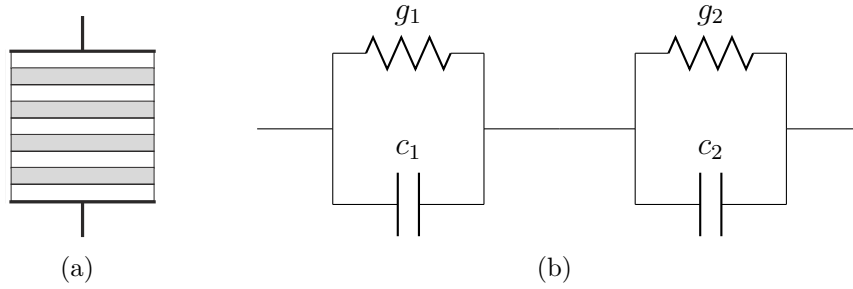


Abbildung 2.13.: Schema eines Zwei-Phasen-Systems auf Basis des Serien-Schicht-Modells und Ersatzschaltbild für das Serien-Schicht-Modell nach [147].

Das Serien-Schicht-Modell geht ursprünglich auf Maxwell [180] zurück. In Abb. 2.13(a) ist ein Schema dieses Modells zu sehen und zeigt ein Zwei-Phasen-System, wo die beiden unterschiedlichen Schichten parallel zu den gegenüberliegenden Elektroden sind. Für die komplexe Leitfähigkeit gilt in beiden Modellen, dass sich die unterschiedlichen Anteile addieren. Gewichtet wird mit dem Volumenanteil x_i . Für das Serien-Schicht-Modell gilt, dass sich die inversen, komplexen Leitfähigkeiten addieren (Gleichung 2.67). Interessant ist das Verhalten der Widerstände g_i und Kapazitäten c_i (Gleichungen 2.68 und 2.69). Die Zeitkonstanten für diese RC-Glieder definieren sich als $\tau_i = c_i/g_i$. Wenn sich nun die Zeitkonstanten der beiden RC-Glieder bedingt durch unterschiedliche Kapazitäten unterscheiden, dann wird dies in deutlich separierten Halbkreisen in der Cole-Cole-Darstellung $-\text{Im}(\underline{Z})$ gegen $\text{Re}(\underline{Z})$ sichtbar. Dieser spezielle Cole-Cole-Graph wird auch Nyquist-Graph genannt. Wird die Differenz der Zeitkonstanten durch unterschiedliche Widerstände bedingt, so wird dies im Modulus-Spektrum $\text{Im } \underline{M}(\omega)$ beobachtbar [147, 170].

$$\psi^{-1} = x_1\psi_1^{-1} + x_2\psi_2^{-1} \quad (2.67)$$

$$g_1 = \sigma_1/x_1; g_2 = \sigma_2/x_2 \quad (2.68)$$

$$c_1 = \varepsilon_1/x_1; c_2 = \varepsilon_2/x_2 \quad (2.69)$$

Das Parallel-Schicht-Modell in Abb. 2.14(a) geht von mehreren senkrecht zwischen den Elektroden verlaufenden Schichten aus. Hierbei addieren sich die einzelnen komplexen Leitfähigkeiten entsprechend ihres Volumenanteils. Dieses Modell ist nur ein hypothetischer Ansatz, da das Ersatzschaltbild sich derart vereinfachen lässt, dass sich die Widerstände und die Kapazitäten addieren und je als ein Widerstand $g_1 + g_2$ und Kapazität $c_1 + c_2$ darstellen lassen. Dadurch lassen sich die unterschiedlichen Zeitkonstanten prinzipiell nicht auflösen. Damit sind Effekte durch zwei unterschiedliche Phasen nicht trennbar.

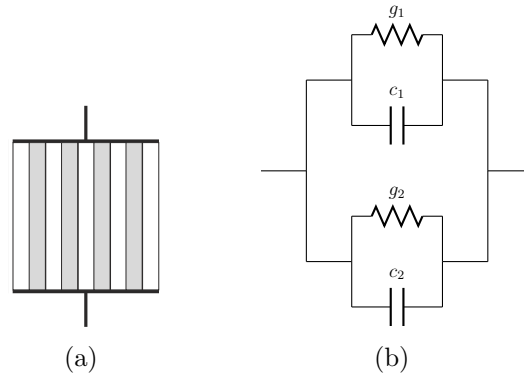


Abbildung 2.14.: Schema eines Zwei-Phasen-Systems auf Basis des Parallel-Schicht-Modells und Ersatzschaltbild für das Parallel-Schicht-Modell nach [147].

$$\psi = x_1\psi_1 + x_2\psi_2 \quad (2.70)$$

$$g_1 = \sigma_1x_1; g_2 = \sigma_2x_2 \quad (2.71)$$

$$c_1 = \varepsilon_1x_1; c_2 = \varepsilon_2x_2 \quad (2.72)$$

Neben diesen grundlegenden Modellen gibt es ein umfangreicheres Modell, welches für die Beschreibung von Körnern und Korngrenzen ausgelegt ist. Es handelt sich dabei um das *brick layer*-Modell [147]. Grundlage dieses Modells ist die Vorstellung, dass ein Festkörper aus kleinen Würfeln aufgebaut ist und der Kontakt zwischen diesen Würfeln durch eine kontinuierliche Grenzschicht realisiert ist. Dabei gilt, dass die Grenzschicht zwischen den Körnern stets eine geringere Dicke d aufweist als die (mittlere) Korngröße. Es wird zwischen zwei Leitfähigkeiten σ_i und σ_{gb} unterschieden. σ_i bezeichnet die Leitfähigkeit innerhalb eines Kornes und auch die Leitfähigkeit durch das Korn (inkl. Grenzschichten) hindurch. σ_{gb} gibt nur die Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen an. Die bisher vorgestellten Gleichungen 2.67 bis 2.72 werden entsprechend geometrischer Betrachtungen und Pfadauswahl für die elektrische Leitung um Konstanten modifiziert [147]. Durch die Berücksichtigung der Mikrostruktur durch die Dicke d der Korngrenzen und die Größe eines Kornes kann aus den Ergebnissen beispielsweise die Dicke der Korngrenzen abgeschätzt werden. Das *brick layer*-Modell wird auf das Parallele-Schichten-Modell reduziert, sobald die Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen dominiert, wobei der Term der Korngrenzen-Leitfähigkeit mit dem Faktor $2/3$ gewichtet wird. Das bringt den bereits oben erwähnten Nachteil mit sich, dass nichts weiter über die Mikrostruktur gelernt werden kann. Trotzdem hilft dieses Modell, wie auch die beiden Basis-Modelle, zwei vorkommende Situationen zu unterscheiden. Einerseits eine Leitfähigkeit entlang und durch Körner hindurch ohne eine nennenswerte Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen. Andererseits eine reine Leitfähigkeit entlang von Korngrenzen.

Diese einfachen Modelle können weiter modifiziert werden, weitere Details sind in [147] zusammengefasst. In [179] wurde dazu das Konzept der einfachen Wege (*easy paths*) eingeführt. Dieses besagt, dass keine kontinuierliche Korngrenze existiert, sondern diese variiert. Neben geblockten Wegen und der Korngrenze selbst kommen die *easy paths* überall dort zum Tragen, wo Körner einen direkten Kontakt zueinander aufweisen. Eine weitere Verfeinerung der Untersuchung der Korngrenzen und der Einfluss der Partikelform ist durch Finite-Elemente-Methoden erreicht worden [181–183]. Diese Simulationemethode hilft weitere Details aufzuklären, insbesondere wenn die Partikelform stark anisotrop ist und mag insbesondere im Bereich der Nanostrukturen und 1D-Ionenleiter interessant sein. Im Zusammenhang mit anisotropen Partikelformen gibt es in [147] eine Diskussion unterschiedlicher Autoren, die sich derart zusammenfassen lässt, dass einfache Ersatzschaltbilder mit einzelnen RC-Gliedern für die unterschiedlichen Komponenten (Korn, Korngrenze) nicht gut geeignet sind. Einerseits kann man aber aus dem Arrhenius-Graph für die Leitfähigkeit σT einen Regimewechsel beobachten, z. B. von der Korngrenzen- zur *easy path*-Leitfähigkeit [184]. Andererseits bietet [185] ein erweitertes Modell und Ersatzschaltbild an, um Anisotropien zu berücksichtigen. Gleichzeitig wird in [185] angemahnt, die Daten vorsichtig zu interpretieren, wenn starke Anisotropien in der Partikelform vorhanden sind. Eine Interpretation und Diskussion der Daten aus der Impedanzspektroskopie kann sich fast immer auf einfache Modelle stützen. In Grenzbereichen sollten in Zukunft die erweiterten Möglichkeiten durch z. B. Finite-Elemente-Methoden genutzt werden, um feinere Details in der Mikrostruktur aufklären zu können.

Messaufbauten und Spezifikationen

Hauptsächlich wurde in dieser Arbeit der Aufbau *Novocontrol Concept 41* der Firma Novocontrol verwendet. Dieser Aufbau besteht aus einem Alpha-A Impedanz-Analysator, einer aktiven ZGS Messzelle und einer Temperiereinheit aus Dewar, LN₂ Cryobehälter mit Verdampfer und einer Novocool-Regelelektronik. Die Spezifikationen sind in Tabelle B.1 im Anhang B.1.1 zusammengefasst. Weiter wurden an zwei Materialien Hochfrequenz-Impedanzmessungen ($10^6 < \omega/2\pi < 10^9$) an einem *Novocontrol Concept 80* mit einem Gigahertz-Impedanzanalysator E4991 der Firma Agilent durchgeführt. Dies wurde ermöglicht durch einen Forschungsaufenthalt in der Gruppe von Prof. Wilkening an der TU Graz. Eine Beschreibung der Apparatur ist in [10] zu finden. Weitere Details sind unter [186] zu finden. Ebenfalls genutzt wurde der Aufbau des Hewlett-Packard HP 4192A Impedanzanalysators, welcher mit selbst gebauten Messzellen betrieben wird. In dieser Arbeit wurde die Zelle, welche in [10] beschrieben ist, genutzt. Die möglichen Messbereiche des HP 4192A unterscheiden sich zum Novocontrol Alpha-A im Frequenzbereich (5 Hz bis 13 MHz), in der Impedanz (0,1 m Ω bis 1,3 M Ω) und in der Kapazität (0,1 pF bis 0,1 F). Der Aufbau ist durch die Messzelle für den Betrieb bis 1200 K konzipiert. Die Messzelle kann mit unterschiedlichen Atmosphären betrieben werden. Im Standardbetrieb wird Argon als Inertatmosphäre genutzt.

Fehlerbetrachtung Impedanzspektroskopie

Neben dem systematischen Fehler, welcher durch wiederholte Messungen an den Messpunkten minimiert wird, trägt der statistische Fehler entscheidend zum Gesamtfehler bei. Dieser setzt sich bei der Impedanzspektroskopie aus mehreren Faktoren zusammen. Da eine umfassende Berücksichtigung aller Faktoren nur schwer möglich ist, soll an dieser Stelle nur ein erster Einblick gegeben werden. Eine Abschätzung oder Berechnung eines Fehlers erfolgte nicht.

Bei den benutzen Novocontrol Systemen werden in den Spezifikationen Messbereiche und Genauigkeiten innerhalb dieser Messbereiche angegeben. In der Software WinDETA werden Fehlerbalken für die Genauigkeit ausgegeben, welche sich aber ausschließlich auf die Messelektronik beziehen. Aus den Parametern und Daten einer Messung (Wechselspannung, Frequenz, gemessener Impedanz, Phasenwinkel) werden diese Genauigkeitsgrenzen berechnet und geben nur einen ersten Hinweis darauf, ob die Messung an der Grenze des Messbereichs erfolgt. Dies stellt keine Fehlerrechnung im eigentlichen Sinne dar³.

In eine Fehlerrechnung müssen unter anderem die Probenpräparation sowie die Probengeometrie, die Kontaktierungsschicht auf der Probe, die Elektroden und die Temperatur eingehen. Bei der Probenpräparation ist die Kompaktierung des Materials zu einer Tablette gemeint. Das verwendete Pressset für einen Tablettendurchmesser von 8 mm wird bei Verschleißerscheinungen erneut poliert, wodurch ein Fehler beim Durchmesser von etwa +0,1 mm eingeht. Die Höhe des Presslings hängt von der Menge des Materials und dessen Eigenschaften ab. Die Bestimmung der Höhe erfolgt mit einer Schieblehre, wobei der Fehler etwa $\pm 0,1$ mm beträgt. Die Kompaktierung des Materials erfolgt unter einem bestimmten Druck, wobei die Ablesegenauigkeit des Manometers ± 2 kN ist. Abhängig von Druck und auch der Dauer des angelegten Drucks ist die Verbindung der einzelnen Kristallite innerhalb des Materials. Da eine Temperaturhistorie vermieden werden soll, werden die Presslinge nicht gesintert, wodurch jedoch Inhomogenitäten innerhalb der Tabletten durch das Kompaktieren umgangen werden könnten. Die fertige Tablette wird anschließend beidseitig mit einer Kontaktierungsschicht versehen. Diese Schicht (Au, Pt) wird entweder per Sputter Coating (Leica Microsystems EM SCD500) oder über Aufstreichen einer Graphitpaste erzeugt. Die erste Methode ermöglicht reproduzierbare Schichtdicken, welche innerhalb eines Fehlers von +5 nm liegen. Bei typischen Schichtdicken im Bereich 50 - 100 nm ist dies tolerabel. Für das Auftragen einer Graphitpaste kann kein Fehler angegeben werden, da die Schichtdicken sehr stark variieren und u. a. von der Produktcharge, dem Alter und der Verdünnung abhängen. Das Zusammenspiel zwischen Elektroden und Kontaktierungsschicht spiegelt sich in der Messung im Tieffrequenzbereich wieder und kann häufig mit einem *constant phase element* angepasst werden. Die Elektroden bzw. deren Streufeld werden vorab abgeschätzt (Plattenkondensator) und der aktive Probenkopf ZGS kalibriert. Die Temperatur im Dewar des Novocool-Systems schwankt innerhalb der Grenzen der Spezifikation.

³Dank an Herrn Dr. Wilmer, Novocontrol, für die Hinweise per Email vom 15.04.2015

Für den Aufbau am HP4192 ist das Streufeld der Elektroden vernachlässigbar, da der Durchmesser nur um 2 mm größer als der Tablettendurchmesser ist. Die Temperaturschwankung für $T[K]$ für die Hochtemperaturmessung am HP4192 liegt bei etwa 5 %, d. h. es gilt z. B. für $T = 500 \text{ K} \pm 12,5 \text{ K}$.

2.4. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Methode, um den Festkörper mit einer periodischen Gitterstruktur untersuchen zu können. Die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben 2.73 [187–192].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (2.73)$$

Gleichung 2.73 beschreibt, dass beim Einfall von Röntgenstrahlung und deren Reflexion ganzzahlige Vielfache n der Wellenlänge λ dem entstehenden Gangunterschied entsprechend. Dieser Gangunterschied entspricht außerdem dem Netzebenenabstand d im Kristallgitter multipliziert mit dem Sinus des Ausfallswinkels θ . In der Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird üblicherweise n in der Gleichung weggelassen und in den Millerschen Indizes hkl genutzt [187]. Die Braggsche Gleichung 2.73 enthält drei Variable, von denen aber in einem Experiment die Wellenlänge λ und der Winkel θ bekannt sind. Damit lassen sich die Netzebenenabstände einer Probe mit variierendem θ bestimmen und somit auch die Art der Probe und deren Phasenzusammensetzung. Jedes Material hat einen charakteristischen Fingerabdruck in Form des gemessenen Diffraktogramms. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung werden Literatur und die ICDD (International Centre for Diffraction Data), sowie die freie Datenbank COD (Crystallography Open Database) herangezogen. Die Diffraktogramme werden mittels der Software EVA von Bruker AXS dargestellt und korrigiert. Mit Hilfe der hinterlegten, aktuellen ICDD Datenbank werden die PDF (Powder Diffraction File) mit den Messdaten verglichen.

Aus den Reflexpositionen lässt sich die Phasenzusammensetzung bestimmen. Die Halbwertsbreite (FWHM) kann analysiert werden, um z. B. etwas über die Korngröße und die innere Spannung im Partikel zu lernen. Dabei sollte für die Bestimmung der FWHM der Reflexe die Geräte-bedingte FWHM bekannt sein, was durch einen Standard wie z. B. einen Si(100) Einkristall ermittelt werden kann [187]. Wenn die Geräteparameter bekannt sind, gibt es den Weg über Fundamentalfunktionen, die diese Parameter beschreiben und eine Anpassung der Reflexe ermöglichen. Ein alternativer Ansatz sind verallgemeinerte Profildfunktionen. Diese Punkte müssen vor allem bei einer Rietveld-Verfeinerung beachtet werden [193, 194].

$$L = K \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.74)$$

2. Theoretische Grundlagen und Methoden

Ein sehr einfacher Ansatz zur Partikelgrößenbestimmung ist die Scherrer-Formel (Gleichung 2.74) [187, 195]. Dabei wird die Länge L eines Partikels über einen Formfaktor K , die Wellenlänge λ der genutzten Röntgenquelle (Cu $K\alpha = 0,154$ nm), die Halbwertsbreite β und den Kosinus des Beugungswinkels θ bestimmt. Die Gleichung gilt für sphärische Partikel ($K = 0,89$). Abweichungen von dieser Geometrie können nur begrenzt über eine Anpassung des Formfaktors berücksichtigt werden. Neben dieser einfachen Herangehensweise hat sich historisch in jüngerer Zeit der Ansatz von Rietveld und dessen Erweiterung auf Röntgendiffraktometrie [193, 194, 196, 197] für die Bestimmung unbekannter Phasen (entsprechende Startstruktur vorausgesetzt; deshalb der Terminus „Verfeinerung“), die Partikelgrößenberechnung und zusätzlich auch die Bestimmung von inneren Spannungen durchgesetzt. Im Unterschied zu vorherigen Anpassmethoden verwendet Rietveld nicht eine hohe Anzahl von beobachtbaren Reflexen, sondern nutzt die Zählraten/Intensitäten der Einzelreflexe zusätzlich. Das bedeutet bei entsprechenden Messdaten eine starke Zunahme der Datenmenge und eine bessere Anpassbarkeit. Die Kombination aus Zählrate und Reflexzahl wird simultan mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst. Eine gute Startstruktur wird vorausgesetzt, damit die Verfeinerung nicht ein lokales Minimum statt eines globalen Minimum erreicht. Zur Beurteilung einer Rietveld-Verfeinerung werden verschiedene Gütekriterien benannt [187]. Die Fehlerquadratsumme S soll minimiert werden. Die Güte der Minimierung kann über verschiedene Residuen R beurteilt werden. Die Residuen werden in zwei Kategorien unterteilt, die Struktur- R -Werte und die Profil- R -Werte.

$$R_{\text{Bragg}} = \sum_k |I_{\text{o},k} - I_{\text{c},k}| / \sum_k I_{\text{o},k} \quad (2.75)$$

$$R_{\text{p}} = \sum_i |y_{\text{o},i} - y_{\text{c},i}| / \sum_i |y_{\text{o},i}| \quad (2.76)$$

$$R_{\text{wp}} = \left(\sum_i \left[\frac{(y_{\text{o},i} - y_{\text{c},i})^2}{y_{\text{o},i}} \right] / \left[\sum_i (y_{\text{o},i})^2 \right] \right)^{1/2} \quad (2.77)$$

$$R_{\text{exp}} = \left[(N - n) / \sum_i y_{\text{o},i} \right]^{1/2} \quad (2.78)$$

$$\text{GOF} = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2.79)$$

Der R_{Bragg} -Wert (Gleichung 2.75) ist ein Strukturwert, der einerseits die Intensität I der Reflexe berücksichtigt und nicht von der Fehlerquadratsumme ausgeht und andererseits einen Vergleich der Güte von Pulver- mit Einkristalldaten ermöglicht. Die Indizes „o“ und „c“ stehen hier und im folgenden für „observed“ und für „calculated“. R_{p} und R_{wp} (Gl. 2.76 u. 2.77) stehen für den einfachen und den gewichteten Profil- R -Wert, mit y_i als Messwert an der Stelle i . Allen drei bisher vorgestellten Residuen ist gemein, dass diese minimal sein sollen. Allerdings stellt R_{exp} eine untere Grenze für R_{wp} dar (Gleichung 2.78). Hier steht N für die Anzahl der

Intensitätswerte und n für die Anzahl der Parameter der Modellfunktion. Mit R_{exp} lässt sich die Qualität einer Messung beurteilen, da dieser Wert vom Untergrund, dessen Korrektur und weiteren Messfehlern abhängt. In diesem Zusammenhang ist auch der GOF (*engl.* „goodness of fit“) interessant (Gleichung 2.79). Dieser sollte typischerweise $1 < \text{GOF} < 1,3$ betragen.

Aufgenommen wurden die Röntgendiffraktogramme in der Physikalischen Chemie (Prof. Caro) an einem D8 Advance (Bruker AXS). Dabei handelt es sich um einen Aufbau mit Bragg-Brentano Geometrie (θ/θ) und nutzt die Cu $K\alpha_{1,2}$ -Linie. Dem Detektor ist ein sekundärer Nickelfilter vorgelagert. Bei dem Detektor handelt es sich um einen LynxEye-Detektor. Die Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur durchgeführt. Standardmäßig sind die Diffraktogramme im Bereich $2\theta = 10 - 100^\circ$, mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$, mit Zeit pro Schritt $0,27$ s und insgesamt 8557 Punkten aufgenommen worden.

2.5. Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (OES) nutzt die Emission von Spektrallinien angeregter Atome und Moleküle um chemische Informationen über die Zusammensetzung einer Probe zu gewinnen. Die Lichtemission wird über einen optischen Aufbau, z. B. eine Prismenanordnung oder einen Gitter-Monochromator zu einem Detektor geleitet. Dies kann entweder eine Photodiode sein, deren Spektralbereich durchgestimmt wird. Alternativ wird eine CCD-Kamera eingesetzt, um den Spektralbereich mit einer Einzelmessung zu erfassen [198, 199]. Bei der optischen Emissionsspektroskopie des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) werden die zuvor nasschemisch aufgeschlossenen Komponenten einer Probe in einer Mikrowelle in ein Plasma überführt. Dabei emittieren die angeregten Atome der unterschiedlichen Elemente Licht. Diese unterschiedlichen Spektrallinien und deren Wellenlängen können den Elementen zugeordnet werden. Bei der Verwendung von Standards ist dies eine quantitative Methode, um die Anteile der jeweiligen Spezies zu bestimmen. Weitere Literatur ist für die physikalischen Grundlagen in [198, 199] und für die Apparatur in [200] zu finden.

2.6. Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie werden Oberflächen mittels eines Elektronenstrahls abgetastet und punktweise ein Mikroskopiebild aufgebaut [198]. Der Elektronenstrahl wird mittels eines Linsensystems aus elektromagnetischen Linsen fokussiert und durch sich zeitlich ändernde Ablenkspannungen über die Oberfläche gerastert. Für die Abbildung werden hauptsächlich Sekundärelektronen, welche durch Streuung des Elektronenstrahls an der Probenoberfläche entstehen, genutzt [201]. Diese werden auf einem Detektor wie einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV),

einer Channelplate oder ähnlichen Detektor nachgewiesen und zur Bildgebung genutzt. Auch können zurückgestreute Elektronen für die Abbildung genutzt werden, wobei diese Tiefeninformationen liefern. Je nach Anforderungen können unterschiedliche Informationen über die Probenoberfläche gewonnen werden, wobei die Morphologie der wichtigste Aspekt ist. Ein gutes Nachschlagewerk ist [201].

2.7. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine optische Spektroskopiemethode, die auf der Anregung von Atomen und Molekülen in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern mittels sichtbarem bis ultraviolettem Licht ($700 \lesssim \lambda \lesssim 200 \text{ nm}$) beruht [6]. Entscheidende Unterschiede zur Infrarotspektroskopie sind die Art der Anregung und die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit der Probe. Bei der Infrarotspektroskopie werden Quellen mit einem Emissionsspektrum im nahen ($\lambda < 4 \mu\text{m}$), mittleren ($10 < \lambda < 100 \mu\text{m}$) oder fernen Infrarot ($\lambda > 200 \mu\text{m}$) eingesetzt. Die Raman-Spektroskopie profitierte von der Entwicklung des Lasers, denn die Raman-Spektroskopie nutzt für die Anregung nur eine einzelne Wellenlänge aus dem oben genannten Bereich. Weiter können mit der Infrarotspektroskopie die Schwingungsmoden nur derjenigen Moleküle gemessen werden, welche ein permanentes Dipolmoment aufweisen (z. B. H_2O). Dahingegen werden bei der Raman-Spektroskopie sich ändernde Dipolmomente bzw. eine sich mit den Kernkoordinaten ändernde Suszeptibilität detektiert. Somit kann z. B. das lineare CO_2 -Molekül untersucht werden. Im Festkörper hat die Polarisation des Primär- und Streulichtes einen Einfluss auf die Intensität der einzelnen Raman-Linien. Eine vollständige Unterdrückung einzelner Linien durch die entsprechende Wahl der Polarisation ist nur bei Einkristallen beobachtbar [6].

$$\mathbf{P} \propto (\cos[\omega_0 + \omega(\mathbf{q})]t + \cos[\omega_0 - \omega(\mathbf{q})]t) \quad (2.80)$$

Der inelastische Streuprozess (Raman-Streuung) tritt auf, da sich die Suszeptibilität der Probe zeitlich ändert. Dies kann aufgrund von Molekülschwingungen oder Gitterschwingungen (Phononen) geschehen. Aus der Gleichung 2.80 [6] ist erkennbar, dass neben der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) bei der Frequenz ω_0 die inelastische Streuung bei den Frequenzen $\omega_0 \pm \omega(\mathbf{q})$ zu beobachten sein wird. Linien mit $\omega_0 - \omega(\mathbf{q})$ heißen Stokes-, mit $\omega_0 + \omega(\mathbf{q})$ Anti-Stokes-Linien. Die Anti-Stokes-Linien setzen eine bereits vorhandene Anregung im Kristallgitter voraus, sodass diese Linien bei Raumtemperatur und abnehmenden Temperaturen immer schwieriger zu beobachten sind. Weitere Nachschlagemöglichkeiten sind [6, 198, 202].

3. Probenpräparation und -charakterisierung

3.1. $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

$\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ wurde im Arbeitskreis von Prof. Lerch von Dr. Suliman Nakhal an der TU Berlin hergestellt. Die Synthese umfasst zwei Schritte. Zunächst wird die Verbindung Nb_3S_4 über chemischen Gasphasentransport erzeugt [203–205]. Diese Transportreaktion nutzt Iod als Transportmittel neben den entsprechend eingewogenen Edukten Niob und Schwefel. Das Produkt Nb_3S_4 wächst in Form von Nadeln. Anschließend werden diese Nadeln gemörsert und chemisch interkaliert. Die Interkalation mit Lithium erfolgt mit 1 M Butyllithium in Hexan. Zwei Proben sind hergestellt worden.

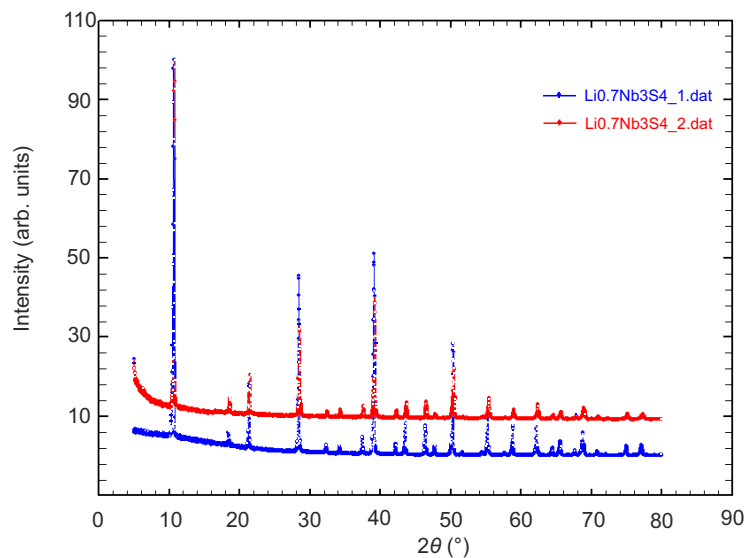


Abbildung 3.1.: XRD-Daten von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$. Aufgenommen an einem X'PERT Pro PANalytical Pulver-Röntgendiffraktometer, TU Berlin, Institut für Chemie, Dr. Suliman Nakhal. Cu K_α -Linie $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, Messbereich $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$

3. Probenpräparation und -charakterisierung

Deren Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Beide Proben zeigen keine Verunreinigung mit Fremdphasen. Während der Synthese ist neben dem nadelförmigen Nb_3S_4 auch die Phase 2H-NbS_2 . Diese Fremdphase ist durch Aussortieren der Nadeln vermieden worden.

3.2. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Die Schichtstruktur $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ist in Hannover durch eine Festkörperreaktion synthetisiert worden, während das $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ an der TU Berlin durch Dr. Suliman Nakhel über Ionenaustausch aus $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ hergestellt wurde. Die Synthese von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ folgte der Beschreibung in [88]. Der Ionenaustausch erfolgte ebenfalls in einer Mischung aus LiNO_3 und LiCl zu den in [88] beschriebenen Bedingungen. Das in der Physikalischen Chemie am Bruker AXS D8 Advance (Arbeitskreis Prof. Caro) aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt keine Nebenphasen oder Verunreinigungen (siehe Abbildung 3.2). Im Vergleich mit [206, 207] werden die richtigen Intensitätsverhältnisse und alle Signale beobachtet.

Eine Untersuchung mit Rasterelektronenmikroskopie zeigt die Morphologie der erhaltenen Partikel auf. Bei einer in Schichten geordneten Gitterstruktur sind Partikel in Form von rechteckigen Plättchen zu erwarten. Diese Erwartung wird auf den

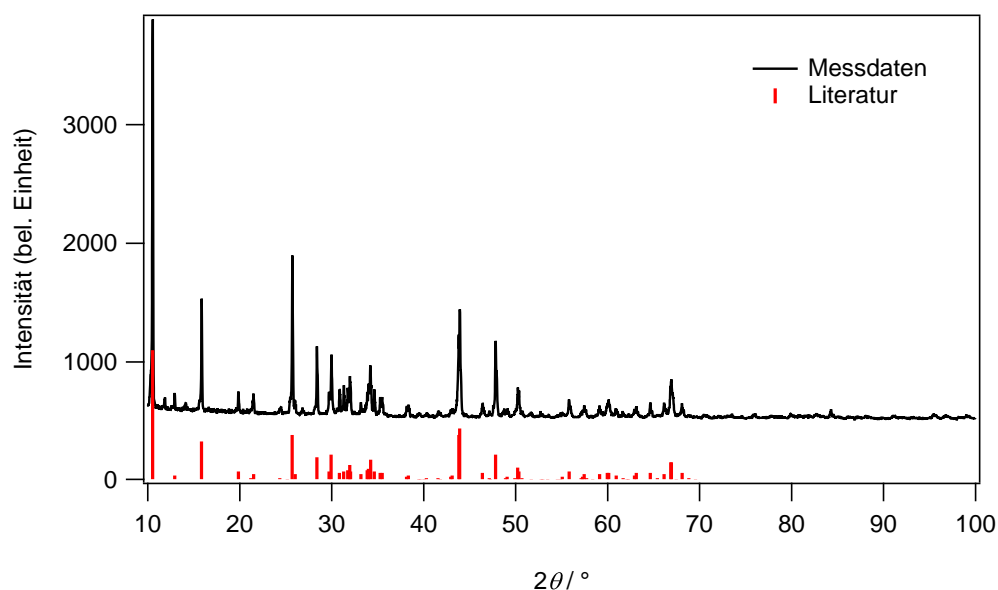
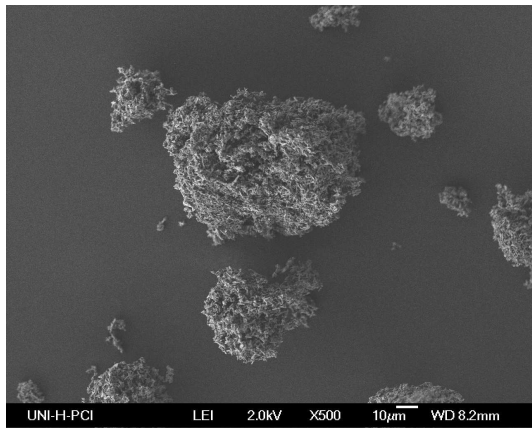
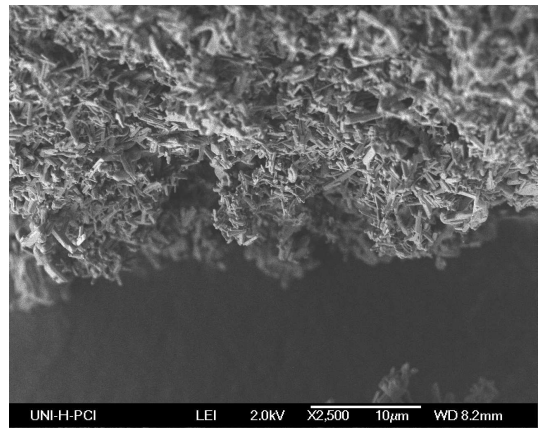


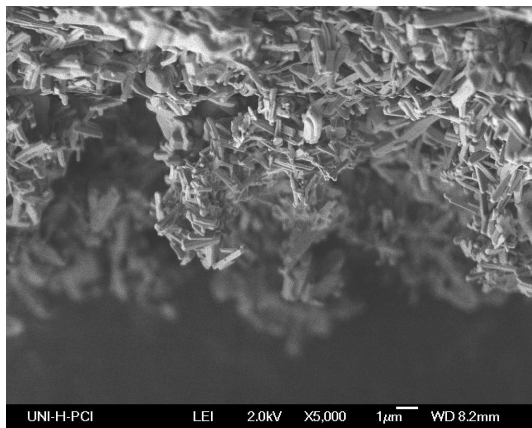
Abbildung 3.2.: XRD-Daten von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Aufgenommen am Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer (Institut für Physikalische Chemie). Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, Messbereich $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$. Neben den Messdaten sind als rote Balken die Reflexpositionen aus [207] aufgetragen.



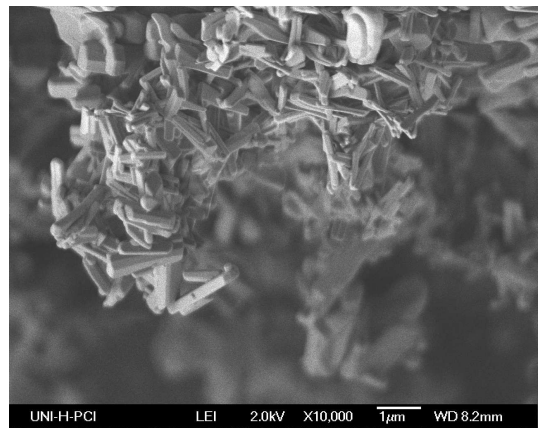
(a) Übersicht, 500-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(b) 2500-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(c) 5000-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(d) 10000-fache Vergrößerung, LEI-Modus

Abbildung 3.3.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit verschiedenen Vergrößerungen und im Sekundärelektronenkontrast (LEI-Modus). Der LEI-Modus gibt topologische Informationen zu Lasten der Auflösung wieder. Aufgenommen an einem JEOL JSM-6700F im Institut für Physikalische Chemie, Hannover, durch Dr. Björn Karl Licht.

ersten Blick nicht erfüllt, wenn man die Aufnahmen bei verschiedener Vergrößerung in Abbildung 3.3 sieht. Die Partikelform lässt sich zunächst mit Nadeln vergleichen. Dennoch sind auch einzelne, größere Partikel zu erkennen, die eine rechteckige Form aufweisen. Diese Beobachtungen lassen sich auch in [208] wiederfinden. Die Partikelgröße ist homogen und lässt sich auf etwa $1 \mu\text{m}$ abschätzen. Es ist eine starke Agglomeration der einzelnen Partikel auf dem Übersichtsbild zu erkennen.

Analog zum $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ist für das $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ auch ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen worden. Die Messung erfolgte am selben Röntgendiffraktometer mit den

3. Probenpräparation und -charakterisierung

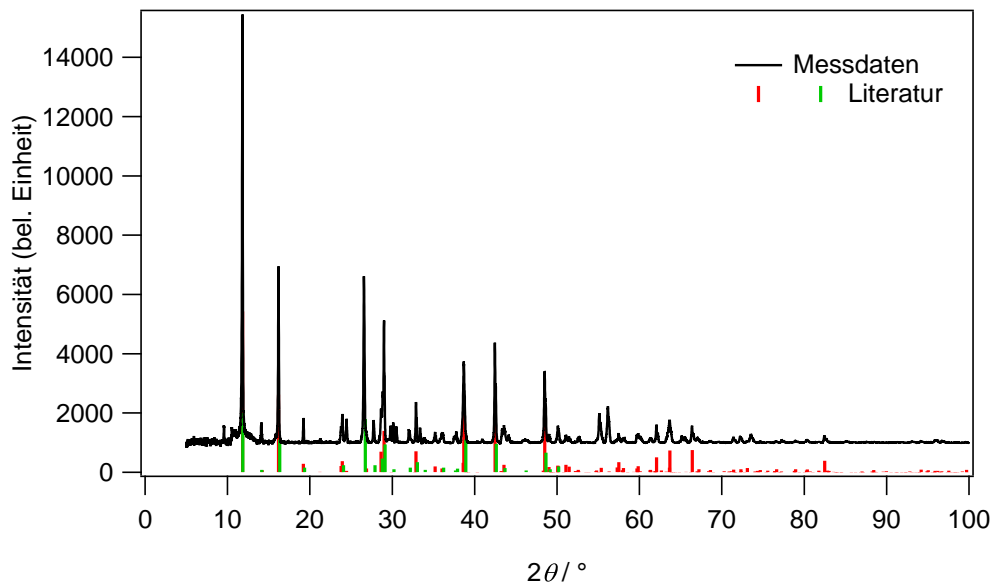
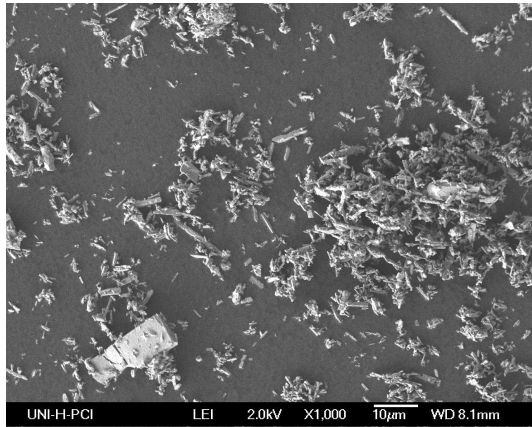


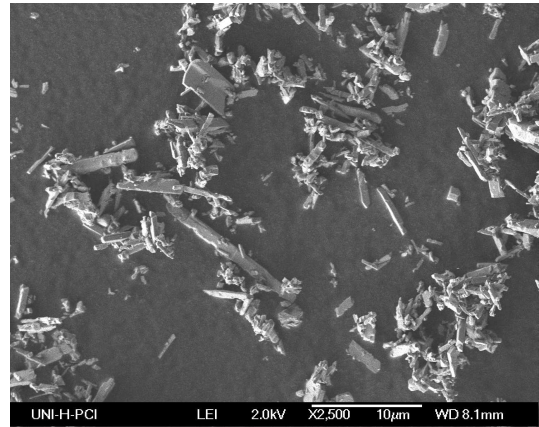
Abbildung 3.4.: XRD-Daten von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Aufgenommen am Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer (Institut für Physikalische Chemie). Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, Messbereich $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$. Die Messung ist um einen Untergrund korrigiert, welcher stark zu kleinen Winkeln anstieg. Literaturangabe aus [88, 209].

gleichen Parametern. Lediglich durch eine Änderung im experimentellen Aufbau wurde die Probe nun während der Messung rotiert. Dies führte zu einem Anstieg des Untergrundes bei kleinen Winkeln. Durch eine Anpassung der Messdaten mit einem Tschebycheff-Polynom wurde der Untergrund berücksichtigt. Weiter ist der Messbereich hin zu kleinen Winkeln erweitert worden ($2\theta = 5^\circ - 100^\circ$). In Abbildung 3.4 ist das gemessene Diffraktogramm im Vergleich mit den in [88, 209] bestimmten Positionen der Reflexe zu sehen. Der Ionenaustausch war erfolgreich und weiterhin liegt auch hier nur ein einphasiges System vor, frei von Verunreinigungen.

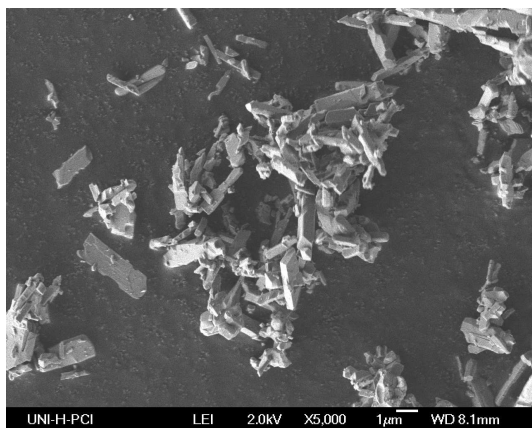
Beim $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ist auf den REM-Bildern eine ähnliche Partikelform zu erkennen (Abbildung 3.5). Jedoch erinnert die Form deutlicher an Nadeln als beim $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Die Partikelgröße nimmt etwas zu und kann auf $1\text{-}5 \mu\text{m}$ geschätzt werden. Was durch die Übersicht auffällt, ist der geringere Grad der Agglomeration der einzelnen Partikel. Bei beiden Materialien sind Spaltflächen an den einzelnen Partikeln zu erkennen, was auf eine gute Kristallinität hinweist und auch im Röntgendiffraktogramm wiederzufinden ist. Somit liegen in beiden Fällen mikrokristalline Materialien vor, welche keine Fremdphasen oder Verunreinigungen enthalten.



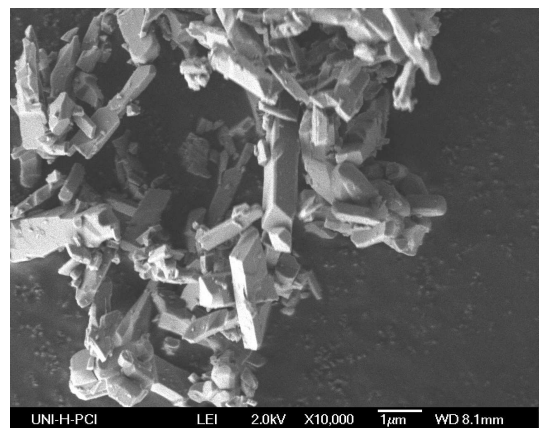
(a) Übersicht, 1000-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(b) 2500-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(c) 5000-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(d) 10000-fache Vergrößerung, LEI-Modus

Abbildung 3.5.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit verschiedenen Vergrößerungen und im Sekundärelektronenkontrast. Der LEI-Modus gibt topologische Informationen zu Lasten der Auflösung wieder. Aufgenommen an einem JEOL JSM-6700F im Institut für Physikalische Chemie, Hannover, durch Dr. Björn Karl Licht.

3.3. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Proben ist selbst hergestellt worden. Die Syntheseroute basiert auf den Publikationen [210, 211]. Hinzugekommen ist eine $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Probe aus dem Arbeitskreis von Prof. Lerch, TU Berlin. Diese ist dort von Dr. Suliman Nakhal synthetisiert worden. Ein Röntgendiffraktogramm dieser Probe findet sich zum Vergleich im Anhang A.1.1. In diesem Kapitel wird die Synthese der mit unterschiedlichen Kationenverhältnissen präparierten Proben beschrieben, sowie die Charakterisierung dieser Proben. Für die Charakterisierung genutzt wurden die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) zur Struktur- und Phasenbestimmung, dann zur Bestimmung des Lithiumgehaltes die optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) und Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) für die Bestimmung der Morphologie. Weitere Untersuchungen mittels *in situ* XRPD auf Phasenänderungen in unterschiedlichen Gasatmosphären und eine Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie in Abhängigkeit des Kationenverhältnisses sind in Kapitel 7.1 zu finden. Dies ist bereits in [212] publiziert worden.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bildet das Ausgangsprodukt für die Synthese von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Na-Plätze im Gitter sind in Tunneln lokalisiert, weshalb eine Einschränkung der Bewegungsrichtung aus geometrischen Gründen zu erwarten ist (siehe auch Abbildung 7.1). Für die Präparation wird eine Festkörpersynthese genutzt. Dabei werden die Edukte Na_2CO_3 (99,99 % Reinheit, Alfa Aesar) und TiO_2 (99,99 % Reinheit, Sigma Aldrich) im stöchiometrischen Verhältnis zusammen im Mörser vermengt und in zwei Schritten getempert. Im ersten Schritt wird das lose Pulver in einem Al_2O_3 -Tiegel bei 1073 K für 24 h kalziniert. Danach wird das Zwischenprodukt wieder im Mörser homogenisiert und anschließend zu Tabletten gepresst (50 kN, entspricht $p = 62,2$ MPa). Diese Tabletten werden auf einem Opferbett auf einer Al_2O_3 -/Alsint-Scheibe bei 1273 K für 24 h getempert.

Zur Synthese von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit verschiedenen Li/Na-Verhältnissen sind sowohl variable Mengen LiNO_3 als auch unterschiedliche Zeitdauern für den Ionenaustausch gewählt worden. Generell gilt für die Temperatur, dass bei 325 °C das bestmögliche Ergebnis erzielt wird [211]. LiNO_3 wurde unter Argonatmosphäre in einer Handschuhbox abgewogen. Im Anschluss an die Reaktion wird das Pulver nochmals gemörsert und mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Der Waschprozess wurde wiederholt bis der pH-Wert von basisch ($\text{pH} = 9-10$) auf $\text{pH} = 7$ eingestellt war. Auf die in Literatur erwähnte Praxis ebenfalls auch noch mit Ethanol zu waschen wurde verzichtet, um eine erneute Verunreinigung des Pulvers mit Na aus dem Ethanol zu vermeiden. Für $x = 0,33$ ist LiNO_3 1 : 1 mit $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ im stöchiometrischen Verhältnis gemischt worden, wobei zusätzlich ein Überschuss von 100 % dazugegeben wurde. Der Überschuss wird benötigt, um Verluste durch Reaktionen mit dem Al_2O_3 -Tiegel auszugleichen. Die Zeitdauer für diese Austauschreaktion betrug 24 h. Bei $x = 1$ sind beide Ausgangsstoffe wieder im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen worden. Allerdings ist diesmal der Überschuss für das LiNO_3 auf 800 % erhöht worden. Die Zeit für die Reaktion ist mit 24 h gleich geblieben. Generell gibt es

bei dieser Austauschreaktion mehrere Einflussfaktoren. Die Wahl des Überschusses (bzw. Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses) und die Zeitdauer beeinflussen direkt die Menge an ausgetauschten Kationen. Wichtig ist allerdings auch die Wahl des Tiegelmaterials. Zunächst benutzte Al_2O_3 -Tiegel erwiesen sich als zu offenporig, weshalb die LiNO_3 -Schmelze sich ebenfalls innerhalb des Tiegelmaterials verteilte. Alsint-Tiegel der Firma Buntenkötter zeigten dieses Verhalten nicht und führten zu besseren und reproduzierbaren Ergebnissen. Als weiterer Punkt beeinflusst auch der Dampfdruck während der Reaktion das Produkt. Ein Abdecken des Tiegels im Sinne des Schutzes vor Fremdpartikeln und die einhergehende Erhöhung des Dampfdrucks verschob das Reaktionsgleichgewicht wieder auf Eduktseite.

Um Natrium komplett gegen Lithium auszutauschen, wurde die in der Literatur genutzte Syntheseroute befolgt [211]. Wie bereits beschrieben, liegt die optimale Temperatur bei 325 °C. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und LiNO_3 werden im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 und einem LiNO_3 -Überschuss von 100 % miteinander vermennt. Die Dauer für einen vollen Austausch beträgt 96 h.

Charakterisierung $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Röntgenpulverdiffraktogramme (XRPD) für alle hergestellten $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Verbindungen ($x = 0; 0,33; 1; 2$) sind in Abbildung 3.6 zu sehen. Aufgenommen wurden die Röntgendiffraktogramme in der Physikalischen Chemie (Prof. Caro) an einem D8 Advance (Bruker AXS). Es fällt bei der Variation des Li/Na-Verhältnisses auf,

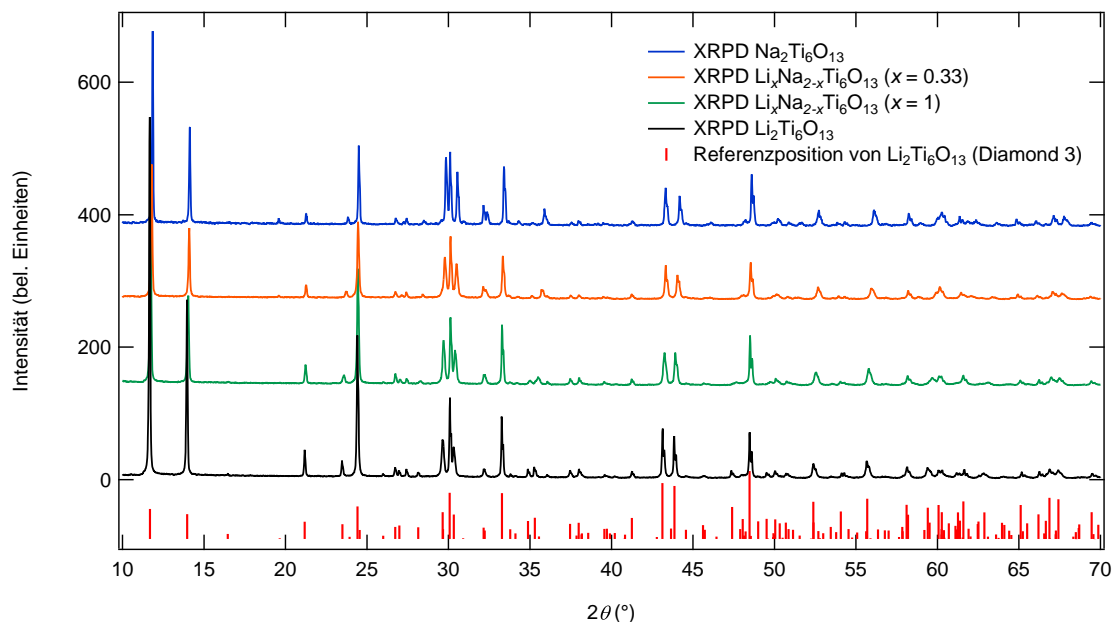


Abbildung 3.6.: XRPD-Daten von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$). Aufgenommen an einem Bruker D8Advance Röntgendiffraktometer, Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154$ nm, Messbereich $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$.

3. Probenpräparation und -charakterisierung

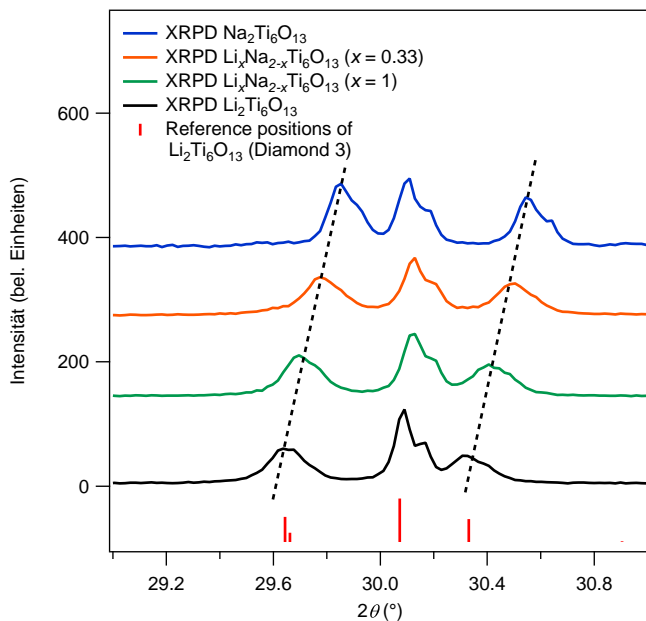


Abbildung 3.7.: Detailbereich $2\theta = 29^\circ$ - 31° aus der Abbildung 3.6 zur Veranschaulichung des Multipletts, welches sich mit zunehmenden Li-Gehalt verändert.

dass sich innerhalb des Multipletts bei $2\theta \approx 30^\circ$ die relativen Intensitäten und die Beugungswinkel ändern (siehe Abb. 3.7). Diese Änderung könnte in Zusammenhang mit der Änderung der Koordination des Kations stehen, welche in der Literatur bereits diskutiert wurde [210, 211]. Auch beobachtet man in der Raman-Spektroskopie, dass der Grad des Kationenaustausches Einfluss auf die Position und Intensität bestimmter Moden hat (siehe 7.1.2). Ob dies für eine quantitative Analyse hinzugezogen werden kann, mag hier nicht beantwortet werden können. Allerdings gibt die XRPD einen qualitativen Hinweis auf den Grad des Ionenaustausches. Ergänzt wurde diese Charakterisierung durch temperaturabhängige Messungen. Diese *in situ* XRPD-Messungen sind an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in zwei unterschiedlichen Gasatmosphären vorgenommen worden (siehe Kapitel 7.1.1). Eine diesem Zusammenhang durchgeführte Rietveld-Analyse zeigt auf, dass das Ausgangsmaterial $\text{NaTi}_6\text{O}_{13}$ phasenrein ist. Es weist nur maximal 1 Gew.-% einer TiO_2 (Rutil) Phase auf. Dies ist ein Rest des Eduktes. Das dazugehörige Signal im Diffraktogramm liegt bei etwa $2\theta = 28^\circ$.

Zur quantitativen Bestimmung der Lithium- und Natriumgehalte in den Proben ist die Bestimmung über optische Emissionsspektroskopie durchgeführt worden (*engl.* inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES). Genutzt wurde dazu die Kapazität im Rahmen der DFG Forschergruppe FOR 1277, welche am Standort Hannover im Arbeitskreis von Prof. Binnewies ein Varian ICP-OES 715 Spektrometer¹ unterhält. Die Aufschlüsselung der Ergebnisse ist in Tabelle 3.1 zu finden. Sauerstoffgehalte können mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Hierzu wird auf die EDXS-Analyse verwiesen, welche im Zusammenhang mit einer Rasterelektronen-Mikroskopie durchgeführt wurde. Diese Untersuchung liefert

¹Das System besteht aus der Mikrowelle MLS START 1500 mit Monoblockrotor MR-8 HT und der Varian ICP-OES 715 mit einer Zerstäuberkammer von Sturman-Masters.

Tabelle 3.1.: ICP-OES Ergebnisse der Lithiumgehaltbestimmung in $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Probe	Element	Absolutwert (in ppm)	Gew.-%
$\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Na	53823,00	5,39
	Li	5952,53	0,60
	Ti	521096	52,11
$\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Na	25460,5	2,55
	Li	18576,5	1,86
	Ti	561522,5	56,15
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Na	2753,98	0,28
	Li	24722,35	2,47
	Ti	545483,75	54,55

Tabelle 3.2.: ICP-OES Nachweisgrenzen nach DIN 32645. Bestimmt von M. Krey, Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover

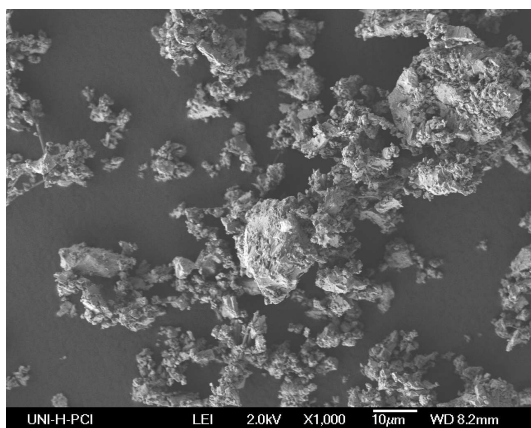
Element	Nachweisgrenze (in ppm)
Na	0,032
Li	0,152
Ti	0,682

keine quantitative Analyse des Sauerstoffgehalts, allerdings zeigt sie qualitativ die Verteilung des Sauerstoffs und stellt eine gute Ergänzung zur ICP-OES dar.

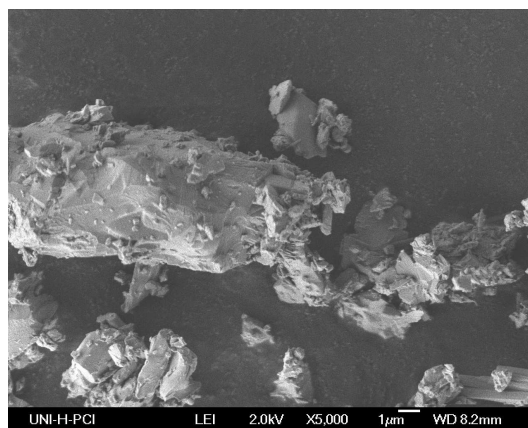
Die Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente Li, Na und Ti werden nach DIN 32645 bestimmt. Diese sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Bei der Probe mit vollem Li-Gehalt (2,47 Gew.-% entsprechen der korrekten Stöchiometrie) sind Spuren von Natrium nachgewiesen worden. Dies kann jedoch auch aus dem Aufschlussverfahren und den dafür verwendeten Chemikalien (HNO_3 , HF) stammen. Neben der chemischen Zusammensetzung zeigt dies vor allem, dass ein vollständiger Austausch von Natrium mit Lithium erfolgt ist. Auch die Zusammensetzungen der Zwischenstufen des Ionenaustausches sind hierdurch bestimmt.

An $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurden Untersuchungen mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) von Prof. Feldhoff und Dr. Licht in der Physikalischen Chemie, Leibniz Universität Hannover, durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein JEOL JSM-6700F Rasterelektronenmikroskop. Dabei wurde nicht nur die Morphologie des Pulvers untersucht, sondern auch im Fall des $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) die chemische Zusammensetzung orts aufgelöst untersucht. Für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind die Mikroskopieaufnahmen in Abbildung 3.8 zu sehen. Zum einen ist wie beim $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ eine leichte Agglomeration zu erkennen, aber auf der anderen Seite auch eine inhomogenere Größenverteilung. Einige größere Parti-

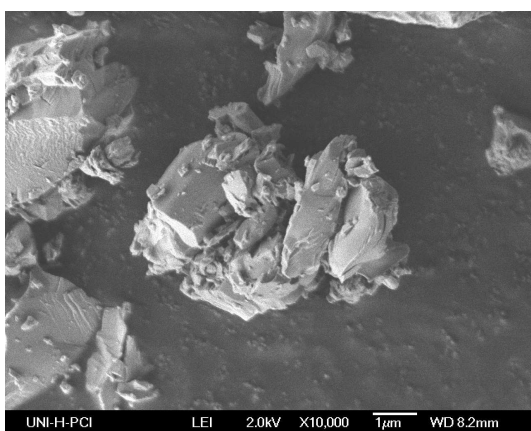
3. Probenpräparation und -charakterisierung



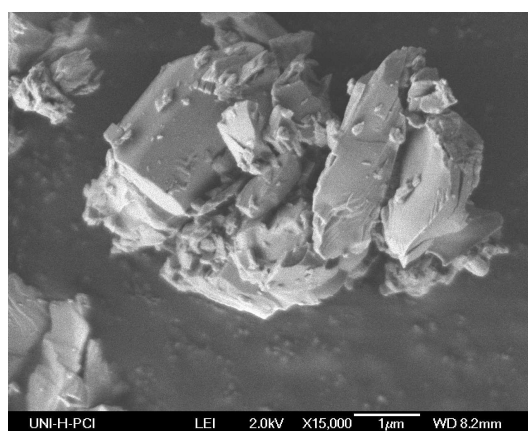
(a) Übersicht, 1000-fache Vergrößerung



(b) 5000-fache Vergrößerung



(c) 10000-fache Vergrößerung

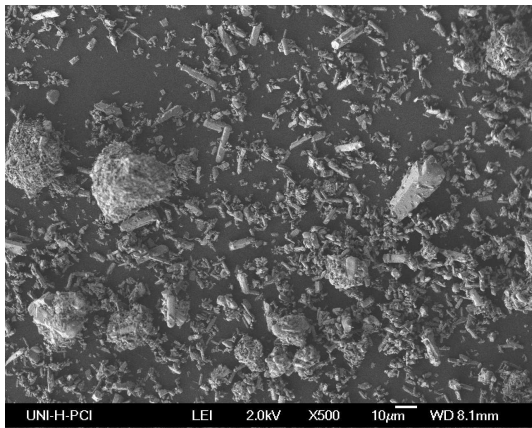


(d) 15000-fache Vergrößerung

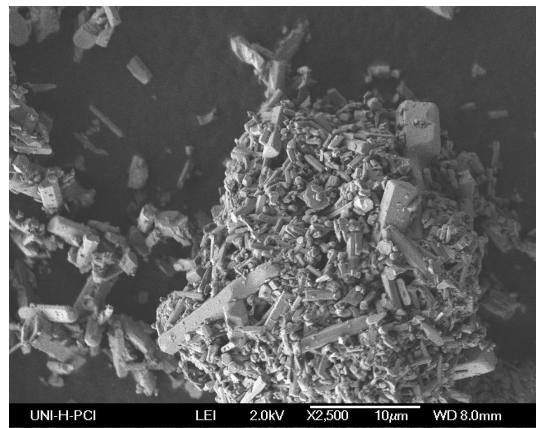
Abbildung 3.8.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit verschiedenen Vergrößerungen und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast. Der LEI-Modus gibt topologische Informationen besser wieder.

kel in der Größenordnung $10 \mu\text{m}$ sind zu erkennen. Dennoch liegen die Größen der meisten Partikel ca. bei $1 \mu\text{m}$. Die Form dieser Partikel entspricht der von Nadeln, allerdings stark zerkleinert und zerbrochen. Das nadelförmige Wachstum wird erwartet [213],[210],[211] und hängt mit der monoklinen Kristallgitterstruktur ($C2/m$) zusammen. Die Zerstörung der Nadeln wird durch die Nachbehandlung nach der Festkörpersynthese durch Mörsern und Kugelmahlen (5 min in SPEX Schüttelmühle) hervorgerufen. Das Kugelmahlen hat keine Auswirkung auf die Phasenreinheit, erst bei längeren Mahldauern entstehen Fremdphasen (siehe Anhang A.1.1). Es liegt also ein mikrokristallines Material vor und die erhöhte Anzahl Spaltflächen sollte den Ionenaustausch begünstigen.

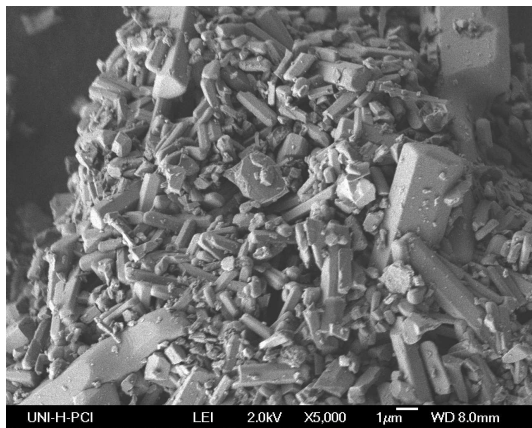
Eine Auswahl verschiedener Vergrößerungsstufen für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist in Abbildung



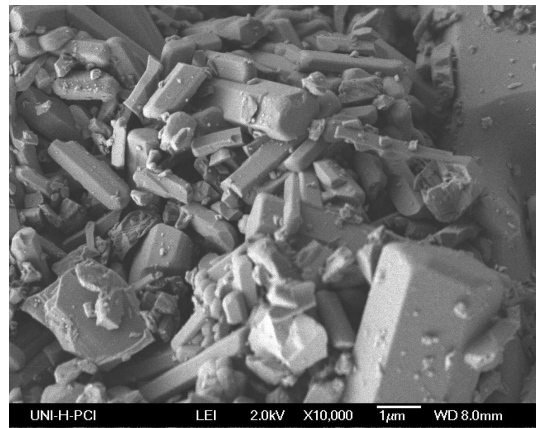
(a) Übersicht, 500-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(b) 2500-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(c) 5000-fache Vergrößerung, LEI-Modus



(d) 10000-fache Vergrößerung, LEI-Modus

Abbildung 3.9.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit verschiedenen Vergrößerungen und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast.

3.9 zu sehen. Es sind Nadeln zu erkennen, wobei hier die Probe aus Berlin zu sehen ist. Nach Kugelmahlen von in Hannover hergestellten Proben sind Bruchstücke der Nadeln nur noch bei starker Vergrößerung zu erkennen (siehe Anhang A.1.2). Bei beiden Synthesen liegen nach dem Ionenaustausch Partikel im μm -Bereich vor. Es sind keine Veränderungen an der Morphologie oder den Spaltflächen zu erkennen. Das bedeutet, dass es keine Änderungen infolge des Ionenaustausches gibt, wie z. B. eine Aufweitung der Spaltfläche sein oder aber ein Angriff der Oberfläche durch das Entstehen von NaOH beim Waschen.

Weiter zeigt eine EDX-Analyse (Abb. 3.10) der Probe Ti- und O-Signale, daneben auch noch schwache Signale durch C, Si und Na. Lithium kann mit dieser Methode

3. Probenpräparation und -charakterisierung

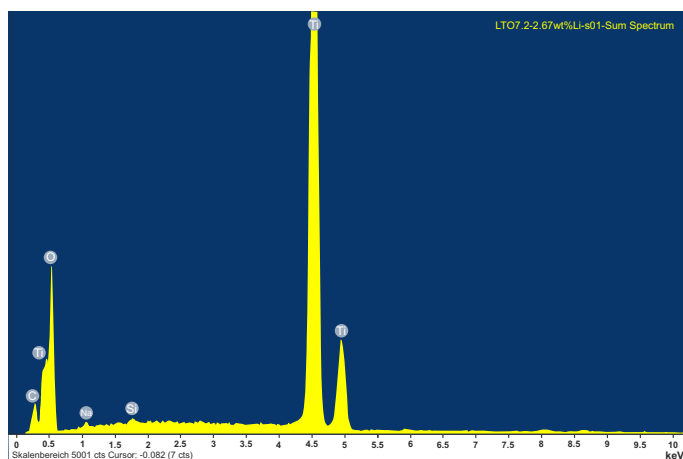


Abbildung 3.10.: EDX-Analyse von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Probe ist frei von Verunreinigungen und zeigt kein verbleibendes Natrium nach vollständigem Ionenaustausch. Das Na-Signal kann genauso wie das C- und Si-Signal von Verunreinigungen durch die Präparation für das REM herrühren.

nicht analysiert werden.² Da das Pulver für das REM entsprechend präpariert werden muss, können auch Verunreinigungen vom Halter (kohlenstoffhaltiger Haftkleber) und von der Präparation herrühren. Daher ist das sehr schwache Na-Signal nur mit geringer Wahrscheinlichkeit einem verbleibenden Rest in dem Material zuzuordnen. Andere Verunreinigungen aus dem Syntheseprozess, wie z. B. Aluminium vom Tiegel, können ausgeschlossen werden. Eine gezielte Auswertung durch Integration der Flächen unter den einzelnen Signalen wurde nicht durchgeführt, da quantitative Analyseergebnisse durch die ICP-OES bereits vorlagen. Ergänzend zur ICP-OES zeigt die EDX-Analyse, dass die Elemente homogen über die Kristallite verteilt sind (siehe Anhang A.1.2). Eine Konzentration des Lithiums auf die Oberflächen der einzelnen Körner kann hierdurch zwar nicht ausgeschlossen aber zumindest infrage gestellt werden, da anzunehmen ist, dass sich auch das Lithium während des Ionenaustausches gleichmäßig verteilt hat.

²Der zugrunde liegende Effekt beruht auf dem Entfernen eines kernnahen Elektrons durch hochenergetische Röntgenstrahlung oder Elektronen. Das entfernte Elektron wird durch ein Elektron eines höher liegenden Energieniveaus ersetzt. Die dabei auftretende Energieabgabe in Form eines Photons lässt einen Rückschluss auf das Element zu, da die Energie des Photons elementspezifisch ist. Für Li K_α beträgt die Energie der (Röntgen-) Photonen etwa 54 eV [214]. Diese sehr niedrige Energie ist mit dem verfügbaren Detektor nicht zugänglich.

4. ^7Li -Field-Cycling-NMR an Li-Metall

4.1. Einleitung und Zielsetzung

Alkalimetalle und insbesondere Lithium sind in den 1950er Jahren und den folgenden Jahrzehnten bezüglich ihrer Eigenschaften mit Hilfe der Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie gemessen worden. Das besondere Interesse an Li-Metall ist durch die Messung der ^7Li NMR Spin-Gitter-Relaxation (SGR) durch Holcomb und Norberg hervorgerufen worden [78]. Diese zeigten, dass die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 nicht nur von der Wechselwirkung der Kerne mit den Leitungsband-Elektronen abhängig ist, sondern auch von der Selbstdiffusion der Li-Kerne. Das Modellsystem Lithiummetall war Ausgangspunkt sowohl für den Test der Korringa-Theorie, als auch für die Entwicklung und Prüfung von Theorien zum Einfluss der Selbstdiffusion von Li^+ in Lithiummetall auf die SGR [79, 81]. Für den Einfluss einer fluktuierenden Dipol-Wechselwirkung auf die SGR durch eine isotrope Bewegung in einer flüssigen Phase wurde die theoretische Beschreibung von Bloembergen, Purcell und Pound veröffentlicht [82]. Diese Theorie ließ sich auch auf Festkörper übertragen. Weiterreichende Theorien wurden entwickelt, um Details wie Einfluss der Gittersymmetrie, Korrelation von Sprünge und Effekte der Dimensionalität zu berücksichtigen [74, 83, 84, 97, 215]. Es wurde die Li^+ Selbstdiffusion mit ^7Li NMR SGR temperaturabhängig im Laborkoordinatensystem und im rotierenden Koordinatensystem (SGR ρ) für wenige Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$ bzw. $\omega_1/2\pi$ gemessen [78, 80, 216–218].

Aus den diffusionsinduzierten SGR-Ratenmaxima können aus deren Positionen auf der Temperaturskala Sprungraten und Aktivierungsenergien aus den Tief- und Hochtemperaturflanken bestimmt werden. Rückschlüsse auf Sprungkorrelation und Dimensionalität können jedoch nur aus der Spektraldichtefunktion $J^q(\omega)$ gezogen werden. Die Variation der Frequenz bei fester Temperatur ermöglicht es diese Informationen aus der Kenntnis von $J^q(\omega)$ zu ermitteln. Dies wurde bereits in [76] erkannt. Ein trivialer Ansatz ist die Benutzung unterschiedlicher Kryomagneten bei so vielen Larmorfrequenzen wie möglich [43, 80]. Ein weiterer Ansatz ist die Benutzung feldvariabler Kryomagneten [75]. Um den Frequenzbereich zu erweitern, wurde die ^8Li β -NMR SGR nach Einfang polarisierter Neutronen als Messmethode genutzt [77, 112, 219]. Nur die β -NMR bot einen großen, kontinuierlichen Frequenzbereich (siehe Kap. 2.1.2). Die β -NMR wird aufgrund des experimentellen Aufwands nicht mehr betrieben [142]. All diese Ansätze decken einen Frequenzbereich bis $3 \cdot 10^4$ Hz für SGR ρ und hinab zu $5 \cdot 10^5$ Hz für SGR ab. Bei der *Field Cycling*-NMR (FC)

4. ^7Li -Field-Cycling-NMR an Li-Metall

wird dagegen bei einer konstanten Temperatur die Larmorfrequenz variiert, so dass ein großer Frequenzbereich (kHz bis MHz) verfügbar ist [111, 142]. Grundsätzlich profitiert die FC davon, dass die Relaxation der beobachteten Kernspins nicht in demselben Magnetfeld stattfinden muss, in welchem die Kernspins im Gleichgewicht ausgerichtet sind. Das bedeutet, dass Kernspins in einem hohen Magnetfeld polarisiert werden können und die Relaxation bzw. Evolution der Kernspins in einem sehr niedrigeren Feld stattfindet. Das aufzuzeichnende Signal, der *free induction decay*, wird anschließend wieder in einem hohen Magnetfeld beobachtet. Dieses entspricht einem Zyklus und einer Larmorfrequenz. Gerade für niedrige Larmorfrequenzen bedeutet dies ein weites Beobachtungsfenster und weist im Gegensatz zur konventionellen SGR keine Lücke auf.

Eine Studie an Lithiummetall wurde mit der FC noch nicht durchgeführt. Die hier vorgestellten Messungen überbrücken die Lücke im Frequenzspektrum, ergänzen die vorhandene Literatur und stellen einen neuen Ansatz dar, die Selbstdiffusion von Li^+ in Lithiummetall zu untersuchen.

Ebenfalls ist es ein neuer Ansatz, die FC zu nutzen, um die theoretischen Arbeiten von Sholl zu untersuchen. Zunächst wurden theoretische Modelle von Torrey [220, 221] speziell für die Betrachtung der Diffusion in Abhängigkeit des betrachteten Kristallgitters entwickelt. Dies wurde von Sholl für verschiedene Kristallgitter in zahlreichen Publikationen weiterentwickelt [83, 222, 223]. Diese Arbeiten sind durch eine weitere Publikation [224] um eine analytische Lösung erweitert worden. Dies ermöglicht die Anpassung der in dieser Arbeit gezeigten FC-Daten an Li-Metall und den Vergleich unterschiedlicher Modelle.

Damit stellt die FC eine Besonderheit durch die große Abdeckung erfassbarer Sprungraten bzw. Diffusionskoeffizienten dar. Die Nutzung von FC zur Untersuchung von Lithiummetall, aber auch von orthorhombischen $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ oder von Eukryptit $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$, stellt eine herausragende Erweiterung auf Festkörper dar, da das Hauptnutzungsgebiet von FC zurzeit im Bereich weicher Materie (*soft matter*) liegt (z. B. [144]). Mit der FC könnten Phänomene wie Korrelation und Dimensionalität in Festkörpern untersucht werden.

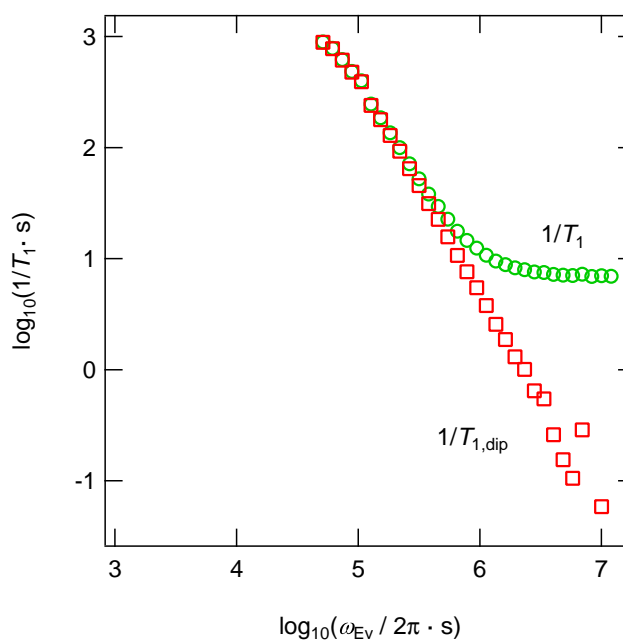
Die Grundlagen der Field-Cycling-NMR-Spektroskopie sind in Kap. 2.2.4 vorgestellt worden. Weitere Details können in [110, 111, 139–143] nachgelesen werden. In diesem Fall ist ein Temperaturbereich von $T = 232\text{ K}–397\text{ K}$ und für das Evolutionsfeld ein Frequenzbereich von $\omega_{\text{Ev}}/2\pi = 10^3\text{ Hz}–10^7\text{ Hz}$ bei einer Larmorfrequenz von 9,8 MHz für ^7Li abgedeckt worden. Für alle gezeigten T_1^{-1} -Raten gilt, dass die Magnetisierungskurven mit einer einfach-exponentiellen Funktion der Form $f(t) = A \cdot \exp^{-T_1/t}$ angepasst wurden. Aus den Magnetisierungskurven ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Verteilung verschiedener T_1 -Zeiten, welche eine Linearkombination mehrerer Exponentialfunktionen oder die Einführung eines Streckfaktors vorausgesetzt hätten.

4.2. Ergebnisse und Diskussion der ${}^7\text{Li}$ -FC-Spin-Gitter-Relaxation

Abbildung 4.1 zeigt die doppellogarithmisch aufgetragenen Daten für T_1^{-1} gegen $\omega_{\text{ev}}/2\pi$ bei einer Temperatur $T = 292$ K. Die obere Kurve (grüne Kreise) zeigt die Messdaten $T_1^{-1} = T_{1,\text{dip}}^{-1} + T_{1,\text{e}}^{-1}$, während die untere Kurve (rote Quadrate) um den Beitrag der Elektronen $T_{1,\text{e}}^{-1}$ korrigiert ist und die diffusionsinduzierte $T_{1,\text{dip}}^{-1}$ -Rate zeigt. Die Korrektur der T_1^{-1} -Raten wurde durch die Anwendung der Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ erreicht. Der genaue Ausdruck für das Produkt $T_1 \cdot T$ ist weiter unten in Gleichung 4.1 zu finden. Die Korringa-Konstante berücksichtigt die Wechselwirkung des Kernspins mit den Leitungsbandelektronen.

In Abbildung 4.2 sind alle um den $T_{1,\text{e}}^{-1}$ korrigierten Messdaten für den Temperaturbereich 232–397 K doppellogarithmisch aufgetragen. Beginnend bei 232 K, zeigen die Daten nur einen linearen Frequenzverlauf. Dies ändert sich mit steigender Temperatur, wo die Spin-Gitter-Relaxationsraten auch für tiefe Frequenzen messbar werden. Es kommt eine Kurvenkrümmung hinzu, die schließlich in einem Bereich konstanter $1/T_1$ -Rate endet. Später wird in Abb. 4.6 anhand einer Simulation gezeigt, dass bei Temperaturen > 397 K dieser konstante Bereich über den gesamten Messbereich zu beobachten wäre. Für eine FC-Messung sollte nach Möglichkeit derjenige Temperaturbereich gewählt werden, welcher die Spektraldichtefunktion $J^{(q)}(\omega) \propto T_1^{-1}$ komplett abbildet. Zusätzlich sind in der Abb. 4.2 drei Messreihen eines weiteren FC-Relaxometers [140] aufgetragen. Die sehr gute Übereinstimmung zeigt eine hervorragende Stabilität und Reproduzierbarkeit bezogen auf beide Relaxometer.

Abbildung 4.1.: Korrektur der gemessenen T_1^{-1} -Relaxationsraten um den Korringa-Faktor $T_1 \cdot T = 43,4 \text{ s}\cdot\text{K}$ aus [80] für die Temperatur 292 K. Die Messdaten T_1^{-1} sind als grüne Kreise aufgetragen. Die rein diffusionsinduzierten Relaxationsraten $T_{1,\text{dip}}^{-1}$ sind als rote Quadrate gezeigt. Der elektronische Beitrag $T_{1,\text{e}}^{-1}$ ist als Differenz bei hohen Frequenzen $\omega_{\text{ev}}/2\pi$ zu erkennen. Gemessen bei der ${}^7\text{Li}$ -Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 9,8 \text{ MHz}$.



4. ${}^7\text{Li}$ -Field-Cycling-NMR an Li-Metall

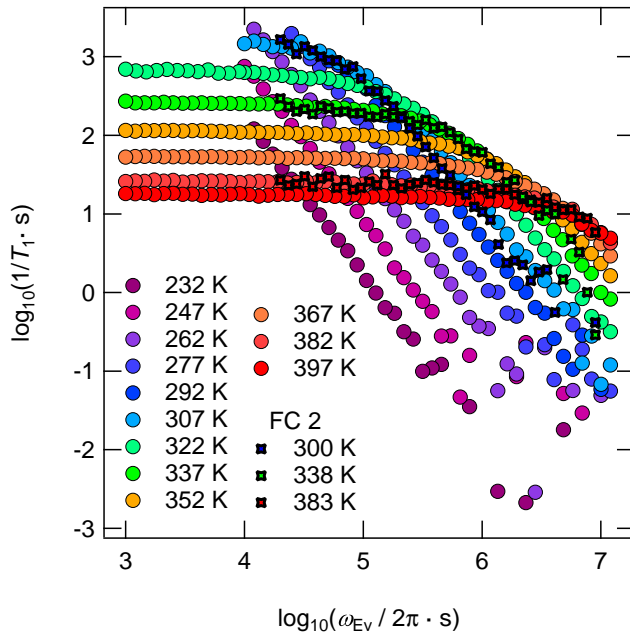


Abbildung 4.2.: Korrigierte T_1^{-1} Relaxationsraten über den gemessenen Temperaturbereich 232 bis 397 K. Gemessen wurde bei der ${}^7\text{Li}$ Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 9,8$ MHz.

Abb. 4.3 zeigt die Ergebnisse sowohl für eine Auswahl an Temperaturen (Abb. 4.3(a) – 4.3(c)), als auch den gesamten globalen Fit für alle Temperaturen (Abb. 4.3(d)). Die Einzelabbildungen 4.3(a) – 4.3(c) wurden dem globalen Fit entnommen. Die FC Daten, welche für den globalen Fit genutzt werden, sind unkorrigiert. Stattdessen wurden die Funktionen zur Anpassung der Messdaten um den Term der Korringa-Konstante erweitert, um im Gegensatz zu Abb. 4.1 den Wert für $T_1\dot{T}$ für die unterschiedlichen Modelle zu bestimmen. Die Anpassung der Messdaten mit dem Modell nach Bloembergen, Purcell und Pound [82] ist in Abb. 4.3(a) – 4.3(c) als blau gestrichelte Linien zu sehen. Aus [224] sind zwei weitere Modelle dargestellt, die *mean-field approximation* (MF) als rot gepunktet-gestrichelte Linie und der Grenzfall der Einfachleerstellen (*monovacancy limit*, MV) als schwarze Linie. Bei $T = 232$ K (Abb. 4.3(a)) sind die drei Modelle nicht zu unterscheiden und geben alle die Messdaten im Rahmen des Fehlers gleich gut wieder. Mit Erhöhung der Temperatur ändert sich dies. In der Abb. 4.3(b) ist zu erkennen, dass die einzelnen Modelle beginnen voneinander abzuweichen. Jedoch geben alle Modelle die experimentellen Daten wieder. Erst bei $T = 397$ K (Abb. 4.3(c)) ist eine deutliche Abweichung des BPP-Modells zu beobachten. Sowohl MF als auch MV geben die Daten weiterhin gut wieder und zeigen beide eine ähnliche Güte χ^2 . Bei hohen Temperaturen sollten also zusätzliche Effekte wie der Gitterstrukturtyp oder Korrelation in Betracht gezogen werden. Abbildung 4.3(d) zeigt den globalen Fit aller Temperaturen mit dem Modell der Einfachleerstellen [224], da es zusammen mit der MF das niedrigste χ^2 aufweist. Die globalen Anpassungen der anderen beiden Modelle sind im Anhang A.2 zu finden. Auch wenn die MF ein noch etwas niedrigeres $\chi^2 = 0,30$ als die MV mit $\chi^2 = 0,44$ (BPP $\chi^2 = 0,73$) aufweist, so ist es anschaulich und physikalisch sinnvoller, vom Modell der Einfachleerstellen auszugehen. Dies kann ebenfalls besser mit

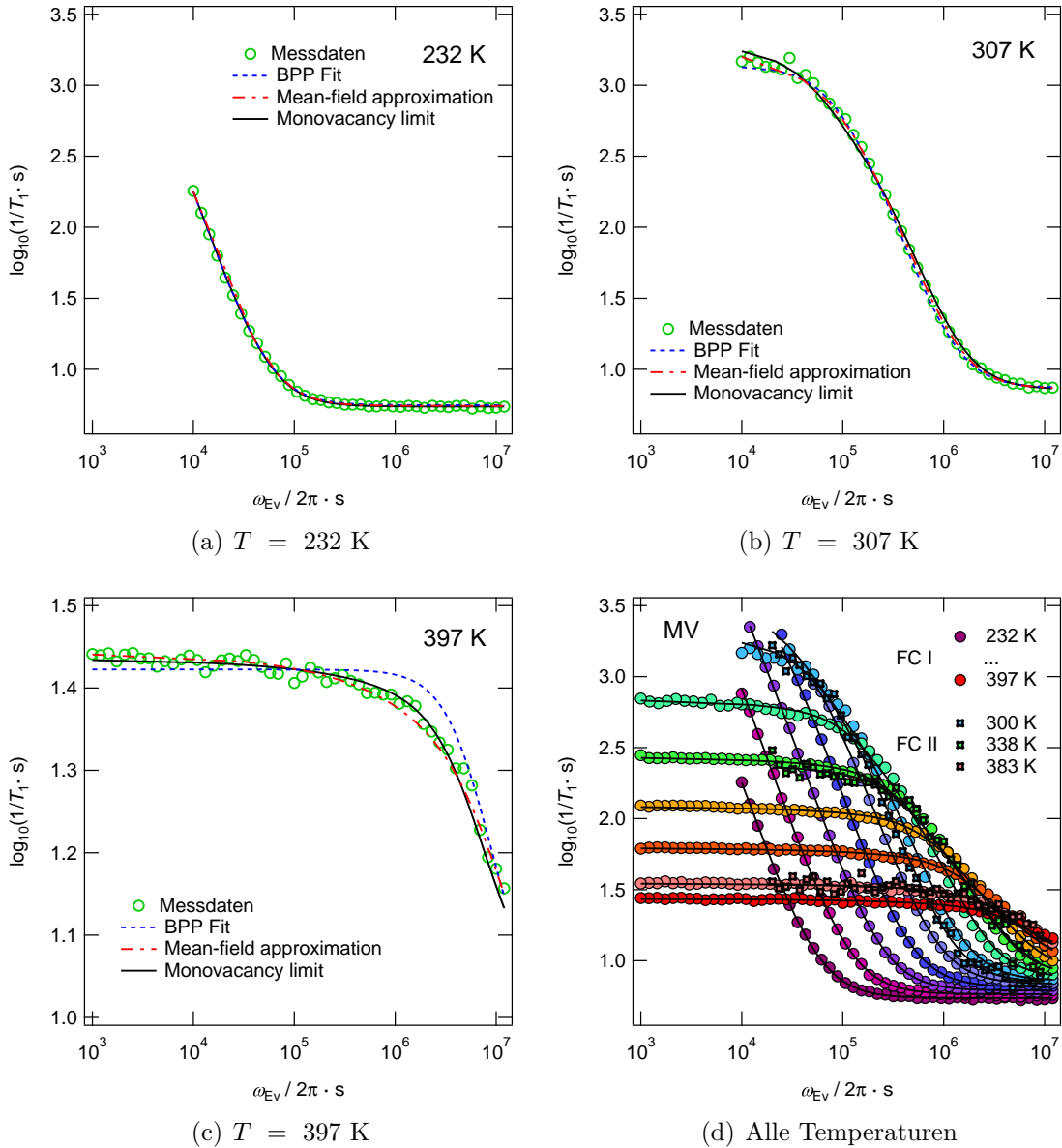


Abbildung 4.3.: Detaildarstellung der Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen (Abb. 4.3(a)-4.3(c)). Die T_1^{-1} -Raten (grüne Kreise) sind nicht um die Korringa-Relation korrigiert, um im globalen Fit die Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ ermitteln zu können. Neben dem BPP-Modell (blaue gestrichelte Linie) sind zwei weitere Modelle nach [224] gezeigt, die *mean-field approximation* (rote gepunktet-gestrichelte Linie) und der Grenzfall einfacher Leerstellen (schwarze Linie). Ebenfalls gezeigt ist in Abb. 4.3(d) der globale Fit unter Benutzung des Modells einfacher Leerstellen für alle Temperaturen.

Tabelle 4.1.: Ergebnisse des globalen Fits in Abb. 4.3(d) und Vergleich der Modelle BPP, MF und MV. Neben der Aktivierungsenergie E_A und der Versuchsfrequenz τ_0 ist auch die Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ ermittelt worden. Für E_A und τ_0 ist in den genutzten Gleichungen für die Korrelationszeit τ_c die Relation $\tau_c^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_A/kT)$ eingesetzt worden.

	BPP	MF	MV
$T_1 \cdot T / \text{s} \cdot \text{K}$	41,5(3)	42,0(2)	42,5(2)
E_A / eV	0,516(3)	0,545(3)	0,558(4)
$\tau_0^{-1} / \text{s}^{-1}$	$8,81 \cdot 10^{13}$	$2,23 \cdot 10^{14}$	$7,69 \cdot 10^{14}$

der Literatur verglichen werden, da dort auch von diesem Modell ausgegangen wird [77]. Weiter kann aus dem globalen Fit der unkorrigierten Messdaten als weiterer Parameter auch die Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ angepasst und bestimmt werden. Dies ist für alle Modelle durchgeführt worden und ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Aus den Messdaten kann statt der frequenzabhängigen Auftragung nun die temperaturabhängige Darstellung der T_1^{-1} -Raten zum Vergleich gewählt werden (Abb. 4.4). Diese ist um den Beitrag der Elektronen bereinigt. Man erkennt den typischen Verlauf der Relaxationsraten mit einem Maximum und einer symmetrischen Form. Beispielhaft sind die Ratenkurven zweier Frequenzen in rot und grün hervorgehoben. Um die Dichte der gemessenen Frequenzpunkte zu veranschaulichen, sind zu hohen Frequenzen alle Ratenkurven dargestellt. Anhand dieser Daten ist ebenfalls eine globale Anpassung durchgeführt worden. Dabei wurde nur das BPP-Modell angepasst. Dies soll einerseits verdeutlichen, dass dieses Modell bereits eine gute Anpassung

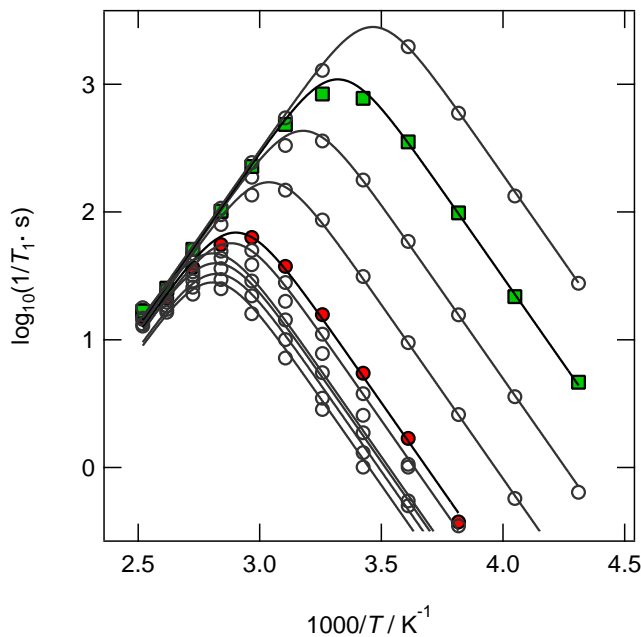
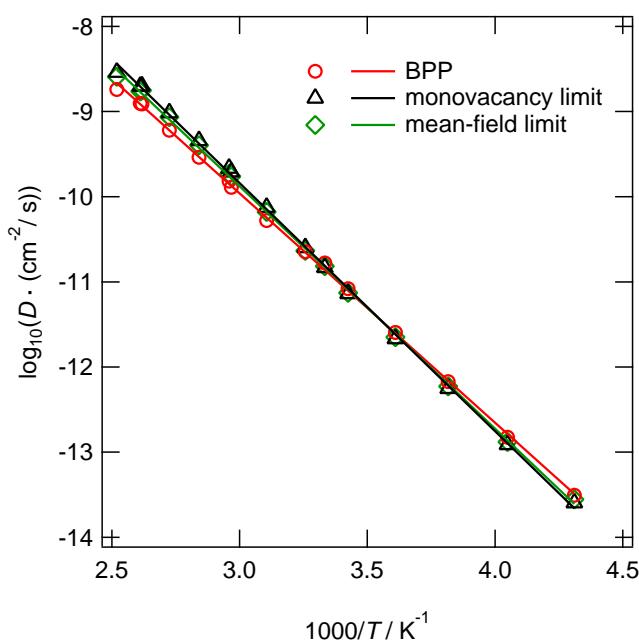


Abbildung 4.4.: Darstellung der gemessenen T_1^{-1} -Raten in Abhängigkeit von der Temperatur T . Zwei Kurven sind exemplarisch hervorgehoben (rote Kreise $\omega_{\text{ev}}/2\pi = 5,7 \cdot 10^6 \text{ 1/s}$, grüne Quadrate $\omega_{\text{ev}}/2\pi = 3,6 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$). Ein globaler Fit über alle Daten mit dem BPP Modell ergibt eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,52(1) \text{ eV}$.

Abbildung 4.5.: Darstellung der aus dem globalen Fit der Messdaten (Abb. 4.3(d)) über die Einstein-Smoluchowski-Relation berechneten Diffusionskoeffizienten. Dabei wird zwischen den Modellen BPP (rote Kreise/Linie), MF (grüne Rauten/Linie) und MV (schwarze Dreiecke/Linie) unterschieden. Die Diffusionskoeffizienten sind nicht um einen Korrelationsfaktor korrigiert.



der Messdaten liefert. Vor allem zeigt sich aber, dass rund um das Ratenmaximum keine Details über die weiteren auftretenden Phänomene sichtbar werden. Allein aus dieser Darstellung der Messdaten lässt sich nicht ohne weiteres direkt ein Einfluss des Kristallgitters oder ein Einfluss der Leerstellen auf die Li-Diffusivität ableiten. Aus diesen temperaturabhängig aufgetragenen T_1^{-1} -Raten lässt sich durch den globalen Fit eine Aktivierungsenergie E_A zu $E_A = 0,52(1)$ eV für die diffusionsbedingte Bewegung bestimmen. Weiter lassen sich aus den Ratenmaxima über die Relation $\omega_0 \cdot \tau \approx 1$ die Verweildauern τ an einem Gitterplatz bestimmen. Über die Verweildauer bzw. Sprungrate τ^{-1} lässt sich schließlich über die Gleichung 2.18, S. 29 ein Diffusionskoeffizient bestimmen. Dies ist dasselbe Verfahren wie für die Daten aus Abb. 4.3(d).

In Abb. 4.5 sind die Diffusionskoeffizienten logarithmisch für alle getesteten Modelle über die inverse Temperatur aufgetragen. Die Diffusionskoeffizienten sind aus den Sprungraten berechnet worden, welche aus den globalen Fits der Abb. 4.3(d) bestimmt wurden. Alle Datenreihen für jedes Modell zeigen Arrhenius-Verhalten. Daher kann aus dieser Darstellung über die Arrhenius-Beziehung $D = D_0 \exp(-E_A/kT)$ eine Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden (siehe Tab. 4.1). Weiter oben wurde schon darauf hingewiesen, dass die Anpassgüte χ^2 für die Anpassung von MF und MV an die Messdaten niedriger ist und dass das Einfachleerstellenmodell bevorzugt werden sollte. Aus der Arrhenius-Darstellung heraus liefern alle Modelle unterschiedliche Werte für die Aktivierungsenergie und die Korringa-Konstante. Allerdings zeigt das BPP-Modell auch hier die größte Abweichung zur Literatur. Ein Hinweis auf einen Wechsel des Diffusionsmechanismus hin zu einem Doppelleerstellenmechanismus wie in [77] gefunden, konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

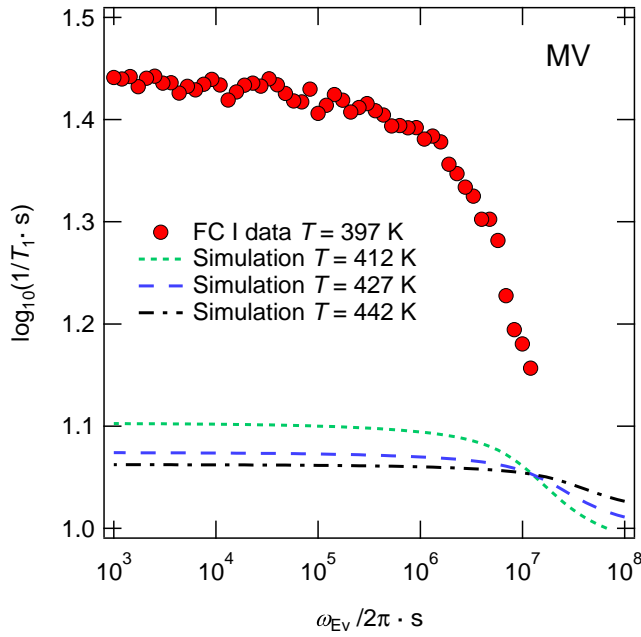


Abbildung 4.6.: Simulation von $1/T_1$ -Raten für Temperaturen $T > 397$ K mit Hilfe der Gl. 4.4. Zum Vergleich sind die unkorrigierten $1/T_1^{-1}$ -Raten bei $T = 397$ K ebenfalls dargestellt. Es wurde für die Berechnung $T_1 \cdot T = 42,5$ s·K verwendet, wobei dieser Wert aus der Anpassung durch das Einfachleerstellen-Modell in Abb. 4.3 stammt.

In Abbildung 4.6 ist eine Simulation der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ für Temperaturen $T > 397$ K gezeigt. $1/T_1$ ist logarithmisch gegen die Frequenz $\omega_{ev}/2\pi$ aufgetragen. Als Referenz sind die unkorrigierten Messdaten für $T = 397$ K ebenfalls eingezeichnet. Der Simulation liegt das Einfachleerstellen-Modell von Sholl [224] zugrunde (Gleichung 4.4). Die Simulation zeigt zum einen, dass sich die Kurvenkrümmung außerhalb des Messbereichs ($> 10^7$ Hz) verschiebt und nur noch eine konstante Spin-Gitter-Relaxationsrate zu beobachten wäre. Zum anderen nimmt die Änderung des Absolutwertes $1/T_1$ stark ab, so dass dies im Rahmen des Messfehlers zu nicht mehr unterscheidbaren Raten führen würde.

4.3. Diskussion

Die Spin-Gitter-Relaxation wird durch verschiedene Wechselwirkungen beeinflusst. Die Korringa-Konstante ist genutzt worden, um den elektronischen Beitrag von den Messdaten zu subtrahieren und so die bewegungsinduzierte Spin-Gitter-Relaxationsrate zu erhalten. Wie Korringa [79] 1950 erkannte, beeinflussen die Elektronen im Leitungsband die Spin-Gitter-Relaxation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Dies fasste er in der Korringa-Relation (Gl. 4.1) zusammen. Dafür nutzte er als Näherung das Bild voneinander unabhängiger Elektronen, welches jedoch später verfeinert wurde [116]. In Gleichung 4.1 bedeuten T_1 die Spin-Gitter-Relaxationszeit, $\frac{\Delta H^2}{H_0}$ die Knight-Verschiebung, T die Temperatur und γ_e und γ_n die gyromagnetischen Verhältnisse für Elektronen und den entsprechenden Kern.

$$T_1 \frac{\Delta H^2}{H_0} = \frac{\hbar}{4\pi k_B T} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \quad (4.1)$$

In der Literatur reichen die Werte von 41 s·K bis 44 s·K für ${}^7\text{Li}$ in Li-Metall [74, 80, 81, 218]. Um auch der thermischen Ausdehnung Rechnung zu tragen, modifizierten Messer und Noack [80] Gleichung 4.1, um zu der Korringa-Konstanten $T_1 \cdot T = 43,4$ s·K zu gelangen. Eine Temperaturabhängigkeit von $T_1 \cdot T$ wie in [218] vorgeschlagen, wurde von [80] als unbedeutend abgelehnt. Auch in dieser Arbeit wurde kein Einfluss der Temperatur im beobachteten Bereich festgestellt. Für didaktische Zwecke ist in der Abb. 4.1 für die Korrektur zunächst die Korringa-Konstante $T_1 \cdot T = 43,4$ s·K [80] benutzt worden. Allerdings ist im weiteren Verlauf die Korringa-Konstante anhand der Messdaten bestimmt worden (siehe Abb. 4.3(d)). Sie stimmt mit der Literatur überein. Anhand der Abb. 4.1 wird anschaulich erkennbar, dass es sich bei Lithiummetall um ein wertvolles Modellsystem handelt aufgrund der Möglichkeit der klaren Trennung zwischen dem elektronischen und diffusiven Beitrag in der Spin-Gitter-Relaxation.

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \cdot (J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)) \\ &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \cdot (J^{(1)}(\omega) + 4J^{(1)}(\omega)) \\ &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \cdot \left(\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

mit $J^{(q)}(\omega) = 2 \int_0^\infty G^{(q)}(t) \cos(\omega t) dt$
mit $G^{(q)}(t) = G_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$

Die diffusionsinduzierte Spin-Gitter-Relaxation kann durch unterschiedliche Modelle beschrieben werden. Ausgangspunkt soll das Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Modell) sein [82]. Die Grundannahme dieses Modells ist, übertragen auf den Festkörper, eine unkorrelierte, isotrope Bewegung des betrachteten Nukleus durch das Kristallgitter. Einher geht damit eine entsprechende dipolare Wechselwirkung zwischen dem sich bewegenden Kern und dem umliegenden Gitter. Dies führt dazu, dass für diese Art der Bewegung eine einzelne Verweildauer τ auf den Gitterplätzen angenommen werden kann. Auf empirischer Basis fanden Bloembergen, Purcell und Pound eine Autokorrelationsfunktion $G(t)$, welche für die Spektraldichtefunktion $J^{(q)}(\omega)$ nach Fouriertransformation eine Funktion mit einer Lorentzform ergibt (Gl. 4.2). Eine solche Spektraldichtefunktion ist proportional zur T_1^{-1} -Rate. Spin-Gitter-Relaxationsraten können also durch eine Spektraldichtefunktion angepasst werden. Andererseits können auf diese Weise SGR-Raten zum Testen von Modellen dienen.

4. ${}^7\text{Li}$ -Field-Cycling-NMR an Li-Metall

Geht man nun von der Idealvorstellung weg, dass der Sondenkern ${}^7\text{Li}$ frei und ohne Störungen durch das Metallgitter wandern kann, ist eine Berücksichtigung des Kristallgittertyps und der möglichen Wanderung über Leerstellen möglich. Metallisches Lithium liegt in einem kubisch-raumzentrierten Gitter (bcc) vor. Die obige Annahme durch das BPP-Modell wird derart modifiziert, sodass die dipolaren Felder von der Art des Gitters abhängen. Weiter sind auch die möglichen Sprungpfade im Vergleich zum einfachen kubischen Gitter verändert. Eine Berücksichtigung des Gittertyps wird von C. A. Sholl und anderen Autoren beschrieben [83, 84, 220–228]. Zur Beschreibung der Leerstellendiffusion werden die Arbeiten von Sholl [223, 224] in dieser Arbeit genutzt. In [224] wird - ähnlich zu [226] - eine analytische Lösung vorgestellt, welche hier zum Anpassen der Messdaten genutzt wird. Es wird in [224] zwischen dem Fall der *mean field approximation* (MF) und dem *monovacancy limit* (MV) unterschieden. Im ersten Fall der MF wird die dipolare Wechselwirkung mit dem umliegenden Gitter durch ein effektives, mittleres Feld beschrieben, wodurch auch die Art der Gitterstruktur berücksichtigt wird. Durch ein solches effektives Feld sollte auch eine vorhandene Leerstellenkonzentration berücksichtigt werden. Dies geht allerdings aus den Arbeiten von Sholl nicht hervor. Gleichung 4.3 zeigt die analytische Lösung für die MF. Die Werte für die verschiedenen Koeffizienten $S, a_1, a_2, a_3, a_4, u, v$ sind der Tabelle in [224] entnommen. Leerstellen im Gitter werden als zweiter Fall durch das *monovacancy limit* berücksichtigt. In der Gleichung 4.3 fallen dann die Koeffizienten a_3 und a_4 weg (Gl. 4.4). Dies sorgt neben der Berücksichtigung des Gitters für eine weitere Modifikation der Umgebung des Sondenkerns und des möglichen Sprungpfades.

Modell nach Sholl [224] für Näherung des mittleren Feldes:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left(J^{(1)}(\omega) + 4J^{(1)}(\omega) \right) \\ &= A \cdot \left(\frac{S}{a_1 + a_2 (\tau\omega)^{\frac{1}{2}} + a_3 (\tau\omega)^u + a_4 (\tau\omega)^v + (\omega\tau)^2} \right. \\ &\quad \left. + 4 \frac{S}{a_1 + a_2 \cdot (2\tau\omega)^{\frac{1}{2}} + a_3 (2\tau\omega)^u + a_4 (2\tau\omega)^v + 4(\omega\tau)^2} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Für den Grenzfall einfacher Leerstellen ($c \rightarrow 1$) gilt: $a_3 = a_4 = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left(J^{(1)}(\omega) + 4J^{(1)}(\omega) \right) \\ &= A \cdot \left(\frac{S}{a_1 + a_2 (\omega\tau)^{\frac{1}{2}} + (\omega\tau)^2} + 4 \cdot \frac{S}{a_1 + a_2 (2\tau\omega)^{\frac{1}{2}} + 4(\omega\tau)^2} \right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die Detaildarstellungen in Abbildungen 4.3(a) bis 4.3(c) vergleichen die unterschiedlichen Modelle für verschiedene Temperaturen. Dabei wurden in Abb. 4.3 die unkorrigierten Messdaten für eine Anpassung benutzt. Die Modelle wurden um den Term für die Korringa-Konstante erweitert, um bei dem globalen Fit (Abb. 4.3(d)) einen Wert für $T_1 \cdot T$ ermitteln zu können. Dieselbe Güte der Anpassung wird für alle Modelle bei der niedrigsten Temperatur $T = 232$ K beobachtet. Alle drei Modelle BPP, MF und MV sind bei dieser Temperatur nicht voneinander unterscheidbar. Dies lässt sich bis etwa 300 K beobachten (Abb. 4.3(b)). Die Modelle weichen stärker voneinander ab, wenn die Temperatur, und damit der Einfluss der Gitterbewegungen und Leerstellenwanderung, steigt. Für $T = 397$ K (Abb. 4.3(c)) zeigt sich, dass sowohl MF als auch MV eine ähnliche Anpassgüte χ^2 aufweisen, aber das BPP-Modell nun die Messdaten nur schlecht wiedergibt. Insbesondere die Kurvenkrümmung wird nur schlecht angepasst. Dieser Bereich in der Darstellung von $T_1^{-1}(\omega)$ ist essentiell wichtig, um etwas über die beschriebenen Korrelationsphänomene zu lernen. Insbesondere ist dieser Bereich äquivalent mit dem Bereich rund um das $T_1^{-1}(T)$ -Maximum (siehe Abb. 4.4) [71]. Dies macht deutlich, dass die FC und die Messung von $T_1^{-1}(\omega)$ Details aufzeigen können, die in der konventionellen NMR nicht so einfach zugänglich sind. Da sowohl MF als auch MV eine gute Anpassung der Messdaten ermöglichen, lässt sich sowohl ein Einfluss durch das bcc-Gitter als auch durch Einfachleerstellen auf die Li-Bewegung beobachten. Beides ist auch für Temperaturen $T < 300$ K zu vermuten, ist aber erst bei höheren Temperaturen sichtbar. Im Vergleich zu [77, 80] kann eine Li-Bewegung über einen Doppelleerstellen-Mechanismus nicht direkt ($T_1^{-1}(\omega)$) oder indirekt anhand der Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.5) beobachtet werden. Ein Doppelleerstellenmechanismus wird aber nicht ausgeschlossen, da der Temperaturbereich nicht bis zum Schmelzpunkt des Lithiums reichte.

Abbildung 4.3(d) zeigt den globalen Fit insgesamt, aus dem zuvor die Detaildarstellungen gezeigt wurden. Der globale Fit führt einerseits zu der Möglichkeit der Anpassung aller Daten, auch wenn bei bestimmten Temperaturen der Datensatz allein nicht ausreicht. Andererseits lassen sich so z. B. Aktivierungsenergie und Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ bestimmen. Da die Aktivierungsenergien aus diesem Fit äquivalent mit der Anpassung der Sprungraten bzw. der Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.5) sind, wird eine Aktivierungsenergie angegeben (Tab. 4.1) und nicht zwischen den Rechenwegen unterschieden. Weiter wurde auch die Korringa-Konstante anhand der Messdaten bestimmt. Dies wurde modellabhängig berechnet und führte zu kleinen Unterschieden (Tab. 4.1). Das BPP-Modell unterschätzt die Korringa-Konstante im Vergleich zur Literatur, während die MF- und MV-Modelle gut mit der Literatur übereinstimmen. Als weiteres Kriterium dient die Aktivierungsenergie, welche für das BPP-Modell zu niedrig liegt und für die anderen Modelle besser mit der Literatur vergleichbar ist. Das Bild des BPP Modells setzt sich auch in einer zu niedrigen Versuchsfrequenz τ_0^{-1} fort. Insgesamt zeigt sich anhand dieser Daten, dass die Annahme des Modells der Einfachleerstellen als favorisiertes Modell sich durch die Ergebnisse in E_A , $T_1 \cdot T$ und τ_0^{-1} stützen lässt.

4. ${}^7\text{Li}$ -Field-Cycling-NMR an Li-Metall

Eine vergleichbare Auswertung anhand der $T_1^{-1}(T)$ -Darstellung ist ohne weiteres nicht möglich. Zwar ist aus Abb. 4.4 ersichtlich, dass mittels eines globalen Fits ebenfalls Sprungraten und Aktivierungsenergien bestimmt werden können. Ein Test verschiedener Theorien in Bezug auf Sprungkorrelation oder Leerstellenwanderung ist jedoch schwierig, da die meiste Information in der Krümmung rund um das Maximum enthalten ist. Demzufolge müsste hier mit kleinen Temperaturschritten gearbeitet werden. Jedoch ist der Fehler der Temperatur (typ. $\Delta T \approx 2$ K) meist höher als der Fehler der Magnetfeldstärke bzw. Frequenz. In der $T_1^{-1}(T)$ -Darstellung ist das Ausweichen auf die Untersuchung der Frequenzabhängigkeiten der Hoch- und Tieftemperaturflanken notwendig, um Dimensionalitäts- und Korrelationsphänomene untersuchen zu können. Dabei gelten die Temperaturgrenzen für die zu untersuchende Probe und das Messequipment. Es verhält sich anders in der $T_1^{-1}(\omega)$ -Darstellung, wo durch Anpassung der Messdaten mit entsprechenden theoretischen Modellen direkt auf diese Phänomene geschlossen werden kann. Die FC ist damit eine wertvolle und ergänzende Methode im Vergleich zur konventionellen Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Wie zuvor beschrieben, sind die ermittelten Aktivierungsenergien aus dem globalen Fit und der linearen Anpassung der Arrhenius-Darstellung der Diffusionskoeffizienten (Abb. 4.5) äquivalent. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten aus den Sprungraten τ_{NMR} stimmten nicht für alle betrachteten Modelle überein. Ein Unterschied wurde für die Modelle MF und MV beobachtet. Während das BPP-Modell übereinstimmende Diffusionskoeffizienten mit der *mean-field approximation* zeigte, wich das Modell für Einfach Leerstellen zunächst um einen Faktor 2 von diesen beiden Modellen ab. Ein Grund hierfür ist, dass in den Arbeiten [83, 222–225] die Definition von τ von der Definition in der NMR abweicht. Während die NMR $\tau_{\text{NMR}}^{-1} = 2\tau_{\text{Li}}^{-1}$ beobachtet, fehlt dieser Faktor 2 in den Arbeiten von Sholl. Interessanterweise scheint es innerhalb der Theorie von Sholl Unterschiede in der Definition zu geben, da sich MF und MV unterscheiden. Dabei gilt für den Fall der MV, dass zwei Koeffizienten und damit zwei Summanden verschwinden. Unter der Benutzung dieser Koeffizienten scheint sich also die Definition von τ zu ändern. Aus der Abbildung 4.5 lässt sich ein Vorfaktor D_0 zu $D_0 \approx 8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmen. Die aus der Einstein-Smoluchowski-Gleichung erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind für die Modelle von Sholl (MF und MV) nicht um einen Korrelationsfaktor f korrigiert [73]. Für diese Modelle sollte eine Berücksichtigung des Korrelationsfaktors nicht nötig sein. Für das BPP-Modell ist für ein bcc Gitter mit einer Diffusion über einfache Leerstellen ein Korrelationsfaktor $f = 0,727$ anzunehmen. Diese Korrektur wurde angewandt, daher die sehr gute Übereinstimmung mit den MF- und MV-Modellen. Andernfalls würde sich das Bild fortsetzen, dass die Ergebnisse des BPP-Modells im Vergleich zu den anderen Modellen zu niedrig abgeschätzt werden. Da in [73] gezeigt wird, dass der Korrelationsfaktor für einen Doppelleerstellen-Mechanismus auf $f = 0,335$ absinkt, würde dies zu einem Abknicken der Arrhenius-Geraden führen, wenn ein Wechsel des Diffusionsmechanismus vorliegt. Dass Doppelleerstellen bei höheren Temperaturen einen steigenden Anteil am Diffusionsmechanismus haben,

wurde anhand eines Arrhenius-Graphen des Diffusionskoeffizienten in [77] gezeigt. Dies kann in Abb. 4.5 nicht eindeutig beobachtet werden. Der letzte Datenpunkt bei 397 K könnte ein Hinweis sein. Allerdings ist der Temperaturbereich nicht ausreichend, um dies zu bestimmen. Ein Anteil einer Doppelleerstellen-Diffusion kann an der Gesamtdiffusion nicht ausgeschlossen werden. Eine Berücksichtigung ist in dieser Arbeit allerdings nicht notwendig.

Die vorgestellte Simulation in Abb. 4.6 zeigt auf, wie der weitere Verlauf experimenteller Daten sein könnte. Ergebnisse für höhere Temperaturen zu erhalten, würde mittels einer globalen, gleichzeitigen Anpassung aller Daten zu weiteren Sprungraten bei hohen Temperaturen führen. Einzig die experimentellen Möglichkeiten sind der begrenzende Faktor. Würden jedoch Messungen möglich sein, könnte vielleicht auch der Doppelleerstellenmechanismus [77] mit Hilfe der FC nachgewiesen werden.

4.4. Zusammenfassung

In der Untersuchung des bekannten Modellsystems Lithiummetall zeigt die Field-Cycling-NMR ihre vielseitige Einsetzbarkeit, auch für den Bereich der Festkörper und Li-Ionenleiter. Diese Methode ist nicht nur auf Systeme aus dem „soft matter“-Bereich beschränkt [144]. Sie kann die konventionellen Festkörper-NMR-Methoden gut ergänzen, wie schon für ${}^7\text{Li}$ in [145]. Aus den Messdaten ließ sich die Korringa-Konstante für Li-Metall bestimmen. Sie stimmt mit der Literatur gut überein. Dies wurde modellabhängig untersucht und zeigt die Verknüpfung zwischen modellabhängigem Diffusionsmechanismus und elektronischem Beitrag. Es ließ sich herausarbeiten, wie gut sich die Modelle von Sholl [224] auf frequenzabhängig gemessene Spin-Gitter-Relaxation anwenden lassen. Im Vergleich zu $T_1^{-1}(T)$ lassen sich Effekte, welche die Kurvenkrümmung um das $T_1^{-1}(T)$ -Maximum haben, besser in der $T_1^{-1}(\omega)$ -Darstellung nachweisen. Im Fall des Lithiummetalls lässt sich für alle Temperaturen zeigen, dass die Modelle der *mean-field approximation* und der Einfachleerstellen aus [224] die Messdaten gut anpassen. Dabei ist das Modell der Einfachleerstellen zu bevorzugen, da es physikalisch sinnvoller ist. Das Vorliegen einer Diffusion über Einfachleerstellen in Lithiummetall stimmt mit der Literatur überein. Doppelleerstellen konnten nicht eindeutig beobachtet werden, können aber auch nicht ausgeschlossen werden. Die verschiedenen Modelle liefern im Rahmen der Fehler gleiche Diffusionskoeffizienten.

Lithiummetall ist ein hervorragendes Modellsystem, um die Anwendbarkeit theoretischer Modelle zu zeigen. Auch bestätigen die Ergebnisse noch einmal eine Diffusion über Einfachleerstellen. Andererseits zeigt sich hier auch, dass die *field cycling* Relaxometrie eine hilfreiche und ergänzende NMR-Methode darstellt. Diffusion kann mit dieser Methode nicht nur im Hinblick auf Korrelation wie beim Li-Metall, sondern auch auf Aspekte der Dimensionalität untersucht werden. Dadurch kann auch die Li- oder Na-Ionenleitung in batterierelevanten Materialien und speziell strukturierten Systemen mit Hilfe der FC beobachtet und beschrieben werden.

5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

Das System $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ weist innerhalb des Kristallgitters eine eindimensionale Kanalstruktur auf, welche mit zwei Li-Positionen besetzt ist. Es sollte studiert werden, inwieweit diese Kanalstruktur bzw. die Dimensionalität Einfluss auf die Li-Diffusivität hat. Dazu wurden ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation (SGR) und ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo (SAE) genutzt. Weiter werden NMR-Spektren der Sondenkerne ^6Li , ^7Li , ^{33}S und ^{93}Nb vorgestellt.

Die Synthese von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ erfolgte in der Gruppe von Prof. Lerch (TU Berlin) durch Dr. S. Nakhla. Dabei wurde zunächst über eine Gasphasentransportreaktion Nb_3S_4 synthetisiert [204]. Anschließend wurde Nb_3S_4 chemisch mit Butyllithium interkaliert, um $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ zu erhalten. Die zwei derart präparierten Proben sind empfindlich gegenüber Luft, da das interkalierte Li in Kontakt mit Luft reagieren würde. Daher sind die Proben in versiegelten Quarzglasröhrchen geliefert worden. Hochaufgelöste NMR-Spektroskopie mittels *magic angle spinning* (MAS) wurde nicht durchgeführt, um die empfindlichen Proben nicht zu beschädigen. Der Hauptteil der vorgestellten Messungen wurden in Hannover am Bruker Avance III 600 NMR Spektrometer durchgeführt. Während eines einwöchigen Aufenthalts an der TU Graz in der Gruppe von Prof. Wilkening sind weitere Daten, insbesondere im Hochtemperaturbereich, aufgenommen worden. Genutzt wurde dafür ein Bruker Avance III 300 NMR-Spektrometer.

5.1. Strukturuntersuchung an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

In der Literatur sind Untersuchungen der Kristallstruktur von Nb_3S_4 mit Röntgendiffraktometrie vorgenommen worden [204, 229], jedoch keine Untersuchungen mittels Neutronenbeugung. Für das isostrukturelle Material Nb_3Se_4 wurde ebenfalls die Struktur mit Röntgendiffraktometrie untersucht [205]. $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ wurde mit ^7Li -NMR auf Struktureigenschaften und hinsichtlich der Lithiummobilität studiert [105].

Grundsätzlich sind die Kanalstruktur und die Plätze für Lithium innerhalb der Kanäle interessant. Den Aufbau des Kristallgitters zeigt Abbildung 5.1. Es handelt sich um ein hexagonales Kristallsystem mit der Raumgruppe $P6_3/m$. Die Niob-Atome sitzen auf $6h$ -Plätzen, ebenso sechs Schwefel-Atome. Zwei Schwefel-Atome befinden sich auf einem $2c$ -Platz. Das interkalierte Lithium besetzt in den Kanälen

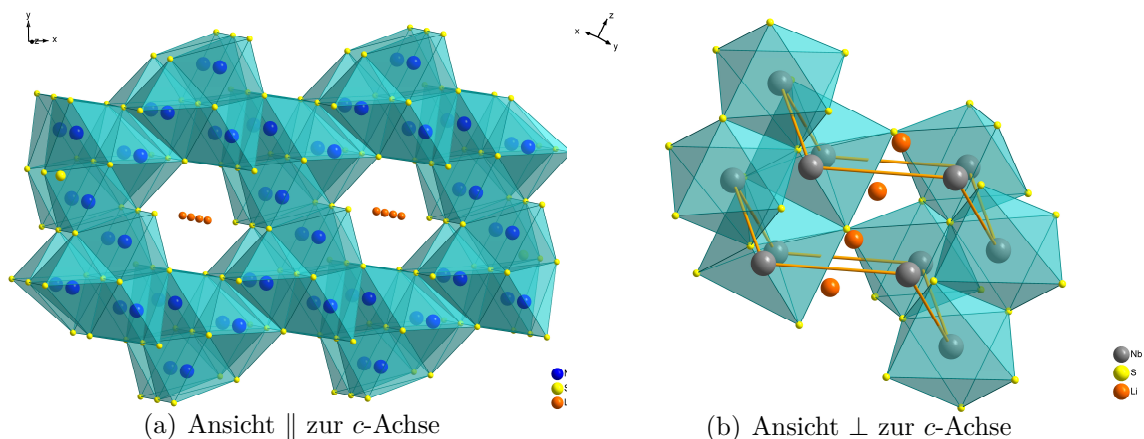


Abbildung 5.1.: Kristallgitterstruktur von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ aus zwei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln. Kristallographische Daten wurden aus [204] übernommen und mit der Software Diamond 3 von Crystal Impact dargestellt.

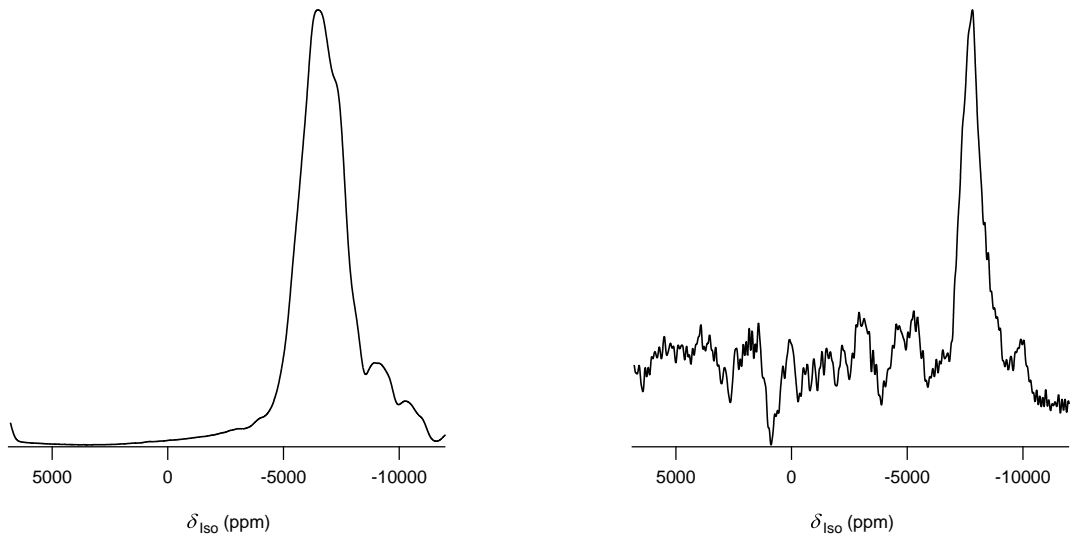
zwei $2a$ -Plätze. Weiter werden einmal die Schwefelatome sechsfach vom Niob auf der Position $2c$ koordiniert und zum anderen auf der Position $6h$ an der Grenze zum Tunnel nur vierfach. Die Koordination der Niob- und Lithiumatome bleibt gleich. In der Abbildung nicht zu erkennen ist die Verzerrung des Gitters, aufgrund welcher die Nb-Atome einer Zick-Zack-Kette in c -Richtung folgen. Diese Vorüberlegungen sollen nun helfen, die aufgezeichneten NMR-Spektren zu verstehen. Insbesondere sollen die NMR-Spektren die bisherigen kristallographischen Daten stützen und ergänzen.

5.1.1. ^{33}S - und ^{93}Nb -NMR-Spektren

Am Bruker Avance III 600 System sind ^{33}S - und ^{93}Nb -NMR-Spektren bei $T = 295$ K aufgezeichnet worden. Dabei sind Ein-Puls- oder *Solid Echo*-Pulssequenzen benutzt worden. Die Larmorfrequenzen lauten für ^{33}S ($I = 3/2$) $\omega_0/2\pi = 45,9$ MHz und für ^{93}Nb ($I = 9/2$) $\omega_0/2\pi = 146,6$ MHz. Beide Kerne weisen aufgrund ihres Kernspins $I > 1/2$ ein elektrisches Quadrupolmoment von $-6,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^2$ (^{33}S) [230] und $-32 \cdot 10^{28} \text{ m}^2$ (^{93}Nb) auf [231]. Niob hat ein ähnliches Quadrupolmoment wie z. B. ^{23}Na . Während jedoch ^{93}Nb eine natürliche Isotopenhäufigkeit von 100 % aufweist, liegt diese für ^{33}S nur bei 0,76 %. Der hohe Kernspin für den einen Kern und die niedrige relative Isotopenhäufigkeit für den anderen erschweren die NMR-Messungen. Eine Referenzierung der Spektren erfolgt über die Angabe der Summe aus Sendefrequenz und Frequenzoffset.

^{33}S -NMR-Spektren

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die ^{33}S -NMR-Spektren gezeigt. Diese sind bei Raumtemperatur mit dem Standard-Breitband-Probenkopf bei einer ruhenden Pro-



(a) ^{33}S -NMR-Spektrum; SF 45,77218 MHz, Offset -307,62 kHz, $\frac{\pi}{2} = 4 \mu\text{s}$, Ein-Pulssequenz

(b) ^{33}S -NMR-Spektrum; SF 46,07979 MHz, Offset 0,00 kHz, $\frac{\pi}{2} = 4 \mu\text{s}$, *Solid Echo*-Pulssequenz

Abbildung 5.2.: ^{33}S -NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$, beide aufgezeichnet bei $T = 295 \text{ K}$. Durch die hohe chemische Verschiebung und die große Linienbreite bedingt kommt es zu einem Abschneiden des Spektrums, da die maximale spektrale Breite des NMR-Spektrometers begrenzt ist. Der Vergleich mit dem *Solid-Echo*-Spektrum zeigt, dass auch dort nur eine Linie beobachtet wird. Durch die Umgehung von Totzeiten wird ein Abschneiden vermieden.

be aufgenommen worden. Im ^{33}S -NMR-Spektrum (Abb. 5.2) ist eine große chemische Verschiebung sowie eine starke Linienverbreiterung zu beobachten. Diese ist typisch für Schwefelverbindungen [232]. Eine Unterscheidung bzw. Auflösung der beiden kristallographischen Positionen $6h$ und $2c$ der Schwefelatome ist bei dieser starken Verbreiterung nicht möglich. Ein entscheidender Beitrag zu der Linienverbreiterung ist die Quadrupolwechselwirkung des Kerns mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) des Gitters. Weitere Beiträge können heteronukleare dipolare und quadrupolare Wechselwirkungen mit den Niobatomen sein. Von der Geräteseite her können ebenfalls Artefakte im NMR-Spektrum entstehen. Durch die niedrige Sendefrequenz können im Schwingkreis des Probenkopfes unerwünschte Resonanzen (*acoustic ringing*) entstehen, die zu Störungen im Untergrund führen [232].

Eine Möglichkeit, die Linienverbreiterung aus dem Ein-Puls-Experiment zu reduzieren, ist die Refokussierung durch ein *Solid Echo*-Experiment (Abbildung 5.3). Dieses Experiment zeigt eine Verschmälerung der Linie. Jedoch nimmt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ab, weshalb ein solches *Echo*-Experiment eine höhere Anzahl an Messungen benötigt. Mit der weiterhin großen Linienverbreiterung ist ein Nach-

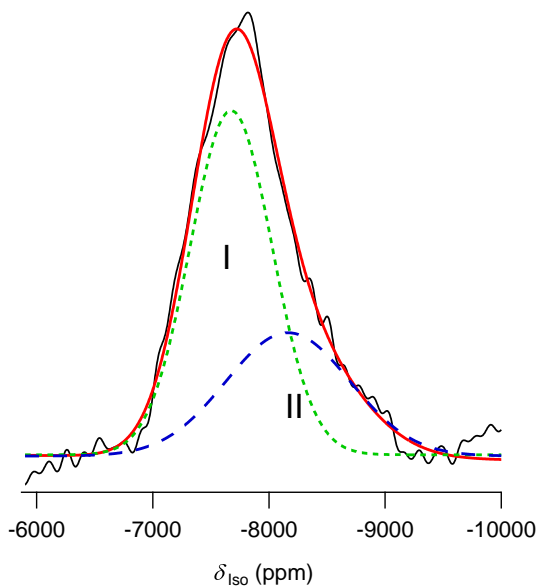


Abbildung 5.3.: Detaildarstellung des ^{33}S -NMR-Solid-Echo-Spektrum (Abb. 5.2(b)). Die mit *dmfit* [233] durchgeführte Anpassung mit zwei Komponenten dient als Beispiel. Erläuterungen siehe Text.

weis der zwei kristallographischen Schwefelpositionen analog zur Röntgendiffraktometrie und eventueller weiterer Besonderheiten schwierig. In der Detaildarstellung in Abbildung 5.3 ist eine asymmetrische Linienform zu erkennen. Die asymmetrische Linienform weist auf mindestens zwei Komponenten hin. Die Anpassung der Linie mit zwei Gauß-förmigen Kurven ist ein willkürlich gewählter Ansatz. Dieser geht von einer verschwindenden Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung und geringen Anisotropie der chemischen Verschiebung aus. Es fallen die hohen Werte für die Halbwertsbreiten der beiden Komponenten auf. Komponente 1 weist eine Halbwertsbreite von $\nu = 38$ kHz auf und Komponente 2 eine Breite von $\nu = 57$ kHz. Beide Komponenten sind relativ zueinander um ≈ 500 ppm verschoben. Das Flächenverhältnis von Komponente 1 zu Komponente 2 beträgt etwa 2 : 1. Dies entspricht nicht dem erwarteten Verhältnis von 3 : 1, wenn die Schwefelpositionen alle besetzt sind (6 Schwefelatome auf $6h$, 2 Schwefelatome auf $2c$). Einerseits gibt es aufgrund des angenommenen Modells Abweichungen, andererseits kann die Besetzung einzelner Plätze geringer sein.

Diese Anpassung zeigt, dass eine Untersuchung der Probe unter Rotation um den magischen Winkel (*magic angle spinning*, MAS) mit einer Rotationsgeschwindigkeit ≥ 10 kHz erfolgen sollte. Dabei sollte die Geschwindigkeit entsprechend der Stärke der Wechselwirkungen gewählt werden. MAS-NMR führt zu einer Ausmittelung der dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkungen erster Ordnung, welches zu einer höheren Auflösung im NMR-Spektrum führen sollte, sofern nicht auch quadrupolare Wechselwirkungen zweiter Ordnung einen Einfluss auf das ^{33}S -NMR-Spektrum haben. So ließen sich die Struktur und mögliche Abweichungen in der Besetzung einzelner Schwefelpositionen aufklären. Ob dies möglich ist, bleibt offen, da das Material durch die Interkalation empfindlich gegenüber Luftfeuchte ist und eine Dichtheit der Rotoren über die nötige Messdauer (≥ 1000 Scans, entspricht einigen

Stunden/Tagen) nicht gewährleistet werden kann.

^{93}Nb -NMR-Spektren

Abb. 5.4(a) zeigt ein ^{93}Nb -NMR-Spektrum mit einer ruhenden Probe aufgezeichnet nach einem Ein-Puls-Experiment. Es sind neben den beiden Linien hoher Intensität auch feinere Details zu beobachten. Dies deutet schon den Einfluss des hohen Kernspins ($I = \frac{9}{2}$) an. Das große elektrische Quadrupolmoment des ^{93}Nb -Kerns ($-32 \cdot 10^{28} \text{ m}^2$) und dessen Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten bildet den hauptsächlichen Einfluss [231, 234]. Durch quadrupolare Wechselwirkung erster und zweiter Ordnung wird dieses NMR-Spektrum durch Satellitenübergänge und ein *powder pattern* beherrscht. Neben der Quadrupolwechselwirkung in erster und zweiter Ordnung kann auch eine Anisotropie der chemischen Verschiebung (*engl.* chemical shift anisotropy, CSA) auftreten. Um Effekte durch Totzeiten zu reduzieren, wurde ebenfalls ein NMR-Spektrum nach einer Solid-Echo-Pulsfolge aufgezeichnet (Abb. 5.4(b)). Durch die angeführten Effekte scheint eine Refokussierung nicht zu einem besser aufgelösten Spektrum zu führen, sondern die zuvor beobachteten Signale verbreitern weiter.

Mit Hilfe einer Simulation mit dem Programm *WSolids* [121] soll beispielhaft gezeigt werden, wie ein ^{93}Nb -NMR-Spektrum aussehen könnte (Abbildung 5.5). Es soll zeigen, wie ein ^{93}Nb -NMR-Spektrum angepasst werden könnte. Durch ei-

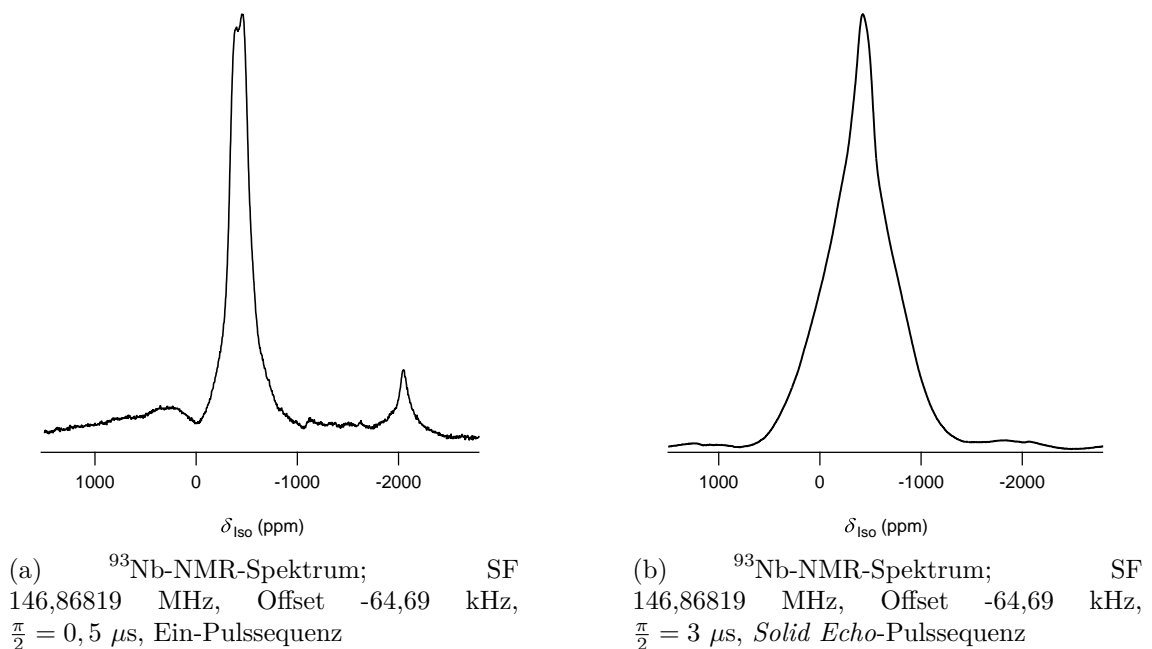


Abbildung 5.4.: ^{93}Nb -NMR-Spektren für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ bei $T = 295 \text{ K}$. Das *Solid-Echo*-Spektrum 5.4(b) von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ zeigt trotz Refokussierung keine Verschmälerung der Linie.

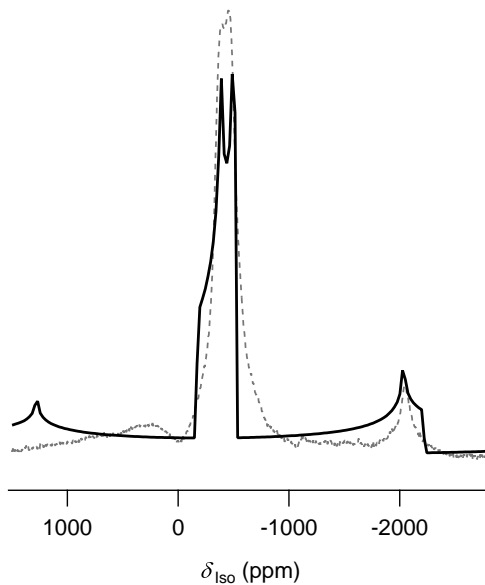


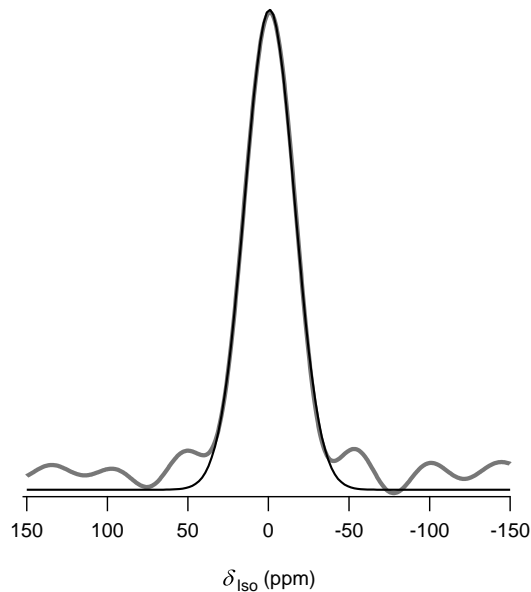
Abbildung 5.5.: Simulation eines ^{93}Nb -NMR-Spektrum (durchgezogene Linie) und das experimentelle Spektrum aus Abb. 5.4(a) (Punkte). Der mit *WSolids* durchgeführten Simulation liegt folgender Parametersatz zugrunde: $C_Q = 13$ MHz, $\eta_Q = 0,1$; $\delta_{iso} = -380$ ppm, $\Delta\delta = 270$ ppm, $\eta_{CSA} = 0,57$.

ne Anpassung können die bestimmenden Parameter der Quadrupolwechselwirkung in erster und zweiter Ordnung, sowie der Anisotropie der chemischen Verschiebung ebenfalls erhalten werden. Die Simulation orientierte sich an der Literatur zu Nb-Verbindungen [234]. Aus Ergebnissen der Röntgenbeugung kann für die Festkörper-NMR ebenfalls auf ein komplexes NMR-Spektrum geschlossen werden [204]. Die Niob-Atome sind in einer Zick-Zack-Kette angeordnet und von Schwefel-Atomen umgeben. Innerhalb der Nb-Oktaeder sind die Nb-Atome nicht zentriert, sondern aus dem Zentrum verschoben. Dies trägt zusätzlich zum EFG bei. Für eine Anpassung experimenteller Daten sollte aufgrund der Komplexität des Spektrums auf die Software SIMPSON [235], welche im Vergleich zu *dmfit* oder *WSolids* für große Kernspins besser ausgelegt ist, zurückgegriffen werden. Anhand des ^{93}Nb -NMR-Spektrum wird noch einmal deutlich, wie wichtig eine Untersuchung dieser Probe unter MAS ist, um eine hohe Auflösung im NMR-Spektrum zu gewinnen.

5.1.2. ^6Li -NMR-Spektrum

In Abbildung 5.6 ist ein ^6Li -NMR-Spektrum ($\omega_0/2\pi = 88,8$ MHz), aufgenommen mit einer Solid-Echo-Pulssequenz, gezeigt. Die Probe ist ohne Rotation bzw. statisch gemessen worden. Es wurde eine Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) der Zentrallinie von 1,8 kHz bei Raumtemperatur beobachtet. Dies ist eine geringere FWHM im Vergleich zur Zentrallinie im ^7Li -NMR-Spektrum, wie weiter unten gezeigt wird (Kap. 5.1.3). Durch eine Anpassung des ^6Li -NMR-Spektrums mit einer Gauß-Funktion ist zu erkennen, dass es keine Hinweise auf mehrere Komponenten innerhalb der Zentrallinie gibt. Die Beobachtung anhand der Zentrallinie stimmt mit den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung überein, da mehrere Komponenten auf unterschiedliche kristallographische Positionen hingedeutet hätten. Lithium liegt

Abbildung 5.6.: ^6Li -NMR-Spektrum, aufgezeichnet mit einer Solid-Echo-Pulsfolge ($\omega_0/2\pi = 88,3$ MHz, $T = 295$ K). Die Parameter für die Pulssequenz sind SF 88,34214 MHz, Offset 0 Hz $\frac{\pi}{2} = 6$ μs , $\tau_{\text{Echo}} = 10$ μs .



aber nur auf der $2a$ -Position vor. Da allerdings die chemische Verschiebung für unterschiedliche kristallographische Positionen im Bereich weniger ppm liegt, sollte diese Schlussfolgerung noch einmal überprüft werden. Einerseits kann durch Koaleszenz, d.h. einer Mittelung der unterschiedlichen Signale durch temperaturinduzierte, schnelle Bewegung der Kerne, die Linie ein Mittel aller Komponenten darstellen. Messungen bei tiefen Temperaturen könnten hierüber Aufschluss geben. Andererseits wurde bereits im Zusammenhang mit den Kernen ^{33}S und ^{93}Nb angesprochen, dass eine Untersuchung des Materials mit Hilfe von MAS zu hochaufgelösten NMR-Spektren führen kann.

5.1.3. ^7Li -NMR-Spektren

Es sind ^7Li -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen aufgezeichnet worden ($\omega/2\pi = 116,6$ MHz, 155,5 MHz und 233,2 MHz). Die ^7Li -NMR-Spektren sind zum einen bei Raumtemperatur ($T = 295$ K) zur Auswertung der NMR Linien hinsichtlich der Kristallstruktur herangezogen worden. Zum anderen werden auch temperaturabhängig gemessene NMR Spektren gezeigt. Aus der Linienverschmälerung mit steigender Temperatur können so erste Informationen zur Li-Ionen-Dynamik erhalten werden.

Ein Nachteil der Messung von ^6Li -NMR-Spektren gegenüber der ^7Li -NMR ist eine längere Messdauer durch das natürliche Li-Isotopen-Verhältnis in der Probe ($^6\text{Li} : ^7\text{Li} = 7,59 : 92,41$). Durch die hohe Verdünnung der ^6Li -Kerne in der Probe erhöht sich die T_1 -Zeit und damit auch die Messdauer. Die Messung von ^7Li -NMR-Spektren birgt auch Nachteile. Einerseits verbreitern sich die Signale durch z. B. homonukleare dipolare Wechselwirkung, welches die Auflösung verschlechtert, aber durch MAS verbessert werden kann. Andererseits kann auch eine Verbreiterung

durch quadrupolare Wechselwirkung aufgrund des elektrischen Quadrupolmoments des ^7Li -Kerns ($Q = -40,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ [236, 237]) hinzukommen.

Exkurs: Quadrupolwechselwirkung

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{\text{full}}(\Theta) = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{V}(\Theta) \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (5.1)$$

$$\Leftrightarrow \hat{\mathcal{H}}_Q^{\text{full}}(\Theta) = \hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)} + \hat{\mathcal{H}}_Q^{(2)} + \dots \quad (5.2)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)} = \omega_Q^{(1)} \frac{1}{6} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\hat{1}) \quad (5.3)$$

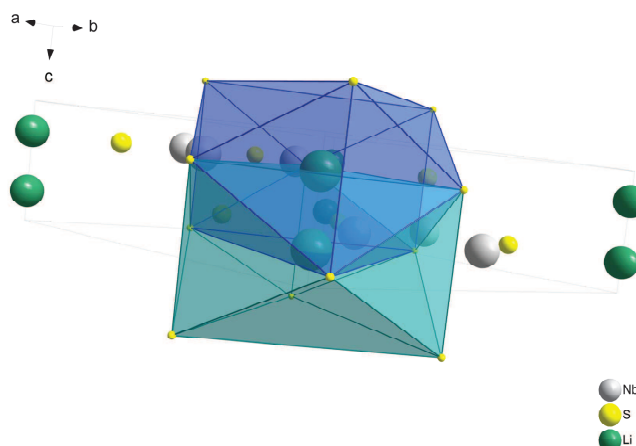
$$\omega_Q^{(1)} = \frac{3eQ\bar{V}_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \quad (5.4)$$

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} = \frac{e^2qQ}{h}; \quad \eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (5.5)$$

$$\omega_Q^{(2)} \propto \left| \frac{(\omega_Q^{(1)})^2}{\omega_0} \right| \quad (5.6)$$

Zum Verständnis der Bedeutung der Ergebnisse aus Abb.5.8 soll der theoretische Hintergrund aus [146] für die Beschreibung der Wechselwirkung eines elektrischen Quadrupolmoments Q des Kern mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort zusammengefasst werden. Der Gesamt-Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_Q^{\text{full}}(\Theta)$ für die Quadrupolwechselwirkung in 5.1 wird durch eine Reihe von Termen n -ter Ordnung beschrieben, von denen vor allem der erste und der zweite Term wichtig sind (Gleichung 5.2). Man spricht auch von der Quadrupolwechselwirkung erster oder zweiter Ordnung. Der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)}$ in Gl. 5.3 beschreibt die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung. Es gehen dabei die Quadrupolkopplung $\omega_Q^{(1)}$, die z -Komponente \hat{I}_z des Kernspin-Operators $\hat{\mathbf{I}}$, die Kernspinquantenzahl I und der Einheitsoperator $\hat{1}$ ein. Aus dieser Beschreibung gehen im Hauptachsensystem zwei charakteristische Größen zur Beschreibung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung und des EFG hervor. Im Hauptachsensystem wird der elektrische Feldgradient über einen Tensor zweiter Stufe $\mathbf{V}(\Theta)$ mit den Hauptdiagonalelementen V_{xx} , V_{yy} und V_{zz} beschrieben. Die Beschreibung der Quadrupolkopplung $\omega_Q^{(1)}$ (Gl. 5.4) beinhaltet also das Quadrupolmoments Q , ein Element des EFG-Tensors V_{zz} , sowie die Kernspinquantenzahl I und Naturkonstanten. Die Quadrupolkopplung $\omega_Q^{(1)}$ unterscheidet sich nur um 2π von der gebräuchlicheren Quadrupolkopplungskonstante C_Q (Gl. 5.5). C_Q wird in MHz angegeben. Weiter ergibt sich aus der Beschreibung des elektrischen Feldgradienten im Hauptachsensystem auch der Asymmetrieparameter η . Der Hauptbeitrag durch die Quadrupolwechselwirkung in einem NMR Spektrum für einen Kern mit $I > 1/2$ wird häufig nur die erste Ordnung sein. Allerdings kann auch die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung beitragen. Der Einfluss dieses Terms lässt sich entweder unter *magic angle spinning* (MAS) beobachten (charakteristisches Pulverspektrum, *powder pattern*) oder unter der Aufzeichnung mehrerer Spektren unter verschiedenen

Abbildung 5.7.: Detaildarstellung der Lithium-Koordination durch die Schwefelatome in der Tunnelwand. Ein einzelnes Li-Atom wird durch ein dreifach erweitertes Dreiecksprisma mit zwei verzerrten Stirnflächen koordiniert. Auf einer dieser Stirnflächen sitzt das Nachbar-Li-Atom zur Hälfte. Beide Li-Atome werden durch dieselben Prismen koordiniert, wobei diese gegeneinander leicht verdreht sind.



Larmorfrequenzen ω_0 . Letzteres führt zu einer Änderung in der Quadrupolkopplung $\omega_Q^{(2)}$ und damit zu einer Änderung im NMR-Spektrum.

Quadrupolwechselwirkung in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

Die quadrupolare Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort kann jedoch bei der Untersuchung der Kristallstruktur hinsichtlich der Li-Positionen helfen. Aus den ^6Li -NMR-Spektren konnte schon vermutet werden, dass die beiden $2a$ -Positionen des Li in der Einheitszelle identisch sind. Betrachtet man die Gitterstruktur in einer Detailansicht in Abb. 5.7, so erkennt man, dass auch der elektrische Feldgradient an beiden Positionen gleich sein sollte. Beide Prismen, welche um die jeweilige Li-Position aufgespannt sind, sind gleich und nur zueinander gedreht. Der elektrische Feldgradient würde sich ändern, falls die Umgebung bzw. Koordination sich ändern (z. B. Wechsel von Tetraeder zu Oktaeder) oder falls starke Verzerrung der Koordinationszelle auftritt.

In Abbildung 5.8 sind in den ^7Li -NMR-Spektren für $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und 233,2 MHz bei Raumtemperatur neben der Zentrallinie $|\pm\frac{1}{2}\rangle \longleftrightarrow -|\frac{1}{2}\rangle$ auch zwei Satelliten $|\pm\frac{3}{2}\rangle \longleftrightarrow |\pm\frac{1}{2}\rangle$ zu beobachten. Es ist nur ein Satellitenpaar zu beobachten, sodass für alle ^7Li -Sondenkerne derselbe elektrische Feldgradient am Kernort zu erwarten ist. Das bedeutet, dass die beiden Li-Plätze je Einheitszelle auf der $2a$ -Position äquivalent sind. Durch den relativen Abstand der Satelliten zueinander kann eine Quadrupolkopplungskonstante $C_Q = 122$ kHz für das Spektrum in Abb. 5.8(b) ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz) berechnet werden. Weiterhin wurden beide Spektren auch mit *WSolids* [121] simuliert. Die Simulation wurde für zwei verschiedene Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$ durchgeführt. Es wurde eine lorentzförmige Linienverbreiterung von 2 kHz angenommen. Die Unterschiede in den Intensitäten zwischen Simulation und Experiment rühren aus der Optimierung der Pulslänge zur Anregung der Zentrallinie im Experiment. Es wurde unabhängig von der Larmorfrequenz für die Quadrupolkopplungskonstante ein Wert von $C_Q = 130$ kHz und für den Asymme-

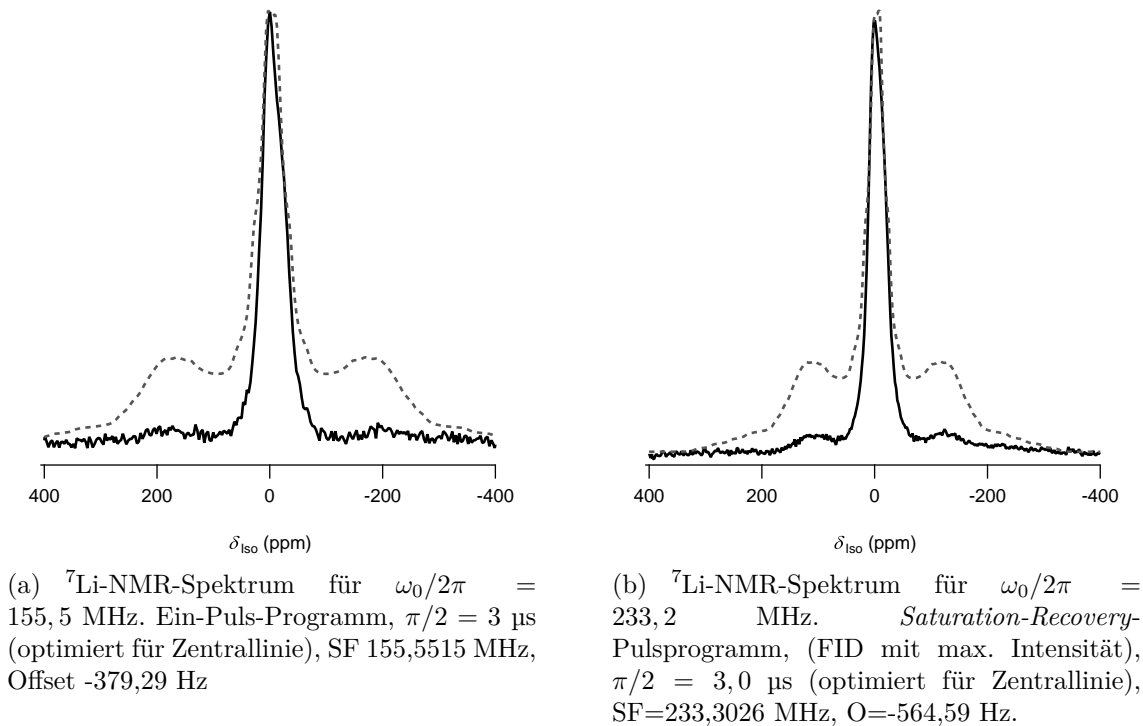


Abbildung 5.8.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$ bei Raumtemperatur $T = 295$ K. Weiter wurden die Spektren bei ruhender Probe aufgezeichnet. Sie zeigen die Zentrallinie und ein Paar Quadrupolsatelliten. Die Spektren wurden mit dem Programm *WSolids* [121] simuliert (gestrichelte Linie).

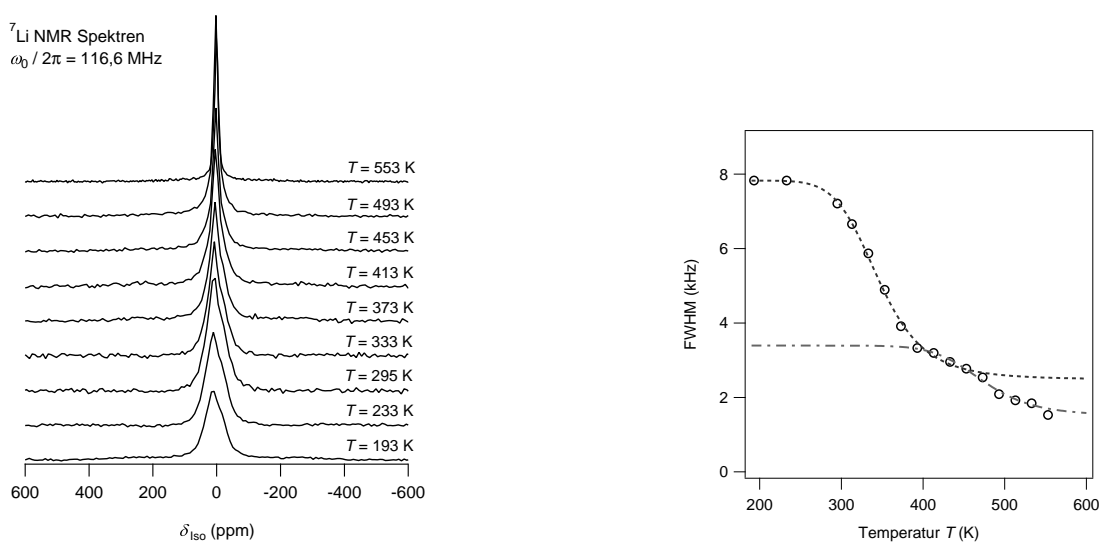
trieparameter ein Wert von $\eta = 0,15$ gefunden. Nur die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung hängt von der Larmorfrequenz ω_0 ab. Daraus lässt sich schließen, dass das statische NMR-Spektrum hauptsächlich durch die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung beeinflusst wird.

Aus den Ergebnissen aus ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren lassen sich die Daten aus der Kristallographie 5.7 bestätigen, dass das Li nur eine Position besetzt bzw. nur eine chemische Umgebung und einen elektrischen Feldgradienten sieht.

Bewegungsinduzierte Linienverschmälnerung

Die Temperaturabhängigkeit der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linien bei den Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi = 116,3, 155,5$ und $233,2$ MHz ist in den Abbildungen 5.9, 5.10 und 5.11 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse für $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz. Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren (Abb. 5.9(a)) sind mit dem *Saturation-Recovery*-Pulsprogramm aufgezeichnet worden. Dabei wurde immer der FID mit der höchsten Intensität (d.h. Wartezeit $\tau =$



(a) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren für $T = 190 - 550$ K. Die Spektren sind den T_1 -Messungen entnommen.

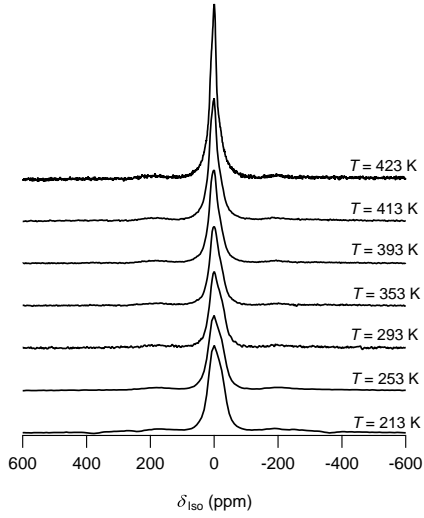
(b) Bewegungsinduzierte Linienverschmälerung aus Abb. 5.9(a). Aufgetragen sind die Halbwertsbreiten der Zentrallinie gegen die Temperatur (Quadrate) und zwei Fits (gestrichelte Linien).

Abbildung 5.9.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz) und deren Linienverschmälerung. *Saturation-Recovery*-Pulsprogramm (FID mit max. Intensität), $\pi/2 = 3,4$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 116,3975 MHz, Offset 513,97 Hz. Es kann ein zweiter Prozess beobachtet werden, dessen abgeschätzte Sprungrate zu $T_{1\rho}$ und SAE-Messungen passt. Der gesamte Prozess zeigt eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,27(3)$ eV und eine Sprungrate $\tau^{-1} = 5 \cdot 10^4$ 1/s bei $T = 341$ K. Der zweite Prozess ab 400 K weist ein $E_A = 0,6(2)$ eV und ein $\tau^{-1} = 2 \cdot 10^4$ 1/s bei $T = 464$ K auf.

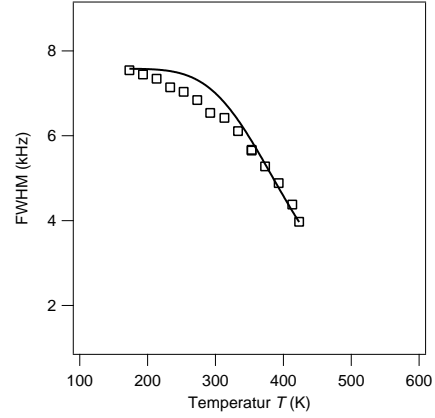
$5 \cdot T_1$) genutzt. Die Pulslänge für den 90° -Puls betrug $\pi/2 = 3,0$ μs und war für die Zentrallinie optimiert. Besonders fällt in den Spektren auf, dass aufgrund dieser Optimierung keine weiteren Signale zu beobachten sind. Dies unterscheidet diese Daten von der Beobachtung von Quadrupolsatelliten bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz. Ob dies auf einen Homogenisierungseffekt zurückzuführen ist, bleibt offen, da die Reihenfolge der Messungen gemäß der Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz, $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz und $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz war. Einerseits ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der NMR-Spektren in Abb. 5.9(a) nicht sehr hoch, weshalb keine Quadrupolsatelliten beobachtet werden könnten. Andererseits ist ein Homogenisierungseffekt vernachlässigbar, wie bereits der Vergleich der NMR-Spektren bei $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz und $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz zeigte (Abb. 5.8).

Aus der Temperaturabhängigkeit der vollen Breite der Zentrallinie bei halber

5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$



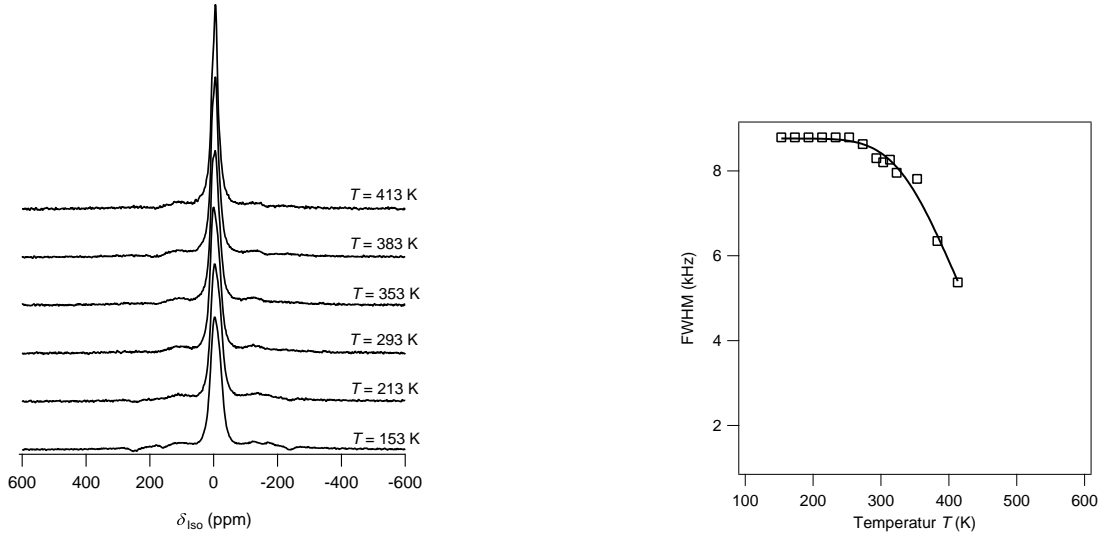
(a) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren für $T = 231 - 423$ K.



(b) Bewegungsinduzierte Linienverschmälerung aus Abb. 5.10(a). Aufgetragen sind die Halbwertsbreiten der Zentrallinie gegen die Temperatur (Quadrate) und ein Fit (Linie).

Abbildung 5.10.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz) und deren Linienverschmälerung. Ein-Puls-Programm, $\pi/2 = 6$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 155,5155 MHz, Offset -379,29 Hz

Höhe (*full width at half maximum* (FWHM)) lassen sich erste Informationen zur Li-Dynamik gewinnen. Dabei führt eine Li-Bewegung zu einem raumzeitlichen Mittel der dipolaren Wechselwirkung im Umfeld des Sondenkerns. Ähnlich wie die Brownsche Molekularbewegung in einer Flüssigkeit sorgt eine Temperaturerhöhung in einem Festkörper für eine bewegungsinduzierte Linienverschmälerung (*motional narrowing* (MN)). Dabei muss man jedoch das Beobachtungszeitfenster im Bereich von Nanosekunden beachten, wenn man die Larmorfrequenzen zugrunde legt. Es werden also nur lokale Bewegungsprozesse betrachtet, welche niedrig aktiviert sein können, allerdings aber auch keine hohen Sprungraten aufweisen. In Abbildung 5.9(b) ist die bewegungsinduzierte Linienverschmälerung als FWHM gegen die Temperatur aufgetragen. Als Besonderheit ist hier eine Stufe in den Daten bei $T > 400$ K zu beobachten. Aktivierungsenergien wurden über die empirische Formel von Hendrickson und Bray [123] berechnet. Durch die Stufe wurden zum einen zwei einzelne Anpassungen der unterschiedlichen Temperaturbereiche vorgenommen und zum anderen die Daten insgesamt mit einer Funktion angepasst (mit * in Tab. 5.1 markiert). Sprungraten aus der Linienbreite des starren Gitters Δv_R wurde nach $\tau^{-1} = 2\pi\Delta v_R$ [71] abgeschätzt. Die zugehörige Temperatur wurde aus dem Wendepunkt der Datenanpassung abgeschätzt. Die beiden Einzelanpassungen zeigen für den Temperaturbe-



(a) ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren für $T = 153 - 413$ K.

(b) Bewegungsinduzierte Linienverschmälerung aus Abb. 5.11(a). Aufgetragen sind die Halbwertsbreiten der Zentrallinie gegen die Temperatur (Quadrate) und ein Fit (Linie).

Abbildung 5.11.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz) und deren Linienverschmälerung. *Saturation-Recovery*-Pulsprogramm (FID mit max. Intensität), $\pi/2 = 3,0$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 233,3026 MHz, Offset -564,59 Hz.

reich $T < 400$ K eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,36(6)$ eV sowie eine Sprungrate $\tau_{\text{MN}}^{-1} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei 336 K. Für den zweiten Anteil im Bereich $T > 400$ K wird eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,59(19)$ eV sowie eine Sprungrate $\tau_{\text{MN}}^{-1} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei 464 K beobachtet. Es ist möglich, dass es sich bei der Stufe um ein Artefakt handelt. Da diese Stufe bei weiteren Messungen nicht beobachtet werden konnte, ist die Anpassung der gesamten Kurve (*) für einen Vergleich wichtig. Hier ergibt sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,27(3)$ eV sowie eine Sprungrate $\tau_{\text{MN}}^{-1} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei 341 K.

Für $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz (Abb. 5.10) war der Temperaturbereich bis 423 K nicht groß genug, um den Bereich des *extreme narrowing* aufzuzeichnen. Über den gesamten Temperaturbereich sind die Quadrupolsatelliten zu beobachten. Es tritt keine Koaleszenz auf. Die Anpassung der Kurven in Abb. 5.10(b) zeigt ein unvollständiges *motional narrowing*. Daher ist die gefundene Aktivierungsenergie $E_A = 0,21(1)$ eV sowie eine Sprungrate $\tau_{\text{MN}}^{-1} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei 381 K nur eine Abschätzung.

Für $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz (Abb. 5.11) war der Temperaturbereich bis 413 K ebenfalls nicht groß genug, um die Daten zum *motional narrowing* vollständig aufzuzeichnen. Die Quadrupolsatelliten zeigen keine Koaleszenz. Aus den Daten kann eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,25(5)$ eV sowie eine Sprungrate $\tau_{\text{MN}}^{-1} = 5,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 5.1.: Vergleich der Ergebnisse der Linienverschmälerung für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$. Zusammengefasst sind Aktivierungsenergien E_A und Sprungraten τ_{MN} bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$. Für $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz werden außerdem die Ergebnisse eines Gesamtfits (*) und der zwei einzelnen Fits verglichen.

$\omega_0/2\pi$ / MHz	116,6		116,3 (*)	155,5	233,2
$E_{A,\text{MN}}$ / eV	0,36(6)	0,59(19)	0,27(3)	0,21(1)	0,25(2)
τ_{MN}^{-1} / s^{-1}	$4,9 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$
bei T / K	336	464	341	381	407

bei 407 K abgeschätzt werden. Insgesamt wurde bei allen Larmorfrequenzen eine Li-Bewegung beobachtet, welche mit etwa 0,2–0,3 eV niedrig aktiviert ist. Welcher Natur ein solch niedrig aktivierter Bewegungsprozess sein könnte, vermag an dieser Stelle nicht geklärt werden. Bezogen auf die Gitterstruktur kann dies eine lokale Bewegung, d.h. Platzwechsel innerhalb der Kanäle, sein. Aufgrund der chemischen Interkalation bis zu einem Li-Gehalt von $x = 0,7$ wären dafür ausreichend viele Leerstellen vorhanden.

5.2. ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation

Mit Hilfe der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung wurde schon ein Einstieg in die Li-Ionen-Dynamik in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ vorgestellt. Die Spin-Gitter-Relaxation ermöglicht ebenfalls die Beobachtung einer Li-Bewegung. Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Laborkoordinatensystem (T_1/SGR) und im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}/\text{SGR}\rho$) unterscheiden sich in den Zeitskalen bzw. den (effektiven) Magnetfeldern. T_1 -Messungen sind bei drei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$ durchgeführt worden. Zusätzlich sind $T_{1\rho}$ -Messungen bei *spin lock*-Frequenzen $\omega_1/2\pi$ im kHz-Bereich vorgenommen worden. Neben der weiteren Untersuchung der Li-Ionen-Dynamik und der Art des Bewegungsprozesses bietet die Spin-Gitter-Relaxation auch die Möglichkeit, die Dimensionalität der Bewegung zu bestimmen. Hierzu ist die Hochtemperaturflanke eines Relaxationsraten-Maximums von besonderer Bedeutung. Der Schwerpunkt dieses Kapitels wird auf den Messungen im rotierenden Koordinatensystem ($\text{SGR}\rho$) liegen, da dort die Hochtemperaturflanke ebenfalls beobachtet werden konnte.

Abbildung 5.12 zeigt die T_1 -Messungen bei $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz (Abb. 5.12(a)), 155,5 MHz (Abb. 5.12(b)) und 233,2 MHz (Abb. 5.12(c)). Die Auswertung beschränkt sich auf die Tieftemperaturflanken (TT-Flanken), da der Temperaturbereich für die Beobachtung eines vollständigen Ratenmaximums nicht ausreichte. Aus Steigung der TT-Flanke in der Arrhenius-Darstellung kann eine Aktivierungsenergie berechnet werden. Die Steigung der TT-Flanke wird allerdings auch durch nicht-

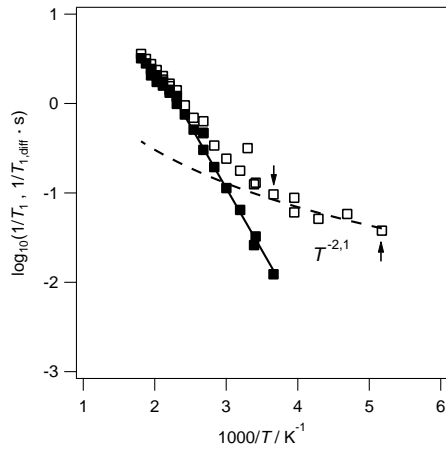
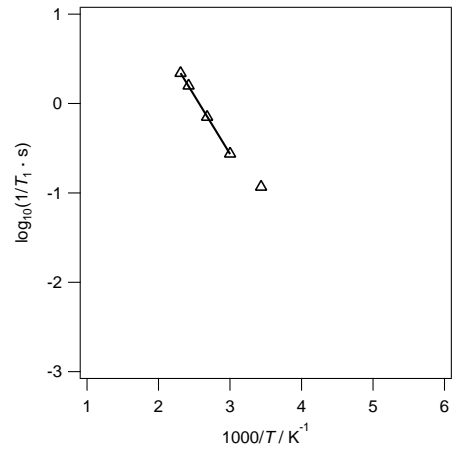
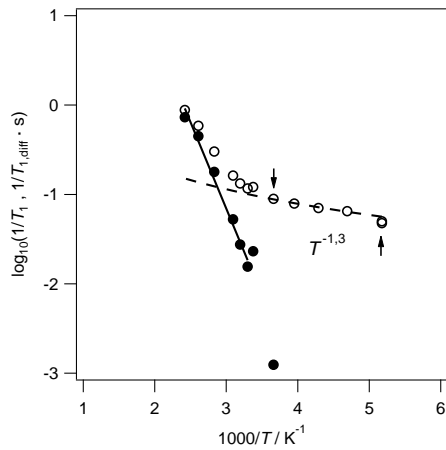
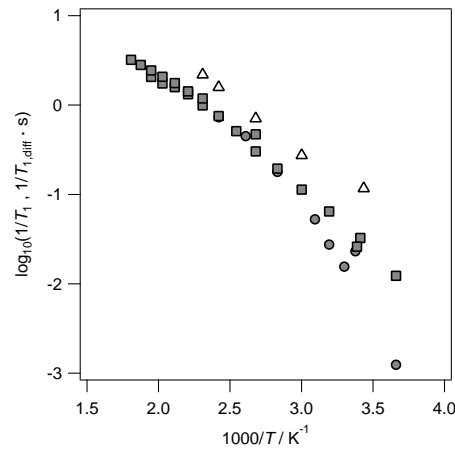
(a) $\omega_0/2\pi = 116,6$ MHz(b) $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz(c) $\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz(d) Vergleich aller Larmorfrequenzen, korrigierte $T_{1,diff}^{-1}$ -Raten mit Ausnahme von $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz

Abbildung 5.12.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation, gemessen mit *Saturation-Recovery*-Pulsfolge. Offene Datenpunkte stellen die Messdaten T_1^{-1} dar, während ausgefüllte Punkte die diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$ darstellen. Die Anpassung des nicht-diffusiven Untergrundes ist als gestrichelte Linie dargestellt. Der Bereich der Anpassung ist durch Pfeile angezeigt. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung der diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$. Ein Vergleich der diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$ ist in Abb. 5.12(d) für $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz (Quadrate) und $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz (Kreise) gezeigt. Zusätzlich sind die unkorrigierten T_1^{-1} -Raten für $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz (Dreiecke) eingezeichnet.

diffusive Effekte beeinflusst [71]. Die SGR-Rate $1/T_1$ ist eine Superposition aus diffusiven und nicht-diffusiven Beiträgen $T_1^{-1} = T_{1,\text{diff}}^{-1} + T_{1,\text{nd}}^{-1}$ [35]. Der nicht-diffusive Untergrund äußert sich häufig bei tiefen Temperaturen durch SLR-Raten, welche in ihrer Steigung klein sind ($m \ll 2$). Nicht-diffusive Prozesse können elektronische Beiträge durch (dipolare) Wechselwirkung der Kernspins mit den Elektronen im Leitungsband sein (siehe Kapitel 4 zum Li-Metall), Beiträge durch (dipolare) Wechselwirkungen mit Fluktuationen der Kernspins an paramagnetische Zentren oder Gitterschwingungen [35]. Die gemessenen SLR-Raten können um solche nicht-diffusiven Beiträge korrigiert werden (z. B. Korringa-Relation). Erst so spiegelt die Steigung eine Aktivierungsenergie einer diffusionsinduzierten Bewegung wieder. Im Fall von Nicht-Metallen kann mittels einer Funktion $\propto T^{-\alpha}$ der nicht-diffusive Anteil angepasst und von den gemessenen SLR-Raten subtrahiert werden. Der Wert des Exponenten α mag Rückschlüsse auf die mögliche Ursache der nicht-diffusiven Phänomene zulassen. Allerdings gibt es hierzu keine explizite Untersuchung oder Erklärung in der Literatur in Bezug auf die Spin-Gitter-Relaxation [19, 35, 36]. Die gefundenen Exponenten sind im Rahmen des Fehlers gleich, denn für $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz ist $\alpha = 2,1$ und für $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz ist $\alpha = 1,3$. Im Fall des $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ könnte eine Ursache für den nicht-diffusiven Beitrag die (dipolaren) Wechselwirkungen mit den Spinfluktuationen der paramagnetischen Zentren sein. Diese paramagnetischen Zentren können durch freie Valenzelektronen an Nb-Atomen entstehen (Punktdefekte).

Nach der Korrektur und dem Erhalt der diffusionsinduzierten SGR-Raten können Aktivierungsenergien berechnet werden. In den Abbildungen 5.12(a)–5.12(c) stellen die ausgefüllten Punkte die korrigierten SGR-Raten dar und wurden für die Bestimmung der Aktivierungsenergie herangezogen. Die ermittelten Energien liegen bei etwa 0,3 eV (Tab. 5.2). Dies ist vergleichbar den Werten, welche aus der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung ermittelt wurden (Kap. 5.1.3). Die Aktivierungsenergie der Tieftemperaturflanke ist mit einer lokalen Li-Bewegung verknüpft [71]. Das bedeutet, dass die Ergebnisse sowohl der ^7Li NMR SGR als auch die Ergebnisse des *motional narrowing* eine lokale Li-Bewegung mit ähnlich niedriger Aktivierungsenergie beobachten. Dies könnte auf Li-Sprünge innerhalb der Kanäle hindeuten.

Ein Vergleich der ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten in Abbildung 5.12(d)

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der ^7Li NMR T_1 -Messungen für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$. Zusammengefasst sind Aktivierungsenergien E_A der TT-Flanke bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$.

$\omega_0/2\pi$ (MHz)	E_A (eV)
116,3	0,28(1)
155,5	0,26(1)
233,2	0,38(2)

lässt erkennen, dass sowohl die diffusionsinduzierten Raten also auch die unkorrigierte Relaxationsrate für $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz nur eine sehr kleine Änderung in den Absolutraten in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz zeigen. Anhand der beiden TT-Flanken kann die Frequenzabhängigkeit untersucht werden. Korrelationsphänomene werden beobachtet, wenn die Frequenzabhängigkeit der TT-Flanke von ω_0^{-2} abweicht und gegen ω_0^{-1} geht. Genauer können Korrelationsphänomene durch eine Proportionalität der SGR-Raten zu $\omega_0^{-1-\alpha}\tau^{-\alpha}$ beschrieben werden [72, 238–241]. Anhand der drei untersuchten Frequenzen ω_0 lässt sich durch lineare Anpassung der Punkte in doppellogarithmischer Auftragung ein $\alpha = 0,2(9)$ feststellen. Der große Fehler der Anpassung wird durch die Zahl der Punkte verursacht. Später kommen die Daten aus ${}^7\text{Li}$ NMR $T_{1\rho}$ -Messungen dazu und der Fehler der Anpassung wird kleiner. Allerdings lässt sich für den Beobachtungsbereich der T_1^{-1} -Raten feststellen, dass die lokale Li-Bewegung bei einer festgestellten Frequenzabhängigkeit von $\omega_0^{-1,2}$ stark von Korrelation beeinflusst sein kann. Dies würde weiterhin für eine lokale Sprungbewegung innerhalb der Kanäle sprechen.

${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR $_{\rho}$

Weiteren Aufschluss geben können ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR $_{\rho}$ -Messungen im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$). Durch schwächere effektive Magnetfelder ω_1 am Probenort können Ratenmaxima bei geringeren Temperaturen beobachtet werden. Die ${}^7\text{Li}$ NMR $T_{1\rho}$ -Messungen wurden an der TU Graz am Avance III 300 NMR-Spektrometer ($\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz) durchgeführt. Dabei wurden im Gegensatz zu den SGR-Messungen Relaxationsratenmaxima bei etwa 500 K beobachtet (Abb. 5.13). Die Daten der entsprechenden Auswertungen sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Zunächst findet man wie bei den SGR-Messungen einen nicht-diffusiven Untergrund, welchen man unter denselben Annahmen wie oben korrigieren kann. Auch hier können paramagnetische Zentren die Ursache für den nicht-diffusiven Untergrund sein. Die Werte für α variieren zwischen $\alpha = 1,1$, $\alpha = 1,6$ und $\alpha = 2,5$ und sind ähnlich zu den gefundenen Werten in den SGR-Messungen. Nach der Korrektur des Untergrundes können die $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten über eine Modellfunktion angepasst werden. Hierzu wurde die Funktion nach Bloembergen, Purcell und Pound [82] genutzt. Für eine dreidimensionale, isotrope Diffusion gilt $\beta = 2$ in Gleichung 5.7. Als Test wurde der Parameter β auch als Fit-Parameter mit angepasst. Hierbei wurde aber keine Abweichung gegenüber der Vorgabe $\beta = 2$ gefunden, da der Fehler diesen Wert immer mit einschließt. Eine Abweichung im Sinne einer Sprungkorrelation (Tieftemperaturflanke) oder die Auswirkung der Kanalstruktur bzw. der Dimensionalität (Hochtemperaturflanke) kann auf diese Weise nicht bestimmt werden.

$$T_1^{-1} \propto G(0) \cdot \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^\beta} \quad (5.7)$$

Aus der Anpassung der einzelnen Ratenmaxima können die Aktivierungsenergie und die Sprungrate der Li-Bewegung bestimmt werden. Bei allen drei *spin*

5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

Tabelle 5.3.: Ergebnisse der ${}^7\text{Li}$ -NMR- $T_{1\rho}$ -Messungen für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$. Zusammengefasst sind Aktivierungsenergien E_A mit fixem $\beta = 2$ und variablem β , sowie Sprungraten τ bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_1/2\pi$.

$\omega_1/2\pi$ / kHz	E_A / eV, $\beta = 2$	E_A / eV	τ_0^{-1} / s $^{-1}$	τ^{-1} / s $^{-1}$
10	0,87(2)	0,85(2) $\beta = 2, 3(3)$	$6,0 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^5$ (493 K)
15	0,82(6)	0,82(7) $\beta = 2, 0(6)$	$3,5 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^5$ (500 K)
20	0,83(4)	0,89(3) $\beta = 1, 8(5)$	$5,4 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^5$ (502 K)

lock-Frequenzen $\omega_1/2\pi$ wird eine Aktivierungsenergie von etwa 0,8 – 0,9 eV gefunden. Dies ist wesentlich höher als die bisherigen Ergebnisse aus der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung ($\approx 0,2$ eV) und der T_1 -Tieftemperaturflanke ($\approx 0,3$ eV). Hier wurde eine niedrig aktivierte, lokale Bewegung beobachtet. Nun ist der Beobachtungszeitraum um 5 Größenordnungen höher und die mesoskopische Bewegung scheint signifikant höher aktiviert zu sein. Die korrigierten SGR ρ -Raten (Abb. 5.13(d) und Tab. 5.3) zeigen, dass bei steigendem $\omega_1/2\pi$ sich auch das Ratenmaximum zu höheren Temperaturen verschiebt. Die Verschiebung fällt aufgrund der geringen Variation von $\omega_1/2\pi$ nur klein aus. Die aus SGR ρ -Raten ermittelten Sprungraten τ^{-1} liegen etwa eine Größenordnung über den Werten aus der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung. Es ist möglich, dass die Kanalstruktur eine Limitierung der Li-Beweglichkeit darstellt und auch auf längeren Beobachtungszeitskalen die Sprungraten nicht stark ansteigen. Vergleicht man die Versuchsfrequenzen τ_0^{-1} , welche etwa bei $5 \cdot 10^{13}$ s $^{-1}$ liegen, dann liegt dies im Bereich typischer Gitterschwingungen und ist vergleichbar mit anderen Materialien wie z. B. Lithiumsilicide [26] oder Li_xTiS_2 [35].

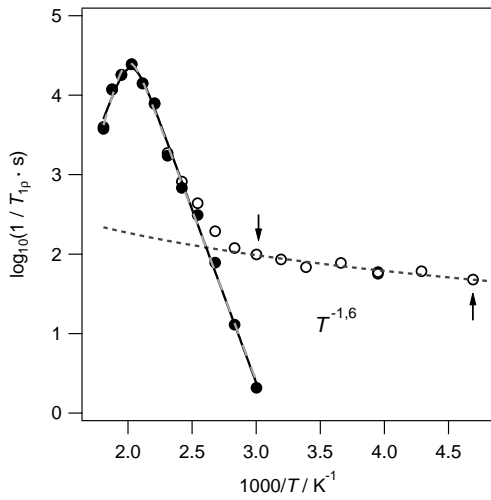
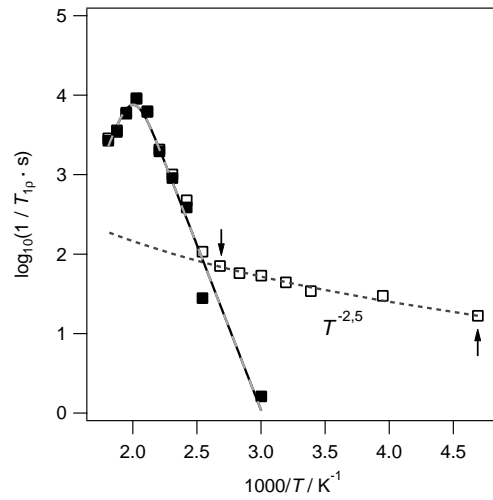
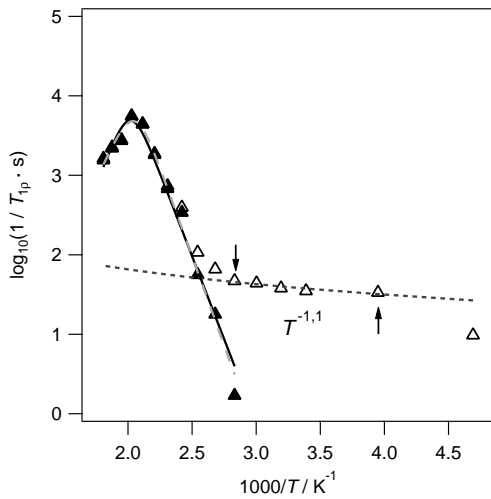
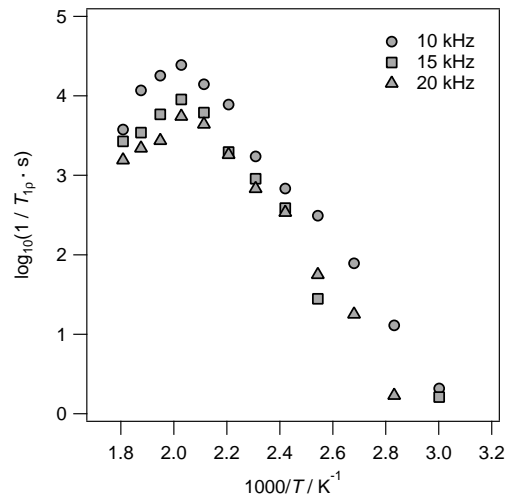
(a) ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR ρ $\omega_1/2\pi = 10$ kHz(b) ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR ρ $\omega_1/2\pi = 15$ kHz(c) ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR ρ $\omega_1/2\pi = 20$ kHz(d) Vergleich aller korrigierten SGR ρ -Raten

Abbildung 5.13.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem. Die Messung erfolgte über die *spin lock*-Pulsfolge. Offene Datenpunkte stellen die Messdaten dar, während geschlossene Punkte korrigierte Daten darstellen. Die Daten wurden um einen nicht-diffusiven Untergrund korrigiert, welcher ebenfalls als gepunktete Linie dargestellt ist. Der Wert des Exponenten α wird in T^α angezeigt. Weiter sind zwei Fits nach Gl. 5.7 der korrigierten SGR ρ eingezeichnet, einmal für variablen Exponenten β (gestrichelte Linie) und einmal für $\beta = 2$ (durchgezogene Linie).

5.3. ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo

Die Li-Dynamik in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ wurde auch mit ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echo (SAE) untersucht. Diese Methode arbeitet wiederum auf einer anderen Zeitskala (10^{-3} s) im Vergleich zur bewegungsinduzierten Linienverschmälerung, SGR (10^{-9} s) und $\text{SGR}\rho$ (10^{-6} s). Vor allem für ultralangsame Bewegungen bietet sich diese Methodik an und erlaubt zusammen mit den anderen Methoden eine Beobachtung der Sprungrate über viele Dekaden [10, 24, 25, 35, 109, 242].

In Abbildung 5.14 sind ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echos und -Echozerfälle für unterschiedliche Evolutionszeiten t_p bei einer Temperatur von 433 K gezeigt. Das Echo verschiebt sich mit zunehmendem t_p zu höheren Zeiten t und nimmt an Signalintensität ab (Abb. 5.14(a)). Weiter nimmt auch die Stärke des Untergrundsignals zu. Wählt man also die Evolutionszeit t_p zu lang, ist eine Echo-Aufzeichnung nicht mehr möglich. Die Präzession der Kernspins sorgt für ein Dephasieren des Vektors des magnetischen Moments \mathbf{M} . Als obere Grenze für t_p dient die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 . Im Fall des starren Gitters gilt $T_2 \approx 1/\text{FWHM}$. Daraus ergibt sich $T_2 = 125 \mu\text{s}$, d.h. $t_p < 125 \mu\text{s}$. Dies ist auch gut in Abb. 5.14(a) zu beobachten, da das Signal fast verschwindet für $t_p > 125 \mu\text{s}$. Für die weitere temperatur- und t_m -abhängige Untersuchung wurde die Evolutionszeit $t_p = 50 \mu\text{s}$ gewählt, um das Echo bei allen Temperaturen vollständig aufzuzeichnen.

Die Unterschiede im Verlauf des Echozerfalls sind in Abb. 5.14(b) dargestellt.

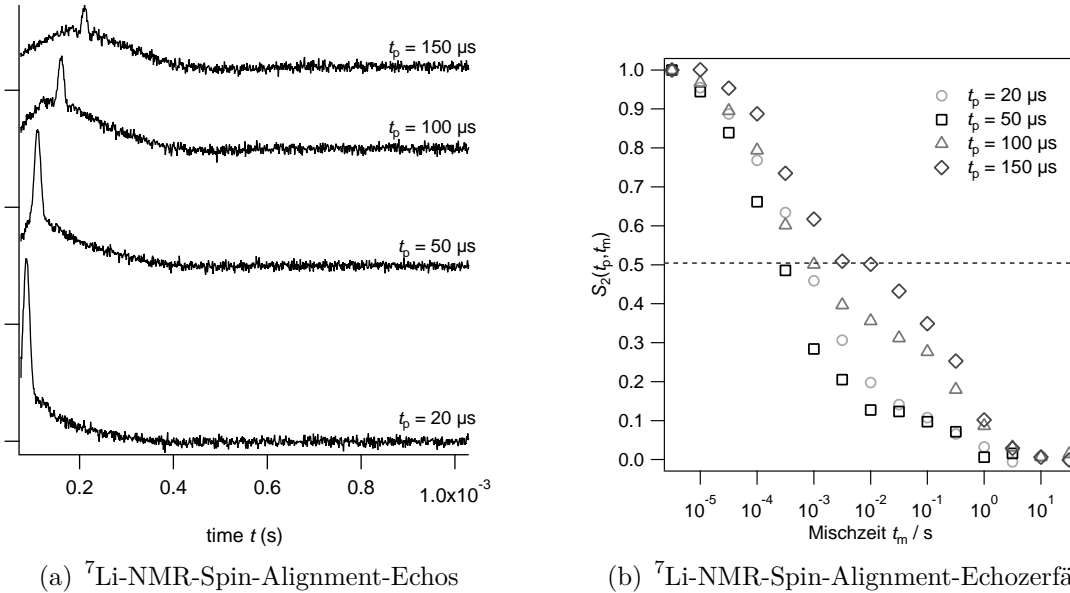
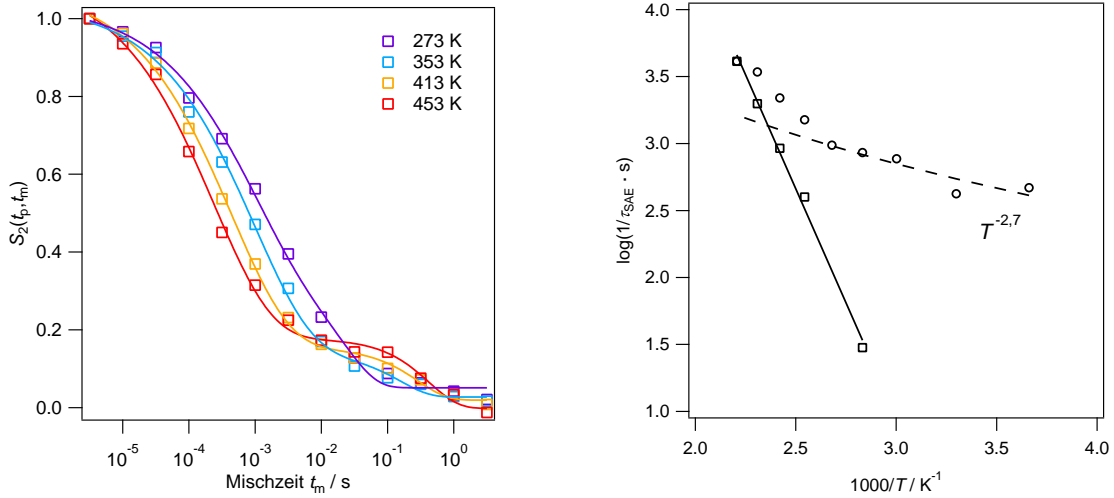


Abbildung 5.14.: Darstellung der gemessenen ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echos und -Echozerfälle für vier verschiedene Präparationszeiten t_p bei der Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 116$ MHz und $T = 433$ K



(a) ${}^7\text{Li}$ -NMR-SPin-Alignment-Echo-Zerfälle für $t_p = 50 \mu\text{s}$. Daten sind mit der Funktion $S_2(t_p, t_m)$ aus Gl. 5.8 angepasst worden.

(b) ${}^7\text{Li}$ -NMR-SAE-Sprungraten τ_{SAE} . Untergrundkorrektur durch Anpassung mittels Potenzgesetz $T^{-\alpha}$ mit $\alpha = 2,7$.

Abbildung 5.15.: Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echozerfälle und Li-Sprungraten. Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 116,3 \text{ MHz}$. Bei niedrigen Temperaturen $\leq 373 \text{ K}$ sind keine diffusionsinduzierten Sprungraten zu beobachten. Aus der Arrhenius-Darstellung und einer linearen Datenanpassung 5.15(b) lassen sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,68(3) \text{ eV}$ und ein Vorfaktor $\tau_0^{-1} = 2,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ berechnen.

Dort ist die auf 1 normierte Echoamplitude $S_2(t_p, t_m)$ gegen die Mischzeit t_m für vier unterschiedliche Präparationszeiten t_p bei $T = 433 \text{ K}$ aufgetragen. Für niedrige Werte für t_p ist im Verlauf der Echoamplitude eine Stufe erkennbar. Diese ist für $t_p = 20 \mu\text{s}$ und $t_p = 50 \mu\text{s}$ gleich in ihrer Intensität. Erst mit $t_p = 100 \mu\text{s}$ steigt der Anteil dieses zweiten Signals stark an. Dieses Plateau stellt die normierte *final state*-Amplitude S_∞ dar. Aus den Aufzeichnungen der Echos in Abb. 5.14(a) lässt sich aus $S_\infty(t_p \rightarrow \infty)$ die Zahl der elektrisch inequivalenten Plätze ermitteln [35, 132, 135]. Dabei ist die (normierte) *final state*-Amplitude S_∞ für einen Sprungprozess mit N unterschiedlichen Positionen gleich $S_\infty = 1/N$. Aus dem Grenzwert $t_p \rightarrow \infty$ ergibt sich, dass es zwei elektrisch unterschiedliche Positionen gibt. Dies ist eine überraschende Beobachtung, da aus den statischen ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren keine Hinweise darauf hervorgehen.

$$S_2(t_p = \text{const}, t_m) = [1 - S_\infty] \exp\left(-\frac{t_m}{\tau_{\text{SAE}}}\right)^\gamma + S_\infty \exp\left(-\frac{t_m}{T_{\text{ISAE}}}\right) \quad (5.8)$$

Die SAE-Zerfälle für $t_p = 50 \mu\text{s}$ und die daraus berechneten Li-Sprungraten τ_{SAE} sind in Abb. 5.15 zu sehen. Die Echo-Zerfälle in Abb. 5.15(a) sind mit einer Funktion

der Form in Gl. 5.8 für die normierte Echoamplitude S_2 angepasst worden [35]. Der erste Summand enthält eine gestreckte Exponentialfunktion mit dem Streckfaktor γ , ist abhängig von der Mischzeit t_m und ergibt die Sprungrate τ_{SAE} . Der Streckfaktor γ wird zu $\gamma = 0,5$ festgelegt. Für T_{1Q} wird kein Streckfaktor angenommen. Die Ergebnisse für τ_{SAE} sind in Abb. 5.15(b) als Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass bis 370 K die Informationen über die Diffusion noch von einem nicht-diffusiven Untergrund überdeckt wird. Erst bei höheren Temperaturen und nach einer Korrektur geben die Raten die diffusionsinduzierte Li-Bewegung wieder. Dabei findet man bei der Anpassung des Untergrundes ein Potenzgesetz der Form $T^{-2,7}$. Der Exponent ist höher als derjenige, welcher bei den Spin-Gitter-Relaxationsmessungen gefunden wurde (siehe Kap. 5.2). Die relative Abweichung zu den vorherigen Werten beträgt 40 %. Es ist anzunehmen, dass die Ursachen des nicht-diffusiven Untergrundes weiterhin identisch sind und vom Einfluss paramagnetischer Zentren ausgegangen werden kann. Mittels einer linearen Anpassung kann man nun die korrigierten Daten anpassen und gemäß $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(\frac{-E_A}{kT})$ eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,68(3)$ eV und einen Vorfaktor bzw. Versuchsfrequenz $\tau_0^{-1} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ermitteln. Die Werte für die Aktivierungsenergie und die Versuchsfrequenz sind beide im Vergleich mit $T_{1\rho}$ etwas niedriger. Es liegt dennoch nahe, dass beide Methoden denselben Sprungprozess auf ähnlich langen Zeitskalen sehen.

5.4. Diskussion und Zusammenfassung

Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind vielfältige Ergebnisse an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ gefunden worden. In Bezug auf die kristallographische Struktur ist vor allem die Vielzahl der untersuchten NMR-Kerne hervorzuheben. Insbesondere sind die Ergebnisse der ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie interessant. Die ersten Resultate der ^{33}S - und ^{93}Nb -NMR-Spektroskopie zeigen, wie die Strukturaufklärung von der Gerüststruktur her aussehen kann. Sowohl die ^{93}Nb - als auch die ^{33}S -NMR-Spektren können durch Messungen mittels *magic angle spinning* weitere Informationen bereithalten, da die gezeigten statischen NMR-Spektren stark verbreitert sind. Dies bedarf einer sorgfältigen Rotor-Präparation unter Luftausschluss. Es sind daher nur eingeschränkt Simulationen möglich bzw. deren Ergebnisse bedingt aussagekräftig. Im Hinblick auf die Kanalstruktur und deren Auswirkung auf die Li-Bewegung kann eine temperaturabhängige strukturelle Untersuchung der Gerüststruktur neue Erkenntnisse bringen. Hierbei könnte die Mobilität von Nb- oder S-Defekten untersucht werden oder mittels eines Doppelresonanz-Probenkopfes die Interaktion von Li und den umliegenden Kernen, sowie der Einfluss auf die Li-Mobilität genauer untersucht werden.

^6Li - und ^7Li -NMR-Spektren zeigen, dass beide $2a$ -Li-Positionen in der Einheitszelle äquivalent sind. Beide NMR-Kerne zeigen nur eine Zentrallinie und das ^7Li -NMR-Spektrum zeigt nur ein Paar Quadrupolübergänge. Zusammen mit einer genauen Betrachtung der $2a$ -Position führt dies zur Schlussfolgerung, dass beide Posi-

tionen identisch durch Schwefelatome in einem leicht verzerrten, dreifach erweiterten Dreiecksprisma koordiniert werden. So ist in den ${}^6\text{Li}$ - und ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren nur ein Signal für beide äquivalenten Plätze zu beobachten. Durch Simulation sind die Komponenten $C_Q = 130$ kHz und $\eta_Q = 0,15$ des elektrischen Feldgradienten aus den Messungen bestimmt worden. Der kleine Wert für η_Q weist auf eine axiale Symmetrie am Kernort hin. Da in unterschiedlichen Magnetfeldern B_0 gemessen wurde, konnte eine Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung im statischen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Keines der in dieser Arbeit gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren gibt Hinweise darauf, dass das von Kriger et al. in [105] gefundene anormale Temperaturverhalten der Quadrupolkopplungskonstante in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ auch in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ beobachtet werden könnte. Der Wert für die Kopplungskonstante bleibt über den gemessenen Temperaturbereich konstant, welches sich bei allen Magnetfeldern übereinstimmend gezeigt hat. Für die hier gezeigten Messungen kann man der Argumentation in [105] nicht folgen, dass das Lithium über Zwischengitterplätze in einen anderen Kanal wechsele. Ein solcher Austausch zwischen den Kanälen könnte möglicherweise bei höheren Defektkonzentrationen stattfinden. Auch kann ein solcher Platzwechsel dynamischer Natur sein, bei welchem im raumzeitlichen Mittel der Li-Kern in dieser Arbeit nur an der $2a$ -Position mit gleichbleibendem EFG beobachtet wurde. Der über den hier gemessenen Temperaturbereich konstante EFG ist ein Indiz dafür, dass die bei der chemischen Li-Interkalation eingenommene $2a$ -Position innerhalb der Kanäle im Rahmen der Li-Diffusion nicht grundsätzlich verlassen wird und damit das Lithium sich hauptsächlich innerhalb der Kanäle bewegt.

Weiter konnten durch temperaturabhängige Aufzeichnung von ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und Untersuchung der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung erste Ergebnisse zur Li-Dynamik gefunden werden. Die durch das empirische Modell nach Hendrickson und Bray [123] bestimmten Aktivierungsenergien ($\bar{E}_{A,MN} \approx 0,3$ eV) entspricht etwa der mit der Spin-Gitter-Relaxation gefundenen Aktivierungsenergie auf der Tieftemperaturflanke. Die Aktivierungsenergien aus dem *motional narrowing* geben die Li-Diffusivität auf lokaler atomarer Ebene wieder.

Messungen der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem brachten weitere Ergebnisse hinsichtlich der Li-Diffusivität. Aus den SGR-Messungen konnte nur eine Aktivierungsenergie für die Tieftemperaturflanke mit $\hat{E}_A \approx 0,3$ eV bestimmt werden. Ein Ratenmaximum wurde im verfügbaren Temperaturbereich ($T \leq 550$ K) nicht beobachtet. Bei der Messung der SGR- ρ -Raten sind Ratenmaxima beobachtet worden. Deren Auswertung brachte jedoch keine Differenzierung zwischen 3D- oder 1D-Diffusion der Li-Ionen in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$, da auch eine freie Variation des Parameters β im Rahmen des Anpassungsfehlers immer einen Wert $\beta = 2$ (BPP-Modell) lieferte. Erst die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanke kann Aufschluss über die Dimensionalität geben. Hinsichtlich der Frequenzabhängigkeit der Tief- und Hochtemperaturflanken der SGR- ρ -Ratenmaxima trägt man die absolute $T_{1\rho}$ -Rate je einer der beiden Flanken doppellogarithmisch gegen die Frequenz auf, so ergibt sich aus einer linearen

5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

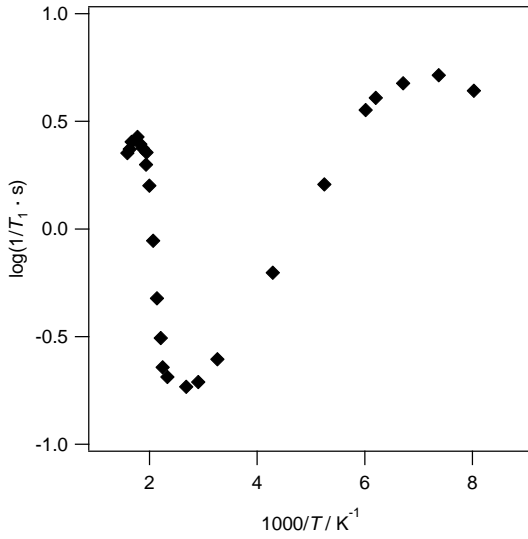


Abbildung 5.16.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR gemessen bei $\omega_0/2\pi = 12$ MHz an LiNb_3Se_4 von Kriger et al. [105]. Zwei Relaxationsratenmaxima wurden dort beobachtet mit $E_{A,1} \approx 0,5$ eV und $E_{A,2} \approx 0,1$ eV.

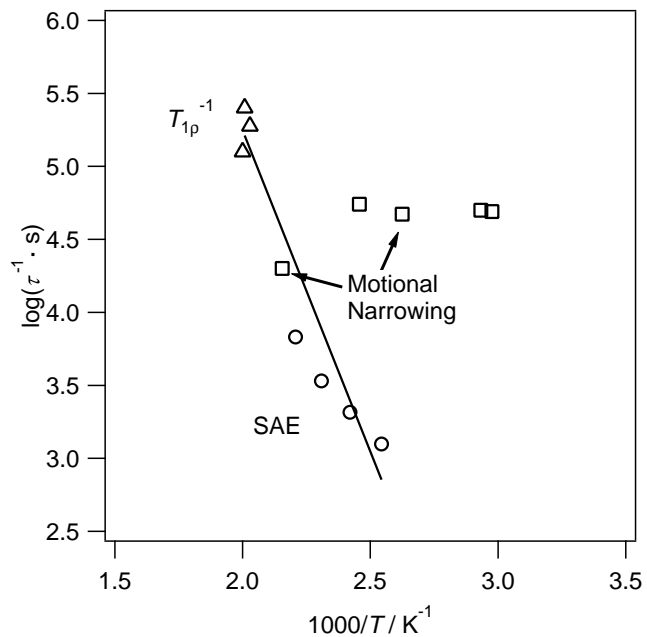
Anpassung eine Steigung und damit der gesuchte Exponent der Frequenz ω . Für die TT-Flanke kann man die Raten aus der SGR hinzunehmen und findet dadurch über alle Messungen eine Steigung $m = -0,71(2)$. Die gefundene Frequenzabhängigkeit entspricht nicht dem Verhalten, welches nach dem BPP-Modell für die TT-Flanke (ω^{-2}) gelten müsste. Die Frequenzabhängigkeit auf der TT-Flanke deutet auf Korrelationsphänomene hin. Für Systeme mit korrelierter Bewegung gilt der Grenzwert $T_1 \propto \omega^{-1-\alpha} \cdot \tau^{-\alpha}$ mit $0 < \alpha < 1$ für die TT-Flanke [72]. Andererseits gilt für die TT-Flanke im Fall der eindimensionalen Diffusion der Grenzwert $T_1 \propto \omega\tau$. Eine ermittelte Frequenzabhängigkeit $\omega^{-0,71(2)}$ könnte auf beide Phänomene (da $\approx \omega^{-1}$) zutreffen. Im Bild einer diskreten Diffusion innerhalb eines Kanals würden Korrelationsphänomene implizit dazu gehören bzw. wären durch eine *single-file diffusion* bedingt. Für die HT-Flanke gilt für die 1D-Diffusion der Grenzwert $T_1 \propto \tau \cdot (\omega\tau)^{0,5}$ bzw. im Fall korrelierter Bewegung ergibt sich für die Raten auf der HT-Flanke keine zusätzliche Frequenzabhängigkeit. Für die HT-Flanke wurden Steigungen von $m = 1,3$ bis $m = 2$ gefunden. Die Werte streuen stark und es wurden nur wenige Punkte auf der HT-Flanke aufgezeichnet. Es kann über die Frequenzabhängigkeit vorläufig keine Aussage gemacht werden. Es gibt einige Indizien für eine korrelierte, vielleicht auch eindimensionale Li-Bewegung. Ob eine eindimensionale Li-Bewegung vorliegt, muss durch weitere ${}^7\text{Li}$ SGR $_{\rho}$ -Messungen bei höheren Temperaturen und weiteren Frequenzen geprüft werden. Es muss allerdings beachtet werden, dass das Li vielleicht bereits im Temperaturbereich 600-700 K aus der Struktur getrieben werden könnte und sich damit das Material irreversibel verändert.

${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR-Messungen an der isostrukturellen Verbindung $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ von Kriger und Mitarbeitern [105] zeigen zwei Ratenmaxima (Abb. 5.16). Ein Maximum wird bei 150 K beobachtet, das andere Maximum bei etwa 550 K. Im Vergleich zwischen $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ und $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ ist der auffälligste Unterschied, dass bei den SGR $_{\rho}$ -Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ nur ein Ratenmaximum zu beobachten ist. Bei der

^7Li -NMR-SGR-Messung in [105] wurde bei einer Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 12$ MHz gemessen, während die hier vorgestellten Messungen bei Frequenzen eine Größenordnung höher (SGR) oder drei Größenordnungen niedriger (SGR_ρ) durchgeführt wurden. Ein Relaxationsratenmaximum sollte sich entweder bei höherem ω_0 zu höheren Temperaturen oder bei niedrigerem ω_0 zu tieferen Temperaturen verschieben. In den hier gezeigten Messungen für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ ist insgesamt nur ein Ratenmaximum beobachtet worden. Da für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ das breite Ratenmaximum bei etwa 150 K [105] beobachtet wurde, ist es im Rahmen von SGR_ρ -Messungen kaum möglich, das Maximum durch die Begrenzung des Temperaturbereiches hin zu tiefen Temperaturen zu erfassen. Jedoch war bei höheren Magnetfeldern für SGR-Messungen dieses Tieftemperaturmaximum nicht zu beobachten. Hinweise auf einen zweiten Bewegungsprozess in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ durch die Spin-Gitter-Relaxation gab es nicht. Eine Möglichkeit für eine solche zweite, niedrig aktivierte Li-Bewegung in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{Se}_4$ könnte wie in [105] beschrieben ein Hin- und Herspringen zwischen den Kanälen (*inter-channel hopping*) sein. Dies könnte durch eine defektreiche Gitterstruktur hervorgerufen werden, wo die Zahl der Defekte derart hoch ist, dass ein schneller Wechsel des Li zwischen den Kanälen möglich und niedrig aktiviert ist. Das hier vorgestellte $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ könnte also defektarm präpariert worden sein, sodass keine (nennenswerte Anzahl an) Lücken zwischen den Kanälen existieren.

Mit den Sprungraten aus dem ^7Li -NMR-*motional narrowing*, aus den SGR_ρ -Ratenmaxima und aus den ^7Li -Spin-Alignment-Echozerfällen kommt eine Übersicht über die mögliche Art und Weise der Li-Bewegung in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ zustande. Alle ermittelten Sprungraten sind in Abb. 5.17 logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Trotz der Ausreißer in den Sprungraten aus dem *motional narrowing* kann man generell ein Arrhenius-Verhalten annehmen. Die Aktivierungs-

Abbildung 5.17.: Ermittelte Sprungraten aus *motional narrowing* (Quadrate), SGR_ρ (Dreiecke) und SAE (Kreise) halblogarithmisch aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Passt man die Datenpunkte dieser Methoden linear an, so erhält man für $E_A = 0,9(2)$ eV und ein Vorfaktor von $\tau_0^{-1} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Nicht alle Punkte aus dem *motional narrowing* wurden für die Anpassung mitgenutzt, sind aber der Vollständigkeit halber gezeigt.



5. Festkörper-NMR-Messungen an $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

energie aus einer linearen Anpassung beträgt $E_A = 0,9(2)$ eV und der Vorfaktor $\tau_0^{-1} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Damit ist die Li-Bewegung in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ mit einem über 2,5 Dekaden gleichbleibenden Sprungprozess charakterisiert.

Strukturell wurde die Verbindung $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ mit Hilfe einiger NMR-Kerne untersucht. Für die weitere Untersuchung der Struktur hinsichtlich der Nb- und S-Positionen sind MAS-NMR-Messungen nötig. Für die Li-Bewegung ist wichtig, dass es zwei kristallographisch identische Positionen gibt. Man beobachtete in statischen ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektren nur eine Linie. Für Messungen mit ^6Li - und ^7Li -MAS-NMR werden ebenfalls nur ein Signal im Spektrum erwartet. Weiter ist in statischen ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektren auch nur ein Quadrupolsatelliten-Paar beobachtet worden, welches keine beobachtbare Temperaturabhängigkeit zeigt. Der elektrische Feldgradient bzw. die kristallographische Umgebung ändert sich also nicht mit der Temperatur. Die ^7Li -NMR-SAE zeigt bei großen Werten für die Präparationszeit t_p , dass zwei Li-Positionen in den Sprungprozess involviert sind. Bei hohen Werten für t_p steigt die Sensitivität für die Änderung der Quadrupolfrequenz ω_Q [35], sodass eine kleine, dynamische Änderung von ω_Q beim Wechsel zwischen den zwei $2a$ -Positionen (mit gleichem EFG) innerhalb des Kanals beobachtet werden sollte.

Der Einblick in die Li-Dynamik in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ mit Hilfe einer Vielzahl an Festkörper-NMR-Methoden deckt einen Bereich in der Korrelationszeit τ von 2,5 Dekaden ab. In diesem Bereich wurde nur ein Art der Li-Bewegung beobachtet. Diese Li-Bewegung könnte innerhalb der Kanäle stattfinden. Allerdings war der Temperaturbereich aufgrund der Frage nach der Stabilität von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ durch die chemische Interkalkation des Lithiums eingeschränkt. Es ist somit schon viel über die Li-Bewegung herausgefunden worden. Weiter gibt es schwache Indizien für eine niederdimensionale Li-Diffusion. Weitere Erkenntnisse würde also neben der MAS-NMR auch eine Erweiterung des Temperaturbereichs bringen. Herausfordernd wäre eine Erweiterung durch Daten aus der Impedanzspektroskopie, wobei die Probe jedoch jederzeit unter Schutzatmosphäre bleiben muss.

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Mit $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und monoklinem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sollen Messungen an derselben Schichtstruktur mit unterschiedlichen Kationen gezeigt werden. Sowohl die Struktur als auch die Kationendynamik sind mittels ^6Li -, ^7Li -, ^{23}Na -Festkörper-NMR Methoden und Impedanzspektroskopie untersucht worden. Die Synthese und der Ionenaustausch wurden von S. Nakhil (TU Berlin) durchgeführt. Unterstützt wurde die Auswertung der Strukturen durch V. Werth (Uni Bonn) von der Theorieseite. Neben der allgemeinen Vorstellung der Ergebnisse aus Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie ist ein besonderer Punkt in diesem Kapitel der erste Versuch, stimulierte Echos mittels ^{23}Na -NMR durchzuführen. Bis zur Drucklegung dieser Arbeit sind keine vergleichbare Messungen dieser Art in der Literatur diskutiert worden. Somit können vorherige Arbeiten von [243, 244] an ^9Be und von [109, 135] an $^{6,7}\text{Li}$ vielleicht auch auf den Kern ^{23}Na erweitert werden. Ziel weiterer Arbeiten wird sein, dies weiterzuführen. In diesem Kapitel wird ausführlich auf die Struktureigenschaften und die Kationendynamik eingegangen, so dass sich am Ende z. B. für das $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ein einzelner Li-Bewegungsprozess über mehrere Dekaden zeigt.

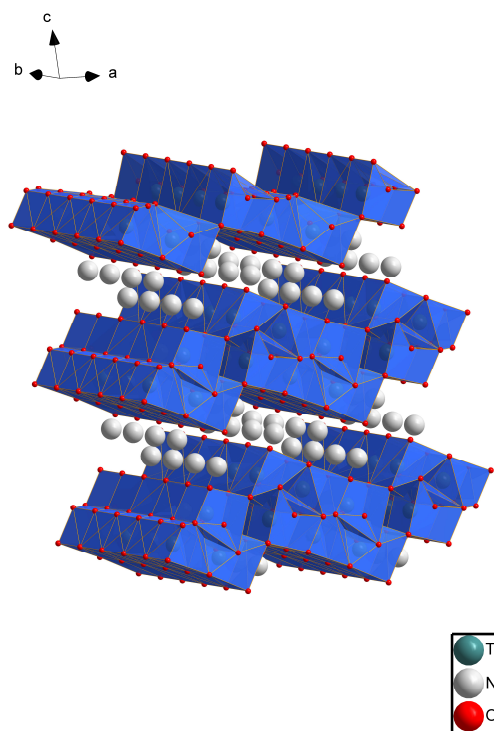


Abbildung 6.1.: Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, welche analog auch für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ gilt. Strukturdaten aus [88] und gezeichnet mit Diamond v3.2 (Crystal Impact).

Tabelle 6.1.: Vergleich Gitterparameter $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [88]

	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
$a / \text{Å}$	9,1312(3)	9,3119(4)
$b / \text{Å}$	3,8040(1)	3,7508(1)
$c / \text{Å}$	8,5687(3)	7,5434(2)
$\beta / ^\circ$	101,603(3)	97,613(3)

Abbildung 6.1 zeigt die Struktur für beide Varianten und in Tabelle 6.1 werden die kristallographischen Daten beider Systeme verglichen. Die Daten sind [88] entnommen, basieren aber unter anderem auch auf früheren Arbeiten [208, 245]. Ein weiteres Detail offenbart auch die Raumgruppe. Sowohl $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($P2/m$) als auch $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($C2/m$) sind beides monokline Systeme. Vergleicht man die Gitterparameter der Na- und die Li-Struktur, so erkennt man eine große Änderung der Parameter a und c . Diese zeigt auf, dass die Ebenen dichter (um ca. 0,1 nm) zusammenrücken. Aufgrund der Anordnung der $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$ -Lagen verschieben diese sich in a -Richtung um ca. 0,02 nm zueinander. Aufgrund dieser Struktur und der offensichtlichen Variabilität der Schichtabstände ist dieses System auch im Hinblick auf die Dynamik beider Kationen interessant. Hierzu finden sich Publikationen, die sich der Elektrochemie und Anwendung in Batterien widmen [53, 246]. Auch gibt es theoretische Arbeiten [247]. Bisher sind für die beiden Systeme $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ keine Untersuchungen mit Impedanzspektroskopie und Festkörper-NMR bekannt. Es gibt Untersuchungen, welche sich mit Mischphasen dieser beiden Materialien beschäftigen [248–252]. Diese Arbeiten sind als Machbarkeitsstudie zu sehen und zeigen eine weitere mögliche Anwendung als Gassensoren.

6.1. ^{23}Na -NMR-Messungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Die NMR-Messungen sind am Avance III 600 (Bruker Biospin) vorgenommen worden. Zur Strukturaufklärung wurde der Bruker 2,5 mm MAS Probenkopf verwendet. Weiter wurde der Standard-Probenkopf (statisch, Ag-Flachdraht-Spule, 5 mm Spulendurchmesser, Teflon-Einsatz) für alle weiteren Messungen in einem Temperaturbereich von 213–513 K benutzt. Das Material ist in einer Quarzampulle nach 24 h Trocknung bei 373 K unter Vakuum versiegelt worden. Für die Messung der Spin-Gitter-Relaxation (SGR) wurde die *saturation recovery*-Pulsfolge genutzt (s. Abschnitt 2.2.2). Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem (SGR_ρ) wurde mit einem modifizierten *spin lock*-Pulsprogramm genutzt (s. Abschnitt 2.2.2). Stimulierte Echos wurden mit der Jeener-Broekhardt-Pulssequenz aufgezeichnet (s. Abschnitt 2.2.3). Die jeweiligen Messparameter werden im Zusammenhang beschrieben.

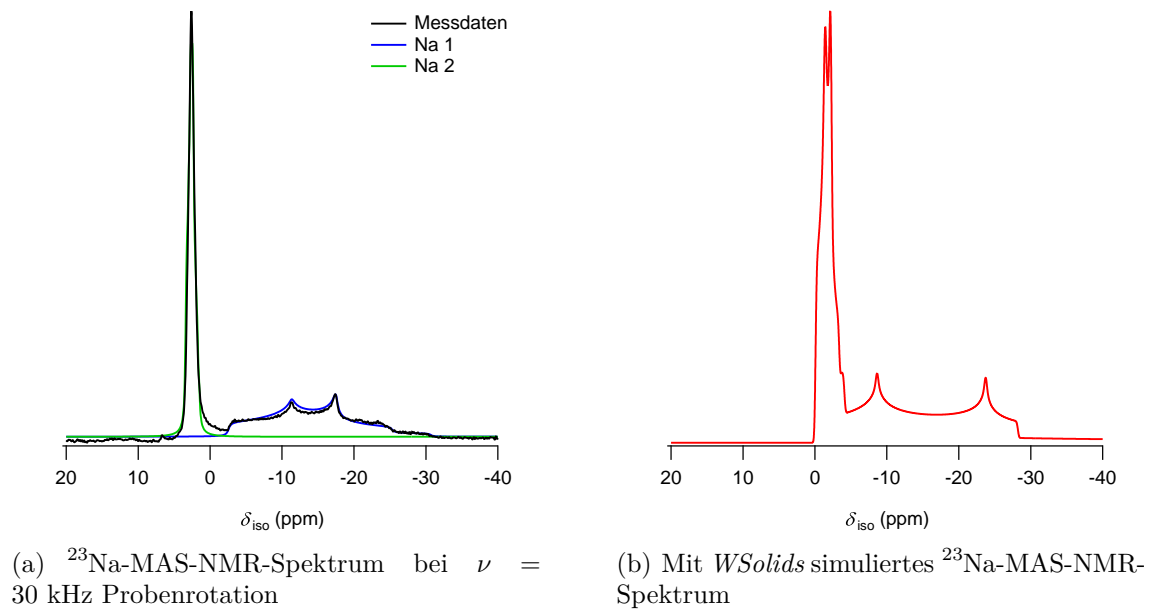


Abbildung 6.2.: ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz). Das experimentelle Spektrum in Abb. 6.2(a) ist referenziert auf 1 M NaCl (aq) und aufgenommen bei $T = 327$ K (korrigiert um Beitrag aus MAS). Das Spektrum ist unabhängig von ν und zeigt zwei Anteile, deren Linienform charakteristisch für Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ist. In 6.2(a) ist das gemessene Spektrum mit *dmfit* angepasst worden. Diese Ergebnisse sind mit *VASP*-Rechnungen verglichen worden. Die Werte aus der Theorie sind in Abb. 6.2(b) mit *WSolids* als NMR-Spektrum simuliert worden.

6.1.1. ^{23}Na -NMR-Spektren

Beim $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sitzen die Kationen innerhalb der Schichten. Dort nehmen diese zwei kristallographisch unterschiedliche Plätze ein. Dies kann man in dem ^{23}Na -NMR-Spektrum unter *magic angle spinning* (MAS) sehen, da durch das *magic angle spinning* Beiträge aus dipolarer und quadrupolarer Wechselwirkung zur Linienverbreiterung reduziert werden. Ergebnis ist ein Spektrum in Abb. 6.2(a), welches durch quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung dominiert ist. Man kann zwei Linien unterscheiden, da sich die elektrischen Feldgradienten deutlich unterscheiden. Durch Anpassung des ^{23}Na NMR MAS Spektrums mit dem Programm *dmfit* [233] konnten die experimentellen Werte für die Quadrupolkopplungskonstante C_Q und den Asymmetriefaktor η ermittelt werden (siehe Tab. 6.2). Die Werte für $C_{Q,1} = 3,33$ MHz und $\eta_1 = 0,56$ sind für den Na1-Platz in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ähnlich zu den gefundenen Werten von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Abschnitt 7.1.3). Der zweite Na-Platz in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zeigt jedoch eine Quadrupolkopplungskonstante $C_{Q,2}$, welche mit $C_{Q,2} = 0,86$ MHz eine Größen-

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der *VASP*-Rechnungen für die elektrischen Feldgradienten von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (V. Werth, Universität Bonn) und Vergleich mit experimentellen Werten.

	$C_{\text{Q},1}$	$C_{\text{Q},2}$	$\eta_{\text{Q},1}$	$\eta_{\text{Q},2}$
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Experiment)	3,33 MHz	0,86 MHz	0,56	0,70
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Theorie)	4,03 MHz	1,25 MHz	0,22	0,60

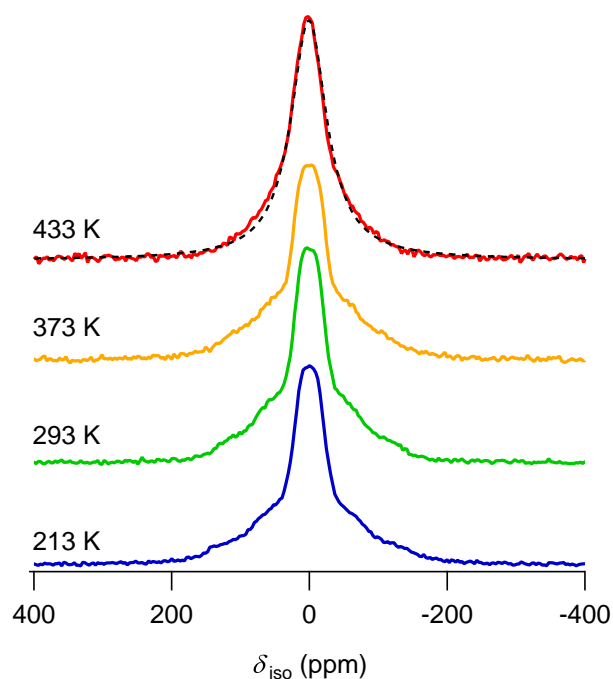
ordnung geringer ist. Die Gitterverzerrung bzw. der Asymmetriefaktor ist an diesem Platz mit $\eta_2 = 0,70$ etwas höher. Für diesen Platz könnte eine niedrigere Koordination der Grund sein, während die Position Na1 mit ähnlichen Parametern für den EFG wie in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ebenfalls eine höhere Koordination (achtfach in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) aufweisen könnte.

Mit dem Programm *VASP* wurden Rechnungen für die elektrischen Feldgradienten am Kernort der beiden Na-Positionen von Vanessa Werth durchgeführt. Im Vergleich mit den experimentellen Werten weicht die Theorie nur beim Wert η_1 stark ab. Dies spiegelt sich auch im simulierten ^{23}Na -NMR-Spektrum (Abb. 6.2(b)) wieder, da dort das größere Signal eine Doppelstruktur aufgrund des kleinen Asymmetriefaktors aufweist, dies aber experimentell nicht aufgelöst werden konnte. Qualitativ stimmen Rechnung und Experiment gut überein.

Weiter kann aus der Anpassung des experimentellen Spektrums auch auf das Besetzungsverhältnis der beiden Na-Positionen ermittelt werden. Bei der Temperatur $T = 327$ K, welche bei der Probenrotationsgeschwindigkeit $\nu = 30$ kHz vorliegt, liegt das Verhältnis bei 1 : 1.

Aus den FIDs der SGR-Messungen wurden durch Fouriertransformation die in Abb. 6.3 gezeigten statischen ^{23}Na -NMR-Spektren erhalten. Aufgrund des Umstands, dass die Spektren aus SGR-Messungen erhalten wurden (Saturation-Recovery-Pulsfolge), ist zu beobachten, dass die FIDs nicht vollständig aufgezeichnet wurden und deshalb die Linienform vor allem bei tiefen Temperaturen eine abgeflachte Spitze zeigt. Bei tiefen Temperaturen (233 K bis 373 K) ist neben der Zentrallinie ein weiterer Anteil im unteren Teil des Spektrums zu erkennen. Dabei handelt es sich um Satelliten, die aufgrund der quadrupolaren Wechselwirkung entstehen. Diese sind durch die dipolare Wechselwirkung Gauß-förmig verbreitert. Die Linie verschmälert mit zunehmender Temperatur, allerdings ist die Auswertung der Halbwertsbreite durch die zusätzliche Quadrupolwechselwirkung nicht möglich. Ein weiteres Merkmal jedoch, welches sich aus diesen Daten ablesen lässt, ist die Sprungrate τ^{-1} aus dem verschwindenden Quadrupolanteil im Spektrum [23]. Bei 433 K ist dieser Anteil kaum mehr beobachtbar, wie auch die Anpassung mit einer Lorentz-Funktion in *dmfit* zeigt. Daher gilt bei dieser Temperatur, dass die Bewegungen der Na-Kerne schnell genug ist, um die quadrupolare Wechselwirkung auszumitteln. Die Größenordnung der Anzahl Sprünge beiträgt dabei $\tau^{-1} \approx 10^5$ 1/s. Ein Vergleich mit den Daten aus der Impedanzspektroskopie zeigt später, dass diese Abschätzung

Abbildung 6.3.: ^{23}Na -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz) für eine Auswahl an Temperaturen. Die Spektren wurden den T_1 -Messungen in Abb. 6.4 entnommen. Dabei wirkt sich die Totzeit bei der *saturation recovery*-Pulsfolge auf die FIDs aus und die Maxima in den Spektren sind abgeschnitten. Eine Anpassung nach der Koaleszenz der Linie bei $T = 433$ K erfolgte mit einer Lorentz-Funktion mit dem Programm dmfit [233]. Die Halbwertsbreite der Linie beträgt 10 kHz.

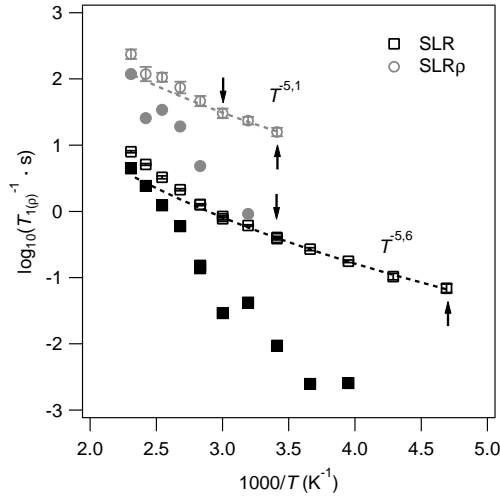


der Sprungrate mit den anderen Ergebnissen verträglich ist.

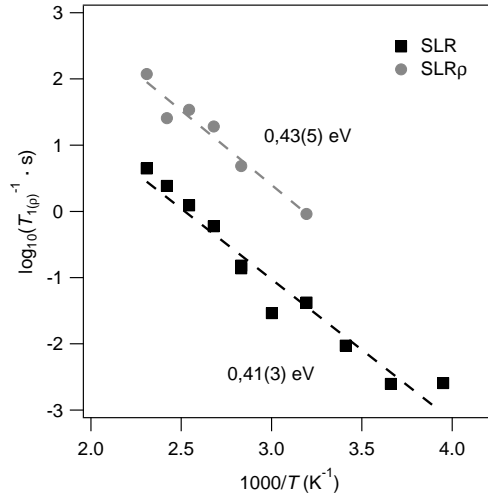
6.1.2. ^{23}Na -NMR-SGR- und SGR_ρ -Messungen

^{23}Na -NMR-Spin-Gitter-Relaxation (SGR) Messungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Dort sind die T_1^{-1} - und $T_{1\rho}^{-1}$ -Raten logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Im untersuchten Temperaturbereich werden Ratenmaxima weder bei der Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz noch bei der Larmorfrequenz $\omega_1/2\pi = 15$ kHz beobachtet. Für die SGR-Raten wurde der nicht-diffusive Untergrund durch eine Funktion $\propto T^{-5,6}$ angepasst und von den Messdaten subtrahiert (Abb. 6.4(a)), um die diffusionsinduzierten SGR-Raten zu erhalten (Abb. 6.4(b)). Die so erhaltene Tieftemperaturflanke wurde linear angepasst und eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,41(3)$ eV berechnet. Eine Korrektur um den nicht-diffusiven Untergrund war für die SGR_ρ -Raten ebenfalls möglich. Der Exponent für die Funktion $T^{-\alpha}$ ist mit $\alpha = 5,1$ ähnlich wie bei den SGR-Raten. Die Aktivierungsenergie wurde zu $E_A = 0,43(5)$ eV berechnet. Die lokale Beweglichkeit der Na^+ -Ionen in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ist im Bereich der Beobachtungszeitfenster der SGR und SGR_ρ mit einer Energie von $0,41(3)$ eV bzw. $0,43(5)$ eV aktiviert. Eine Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanke konnte nicht untersucht werden. Die Erweiterung des Temperaturbereichs hin zu höheren Temperaturen ist für die Untersuchung der Na-Beweglichkeit mit der Spin-Gitter-Relaxation nötig. Weiter sollte auch die Anzahl der Larmorfrequenzen ω_1 für die SGR_ρ erhöht, um die Frequenzabhängigkeit untersuchen zu können. Diese Messungen zeigen, dass die Na^+ -Ionen nicht so mobil sind, wie Li-Ionen in derselben Struktur und im selben Beobachtungszeitfenster (siehe Kapitel 6.2). Beim

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



(a) Übersicht ^{23}Na -NMR-SGR und SGR ρ -Raten mit Korrektur des nicht-diffusiven Untergrunds



(b) Diffusionsinduzierte ^{23}Na -NMR-SGR und SGR ρ -Raten

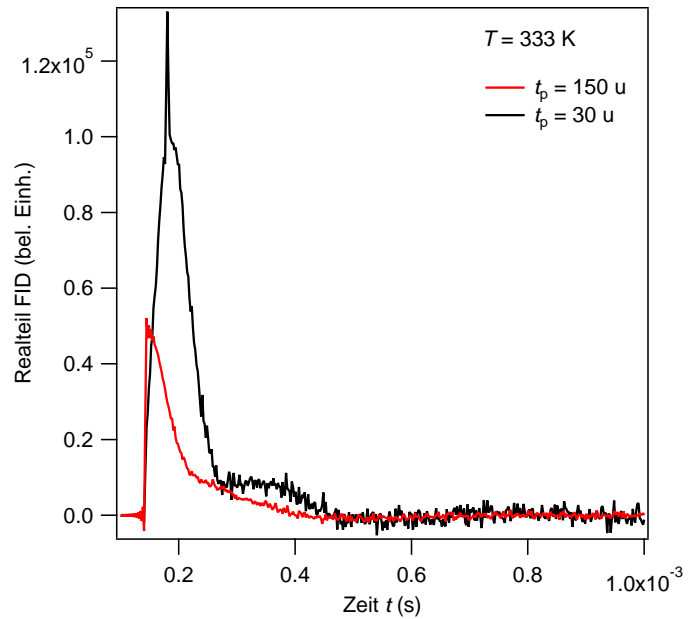
Abbildung 6.4.: ^{23}Na -NMR-SGR ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz) und SGR ρ ($\omega_1/2\pi = 15$ kHz). Pulslänge für $\frac{\pi}{2}$ -Puls beträgt $4,6$ μs und die Leistung $P = 100$ W für beide Messungen. Das *locking field* wurde mit einer Leistung von $7,62$ W eingestrahlt. Für die SGR-Raten wurde den nicht-diffusiven Untergrund mit einer Funktion $\propto T^{-5,6}$ angepasst und von den Messdaten subtrahiert, um die diffusionsinduzierten Raten zu bekommen (Abb. 6.4(b)). Die Aktivierungsenergie der SGR-TT-Flanke beträgt etwa $0,41(3)$ eV, bei der SGR ρ beträgt diese $0,43(5)$ eV.

$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sind bei den ^7Li -NMR-SGR ρ -Messungen bis 473 K Ratenmaxima beobachtet und Sprungraten bestimmt worden. In der ^{23}Na -NMR-Spin-Gitter-Relaxation ist dies nicht der Fall. Jedoch sind die Aktivierungsenergien für Na^+ und Li^+ vergleichbar, wenn man von den bisherigen Ergebnissen ausgeht. Dies könnte bedeuten, dass die Potentialbarrieren für die Kationenbewegung in diesem Fall gleich ist und der Abstand zweier Ti_3O_7 -Schichten unverändert bleibt. Nur durch ihre Masse unterscheiden sich die beiden Kationen, was sich in einer unterschiedlichen Sprungfrequenz äußern kann (Dispersionsrelation) [6]. Damit könnte eine Verschiebung der Ratenmaxima zu höheren Temperaturen für das schwerere Kation erklärt werden.

6.1.3. ^{23}Na -NMR-Spin-Alignment-Echo-Messungen

Weiterhin wurde ^{23}Na -NMR-Spin-Alignment-Echo an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in ihrer Machbarkeit untersucht. Dies ist im Hinblick auf das große Quadrupolmoment des ^{23}Na -Kerns ($Q = 104$ mb) eine anspruchsvolle Messung [253]. Sehr häufig ist die Quadrupolauf-

Abbildung 6.5.: ^{23}Na -NMR-Spin-Alignment-Echo an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz). Zur Aufzeichnung wurde die Jeener-Broekaert-Pulsfolge verwendet. Die Mischzeit t_m wurde zwischen 10^{-5} und 10 s variiert. Die Evolutions- oder Präparationszeit t_p betrug 30 und 150 μs .



spaltung ω_Q durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoments mit den elektrischen Feldgradienten zu groß. Dennoch kann für $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ein stimuliertes Echo beobachtet werden (Abb. 6.5). Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, wenn man die beiden Quadrupolkopplungskonstanten $C_{Q,1} \approx 3,33$ MHz und $C_{Q,2} \approx 0,86$ MHz für $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ berücksichtigt. Diese Werte liegen etwa ein bis zwei Größenordnungen über den Kopplungskonstanten einiger Materialien, die im Rahmen von ^7Li -NMR-SAE-Messungen [10, 22, 25, 254] untersucht worden sind. In Abbildung 6.5 sind zwei stimulierte Echos bei unterschiedlichen Präparationszeiten t_p zu erkennen. Aufgetragen ist der Realteil der FID-Amplitude gegen die Zeit. Der Einfluss der dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkung ist in dem breiten Echo zu erkennen. Das Spin-Alignment-Echo ist als kleiner, schmaler Beitrag im Signal für $t_p = 30$ μs zu beobachten. Bei $t_p = 150$ μs ist kein Spin-Alignment-Echo mehr zu erkennen.

Prinzipiell ist es also für ^{23}Na mit Kernspin $I = \frac{3}{2}$ analog zu ^7Li möglich stimulierte Echos zu beobachten. Eine Reduzierung der Präparationszeit t_p liegt nahe, denn die Halbwertsbreite der Zentrallinie liegt etwa bei 10 kHz. Dies würde bedeuten, dass $T_2 \approx 1/\text{FWHM} = 0,0001$ s beträgt. Somit würde eine obere Grenze für die Präparationszeit etwa bei ≤ 100 μs liegen. Aus den experimentellen Ergebnissen sollte die Präparationszeit $t_p \leq 20$ μs gewählt werden. Weiter könnte auch die Anregung des Spin-Systems eine Rolle spielen. In diesem Fall wurde die Pulslänge für den $\pi/2$ -Puls so abgestimmt, dass die Signalintensität des FID maximal wurde. Allerdings bedeutet dies nicht, dass alle vorhandenen ^{23}Na Kerne gleich angeregt werden. Um eine quantitative Anregung aller Kerne zu erreichen, sollte die Pulslänge für den $\pi/2$ -Puls kleiner gewählt werden. Weitere Experimente sollen zeigen, ob sich diese Machbarkeitsstudie weiterentwickeln lässt. Dies würde eine wertvolle Methodenerweiterung für ausgewählte Materialien darstellen.

6.2. Festkörper-NMR-Spektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

6.2.1. Strukturuntersuchung an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

6.2.1.1. ^6Li -NMR-Spektren und 2D-EXSY-NMR

Abbildung 6.6 zeigt die ^6Li -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aufgezeichnet bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten ν der Probe. Hintergrund dieser ausführlichen Messreihe ist die beobachtbare Koaleszenz der beiden Übergänge (Abb. 6.6(a)) bei höherer Probenrotation bzw. höherer Temperatur. Diese Koaleszenz führte zunächst dazu, dass trotz zweier kristallographisch verschiedener Positionen mittels NMR nur eine Linie in der ^6Li -NMR beobachtet werden konnte, da für gute Auflösung in den NMR-Spektren meist mit der höchstmöglichen Probenrotation begonnen wird. Bei $\nu = 15$ kHz sind zwar getrennte Linien erkennbar. Diese besitzen einen rel. Abstand von 1,2 ppm zueinander. Integriert man beide Signale mittels Anpassung durch Lorentzfunktionen, so sind die Integrale äquivalent. Dies bedeutet, dass beide Plätze die gleiche Population aufweisen. Weitere Messungen mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten (Abb. 6.6(b) und 6.6(c)) zeigen wie der Temperaturanstieg durch die höhere Reibung zur allmählichen Koaleszenz durch die erhöhte Li-Beweglichkeit führt. Bei $\nu = 30$ kHz ist neben den ursprünglichen Linien eine weitere, asymmetrische Linie als Mittelwert zu beobachten (Abb. 6.6(d)). Für diesen Fall werden 4 Lorentzfunktionen benötigt, um die Messdaten gut anzupassen. Betrachtet man dabei das Verhältnis der Flächen der beiden äußeren Linien, so ändert sich dies von 1 : 1 zu 1 : 2. Dieses Verhältnis ist auch für die mittlere, asymmetrische Linie gefunden worden. Bei höheren Temperaturen wird also eine kristallographische Li-Position gegenüber der anderen doppelt so häufig besetzt. Weiter ist ab einer Temperatur von etwa 330 K nur noch eine gemittelte Li-Bewegung innerhalb der Schicht erkennbar. Das bedeutet für andere NMR-Methoden, dass die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Li-Beweglichkeit ab dieser Temperatur von einer Spezies ausgehen sollte, da die einzelne Bewegung der beiden Li-Spezies nicht getrennt werden kann. Wie die Beweglichkeit des Li bei einem lokalen Platzwechsel bei Raumtemperatur aussieht, kann mittels 2D-NMR-Austauschspektroskopie (EXSY) beobachtet werden.

Abbildung 6.7 zeigt die ^6Li -2D-NMR-EXSY-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bei unterschiedlichen Mischzeiten t_{mix} und einer Temperatur von etwa 300 K. Die Auswahl der Mischzeiten orientiert sich an zwei vorgegebenen Grenzen. Die obere Grenze wird durch die Spin-Gitter-Relaxation T_1 bestimmt. In diesem Fall beträgt $T_1 \approx 4,3$ s. Die untere Grenze wird durch die Separation bzw. den relativen Abstand der beiden Linien bestimmt. Dieser Abstand beträgt 1,2 ppm bzw. etwa 107 Hz. Deshalb ergab sich für die Auswahl der Mischzeiten ein Bereich von 1 ms bis 10 s. Da die Mischzeiten unterhalb von T_1 liegen, werden mit dieser Methode langsame Li-Bewegungen erfasst [117]. Für alle Mischzeiten sind die Intensitäten auf der Hauptdiagonalen (angedeutet durch gestrichelte Linie) gleich skaliert. Für $t_{\text{mix}} = 1$ ms ist so gut wie keine Intensität auf der Nebendiagonale zu beobachten. Erst bei längeren Misch-

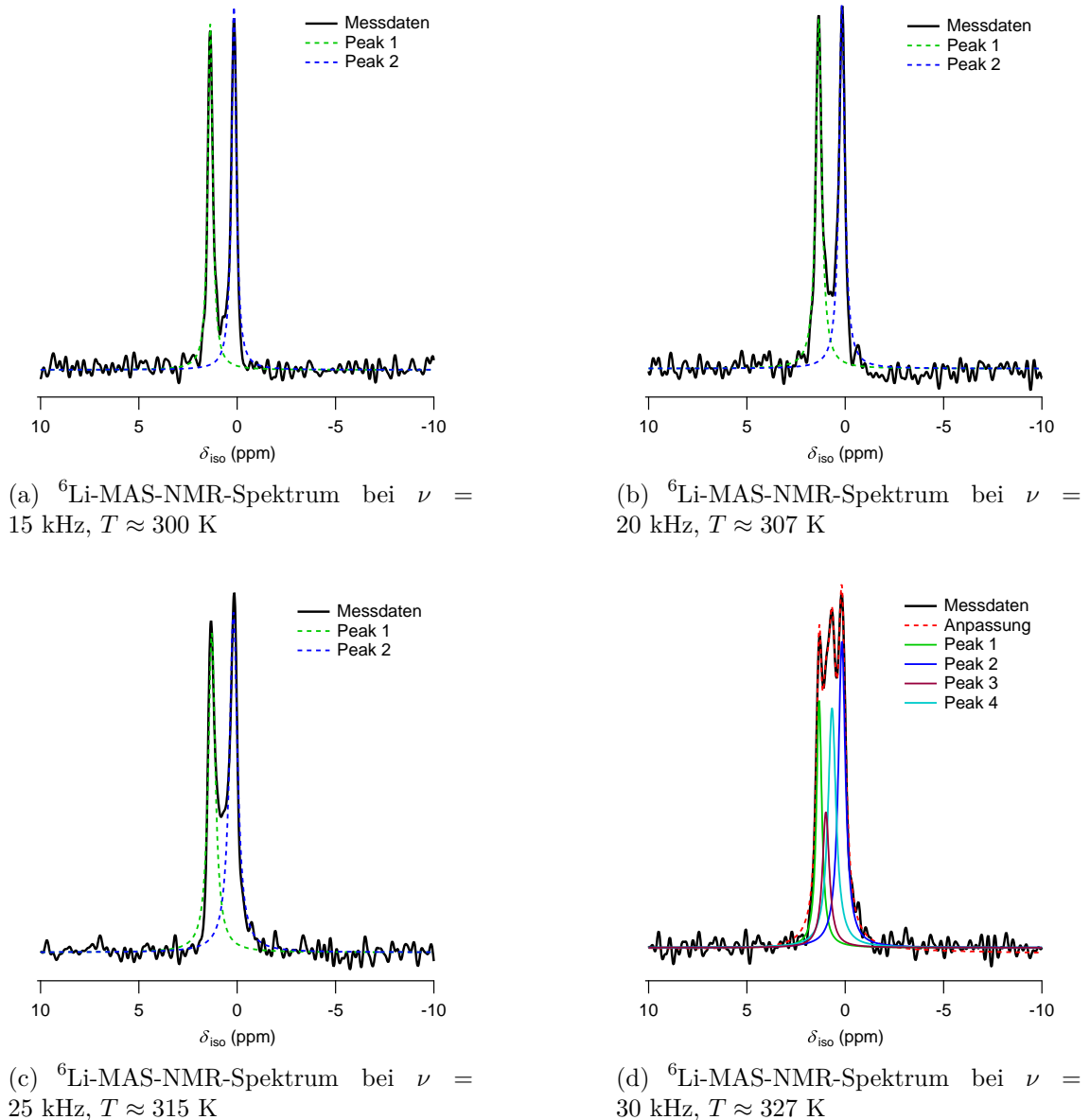


Abbildung 6.6.: ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten ν der Probe ($\omega_0/2\pi = 88$ MHz). Spektren sind auf LiCl (1 M, aq) referenziert. Aufgrund der Erwärmung der Probe durch die Rotation (siehe Anhang B.2) ist mit steigender Rotationsgeschwindigkeit eine einsetzende Koaleszenz der ${}^6\text{Li}$ Linien zu beobachten. Weiter ist die Anpassung mit zwei Lorentzfunktionen (Abb. 6.6(a)–6.6(c)) dargestellt, um durch Integration die Besetzung der kristallographischen Plätze zu ermitteln. Im Fall der Koaleszenz (Abb. 6.6(d)) sind insgesamt 4 Lorentzfunktionen für die Anpassung nötig.

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

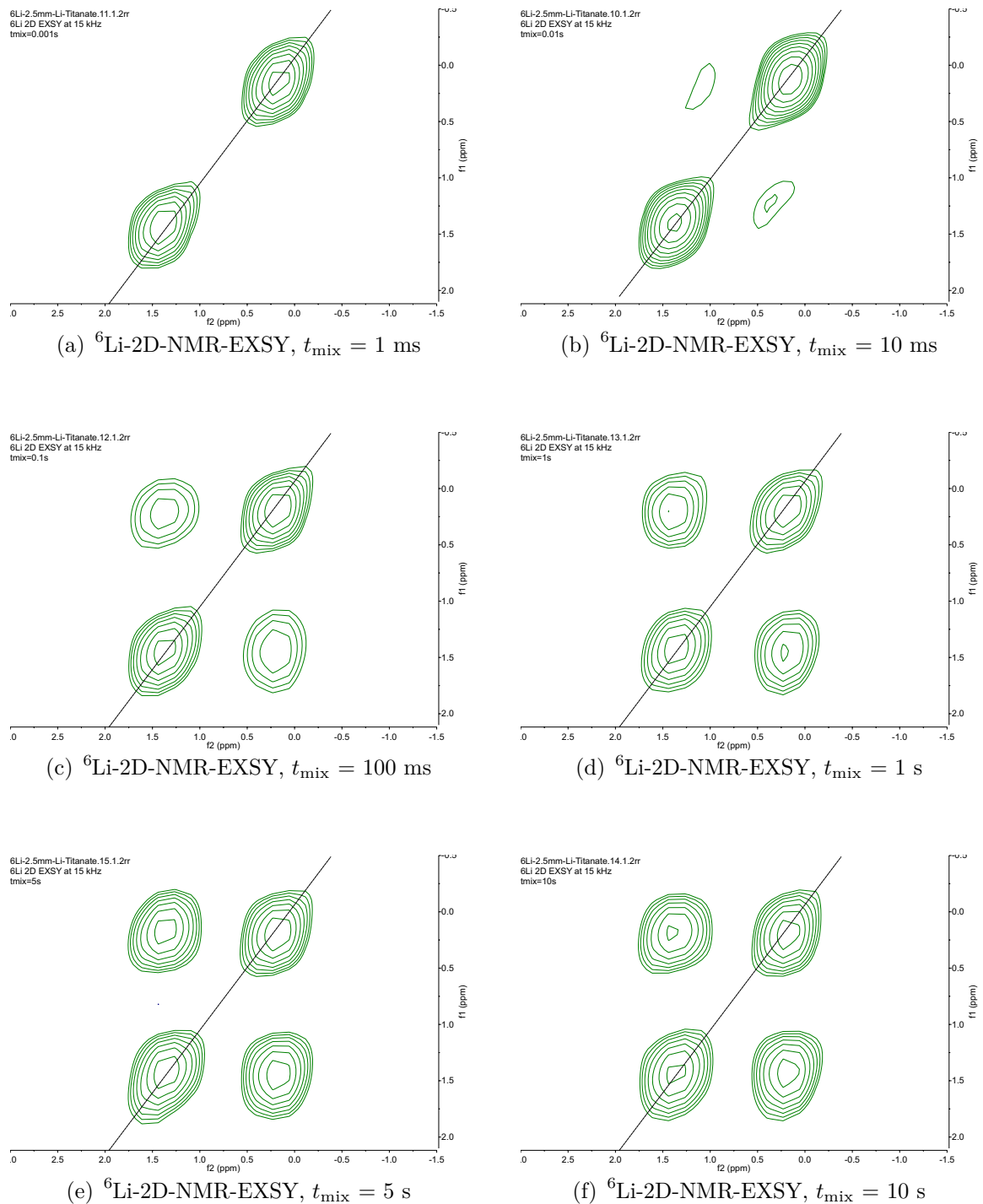
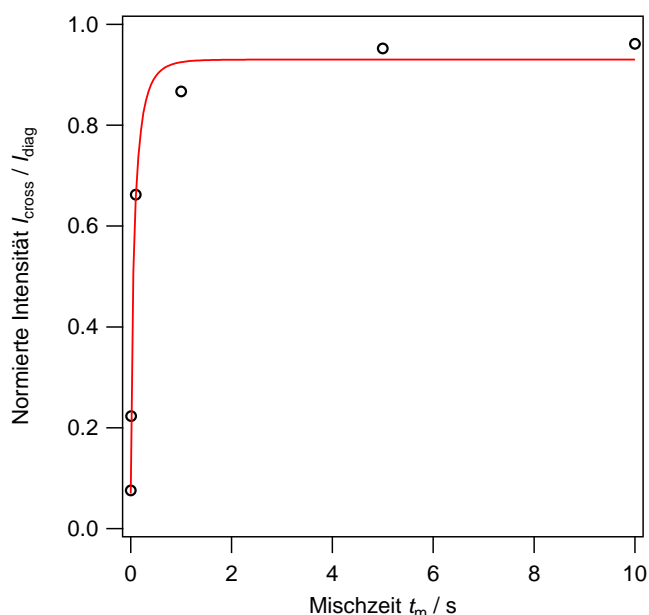


Abbildung 6.7.: ${}^6\text{Li}$ -2D-NMR-EXSY-Spektren bei unterschiedlichen Mischzeiten t_{mix} . Die Rotationsgeschwindigkeit ν des Rotors beträgt 15 kHz ($\omega_0/2\pi = 88 \text{ MHz}$).

Abbildung 6.8.: Ergebnis der ^6Li -2D-NMR-EXSY-Messungen (Abb. 6.7). Aufgetragen sind die normierten Intensitäten der Signale auf der Nebendiagonalen gegen die Mischzeit. Der exponentielle Verlauf wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst. Die ermittelte Korrelationszeit τ beträgt $0,076(23)$ s, der Streckfaktor $\gamma = 0,64(23)$.



zeiten ist dort ein Signal zu beobachten. Dies heißt, dass ein Austausch der beiden kristallographischen Plätze bzw. eine korrespondierende Li-Bewegung bei der gegebenen Temperatur im Bereich von Millisekunden stattfindet. Berechnet man nun die Intensitäten der einzelnen Signale bzw. die Integrale, so kann man eine Korrelationszeit τ bestimmen. Dabei werden die Integrale der Signale auf der Nebendiagonalen aufsummiert und das Verhältnis zu den aufsummierten Integralen auf der Hauptdiagonalen gebildet. Dieses Verhältnis $I_{\text{cross}}/I_{\text{diag}}$ ist damit ein relatives Maß für die Stärke des Austausches zwischen den Plätzen Li(1) und Li(2).

In Abbildung 6.8 ist $I_{\text{cross}}/I_{\text{diag}}$ gegen die Mischzeit t_{mix} aufgetragen. Dabei ist ein exponentieller Kurvenverlauf zu erkennen. Dies wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst. Die ermittelte Korrelationszeit τ beträgt $0,076(23)$ s, der Streckfaktor $\gamma = 0,64(23)$. Im späteren Vergleich mit den anderen NMR-Methoden ergänzt diese ^6Li -2D-NMR-EXSY-Messung den Arrhenius-Graph im Bereich der ^7Li -stimulierten-Echo-NMR. In diesem betrachteten Temperaturbereich handelt es sich um eine langsame Li-Bewegung, welche hauptsächlich innerhalb der Schichten bei gleich besetzten kristallographischen Li-Plätzen stattfindet. Erst bei höheren Temperaturen ändert sich die Besetzung auf 1 : 2 und die Li-Bewegung ist schneller und außerhalb des Beobachtungsfensters der ^6Li -2D-NMR-EXSY.

6.2.1.2. ^7Li -NMR-Spektren

Analog zu den ^6Li -MAS-NMR-Spektren (Abb. 6.6) sind ebenfalls bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Probenrotation ^7Li -MAS-NMR-Spektren aufgezeichnet worden. Aufgrund der Quadrupolwechselwirkung und der stärkeren dipolaren Wechselwirkung sind die Linien verbreitert und können nicht getrennt werden. Demnach wird zunächst unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit allgemein eine asym-

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

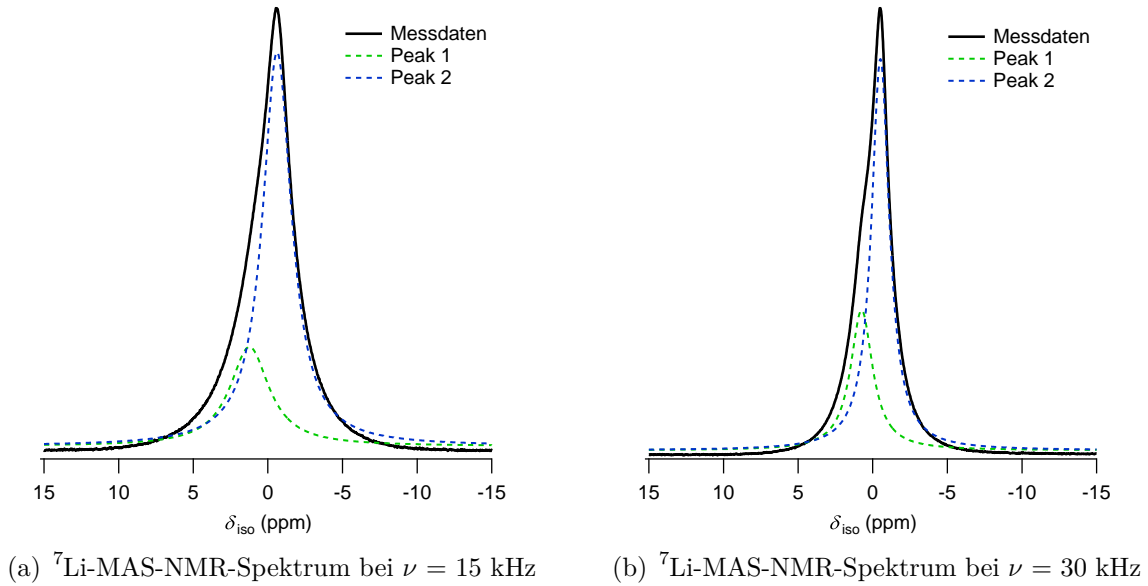


Abbildung 6.9.: ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der Probe ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz).

metrische Linie beobachtet (Abb. 6.9). Exemplarisch sind nur $\nu = 15$ kHz und $\nu = 30$ kHz gezeigt. Für jedes Spektrum ist eine Anpassung der NMR-Daten mittels *dmfit* [233] durchgeführt worden. Es reichen zwei Lorentzkurven für eine gute Anpassung aus. Dabei können ebenfalls die Integrale ausgewertet werden, wobei in Abb. 6.9(a) das Flächenverhältnis zwischen Peak 1 und Peak 2 1 : 3 beträgt. Bei höherer Rotation bzw. Temperatur (Abb. 6.9(b)) ändert sich dieses Verhältnis auf 1 : 2 wie auch bei den ${}^6\text{Li}$ -NMR-Messungen. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Messungen können jedoch nicht zu Aussagen über die Population von kristallografischen Plätzen herangezogen werden [255]. Im Wesentlichen bestätigen die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren nur die Anzahl der beobachtbaren Linien und die Veränderung der Linienform durch die Erhöhung der Probenrotationsgeschwindigkeit.

Abbildung 6.10 zeigt die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aufgezeichnet über einen Temperaturbereich von 213 bis 473 K unter statischen Bedingungen. In der Übersicht 6.10(a) beobachtet man sehr gut die Linienverschmälerung der Zentrallinie hin zu hohen Temperaturen. Dieses *motional narrowing* wird später in Zusammenhang mit Abb. 6.11 vorgestellt. Neben der Zentrallinie treten aber auch noch weitere Signale auf, welche in einer Detailansicht vergrößert dargestellt sind (Abb. 6.10(b)). Hier ist zunächst bei tiefen Temperaturen nur ein Quadrupolsatelliten-Paar mit $\Delta\nu_{\text{Q},1} = 56$ kHz zu erkennen. Der Umstand, dass kristallographisch beide Li-Plätze dasselbe Wyckoff-Symbol aufweisen und gleich sein sollten, zeigt, dass bei gleich besetzten Plätzen derselbe elektrische Feldgradient zu beobachten ist. Eine Verbreiterung dieses Satelliten-Paars lässt auf eine Verteilung rund um den Wert $C_{\text{Q}} = 2\Delta\nu_{\text{Q}}$ schließen. Dies ist allerdings im Zusammenhang mit Defekten und leichten Auslen-

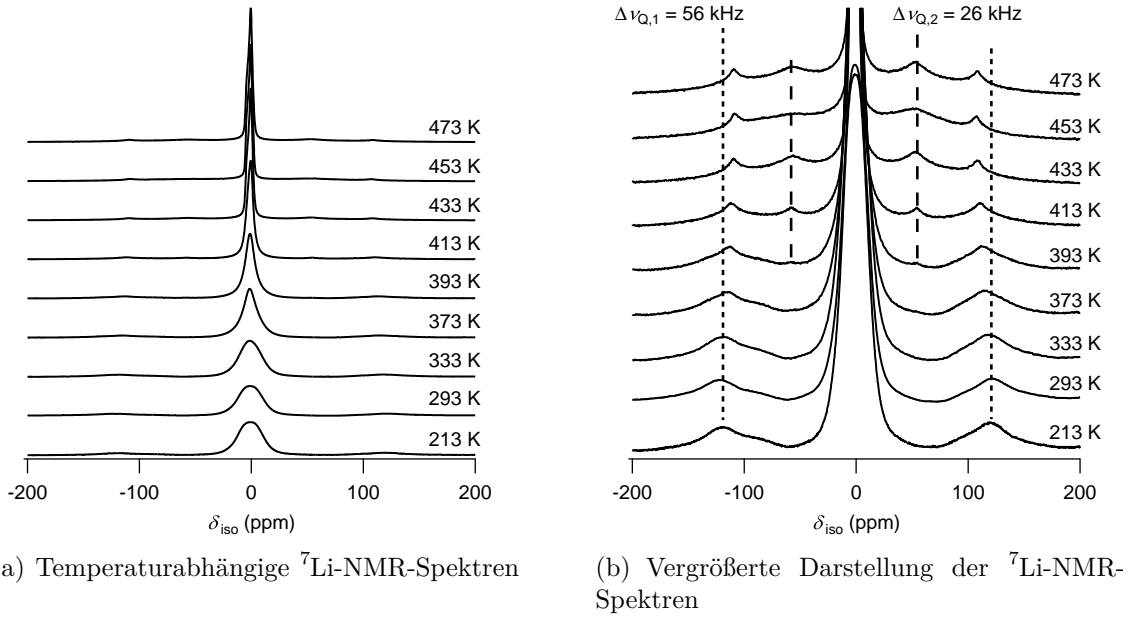


Abbildung 6.10.: Temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz) unter statischen Bedingungen aufgezeichnet. In der vergrößerten Darstellung lassen sich neben der Zentrallinie auch weitere Quadrupolübergänge beobachten.

Tabelle 6.3.: Ergebnisse der *VASP*-Rechnungen für die elektrischen Feldgradienten von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (V. Werth, Universität Bonn) und Vergleich mit experimentellen Werten.

	$C_{Q,1}$	$C_{Q,2}$	$\eta_{Q,1}$	$\eta_{Q,2}$
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Experiment)	112 kHz	56 kHz	–	–
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Theorie)	155 kHz	42 kHz	0,23	0,54

kungen aus der (idealen) kristallographischen Position zu erwarten. Im Verlauf der weiteren Temperaturerhöhung verschmälert dieser Beitrag und der Wert $\Delta\nu_{Q,1}$ reduziert sich auf etwa 45 kHz. Daneben ist ab 390 K ein weiteres Quadrupolsatelliten-Paar mit $\Delta\nu_{Q,2} = 26$ kHz zu beobachten. Zusammen mit der Beobachtung, dass eine Gleichbesetzung der Li-Plätze bei höheren Temperaturen aufgehoben wird und eine weitere ${}^6\text{Li}$ -Linie aufgrund einer (partiellen) Koaleszenz ab 340 K zu beobachten ist, lässt dies die Vermutung zu, dass innerhalb der Schichten eine „gemittelte“ Li-Position mit einem geänderten EFG beobachtet wird. Daneben scheinen die originalen Li-Positionen teilweise erhalten zu sein, da deren EFG bis 470 K nicht verschwindet.

Aus *VASP*-Rechnungen für die elektrischen Feldgradienten von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ werden

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

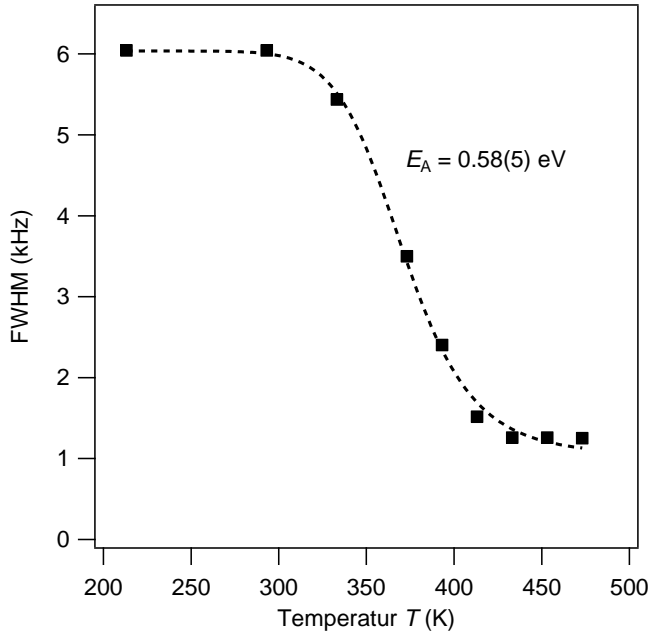


Abbildung 6.11.: Darstellung des *motional narrowing* aus den temperaturabhängig aufgezeichneten ^7Li -NMR-Spektren in Abb. 6.10.

ebenfalls zwei unterschiedliche EFG gefunden (Tab. 6.3). Die Werte aus der Theorie stimmen gut überein und weisen nur leicht zu hohe Werte für die Feldgradienten aus (analog zu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Abbildung 6.11 zeigt das *motional narrowing* der Zentrallinie in den ^7Li NMR Spektren. Dazu ist die Halbwertsbreite (FWHM) gegen die Temperatur aufgetragen. Bis etwa 310 K verbleibt das System im Zustand des starren Gitters, die Halbwertsbreite bleibt konstant. Bei 310 K beginnt die Linienverschmälerung, wo die Halbwertsbreite von etwa 6 kHz auf 1 kHz abnimmt. Im Bereich des *extreme narrowing* ab etwa 450 K bleibt die Halbwertsbreite wiederum konstant, da die Bewegung des Li die dipolaren Wechselwirkungen nicht weiter reduzieren kann. Aus diesen drei Bereichen lassen sich aus den vorliegenden Daten weitere Ergebnisse ableiten. Für eine Sprungrate ermittelt aus dem *motional narrowing* gilt $\tau^{-1} = 2\pi\Delta\nu_{\text{FWHM}}$. Somit beträgt die Sprungrate $\tau^{-1} = 3,77 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ bei $T_{\text{onset}} = 329 \text{ K}$. Aufgrund dieser Art der Abschätzung der Sprungrate mittels der Halbwertsbreite der Zentrallinie bewegt man sich auf einer Zeitskala von Nanosekunden. Daher werden hierbei vorrangig lokale Bewegungsprozesse betrachtet. Schaut man nun die Verringerung der FWHM an, so folgt diese generell einer Exponentialfunktion. Hierfür gibt es zwei Modelle, eines formuliert von Abragam [116] und eines von Hendrickson und Bray [123]. Beide Modelle berechnen aus der Anpassung des Kurvenverlaufs eine Aktivierungsenergie. Jedoch sind beides nur Näherungen. Vergleicht man beide Modelle, so bietet keines einen großen Vorteil. Hier wurde mittels des Modells nach Hendrickson und Bray die Anpassung der Daten vorgenommen. Die Aktivierungsenergie von etwa $E_{A,MN} = 0,6 \text{ eV}$ ist erwartungsgemäß etwas höher als die mit anderen NMR-Methoden ermittelte. Dies wurde schon häufig beobachtet und kann einerseits auf das Modell [23], andererseits auf die betrachtete Zeitskala zurückgeführt werden.

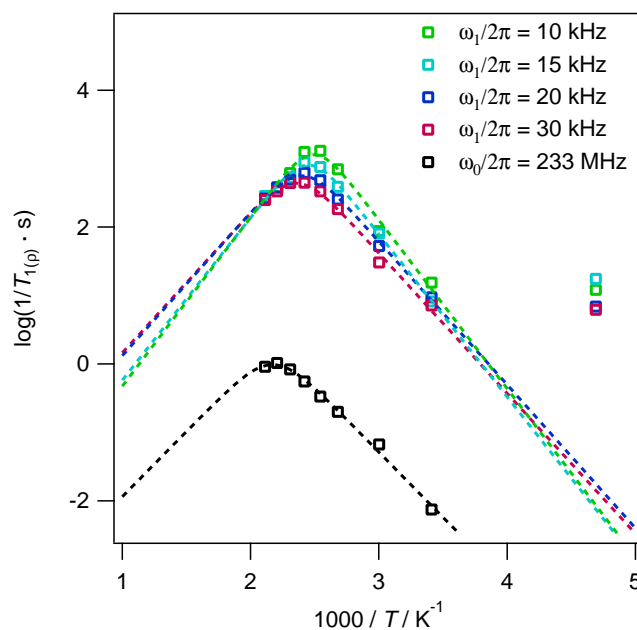


Abbildung 6.12.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$. Aufgezeichnet bei ω_0 und verschiedenen ω_1 mittels Saturation-Recovery- und Spin-Lock-Pulsfolgen.

6.2.2. ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR- und SGR_ρ -Messungen

Weitere Ergebnisse zur Li-Dynamik lassen sich aus Messungen der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation gewinnen. Abbildung 6.12 zeigt Messungen im Laborkoordinatensystem (SGR/T_1) und rotierenden Koordinatensystem ($\text{SGR}_\rho/T_{1\rho}$). Dazu sind die SGR- und SGR_ρ -Raten gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Bei den SGR_ρ -Messungen ist der nicht-diffusive Untergrund nicht korrigiert worden. Grund hierfür sind die mangelnde Zahl Datenpunkte bei tiefen Temperaturen, um eine Anpassung mittels einer Funktion analog zu $f(t) \propto T^{-\alpha}$ durchzuführen. Betrachtet man die Messungen im Laborkoordinatensystem, so sind die SGR-Raten korrigiert um den nicht-diffusiven Untergrund dargestellt. Hierbei war der nicht-diffusive Untergrund stark temperaturabhängig ($f(t) \propto T^{-3,5}$), was aber wohl auf die geringe Anzahl Datenpunkte bei tiefen Temperaturen zurückgeführt werden kann. Bewegungsinduzierte SGR-Raten sind schon ab 280 K zu beobachten. Im Rahmen des Temperaturbereichs bis 470 K ist kein deutlich sichtbares Maximum zu erkennen bzw. konnte keine Hochtemperaturflanke aufgezeichnet werden. Eine lineare Anpassung der Tieftemperaturflanke gibt eine Aktivierungsenergie von 0,36(2) eV. Nimmt man unter Betrachtung des letzten Datenpunktes bei 470 K an, dass hier ein Maximum einsetzen könnte, so liefert eine Anpassung mit dem BPP-Modell eine Aktivierungsenergie von 0,37(2) eV und über die Relation $\omega_0\tau \approx 1$ eine Sprungrate von $1,47 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei 462 K. Beim Vergleich mit den SGR_ρ -Raten fällt auf, dass das Maximum wesentlich breiter ausfallen müsste, da sich idealerweise die SGR- und SGR_ρ -Raten bei hohen Temperaturen angleichen. Die SGR_ρ -Raten bei vier unterschiedlichen ω_1 zeigen immer ein Maximum und einen Teil der Hochtemperaturflanke. Diese Daten wurden ebenfalls mittels des BPP-Modells angepasst, um erste Aussagen über Ak-

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Tabelle 6.4.: Ergebnisse der SGR- und SGR_ρ -Messungen. Anpassung der Messdaten über BPP-Modell, Kurven sind einzeln angepasst worden.

	SGR	SGR_ρ			
		10 kHz	15 kHz	20 kHz	30 kHz
E_A (eV)	0,37(2)	0,49(3)	0,47(1)	0,42(1)	0,41(2)
τ (s^{-1})	$1,47 \cdot 10^9$ @ 462 K	$1,26 \cdot 10^5$ @ 402 K	$1,89 \cdot 10^5$ @ 409 K	$2,51 \cdot 10^5$ @ 415 K	$3,77 \cdot 10^5$ @ 426 K

tivierungsenergien zu bekommen. Dabei wurden die Kurven einzeln angepasst. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt es in Tabelle 6.4. Die Anpassung unter der Annahme einer isotropen Li-Bewegung gibt die Messdaten gut wieder. Allerdings ist für eine endgültige Aussage die Zahl der Messpunkte auf der Hochtemperaturflanke zu gering und der Temperaturbereich muss erweitert werden.

Das Frequenzverhalten im Grenzfall $\omega\tau \ll 1$ ist im 2D-Fall $\tau \ln(1/\omega\tau)$, während es im 3D-Fall keine Frequenzabhängigkeit gibt (vgl. Tabelle 3.1 in [72]). Um dies nachzuweisen wurden die SGR_ρ -Raten bei $T = 470$ K gegen die logarithmisch aufgetragene Frequenz ω_1 aufgetragen. Die so aufgetragenen Daten wurden nach Richards [36, 256] mit einer Funktion der Form $1/T_{1\rho} \propto -\ln\omega_1$ angepasst. Dies ist in Abbildung 6.13 zu sehen. Dort ist einmal die Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanke (Abb. 6.13(a)) und die Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanke (Abb. 6.13(b)) gezeigt. Die Daten der HT-Flanke wurden mit der oben genannten Relation angepasst und zeigen eine gute Übereinstimmung. Wie für eine Schichtstruktur zu erwarten, zeigt sich eine zweidimensionale Li-Diffusion innerhalb der Schichten. Weiter wurde auch die TT-Flanke mit einer Funktion der Form $1/T_{1\rho} \propto A\omega_1^{-\beta}$ angepasst. Für die TT-Flanke sollte gemäß einer vorhergesagten ω_1^{-2} -Abhängigkeit das β mit $\beta = 2$ angepasst werden. Aufgrund der fehlenden Untergrundkorrektur ergibt sich bei freier Anpassung des Parameters β ein Wert $\beta = 2,5$. Daher wurde $\beta = 2$ festgesetzt und dies in Abb. 6.13(b) gezeigt. Ob nun wie z. B. in [36] auch korrelative Phänomene Einfluss auf die Li-Beweglichkeit haben, kann erst bei weiteren Messpunkten bei tiefen Temperaturen und nach einer Untergrundkorrektur festgestellt werden. Soweit lässt sich anhand der vorhandenen Daten keine Korrelation der Li-Bewegung erkennen.

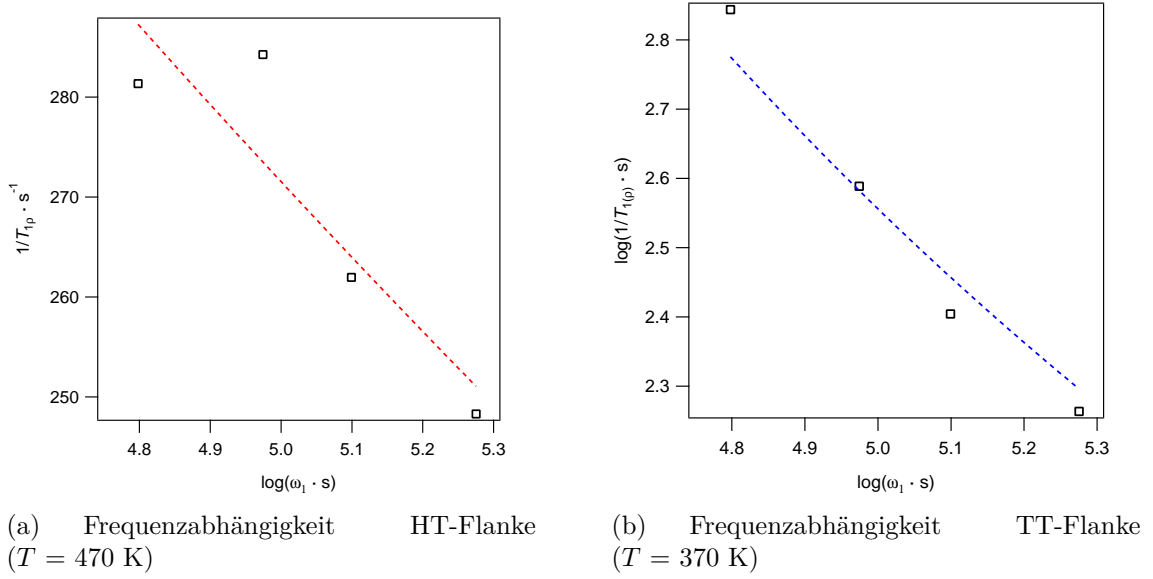


Abbildung 6.13.: Frequenzabhängigkeit der Hochtemperatur- und Tieftemperaturflanken aus ^7Li -NMR-SGR ρ -Messungen.

6.2.3. ^7Li -Spin-Alignment-Echo-NMR

Eine weitere NMR-Methode, um Li-Dynamik zu untersuchen, ist die Untersuchung des Zerfalls stimulierter Echos (*Spin-Alignment-Echo*). An monoklinem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wurden ^7Li -NMR-SAE-Messungen durchgeführt. Dazu wurde die Jeener-Broekaert-Pulsfolge genutzt [133], welche ursprünglich für Kerne mit $I = 1/2$ entwickelt wurde. Allerdings wurde dieses Verfahren auf weitere Kerne übertragen, wie z. B. ^9Be , ^6Li und ^7Li (siehe z. B. [109, 134, 135, 243, 244]).

Um die stimulierten Echos vollständig aufzeichnen zu können, wurde eine Präparationszeit $t_p = 50 \mu\text{s}$ gewählt. Zwar wird grundsätzlich empfohlen, t_p möglichst kurz zu wählen ($\leq 20 \mu\text{s}$), um unerwünschte dipolare Wechselwirkungen zu minimieren [109, 242]. Allerdings würde dies in diesem Fall dazu führen, dass das Echo nicht vollständig aufgezeichnet werden kann. Die Mischzeiten wurden im Bereich von Mikrosekunden bis einige Sekunden gewählt. Für die Auswertung und Darstellung der SAE-Zerfallskurven wurden die Echos integriert. Dies ist in Abb. 6.14 gezeigt. Dort sind die normierten Echo-Amplituden gegen die Mischzeit t_m aufgetragen. Zunächst beobachtet man eine Verschiebung der Zerfallskurven hin zu kleineren Zeiten mit steigender Temperatur. Es deutet sich weiter schon mit der Kurve bei $T = 393 \text{ K}$ an, dass bei höheren Temperaturen keine Auswertung der Ergebnisse durchgeführt werden konnte. Der Grund hierfür liegt in der Beobachtung eines weiteren Quadrupol-Satelliten-Paars ab $T = 390 \text{ K}$ (Abb. 6.10). Die Bildung eines Übergangszustandes (^6Li) bzw. die Beobachtung eines weiteren elektrischen Feldgradienten (^7Li) geht damit einher, dass die Information über Änderungen des EFG verfälscht wird. Ob es

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

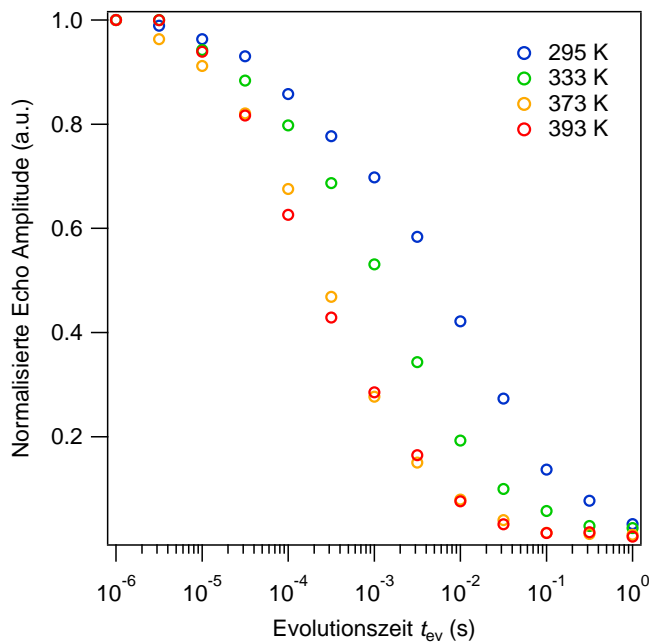


Abbildung 6.14.: Transienten aus den normierten Amplituden der ^7Li -NMR-Spin-Alignment-Echos. Präparationszeit $t_p = 50 \mu\text{s}$. Eingeschränkter Temperaturbereich von 293 - 393 K.

weiter noch einen Zusammenhang mit der Spin-Spin-Relaxation T_2 gibt, da dies die obere Grenze für t_p ist, wurde nicht untersucht und scheint unwahrscheinlich. Weitere Messungen mit kürzeren $t_p \leq 20 \mu\text{s}$ sollte zur Kontrolle durchgeführt werden, auch wenn das Echo nicht vollständig aufgezeichnet werden kann.

6.3. Zusammenfassung Festkörper-NMR

6.3.1. ^{23}Na -NMR-Spektroskopie

Die ^{23}Na -MAS-NMR Spektren zeigen, dass die beiden kristallographisch unterschiedlichen Na-Plätze auch in der NMR eine unterschiedliche chemische Verschiebung und einen unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten aufweisen. Beide Plätze sind gleich besetzt. Weiter zeigt ein Vergleich mit der Theorie eine gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Werte für die Kopplungskonstanten C_Q und Asymmetrieparameter η_Q (siehe Tab. 6.5). Eine Sprungrate kann aus der beob-

Tabelle 6.5.: Ergebnisse der VASP-Rechnungen von V. Werth (Universität Bonn)

	$C_{Q,1}$	$C_{Q,2}$	$\eta_{Q,1}$	$\eta_{Q,2}$
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Experiment)	3,33 MHz	0,86 MHz	0,56	0,70
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Theorie)	4,03 MHz	1,25 MHz	0,22	0,60
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Experiment)	112 kHz	56 kHz	–	–
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Theorie)	155 kHz	42 kHz	0,23	0,54

achteten Koaleszenz der Quadrupolsatelliten bei 433 K im statischen ^{23}Na -NMR-Spektrums abgeschätzt werden. ^{23}Na -NMR-SGR und $\text{SGR}\rho$ ermöglichen aufgrund des bisher erfassten Temperaturbereiches nur eine Aussage über die lokale Mobilität der Na-Ionen in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Durch die Anpassung des nicht-diffusiven Untergrundes ließ sich je eine Aktivierungsenergie aus den Tieftemperaturflanken bestimmen. Die Aktivierungsenergie aus der TT-Flanke der SGR beträgt $E_A = 0,41(3)$ eV und für $\text{SGR}\rho$ ist $E_A = 0,43(5)$ eV. Im genutzten externen Feld B_0 müsste gemäß der Relation $\omega_0\tau \approx 1$ das Ratenmaximum bei Temperaturen um die 1000 K erreicht werden. Führt man dieselbe Abschätzung gemäß $\omega_1\tau \approx 0,5$ bei einem *locking field* von 15 kHz durch, wird eine Temperatur von etwa 480 K erwartet. Dies lässt sich aus den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie schätzen. Eine Temperatur von etwa 1000 K lässt sich mit der aktuellen Ausstattung nur am Bruker MSL100 erreichen, wobei dort entsprechend des geringeren B_0 -Feldes (Larmorfrequenz ^{23}Na $\omega_0/2\pi = 26,4$ MHz) auch das Ratenmaximum bei niedrigeren Temperaturen zu beobachten sein müsste. Führt man für $\text{SLR}\rho$ dieselbe Abschätzung gemäß $\omega_1\tau \approx 0,5$ bei einer Spin-Lock-Frequenz von 15 kHz durch, wird eine Temperatur von etwa 480 K erwartet. Dies ist die maximale Temperatur des verwendeten Probenkopfes. Auf der anderen Seite ist $\omega_1/2\pi$ am Bruker Avance III 600 auf etwa 5 kHz limitiert. Um also komplette Ratenmaxima für die Untersuchung der Dimensionalität aufzuzeichnen, sollten ^{23}Na -NMR-SGR Messungen am MSL100 und MSL400 NMR Spektrometer erfolgen. Beide Spektrometer sind mit Hochtemperatur-Probenköpfen ausgestattet. Weiter können die gezeigten Messungen durch $T_{1\rho}$ -Messungen bei niedrigeren Spin-Lock-Felder ω_1 ergänzt werden. Weiter wurde getestet, ob ^{23}Na -NMR-SAE möglich ist. Erste Messungen zeigen ein Spin-Alignment-Echo. Allerdings besteht noch Optimierungsbedarf und es handelt sich nur um eine Machbarkeitsstudie.

6.3.2. ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektroskopie

Strukturelle Untersuchungen an monoklinem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mittels ^6Li - und ^7Li -NMR geben ein aus der Kristallographie bekanntes Bild mit zwei Li-Positionen wieder. Interessanterweise beginnt bei niedrigen Temperaturen um die 340 K eine Koaleszenz der ^6Li -Linien einzusetzen, was durch die Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Probe bei MAS sichtbar wird. Hierbei kann es sich um eine Koaleszenz aufgrund der zunehmend schnelleren Li-Bewegung handeln. Bei noch höherer Temperatur $T = 390$ K wird in den ^7Li -NMR-Spektren ein weiteres Quadrupolsatelliten-Paar beobachtet. Dies stimmt mit den mittels *VASP* durchgeführten Rechnungen überein (Tab. 6.5). Ein möglicher Grund für die Beobachtung erst bei erhöhter Temperatur könnte eine zu selektive Anregung sein, so dass für ein quantitatives ^7Li -NMR-Spektrum eine kürzere Pulslänge statt des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses hätte gewählt werden müssen. Dagegen spricht, dass ab der Beobachtung des zweiten Quadrupolsatelliten-Paars die Auswertung der stimulierten Echo-Experimente nicht mehr möglich ist. Es besteht also auch die Möglichkeit, dass sich innerhalb der Schicht in der Nahordnung etwas ändert.

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

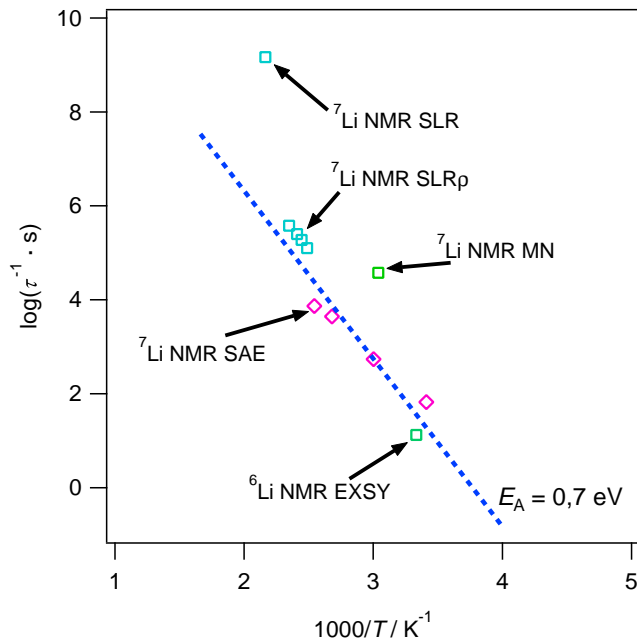


Abbildung 6.15.: Darstellung der Li-Sprungraten aus den vorgestellten Festkörper-NMR-Messungen. Die eingezeichnete Linie dient nur als Orientierungshilfe und stellt keine Anpassung dar.

Hinsichtlich der Li-Dynamik zeigt das *motional narrowing* im Vergleich zur Spin-Gitter-Relaxation eine leicht zu hohe Aktivierungsenergie mit $E_{A,MN} = 0,6 \text{ eV}$. Dies ist ein bekanntes Phänomen und ist auf das verwendete Modell zurückzuführen [23]. Die Spin-Gitter-Relaxation (T_1 und $T_{1\rho}$) zeigt bei der Anpassung mit Hilfe des BPP-Modells für alle Ratenkurven eine Aktivierungsenergie von $0,4 \text{ eV}$, sodass anzunehmen ist, dass sich über einen großen Beobachtungszeitraum die Art der Li-Bewegung sich nicht fundamental ändert. Schaut man sich unter Hinzunahme der weiteren NMR-Methoden die Li-Sprungraten in einem Arrhenius-Graphen (Abb. 6.15) an, so bekommt man ein etwas differenziertes Bild. Hier wird sichtbar, dass ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR $_{\rho}$, ${}^7\text{Li}$ -NMR-SAE und ${}^6\text{Li}$ -2D-NMR-EXSY und im begrenzten Maß auch ${}^7\text{Li}$ -NMR-MN dieselbe Li-Bewegung über etwa 6 Größenordnungen beobachten. Die angedeutete Vermutung, dass die gemessenen T_1^{-1} -Raten noch nicht das Maximum wiedergeben, bestätigt die Abbildung, da diese Sprungrate die größte Abweichung im Graphen zeigt. Dass diese Li-Bewegung außerdem hauptsächlich eine niederdimensionale Bewegung innerhalb der Schichten ist, wurde durch die Analyse der Frequenzabhängigkeit der Hochtemperaturflanke nachgewiesen. Somit wurde in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ eine zweidimensionale Li-Mobilität nachgewiesen und die Sprungraten über mehrere Dekaden ermittelt. Die Li-Bewegung ist im Mittel mit etwa $0,7 \text{ eV}$ aktiviert.

6.4. Impedanzspektroskopie

6.4.1. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

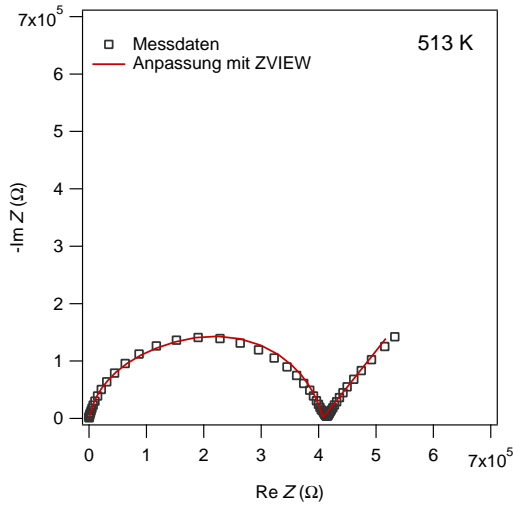
Für Messungen mittels Impedanzspektroskopie wurde das $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zu Tabletten gepresst. Der Durchmesser betrug 8 mm und die Dicke 1 mm. Die verwendete Kraft betrug 50 kN und wurde ca. für 30 s auf das Presswerkzeug und Material ausgeübt. Die so erhaltenen Tabletten wurden mittels eines Sputter Coating-Verfahrens mit einer 50 nm Pt-Schicht versehen, um eine Kontaktierung des Materials mit den Elektroden zu gewährleisten. Die Probe wurde mit der aktiven ZGS-Zelle des Novocontrol Concept 41-Systems vermessen. Die Kontaktierung wurde durch eine Testmessung vorher geprüft. Vor Beginn der eigentlichen Messreihe wurde die eingebaute Probe für 30 min bei einer Temperatur von 373 K in einem N_2 -Gasstrom getrocknet. Zuerst erfolgten Messungen während der Aufheizphase ab 373 K und anschließend während der Abkühlphase. Die Messungen der Aufheizphase werden nicht vorgestellt, stimmen jedoch bis auf die ersten Temperaturen mit den Messungen aus der Abkühlphase überein. Der gemessene Temperaturbereich reicht von 213 K bis 513 K, in Schritten von 20 K.

Nyquist-Plot der Impedanz $Z(\omega)$

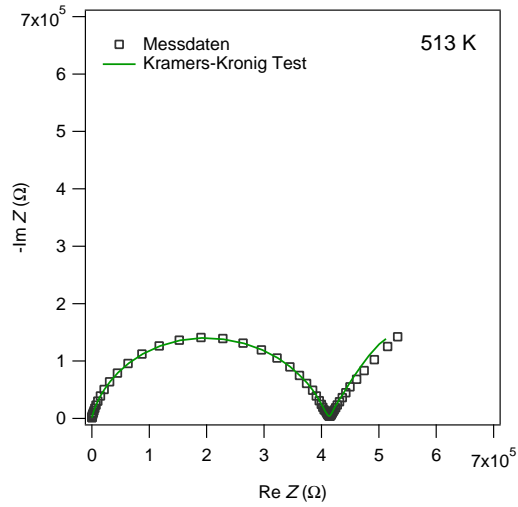
Abbildung 6.16(a) zeigt einen Nyquist-Graphen bei einer Temperatur von 513 K. In einer solchen Nyquist-Darstellung wird der Imaginärteil der Impedanz $-\text{Im } Z(\omega)$ gegen den Realteil der Impedanz $\text{Re } Z(\omega)$ aufgetragen. In dieser Darstellung gibt es für ideale Bauteile aus der Elektronik charakteristische Plots. Unter anderem wird für ein ideales RC-Glied, also eine Parallelschaltung aus Ohmschen Widerstand und Kondensator, ein symmetrischer Halbkreis erwartet. In Abbildung 6.16(a) ist jedoch ein gestauchter Halbkreis zu erkennen. Hinzu kommt ein weiterer, linearer Anteil bei tiefen Frequenzen. Dieser Teil des Graphen stellt die Elektrodenpolarisation dar. Den Gesamtwiderstand kann man an dem Schneiden der Daten mit der Abszisse mit 415 k Ω ablesen. Weiter kann man am Maximum des Halbkreises im Imaginärteil $-\text{Im } Z(\omega)$ mittels der Relation $\omega\tau = 1$ die mittlere Zeitkonstante τ dieses Elements berechnen zu $\tau = 1,33 \cdot 10^{-5}$ s. Es muss jedoch bedacht werden, dass dies eine Näherung ist, denn in einem gestauchten Halbkreis können weitere Komponenten enthalten sein. Eine Alternative zur Bestimmung der Zeitkonstante τ ist die Auftragung des Imaginärteils der Impedanz gegen die Frequenz (Bode-Plot).

Weitere Informationen kann man aus einer Anpassung der Daten mit dem Programm ZVIEW (Scribner Associates Inc.) erhalten. Hierzu wurde ein Datensatz für den o.g. Temperaturbereich aufgenommen und ausgewertet. Die Auswertung für die Temperatur $T = 513$ K ist als Beispiel gezeigt (Abb. 6.16). Die Konsistenz der Messdaten wurde mit einem Test durch die Kramers-Kronig-Relation [153] überprüft (siehe Abbildung 6.16(b)). Dieser Test zeigt mittels der übereinstimmenden Graphen, dass die Messdaten den Testanforderungen genügen. Der Fehler der einzelnen Messpunkte sollte damit gering ausfallen. Eine weitere, detaillierte Fehlerberechnung ist schwierig (siehe Kapitel 2.3).

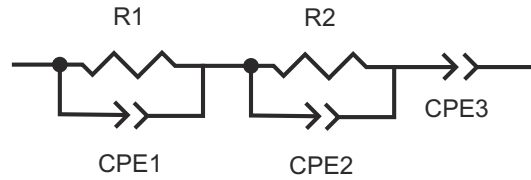
6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



(a) Nyquist-Darstellung der Impedanzmessung an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bei 513 K



(b) Nyquist-Darstellung des Kramers-Kronig-Tests der Impedanzmessung bei 513 K



(c) Ersatzschaltbild berechnet mit ZVIEW zugehörig zu Abb. 6.16(a)

Abbildung 6.16.: Darstellung des Nyquist-Plots mit Anpassung und Ersatzschaltbild.

Das zugehörige Ersatzschaltbild in Abb. 6.16(c) zeigt, dass man diesen Halbkreis mit zwei ZARC-Elementen anpassen kann. Ein ZARC-Element ist hierbei die parallele Schaltung eines Widerstands und eines *constant phase elements* (CPE). Im Gegensatz zu einer Kapazität C mit der Einheit $[C] = \text{F}$ weist ein CPE eine gebrochen rationale Einheit $[Q^0] = \text{S} \cdot \text{s}^n$ auf. Dabei kann $n \in \mathbb{R}$ Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Im Fall $n = 0$ stellt das CPE eine Admittanz dar, im Fall $n = 1$ verhält sich das CPE wie eine Kapazität [11]. Aus einem solchen CPE lässt sich dennoch der kapazitive Anteil bestimmen [11, 257].

$$C = Q^0 (\omega_{\max})^{n-1} \quad (6.1)$$

$$\omega_{\max} = \tau_{\text{distr}}^{-1} = (RQ^0)^{-1/n} \quad (6.2)$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{R} (RQ^0)^{1/n} \quad (6.3)$$

Gleichung 6.1 beschreibt nach [257] den kapazitiven Anteil des CPE, wobei ω_{\max}

Tabelle 6.6.: Ergebnisse für die Anpassung der Messung an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bei 513 K mittels des Ersatzschaltbilds aus Abb. 6.16(c). Die Gewichtung der Anpassung erfolgte über *Data Modulus*. Die Qualität des Fits ist durch $\chi^2 = 0,00041619$ und *Sum of Squares* = 0,04911 angegeben und spricht für eine gute Anpassung. Die Fehler werden von ZVIEW als maximale Abweichung ausgegeben und hier in Prozent angegeben.

ZARC-Element 1			
R_1 (Ω)	$\text{CPE}_1\text{-T}$	$\text{CPE}_1\text{-P}$	C_1 (F)
$292030 \pm 13,13 \%$	$3,39 \cdot 10^{-10} \pm 11,93 \%$	$0,87 \pm 3,48 \%$	$8,05 \cdot 10^{-11}$
ZARC-Element 2			
R_2 (Ω)	$\text{CPE}_2\text{-T}$	$\text{CPE}_2\text{-P}$	C_2 (F)
$114300 \pm 32,842 \%$	$1,544 \cdot 10^{-10} \pm 13,014 \%$	$0,889 \pm 2,799$	$3,93 \cdot 10^{-11}$
Elektroden-Anteil			
	$\text{CPE}_3\text{-T}$ (F)	$\text{CPE}_3\text{-P}$	
	$2,735 \cdot 10^{-5} \pm 5,628 \%$	$0,572 \pm 3,579$	

die Frequenz des Maximums des Signals im $-\text{Im } Z(\omega)$ Spektrum bedeutet. Wenn die Antwort des Systems vom Debye-Verhalten abweicht und eine Verteilung von Relaxationszeiten τ vorliegt, dann muss ω_{\max} über das zeitliche Mittel $\langle \tau \rangle = \tau_{\text{distr}}^{-1}$ berechnet werden (Gleichung 6.2). Aus diesem Ausdruck für ω_{\max} ergibt zusammen mit Gleichung 6.1 ein neuer Ausdruck in Gl. 6.3. Dieser ermöglicht, mit den Parametern aus der Anpassung der Messdaten mit ZVIEW, die Berechnung des kapazitiven Anteils.

Neben den beiden ZARC-Elementen wird der lineare Anteil bei tiefen Frequenzen durch ein einzelnes CPE angepasst. Dieser Anteil wird auch als Elektroden-Anteil bezeichnet. Da an der Verbindung Elektrode – Material resistive und auch kapazitive Effekte gleichermaßen eine Rolle spielen, spiegelt sich das im Exponenten $\text{CPE}_3\text{-P} = 0,57$ wider. Die Anpassung der Messdaten mit dem vorgeschlagenen Ersatzschaltbild ist über den ganzen gemessenen Temperaturbereich möglich. Der Übersicht halber wird allerdings auf eine Darstellung verzichtet. Die Ergebnisse der Anpassung für $T = 513$ K in Tabelle 6.6 zeigen, dass $\text{CPE}_1\text{-P}$ und $\text{CPE}_2\text{-P}$ beide ähnliche Werte aufweisen. Da $\text{CPE}\text{-P} = n$, lässt daraus ablesen, dass die CPE-Elemente nur wenig von einem kapazitiven Verhalten abweichen. Die nach Gl. 6.3 umgerechneten Kapazitäten zeigen, dass die beiden ZARC-Elemente sich in ihren Kapazitäten mehr unterscheiden als im Vergleich zu den berechneten Widerständen R_1 und R_2 . Die Größenordnung der berechneten Kapazitäten lässt keinen direkten Schluss auf die Art des Prozesses zu. Da für das ZARC-Element 1 die Kapazität an der Grenze zu 10^{-10} F liegt, könnte hier eine Bewegung der Ladungsträger entlang der Korngrenzen zugeordnet werden. Umgekehrt könnte das ZARC-Element 2 einer

Ladungsträgerbewegung innerhalb des Kornes zugeordnet werden, da es eine Tendenz hin zum pF-Bereich gibt [148]. Eine Trennung zwischen Korngrenze und Korn ist schwierig, jedoch ist dies trotz der ähnlichen Zeitkonstanten der ZARC-Elemente ein möglicher Ansatz. Typischerweise lassen sich zwei Prozesse trennen, wenn ihre Zeitkonstanten 2 oder mehr Größenordnungen unterschiedlich sind [147]. Daraus ist wiederum abzuleiten, dass die Ladungsträgerdynamik in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ im Korn und in den Korngrenzen sich nicht grundlegend unterscheidet.

Bode- und Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit

Eine weitere Darstellung der komplexen Impedanzdaten ist in Abb. 6.17(a) zu sehen. Dort ist der Realteil der Leitfähigkeit σ gegen die Frequenz aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass es einen Bereich konstanter Leitfähigkeit gibt, der mit steigender Temperatur immer mehr Dekaden in der Frequenz abdeckt. Dabei handelt es sich um die Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{dc} . Die Werte der Gleichstrom-Leitfähigkeit wurden über die Nernst-Einstein-Gleichung 2.19 in einen Diffusionskoeffizienten D_σ umgerechnet. Über diesen Diffusionskoeffizienten können unter der Annahme isotroper Diffusion Sprungraten τ^{-1} umgerechnet werden. Die Sprungraten sind in Abbildung 6.20(a) zu sehen. Die Annahme einer isotropen Bewegung der Ladungsträger ist eine Näherung. Die in diesem Fall angenommene Ladungsträgerdichte ist eine andere als im anisotropen Fall. Wie groß die Abweichung zu der anisotropen Bewegung innerhalb der Schichten eines Kornes ist, kann nicht gesagt werden. Die Auswertung der Gleichstrom-Leitfähigkeit macht die Zeitskala makroskopischer Bewegungen zugänglich.

In der Darstellung der Leitfähigkeit fällt nicht nur der große Bereich konstanter Leitfähigkeit auf. Daneben gibt es einen Wendepunkt in den Graphen, der vor allem bei tiefen Temperaturen zu erkennen ist. Diese Abweichung vom „Jonscher-

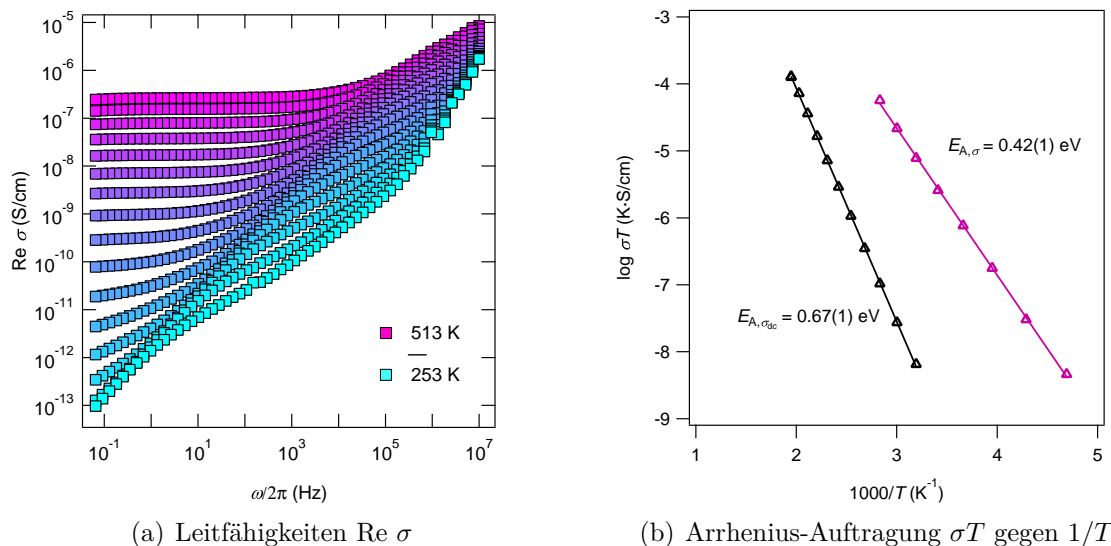


Abbildung 6.17.: Darstellung des Realteils der Leitfähigkeit σ .

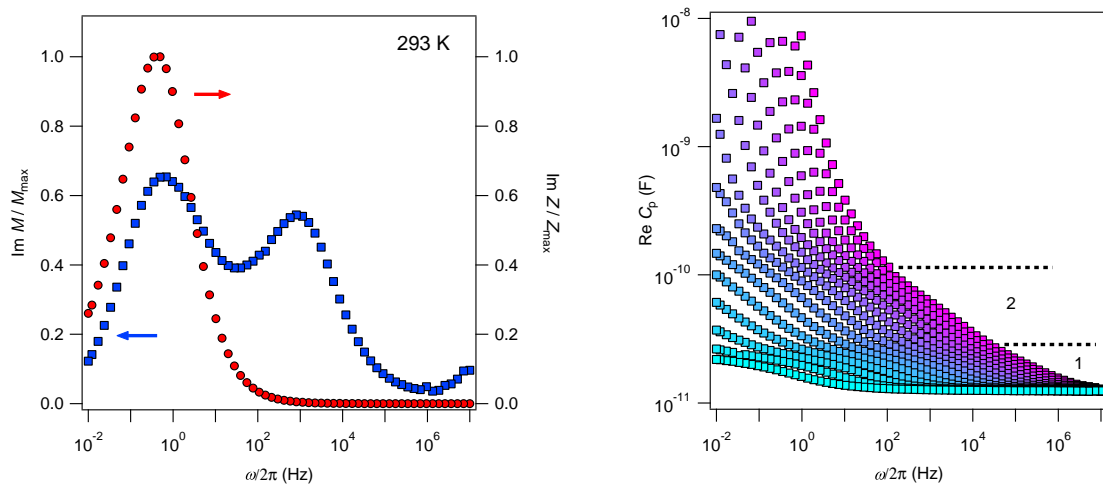
Verhalten“ im Bereich hoher Frequenzen ist ungewöhnlich. Eine Möglichkeit der Interpretation ist die Deutung als Ladungsträgerbewegung, eben nur bei höheren Frequenzen und ohne einen Bereich konstanter Leitfähigkeit. Ein möglicher Ansatz könnte sein, diese Wendepunkte analog zu σ_{dc} auszulesen und auszuwerten. Aus den Werten können Sprungraten wie oben beschrieben ermittelt werden.

Aus den Leitfähigkeitsdaten können Aktivierungsenergien für die Bewegung der Ladungsträger über eine Arrhenius-Darstellung (Abb. 6.17(b)) ermittelt werden. Für die Gleichstrom-Leitfähigkeiten lässt sich ein Wert von $E_{A,\sigma_{dc}} = 0,67(1)$ eV errechnen. Für den weiteren Anteil in der Leitfähigkeit ergibt sich $E_{A,\sigma} = 0,42(1)$ eV.

Dielektrische Eigenschaften

Abb. 6.18(a) zeigt zunächst einmal bei einer Temperatur von $T = 293$ K einen Vergleich der Imaginärteile der Impedanz und des Modulus aufgetragen gegen $\omega/2\pi$. Aus dieser Darstellung der normalisierten Graphen ist ersichtlich, dass in der Darstellung der Impedanz $-\text{Im } Z$ eine in den Messdaten enthaltene Information nicht sichtbar wird. Im Modulus $\text{Im } M$ hingegen ist ein zweiter Anteil sichtbar, welcher also rein kapazitiver Natur zu sein scheint. Die Modulus-Darstellung hilft also, Prozesse zu unterscheiden, die in anderen Darstellungen nicht sauber getrennt sichtbar werden (z. B. Abb. 6.16(a)) [159, 170, 172]. Der Grund hierfür liegt in dem geringen Unterschied der Kapazitäten, welche sich nur etwa um eine halbe Größenordnung unterscheiden (siehe Abb. 6.18(b)). Insbesondere werden die Beiträge geringer Kapazitäten im Festkörper bzw. Korn hervorgehoben [147].

Die parallelen Kapazitäten $\text{Re } C_p$ aufgetragen gegen die Frequenz sind in Abbil-



(a) Vergleich des Modulus $\text{Im } M$ und der Impedanz $-\text{Im } Z$

(b) Darstellung der Kapazität $\text{Re } C_p$

Abbildung 6.18.: Verdeutlichung der enthaltenen Informationen durch die Modulus-Darstellung. Besondere Bedeutung bei schlecht zu trennenden Prozessen mit ähnlichen Kapazitäten.

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

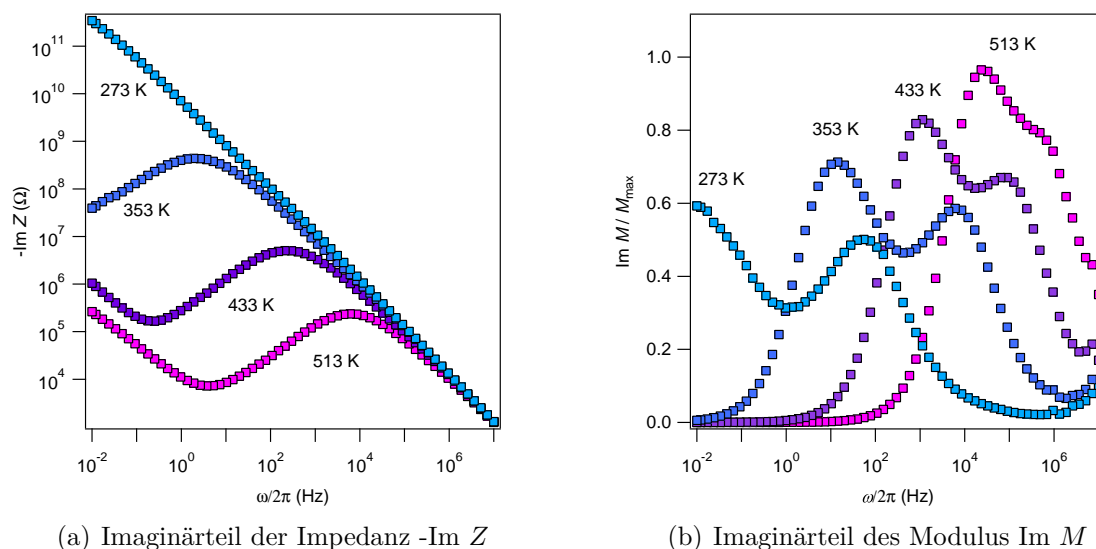


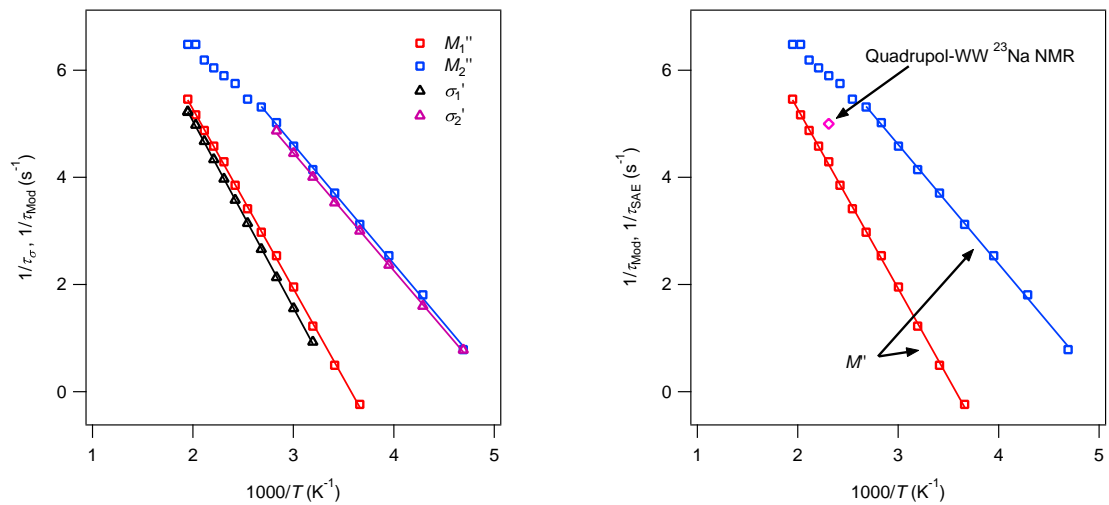
Abbildung 6.19.: Darstellung der Impedanz und des Modulus. Während die Impedanz doppeltlogarithmisch aufgetragen ist, ist der Modulus normiert und halblogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die unterschiedliche Skalierung soll helfen, die beobachteten Maxima bestmöglich darzustellen.

dung 6.18(b). Dort ist zunächst einmal zu erkennen, dass die Kapazität für alle Temperaturen gegen den Grenzwert $1 \cdot 10^{-11}$ F strebt. Geht man nach der Beschreibung in [148], so würde diese geringe Kapazität auf einen Diffusionsprozess im Festkörper bzw. Korn hinweisen, wenngleich diese etwas zu hoch scheint. Diese Kapazität korrespondiert zu den bereits beobachteten zweiten Anteilen in der Leitfähigkeit (Abb. 6.17(a)) und im Modulus (Abb. 6.19(b)) bei höheren Frequenzen.

Es kommt ein weiterer Bereich in der Kapazität hinzu (als „2“ in der Abbildung 6.18(b) gekennzeichnet). Dessen Abgrenzung im Bereich von $3 \cdot 10^{-11}$ F bis etwa $1 \cdot 10^{-10}$ F zeigt, wie dicht die Werte zusammenliegen. Derartige Kapazitäten würden für eine Diffusion innerhalb von Korngrenzen hinweisen, was konsistent mit der Darstellung 6.18(a) ist. Ein Netzwerk von Korngrenzen erstreckt sich über das gesamte Probenvolumen und würde nur durch Verunreinigungen, Dotierungen, etc. unterbrochen. Daher sollte dies zu einer Antwort sowohl in $-\text{Im } Z$ und $\text{Im } M$ führen, da es sowohl resistive als auch kapazitive Anteile aufweist.

Die höheren Kapazitäten im Bereich 10^{-5} F bis 10^{-7} F sind den aufgebrauchten Elektroden zuzuordnen.

In der Abbildung 6.19 sind die Bode-Darstellungen $-\text{Im } Z$ und $\text{Im } M$ zu sehen. Sie zeigen einige ausgewählte Temperaturen. Für $-\text{Im } Z$ ist nur ein Anteil zu erkennen (Abb. 6.19(a)), dessen Form annähernd symmetrisch ist (ähnlich einem Debye-Verhalten) und dessen Halbwertsbreite über den gemessenen Temperaturbereich konstant bei 3 Dekaden bleibt. Das weist zunächst auf einen einzelnen Rela-



(a) Vergleich Sprungraten aus Impedanz-Darstellungen

(b) Vergleich Sprungraten Impedanz und ^{23}Na NMR

Abbildung 6.20.: Darstellung der Sprungraten ermittelt aus den Modulus- und Leitfähigkeitsspektren, sowie Vergleich mit Daten aus der ^{23}Na NMR. Die Ergebnisse aus Modulus und Leitfähigkeit stimmen sehr gut überein.

xationsprozess hin, der in den Korngrenzen stattfindet. Ein ideales Debye-Verhalten ist nicht zu erwarten, denn die Daten sind in anderen Darstellungen zuvor mit einem Ersatzschaltbild aus zwei ZARC-Elementen angepasst worden. Die Darstellung des Imaginärteil des Modulus $\text{Im } M$ lässt zwei Maxima erkennen (Abb. 6.19(b)). Auch bei diesen Maxima ist unabhängig von der Art der Darstellung eine Asymmetrie zu beobachten. Diese Asymmetrie verschiebt das Maximum gegenüber dem „idealen“ Wert [11, 170]. Durch die Ähnlichkeit der Prozesse liegen die Maxima dicht beieinander, wobei deren relativer Abstand temperaturabhängig ist. Was ebenfalls zu beobachten ist, ist die Abnahme der Amplitude des zweiten Signals bei höheren Temperaturen und einer gesamten Verschmälerung des Spektrums.

Ein Vergleich der Sprungraten in Abb. 6.20(a), berechnet aus Leitfähigkeiten und Modulus-Darstellung, zeigt, dass beide Darstellungen in sich konsistent sind und dieselben Ergebnisse zeigen. Dies ist überraschend und zeigt, dass Bewegungsprozesse charakterisiert durch kleine Kapazitäten und eine schlechte Unterscheidbarkeit in der Leitfähigkeit- oder Nyquist-Darstellung über die Modulus-Darstellung getrennt und beschrieben werden können. Das Ermitteln der Sprungraten aus der Modulus-Darstellung ist deutlich einfacher und direkter möglich. Die Relation $\omega\tau = 1$ gilt für Debye-Verhalten bzw. für eine isotrope Diffusion [147]. Diese Relation könnte sich bei Veränderung der Dimensionalität ändern. Die Identifikation einer dielektrischen Relaxationszeit mit einer Korrelationszeit bzw. Sprungrate ist eine Näherung. Die gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Leitfähigkeit zeigt jedoch, dass

diese Näherung durchaus gerechtfertigt ist.

Weiter nähern sich die Sprungraten beider Prozesse bei hohen Temperaturen immer mehr an. Die Bewegungsprozesse lassen sich nicht mehr trennen. Das bedeutet, dass die Bewegung in Korn und Korngrenze ab etwa 510 K gleich schnell verlaufen sollte.

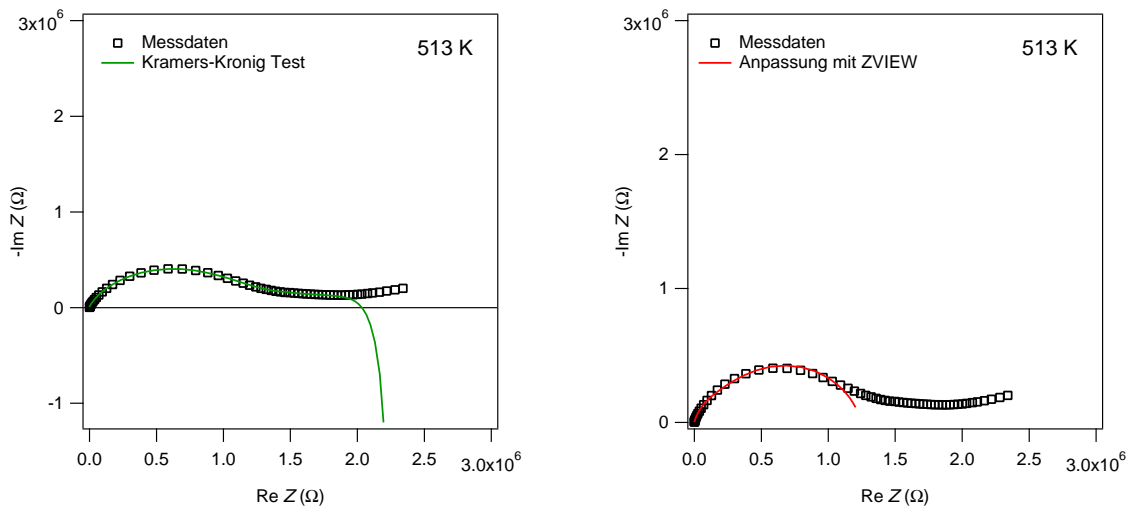
In Abb. 6.20(b) ist ein Vergleich der Sprungraten aus der ^{23}Na -NMR-Spektroskopie und den Modulus-Daten gezeigt. Der Punkt aus der NMR-Spektroskopie rührt von der Koaleszenz der Quadrupolsatelliten her. Dabei wird angenommen, dass etwa eine Sprungrate von 10^5 s^{-1} ausreicht, um eine Mittelung der Quadrupolwechselwirkung zu beobachten [11, 33]. Der so erhaltene Datenpunkt stimmt gut mit den Daten aus der Modulus-Darstellung überein. Es kann damit spekuliert werden, dass auch weitere NMR-Methoden auch denselben Bewegungsprozess zeigen könnten. Die gezeigte Machbarkeitsstudie für die ^{23}Na -Spin-Alignment-Echo-NMR könnte Daten in einem niedrigen Temperaturbereich ähnlich der Modulus- und Leitfähigkeitsdarstellung liefern. Die Spin-Gitter-Relaxation könnte Sprungraten im Bereich hoher Temperaturen liefern ($T > 520 \text{ K}$).

6.4.2. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Messungen mittels Impedanzspektroskopie wurden ebenfalls an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ durchgeführt. Die Präparation und der Messaufbau sind analog zu den Messungen am $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Kap. 6.4.1).

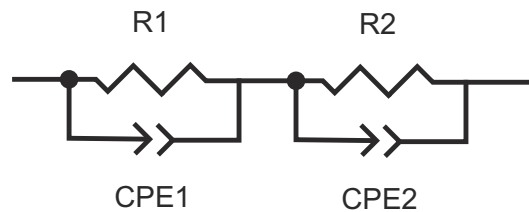
Der Nyquist-Graph in Abb. 6.21 zeigt einen gestauchten, aber nicht verzerrten Halbkreis. Allerdings ist der Anteil hervorgerufen durch die Polarisation an den Elektroden nicht deutlich zu erkennen. Im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Abb. 6.16(a)) zeigt sich hier bei tiefen Frequenzen fast ausschließlich ein Bereich konstanter - Im Z -Werte. Dies deutet darauf hin, dass die Kontaktierung der Probe verbessert werden kann. Diese Vermutung wird durch einen Kramers-Kronig-Test bestätigt (Abb. 6.21(a)). Dort ist zu sehen, dass der Graph des Kramers-Kronig-Tests für tiefe Frequenzen in einem induktiven Anteil resultiert, welches in den Messdaten jedoch nicht wiederzufinden ist. Unter Rücksichtnahme auf dieses Ergebnis wurde bei einer Anpassung der Messdaten bei $T = 513 \text{ K}$ auf ein CPE-Element zur Anpassung des Elektrodenanteils verzichtet (Abb. 6.21(c)). Die Anpassung mit zwei Elementen wie beim Material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung. Eine Verbesserung der Kontaktierung könnte entweder durch eine größere Pt-Schichtdicke, z. B. 100 nm statt 50 nm, oder durch dünnere Tabletten ($< 1 \text{ mm}$) erreicht werden.

Der Realteil der Leitfähigkeit ist in Abbildung 6.22(a) aufgetragen. Dort ist wiederum ein Plateau der Gleichstrom-Leitfähigkeit zu erkennen. Dieses Plateau weist allerdings eine minimale Steigung auf. Dennoch wurde dies als konstant angenommen und die Gleichstrom-Leitfähigkeit ausgelesen. Auch der zweite Bereich in Form des Wendepunkts ist bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Dieser Bereich wurde allerdings nicht ausgewertet, da im Hochfrequenz-Bereich bei tiefen Temperaturen nur ein niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht wurde. Es wurden also nur



(a) Nyquist-Darstellung bei $T = 513$ K und Kramers-Kronig-Test

(b) Nyquist-Graph zusammen mit Anpassung über Ersatzschaltbild dargestellt



(c) Ersatzschaltbild berechnet mit ZVIEW zugehörig zu Abb. 6.21(b)

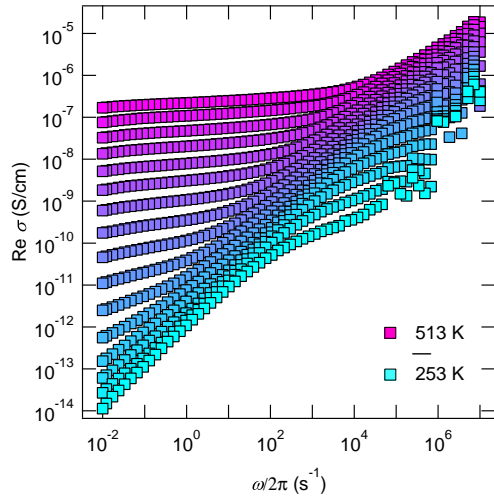
Abbildung 6.21.: Nyquist-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

die Werte für die Gleichstrom-Leitfähigkeit ausgelesen und in Diffusionskoeffizienten und Sprungraten umgerechnet, wie im vorherigen Kapitel.

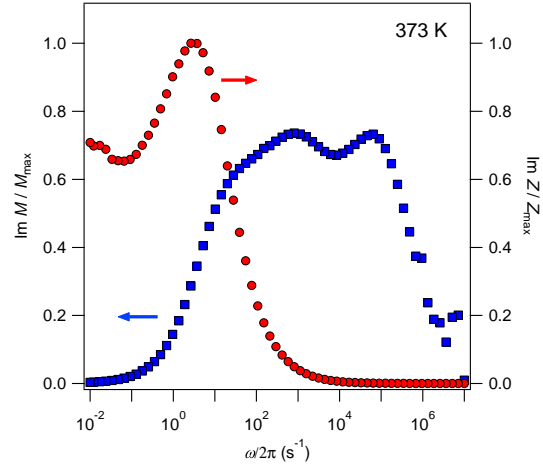
Die Imaginärteile des Modulus M und der Impedanz Z weisen ebenfalls Maxima auf, analog zu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Abb. 6.22(b)). Die Maxima des Modulus wurden ausgewertet und die Sprungraten ermittelt. Allerdings ist das Maximum bei tiefen Frequenzen stark asymmetrisch und könnte gegebenenfalls einen weiteren Anteil enthalten. Dies könnte ein Anteil der Elektrode darstellen, die durch eine zu dünne Schichtdicke eine derart geringe Kapazität aufweist, welche in der Modulus-Darstellung zu einem weiteren Anteil im Spektrum führt. Weiter fällt auf, dass die Maxima aus $-\text{Im } Z$ und $\text{Im } M$ nicht denselben Wert aufweisen, sondern sich um zwei Größenordnungen unterscheiden. Dies könnte ebenfalls auf eine zu verbessernde Kontaktierung hinweisen.

Ein Vergleich der Sprungraten ermittelt aus Gleichstrom-Leitfähigkeit und Modulus weist im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ keine Übereinstimmung von Modulus und

6. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$



(a) Realteil der Leitfähigkeit



(b) Vergleich der Imaginärteile der Impedanz Z'' und des Modulus M'' bei $T = 373$ K

Abbildung 6.22.: Weitere Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

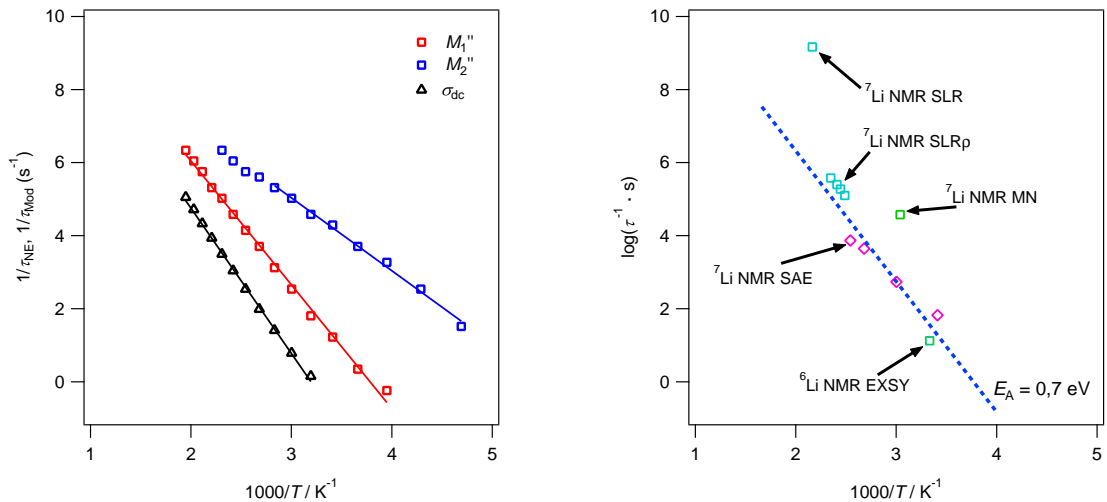
Leitfähigkeit auf (Abb. 6.23(a)). Da sich eine nicht optimale Kontaktierung in allen Darstellungen der Impedanzdaten zeigt, erklärt dies die Abweichung zu $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Die Sprungraten des Li^+ für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aus der Modulus-Darstellung liegen in etwa eine halbe Größenordnung höher als beim größeren Kation Na^+ . Auch für die Vorfaktoren τ_0 gilt, dass sie für das kleinere Kation eine halbe Größenordnung größer sind (siehe Tabelle 6.7). Zusammen mit berechneten Aktivierungsenergien von $E_{A,M_1''} = 0,65(1)$ eV bzw. $E_{A,M_2''} = 0,38(1)$ eV und $E_{A,\sigma_{dc}} = 0,76(1)$ eV scheinen die Ergebnisse für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ im Rahmen der Fehler konsistent zu den Resultaten beim $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Für beide Materialien lassen sich im Modulus jeweils zwei Maxima in unterschiedlichen Frequenzbereichen erkennen. Das Maximum bei tiefen Frequenzen ist ebenfalls in der Darstellung der Impedanz $-\text{Im } Z$ zu erkennen und mit der Leitfähigkeitsdarstellung vergleichbar. Diese Beobachtung entspricht einer Kationendynamik auf makroskopischer Ebene, welche einhergeht mit einer vermuteten Leitung entlang der Korngrenzen aufgrund der gemessenen Kapazitäten. Das zweite Maximum bei höheren Frequenzen deutet im Zusammenhang mit den gemessenen Kapazitäten auf eine Leitung im Korn hin.

Vergleicht man für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ weiter die Sprungraten aus den verschiedenen Impedanz-Darstellungen Abb. 6.23(a) mit den Sprungraten aus der NMR-Spektroskopie in Abb. 6.23(b), so sieht man übereinstimmende Ergebnisse unterschiedlicher Methoden. Die Sprungraten aus ^6Li NMR EXSY, ^7Li NMR SAE und ^7Li NMR $T_{1\rho}$ stimmen mit den aus den Modulus M'' -Spektren gefundenen Sprungraten $\tau_{M_1''}^{-1}$ überein. Geht man davon aus, dass die Abweichung zwischen den Sprungraten aus Leitfähigkeit und M_1'' aus einer schlechten Kontaktierung herrührt, so lässt sich mit unterschiedlichen Methoden etwa über 6 Größenordnungen derselbe Bewegungspro-

Tabelle 6.7.: Vergleich der Ergebnisse für $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Zusammengefasst sind Aktivierungsenergien E_A und die Vorfaktoren τ_0^{-1} aus unterschiedlichen Darstellungen der Impedanzdaten.

	$E_{A,M_1''}$ (eV)	$E_{A,M_2''}$ (eV)	$E_{A,\sigma_{dc}}$ (eV)	E_{A,σ_2} (eV)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0,64(1)	0,43(1)	0,67(1)	0,42(1)
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0,65(1)	0,38(1)	0,76(1)	—
	$\tau_{0,M_1''}^{-1}$ (s^{-1})	$\tau_{0,M_2''}^{-1}$ (s^{-1})	$\tau_{0,\sigma_{dc}}^{-1}$ (s^{-1})	τ_{0,σ_2}^{-1} (s^{-1})
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$9,4 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
$\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$6,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	—

zess auf verschiedenen Zeitskalen beobachten. Die Sprungrate aus dem *motional narrowing* weicht im Vergleich mit den NMR-Methoden ab. Allerdings ist diese Sprungrate vergleichbar mit denen aus dem zweiten Maximum in den M'' -Spektren. An dieser Stelle mag also spekuliert werden, ob trotz der kontroversen Diskussion über die Interpretation von Modulus-Spektren hier ein sehr lokal eingeschränkter Bewegungsprozess zu sehen ist. Dieser geht bei höheren Temperaturen in den anderen über, was bei der Annahme einer lokalen Bewegung zu erwarten wäre. Dieser Übergang in den Modulus-Spektren korreliert mit der Beobachtung eines zweiten Quadrupolsatelliten-Paars ab 390 K (siehe Kap. 6.2.1.2). Wie zuvor schon im Ka-



(a) Vergleich der Sprungraten aus Impedanz-Darstellungen

(b) Sprungraten aus Festkörper-NMR-Messungen (siehe auch Kap. 6.3).

Abbildung 6.23.: Vergleich der Li-Sprungraten in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aus Impedanzspektroskopie und ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ Festkörper-NMR-Spektroskopie.

pitel 6.3 beschrieben wurde, weicht die ermittelte Sprungrate aus der ^7Li NMR Spin-Gitter-Relaxation ab, da das T_1^{-1} -Ratenmaximum nicht komplett aufgezeichnet wurde. Die Sprungrate wird sich vermutlich zu höheren Temperaturen verschieben und ebenfalls denselben Bewegungsprozess abbilden.

6.5. Zusammenfassung Impedanzspektroskopie

Festkörper-Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ergänzt die Daten aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Insbesondere helfen die Daten aus der Impedanzspektroskopie, makroskopische Bewegungsprozesse zu identifizieren. Außerdem kann geprüft werden, ob ein Arrhenius-Verhalten über einen weiten Temperaturbereich vorliegt. Zunächst konnten aus den Leitfähigkeiten und Modulus-Spektren zwei Prozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten identifiziert werden. Da beide Repräsentationen der Daten konsistent sind, kann auch aus dem Modulus eine Korrelationszeit gedeutet werden. Insbesondere mit Hilfe der Darstellung der parallelen Kapazität kann abgeschätzt werden, ob ein Prozess im Korn oder in der Korngrenze stattfindet [148]. Der zweite Prozess σ_2 bzw. M_2'' , welcher nur in der Impedanzspektroskopie beobachtet wird, kann aufgrund seiner Kapazität nahe 10^{-11} F als Bewegungsprozess im Korn vermutet werden. Zwar liegt dieser Wert eine Größenordnung über dem in der Literatur genannten Richtwert von 10^{-12} F. Dennoch sprechen Indizien wie eine niedrigere Aktivierungsenergie (ca. 0,2 eV geringer), ein um etwa eine Größenordnung kleinerer Vorfaktor τ_0^{-1} und ein Angleichen der Messpunkte auf eine gemeinsame Arrheniusgerade bei hohen Temperaturen für diese Hypothese. Da dieser Prozess in einem Beobachtungszeitfenster ähnlich zur Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem (10^3 bis 10^5 1/s) beobachtet wurde, könnte dies durch weitere $T_{1\rho}$ Messungen bei unterschiedlichen *spin lock* Feldstärken überprüft werden.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sind konsistent zu den Resultaten an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Trotz der möglichen Kontaktierungsprobleme zeigen die Ergebnisse ein Bild, dass das kleinere Kation im Wesentlichen dieselben Diffusionseigenschaften wie das Natrium aufweist. Folgt man der Zuordnung Korn und Korngrenze aufgrund der vorherigen Diskussion, so zeigt sich richtigerweise eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf 0,38(1) eV für die lokale Bewegung innerhalb des Kornes aufgrund des kleineren Ionenradius des Lithiums. Die Aktivierungsenergie für die Bewegung entlang der Korngrenzen ist doppelt so hoch (0,76(1) eV), weist denselben Trend auf wie beim $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Die Vorfaktoren τ_0^{-1} unterscheiden sich nur noch um eine halbe Größenordnung. Das bedeutet, die „Versuchsfrequenz“ ist für beide Kationen trotz des unterschiedlichen Ionenradius gleich. Es ist überraschend, dass alle Daten, die Kationenmobilität beschreiben, nahezu gleich sind. Das bedeutet, dass beim langreichweitigen Transport die Schichtstruktur als solches für beide Kationen gleich ist.

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

7.1. Strukturaufklärung: *in situ*-XRD und Raman-Spektroskopie

7.1.1. *in situ*-Röntgendiffraktometrie

Um eine Aussage über die Phasenstabilität des Systems $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zu bekommen, wurden zusätzlich zur Röntgendiffraktometrie bei Raumtemperatur *in situ*-XRPD Messungen an einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS) aufgenommen. Der Temperaturbereich umfasste 300 K bis 1300 K. Genutzt wurde dafür eine Hochtemperaturzelle von Anton Paar (HTK 1200N), welche mit Argon und synthetischer Luft

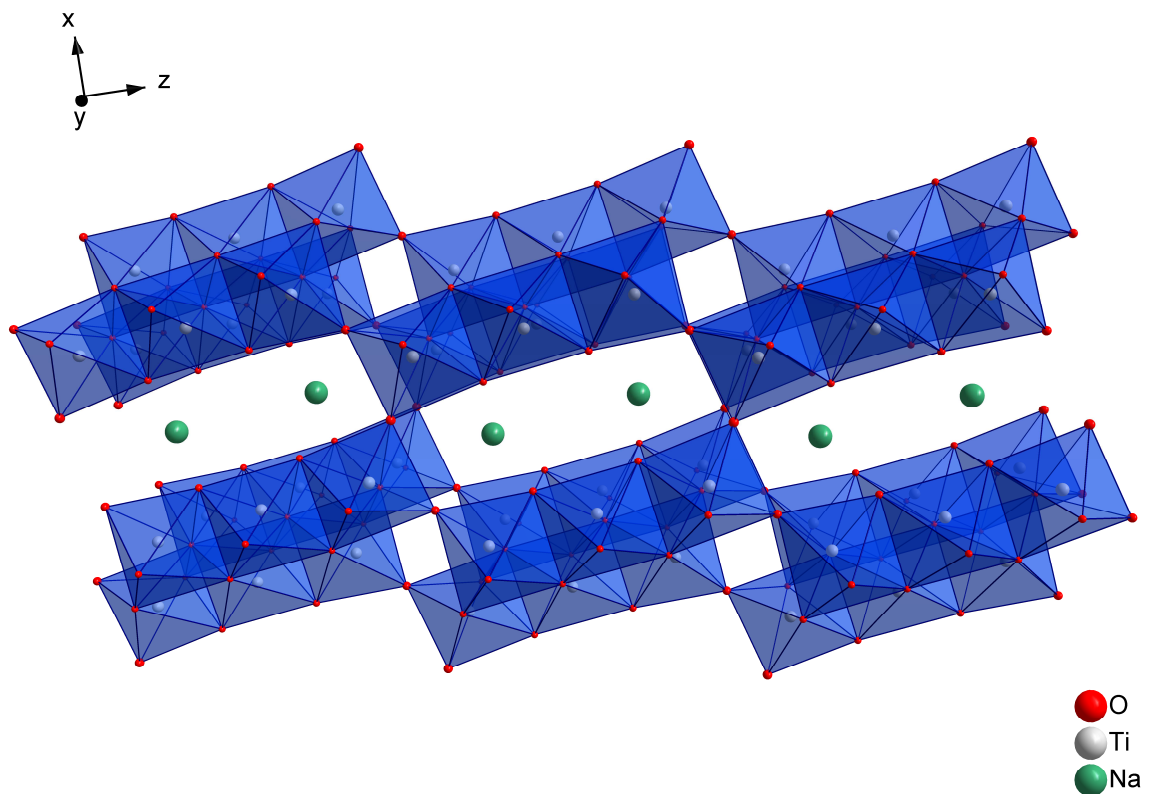


Abbildung 7.1.: Zeichnung der Kristallgitterstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Kristallographische Daten aus [210, 211] übernommen und mit der Software Diamond 3 von Crystal Impact dargestellt.

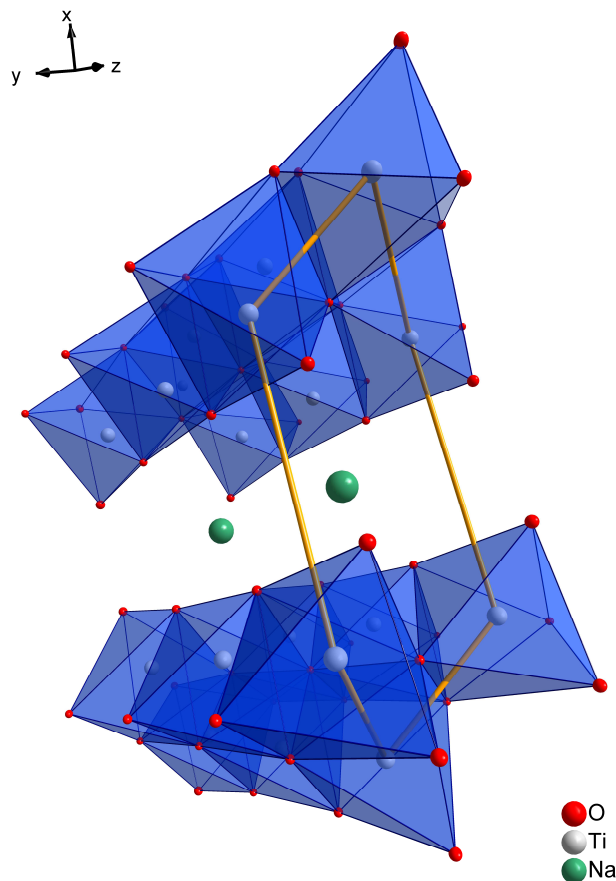


Abbildung 7.2.: Weitere Ansicht im Vergleich zu Abb. 7.1 und Verdeutlichung der Kanalstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

(KW-frei) gespült wurde. Der Vergleich beider Gasarten soll zudem zeigen, ob es in diesem Temperaturbereich durch reduzierende Bedingungen zu einer Phasenumwandlung durch Sauerstoffausbau kommt. Dieser spezielle Aspekt ist in der Literatur bisher nicht untersucht worden. Dennoch wird auf [258] verwiesen, wo Untersuchungen an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mittels Neutronenbeugung und Röntgenbeugung vorgestellt wurden. Der dortige Fokus liegt speziell auf der Koordination des Na und des Li und der Veränderung im Temperaturbereich von 100 K bis 500 K. Im Rahmen dieser Dissertation ist nur am $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ *in situ*-XRD-Messungen gemessen worden, da *in situ*-XRD-Messungen an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ schon durchgeführt worden sind [210]. Die Literaturergebnisse am $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zeigen, dass die Struktur ab 900 K instabil wird und sich eine Phasenumwandlung von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hin zu einer Mischung aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Rutil (TiO_2) vollzieht. Dies ist vor allem für die spätere Diskussion der Hochtemperatur-NMR-Ergebnisse wichtig.

Abbildung 7.3 zeigt eine Übersicht des gesamten Temperaturbereichs für beide Gasarten. Die Diffraktogramme sind im Bereich $2\theta = 0^\circ - 100^\circ$, einer Schrittweite von $0,01^\circ$. Zeit pro Schritt $0,27$ s und insgesamt 8557 Punkten aufgenommen worden.

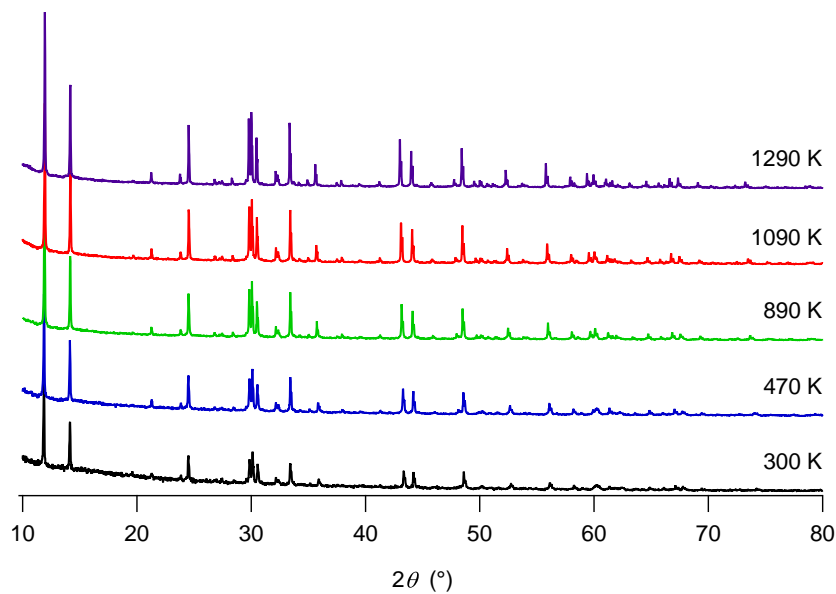
Eine Veränderung des Diffraktogramms ist über den gesamten Temperaturbereich nicht zu erkennen. Es kommen weder Reflexe hinzu, noch verschwinden Signale. Sowohl bei normaler Atmosphäre als auch bei reduzierender Argonatmosphäre treten keine Phasenumwandlungen auf. Es ist lediglich eine blaue Verfärbung des Proben-trägers aus Korund aufgefallen. Dies kann durch vorherige Messungen und Verun-reinigungen hervorgerufen worden sein. Die Verfärbung kann nicht auf eine Wechselwirkung mit dem untersuchten Material zurückgeführt werden, da einerseits eine Kombination aus Fe^{2+} und Ti^{4+} für eine intensive Blaufärbung verantwortlich ist ([259], S. 44). Andererseits äußert sich eine Eindiffusion von Ti in Al_2O_3 darin, dass sich eine Gelbfärbung einstellt [260]. Daher ist eine Degradation des untersuchten Probenmaterials bei dieser Messung unwahrscheinlich.

Weiter wurde eine Rietveld-Analyse mit der Software DIFFRACplus TOPAS v4.2 der Firma Bruker durchgeführt. Dabei wurde für jede Temperatur das erhal-tene Diffraktogramm ausgewertet und die Werte für die Gitterparameter durch den Rietveld-Algorithmus weiter verfeinert [193, 194, 196]. Die Anpassung der einzelnen Beugungsreflexe erfolgte über die PV_TCHZ Profilkfunktion. Zuvor wurde der Untergrund durch ein Tschebycheff-Polynom angepasst und von den Messdaten abge-zogen. Die angenommenen Startwerte beziehen sich auf die Arbeit von Pérez-Flores [258]. Die Verfeinerung bezieht alle Parameter mit ein. Lediglich die Atomposition des O(1) und die y -Koordinate aller Atompositionen wurden aus Symmetriegründen festgehalten (spezielle Lage). Weiter wurde in die Verfeinerung auch die Besetzung B der Na(1)-Position einbezogen (Tab. 7.1 und 7.2). Während bei 300 K die Be-setzung dieser Position gleich 1 ist, nimmt diese mit steigender Temperatur ab. Im Rahmen der Fehler kann über die Ursache der unterschiedlichen Stärke der Abnah-me in Argon und synthetischer Luft spekuliert werden. In synthetischer Luft nimmt die Besetzung stärker ab. Da die Struktur allerdings stabil bleibt, sollte dies einen Ausbau von Na ausschließen. In beiden Fällen kann die Abnahme der Besetzung ein Indiz dafür sein, dass sich das Na aufgrund von Gitterschwingungen im zeitlichen Mittel mehr und mehr aus seiner Position verschiebt. Dies ist eine Ergänzung zu den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie (siehe Kap. 7.1.2).

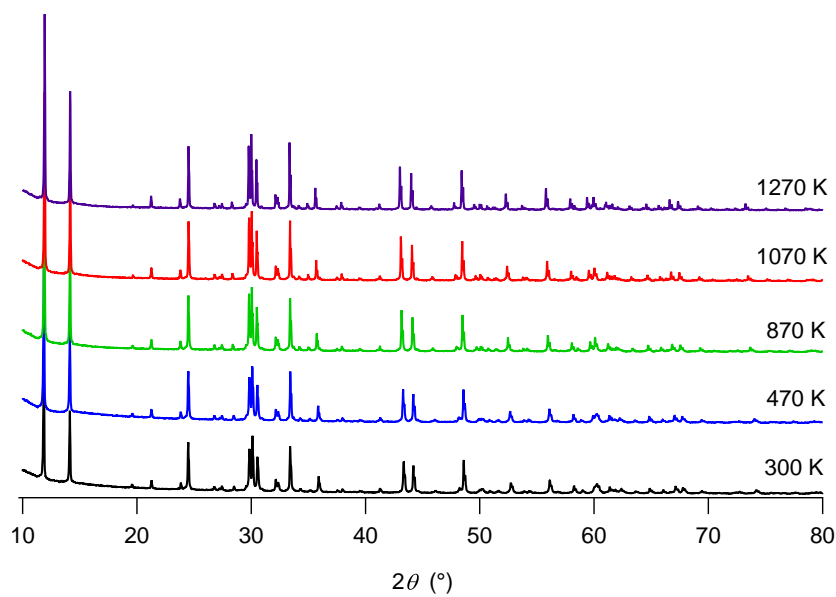
Um die Rietveld-Verfeinerung weiter zu optimieren, wurde auch eine Fremdpha-se, TiO_2 (Rutil), mit einbezogen. Der Anteil dieser Fremdphase liegt bei beiden Messungen bei etwa 1 Gew.-% und ist damit vernachlässigbar.

Die erhaltenen Werte für die Gitterparameter, sowie für das Volumen der Ein-heitszelle, sind in Abbildung 7.4 gezeigt. Im Wesentlichen spiegelt sich für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ auch die für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gefundene anisotrope thermische Längenausdehnung wider [258]. Die Gitterparameter a und c ändern sich nicht-linear im Gegensatz zur b -Richtung. Pérez-Flores *et al.* erklären dies für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ im Temperaturbereich 100 K bis 500 K mit der niedrigeren vierfachen Koordination des Li-Atoms und der höheren Beweglichkeit der Li-O Bindung. Da dies ebenso im $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ beobachtet wird, sollte dieser Erklärungsansatz überprüft werden. Zumindest scheint die Beweglichkeit trotz der achtfachen Koordination des Na-Atoms dennoch in a - und c -Richtung höher zu sein. Vergleicht man den Verlauf der Gitterparameter und der

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(a) Diffraktogramme unter Argon aufgenommen



(b) Diffraktogramme unter syn. Luft aufgenommen

Abbildung 7.3.: *in situ*-Röntgen-Diffraktogramme, aufgenommen an einem Bruker D8 Advance in einer Anton Parr Hochtemperatur-Zelle. Die Zelle wurde einmal mit Argon und einmal mit synthetischer Luft gespült. Der Temperaturbereich umfasste 300 K - 1300 K für beide Gasarten. Gezeigt ist eine Auswahl aller Temperaturen, wobei sich bei keine Phasenumwandlung, starke strukturelle Umordnungen o. ä. beobachten ließen.

Tabelle 7.1.: Ausgewählte Daten der Rietveld-Analyse mit DIFFRACplus TOPAS v4.2. Messung unter synthetischer Luft. Es sind nur die Atompositionen x, y, z und die Besetzung B von Na(1) angegeben.

	300 K	470 K	670 K	870 K	1270 K
x	0,4628(5)	0,4638(6)	0,4639(5)	0,4641(5)	0,4651(6)
y	0	0	0	0	0
z	0,2650(7)	0,2649(8)	0,2658(8)	0,2655(9)	0,2674(9)
B	1,000(8)	0,890(9)	0,855(8)	0,829(8)	0,763(9)
$a / \text{Å}$	15,0981(5)	15,1294(4)	15,1723(3)	15,2135(3)	15,3100(2)
$b / \text{Å}$	3,74334(11)	3,74774(6)	3,75492(5)	3,76110(4)	3,77394(3)
$c / \text{Å}$	9,16962(28)	9,18036(16)	9,19764(13)	9,21405(13)	9,25456(9)
$V / \text{Å}^3$	511,825(28)	513,955	517,245(14)	520,336(13)	527,5618(93)
$\beta / ^\circ$	99,0250(13)	99,1197(14)	99,2067(11)	99,2697(10)	99,3848(7)
R_{exp}	5,28	5,26	5,43	5,49	5,59
R_{wp}	7,77	8,65	8,49	8,87	9,46
R_{p}	6,00	6,73	6,72	6,95	7,58
GOF	1,47	1,64	1,56	1,62	1,69
Bragg- R	3,78	3,57	4,36	4,77	6,14

Volumina der Einheitszelle mit steigender Temperatur, so fallen keine Unterschiede bzgl. der Gasatmosphäre auf. Das bedeutet wiederum, dass es für Messungen mittels Kernspinresonanz- (NMR) oder Impedanzspektroskopie unerheblich ist, ob unter reduzierenden Bedingungen (unter Vakuum, in Argon oder Stickstoff) oder unter Atmosphäre gemessen wird. Herausragendes Merkmal, welches auch schon in der Literatur gefunden wurde, ist die nicht-lineare thermische Ausdehnung in a und c -Richtung. Inwieweit diese die Beweglichkeit der Li- und Na-Ionen beeinflusst, wird mit Hilfe der Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie im weiteren Verlauf dieses Kapitels erläutert.

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

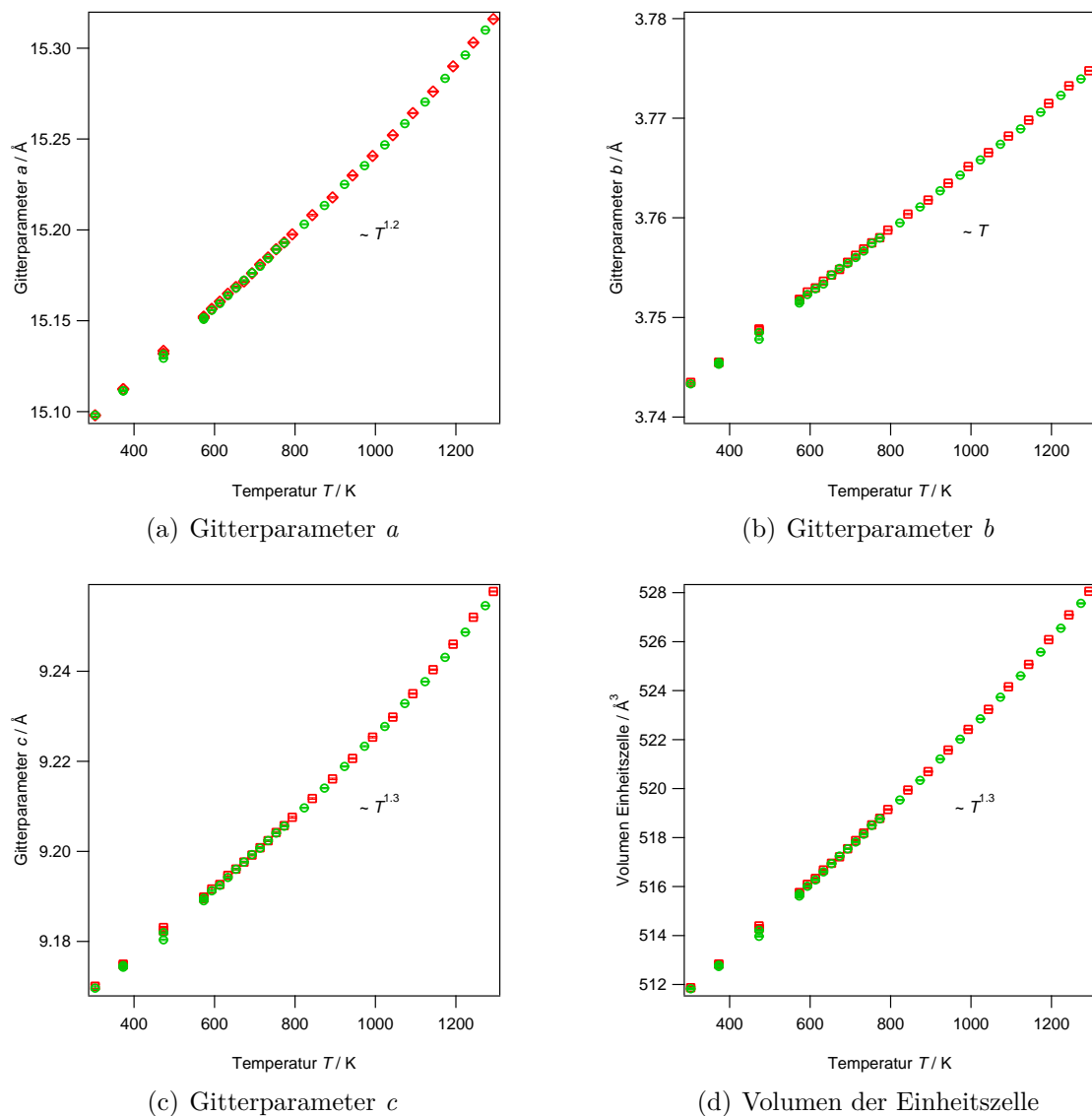


Abbildung 7.4.: Auswertung der Rietveld-Analyse, durchgeführt mit DIFFRACplus TOPAS v4.2. Aufgeführt sind alle Gitterparameter, sowie das Volumen der Einheitszelle für das monokline System $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Messpunkte unter Argon-Atmosphäre sind als rote Quadrate dargestellt, die Punkte gemessen unter synthetischer Luft als grüne Kreise. Die angegebene Temperaturproportionalität soll die Nichtlinearität der Gitterparameter a und c verdeutlichen.

Tabelle 7.2.: Ausgewählte Daten der Rietveld-Analyse mit DIFFRACplus TOPAS v4.2. Messung unter Argon. Es sind nur die Atompositionen x, y, z und die Besetzung B von Na(1) angegeben.

	300 K	470 K	670 K	890 K	1290 K
x	0,4657(15)	0,4653(10)	0,4668(8)	0,4671(7)	0,4671(7)
y	0	0	0	0	0
z	0,2726(23)	0,2665(15)	0,2653(12)	0,2654(11)	0,2693(11)
B	0,973(27)	0,918(16)	0,901(13)	0,856(11)	0,841(11)
$a / \text{Å}$	15,0980(11)	15,1336(6)	15,1718(5)	15,2179(3)	15,3160(2)
$b / \text{Å}$	3,74350(15)	3,74883(9)	3,75490(7)	3,76179(5)	3,77477(4)
$c / \text{Å}$	9,1701(4)	9,1831(3)	9,1977(2)	9,2161(2)	9,2577(1)
$V / \text{Å}^3$	511,869(50)	514,394(28)	517,237(21)	520,694(16)	528,056(11)
$\beta / ^\circ$	99,0242(38)	99,1244(22)	99,2032(16)	99,2736(13)	99,3905(9)
R_{exp}	9,50	8,39	7,84	7,52	7,23
R_{wp}	9,83	9,24	9,08	8,99	9,67
R_{p}	7,40	7,00	6,96	6,91	7,53
GOF	1,04	1,10	1,16	1,20	1,34
Bragg- R	2,63	3,67	4,06	4,39	6,46

7.1.2. Raman-Spektroskopie

Mittels der Raman-Spektroskopie kann ebenfalls auf strukturelle Informationen über Schwingungsmoden geschlossen werden. In der Literatur sind zu $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nur Messungen mit Infrarot- und UV-/Vis-Spektroskopie publiziert worden [210, 261]. Es handelt sich bei $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ um Systeme mit einer C_{2h} Punktgruppe, dessen erlaubte Raman-Übergänge in Tabelle 7.3 angegeben sind [262–264]. Eine Zuordnung dieser Übergänge erfolgt durch theoretische Rechnungen mit CRYSTAL14 [265], welche von Prof. Bredow (Universität Bonn) für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ durchgeführt worden sind.

Alle Messungen sind im Institut für Mineralogie an einem Bruker Senterra Mikroskop vorgenommen worden. Dabei handelt es sich um ein konfokales Raman-

Tabelle 7.3.: Auswahlregeln für Raman-Übergänge, abgeleitet von der Charaktertafel für die C_{2h} Punktgruppe der Systeme $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

	A_g	A_u	B_g	B_u
A_g	ja	nein	ja	nein
A_u	nein	ja	nein	ja
B_g	ja	nein	ja	nein
B_u	nein	ja	nein	ja

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Mikroskop. Alle Messungen wurden bei einer Laser-Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm, einer Pulsleistung von 10 mW, dem Objektiv mit 50x Vergrößerung, sowie im Spektralbereich $50\text{--}1555$ cm^{-1} mit einer Auflösung von $3\text{--}5$ cm^{-1} durchgeführt. Vor jeder neuen Probe wurde das Gerät mit einem Silizium-Standard kalibriert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in normaler Atmosphäre gemessen. Um eine eventuellen Kontamination mit Wasser auszuschließen, wurde bei einer einzelnen Probe der Spektralbereich auf $70\text{--}4455$ cm^{-1} erweitert, um Moden von H_2O beobachten zu können. Ein schwaches Signal wurde beobachtet (siehe Anhang A.1.3), allerdings wurde die Probe an Luft mehrere Monate gelagert. Da das Signal in dem Bereich um 3400 cm^{-1} beobachtet wurde, kann es sich auch um adsorbiertes Wasser handeln. Es wurde keine Zersetzung oder Umwandlung im Raman-Spektrum beobachtet. Ein Einfluss von Wasser auf die Messungen insgesamt kann also weitestgehend ausgeschlossen werden.

Zunächst lässt sich ein Vergleich mit bestehender Literatur zu ähnlichen Materialien aus dem System $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ anbringen (Abbildung 7.5) [266–269]. Der Vergleich mit den TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil zeigt, dass zwei Ramanmoden des $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit Moden des Rutil übereinstimmen (bei ca. 210 cm^{-1} und 600 cm^{-1}). Dies kann entweder eine leichte Verunreinigung des Produktes bedeuten, was zuvor ausgeschlossen wurde. Oder aber in $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ finden sich dieselben Ti-O Moden wie im Rutil. Dasselbe gilt auch für den Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [267], der auch die Mode bei ca. 210 cm^{-1} aufweist. Zum anderen zeigt der Vergleich mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dass hierfür bereits das Raman-Spektrum an Komplexität gewinnt und eine Zuordnung der einzelnen Moden zu den möglichen Schwingungen der unterschiedlichen Atomverbindungen sehr schwierig wird. Darauf wird im Weiteren verzichtet, nur vereinzelt wird eine genauere Zuordnung angegeben.

Neben diesem Literaturvergleich sind Messungen an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit unterschiedlichem Kationenverhältnis $x = 0, 0,33, 1, 2$ in Abb. 7.6 dargestellt. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass der Austausch der Kationen zu einer kontinuierlichen Änderung im Raman-Spektrum führt. Zum Teil existieren Moden, welche charakteristisch sind für entweder $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ oder $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, parallel. Das bedeutet, dass

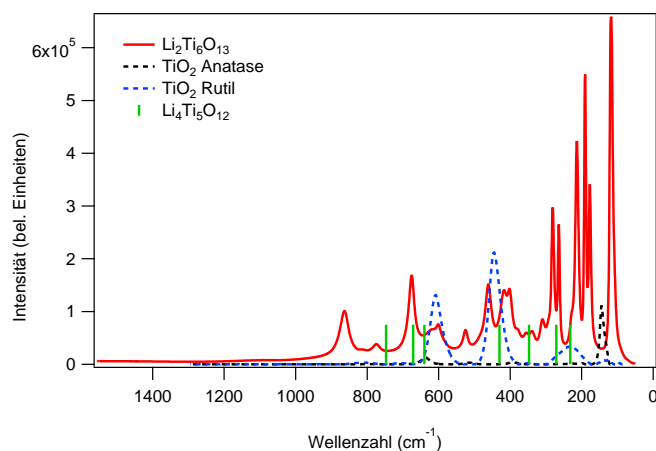


Abbildung 7.5.: Raman-Spektrum von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, sowie die Referenz-Ramanspektren der zwei TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aus der Literatur. Für Anatas und Rutil sind Spektren angegeben, für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind nur die Positionen der gerechneten und beobachteten Raman-Linien eingezeichnet.

Abbildung 7.6.: Raman-Spektren von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$). Es ist nur der Bereich bis 1000 cm^{-1} gezeigt, da bei größeren Energien keine relevanten Signale mehr auftreten und dadurch die Übersichtlichkeit erhalten bleibt.

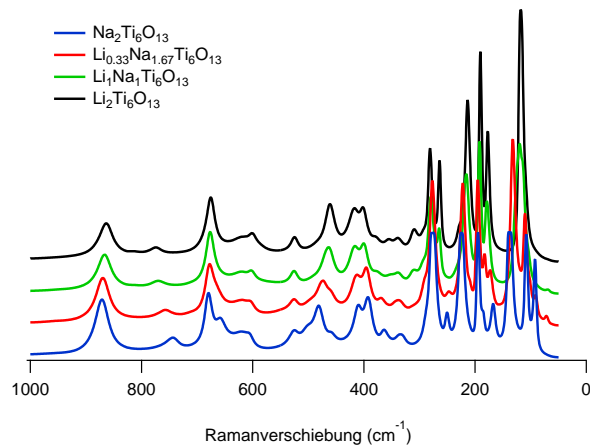
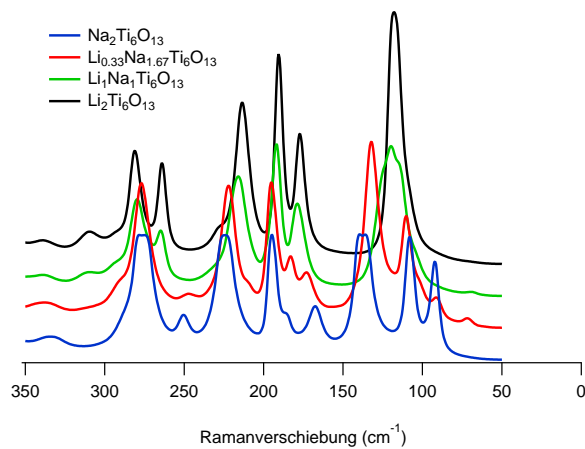


Abbildung 7.7.: Detailspektren von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$) für den Bereich $50\text{--}350\text{ cm}^{-1}$. Dieser Bereich soll besonders die leicht anregbaren Gitterschwingungen, z. B. aus Li–O Bindungen hervorheben, da der Energiebereich nur bis ca. 43 meV reicht, also knapp über $k_B T$ liegt.



beide Kationen im Gitter benachbart sind. Ein gegenseitiger Einfluss aufeinander kann an diesen Spektren nicht beurteilt werden. Andererseits unterscheiden sich die Ramanspektren für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, was auf eine Änderung der Kationenkoordination [258] und damit die Änderung der Bindungspartner zurückzuführen ist. Gerade im Bereich $80\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 7.7) wird im $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nur ein breites, asymmetrisches Signal beobachtet, während im $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ viele einzelne Signale in diesem Bereich beobachtet werden. Es wird vermutet, dass im niedereenergetischen Bereich vor allem die Gitterschwingungen der Kationen-Sauerstoff-Bindungen liegen, welche auch durch die Art der Koordination beeinflusst werden. Auf der anderen Seite unterliegen die Spektren keiner drastischen Änderung, was für die Stabilität des Gitters beim Kationentausch spricht. Die Verschiebung der Signale können beispielsweise aus der weiteren Verzerrung des Gitters herrühren, wenn das Li im $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ eine planare statt eine achtfache Koordination einnimmt.

Neben den rein experimentellen Ergebnissen wurden durch Prof. Bredow mit Hilfe des Programms CRYSTAL14 [265] Raman-Moden für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ berechnet. Diese Rechnung fußt auf den kristallographischen Daten, welche aus [210, 211, 258] entnommen sind. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

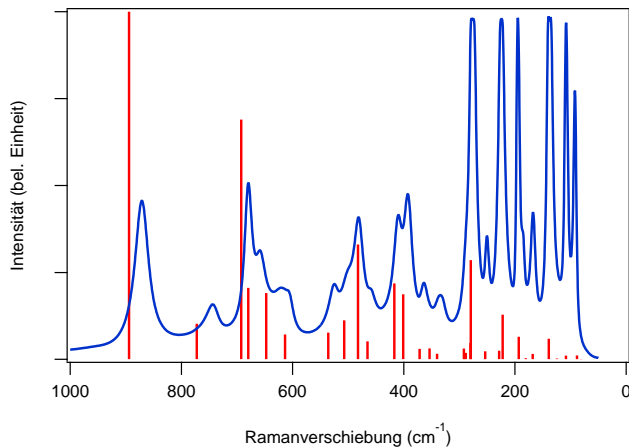


Abbildung 7.8.: Raman-Spektrum des $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und mit CRYSTAL14 berechnete Raman-Moden

dargestellt, sowie in Tabelle 7.4 aufgelistet. Dabei fällt in den Graphen zunächst auf, dass es einen Energieoffset gibt, welcher mit zunehmender Wellenzahl größer wird. Dies ist zum Teil der Berechnung geschuldet. Weiter stimmen die relativen Intensitäten der Signale untereinander zwischen Experiment und Rechnung nicht überein. Dies mag nun vielfältige Ursachen haben. In der Rechnung wird von einem polykristallinen Material ausgegangen und drei Intensitätswerte werden ausgegeben. In der Tabelle 7.4 ist nur die totale Intensität angegeben. Daneben werden aber auch die Intensitäten parallel und senkrecht zur Gitteroberfläche berechnet. Durch die Orientierung des Probenmaterials im Experiment können also bestimmte Moden stärker betont werden als andere, da die Präparation eines Pulvers mit einer planen Oberfläche schwierig ist. Auch sind in der Rechnung die Signale im Bereich $50\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ weniger stark im Vergleich zum Beispiel zu dem Signal um die 900 cm^{-1} . Experimentell ist es genau umgekehrt. Ob dies allein der Präparation geschuldet ist oder beispielsweise der Detektor im niederenergetischen Bereich sensitiver ist als bei hohen Energien, mag an dieser Stelle nicht geklärt werden können. Grundsätzlich lassen sich aber alle berechneten Energien für die im Experiment beobachteten Schwingungsmoden wiederfinden und somit einer A_g - oder einer B_g -Mode zuordnen. Die weitere Unterscheidung zwischen den Schwingungen bestimmter Atombindungen lässt sich nur grob durch Literaturvergleich (Ti–O Schwingung, siehe oben) oder Vermutung (M–O Schwingung (M = Na, Li)) anbringen.

Grundsätzlich lässt sich die Raman-Spektroskopie also zur qualitativen Überprüfung des Li/Na-Verhältnisses heranziehen. Insbesondere ist dazu der Bereich $80\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ geeignet, da dieser besonders sensitiv erscheint. Daneben hat die Untersuchung auch gezeigt, dass $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ein gegenüber Atmosphäre und Luftfeuchtigkeit stabiles Material ist. Weiter sind diese Ergebnisse die ersten ihrer Art und ergänzen bestehende Literatur zu den strukturellen Eigenschaften.

Tabelle 7.4.: Mit CRYSTAL14 berechnete Raman-Übergänge

Na ₂ Ti ₆ O ₁₃			Li ₂ Ti ₆ O ₁₃		
Wellenzahl (cm ⁻¹)	Intensität (bel. Einheit)	Raman- Übergang	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Intensität (bel. Einheit)	Raman- Übergang
81,1360	0,31	B _g	114,1335	96,00	B _g
88,5103	11,34	A _g	116,2102	14,47	A _g
108,4373	10,70	A _g	131,9112	9,86	B _g
124,5047	2,52	A _g	171,8116	38,85	B _g
139,1809	59,32	B _g	179,2627	24,51	A _g
168,2013	15,70	A _g	187,8300	152,66	B _g
180,5400	3,38	B _g	208,2498	144,12	B _g
193,1815	65,22	B _g	216,8678	41,88	A _g
222,2430	128,36	B _g	233,2849	26,07	A _g
228,4291	25,01	A _g	263,2768	159,90	B _g
253,6607	23,23	A _g	284,9854	131,44	B _g
279,3957	285,43	B _g	286,1321	20,48	A _g
280,0687	46,96	A _g	305,4477	69,15	A _g
288,7072	19,01	B _g	321,0123	71,13	A _g
291,9332	31,19	A _g	353,8539	74,84	A _g
340,2015	16,37	A _g	372,9949	74,98	A _g
353,7000	31,80	A _g	388,8027	24,03	A _g
371,5735	30,49	A _g	419,3130	170,91	A _g
401,0508	187,04	A _g	429,0929	377,37	A _g
416,9006	218,49	A _g	449,6712	360,59	B _g
465,1714	51,73	A _g	466,1468	177,78	A _g
482,4862	330,38	B _g	492,5794	59,62	A _g
507,2934	112,38	A _g	535,1714	119,85	A _g
535,9008	77,13	A _g	600,1907	90,44	B _g
613,6072	71,83	B _g	608,0018	244,51	A _g
647,4486	190,70	A _g	649,6278	225,94	A _g
679,7363	205,69	A _g	680,3306	790,08	B _g
692,2752	689,60	B _g	703,8743	261,91	A _g
772,3199	102,43	A _g	798,2249	67,61	A _g
894,2797	1000,00	A _g	886,1652	1000,00	A _g

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

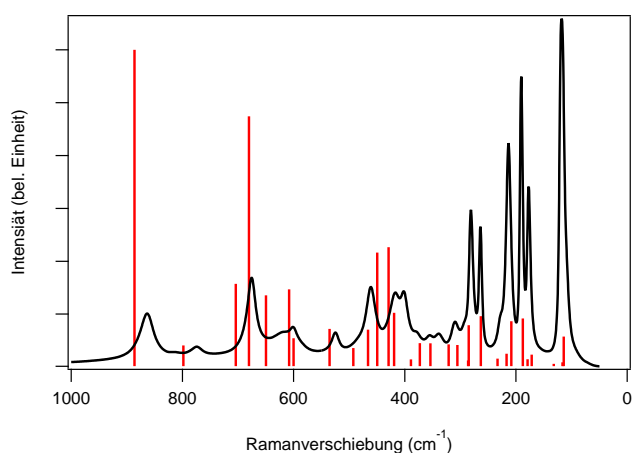


Abbildung 7.9.: Raman-Spektrum des $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und mit CRYSTAL14 berechnete Raman-Moden

7.1.3. Festkörper-NMR: ^{23}Na - und ^7Li -NMR-Spektren

Um die Charakterisierung der Struktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ weiter zu vervollständigen, sind mittels *magic angle spinning* (MAS) hochaufgelöste NMR-Spektren aufgezeichnet worden. In Abbildung 7.10 sind das ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum und die Anpassung der Messdaten zu sehen. Dominiert wird das Spektrum von einem Signal typisch in der Form für quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung und stammt von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Daneben ist ein weiteres Signal zu erkennen. Dieses Signal kann einen Eduktrest (Na_2CO_3) darstellen, da die relative Verschiebung zum dominierenden Signal nicht so hoch ist. Die isotrope chemische Verschiebung bezogen auf 1 M NaCl beträgt für Na_2CO_3 etwa 10 bis -55 ppm [45]. Die Verschiebung für Natriumoxid ist wesentlich höher und liegt bei 55 ppm [270]. Das Signal für den Eduktrest ist jedoch von geringer Intensität und im Röntgendiffraktogramm ist kein Edukt nachweisbar. Daher ist dies vernachlässigbar. Aus der Anpassung der Messdaten mittels *dmfit* lassen sich die Quadrupolkopplungskonstante C_Q und der

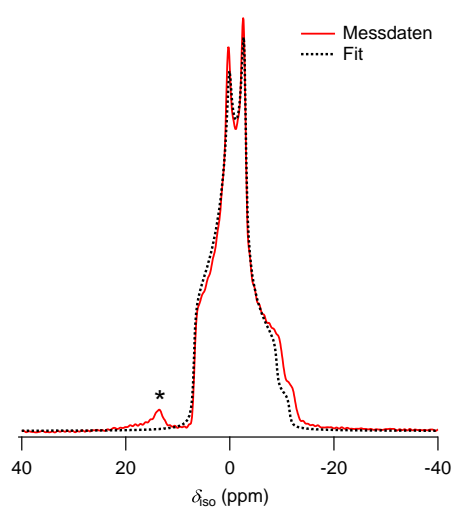


Abbildung 7.10.: ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei $T = 328$ K ($\nu = 30$ kHz, $\omega_0/2\pi = 158$ MHz) und Anpassung der Messdaten mit *dmfit* [233]. Ein weiteres Signal ist mit einem * markiert und kann durch Eduktspuren (Na_2CO_3) hervorgerufen sein. Spektrum ist auf sich selbst referenziert. Der Fit ergibt für die Quadrupolkopplungskonstante $C_Q = 2,64$ MHz und für den Asymmetriefaktor $\eta = 0,69$.

Tabelle 7.5.: Quadrupolkopplungskonstante und Asymmetriefaktor von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, experimentell und aus Theorie ermittelt.

	C_Q	η
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Experiment)	2,64 MHz	0,69
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Theorie)	2,89 MHz	0,65

Asymmetriefaktor η berechnen und somit der elektrische Feldgradient (EFG) am Kernort ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Dort ist auch ein Vergleich mit der Theorie aufgeführt. Die Berechnungen wurden von V. Werth (Arbeitsgruppe Prof. Bredow, Uni Bonn) mit der Software *VASP*, analog zu den Systemen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, durchgeführt. Die Wertepaare stimmen gut miteinander überein. Später wird ebenfalls noch die Temperaturabhängigkeit von C_Q und η gezeigt. In $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zeigt sich, dass beide Na-Plätze in der Einheitszelle äquivalent sind und gleich koordiniert werden. Aus Neutronenbeugungs- und Röntgendiffraktometriedaten kann eine achtfache Koordination durch den umgebenden Sauerstoff ermittelt werden [210, 258].

Erst der Wechsel des Kations durch Ionenaustausch hin zum Lithium ändert diese Koordination hin zu einer planaren, vierfachen Koordination [210, 258]. Diese Änderung der Koordination sowie das kleinere Quadrupolmoment des ^7Li -Kerns sorgen dafür, dass der EFG kleiner wird. Das bedeutet aber auch, dass aus einem ^7Li NMR MAS Spektrum eine hochaufgelöste Zentrallinie gewonnen werden kann. In Abbildung 7.11 ist ein solches ^7Li -MAS-NMR-Spektrum bei $T = 328$ K gezeigt. Ebenfalls ist eine Anpassung des Spektrums mit *dmfit* [233] dargestellt. Diese Anpassung erfolgt über eine Lorentzfunktion, welche eine Halbwertsbreite von 176 Hz liefert. Vergleicht man dies mit den ^7Li -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (siehe Kap. 6.2.1.2), so findet man dort Halbwertsbreiten > 1 kHz und eine Linienseparation von ≈ 300 Hz. Bei der nun für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gefundenen sehr kleinen Halbwertsbreite kann ohne Zuhilfenahme der ^6Li -NMR eine andere Li-Position ausgeschlossen werden. Auch zeigt dies, dass bei einem Ionenaustausch der mit ^{23}Na -NMR gefundene Eduktrest keinen Einfluss hat.

Aus einem solchen hochaufgelösten ^7Li -MAS-NMR Spektrum kann wiederum keine Information über den EFG gewonnen werden. Dazu hätte analog wie in [271] ein weiteres Spektrum mit höherer spektraler Weite inklusive der Seitenbanden aufgezeichnet werden müssen. Damit bleibt die Rechnung aus der Theorie mittels *VASP*, durchgeführt von Frau V. Werth. Die Rechnung liefert Werte für $C_Q = 392$ kHz und $\eta = 0,76$. Simuliert man mit diesen Werten ein NMR-Spektrum mit *WSolids* [121] einmal für den statischen Fall aber auch für den Fall des *magic angle spinning* (siehe Abb. 7.12), so sieht man ebenfalls, dass MAS für eine Unterdrückung der Quadrupolwechselwirkung sorgt. *WSolids* ist nicht in der Lage, den Einfluss der Quadrupolwechselwirkung auf die *spinning sidebands* zu simulieren. Erst im statischen Fall sieht man die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung. Dies ist jedoch

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

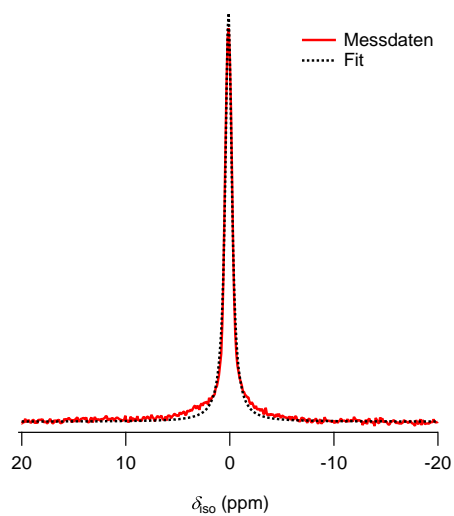
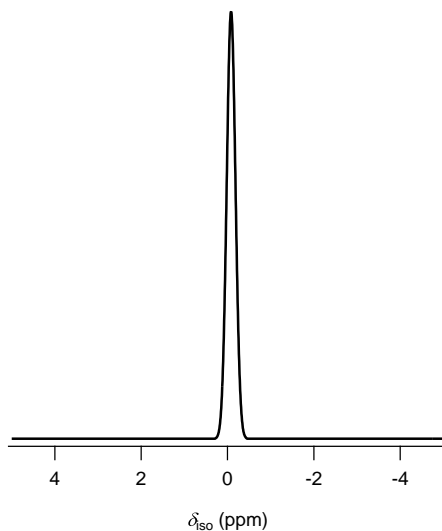
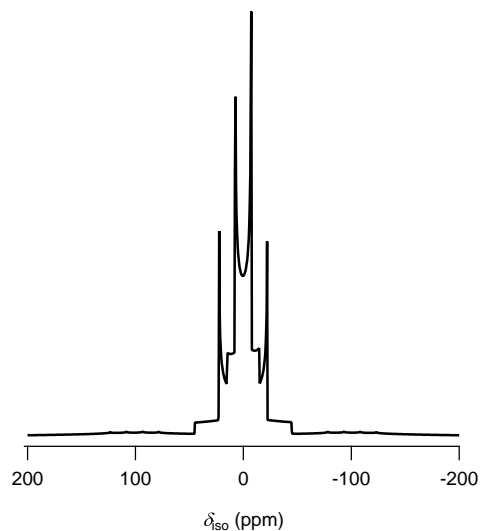


Abbildung 7.11.: ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei $T = 328\text{ K}$ ($\nu = 30\text{ kHz}$, $\omega_0/2\pi = 233\text{ MHz}$)

im Experiment auch nicht beobachtet worden, wie später in Kap. 7.2 zu sehen sein wird. Dabei wird die Koaleszenz der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linie bei den beobachteten Temperaturen der entscheidende Punkt sein. Erst durch statische ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei Temperaturen $T \ll 170\text{ K}$ und einer nicht-selektiven Anregung wird sich das simulierte Spektrum ebenfalls experimentell beobachten und auswerten lassen, um es mit den Ergebnissen der Theorie vergleichen zu können.



(a) Simulation ${}^7\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektrum



(b) Simulation statisches ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum

Abbildung 7.12.: *WSolids* Simulationen von ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren (MAS/statisch) mit den Parametern $C_Q = 392\text{ kHz}$ und $\eta = 0,76$ aus der *VASP*-Rechnung von V. Werth.

7.1.4. Zusammenfassung

Die strukturellen Eigenschaften der tunnelstrukturierten Materialien $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurden mit Hilfe verschiedener Methoden herausgearbeitet. Mit *in situ* Röntgendiffraktometrie konnte die Temperaturstabilität von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in verschiedenen Atmosphären bis 1300 K gezeigt werden, wohingegen $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 900 K zersetzt. Weiter ist mit Hilfe von Raman-Spektroskopie gezeigt worden, dass sich die Struktur abhängig vom Kationenverhältnis und somit die Vibrationsmoden ändern. Dies kann als qualitatives Maß für das Kationenverhältnis dienen. Die experimentellen Ergebnisse werden durch Daten aus der Theorie gestützt. Beides, die *in situ* XRD und Raman-Spektroskopie Ergebnisse, sind in der Publikation [212] veröffentlicht worden. Vorhandene Strukturdaten aus Neutronenbeugung, XRD und Rietveld-Analyse, sowie erste Festkörper-NMR-Ergebnisse in [210, 258, 271] werden durch hier vorgestellte ^{23}Na - und ^7Li -NMR-Messungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bestätigt, aber auch durch die Theorie ergänzt. Damit werden die reproduzierbar gefundenen Ergebnisse für den elektrischen Feldgradienten auch durch Rechnungen abgesichert. Aufgrund der vielfältig schon vorhandenen Ergebnisse wird ein ^6Li -NMR-Spektrum keine neuen Erkenntnisse bringen.

7.2. Festkörper-NMR: Dynamik der Kationen

7.2.1. ^{23}Na -NMR an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

7.2.1.1. ^{23}Na -NMR-Spektren und *motional narrowing*

Neben der hochaufgelösten ^{23}Na -MAS-NMR bei einer festen Temperatur (siehe Kap. 7.1.3) sind auch temperaturabhängige ^{23}Na -MAS-NMR Spektren mit Hilfe eines laserbeheizten MAS-Probenkopfes der Firma Bruker Biospin GmbH bis 900 K aufgenommen worden (Abb. 7.13(a)). Die Rotationsgeschwindigkeit betrug $\nu_{\text{Rot}} = 3$ kHz. Diese niedrige Rotation liegt im Gesamtrordurchmesser (7 mm) begründet, andererseits sorgt der Luftstrom für eine äußere Kühlung. Weiter stellt die Probenrotation bei $\nu_{\text{Rot}} = 3$ kHz nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die T_1 -Zeiten dar. In den Spektren sind die Rotationsseitenbanden (*spinning sidebands*) mit einem Stern * markiert. Analog zu der hochaufgelösten ^{23}Na -MAS-NMR in Abb. 7.10 ist dieselbe Linienform zu erkennen. Diese ändert sich zunächst nicht über den gesamten Temperaturbereich, d.h. wie bei der *in situ*-Röntgendiffraktometrie ist auch in der NMR keine Änderung der Struktur über den Temperaturbereich von 300 - 900 K zu beobachten.

Schaut man sich das Ganze differenzierter über die Anpassung der Spektren mittels Simulation durch *WSolids* [121] an, so lassen sich durchaus Änderungen am elektrischen Feldgradienten erkennen (Abb. 7.13(b)). Der Asymmetrieparameter η bleibt den gesamten Temperaturbereich in etwa konstant mit $\eta = 0,65$. Dies ist

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

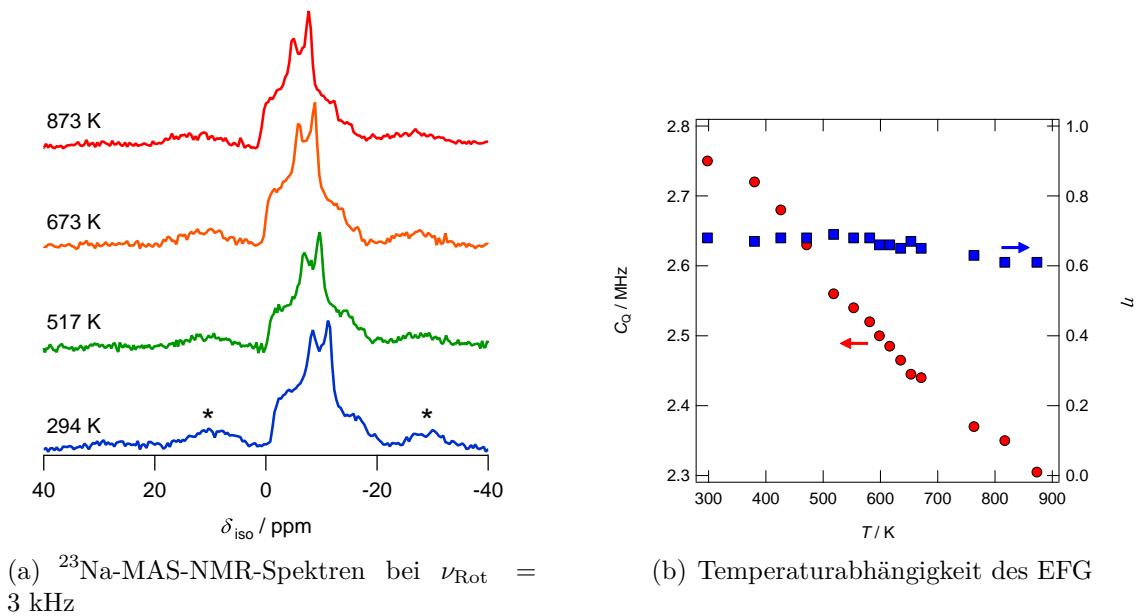


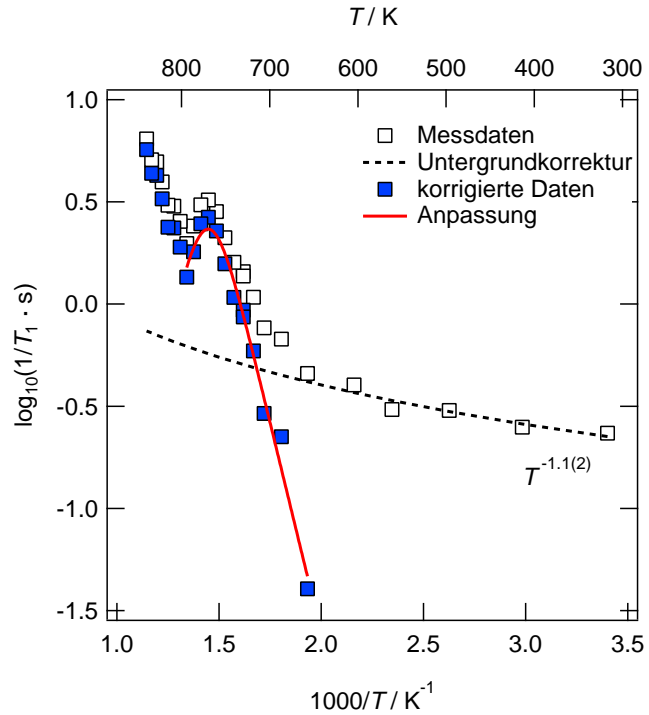
Abbildung 7.13.: ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und das Temperaturverhalten des elektrischen Feldgradienten.

konsistent mit den Erkenntnissen aus [210, 258, 271], welche eine achtfache Koordination des Na durch den umgebenden Sauerstoff feststellen. Dabei ist das Kation nicht kubisch zentriert, sondern stark dezentriert. Erst bei hohen Temperaturen fällt η auf 0,6 ab, was durch die starke thermische Bewegung verursacht sein wird. Die Quadrupolkopplungskonstante C_Q erfährt im betrachteten Temperaturbereich hingegen einen Abfall um 450 kHz. Die Stärke des EFG fällt also mit steigender Temperatur. Dies geschieht jedoch nicht linear, sondern in Stufen. Ob dies ein realer Effekt ist oder ein Artefakt durch die Anpassung, kann nur spekuliert werden. Eine stufenartige Erniedrigung von C_Q könnte bedeuten, dass erst ein gewisses Maß an Energie eingebracht wird, um einen metastabilen Gleichgewichtszustand in der Struktur zu erreichen. Das bedeutet, dass die Kationposition sich leicht mit der Temperatur ändert, allerdings mit metastabilen Zwischenpositionen. Durch die allgemeine Abnahme von C_Q kann spekuliert werden, dass sich das Na etwas hin zur zentrierten Position hin verschiebt. Da jedoch weiterhin $C_Q \neq 0$ und $\eta \neq 0$, wird diese Verschiebung minimal sein.

7.2.1.2. ^{23}Na -NMR-Spin-Gitter-Relaxation

Eine weitere Möglichkeit, um die Dynamik der Natriumionen auf atomarer Skala erfassen zu können, ist die Spin-Gitter-Relaxation. Die Ergebnisse der ^{23}Na -NMR-SGR-Messungen mit dem laserbeheizten Probenkopf sind in Abb. 7.14 zu sehen. Dort ist die Spin-Gitter-Relaxationsrate T_1^{-1} gegen die inverse Temperatur aufge-

Abbildung 7.14.: ^{23}Na -NMR-SGR an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit laserbeheiztem Probenkopf unter *magic angle spinning* ($\nu = 3$ kHz, $\omega_0/2\pi = 158$ MHz). Neben den Rohdaten sind die untergrundkorrigierten Daten gezeigt. Der nicht-diffusive Untergrund ist nur schwach temperaturabhängig mit $T^{-1.1(2)}$. Die korrigierten Daten wurden mit dem Modell nach [82] angepasst. $E_A = 0,82(4)$ eV und $\tau^{-1} = 9,98 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bei 692 K.



tragen. Durch die Nutzung des laserbeheizten Probenkopfes sind die Messungen unter *magic angle spinning* aufgezeichnet worden. Im Fall der MAS-Technik muss berücksichtigt werden, dass dadurch ähnlich zur Zufallsbewegung in einer Flüssigkeit dipolare, quadrupolare und anisotrope Wechselwirkungen ausgemittelt werden. Dadurch wird jedoch auch die Spin-Gitter-Relaxation beeinflusst. In vielen Fällen verringert sich die gemessene T_1 -Zeit, je höher die Rotationsfrequenz der Probe ist [272]. Allerdings ist in [272] auch zu erkennen, dass dies erst ab einer Rotationsfrequenz $\nu = 5$ kHz zu merklichen Effekten führt. Daher kann der Einfluss der Probenrotation im Falle des laserbeheizten Probenkopfes vernachlässigt werden. Weiter ist die SGR-Rate T_1^{-1} um den nicht-diffusiven Untergrund korrigiert worden. Dieser Untergrund kann verschiedene Ursachen haben. Meist herrschen schwach temperaturabhängige Wechselwirkungen mit paramagnetischen Verunreinigungen, Phononen oder Leitungsbandelektronen vor [35]. In diesem Fall ist der Untergrund nur schwach temperaturabhängig mit $T^{-1.1(2)}$. Allerdings sorgt dies dafür, dass trotz der Korrektur der nicht-diffusive Untergrund bei hohen Temperaturen der Hauptbeitrag bleibt und die Hochtemperaturflanke nur zum Teil sichtbar wird. Dies gilt auch für den Fall, dass man für den Exponenten einen Wertebereich von 1 bis 2 annimmt, um das Temperaturverhalten realistisch wiederzugeben. Passt man die korrigierten T_1^{-1} -Raten nun nach dem Modell [82] unter der Annahme einer isotropen Na-Diffusion an, so findet man eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,8$ eV. Weiter kann man bezogen auf die angenommene Spektraldichtefunktion für das Ratenmaximum die Bedingung $\omega \cdot \tau \approx 1$ annehmen. Dadurch erhält man eine Sprungrate von $1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ bei einer Temperatur von 692 K.

Über die Dimensionalität der Na-Bewegung auf dieser Zeitskala kann keine Aussage getroffen werden. Eine Anpassung der Daten durch eine symmetrische Funktion nach [82] liefert ein gutes Ergebnis bei geringem Fehler. Allerdings sind zu wenig Datenpunkte auf der Hochtemperaturflanke vorhanden und nicht-diffusive Prozesse überlagern das Signal bei hohen Temperaturen wieder. Dies lässt die Anwendung modifizierter Funktionen aus Modellen für niederdimensionale Bewegungsprozesse nicht zu. Es könnte sein, dass hin zu noch höheren Temperaturen ein weiteres Relaxationsratenmaximum beobachtbar sein mag. Den sicheren Nachweis einer niederdimensionalen Bewegung lässt nur eine frequenzabhängige Untersuchung der Hochtemperaturflanke der Spin-Gitter-Relaxation zu. Dazu gibt es mehrere Möglichkeiten. Es können weitere Messungen am Bruker MSL100 NMR-Spektrometer durchgeführt werden, wo ein statischer Hochtemperatur-Probenkopf verfügbar ist. Dort kann der feldvariable Kryomagnet genutzt werden, um eine Reihe von SGR-Messungen bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen für ^{23}Na durchführen zu können. Eine weitere Möglichkeit wären noch Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$). Hierbei tritt aber die Schwierigkeit auf, dass der ^{23}Na Kern ein großes Quadrupolmoment aufweist. Dieser sorgt dafür, dass die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernen in Konkurrenz zur quadrupolaren Wechselwirkung tritt, wo letztere sonst im Fall von ^7Li vernachlässigbar ist. Schaut man sich die grundlegenden Ideen in [216, 217] an, so baut dies rein auf dipolaren Wechselwirkungen auf. In [273] wird der theoretische Rahmen beschrieben, unter anderem auch die Grenze der Anwendbarkeit der *spin lock*-Technik. Um mit $T_{1\rho}$ langsame Ionenbewegungen erfassen zu können, muss gelten $\omega_1 \gg \omega_Q$. Da aber in diesem Fall durch die gefundene Quadrupolkopplungskonstante C_Q gilt $\omega_Q \gg \omega_1$, wird die gemessene Relaxationsrate nicht die langsame Ionenbewegung wiedergeben.

Ein weiterer Punkt ist die Anwendbarkeit stimulierter Echos bzw. Spin-Alignment-Echos (SAE). Auch diese Methode erfasst (ultra-)langsame Bewegungen der Spins bzw. der Ionen. Grundsätzlich wird hierbei mit Hilfe der Jeener-Broekhart-Pulsfolge [133] ein Zustand präpariert, der die Änderung des elektrischen Feldgradienten bei der Bewegung des Spins erfasst. Eine ausführliche und grundlegende Beschreibung dieser Methode für Spins mit $I = 3/2$ ist in [134, 135, 242, 273, 274] zu finden. In diesem Fall ist die Anwendung stimulierter Echos allerdings nicht möglich. Auch hier stellt das große Quadrupolmoment des ^{23}Na -Kerns ein Problem dar. Durch die Präparation eines Zustands mit der Frequenz $\omega_{Q,1}$ und der anschließenden Evolution sollte eine leicht geänderte Frequenz $\omega_{Q,2}$ detektiert und damit eine Bewegung erfasst werden. Der Umstand, dass ω_Q für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ im Vergleich zu $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ so viel größer ist, lässt einen Nachweis kleiner Änderungen im Hz bis kHz-Bereich fast unmöglich werden. Hinzu kommt, dass strukturell nur zwei kristallographisch identische Plätze vorliegen. Ein direkter Platzwechsel zwischen diesen Positionen (mit entsprechenden Leerstellen) scheint der Hauptmechanismus zu sein, obwohl die Möglichkeit besteht, dass eine Zwischengitterposition zwischen diesen beiden Plätzen eingenommen werden könnte. Dies deutet sich bei elektrochemischen Untersuchungen an diesem Material von K. Bösebeck an. In der Literatur wurde dagegen nur die elek-

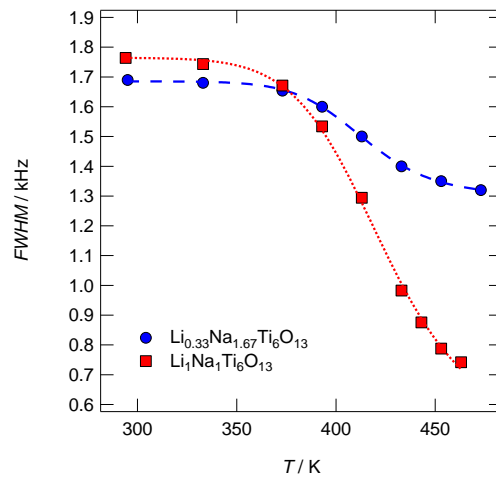
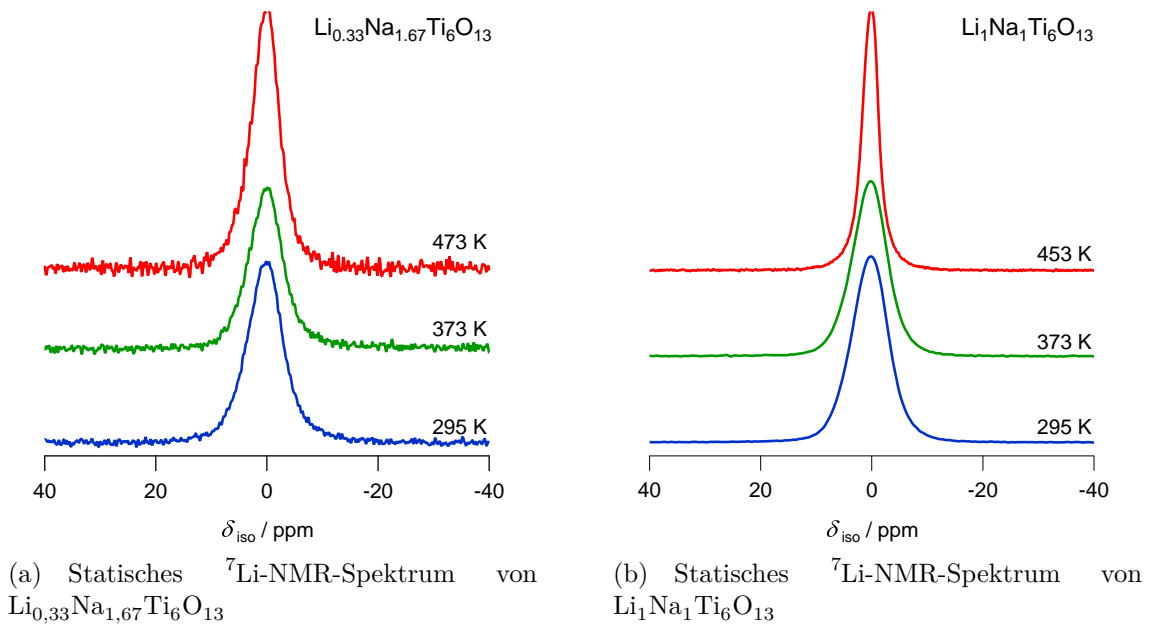
trochemische Interkalation von Li in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ diskutiert [211, 213, 258, 271, 275]. Also kann auch die stimulierte Echo-NMR an dieser Stelle nicht helfen, langsame Ionenbewegungen zu erfassen. Es bleibt an dieser Stelle also die Sicht auf die lokale Na-Bewegung, welche mit der ^{23}Na -Spin-Gitter-Relaxation untersucht wurde. Eine langreichweitige Na-Bewegung kann neben den genannten NMR-Methoden schließlich auch mittels Impedanzspektroskopie vorgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.3.1 gezeigt.

7.2.2. ^7Li -NMR an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

7.2.2.1. ^7Li -NMR-Spektren und *motional narrowing*

Abbildung 7.15 zeigt die Ergebnisse der ^7Li -NMR-Spektren und das *motional narrowing* von $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die ausgewählten Temperaturen reichen von Raumtemperatur bis zur maximal mögliche Temperatur des Standardprobenkopfes (473 K). Bei der reinen Betrachtung des zentralen Übergangs $\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ in Abb. 7.15(a) und 7.15(b) ist nur eine Linienverschmälerung mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Aufgrund der Ergebnisse in Kap. 7.1.3 müssten Quadrupolsatelliten bei etwa ± 640 ppm sichtbar sein. Ein so weiter Spektralbereich wurde jedoch nicht aufgezeichnet. Auch ist aufgrund der Simulation (Abb. 7.12(b)) die Vermutung, dass eine Koaleszenz bereits zu einem Verschwinden dieser Satelliten geführt haben könnte. Für die Bestimmung des temperaturabhängigen Verhaltens der Quadrupolwechselwirkung müssen die Messungen mit größerer spektraler Weite und Pulslängen $< \pi/2$ für eine nicht-selektive Anregung durchgeführt werden. Die Linienverschmälerung des $\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ -Übergangs für die beiden Mischkationensysteme ist in Abb. 7.15(c) gezeigt. Dort ist die Halbwertsbreite (FWHM) gegen die Temperatur aufgetragen. Es fällt zunächst auf, dass bei niedrigen Temperaturen im Bereich des starren Gitters die Halbwertsbreite einen konstanten Wert im Rahmen des Fehlers unabhängig vom Li/Na-Verhältnis annimmt. Als nächstes wird die Temperatur T_{onset} bestimmt, welche für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ niedriger im Vergleich zu $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist. Wie später in Tab. 7.6 zusammengefasst wird, ist für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ die Temperatur T_{onset} am niedrigsten bei vergleichbaren Sprungraten. Ebenso wurde die Aktivierungsenergie über eine Anpassung der Kurven nach [123] berechnet. Für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ wurde $E_A = 0,8(2)$ eV und für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ $E_A = 0,7(1)$ eV bestimmt. Die Energien unterscheiden sich nur um 0,1 eV, was innerhalb der Fehler der Anpassungen liegt. Daher ist die Li-Bewegung an sich immer gleich aktiviert, egal in welchem Verhältnis Na-Ionen vorliegen. Der Bereich des *extreme narrowing* bei hohen Temperaturen hängt hingegen stark von dem Li/Na-Verhältnis ab. Bei einem hohen Na-Anteil verschmälert sich die ^7Li -NMR-Linie nur um wenige hundert Hertz. Wenn Li und Na 1 : 1 vorliegen, nimmt die Halbwertsbreite der ^7Li -NMR-Linie stark ab. Dies hängt mit der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen ^7Li und ^{23}Na zusammen. Diese Wechselwirkung führt zu einer weiteren Linienverbreiterung, wobei dieser Effekt mit abnehmenden Na-Anteil verringert. Für $x < 0,33$ würde also nicht nur das

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(c) *Motional narrowing* aus den Abbildungen 7.15(a) und 7.15(b).

Abbildung 7.15.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und *motional narrowing* der Li/Na-Verhältnisse $x = 0,33$ und $0,67$ ($\omega/2\pi = 233,3$ MHz). Die Spektren sind nicht referenziert. Die Daten zu Aktivierungsenergien und Sprungraten sind in Tabelle 7.6 in Kapitel 7.2.4 zusammengefasst.

Signal-zu-Rausch-Verhältnis weiter zu nehmen, auch sollte aufgrund der heteronuklearen Wechselwirkung keine Linienverschmälerung mehr zu beobachten sein.

7.2.2.2. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation

${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation wurde an den Mischkationensystemen sowohl im Laborkoordinatensystem als auch im rotierenden Koordinatensystem gemessen. In Abb. 7.16 sind die SGR-Messungen an $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gezeigt. Insgesamt drei unterschiedliche Experimente sind durchgeführt worden. SGR bis 613 K und SGR bis 473 K in jeweils verschiedenen Feldern B_0 und $\text{SGR}\rho$ im rotierenden Koordinatensystem bei einem einzelnen *spin lock*-Feld. Die SGR-Messung bis 613 K bei einer Larmorfrequenz für ${}^7\text{Li}$ $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz ist in Abb. 7.16(a) zu sehen. Die Messdaten sind als offene Punkte gezeigt, die korrigierten Daten als kleinere, geschlossene Punkte. Zunächst fällt auf, dass die SGR-Raten bis etwa 370 K rein durch Prozesse wie Wechselwirkung mit Leitungsbandelektronen, Phononen oder paramagnetische Zentren dominiert. Dies äußert sich in einem konstanten bis schwach temperaturabhängigen Ratenanstieg. Dieser Untergrund in den Relaxationsraten kann mittels einer Funktion, welche proportional zu $T^{-1,3(5)}$ ist, angepasst werden. Geht man nun von den korrigierten SGR-Raten aus, so kann man aus der Tieftemperaturflanke eine Aktivierungsenergie aus der Steigung abschätzen. E_A hat damit den Wert $E_A = 0,66(1)$ eV. Da bis 613 K kein Ratenmaximum und keine Hochtemperaturflanke beobachtet werden konnte, kann man weiter keine Sprungrate ermitteln oder

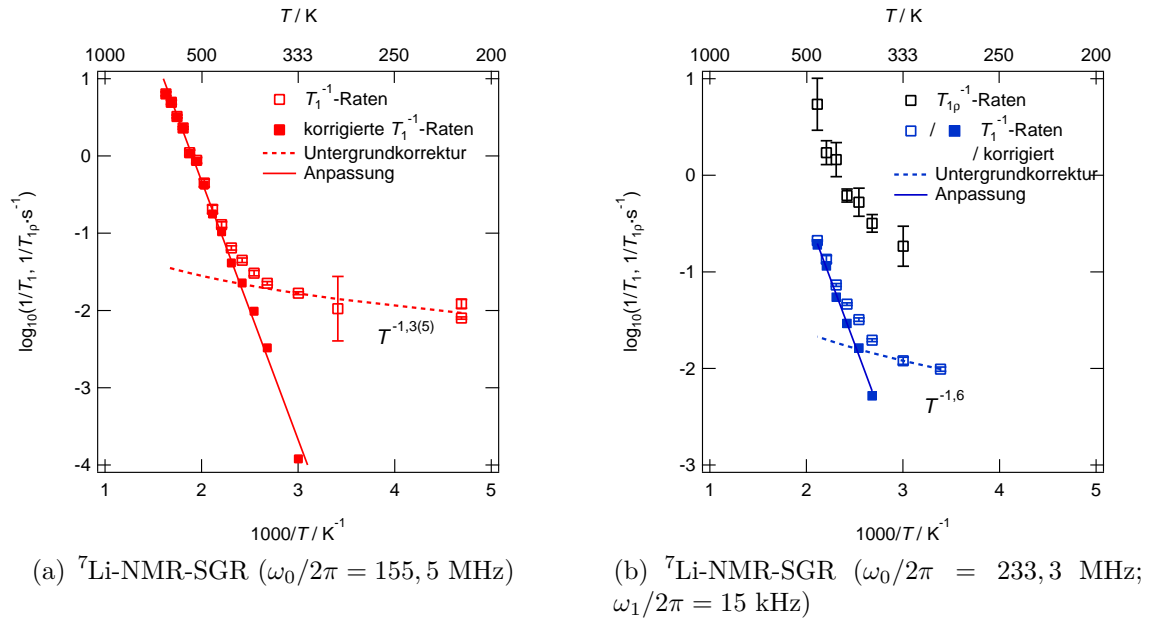


Abbildung 7.16.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR an $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Aussagen über langreichweitige Bewegung treffen. Das Einsetzen eines Maximums ist erkennbar und analog zu den Daten aus den Kapiteln 7.2.1.2 und 7.2.3.2 sollte es etwa im Bereich 650 bis 700 K liegen. Weiterhin sind in Abb. 7.16(b) die SGR- und SGR ρ -Raten gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Wie zuvor beschrieben sind bei etwa 370 K erst die diffusionsinduzierten Raten erkennbar. Eine Anpassung des Untergrunds liefert einen etwas höheren Exponenten für die Temperaturabhängigkeit mit $T^{-1,6}$. Allerdings fehlen hier auch Messdaten bei tieferen Temperaturen < 290 K. Genauso wie in Abb. 7.16(a) kann auch hier nur eine Aktivierungsenergie aus der Tieftemperaturflanke bestimmt werden. Hierbei ergibt sich eine leicht verschiedene Aktivierungsenergie aus den korrigierten SGR-Raten zu $E_A = 0,53(2)$ eV. Das kann einerseits in der geänderten Untergrundkorrektur begründet sein. Andererseits wurde nur in einem Temperaturbereich von 295–473 K gemessen, was ebenfalls die Anpassung beeinflusst. Mit diesen Messungen der Tieftemperaturflanke und den ermittelten Aktivierungsenergien lässt sich als Zwischenergebnis festhalten, dass die lokale Li-Bewegung in $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit etwa 0,6 eV aktiviert ist. Weiter ist noch eine erste SGR-Messung im rotierenden Koordinatensystem gezeigt, welche bei einer Frequenz von $\omega_1/2\pi = 15$ kHz in der Spin-Lock-Pulssequenz erfolgte. Dabei ist dieses lokale Feld innerhalb der Spule durch die Pulsleistung des Spin-Lock-Pulses eingestellt worden. Es wurde jedoch nicht weiter verifiziert. Die Abweichung in der Frequenz sollte etwa ± 2 kHz betragen. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen, beginnend beim FID, ist niedrig. Dies ist auf den niedrigen Li-Gehalt in der Probe zurückzuführen. Dennoch konnten SGR ρ -Raten bestimmt werden, allerdings erst bei höheren Temperaturen > 300 K. Daher ist eine Untergrundkorrektur nicht möglich. Aus der Tieftemperaturflanke lässt sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,45(9)$ eV abschätzen. Diese Energie ist mit einem großen Fehler behaftet, welches u.a. dem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der fehlenden Untergrundkorrektur geschuldet ist. Da aus SGR ρ -Raten bei niedrigen Frequenzen im kHz-Bereich für die lokalen, effektiven Felder gerade eine langsame bzw. langreichweitige Li-Bewegung beobachtet werden soll, ist eine Aktivierungsenergie im Bereich derjenigen aus SGR-Messungen durchaus sinnvoll. Allerdings lässt sich mit diesen Daten kaum eine Aussage zur langreichweitigen Li-Bewegung machen. An dieser Stelle muss auf weitere SGR ρ -Messungen verwiesen werden, vor allem bei unterschiedlichen Frequenzen. Gerade letzteres kann auch Aufschluss über eine niederdimensionale Li-Bewegung geben. Prinzipiell ist es also möglich mit SGR ρ Li-Bewegungen zu erfassen. Jedoch scheint sich trotz der sieben Größenordnungen Unterschied in der Frequenz ω das Ratenmaximum nur wenig zu verschieben. Dies ist ein erster Hinweis, welchem bei der Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Tieftemperaturflanke in Kap. 7.2.3.2 weiter nachgegangen wird.

In Abbildung 7.17 sind die Ergebnisse der SGR-Messungen für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gezeigt. Die SGR-Raten sind bei $\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz im Temperaturbereich 295–473 K gemessen worden. Dabei sind die Raten wieder um den Untergrund korrigiert worden. Jedoch ist diesmal der Exponent mit -2,9(8) höher. Einerseits fehlen Datenpunkte bei niedrigen Temperaturen, um eine Funktion proportional zu $T^{-\beta}$ besser

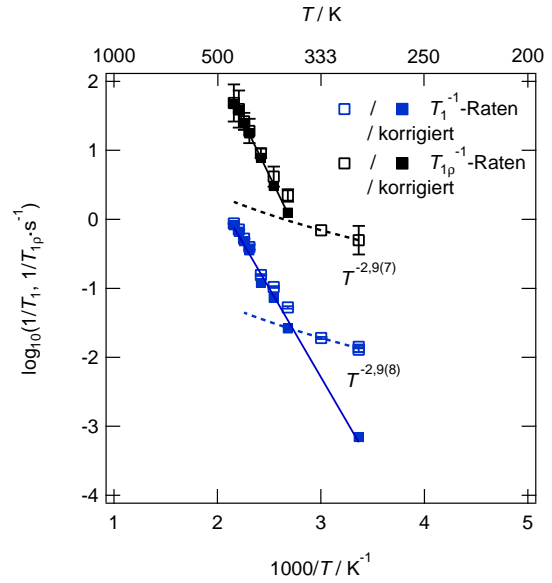


Abbildung 7.17.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR an $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz; $\omega_1/2\pi = 15$ kHz).

anpassen zu können. Andererseits kann die Wechselwirkung mit Leitungsbandelektronen, paramagnetischen Zentren oder Phononen durch den höheren Li-Gehalt bei niedrigeren Temperaturen ausgeprägter sein. Auch mag das gleiche Kationenverhältnis eine Rolle spielen. Durch sein 2,5-fach größeres Quadrupolmoment und die heteronukleare Wechselwirkung wird der ${}^{23}\text{Na}$ -Kern einen Einfluss auf die ${}^7\text{Li}$ -Kerne ausüben. Diese Wechselwirkung wird auch die SGR-Raten beeinflussen und zum Untergrund beitragen. Die Auswertung der korrigierten Tieftemperaturflanke ergibt eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,51(2)$ eV. Diese liegt etwas unterhalb der zuvor aus der TT-Flanke bestimmten E_A für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die lokale Li-Bewegung scheint durch die Zunahme des Li-Gehalts nur gering beeinflusst zu werden. Das könnte zum einen bedeuten, dass bei einem teilweisen Ionenaustausch das Lithium nur lokal in Clustern oder in der Oberfläche eindiffundiert ist. Zum anderen erklärt dies auch, warum die SGR ρ -Raten einen ähnlichen Wert für die Aktivierungsenergie auf der TT-Flanke liefern. In einem solchen Fall wird auch mit dieser Methode nur eine kurzreichweitige Bewegung beobachtet. Weiter wurden für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ auch SGR ρ -Raten gemessen. Die Frequenz des lokalen Feldes wurde ebenfalls auf $\omega_1/2\pi = 15$ kHz eingestellt, mit der gleichen Fehlertoleranz wie zuvor beschrieben. Auch wurden die Raten um den Untergrund korrigiert, welcher denselben Exponenten -2,9 wie bei den SGR-Raten aufweist. Ermittelt man auch hier die Steigung der TT-Flanke, erhält man eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,61(1)$ eV. Im Vergleich mit $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist diese Energie höher. In Anknüpfung an die obige Argumentation ist nun eine größere Li-Verteilung im Material vorhanden, so dass mit SGR ρ nun auch eine langreichweitige Bewegung abgebildet werden kann. Wie zuvor auch bei den SGR-Raten kann im Temperaturbereich bis 473 K kein Ratenmaximum für beide Methoden beobachtet werden. Durch Messungen bis 800 K sollten jedoch Ratenmaxima sowohl für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ als auch für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit

beiden Methoden beobachtet werden. Durch die Untersuchung mit ^7Li -NMR-SGR konnte bei den Mischkationensystem gezeigt werden, dass die grundlegenden Diffusionseigenschaften innerhalb des Wirtsgitters erhalten bleiben. Der Einfluss der Na-Ionen auf die Li-Ionen ist dabei nur gering erkennbar. Zur weiteren Charakterisierung der Li-Beweglichkeit müssen Hochtemperatur-Messungen ergänzt werden. Weiter ist auch die Untersuchung der Na-Diffusivität mit Hilfe der ^{23}Na -NMR-SGR eine weitere interessante Aufgabe.

7.2.2.3. ^7Li -NMR-SAE

Um weitere Informationen über die langreichweitige Li-Bewegung zu bekommen, wurden ^7Li -NMR-SAE-Messungen durchgeführt. An $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ war dies nicht möglich, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu klein war und kein Echo aufgezeichnet werden konnte. Daher werden hier nur SAE-Messungen für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ vorgestellt. In Abb. 7.18 sind sowohl stimulierte Echos als auch deren Zerfälle bei $T = 433\text{ K}$ dargestellt. Beide zeigen dies für eine Temperatur $T = 433\text{ K}$ in Abhängigkeit von der Präparationszeit t_p . In Abb. 7.18(a) sind die Echos nach einer festen Wartezeit $t_m = 3,16 \cdot 10^{-6}\text{ s}$ gezeigt. Bei diesem Vergleich ist deutlich zu sehen, dass die Intensität des Echos um mehr als die Hälfte abnimmt, je länger t_p gewählt. Hinzu kommt der zunehmende Anteil dipolarer Wechselwirkungen. Daher werden in [109, 242, 244, 254, 274] immer wieder Hinweise darauf gegeben t_p möglichst kurz zu wählen. Um das Echo allerdings vollständig aufzuzeichnen, ist $t_p = 50\text{ }\mu\text{s}$ nur geringfügig zu lang gewählt und die dipolaren Wechselwirkung wirken sich nicht auf den Echo-Zerfall aus. Dies ist in Abb. 7.18(b) zu beobachten. Für $t_p = 50\text{ }\mu\text{s}$

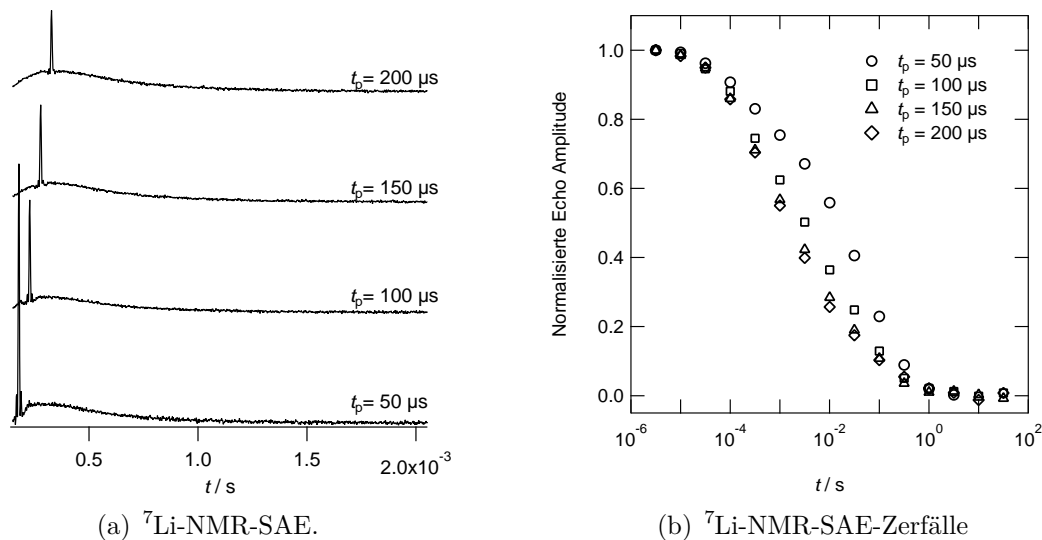


Abbildung 7.18.: ^7Li -NMR-SAE und SAE-Zerfälle von $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von t_p bei einer Temperatur $T = 433\text{ K}$ ($\omega_0/2\pi = 233,3\text{ MHz}$).

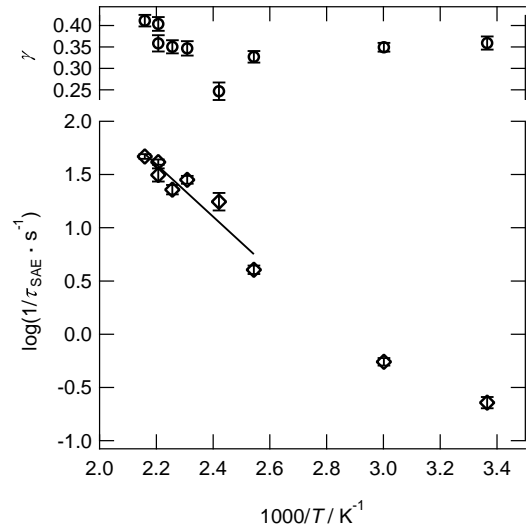


Abbildung 7.19.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-SAE-Sprungraten an $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz).

ist ein exponentieller Zerfall zu beobachten, welcher in seiner Form auch den vielen Beispielen in der Literatur folgt. Erhöht sich t_p , so ändert sich die Form und die Echo-Amplitude nimmt ab. Bei höheren Werten für t_p dominiert also die dipolare Wechselwirkung. Der Wert $t_p = 50 \mu\text{s}$ stellt in diesem Fall also die Grenze für die Beobachtung eines stimulierten Echo-Zerfalls dar.

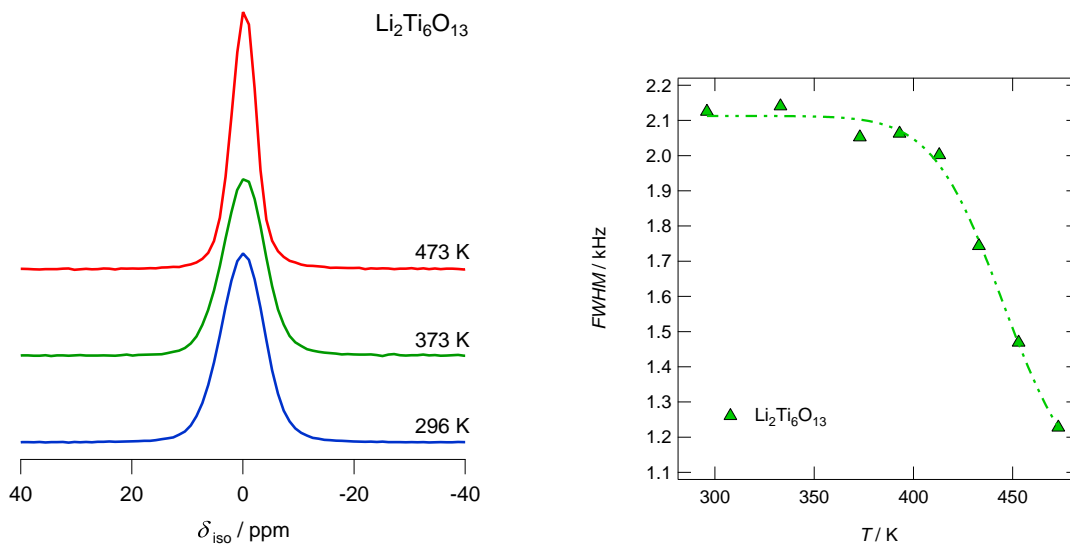
Wertet man die Echo-Zerfälle aus und passt diese mit einer gestreckten Exponentialfunktion an, so erhält man Sprungraten aus den Platzwechseln der Li-Ionen (Abb. 7.19). Die Sprungrate $1/\tau_{\text{SAE}}$ ist erst ab einer Temperatur $T = 393$ K angepasst worden, da bei niedrigeren Temperaturen eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten beobachtet wird. Aus der Steigung lässt sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,49(5)$ eV bestimmen. Daneben lässt sich auch ein $\tau_0^{-1} = 1,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ berechnen. Die Aktivierungsenergie liegt im Bereich der Energien aus den anderen NMR-Methoden. Das könnte darauf hindeuten, dass die Li-Bewegung über mehrere Größenordnungen gleich aktiviert ist. Andererseits sind zuvor Aktivierungsenergien aus den Tieftemperaturflanken bestimmt worden. Eine bessere Vergleichbarkeit liefern die unterschiedlichen NMR-Methoden jedoch, wenn die Hochtemperaturflanken ebenfalls gemessen werden. Was überrascht, ist der Umstand, dass die Sprungraten aus den SAE-Zerfällen von den Werten her sehr ähnlich zu den SGR_ρ -Raten sind. Beide Methoden sollten also dasselbe Zeitfenster abbilden. Die „Versuchsfrequenz“ τ_0^{-1} liegt mit dem Wert $1,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ fünf Größenordnungen unterhalb des Bereichs typischer Phononenfrequenzen [109]. Es kann also sein, dass die Zerfälle der stimulierten Echos die Li-Bewegung nicht vollständig abbilden. In Analogie zu [254] lässt sich über den Streckfaktor γ im Vergleich zu T_1 und $T_{1\rho}$ aussagen, dass die Spingitter-Relaxation mit einer anderen Korrelationsfunktion beschrieben wird als die stimulierte Echo NMR. Während bei den SAE-Zerfällen der Wert für den Streckfaktor ungefähr bei $\gamma = 0,35$ konstant bleibt, liegt der Streckfaktor bei T_1 etwa zwischen 0,8 und 1, und bei SGR_ρ etwa zwischen 0,6 und 0,8. Die stimulierte Echo NMR sollte also trotz des relativ hohen $t_p = 50 \mu\text{s}$ hauptsächlich die Änderung der

elektrischen Feldgradienten während der Li-Bewegung detektieren. Die Ergebnisse sollten dennoch durch nochmalige Messungen mit kürzeren t_p verifiziert werden.

7.2.3. ${}^7\text{Li}$ -NMR an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

7.2.3.1. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und *motional narrowing*

In Abb. 7.20 sind die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und die Linienverschmälerung für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zu sehen. Der Temperaturbereich ist wie in Kap. 7.2.2.1 von Raumtemperatur bis zur maximal möglichen Temperatur des Probenkopfes gewählt. Auch ist hier nur der zentrale Übergang $\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ gezeigt, analog wie zuvor. Außer der Linienverschmälerung sind keine weiteren Änderungen mit Erhöhung der Temperatur zu beobachten. Die Linienverschmälerung ist als Halbwertsbreite gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 7.20(b)). Zunächst fällt die etwas höhere Halbwertsbreite gegenüber den Mischsystemen auf, was aber mit der nun vollen Besetzung der kristallographischen Plätze mit Li erklärt werden kann. Nach [122] hängt die Linienbreite im starren Gitter mit der Anzahl bzw. Besetzung der kristallographischen Plätze zusammen. Da zuvor mit einem geringeren Li-Gehalt auch geringere FWHM beobachtet wurden, hängt dies mit einer geringeren Besetzung der kristallographischen Plätze mit Li zusammen. Beim voll ausgetauschten Material sind alle Plätze mit Lithium besetzt. Rechnet man nun weiter die Temperatur T_{onset} aus, so erhält man mit $T_{\text{onset}} = 406$ K einen Temperaturwert, welcher über den Werten beider Mischkationensysteme liegt.



(a) Statisches ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum ($\omega/2\pi = 233,3$ MHz)

(b) *Motional narrowing* aus ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren

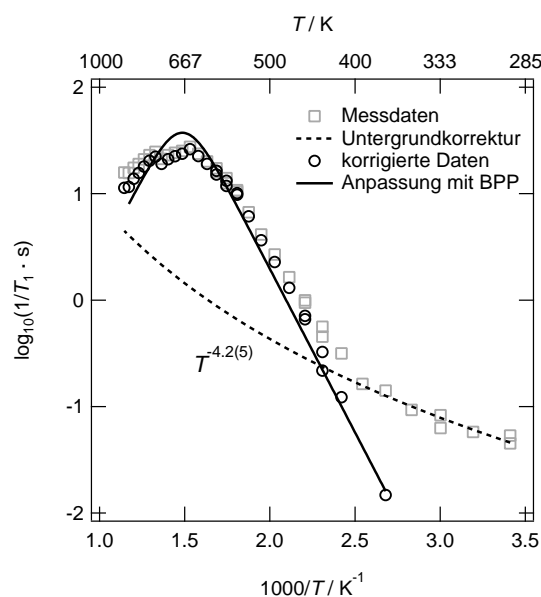
Abbildung 7.20.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und das zugehörige *motional narrowing*.

Die Sprungrate an sich ändert sich nicht stark, d.h. im $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist die Beweglichkeit des Li wieder etwas niedriger als in den Mischsystemen. Dies deutet auf einen Mischkationeneffekt hin, der zumindest auf atomarer Skala sichtbar wird, da es ein optimales Kationenverhältnis für eine höhere Beweglichkeit zu geben scheint. Schaut man sich aus der Anpassung nach Hendrickson und Bray [123] die Aktivierungsenergie an, liegt diese ebenfalls mit 0,9(2) eV wieder etwas höher. Allerdings wird schon durch den Fehler der Anpassung klar, dass die Aktivierungsenergien vom $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ als auch von den Mischsystemen nahezu gleich sind (siehe auch Tab. 7.6).

7.2.3.2. ^7Li NMR Spin-Gitter-Relaxation

Abb. 7.21 zeigt die ^7Li -NMR-SGR-Sprungraten von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Diese wurden bei einer Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 38,8$ MHz mittels eines selbstgebauten Hochtemperatur-Probenkopfes [11] gemessen. In einem Temperaturbereich von 290 bis 870 K wurde gemessen. Die Messdaten (graue Quadrate) zeigen zunächst bis etwa 400 K einen stark temperaturabhängigen nicht-diffusiven Untergrund, welcher sich mit einer Funktion $\propto T^{-4,2(5)}$ beschreiben lässt. Dieser nicht-diffusive Untergrund ist deutlich temperaturabhängiger als zuvor bei den Mischkationensystemen und bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung können stärkere Wechselwirkungen mit Leitungsbandelektronen oder paramagnetischen Zentren sein. Weiter fallen Unstetigkeiten in den SGR-Raten auf. Einerseits kann dies auf Kontaktierungsprobleme hin zu hohen Temperaturen hindeuten oder auf Verformungen der Spulengeometrie, weshalb kein homogenes RF-Feld innerhalb der Spule generiert werden konnte. Dies kann zu Abweichungen in den Absolutraten führen. Auf der anderen Seite haben Messungen mit dem laserbeheizten Probenkopf am Avance III NMR-Spektrometer ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse in den SGR-Raten gezeigt. In beiden Fällen

Abbildung 7.21.: ^7Li -NMR-SGR-Sprungraten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 38,8$ MHz). Der nicht-diffusive Untergrund ist mit einer Funktion $\propto T^{-4,2(5)}$ angepasst worden und die Messdaten entsprechend korrigiert. Die korrigierten Daten sind gemäß des BPP-Modells [82] angepasst worden. Die Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 0,65(3)$ eV. Die Daten sind nur bis 730 K angepasst worden, da dort ein Sprung der Raten zu beobachten ist.



7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

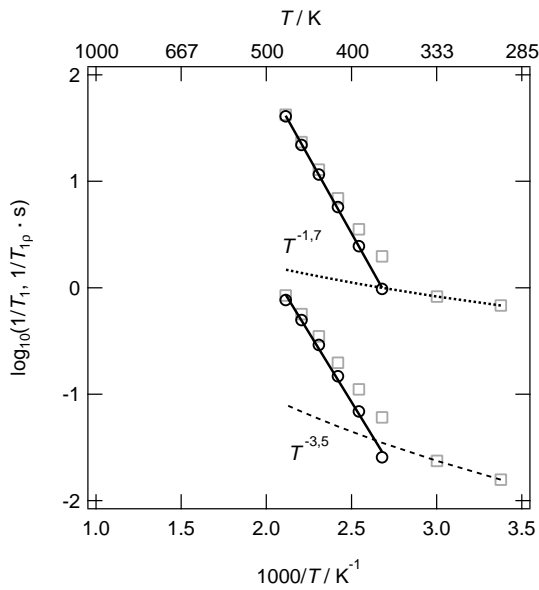


Abbildung 7.22.: ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR- ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz) und SGR ρ - ($\omega_1/2\pi = 15$ kHz) Sprungraten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Der nicht-diffusive Untergrund ist mit einer Funktion $\propto T^{-\beta}$ angepasst worden und die Messdaten entsprechend korrigiert. Bei den korrigierten Daten sind die Steigungen der Tieftemperaturflanken angepasst worden. Die Aktivierungsenergien liegen bei $E_A = 0,52(2)$ eV (SGR) bzw. $E_A = 0,57(1)$ eV (SGR ρ).

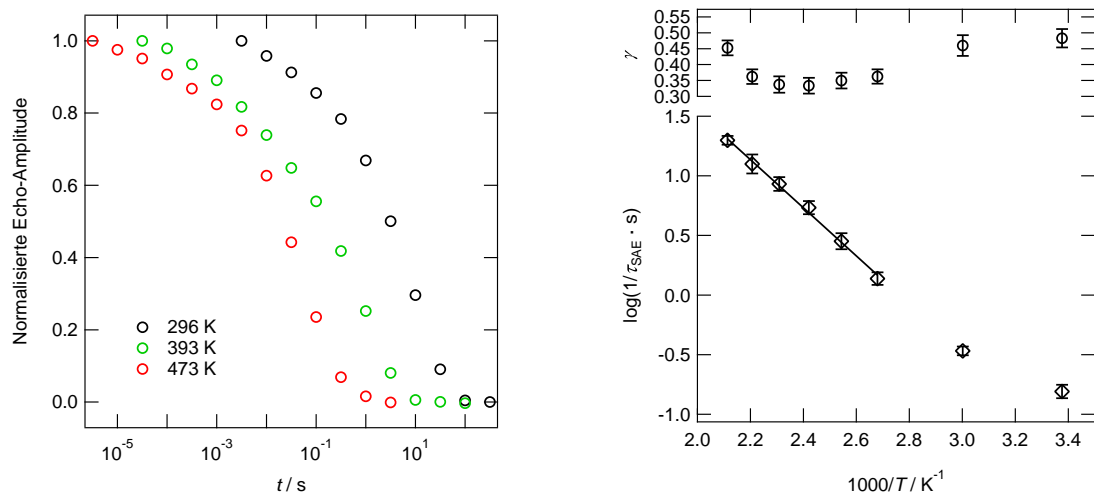
sind die Messungen bei Abkühlung nicht konsistent mit den Messungen beim Aufheizen. Trotz der höheren Temperatur $T \approx 873$ K für eine Phasenumwandlung in Rutil und den Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [210] könnte hier vermutet werden, dass es bei etwa $T \approx 730$ K eine irreversible Änderung geben könnte. Aufgrund dieser beiden Möglichkeiten wurde zunächst das gesamte Ratenmaximum der korrigierten SGR-Raten mit Hilfe des BPP-Modells [82] angepasst. Hierbei lässt sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,61(3)$ eV ermitteln. Im Vergleich zu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist diese Aktivierungsenergie zu erwarten, denn beim kleineren Kation ist dessen Bewegung niedriger aktiviert als beim größeren. Auch kann aus dem Ratenmaximum gemäß $\omega_0\tau \approx 1$ eine Sprungrate zu $\tau^{-1} = 2,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 674$ K bestimmt werden. Schaut man sich die Hochtemperaturflanke an, so sieht man, dass die Anpassung mittels BPP dort eine Abweichung zu den Messdaten zeigt. Ein asymmetrisches Maximum ist ein erster Hinweis auf eine niederdimensionale Bewegung.

Abb. 7.22 zeigt ergänzende SGR-Messungen im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem. Hierbei ist der Temperaturbereich beschränkt auf eine maximale Temperatur $T = 473$ K. Daher konnte nur die Tieftemperaturflanke sowohl in SGR als auch in SGR ρ gemessen werden. Es fällt bei der Korrektur des Untergrundes auf, dass der Exponent in $T^{-\beta}$ bei den SGR-Raten doppelt so hoch ausfällt wie bei den SGR ρ -Raten. Die Temperaturabhängigkeit der nicht-diffusionsinduzierten Relaxationsraten nimmt mit steigendem Li-Gehalt bis hin zu einem Wert β von etwa 3–4 zu. Bezieht man sich auf die SGR, so kann man es derart interpretieren, dass die Wechselwirkung der Li-Ionen mit Phononen und paramagnetischen Zentren umso stärker ist desto weniger Natrium in der Umgebung existiert. Das größere Kation hat also nicht nur einen positiven Einfluss auf die Gitterstabilität, sondern in gewisser Weise auch auf die Lithiumdynamik, da der nicht-diffusive Untergrund in Anwesenheit des Na reduziert ist. Einfluss auf die lokale, kurzreichweitige Dynamik der Li-Ionen ist

dabei jedoch nicht zu erkennen, wenn man alle bisherigen Ergebnisse aus den SGR-Messungen miteinander vergleicht (siehe Tab.7.6). Der reine Vergleich der Steigungen der TT-Flanken zeigt, dass zunächst bei allen Systemen die Li-Bewegung etwa mit 0,5 eV aktiviert ist. Die Auswertung des SGR-Ratenmaximums bei $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zeigt auch, dass eine vollständige Auswertung eine ähnliche Aktivierungsenergie zu 0,6 eV ergibt. Interessant ist an dieser Stelle der Vergleich der Aktivierungsenergien aus den TT-Flanken der SGR- ρ -Raten. Diese liegen etwa auch bei 0,6 eV. Im $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ liegt E_A bei 0,57(1) eV. SGR- ρ scheint also trotz des anderen Zeitfensters Bewegungen zu erfassen, die die gleiche Aktivierungsenergie aufweisen wie sie schon mit SGR-Messungen beobachtet wurde. SGR- und SGR- ρ -Messungen zeigen also ein ähnliches Bild.

7.2.3.3. ^7Li -NMR-SAE

Abbildung 7.23 zeigt die Ergebnisse der ^7Li -NMR-SAE-Messungen. Die Untersuchungen hier sind bei einer Präparationszeit $t_p = 50 \mu\text{s}$ für Temperaturen von 296 K bis 473 K durchgeführt worden. Normierte Transienten für ausgewählte Temperaturen sind in Abb. 7.23(a) gezeigt. Die Transienten zeigen bei allen Temperaturen einen einstufigen SAE-Zerfall. Optimiert werden könnten die Messungen bei niedrigen Temperaturen, wo der Messbereich hin zu kurzen Mischzeiten t_m erweitert werden könnte. Die Transienten sind mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst worden. Die Streckfaktoren γ sind in Abb. 7.23(b) gezeigt. Im Mittel wird ein Wert $\gamma = 0,35$ angenommen. Ausnahmen sind nur bei dem letzten Punkt bei 473 K



(a) ^7Li -NMR-SAE Transienten bei unterschiedlichen Temperaturen ($\omega_0/2\pi = 233,3 \text{ MHz}$; $t_p = 50 \mu\text{s}$)

(b) Sprungraten aus ^7Li -NMR-SAE

Abbildung 7.23.: ^7Li -NMR-SAE an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

und bei niedrigen Temperaturen zu sehen. Bei niedrigen Temperaturen könnte dies durch die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten begründet sein. Eine Untergrundkorrektur ist aber nicht möglich. Wertet man die Steigung der Arrhenius-Gerade ab 373 K aus, so erhält man eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,40(1)$ eV. Ferner erhält man für die Versuchsfrequenz $\tau_0^{-1} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie liegt unterhalb der durch SGR- und SGR ρ -Messungen ermittelten Werte. Zumindest sollten mit den Methoden SGR ρ und SAE ähnliche Werte zu ermitteln sein. Auch die Versuchsfrequenz τ_0^{-1} ist sehr niedrig, da häufig eine Frequenz im Bereich 10^{14} s^{-1} beobachtet wird. Eine klar sichtbare Temperaturabhängigkeit in Abb. 7.23(a), sowie das niedrige Quadrupolmoment von ${}^7\text{Li}$ können einen gravierenden Einfluss durch andere Effekte wie T_{1Q} oder Spin-Spin-Relaxation ausschließen. Welcher Bewegungsprozess den Daten zugrunde liegt, muss durch weitere Messungen geklärt werden. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass auch ${}^7\text{Li}$ -NMR-SAE keinen langreichweitigen Transport in $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ beobachtet. Zur Verifikation der Messungen sollten diese mit kürzeren Zeiten $t_p < 50 \mu\text{s}$ und größeren Wertebereichen für die Mischzeit t_m wiederholt werden.

7.2.4. Zusammenfassung

Neben der hochaufgelösten NMR-Spektroskopie im vorangegangenen Kapitel 7.1.3 liefert die ${}^7\text{Li}$ - und ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektroskopie auch wertvolle Informationen zur Kationendynamik. Dies sowohl in den reinen Systemen als auch in den Mischkationensystemen.

Die Betrachtung der Kationendynamik kann bei den ${}^7\text{Li}$ - und ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren beginnen, da aus temperaturabhängig aufgezeichneten Spektren Aktivierungsenergien und Sprungraten ermittelt werden können. Allein aus den ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren ist dies nicht möglich, da aufgrund der Art der Messung die Spektren durch die Quadrupolwechselwirkung dominiert sind. Dennoch konnte durch die Auswertung von C_Q und η etwas über das Temperaturverhalten der Struktur auf atomarer Ebene gelernt werden. Die Gitterstruktur als solche bleibt bis hin zu 900 K stabil. Allerdings wurde eine stufenartige Abnahme der Stärke der Kopplung zum elektrischen Feldgradienten beobachtet. Ob dies ein Artefakt aus der Spektren-Anpassung ist oder metastabile, leicht veränderte Na-Positionen im Gitter sind, bleibt Gegenstand weiterer Diskussion und Rechnungen aus der Theorie. Daneben gibt es weitere Daten aus ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren und dem *motional narrowing*. Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren zeigen nur den Zentralübergang, weshalb über den EFG keine Aussagen getroffen werden können. Hier sollten ergänzende Messungen mit einer nicht-selektiven Anregung erfolgen. Ebenfalls sollte mit ${}^6\text{Li}$ -MAS-NMR-Spektren untersucht werden, ob bei einem partiellen Austausch unterschiedliche Positionen besetzt werden. Es konnten neben Aktivierungsenergien und Sprungraten auch Erkenntnisse wie etwa die heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung und deren Einfluss auf die Halbwertsbreite im *extreme narrowing* gewonnen werden. Auch konnte man etwas über die Besetzung des Gitters durch Lithium im Mischsystem lernen. Diese scheint für

Tabelle 7.6.: Aktivierungsenergien und Sprungraten ermittelt aus den unterschiedlichen NMR-Methoden. ^a E_A aus TT-Flanke, $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz. ^b E_A aus TT-Flanke, $\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz. ^c E_A aus TT-Flanke, $\omega_1/2\pi = 15$ kHz.

²³ Na-NMR-SGR				
	E_A (eV)	τ (s ⁻¹)		
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,82(4)	9,98 · 10 ⁸ 692 K		
⁷ Li-NMR-MN		⁷ Li-NMR-SGR		
	$E_{A,MN}$ (eV)	τ_{MN} (s ⁻¹)	E_A (eV)	τ (s ⁻¹)
Li _{0,33} Na _{1,67} Ti ₆ O ₁₃	0,8(1)	1,1 · 10 ⁴ @ 380 K	0,66(1) ^a 0,53(2) ^b	– –
Li ₁ Na ₁ Ti ₆ O ₁₃	0,7(1)	1,1 · 10 ⁴ @ 365 K	0,51(2) ^b	–
Li ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,9(2)	1,3 · 10 ⁴ @ 406 K	0,61(3) 0,52(2) ^b	2,4 · 10 ⁸ @ 643 K –
⁷ Li-NMR-SGR ρ		⁷ Li-NMR-SAE		
	E_A (eV)	τ (s ⁻¹)	E_A (eV)	τ_0 (s ⁻¹)
Li _{0,33} Na _{1,67} Ti ₆ O ₁₃	0,45(9) ^c	–	–	–
Li ₁ Na ₁ Ti ₆ O ₁₃	0,61(1) ^c	–	0,49(5)	1,3 · 10 ⁷
Li ₂ Ti ₆ O ₁₃	0,57(1) ^c	–	0,40(1)	3,7 · 10 ⁵

Li_{0,33}Na_{1,67}Ti₆O₁₃ und Li₁Na₁Ti₆O₁₃ sehr ähnlich zu sein. Eine große Änderung ist erst mit voller Besetzung des Gitters durch Li bei Li₂Ti₆O₁₃ zu beobachten. Schon aus den Daten der NMR-Spektren ließen sich eine große Vielfalt an Beobachtungen zur Kationendynamik in Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ finden.

Die Na-Ionen-Dynamik in Na₂Ti₆O₁₃ ist mittels ²³Na-NMR-SGR untersucht worden. Mit dem laserbeheizten Probenkopf ist es möglich gewesen, das T_1 -Ratenmaximum bei ≈ 700 K zu vermessen. Damit konnte die Na-Ionen-Dynamik charakterisiert werden. Weitere SGR-Messungen bei unterschiedlichen Feldern B_0 können diese Messungen erweitern. Weitere Untersuchungen der Na-Dynamik erfolgen nicht mit SGR im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$) oder mittels stimuliertem Echo (SAE), da das hohe Quadrupolmoment des ²³Na-Kerns und die Größe der Kopplungskonstante C_Q das nicht zulassen. Daher kann begrenzt versucht werden, die Ergebnisse aus der SGR-Messung mit den Ergebnissen aus der Impedanzspektroskopie zu vergleichen.

In den Mischsystemen Li_{0,33}Na_{1,67}Ti₆O₁₃ und Li₁Na₁Ti₆O₁₃ ist die Li-Dynamik

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

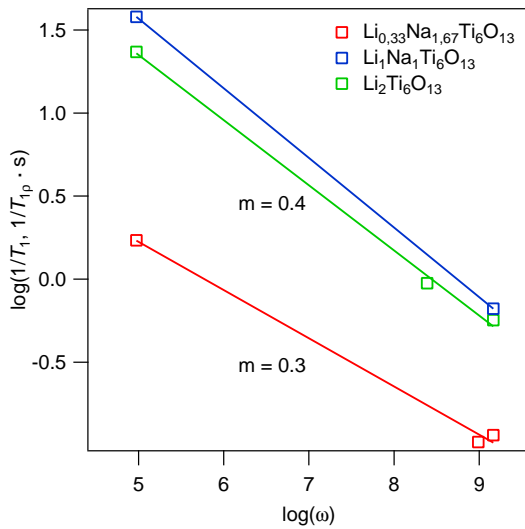


Abbildung 7.24.: ^7Li -NMR-SGR- und $\text{SGR}\rho$ -Sprungraten der Tieftemperaturflanke bei $T = 453 \text{ K}$ und unterschiedlichen Frequenzen ω . Die Tieftemperaturflanke gibt Hinweise auf Korrelationsphänomene. Im Falle der Mischsysteme und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist keine quadratische Abhängigkeit von ω zu beobachten. Stattdessen sind Geraden mit einer Steigung m eingezeichnet.

mittels ^7Li -NMR-SGR und mit ^7Li -NMR-SAE untersucht worden. In beiden Systemen reichte der Temperaturbereich nicht aus, um ein SGR-Ratenmaximum zu beobachten. Somit sind die Erkenntnisse zunächst auf die lokale Li-Bewegung beschränkt. Auch die Methoden $\text{SGR}\rho$ und SAE, welche für langsamen bzw. langreichweitigen Ionentransport prädestiniert sind, zeigen entweder auch nur eine Tieftemperaturflanke bzw. Aktivierungsenergien, welche ähnliche Werte aufweisen, wie schon bei der Spin-Gitter-Relaxation gemessen. Aussagen zur Dimensionalität können nur mit Hilfe von SGR und $\text{SGR}\rho$ -Messungen bei unterschiedlichen Feldern B_0 und Spin-Lock-Frequenzen ω_1 , welche die Hochtemperaturflanke einschließen, gemacht werden. Allerdings wurde das Frequenzverhalten der Tieftemperaturflanke bereits untersucht und ist in Abbildung 7.24 zu sehen. Sofort ist deutlich eine Abweichung vom ω^{-2} -Verhalten zu erkennen. Für einen 1D-Transportmechanismus müsste ein ω^{-1} -Verhalten zu beobachten sein [72]. Korrelationsphänomene, welche dem Wertebereich $0 < \beta < 1$ für den Exponenten β in $\omega^{-\beta}$ zugeschrieben werden, können eine mögliche Erklärung sein. Allerdings lässt sich dies ebenfalls nicht durch eine lineare Anpassung zeigen. Vielmehr scheint hier die Frage nach der korrekten Spektraldichtefunktion aufgeworfen zu werden. Daher sollten mehr frequenzabhängige SGR-Messungen durchgeführt werden. Eine Möglichkeit, welche auch die technische Beschränkung des Temperaturbereichs umgeht, ist die Field-Cycling-NMR wie sie anhand der Messungen an Li-Metall vorgestellt wurden. Daneben sollten auch die ^7Li -NMR-SAE wiederholt werden unter Beachtung kürzerer Zeiten t_p . Die Ergebnisse am $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind ähnlich zu den Ergebnissen aus der SGR. Ob die SAE-Methode in diesem Fall dieselbe Li-Bewegung wie die Spin-Gitter-Relaxation beobachtet, sollte ebenfalls durch weitere Messungen geklärt werden.

^7Li -NMR-SAE konnte für die Systeme $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ gemessen werden. Es fällt auf, dass die gemessenen SAE-Raten sehr ähnlich zu den $\text{SGR}\rho$ -Raten sind. Auch sind die Versuchsfrequenzen τ_0^{-1} Größenordnungen unterhalb typischer Phononenfrequenzen. Dadurch liegt die Vermutung nahe, dass mittels dieser beiden

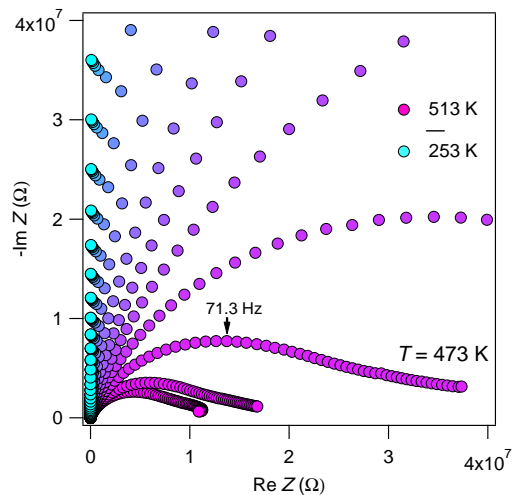
NMR-Methoden nicht zwangsläufig eine langreichweitige Li-Ionenbewegung erfasst wird. Aufgrund der Kanalstruktur und einer Partikelgröße im niedrigen μm -Bereich könnte es sein, dass ^7Li -NMR-SGR ρ und SAE Li-Bewegungen auf räumlich sehr begrenzter Skala erfassen. Dies kann sich z. B. auch auf die Oberfläche des jeweiligen Partikels beziehen. Möglich ist weiter, dass die Kanalstruktur durch Gitterfehler im Kristallit selbst unterbrochen wird und dadurch nur noch kürzere mittlere freie Weglängen für die Li-Ionen zur Verfügung stehen. Die ermittelten Aktivierungsenergien aus den SAE-Sprungraten sind kleiner oder gleich den Energien ermittelt aus den TT-Flanken der beiden SGR-Messungen. Das ist ebenfalls ein Hinweis auf eines der beiden Erklärungsansätze. Weitere Messreihen mit kürzeren Präparationszeiten t_p sollen durchgeführt werden. Dies soll der Verifikation der bisherigen Daten dienen. Aber es soll auch nochmals am System $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ versucht werden, um auch hier Ergebnisse zur Li-Bewegung in einer Na-reichen Umgebung zu erhalten.

7.3. Impedanzspektroskopie

Umfangreiche NMR-Messungen an dem System $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sollen zusätzlich durch Impedanzspektroskopie ergänzt werden. Als Besonderheiten sind die Hochtemperaturmessungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Hannover), sowie die Hochfrequenzmessungen an denselben Systemen zu nennen (Graz). Ziel ist es, Informationen über die langreichweitige Kationenbewegung in $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Dabei kann bei den Mischsystemen nicht zwischen den beteiligten Kationen unterschieden werden. Jedoch kann ein elektronischer Beitrag als gering angesehen werden, da es sich um einen Isolator mit einer Bandlücke von $\approx 3,4$ eV handelt [276, 277]. Diese Bandlücke ist nicht viel größer als bei TiO_2 , welches für seine photokatalytischen Eigenschaften bekannt ist. Allerdings ist die photokatalytische Aktivität nur für Wellenlängen $\lambda < 400$ nm ausgeprägt, weshalb eine Generierung von Elektronen durch einen solchen Prozess für die normale Versuchsanordnung ausgeschlossen und von einem Isolator für alle betrachteten System ausgegangen werden kann.

Für Messungen mittels Impedanzspektroskopie wurden alle Proben des Systems $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zu Tabletten gepresst. Der Durchmesser betrug 8 mm und die Dicke ≈ 1 mm. Die verwendete Kraft betrug 50 kN und wurde ca. für 30 s auf das Presswerkzeug und Material ausgeübt. Die so erhaltenen Tabletten wurden mittels einer Graphit-Dispersion mit einer dünnen Kohlenstoffschicht oder eines Sputter Coating-Verfahrens mit einer 50 nm Pt-Schicht versehen, um eine Kontaktierung des Materials mit den Elektroden zu gewährleisten. Entweder wurden die Proben in die aktive ZGS-Zelle des Novocontrol Concept 41-Systems oder in die Zelle des HP 4192A eingebaut, je nach Temperaturbereich. Die Kontaktierung wurde durch eine Testmessung vorher geprüft. Vor Beginn der eigentlichen Messreihe wurde die eingebaute Probe für 30 min bei einer Temperatur von 373 K in einem N_2 -Gasstrom getrocknet. Zuerst erfolgten Messungen während der Aufheizphase ab 373 K und anschließend während der Abkühlphase. Die Messungen der Aufheizphase werden nicht

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(a) $-\text{Im } Z$ gegen $\text{Re } Z$ aufgetragen (Nyquist-Darstellung)

Abbildung 7.25.: Nyquist-Darstellung und Realteil der Leitfähigkeit, gemessen am Novocontrol Concept 41 im Temperaturbereich 253 bis 513 K. Die Probe wurde mittels einer Graphitschicht kontaktiert.

vorgestellt, stimmen jedoch bis auf die ersten Temperaturen mit den Messungen aus der Abkühlphase überein.

7.3.1. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Abbildung 7.25(a) zeigt den Nyquist-Graph der Impedanzspektroskopie-Messungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Im Nyquist-Plot sind die Daten für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen, wobei die Skalierung passend für die Temperatur $T = 473$ K gewählt wurde. Zu erkennen ist ein gestauchter Halbkreis, welcher zu niedrigen Frequenzen hin in einem Elektrodenanteil endet. Diese beiden Anteile lassen sich in diese Darstellung gut erkennen, allerdings sind wenig weitere Aussagen möglich. Der Elektrodenanteil ist gering, d.h. die Schichtdicke der Graphitschicht ist nicht zu dick gewählt. Eine Einlagerung von Natrium in diese Schicht ist aufgrund der angelegten Anregungsspannung $V_{\text{rms}} = 100$ mV nicht möglich. Weitere Informationen sollte man durch eine Anpassung der Daten mit der Software *ZVIEW 2* erhalten.

Der Bode-Plot mit dem Realteil der Leitfähigkeit ist in Abb. 7.26(a) zu sehen. Hin zu höheren Temperaturen beobachtet man einen Bereich konstanter Leitfähigkeit bei tiefen Frequenzen. Dies wird auch als Plateau in der Gleichstrom-Leitfähigkeit bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen ist fast ausschließlich ein dispersives Verhalten der Leitfähigkeit zu erkennen. Zum Vergleich ist eine gestrichelte Linie mit der Steigung $m = 1$ eingezeichnet, welche das *nearly constant loss*-Verhalten darstellen soll. Für tiefe Temperaturen gibt es eine Annäherung an das NCL-Verhalten. Insgesamt ist zunächst ein sublineares und anschließendes superlineares dispersives Verhalten für

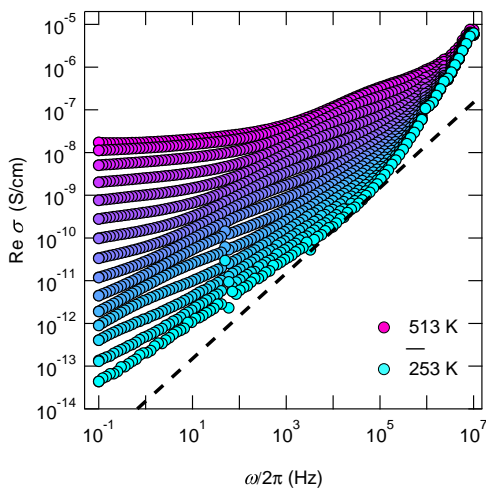
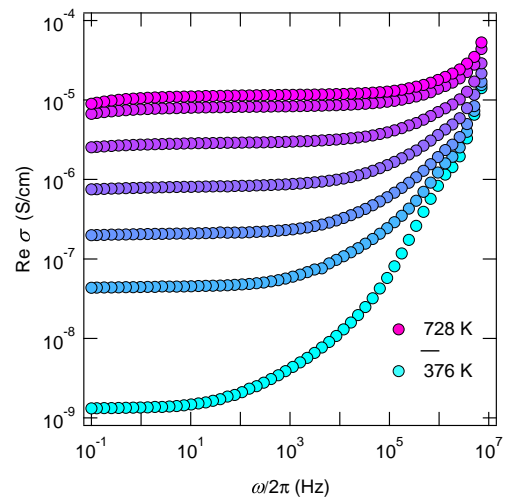
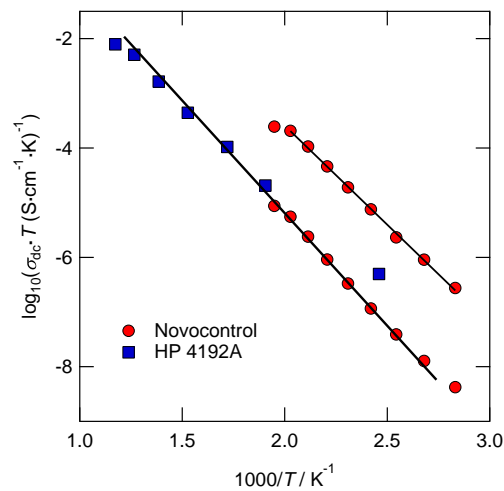
(a) Realteil der Leitfähigkeit σ (b) Realteil der Leitfähigkeit σ (c) $\sigma \cdot T$ gegen $1/T$ aufgetragen

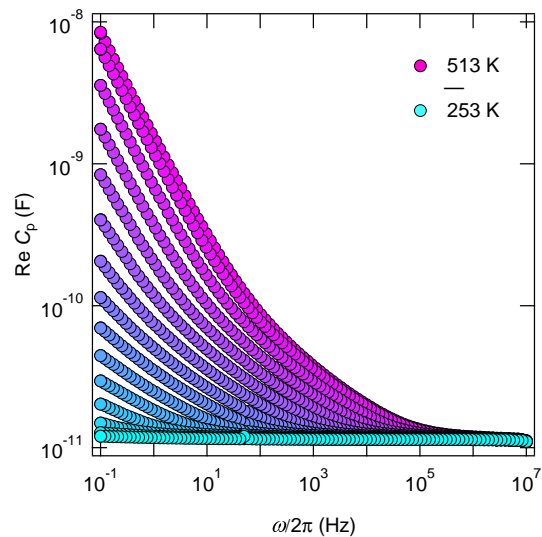
Abbildung 7.26.: Messungen des Realteils der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ mit dem Novocontrol Impedanzspektrometer bis $T = 500$ K (Graphit-Kontaktierung) und bei höheren Temperaturen mit dem HP 4192A Impedanzspektrometer (Pt-Kontaktierung). Die Messungen des HP 4192A weisen einen Temperatur-Offset von 12 K gegenüber der Novocontrol ZGS-Zelle auf, welcher in der σT -Darstellung bezogen auf die Daten vom Novocontrol korrigiert wurde. Die gestrichelte Linie in Abb. 7.26(a) steht für $\text{Re } \sigma(\omega) \propto \omega$, d.h. *nearly constant loss* (NCL)-Verhalten. Das Produkt σT ist logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen und zeigt die Arrhenius-Geraden sowohl des Plateaus der Gleichstromleitfähigkeit als auch der Leitfähigkeit des beobachteten Wendepunkts.

tiefe Temperaturen zu beobachten. Bei höheren Temperaturen ist das Plateau der Gleichstrom-Leitfähigkeit zu beobachten, weshalb das Verhalten der Leitfähigkeit allgemein als „Jonscher-Verhalten“ bezeichnet werden kann [71, 157]. Allerdings ist bei höheren Frequenzen bis $\omega/2\pi = 10^5$ Hz ein Wendepunkt in der Leitfähigkeit zu beobachten. Dies kann ebenfalls wie das Plateau der Gleichstrom-Leitfähigkeit ausgewertet werden. Durch die Lage dieser Wendepunkte kann von einer Ionenbewegung ausgegangen werden, welche auf einer Zeitskala beobachtet wird, die ähnlich zu beispielsweise $T_{1\rho}$ ist. Messungen im Frequenzbereich von 10^6 bis 10^9 Hz zeigen keinen weiteren Anteil in der Leitfähigkeit im Gegensatz zu $\text{LiTi}_6\text{O}_{13}$ (siehe Anhang A.3). Somit lässt sich die Bewegung der Na-Ionen nicht auf einer Skala ähnlich den Larmorfrequenzen in typischen Magnetfeldern B_0 vergleichen. Weiter ist der Abbildung auch eine Gerade eingezeichnet, welche konträr zum empirisch gefundenen, universellen Jonscher-Verhalten das *nearly constant loss*-Verhalten (NCL) beschreibt. Dieses Phänomen wurde zunächst in Gläsern bei tiefen Temperaturen bzw. hohen Frequenzen beobachtet [47, 161]. Bei tiefen Temperaturen beschreibt dieses Phänomen die Vernachlässigbarkeit eines thermisch aktivierten Bewegungsprozesses. Dies kann der Fall für in Strukturen eingesperrte Teilchen sein. Im Fall hoher Frequenzen gibt das NCL-Verhalten an, dass Sprungprozesse über den gesamten Frequenzbereich dominieren [147, 162, 163]. Die Beobachtung für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zeigt, dass bei einer Temperaturerniedrigung das Frequenzverhalten von $\text{Re } \sigma(\omega)$ sich immer mehr einem NCL-Verhalten angleicht. Das würde bedeuten, dass eine Bewegung der Na-Ionen innerhalb der Kanalstruktur bzw. entlang der Korngrenzen bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar ist.

Zu höheren Temperaturen bis 728 K ist ein weiterer Graph für die Leitfähigkeiten in Abb. 7.26(b) zu sehen. Diese Messungen sind mit dem HP 4192A Impedanzspektrometer aufgenommen worden. Dort ist hauptsächlich das Plateau der Gleichstrom-Leitfähigkeit zu erkennen. Nur bei niedrigen Temperaturen wie z.B. $T = 376$ K ist der Wendepunkt wie in Abb. 7.26(a) zu beobachten. Das bedeutet bei höheren Temperaturen $T > 500$ K, dass ein anderer Bewegungsprozess dominiert. Fast man die Messungen zur Leitfähigkeit in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in einem Arrhenius-Plot σT gegen $1000/T$ zusammen, so sieht man zwei Bewegungsprozesse, welche man bei Temperaturen $T < 500$ K unterscheiden kann. Der Bewegungsprozess, welcher über das Plateau der konstanten Gleichstromleitfähigkeit beobachtet werden kann, ist mit einer Energie $E_A = 0,78(1)$ eV aktiviert. Dabei bezieht sich diese Aktivierungsenergie zunächst auf die Anpassung der Daten bis $T = 500$ K. Durch die gesamten Daten ist eine Gerade gelegt, welche einer Aktivierungsenergie von 0,8 eV entspricht. Dies passt gut zu den Messdaten über den gesamten Temperaturbereich. Die Daten für den Wendepunkt zeigen ebenfalls ein Arrhenius-Verhalten. Aus der Anpassung lässt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0,69(1)$ eV ermitteln. Diese Na-Bewegung ist also über einen Temperaturbereich bis 500 K niedriger aktiviert und existiert parallel zu dem anderen Bewegungsprozess.

Die Einordnung der Art der beobachteten Prozesse in den Bode-Plots der Leitfähigkeit kann über die zugeordneten Kapazitäten gehen [148]. Der Realteil der paral-

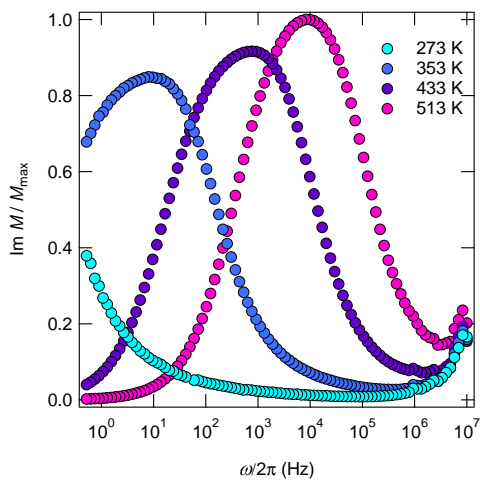
Abbildung 7.27.: Darstellung der parallelen Kapazität $\text{Re } C_p$. Aus diesem Bode-Plot können für die jeweiligen Frequenzbereiche Werte für die gemessene Kapazität angegeben und nach [148] empirisch einem Bewegungsprozess innerhalb eines Korns, einer Korngrenze oder der Elektrodengrenzflächen zugeordnet werden.



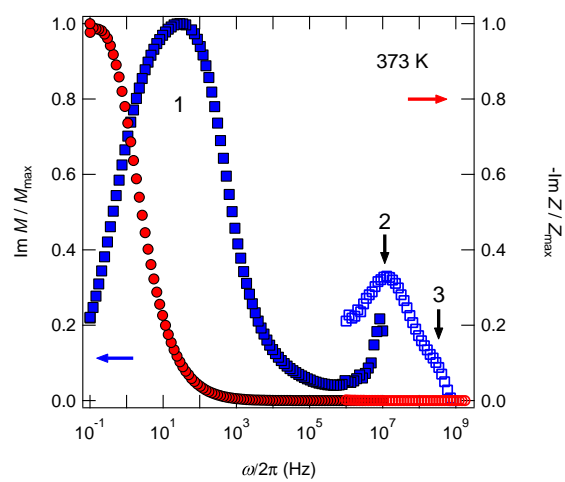
Die parallele Kapazität $\text{Re } C_p$ ist in Abbildung 7.27 dargestellt. Dabei ist in der Darstellung der Daten zu beobachten, dass es bei einer Kapazität von etwa 10^{-10} F eine Änderung des Kurvenverlaufs in Form einer abschnittsweisen Änderung der Steigung gibt. Dies korrespondiert zu der bereits diskutierten Beobachtung bei der Leitfähigkeit. Die beobachtete Gleichstromleitfähigkeit ist also einer Ionen-Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen zuzuordnen. Die Zuordnung des weiteren Anteils bei höheren Frequenzen ist dagegen nicht so einfach. In [148] wird bereits angesprochen, dass die Grenzen der Kapazität C für die unterschiedlichen Leitungsmechanismen von der Partikelgröße abhängen. Daher ist die Grenze zwischen Korn- und Korngrenzenleitfähigkeit verschwommen. Je feiner die Korngrenzen sind, z. B. bei gesinterten Materialien, desto höher die Kapazität. Je gröber und lockerer die Struktur, desto niedriger die Kapazität. In diesem Fall ist die Probe nicht gesintert und zum Teil sind die Partikel in ihrer Nadelform erhalten, sodass dadurch nur kleine Kontaktflächen entstehen. Das bedeutet, dass in $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zwei Arten von Korn- oder Korngrenzenleitfähigkeit primär beobachtet werden könnten und die Grenze zur Kornleitfähigkeit herab gesetzt ist.

Um dies weiter aufzuklären, kann man zwei weitere Darstellungen der Daten aus der Impedanzspektroskopie heranziehen. Es gibt die Darstellungen der Imaginärteile der Impedanz $-\text{Im } Z(\omega)$ einerseits und des Modulus $\text{Im } M(\omega)$ andererseits. Beide Darstellungen sind in Abb. 7.28 als Vergleich für unterschiedliche Temperaturen zu sehen. Weiter ist in den Vergleichen auch der Frequenzbereich größer, da dort ergänzende Messungen an der TU Graz enthalten sind. Dort sind ebenfalls noch zwei weitere Beiträge im Modulus zu erkennen. Abbildung 7.28(a) zeigt den Imaginärteil des Modulus für unterschiedliche Temperaturen gegen die Frequenz (nur bis 10^7 Hz) aufgetragen. Es fällt zunächst die Breite der Maxima $\text{Im } M_1$ und deren Asymmetrie auf. Während die Breite der Maxima mit steigender Temperatur abnimmt, bleibt die Asymmetrie erhalten. Das weist auf zwei kaum trennbare Bewegungsprozesse im Material hin. Die Modulus-Darstellung unterdrückt weitestgehend Anteile mit hö-

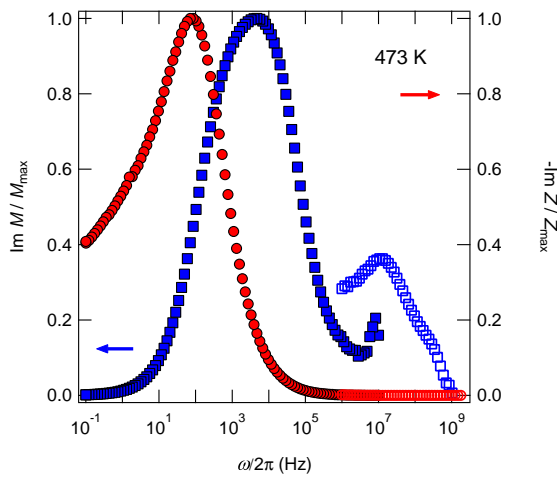
7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



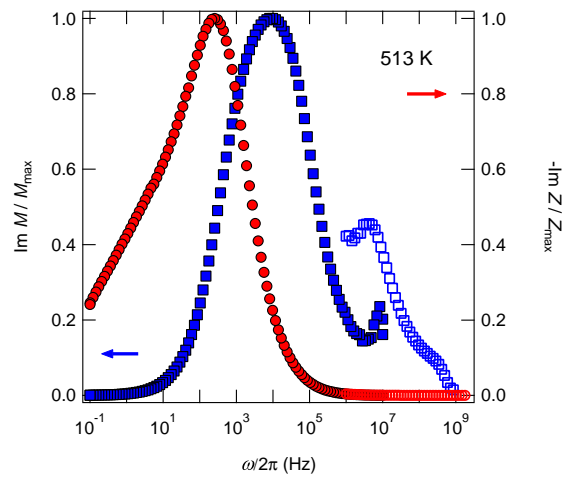
(a) Normierter Imaginärteil des Modulus $\text{Im } M(\omega)$



(b) Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ bei $T = 373 \text{ K}$



(c) Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ bei $T = 473 \text{ K}$



(d) Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ bei $T = 513 \text{ K}$

Abbildung 7.28.: Darstellung der Impedanz und des Modulus.

herer Kapazität, d.h. Prozesse in den Korngrenzen, um die Bewegung innerhalb des Korns hervorzuheben [148]. Die Asymmetrie der $\text{Im } M_1(\omega)$ -Maxima lässt sich durch den Vergleich mit der $\text{Im } Z$ -Darstellung aufklären (Abb. 7.28(b)–7.28(d)). Die Verzerrung der $\text{Im } M_1(\omega)$ -Maxima ist in Richtung niedriger Frequenzen zu beobachten. Dort liegt ebenfalls das $\text{Im } Z$ -Maximum, dessen Beitrag im $\text{Im } M$ -Maximum zur Asymmetrie führt. Schaut man nun die Kapazitäten der zugehörigen Maxima nach, so sind die Kapazitäten bei höheren Temperaturen $T \geq 373 \text{ K}$ sehr ähnlich (siehe Tabelle 7.7). Das heißt, es kann nicht eindeutig zwischen der Bewegung des Lithium im Korn oder in der Korngrenze unterschieden werden. Dies spiegelt sich auch in dem geringen Abstand der Maxima von $\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ wider. Durch die den

Tabelle 7.7.: Kapazitäten C_p zu den zugehörigen Maxima in den $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ -Darstellungen in Abb. 7.28. *KG* steht für Korngrenze.

Temperatur	Darstellung	Frequenz $\omega_{\max}/2\pi$	Kapazität $C_p(\omega_{\max})$	Zuordnung
373 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	0,1 Hz	$1,0 \cdot 10^{-10}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	28,7 Hz	$2,0 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	$1,3 \cdot 10^7$ Hz	$8,5 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$7,6 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
473 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	85,6 Hz	$6,2 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	4724,9 Hz	$1,9 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	$1,1 \cdot 10^7$ Hz	$8,8 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$7,7 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
513 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	255,6 Hz	$5,9 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	9797,4 Hz	$2,0 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	$4,3 \cdot 10^6$ Hz	$9,0 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$7,5 \cdot 10^{-12}$ F	Korn

Maxima $\text{Im } Z$ und $\text{Im } M_1$ zugeordneten Kapazitäten könnte es sich hier um Korngrenzen handeln. Die Art der Modulus-Darstellung und der beobachtete Wert der Kapazität lassen jedoch keine eindeutige Aussage zu. Je nach Morphologie innerhalb der verpressten Tabletten kann eine Kationenleitung über Korngrenzen sehr viel effektiver sein, als durch die nadelförmig gewachsenen Körner. Daher könnte eine Leitung entlang der Korngrenzen eine doppeldeutige Beobachtung in der dielektrischen Antwort hervorrufen. Die weiteren Anteile bei höheren Frequenzen sind skaliert worden, passen aber aufgrund der höheren Messgenauigkeit zum Ende des Messbereichs beim Novocontrol Concept 41 in Hannover nicht exakt zu den Messdaten am Novocontrol Concept 80 in Graz. Für beide Signale $\text{Im } M_2$ und $\text{Im } M_3$ gilt generell, dass sich weder die Kapazitäten über die betrachteten Temperaturen ändern noch die Frequenz der Maxima. Das spricht dafür, dass sich der zugrunde liegende Bewegungsprozess nicht ändert. Der Bereich der Kapazitäten (10^{-12} F) weist auf eine Bewegung innerhalb des Korns hin. Der Frequenzbereich ist interessant, da die Maxima in einem der Festkörper-NMR zugänglichen Bereich beobachtet werden. Ein möglicher Grund für die Beobachtung zweier Bewegungsprozesse innerhalb von Körnern kann eine Größen- oder Richtungsabhängigkeit sein. Der Methodenvergleich wird in der Zusammenfassung weiter diskutiert (siehe Kap. 7.4). Die Auswertung der dielektrischen Größen bringt einen Informationsgewinn, da in der Darstellung der Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ die zusätzlichen Signale nicht beobachtet werden können.

In [71] wird anhand von mehreren Beispielen gezeigt, dass im Falle niederdimensionaler Strukturen eine Ionenleitung über die Korngrenzen bevorzugt werden kann. Weitere Beispiele zu diesem Thema - allerdings nur für zweidimensionale Ionenleiter - finden sich auch in [147]. Im Fall von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist zunächst keine eindeu-

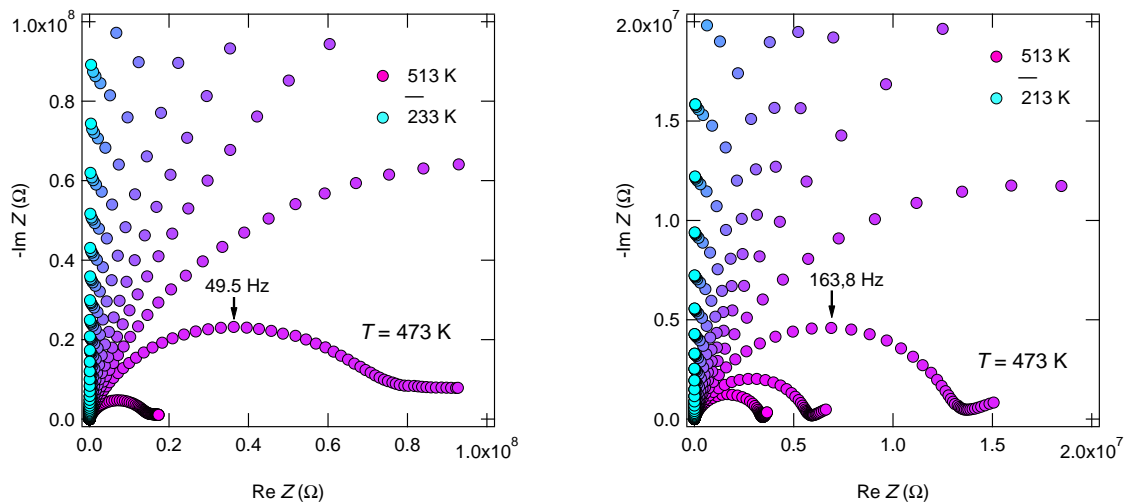
7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

tige Bevorzugung der Korngrenzen zu erkennen. Die Aktivierungsenergien aus der Arrheniusdarstellung 7.26(c) unterscheiden sich nur um 0,1 eV. Erst bei höheren Temperaturen weicht die Datenreihe für die Ionenbewegung im Korn mit der niedrigeren Aktivierungsenergie vom Arrheniusverhalten ab. Das heißt, dass bei höheren Temperaturen $T > 500$ K eine Ionenbewegung entlang der Korngrenzen dominiert. Einerseits können die Anteile mit dem Messaufbau des HP 4192A nicht mehr getrennt werden, andererseits unterscheiden sich die beiden Anteile der Ionenbewegung weniger als eine halbe Größenordnung in ihren Kapazitäten. Einerseits kann die Ionenbewegung innerhalb des Kornes entlang der Kanäle nicht beliebig schnell sein und ist geometrisch limitiert. Deshalb sollte eine Ionenbewegung entlang der Korngrenzen effizienter sein. Andererseits ist der Verlauf der Korngrenzen eben durch die Form der Körner un stetig und endet häufig in Flaschenhälsen. Hierbei gilt die Vorstellung, dass die nadelförmigen Körner in einem verpressten, ungesinterten Pulver nicht alle parallel liegen, sondern ungeordnet.

Es könnte ein *brick layer*-Modell angenommen werden, wobei dies von einer isotropen Ionenbewegung ausgeht [147]. Im Falle gleicher Aktivierungsenergien könnte weiter auch ein *easy path*-Modell angenommen werden, wo von mehreren bevorzugten Pfaden ausgegangen wird. Da aber eine eindeutige Zuordnung von Korngrenzen und Korn nicht möglich ist und im Arrhenius-Graphen die Aktivierungsenergien nicht exakt gleich sind, muss von einem beschriebenen, komplexeren Verhalten ausgegangen werden. In [147] wird zur Anisotropie in der Partikelform eine Warnung von De Jonghe angeführt. Dabei führt dieser an, dass eine stark anisotrope Form zu einer schwierigen bis unmöglichen Interpretation der Daten aus der Impedanzspektroskopie führen kann [185]. Diese Warnung wird von MacDonald teilweise entkräftet, da durch Finite-Elemente-Methoden Impedanzspektren beliebiger Korngrenzenformen und -arten simuliert werden können [147, 182, 183]. Die Warnung von De Jonghe ist dennoch nicht von der Hand zu weisen und lässt sich anhand der Messungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nachvollziehen. Eine Simulation mit Finite-Elemente-Methoden könnte helfen, die Daten besser interpretieren zu können.

7.3.2. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Wie zuvor beim $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind die Mischsysteme zu Tabletten verpresst worden (immer unter einer Kraft von 50 kN auf eine Kreisfläche mit 8 mm Durchmesser) und mit einer Graphitschicht versehen worden. Daher ist das Verhalten des Elektrodenanteils in Nyquist-Darstellung (Abb. 7.29) wie zuvor bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Interessant ist jedoch die Entwicklung des Ohmschen Widerstands, welcher sich aus dem Schnittpunkt des Halbkreises mit der Abszisse ablesen lässt. Bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ liegt der Wert bei $\text{Re } Z \approx 2,5 \cdot 10^7 \Omega$, bei $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Abb. 7.29(a)) ist $\text{Re } Z \approx 7 \cdot 10^7 \Omega$ und bei $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Abb. 7.29(b)) ist $\text{Re } Z \approx 1,3 \cdot 10^7 \Omega$, alle bei derselben Temperatur $T = 473$ K. Das bedeutet, dass bei den Mischsystemen das System $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ schon bei einer ersten qualitativen Begutachtung einen höheren Ohmschen Widerstand aufweist, was sich negativ auf die Ionenbewegung auswirkt.



(a) $-\text{Im } Z(\omega)$ gegen $\text{Re } Z$ aufgetragen (Nyquist-Darstellung) für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

(b) $-\text{Im } Z(\omega)$ gegen $\text{Re } Z$ aufgetragen (Nyquist-Darstellung) für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

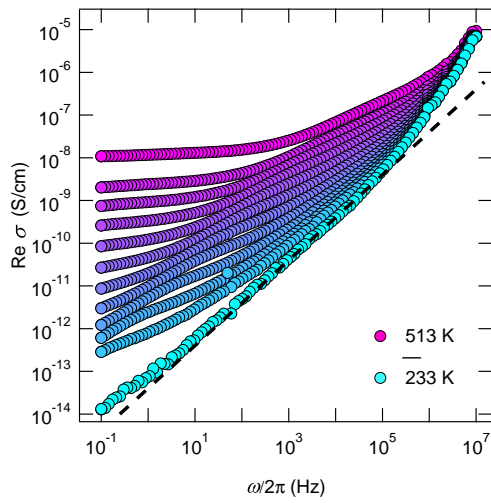
Abbildung 7.29.: Nyquist-Darstellung, gemessen am Novocontrol im Temperaturbereich 233 bis 513 K.

Überraschend daran ist, dass ein Einbau eines geringen Anteils Lithium in das Gitter von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zu einer Verschlechterung der Ionenbeweglichkeit führt. Mit den ersten Ergebnissen aus dem vorherigen Kapitel an der Hand, kann mittels *ZVIEW 2* eine Anpassung der Impedanzdaten und ein Vergleich für die Mischsysteme durchgeführt werden.

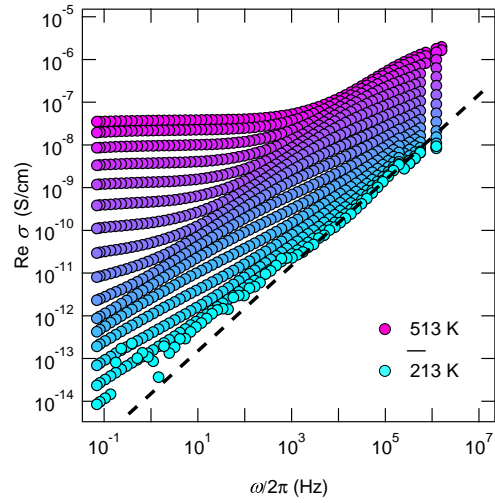
Nach den ersten Hinweisen zur Ionenbeweglichkeit aus den Nyquist-Graphen kann dazu auch die Darstellung des Realteils der Leitfähigkeit hinzu gezogen werden (Abb. 7.30). Im Vergleich der beiden Mischsysteme ist zu erkennen, dass das Plateau der Gleichstromleitfähigkeit für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ etwas mehr als eine halbe Größenordnung höher liegt als für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Im Gesamtverhalten verlaufen die Graphen aller Temperaturen für beide Mischsysteme gleich und analog zu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, d. h. es wird ebenfalls ein Wendepunkt bei höheren Frequenzen beobachtet. Ein weiteres Detail fällt durch den Vergleich mit der eingezeichneten Gerade auf. Diese Gerade soll ein ideales NCL-Verhalten darstellen. Bei beiden Mischsystemen kann bei tiefen Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung der Messdaten mit der Geraden beobachtet werden. Dieses NCL-Verhalten erstreckt sich über etwa 6 Dekaden von 10^{-1} bis 10^5 Hz. Wie schon zuvor bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($T = 253$ K) vermutet, ist es nun deutlich bei den Mischsystemen zu beobachten, dass thermisch aktivierte Sprungprozesse bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar sind. Ein zusätzlicher Grund zu den strukturellen Restriktionen kann die Konkurrenz der Kationen innerhalb der Struktur sein.

Der Vergleich beiden Mischsysteme und deren Daten aus der Leitfähigkeitsdarstellung fällt mittels eines Arrhenius-Plots leichter. In den Abbildungen 7.30(c) und

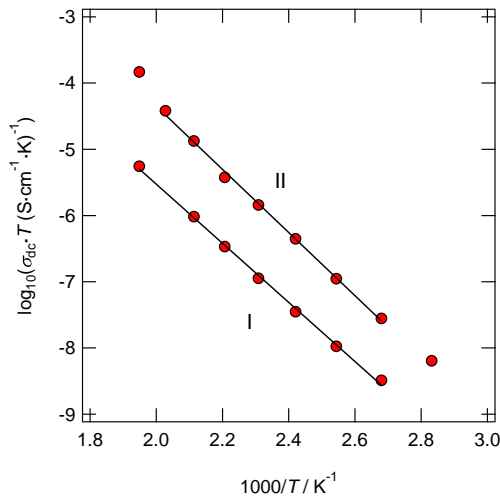
7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



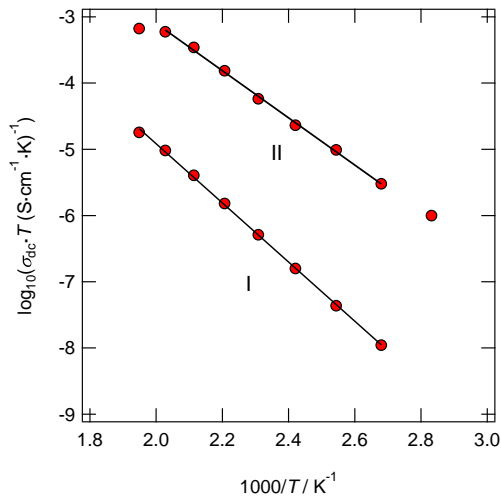
(a) Realteil der Leitfähigkeit σ für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(b) Realteil der Leitfähigkeit σ für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

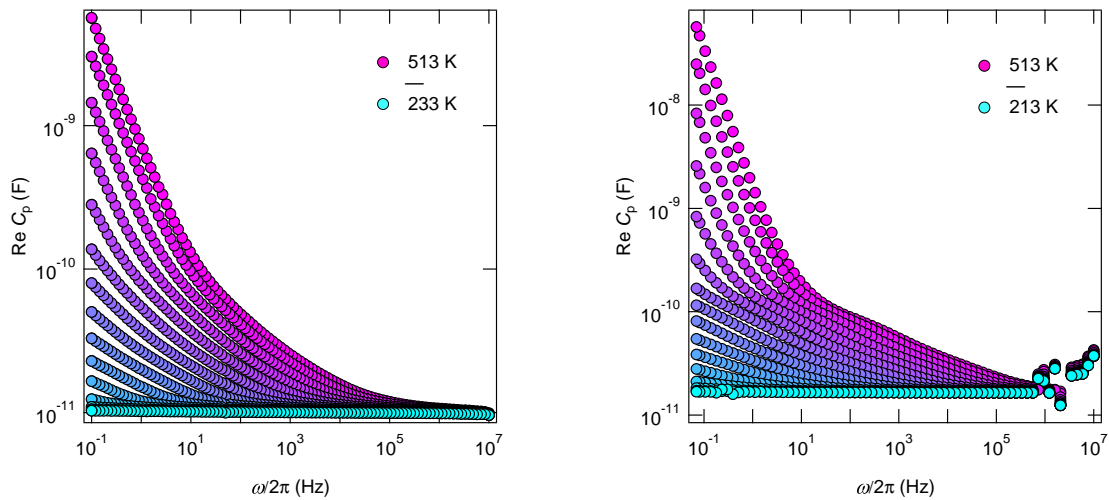


(c) σT gegen die inverse Temperatur aufgetragen für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(d) σT gegen die inverse Temperatur aufgetragen für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Abbildung 7.30.: Darstellung der gemessenen Leitfähigkeiten $\text{Re } \sigma(\omega)$ für die Mischkationensysteme $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die eingezeichnete schwarze, gestrichelte Linie gibt wie in Abb. 7.26 den Verlauf von $\text{Re } \sigma(\omega)$ für ein ideales NCL-Verhalten an. Beide Proben sind mit einer Graphitschicht zur Kontaktierung versehen.



(a) Realteil der parallelen Kapazität C_p für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

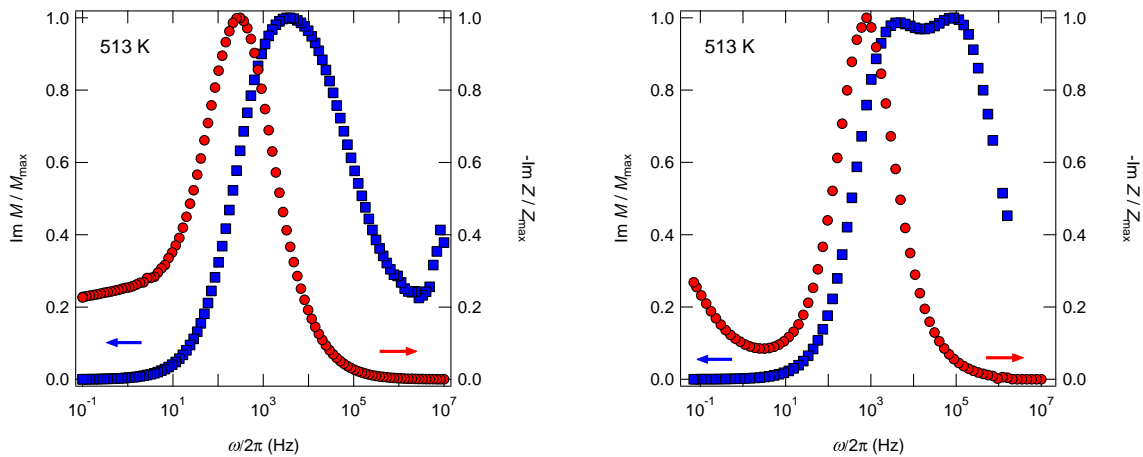
(b) Realteil der parallelen Kapazität C_p für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Abbildung 7.31.: Vergleich der Kapazitäten C_p der beiden Mischkationensysteme.

7.30(d) sind Arrhenius-Graphen für die Mischsysteme dargestellt. Dabei ist σT logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Wie bereits zuvor sind zwei Arrhenius-Geraden zu erkennen. Aufgrund der Kapazitäten C_p (Abb. 7.31) lassen sich auch hier die Geraden je einer Korngrenzenleitfähigkeit (untere Gerade) und der nicht ganz eindeutigen Leitfähigkeit in Korn/Korngrenze (obere Gerade) zuordnen. Dabei zeigen sich in den Kapazitäten wieder nur geringe Unterschiede von weniger als einer halben Größenordnung. Im Vergleich zeigt $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ einen deutlichen Anstieg in σT von etwa 1,5 Größenordnungen gegenüber dem Lithium-armen Mischsystem. Die Anteile von Korn und Korngrenze liegen in $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ um etwa zwei Größenordnungen getrennt vor. Auch ändert sich die Steigung der oberen Geraden, die Aktivierungsenergie erniedrigt sich also mit steigendem Li-Anteil. Dies ist plausibel, da die Kationengröße kleiner wird und weniger Energie für die Kationenbewegung aufgewandt werden muss.

In Abb. 7.31 sind für beide Systeme der Realteil der parallelen Kapazität gegen die Frequenz aufgetragen. Der höhere Anteil an Li sorgt für eine sichtbare Änderung der Graphen in Abb. 7.31(b). Zum einen streuen bei hohen Frequenzen zwischen 10^6 und 10^7 Hz die Datenpunkte für alle Temperaturen. Zum anderen steigt die beobachtete Kapazität bei niedrigen Frequenzen um 10^{-1} Hz um etwa eine Größenordnung an. Beides sind Hinweise auf einen stärkeren Einfluss der Elektroden (Graphitbeschichtung). Auch kann im Gegensatz zum Natrium das Lithium reversibel im Graphit interkaliert werden [56, 57, 278]. Aus den Kapazitäten können weiter auch ähnliche Kapazitäten für Korn und Korngrenze abgelesen werden, d. h. eine gute Trennung beider Prozesse ist nach wie vor nicht möglich, weder für den niedrigen, noch für den höheren Li-Anteil.

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



(a) Vergleich des Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und der Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

(b) Vergleich des Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und der Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Abbildung 7.32.: Verdeutlichung der enthaltenen Informationen durch die Darstellung der Imaginärteile des Modulus und der Impedanz. Beide Graphen stellen die Größen bei einer Temperatur $T = 513 \text{ K}$ dar.

Über die Darstellung der dielektrischen Größen $\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ (Abb. 7.32) lassen sich weitere Details zur Veränderung der Kationenbewegung herausfinden. $\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ sind auf 1 normiert gegen die Frequenz $\omega/2\pi$ aufgetragen. Für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Abb. 7.32(a)) ist keine Änderung der Form der Maxima gegenüber $\text{NaTi}_6\text{O}_{13}$ zu beobachten (siehe Abb. 7.28(d)). Lediglich der Abstand der Maxima zueinander verringert sich von 1,5 Größenordnungen auf eine Größenordnung. Der Anteil der Li-Ionen an der Kationenbewegung ist also gering und weiterhin kann der Anteil der Bewegung im Korn nur schlecht von der Bewegung in den Korngrenzen getrennt werden. Erhöht man den Anteil des Lithiums, so ändert sich die dielektrische Antwort (Abb. 7.32(b)). Das Maximum der Impedanz $\text{Im } Z(\omega)$ verschiebt sich weiter in Richtung des Modulus $\text{Im } M(\omega)$ und weist fast dieselbe Frequenz auf. Weiter lassen sich nun im $\text{Im } M(\omega)$ Graph zwei Maxima beobachten. Die Maxima sind um etwa eine Dekade getrennt. Interessant ist dabei, dass die Position des zweiten Maximums $\text{Im } M_2$ stark vom Kationenverhältnis abhängt. Bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ lag es bei derselben Temperatur bei zwei Größenordnungen höherer Frequenz. Über Kapazität dieses Maximums (siehe Tabelle 7.8) ist es auch nicht mehr eindeutig einem Bewegungsprozess innerhalb eines Kornes oder einer Korngrenze zuzuordnen wie bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Aus der Tabelle lässt sich sonst noch entnehmen, dass sich die Frequenzen der Maxima ändern, was auf die Änderung des Kationenverhältnisses zurückgeführt werden kann.

Es bleibt dabei, dass sich die Kationenbewegung in Korn und Korngrenze nur schlecht trennen lässt. An dieser Stelle gilt dieselbe Argumentation über die Morphologie, Kristallstruktur und die Partikelform wie beim $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Da die Proben

Tabelle 7.8.: Kapazitäten C_p zu den zugehörigen Maxima in den $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ -Darstellungen in Abb. 7.32. Temperatur $T = 513$ K. *KG* steht für Korngrenze.

	Darstellung	$\omega_{\max}/2\pi$	$C_p(\omega_{\max})$	Zuordnung
$\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$-\text{Im } Z(\omega)$	306,7 Hz	$3,5 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M(\omega)$	3937,4 Hz	$1,8 \cdot 10^{-11}$ F	KG
$\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$-\text{Im } Z(\omega)$	790,8 Hz	$5,9 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	3816,8 Hz	$4,2 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	88924,1 Hz	$2,4 \cdot 10^{-11}$ F	KG/Korn

durch Ionenaustausch chemisch interkaliert wurden, könnte das Lithium sich ebenfalls zunächst in den Korngrenzen angelagert haben. Dies könnte den geringeren Abstand der Maxima zusätzlich erklären. Neu bei der Erhöhung des Li-Anteils ist die Beobachtung eines weiteren Maximums im Modulus, d. h. einer weiteren Bewegung im Korn. Hier könnte ebenfalls die Größe des Lithiums Einfluss haben. Ein kleineres Kation würde innerhalb eines Kornes eine größere Weglänge zurücklegen, welches sich bei höheren Frequenzen in einem zusätzlichen Beitrag beobachten ließe. Man könnte nun also drei Klassifizierungen möglicher Bewegungen treffen: (1) Kationenbewegung entlang von Korngrenzen im Sinne von *easy paths* [147], (2) Kationenbewegung entlang von Korn/Korngrenzenregionen, welche durch die Nadelform der Partikel *bottle necks* und Sackgassen entsprechen und (3) Kationenbewegung innerhalb der Partikel, welche eine gewisse Größe bzw. Länge entlang der *c*-Achse parallel zu den Tunneln aufweisen. Für ein *easy path*-Modell würde sprechen, dass beide Arrheniusgeraden für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ parallel liegen. Allerdings kann in diesem Fall nicht eindeutig geklärt werden, welches Kation sich gemäß dieses Modells bewegt. Es könnte vermutet werden, dass es sich weiter um das Na-Ion handelt, da schon bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ die Tendenz zum *easy path*-Modell zu erkennen war. Mit zunehmendem Li-Gehalt ändert sich die Steigung der oberen Geraden, so dass sich mit Änderung des Kationenverhältnisses auch die Art der Bewegung ändert. Nach [147] könnte es nun nach dem *brick layer*-Modell beschrieben werden, d. h. die untere Arrheniusgerade beschreibt weiter die Bewegung innerhalb der Korngrenzen und die obere Arrheniusgerade die Bewegung innerhalb des Kornes gemäß Punkt (3).

7.3.3. $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Der Nyquist-Plot für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ weist keine Unterschied zu den vorherigen Systemen auf (Abbildung 7.33). Auch hier ist über den gesamten Temperaturbereich ein abgeflachter Halbkreis zu erkennen. Eine Anpassung und Simulation mittels *ZVIEW 2* analog zu den vorherigen Systemen zeigt die kleinen Unterschiede auf.

Aus der Nyquistdarstellung der Impedanz Z allein lassen sich nicht viele Informationen gewinnen. Wie zuvor bildet die Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ einen Schwerpunkt in

7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

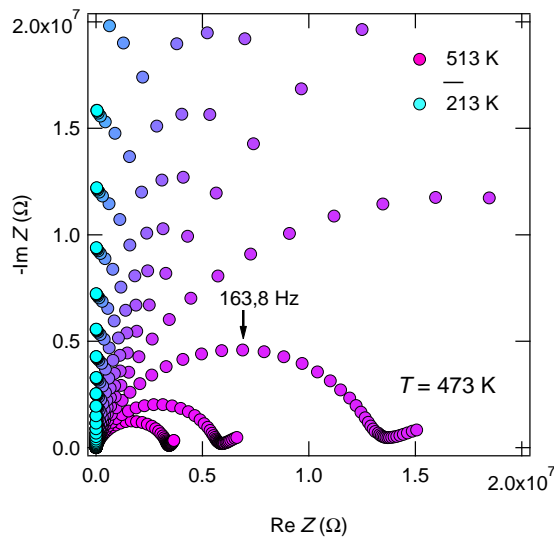


Abbildung 7.33.: Nyquist-Darstellung, gemessen am Novocontrol im Temperaturbereich 213 bis 513 K. Die gemessene $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Probe ist mit Pt-Elektroden beschichtet ($d = 50$ nm). Das Material stammt aus der Arbeitsgruppe Lerch, TU Berlin.

der Auswertung. In Abbildung 7.34 sind unterschiedlichen Graphen zum Realteil der Leitfähigkeit gezeigt, sowie ein Arrhenius-Plot für eine Analyse der Li-Beweglichkeit. Abbildungen 7.34(a) und 7.34(b) zeigen einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Arten der Elektrodenbeschichtung. Abbildung 7.34(a) zeigt die Graphen der Leitfähigkeit für Graphit-Elektroden, während Abb. 7.34(b) die Ergebnisse für eine Kontaktierung mit Pt zeigt. Der Vergleich zeigt, dass die Auswertung hinsichtlich der Gleichstromleitfähigkeit und des Wendepunkts bei höheren Frequenzen nicht von der Art der Elektroden abhängt. Auch bei tiefen Temperaturen ist keine Abhängigkeit von den Elektroden zu beobachten. Dabei gilt für die Graphitelektroden, dass diese das Verhalten der bisherigen Ergebnisse widerspiegeln, auch wenn der Temperaturbereich nur bis $T = 253$ K hinab reicht. Darauf basierend lässt sich allgemein ein NCL-Verhalten für $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und damit eine Vernachlässigbarkeit einer thermisch aktivierten Sprungbewegung bei tiefen Temperaturen beobachten. Mit ionenblockierenden Metallelektroden wie Platin ist dieses Verhalten bei niedrigeren Temperaturen noch besser zu beobachten. Das bedeutet, dass eine Kationenbewegung innerhalb von Korn und Korngrenzen hauptsächlich durch strukturelle Einflüsse und – im Fall der Mischkationensysteme – Einflüsse der Kationen untereinander geprägt ist und bei tiefen Temperaturen eine Sprungbewegung auf makroskopischer Skala zum Erliegen kommt. In Abb. 7.34(c) ist eine Erweiterung des Frequenzbereichs von 10^6 bis 10^9 Hz zu sehen. Hin zu hohen Temperaturen zeigt sich in dem sonst dispersiven Verhalten von $\text{Re } \sigma(\omega)$ ein weiterer Wendepunkt. Dieser ist mit einem Pfeil markiert. Im Unterschied zu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist hier nun auch bei hohen Frequenzen in der Leitfähigkeit ein Signal zu sehen. Der Frequenzbereich dieses zusätzlichen Signals entspricht dem Bereich zugänglicher Festkörper-NMR-Frequenzen. Es scheint hier eine Abhängigkeit vom Kation vorzuliegen, ob in der Darstellung der Leitfähigkeit ein weiterer Beitrag zu sehen ist oder nicht. Bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist nur in den dielektrischen Darstellungen $\text{Im } Z$ und $\text{Im } M$ ein weiterer Beitrag bei hohen Frequenzen zu beobachten. Der beobachtete Beitrag für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ermöglicht es, im

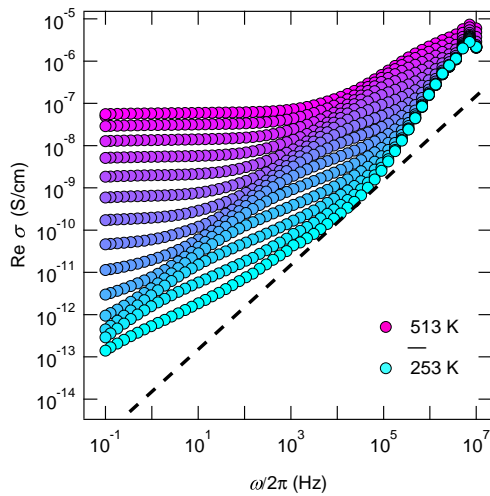
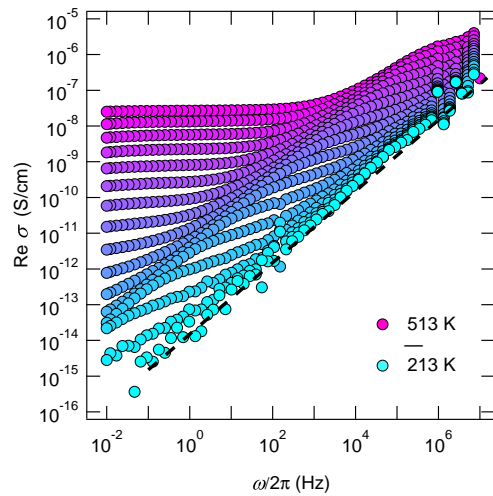
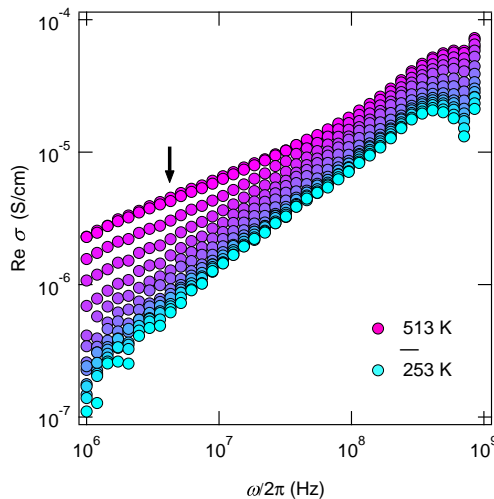
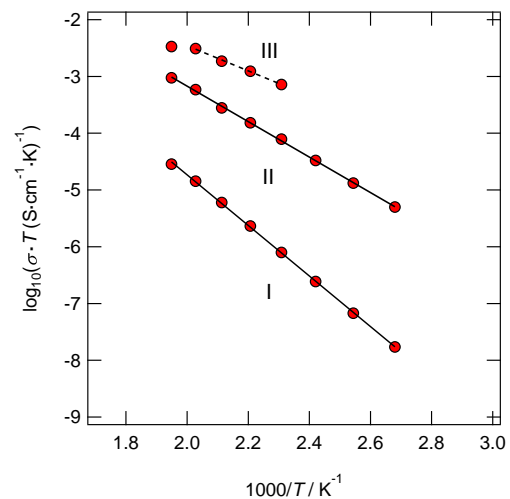
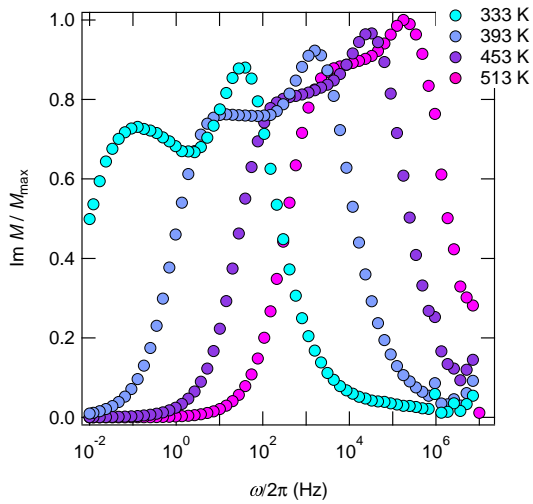
(a) Realteil der Leitfähigkeit σ für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Probe mit Graphit-Elektroden(b) Realteil der Leitfähigkeit σ für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Probe mit Pt-Elektroden(c) Realteil der Leitfähigkeit σ für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ -Probe mit Pt-Elektroden im Hochfrequenz-Bereich(d) σT -Plot aus den Daten der Leitfähigkeit (Abb. 7.34(a)–7.34(c)).

Abbildung 7.34.: Darstellung der gemessenen Leitfähigkeiten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ für unterschiedliche Probenkontaktierungen (Abb. 7.34(a) u. 7.34(b)) und Frequenzbereiche (Abb. 7.34(c)). Wie bei den anderen Darstellungen der Leitfähigkeit $\text{Re } \sigma(\omega)$ steht die gestrichelte, schwarze Linie für ideales NCL-Verhalten. Die Hochfrequenzmessungen sind an der TU Graz, Gruppe Prof. Wilkening, gemessen worden. Bereits aus dem σT -Plot können Aktivierungsenergien aus den Steigungen der Arrhenius-Geraden bestimmt werden: (I) $E_A = 0,85(1) \text{ eV}$, (II) $E_A = 0,60(1) \text{ eV}$, (III) $E_A = 0,42(2) \text{ eV}$.

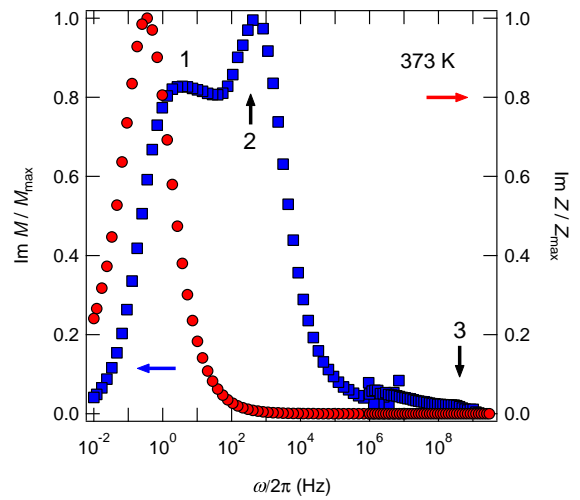
7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Arrhenius-Plot weitere Punkte aufzunehmen. Diese sind aufgrund der Kapazitäten in diesem Frequenzbereich eindeutig einer Bewegung im Korn zu zuordnen. Die aus dem Plateau der Gleichstromleitfähigkeit und den beiden Wendepunkten ausgelesenen Werte sind als Produkt σT gegen die inverse Temperatur in Abb. 7.34(d) aufgetragen. Die ausgelesenen Daten folgen alle einem Arrhenius-Verhalten und somit können auch Aktivierungsenergien schon an dieser Stelle bestimmt werden. Auch die Zuordnung der einzelnen Geraden zu Bewegungsprozessen ist über die Kapazitäten in den jeweiligen Frequenzbereichen möglich. Die Gerade I aus der Gleichstromleitfähigkeit σT lässt sich einer Bewegung in der Korngrenze zuordnen, welche mit einer Energie $E_A = 0,85(1) \text{ eV}$ aktiviert ist. Die Zuordnung der Geraden II mit einer Aktivierungsenergie $E_A = 0,60(1) \text{ eV}$ ist nicht eindeutig. Sie liegt mit etwa $2 \cdot 10^{-11} \text{ F}$ im Grenzbereich zwischen Bewegung in Korngrenze oder Korn. Gerade III mit der Aktivierungsenergie $E_A = 0,42(2) \text{ eV}$ ist einer Bewegung innerhalb eines Kornes zuzuordnen. Analog zur Argumentation bei $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ kann der Einfluss der Partikelgeometrie zu der Schwierigkeit der Zuordnung bei dem Anteil (II) beitragen. Im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ kann bei $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei höheren Frequenzen ein weiterer Anteil mit Arrhenius-Verhalten beobachtet werden, was auf die Kationengröße zurückgeführt werden kann. Dieser Anteil kann eindeutig einer Li-Bewegung im Korn zugeordnet werden.

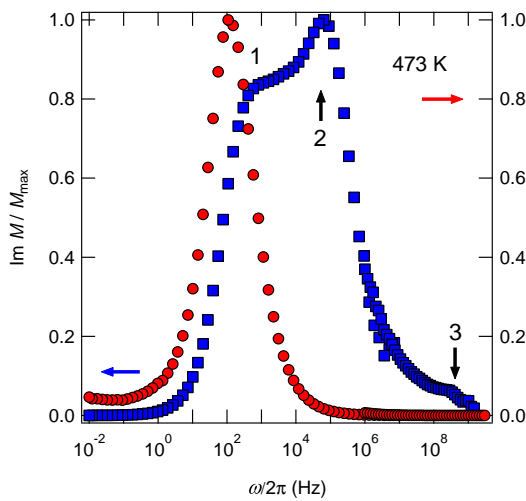
Um die Daten aus der Leitfähigkeits-Darstellung zu ergänzen, können wieder die Darstellungen der dielektrischen Antworten $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ ausgewertet werden. Diese sind in Abb. 7.35 gezeigt. In Abb. 7.35(a) sind die normierten Spektren des Modulus $\text{Im } M(\omega)$ aufgetragen gegen die Frequenz $\omega/2\pi$ für verschiedene Temperaturen zu sehen. Aus dieser Abbildung ist deutlich die Abnahme der Trennung der beiden Maxima zu erkennen. Während bei 333 K die Maxima um 2,5 Größenordnungen getrennt sind, sind es bei 513 K nur 1,5 Dekaden. Mit steigender Temperatur nimmt der Unterschied zwischen der Bewegung in Korngrenzen und im Korn ab. Analog zu $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen die Korngrenzenleitfähigkeit dominiert. Dies sollte nicht nur in der Leitfähigkeit, sondern auch in einem einzelnen, verbreiterten Maximum in der $\text{Im } M(\omega)$ -Darstellung sichtbar werden. Die Abbildungen 7.35(b) bis 7.35(d) zeigen den Vergleich zwischen $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ für die Temperaturen 373 K, 473 K und 513 K. Die Abbildungen bestehen aus je zwei Datensätzen, die aus Messungen im Frequenzbereich 10^{-2} bis 10^7 Hz am Novocontrol in Hannover und im Bereich 10^6 bis 10^9 Hz am Novocontrol in Graz bestehen. Es fällt eine leichte Verschiebung zwischen $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M_1(\omega)$ auf, dennoch sollten diese Beiträge zusammen den Anteil der Bewegung in den Korngrenzen darstellen. Das weitere Signal $\text{Im } M_2(\omega)$ zeigt temperaturunabhängig kein Pendant im $-\text{Im } Z(\omega)$ Spektrum. Die Kapazitäten liegen bei etwa $2 \cdot 10^{-11} \text{ F}$ und lassen sich nicht eindeutig einer Li-Bewegung im Korn oder in der Korngrenze zuordnen. Weiter gibt es einen dritten Beitrag, der vor allem bei höheren Temperaturen sichtbar wird ($\text{Im } M_3(\omega)$). Dieser bleibt über den gesamten Temperaturbereich konstant bei einer Frequenz von $2 \cdot 10^8 \text{ Hz}$. Die Kapazität bei dieser Frequenz lässt eine Zuordnung einer Bewegung im Korn zu.



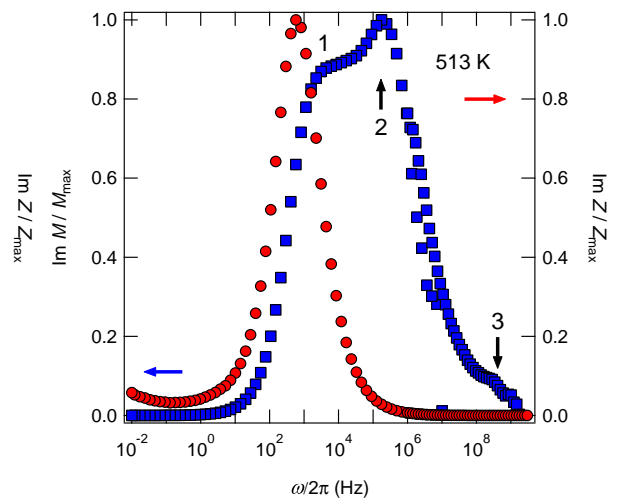
(a) Imaginärteil des Modulus M



(b) Vergleich $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ bei $T = 373 \text{ K}$.



(c) Vergleich $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ bei $T = 473 \text{ K}$.



(d) Vergleich $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ bei $T = 513 \text{ K}$.

Abbildung 7.35.: Darstellung der dielektrischen Eigenschaften von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

Tabelle 7.9.: Kapazitäten C_p zu den zugehörigen Maxima in den $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ -Darstellungen in Abb. 7.35. *KG* steht für Korngrenze.

Temperatur	Darstellung	Frequenz $\omega_{\max}/2\pi$	Kapazität $C_p(\omega_{\max})$	Zuordnung
373 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	0,4 Hz	$3,0 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	3,7 Hz	$1,8 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	413,2 Hz	$8,5 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$5,6 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
473 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	107,6 Hz	$2,7 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	4724,9 Hz	$1,9 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	$6,4 \cdot 10^4$ Hz	$8,8 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$5,7 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
513 K	$-\text{Im } Z(\omega)$	255,6 Hz	$2,5 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_1(\omega)$	9797,4 Hz	$1,6 \cdot 10^{-11}$ F	KG
	$\text{Im } M_2(\omega)$	$1,8 \cdot 10^5$ Hz	$8,4 \cdot 10^{-12}$ F	Korn
	$\text{Im } M_3(\omega)$	$2,0 \cdot 10^8$ Hz	$5,6 \cdot 10^{-12}$ F	Korn

In Tabelle 7.9 ist die Auswertung der Abbildungen 7.35(b) bis 7.35(d) aufgelistet. Die Position der einzelnen Maxima verschiebt sich mit steigender Temperatur hin zu höheren Frequenzen. Dabei sind die Maxima $\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M_1(\omega)$ etwa eine Größenordnung zueinander verschoben, sind aber von den Kapazitäten sehr ähnlich. Diese beiden Maxima geben trotz nicht vollständig gleicher Positionen die Bewegung in Korngrenzen wieder. Das weitere Maximum $\text{Im } M_2(\omega)$ verschiebt sich über mehrere Größenordnungen zu höheren Frequenzen mit steigender Temperatur. Dabei bleibt die Kapazität gleich, das heißt, es ändert sich der zugrunde liegende Bewegungsprozess nicht. Für das Maximum $\text{Im } M_3(\omega)$ bleiben sowohl Frequenz als auch Kapazität gleich. Der gleichbleibende Bewegungsprozess scheint also zusätzlich keine Temperaturabhängigkeit im betrachteten Bereich zu zeigen. Es scheint drei verschiedene Bewegungsprozesse zu geben, welche mit der Impedanzspektroskopie beobachtet werden können. Das ist einmal eine Bewegung entlang der Korngrenzen, welcher durch $\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M_1(\omega)$ identifiziert wird. Dann gibt es zwei Bewegungsprozesse, welche durch $\text{Im } M_2(\omega)$ und $\text{Im } M_3(\omega)$ beschrieben werden. Dabei folgt der eine Prozess vermutlich einem Arrhenius-Verhalten, während der andere temperaturunabhängig ist. Hier ist eine Diskrepanz zwischen der Darstellung der Leitfähigkeit und den dielektrischen Größen zu beobachten. In der Leitfähigkeit ist eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten, deren Aktivierungsenergie sich mit derjenigen aus der Spin-Gitter-Relaxation deckt. Die Darstellungen geben also nicht exakt dieselben Informationen wieder. Daher sind die Informationen zur Ionenbewegung hauptsächlich aus den Leitfähigkeitsdaten gewonnen worden. In [11] ist bereits die Problematik hinsichtlich der Modulus-Darstellung diskutiert worden. Im Zusammenhang dieser Arbeit sind die Darstellungen $-\text{Im } Z(\omega)$ und $\text{Im } M(\omega)$ haupt-

sächlich zur qualitativen Untersuchung bzw. Vergleich mit den Leitfähigkeitsdaten herangezogen worden.

7.4. Diskussion und Zusammenfassung

Die Abbildung 7.36 zeigt die Sprungraten aller in diesem Kapitel untersuchten Systeme $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Dabei wurde die Sprungrate τ^{-1} logarithmisch gegen die inverse

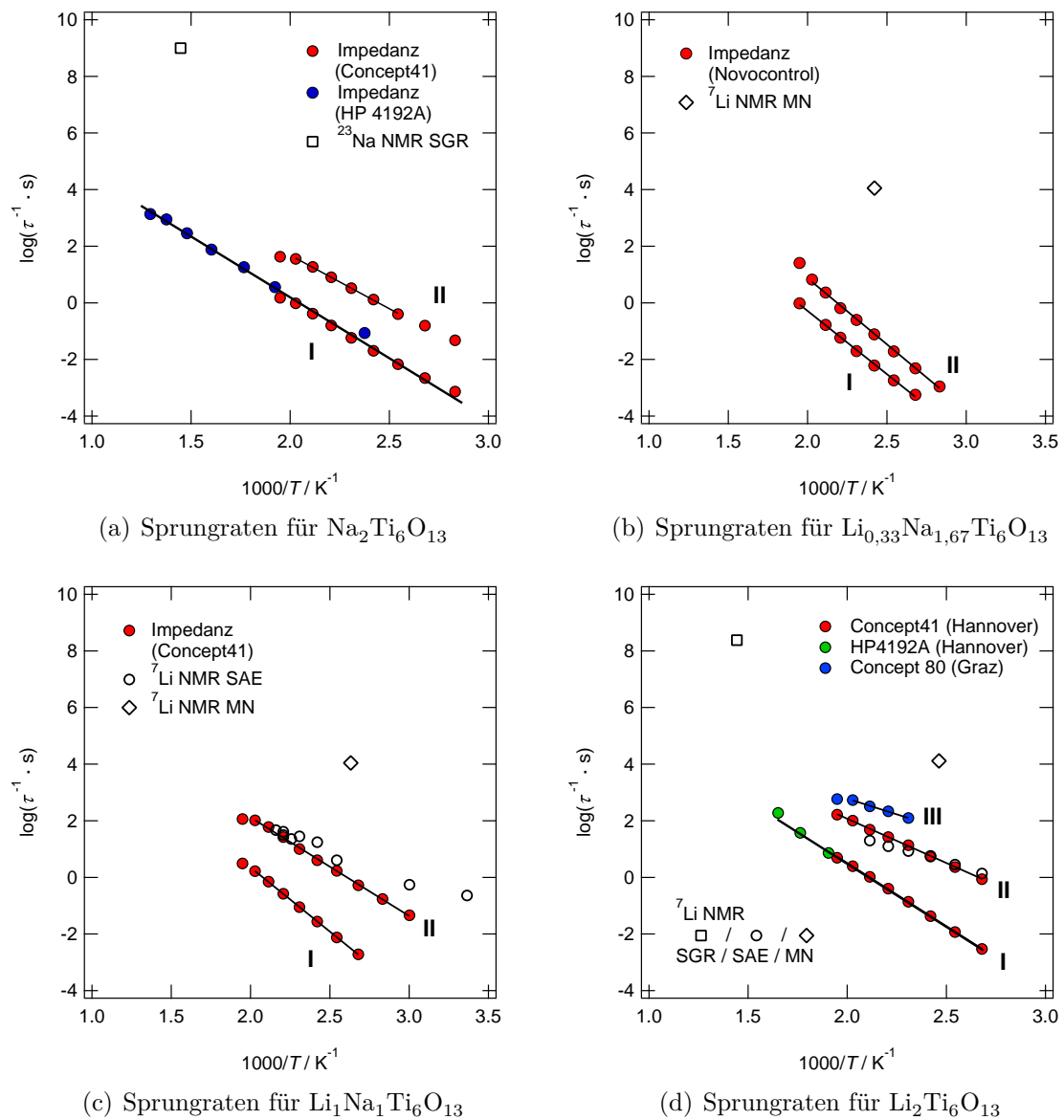


Abbildung 7.36.: Darstellung der ermittelten Sprungraten aus den Leitfähigkeiten der Impedanzspektroskopie und Vergleich mit NMR-Ergebnissen.

Temperatur $1/T$ aufgetragen. Zusätzlich wurden in diese Arrhenius-Darstellungen die Daten aus NMR-Messungen übernommen, um zwischen den unterschiedlichen Messmethoden zu vergleichen. Für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind die Sprungraten in Abb. 7.36(a) dargestellt. Die Steigung der Arrhenius-Geraden I und II bzw. die Aktivierungsenergien aus der Impedanzspektroskopie (ausgefüllte Punkte) unterscheiden sich wenig. Aufgrund der zugeordneten Kapazitäten entspricht die Gerade I einer Kationenbewegung entlang der Korngrenzen, während II einer Bewegung im oder durch das Korn entspricht. Die Hochtemperatur-Messung am HP4192A ist um einen Temperatur-Offset von $\Delta T = 12$ K gegenüber den Daten vom Novocontrol Concept 41 verschoben. Der Grund liegt hier in der nicht fixierten, nicht reproduzierbaren Position der Impedanzzelle des HP im Rohrofen gegenüber der reproduzierbaren Position der aktiven ZGS-Zelle im Dewar des Novocontrol-Gerätes. Daher wird die Temperaturmessung des Novocontrol als Referenz angenommen. Weiter ist die Sprungrate (offener Punkt) aus ^{23}Na NMR Spin-Gitter-Relaxationsmessungen eingezeichnet. Diese liegt nicht auf einer der beiden Arrhenius-Geraden der Impedanzspektroskopie. Das bedeutet, beide Methoden sehen makro- und mikroskopisch unterschiedliche Bewegungsprozesse. Die Sprungraten für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind in Abbildung 7.36(b) gezeigt. Zum Vergleich liegt nur ein Datenpunkt aus dem *motional narrowing* vor. Dieser liegt vier Größenordnungen über den beiden Arrhenius-Geraden aus der Impedanzspektroskopie. Dies ist auch für die Abbildungen 7.36(c) und 7.36(d) zu beobachten. Allerdings entspricht die Zeitskala, auf welcher die Li-Bewegung mittels *motional narrowing* untersucht wird, einer lokalen Bewegung auf atomarer Ebene. Daher kann bei einem Wechsel des Bewegungsmechanismus auch eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten zwischen den unterschiedlichen Methoden beobachtet werden. Die Arrhenius-Geraden I und II waren für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ schon annähernd parallel und sind es in diesem Fall. Später wird dies im Zusammenhang mit dem *easy path*-Modell diskutiert. Die Zuordnung der Art der Kationenbewegung ist dieselbe wie zuvor. I entspricht einem Bewegungsprozess entlang der Korngrenzen, II einem Prozess im Korn. Abbildung 7.36(c) zeigt die Sprungraten für $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Hier wird ein Wechsel in den Arrhenius-Geraden aus der Impedanzspektroskopie beobachtet. Die Steigungen unterscheiden sich nun deutlicher und die absoluten Sprungraten steigen im Vergleich zum niedrigeren Li-Gehalt. Weiter sind als offene Punkte die Sprungraten aus *motional narrowing* und SAE eingezeichnet. Während die Sprungrate aus der ^7Li NMR Linienverschmälerung wie zuvor nicht auf den Arrhenius-Geraden liegt, liegen die Punkte für ^7Li NMR SAE auf der Geraden II. Das bedeutet, dass diese NMR-Methode nicht die Bewegung entlang der Korngrenzen, sondern in den Partikeln beobachtet. Die Ergebnisse für $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sind in Abb. 7.36(d) zu sehen. Vergleicht man die absoluten Sprungraten mit allen vorherigen Ergebnissen, so sind diese für das ausschließlich Li enthaltende Material am höchsten. Weiter sind die Steigungen der Arrhenius-Geraden I und II voneinander verschieden, welches sich mit zunehmendem Li-Gehalt derart entwickelt. Hinzu gekommen sind weitere Sprungraten (III), welche sich aus bei hohen Frequenzen gemessenen Leitfähigkeiten ermitteln ließen. Diese neue beobachteten Sprungraten können aufgrund der zuge-

Tabelle 7.10.: Präexponentielle Vorfaktoren τ_0^{-1} und Aktivierungsenergien E_A aus den Arrhenius-Graphen in Abb. 7.36. *KG* steht für Korngrenze.

	Bezeichnung	τ_0^{-1} (s ⁻¹)	E_A (eV)	Zuordnung
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	I	$3,0 \cdot 10^8$	0,80(1)	KG
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	II	$1,7 \cdot 10^9$	0,72(1)	Korn
$\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	I	$4,4 \cdot 10^8$	0,85(2)	KG
$\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	II	$1,6 \cdot 10^{10}$	0,93(2)	Korn
$\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	I	$1,8 \cdot 10^9$	0,86(1)	KG
$\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	II	$1,4 \cdot 10^9$	0,67(1)	Korn
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	I	$2,6 \cdot 10^9$	0,88(1)	KG
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	II	$2,1 \cdot 10^8$	0,62(1)	Korn
$\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	III	$1,7 \cdot 10^7$	0,44(2)	Korn

ordneten Kapazitäten auch einer Li-Bewegung im Korn entsprechen. Dagegen zeigen die Sprungraten der unterschiedlichen ⁷Li NMR Methoden ein ähnliches Bild wie zuvor. Die ⁷Li NMR SAE Sprungraten liegen auf derselben Arrhenius-Geraden II wie die Sprungraten aus der Impedanzspektroskopie. Wie beim $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zeigen beide Methoden eine Li-Bewegung im Korn. Dagegen zeigen die Linienverschmälerung und die Spin-Gitter-Relaxation deutliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten.

Die Vorfaktoren τ_0 und die Aktivierungsenergien E_A sind in Tabelle 7.10 zu finden. Es fällt auf, dass die präexponentiellen Vorfaktoren τ_0^{-1} unabhängig von Zusammensetzung und Zuordnung zu Leitfähigkeit in Korn oder Korngrenze alle unterhalb typischer Phononenfrequenzen bei etwa $10^{13} - 10^{15}$ Hz liegen. Dies kann auf eine Ionenbewegung hindeuten, die durch Gitterstruktur und Beschaffenheit der Partikel und Korngrenzen Einschränkungen und Korrelationseffekten unterliegt. Sowohl für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ als auch für $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ liegen die Arrhenius-Geraden fast parallel bzw. sind die Aktivierungsenergien etwa um 1 eV voneinander verschieden. Hier wird das *easy path*-Modell [147, 179] vorgeschlagen. Dieses setzt auf dem *brick layer*-Modell auf, welches im Nachfolgenden ebenfalls vorgestellt wird. Beim *easy path*-Modell suchen sich die Kationen den einfachsten Weg über Korngrenzen und Partikel. Dies setzt voraus, dass sowohl Korngrenzen als auch die Partikel gut miteinander kontaktiert sind und die Bewegung über eine weite Distanz möglich ist. Es gibt zwei leicht unterschiedliche Mechanismen. Der Mechanismus vorgeschlagen in [179] beschreibt eine abwechselnde Blockierung der Ionenbewegung in Körnern und Korngrenzen, wo durch kleine, direkte Korn-Korn-Grenzflächen einfachere Wanderungspfade („*easy paths*“) entstehen. Etwas modifiziert ist die Darstellung in [279] zu finden, wo die Ionenbewegung in einen kapazitiv geblockten und in einen freien Pfad aufgeteilt ist. Diese Modelle unterscheiden also eine Ionenbewegung über „Flaschenhalse“ (hoher Anteil an Korngrenzen) oder teilweise Blockierung durch isolierte Bereiche (kleiner Anteil an Korngrenzen). Dieser Mechanismus ändert sich

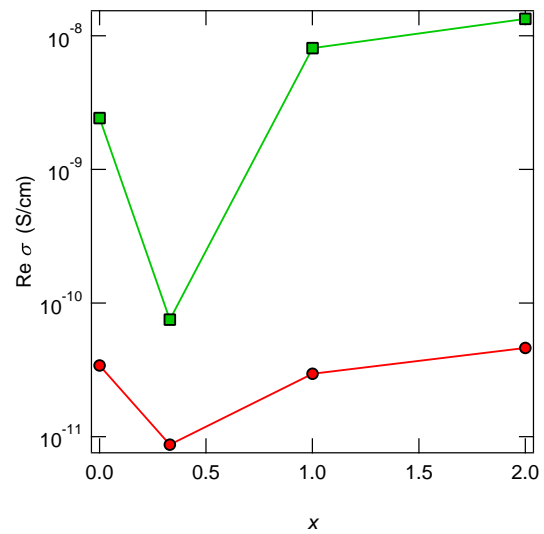
7. $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

bei höherem Li-Anteil in $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bzw. in $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Aktivierungsenergien unterscheiden sich deutlicher und über die Arrhenius-Geraden ist auch zu erkennen, dass bei Interpolation zu höheren Temperaturen die Bewegung über die Korngrenzen dominieren würde. Bei niedrigen Temperaturen findet eine gemischte Bewegung durch Korngrenzen und Partikel hindurch statt. Beschrieben werden kann dies über das *brick layer*-Modell [147, 280] für den vorliegenden Fall $\sigma_{\text{KG}} < \sigma_{\text{Korn}}$. Dieses Modell ist eng verwandt mit dem *series layer*-Modell. Im Gegensatz zum *brick layer*-Modell wird hierbei keine Gewichtung der Korngrenzen vorgenommen. Anhand der Darstellung in [147] lässt sich allerdings aus dem einfacheren Modell verstehen, warum im Nyquist-Plot keine getrennten Prozesse zu beobachten sind, in der Modulus-Darstellung dagegen schon. In Gleichung 7.1 sind die Definitionen für die spezifische Leitfähigkeit g bzw. die spezifische dielektrische Konstante c gegeben. Dabei sind die Leitfähigkeit σ und die dielektrische Konstante ϵ je um einen Volumenanteil x_i korrigiert. Die Zeitkonstante ist definiert als $\tau_1 = c_1/g_1$ und $\tau_2 = c_2/g_2$. Da sich Falle von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ die Leitfähigkeiten deutlicher unterscheiden als die Kapazitäten (entsprechend also auch ϵ), bedeutet dies nach [147, 170], dass die unterschiedlichen Anteile bzw. Zeitkonstanten besser im Modulus-Spektrum $\text{Im } M(\omega)$ differenzieren lassen können.

$$\begin{aligned} g_1 &= \sigma_1/x_1, \quad g_2 = \sigma_2/x_2 \\ c_1 &= \epsilon_1/x_1, \quad c_2 = \epsilon_2/x_2 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Impedanzspektroskopie an dem System $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ für unterschiedliche Kationenverhältnisse zeigt mit Hilfe der unterschiedlichen Darstellungen viele Details über die Kationenbewegung. Die Nyquist-Darstellung wird dabei immer von der Ionenbewegung entlang der Korngrenzen dominiert und zeigt abgeflachte, gestauchte Halbkreise. Die Anpassung ist dadurch schwierig und auf die Ergebnisse aus den anderen Darstellungen angewiesen. Aus der Leitfähigkeitsdarstellung lassen sich weit mehr Informationen gewinnen. Hinzu kommt die Modulus-Darstellung, welche Bewegungsprozesse im Korn gerade bei einer Verteilung von Relaxationszeiten besser differenzieren kann. Neben den Eigenschaften der Kationenbewegung im Allgemeinen ist für dieses polykristalline Mischsystem weiter auch ein Mischkalkaliefekt gefunden worden. Dies ist anhand der reellen Leitfähigkeit in Abb. 7.37 dargestellt. Dort ist der Realteil der Leitfähigkeit gegen den Lithiumanteil x aufgetragen. Bei der Leitfähigkeit handelt es sich um σ_{dc} , gemessen bei der Frequenz $\omega/2\pi = 0,1$ Hz. Der Mischkalkaliefekt ist in Gläsern, aber auch in kristallinen Materialien vom β -Alumina Strukturtyp beobachtet worden [63, 64, 67, 68, 281]. Theoretische Arbeiten dazu sind in [69, 70] zu finden. In [281] zusammengefasst zeigen diese auf, dass der Mischkalkaliefekt in kristallinen, niederdimensionalen Materialien durch eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der jeweiligen mobilen Ionen mit der umgebenden Gitterstruktur verursacht wird. Dies ist ähnlich zu Gläsern, allerdings bleibt die Gitterstruktur in kristallinen Systemen unbeeinflusst durch den Austausch der Ionen untereinander. Das besondere ist nun, dass für ein weiteres niederdimensionales

Abbildung 7.37.: Realteil der Leitfähigkeit bei $T = 373$ K logarithmisch aufgetragen gegen den Li-Anteil x . Ein Minimum ist bei $x = 0,33$ zu beobachten. Dies weist auf einen Mischalkaliefekt in einem polykristallinem System hin.



System ein Mischalkaliefekt nachgewiesen wurde. Diesmal handelt es sich um eine eindimensionale Gitterstruktur und nicht wie zuvor im Fall der β -Alumina um eine zweidimensionale Struktur. In diesem Fall kann die Niederdimensionalität von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ indirekt durch den Nachweis des Mischalkaliefektes gezeigt werden.

Insgesamt handelt es sich bei dem System $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ um ein komplexes, niederdimensionales System. Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie lassen die Beobachtung mikro- und makroskopischer Ionenbewegungen zu. Ein direkter Beweis für einen 1D-Ionenleiter konnte nicht erbracht werden. Allerdings deuten viele Indizien und indirekte Beweise auf einen mindestens Quasi-1D-Ionenleiter. Gerade in diesem komplexen System könnte die *field cycling* NMR Aufschluss über die Spektraldichtefunktion und somit den mikroskopischen Bewegungseigenschaften geben. Dies könnte auch aufzeigen, warum sich die mikroskopischen Eigenschaften so sehr von den Makroskopischen unterscheiden. Nur die *spin alignment echo*-Messungen geben die gleichen Informationen wieder wie die Impedanzspektroskopie. Diese NMR-Methode erfasst dabei die makroskopische Bewegung innerhalb der Körner oder durch mehrere hindurch, wenn Kontaktflächen bestehen. Diese Art der Bewegung wird hin zu höheren Temperaturen durch eine Ionenleitung in den Korngrenzen abgelöst. Der Unterschied zwischen makroskopischer und mikroskopischer Bewegung und der daraus resultierenden Abweichung der Sprungraten aus Spin-Gitter-Relaxation und Linienverschmälerung kann davon herrühren, dass eben diese beiden NMR-Methoden nur stark lokalisierte Sprünge innerhalb eines Tunnels sehen. Neben *field cycling* NMR Spin-Gitter-Relaxationsmessungen können auch weitere Impedanzmessungen bei hohen Temperaturen (bis 850 K) und hohen Frequenzen (bis 1 GHz) durchgeführt werden. Auch können weitere Li/Na-Verhältnisse im Bereich $0 < x < 1$ vermessen werden. Ausführlichere elektrochemische Versuche im Vergleich zu [59, 211, 213, 258, 271, 275] sind ebenfalls eine weitere Aufgabe im Hinblick auf den gefundenen Mischalkaliefekt und werden bereits von K. Bösebeck durchgeführt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

8.1. Zusammenfassung

Lithiummetall

Mit Lithiummetall wurde zu Beginn der Arbeit ein System vorgestellt, welches zwar zuletzt in den 1980er Jahren mit Hilfe der NMR untersucht wurde, aber aufgrund der Entwicklungen in der Elektrochemie und Batterietechnik wieder neu in den Fokus rückt. Einerseits stellt Li-Metall ein hervorragendes Modellsystem dar, an welchem die Gültigkeit aufgestellter Theorien verifiziert werden konnte. Andererseits zeigen die Messungen aus der Gruppe von Prof. Fujara aus Darmstadt auch die Möglichkeiten der *Field-cycling* NMR auf. Die Messung der frequenzabhängigen Spin-Gitter-Relaxation ermöglicht es, weitere Details einer diffusionsinduzierten Bewegung zu beobachten und zu beschreiben. Li-Metall ist ein Ausgangspunkt für die Grundlagen aufbauend auf einer isotropen, dreidimensionalen Bewegung. Durch die Anpassung mit den Modellen von Sholl konnte nochmals die Diffusion über Einfachleerstellen gezeigt und bestätigt werden. Der Zugang zur Spektraldichtefunktion $J^{(q)}(\omega)$ über $T_1^{-1}(\omega)$ mit Hilfe der FC ermöglichte es, die Sprungkorrelation des Lithiums zu untersuchen. Die Field-Cycling-NMR eignet sich, Sprungkorrelation und Dimensionalität der Translation von Kernspins zu beobachten und stellt eine wertvolle Methode zur Untersuchung weiterer Modellsysteme dar.

$\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

Das in dieser Arbeit vorgestellte $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ weist eine eindimensionale Tunnelstruktur auf. Das chemisch interkalierte Lithium besetzt Positionen innerhalb der Tunnel. Anhand ^{33}S - und ^{93}Nb -NMR-Spektren wurde der Aufbau des Kristallgitters untersucht. Weiterhin zeigten ^6Li - und ^7Li -NMR-Spektren, dass es zwei kristallographisch äquivalente Li-Positionen gibt. In den ^7Li -NMR-Spektren konnte nur ein Quadrupolsatelliten-Paar beobachtet werden. Der elektrische Feldgradient war für beide Li-Positionen gleich. Die ^7Li -NMR-SAE bestätigte, dass es zwei Li-Positionen gibt.

Ein Einfluss einer Sprungkorrelation auf die Li-Dynamik wurde mittels ^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxation auf der Tieftemperaturflanke beobachtet. Hinweise auf einer Dimensionalität konnten mit ^7Li -NMR-SGR ρ -Messungen nicht gefunden werden. Es sind dennoch Indizien für eine niederdimensionale Li-Bewegung vorhanden. Die ^7Li -NMR-SAE erweiterte den Bereich der zugänglichen Korrelationszeiten, womit die Li-Dynamik in $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ über ein weites Beobachtungszeitfenster untersucht wurde und der Mechanismus der Li-Bewegung sich nicht ändert.

Na₂Ti₃O₇ und Li₂Ti₃O₇

Von der Schichtstruktur Na₂Ti₃O₇ ausgehend, wurde durch Ionenaustausch monoklines Li₂Ti₃O₇ hergestellt. Beide sollten als Modellsysteme für eine Untersuchung einer zweidimensionalen Kationenbewegung genutzt werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen an Na₂Ti₃O₇ lag bei der Impedanzspektroskopie und für das System Li₂Ti₃O₇ bei der Festkörper-NMR. Dennoch deckten die vorgestellten Messungen für jedes System einen Bereich von acht Größenordnungen in den Sprungraten ab. Die Kationenbewegung innerhalb der Kristallite bzw. Körner ließ sich übereinstimmend mit Festkörper-NMR und Impedanzspektroskopie charakterisieren. Zusätzlich zeigte die Modulus-Darstellung der Impedanzdaten noch einen weiteren Bewegungsprozess auf, der sich einer Bewegung in den Korngrenzen zuordnen ließ. Die Modulus-Darstellung bildet neben einer Anpassung der Impedanzdaten über Ersatzschaltbilder einen weiteren hilfreichen Baustein für eine umfassende Analyse der Kationenbewegung. Für Li₂Ti₃O₇ konnte außerdem eine zweidimensionale Li-Bewegung innerhalb der Schichten mit der Festkörper-NMR nachgewiesen werden.

Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃

Mit dem Mischkationensystem Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ wurde eine weitere eindimensionale Tunnelstruktur studiert. Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ zeichnete sich nicht nur als Modellsystem für eine mögliche (quasi-) eindimensionale Kationenbewegung aus, sondern es konnte ein Mischalkaliefekt nachgewiesen werden. Die Charakterisierung der Struktur erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Neben der Kontrolle der Präparation durch Pulver-Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie wurde das Temperaturverhalten von Na₂Ti₆O₁₃ in unterschiedlichen Gasatmosphären per Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht. Dies zeigte die Stabilität dieses Materials bis 1300 K unabhängig von der Gasatmosphäre. Li₂Ti₆O₁₃ ist dagegen nur bis 900 K stabil [210]. Diese Untersuchung wurde zusammen mit umfangreichen Messungen an Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ mittels Raman-Spektroskopie bereits veröffentlicht [212]. Die experimentellen Ergebnisse der Raman-Spektroskopie wurden durch Rechnungen mit dem Programm CRYSTAL unterstützt. Dies ermöglichte es auch in dem Mischkationensystem Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ zwischen den Na⁺- und Li⁺-Ionen zu unterscheiden. Die Kationendynamik wurde mit der Festkörper-NMR untersucht. Dabei wurde vor allem die lokale Kationenbewegung charakterisiert. In der Spin-Gitter-Relaxation wurden Ratenmaxima für Na₂Ti₆O₁₃ und Li₂Ti₆O₁₃ erst für hohe Temperaturen $T > 600$ K beobachtet. Eine Frequenzabhängigkeit der Hochtemperatur-Flanke für die SGR bzw. SGR_ρ konnte bisher nicht ermittelt werden. Ob es sich um eine eindimensionale Kationenbewegung handelt, muss durch weitere Experimente untersucht werden. Mit der Impedanzspektroskopie wurden aus der Leitfähigkeit und der Modulus-Darstellung Sprungraten ermittelt. Diese ließen sich mit den Ergebnissen aus der ⁷Li-Spin-Alignment-Echo-NMR vergleichen. Mit der Impedanzspektroskopie ließ sich weiter ein Mischalkaliefekt für Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ beobachten.

8.2. Ausblick

Bei der Vielfalt der untersuchten Materialien ergeben sich wiederum viele weitere Forschungsthemen. Dabei kann und sollte nicht nur die Materialauswahl erweitert werden. Auch die untersuchten Materialien bieten noch offene Fragestellungen. Die verwendeten Messmethoden bieten ebenfalls eine Fülle an Daten zur Diffusivität im Allgemeinen, aber auch bezüglich der speziellen Fragestellung der Dimensionalität. Dies lässt sich mit weiteren Messmethoden ergänzen und gegebenenfalls lassen sich hier gewonnene Erkenntnisse unterstützen.

Metallisches Lithium in Elektrochemie und Batterien

Metallisches Lithium stellt für die Festkörper-NMR ein wertvolles Modellsystem in vielerlei Hinsicht dar. In jüngerer Zeit wird metallisches Lithium häufig in Zusammenhang mit einer deutlichen Steigerung der Energiedichte in Li-Ionen-Batterien diskutiert [7]. Nachteil einer Anode aus metallischem Lithium ist das Dendriten-Wachstum und ein Kurzschluss der Zelle bei Beschädigung des Separators. Eine Möglichkeit, diesen Nachteil zu umgehen, ist eine Neukonzeption der Batteriezelle hin zu einer Festkörper-Batterie (*all solid-state battery*). Zwei aktuelle Systeme mit einer metallischen Lithium-Anode sind die Li-Luft- und die Li-Schwefel-Batterie.

Weitere Aspekte und Untersuchungsmöglichkeiten an $\text{Li}_{0.7}\text{Nb}_3\text{S}_4$

Durch die eindimensionale Kristallgitterstruktur ist geometrisch schon ein niederdimensionaler Diffusionspfad für Lithium vorgegeben. Dieses muss durch weitere ^7Li -NMR-SGR-Messungen bei höheren Temperaturen über die Frequenzabhängigkeit auf der Hochtemperaturflanke zweifelsfrei festgestellt werden. Neben der Erweiterung des Temperaturbereichs für alle NMR-Methoden zur Untersuchung der Li-Dynamik sollte auch die Gitterstruktur durch eine MAS NMR-Studie an allen hier vorgestellten NMR-Kernen untersucht werden. Dabei kann als ein weiterer Punkt auch die Interaktion von Li mit Nb oder S mit einem Breitband-Doppelresonanz-Probenkopf untersucht werden. Eine Erweiterung der beobachtbaren Korrelationszeiten τ wäre durch die Impedanzspektroskopie gegeben. Eine Präparation bzw. ein Transfer in die Impedanzzelle unter Luftausschluss war zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht möglich und die Probenmenge war nicht gegeben.

Weitere Untersuchungen an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Am System $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sind weitere Messungen mit ^{23}Na -NMR-Spin-Gitter-Relaxation bei höheren Temperaturen nötig, um Maxima der Relaxationsraten beobachten zu können. Hierbei ist auch eine Frage, wie sehr sich das *spin lock*-Feld verringern lässt, um das Ratenmaximum zu möglichst niedrigen Temperaturen zu verschieben. Insbesondere ist auch die vorgestellte Machbarkeitsstudie für eine mögliche Untersuchung mit ^{23}Na -Spin-Alignment-Echo-NMR ein wichtiger Punkt. Hier sollte geprüft werden, in welchem Umfang diese Methode für einen weiteren Kern mit $I = 3/2$ angewandt werden kann.

Für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sollten die Ergebnisse aus der Impedanzspektroskopie mit einer neu

kontaktierten Probe verglichen werden. Damit sollte sich der Einfluss der Elektrode verringern.

Weiter sind Einkristalle von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und deren orientierungsabhängige Messung mit den Methoden der Festkörper-NMR und der Impedanzspektroskopie interessant.

Präparation und Untersuchungen an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$

Nach den Systemen $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ wäre es analog zu $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ möglich, auch hierbei Mischkationensysteme zu untersuchen und das Kationenverhältnis zu variieren. Insbesondere ist interessant, wie eine durch das Einbringen von Natrium vergrößerte van der Waals-Lücke zwischen den Ti_3O_7 -Schichten sich auf die Li-Bewegung auswirkt. Dieser Aspekt sollte dann nicht nur mit Festkörper-NMR-Methoden, sondern auch mit Methoden der Elektrochemie untersucht werden.

Mischkationensystem $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ steht weiter noch ein orientierter Einkristall zur Verfügung, welcher sowohl mittels Festkörper-NMR-Methoden als auch mit der Impedanzspektroskopie untersucht werden kann. Hierbei ist vor allem interessant, wie sehr sich die Beweglichkeit der Na^+ -Ionen in Abhängigkeit zur Ausrichtung parallel oder senkrecht zur c -Achse ändert.

Für das Mischkationensystem $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ könnten weitere Kationenverhältnisse synthetisiert und untersucht werden (z. B. $x = 0, 66; 1, 2; 1, 5$). Dies würde den gefundenen Mischalkaliefekt weiter stützen.

Da das Mischkationensystem $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ auch schon in vielen Varianten Gegenstand elektrochemischer Untersuchungsmethoden war, bleibt die Frage, ob der Mischalkaliefekt Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Untersuchungen in dieser Richtung sind Thema der Dissertation von K. Bösebeck.

Weiter könnten am System $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ auch Messungen mit temperaturabhängiger Raman-Spektroskopie durchgeführt werden. Aus der Linienverbreiterung können Aktivierungsenergien bestimmt werden. Interessant ist dabei, dass es Raman-Moden spezifisch für das Kation gibt. Auf diese Art ließe sich in den Mischsystemen also die Aktivierungsenergie für das jeweilige Kation bestimmen. Dies kann mit den zugehörigen ^6Li -, ^7Li - und ^{23}Na -NMR-Messungen verglichen werden.

A. Anhang Teil I: Ergänzende Messergebnisse

A.1. Ergänzungen zur Probencharakterisierung

A.1.1. Röntgen-Diffraktometrie

Vergleich gemahlene und ungemahlene Proben

Ein Vergleich des ungemahlene $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit gemahlene Produkten, welches in einer SPEX Schüttelmühle für 5 min bzw. für 30 min gemahlen wurde, wird in Abb. A.1 gezeigt. Für das 5 min lang gemahlene $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist eine Zunahme der Halbwertsbreiten (FWHM) der Röntgen-Reflexe beobachtet worden. Dies lässt sich einer Verringerung der Partikelgröße zuordnen. Es sind keine Phasenänderungen beobachtet worden. Die Zunahme der FWHM ist erst für das 30 min gemahlene Produkt erkennbar und wird noch deutlicher bei längeren Mahldauern (B.Sc.-Arbeit D. Kliem). Es ist eine Intensitätszunahme bei $2\theta = 27,4^\circ$ mit zunehmender Mahldauer zu beobachten. Dieses Signal lässt sich einer entstehenden TiO_2 -Phase (Rutil) zuordnen. Der Reflex der Rutil-Phase ist allerdings nach 5 min Mahldauer vernachlässigbar und könnte von Eduktresten herrühren.

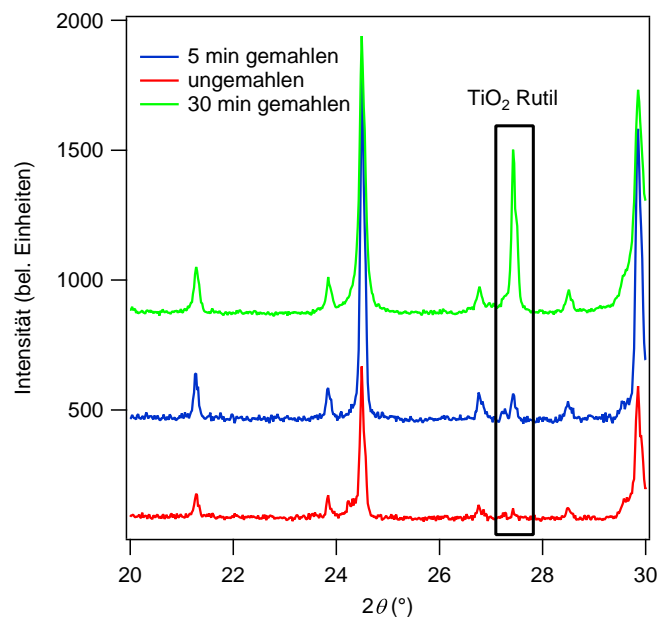


Abbildung A.1.: Röntgen-Diffraktogramme von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei unterschiedlichen Mahlgraden. Mahlvorgänge erfolgen in einer SPEX Schüttelmühle, einmal zu 5 min (Standardsynthese) und zu 30 min. Zum Vergleich das ungemahlene Material.

Diffraktogramme der Proben aus Berlin

Im Rahmen der Forschergruppe FOR1277 molife ist in der Gruppe von Prof. Lerch (TU Berlin) auch das Material $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hergestellt worden. Es ist ebenfalls ohne Fremdphasen mittels Festkörpersynthese und Ionenaustausch hergestellt worden. In der Abbildung A.2 sind die XRD-Daten und die Simulation zum Vergleich gezeigt. Beides stimmt miteinander überein.

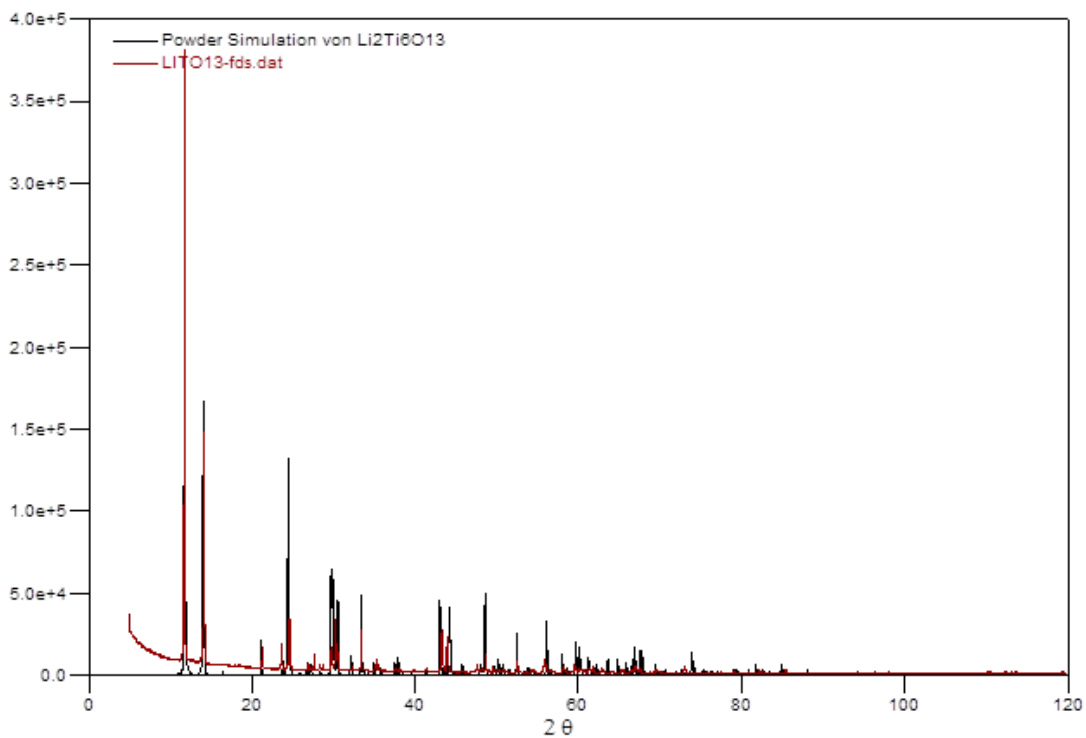


Abbildung A.2.: Röntgen-Diffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Synthese erfolgte durch Dr. S. Nakhal, Arbeitskreis Prof. Lerch, TU Berlin.

A.1.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Präparation von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Hannover beinhaltet den Zwischenschritt des Kugelmahlens für 5 min, um einerseits das sehr harte Mahlgut zu zerkleinern und homogenisieren und um andererseits durch größere Anzahl Spaltflächen den Ionenaustausch zu vereinfachen. Die Abbildung A.3 zeigt bei der festen Vergrößerung des Faktors 10000 zwei unterschiedliche Kontrastmodi, LEI und SEI. Der LEI-Modus gibt topografische Informationen besser wieder, während der SEI-Modus die bessere Auflösung bietet. Gerade bei der Aufnahme im SEI-Modus ist eine sehr gute Kristallinität trotz der Zerkleinerung anhand der Spaltflächen zu erkennen.

Mittels EDXS wurde auch die Elementverteilung in dem Probenmaterial untersucht. Das Integral dazu wurde in dem Kapitel schon gezeigt. An dieser Stelle soll die Elementverteilung orts aufgelöst dargestellt werden. Siehe dazu Abbildung A.5. Der dazugehörige Bildausschnitt ist in Abb. A.4 gezeigt. Es wird eine gleichmäßige Verteilung der Elemente über den Bildausschnitt bzw. über die Partikel beobachtet, was auf eine gleichmäßige chemische Reaktion hinweist, ohne Reste von Edukten zu hinterlassen.

Bei den Elementverteilungen sind Ti und O dem Produkt $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zuzuordnen, Nebenprodukte sind nicht beobachtet worden (siehe Kap. 3.3). Da Natrium nur in Spuren und über den gesamten Bildausschnitt verteilt ist, ohne an der Morphologie orientiert zu sein, kann dies als Verunreinigung angesehen werden. Verunreinigungen können nach dem Kationenaustausch durch den Waschvorgang eingetragen werden, genauso aber auch bei der Präparation für die Mikroskopie. Da für Pulverproben ein Kohlenstoffhaltiger Haftkleber verwendet wird, findet sich auch das Element C über die Oberfläche verteilt. Da die Verunreinigung mit Kohlenstoff höher ist als

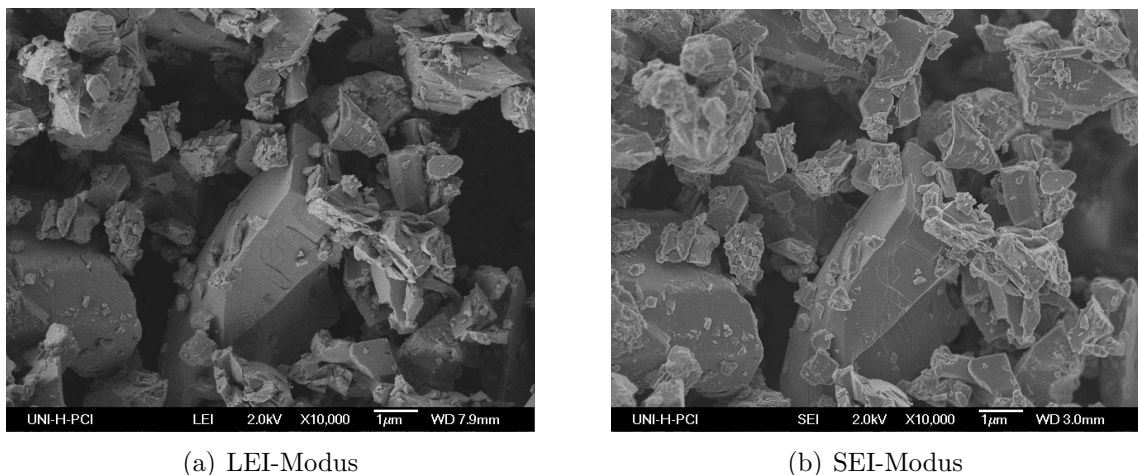


Abbildung A.3.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hergestellt in Hannover mit 10000-facher Vergrößerung und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast.

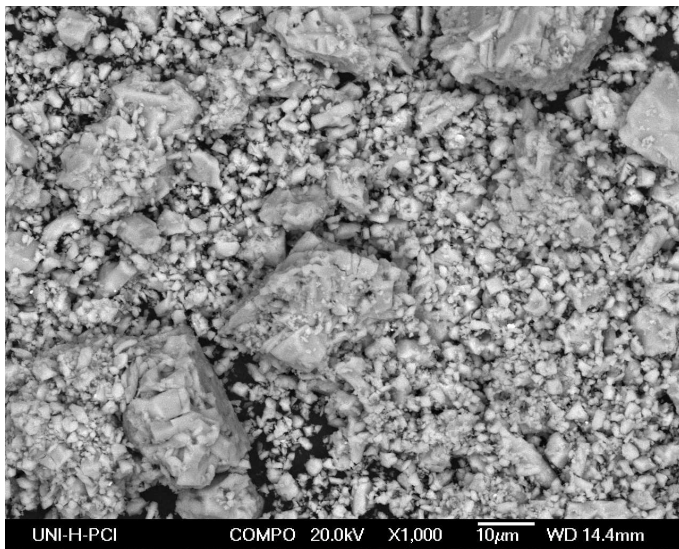


Abbildung A.4.: Bildausschnitt, welcher mittels EDXS untersucht wurde. Vergrößerung um Faktor 1000.

die mit Na lässt sich schon daran erkennen, dass Konturen der größeren Partikel zu beobachten sind.

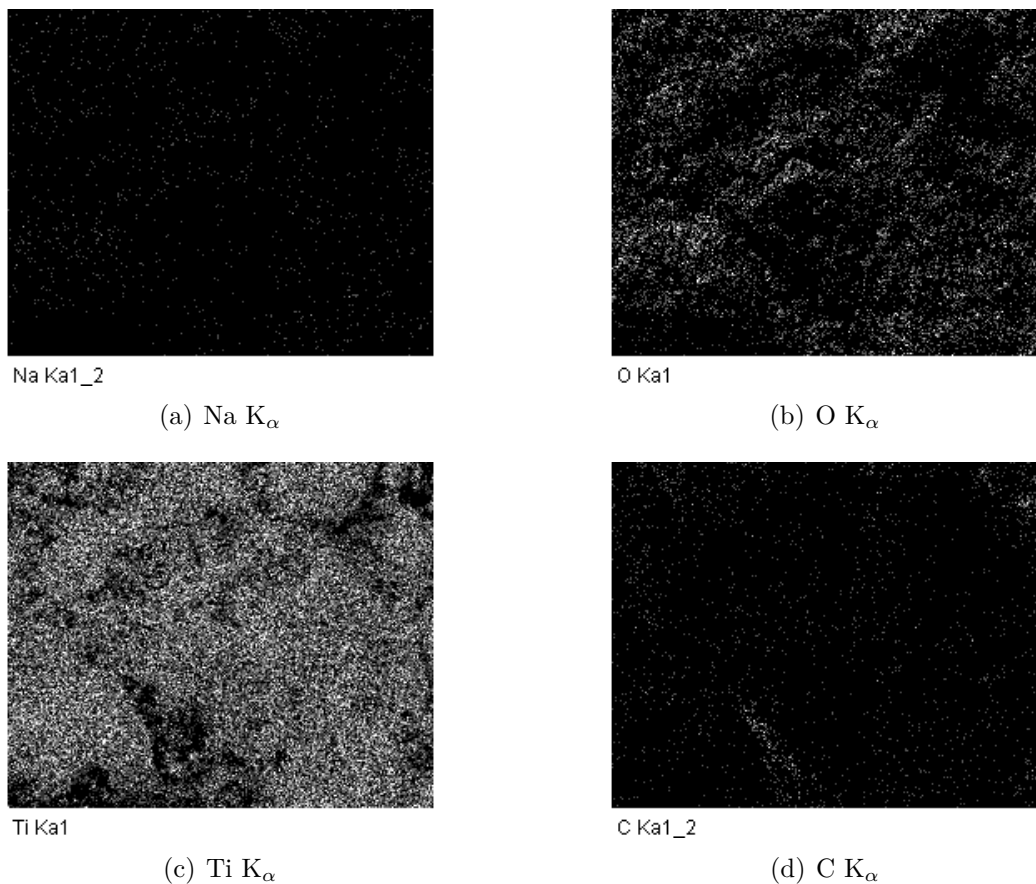


Abbildung A.5.: EDXS-Bilder von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ der verschiedenen Elemente C, Na, O und Ti. Der Bildausschnitt bezieht sich auf Abb. A.4. Das Kohlenstoffsignal bezieht sich auf den Haftkleber. Die Intensitäten des Na-Signals liegen im gleichen Bereich, so dass dieses vernachlässigt werden kann.

A.1.3. Raman-Spektroskopie

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchung aller Proben mittels Raman-Spektroskopie wurde anhand der Probe $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ auch untersucht, inwieweit Wasser das Material verändert haben könnte. Das aufgenommene Spektrum ist in Abbildung A.6 gezeigt. Die Skalierung legt den Fokus auf das Signal bei 3479 cm^{-1} , macht gleichzeitig aber auch klar, wie gering der Beitrag insgesamt ist. In der Literatur werden Raman-Moden für freie Wassermoleküle bei etwa 3600 cm^{-1} beobachtet [282]. In einer unter [283] gezeigten Berechnung für die Adsorption von H_2O auf TiO_2 verschiebt sich die Energie für die Wassermolekülschwingung etwas zu höheren Energien. Dies ist aber nur eine Simulation, dennoch liegt das beobachtete Signal im Bereich der Wassermolekülschwingungen. Für genauere Informationen über Wasseradsorption auf TiO_2 empfiehlt es sich die Reviews von U. Diebold [284] und M.

A. Anhang Teil I: Ergänzende Messergebnisse

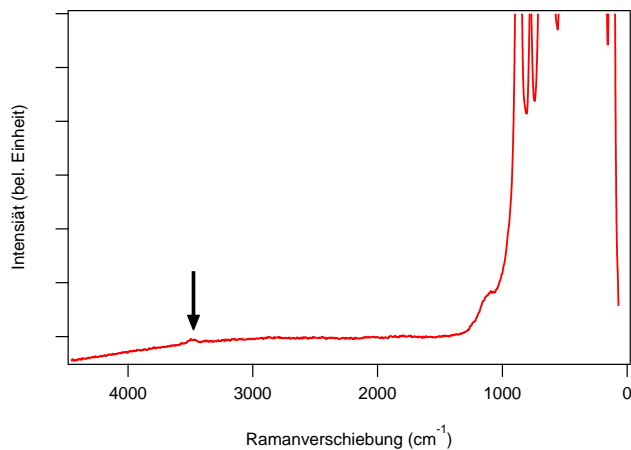


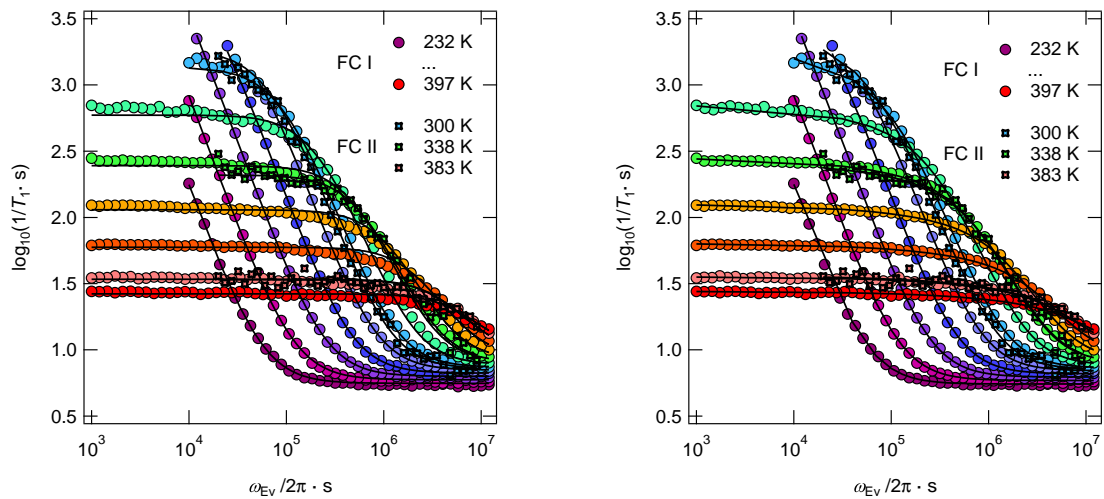
Abbildung A.6.: Raman-Spektrum von $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Es ist der Bereich der Wellenzahlen von $50\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ gezeigt, mit einer Auflösung von $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$. Mit einem Pfeil markiert ist das Signal bei 3479 cm^{-1} , welches einer Wasserschwingung zugeordnet werden kann.

A. Henderson [285] zu lesen.

Auch wenn nun ein Signal einer Wassermolekülschwingung beobachtet wird, so ist die Intensität derart gering im Vergleich zu den Intensitäten aus den Ti-O, Na-O und Li-O Gitterschwingungen, dass die Wasseradsorption vernachlässigbar gering ist und insbesondere eine Veränderung des Materials mittels Vergleich mit der Theorie ausgeschlossen werden kann. Dabei soll hervorgehoben werden, dass es sich bei dieser Probe um eine an Luft gelagerte Probe handelt. Das bedeutet, auch Langzeiteffekte können ausgeschlossen werden.

A.2. Ergänzungen zu ${}^7\text{Li}$ -FC zur Selbstdiffusion in Lithiummetall

Die globalen Anpassungen mit den drei unterschiedlichen Modellen nach BPP, MF und MV wurden anhand ihrer Anpassgüte unterschieden. In der Abbildung A.7 ist die Qualität der globalen Fits nur schlecht abzuschätzen, zeigt aber für das BPP-Modell (Abb. A.7(a)) sichtbare Abweichungen. Dabei war der Wert für das BPP-Modell mit $\chi^2 = 0,7$ etwa doppelt so hoch wie für die MF- und MV-Modelle. Da das Konzept der Einfachleerstellen weitestgehend akzeptiert ist, wurde aufgrund der Gleichwertigkeit der Modelle das MV für die eingehende Interpretation und Konzeption ausgewählt. Das bedeutet keinen Ausschluss der *mean-field approximation* von der Einbeziehung bei weiteren theoretischen und experimentellen Betrachtungen.



(a) ${}^7\text{Li}$ -FC-SGR. Für den globalen Fit wurde das BPP Modell genutzt.

(b) ${}^7\text{Li}$ -FC-SGR. Für den globalen Fit wurde die *mean-field approximation* (MF) genutzt.

Abbildung A.7.: ${}^7\text{Li}$ -FC-SGR ($\omega_{\text{ev}}/2\pi = 9,8$ MHz) für den Temperaturbereich 232 bis 397 K und die Modellabhängigen globalen Anpassungen.

A.3. Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: Hochfrequenzbereich der Leitfähigkeitsspektren

In Abbildung A.8 ist ein Bode-Plot des Realteils der Leitfähigkeit für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei hohen Frequenzen bis zum Gigahertz-Bereich zu sehen. Es sind nur wenige Temperaturen für den Temperaturbereich von 453 bis 513 K gezeigt. Im Gegensatz zu den Hochfrequenz-Messungen am $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist nur bei $T = 513$ K ein Wendepunkt im Graphen zu sehen, wo das dispersive Verhalten vor und nach diesem Punkt dieselbe Steigung aufweist. Dadurch ist eine Auswertung dieser Daten hinsichtlich eines Arrhenius-Verhaltens in der σT - bzw. Sprungraten-Auftragung für $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nicht möglich. Da aber bei $T = 513$ K dasselbe Verhalten wie bei $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ beobachtet wurde, kann vermutet werden, dass auch im $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ zwischen unterschiedlichen Bewegungsmechanismen und -reichweiten des Na^+ differenziert werden kann.

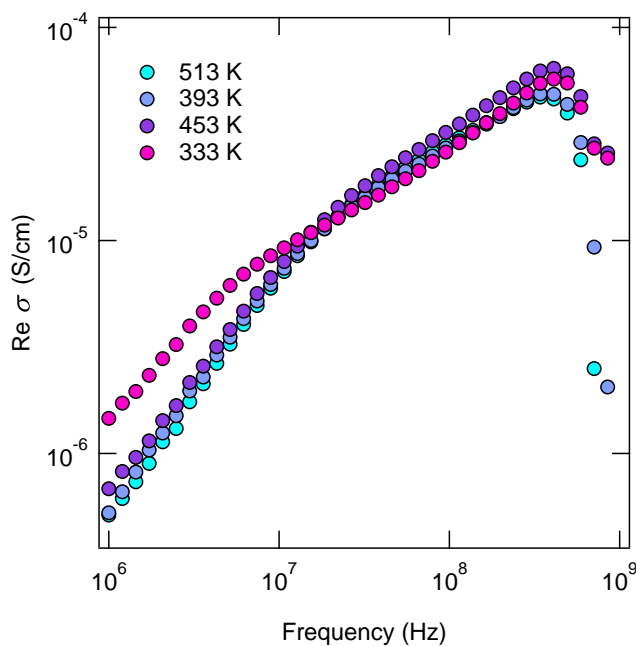


Abbildung A.8.: Festkörper-Impedanzspektroskopie Messung an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Bode-Plot des Realteils der Leitfähigkeit für Frequenzen $\omega/2\pi > 10^6$ Hz. Gemessen an der TU Graz in der Gruppe von Prof. Wilkening.

B. Anhang Teil II

B.1. Technische Spezifikationen

B.1.1. Impedanzspektroskopie

Die grundlegenden elektrischen Parameter des Novocontrol Concept 41 Systems sind in Tabelle B.1 aufgeführt. Die Parameter für das Novocontrol Concept 80 System an der TU Graz sind z. B. in [11] beschrieben. Für das Concept 41 System und der verwendeten Novocool-Einheit und ZGS-Zelle ist ein Temperaturbereich von 130 K bis 520 K möglich. Typischerweise können so z. B. Leitfähigkeiten im Bereich von etwa 10^{-15} bis 10 S/cm bestimmt werden.

Weiter stand ein HP 4192A Impedanzspektrometer zur Verfügung. Dieses deckt einen Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz ab, Impedanz- und Kapazitätsbereich sind ebenfalls geringer im Umfang im Vergleich zu den Novocontrol Systemen. Der HP 4192A wird zusammen mit einer im Haus angefertigten Impedanzzelle betrieben. Diese ist für einen Temperaturbereich von 293 K bis etwa 1000 K ausgelegt. Dabei wird die Zelle mit Schutzgas gespült. Weitere Details sind in [11] zu finden.

Tabelle B.1.: Zusammenfassung der Spezifikationen des Novocontrol Concept 41 Turnkey Systems nach [186, 286]

Alpha-A		
Frequenz	$3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^7$ Hz	
Impedanz	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{15}$ Ohm	
Kapazität	$3 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^0$ F	
	ZGS	ZG4
Frequenz	$3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^7$ Hz	$3 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^7$ Hz
Impedanz	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{14}$ Ohm	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{14}$ Ohm
Kapazität	$3 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^0$ F	

B.1.2. NMR-Spektroskopie

Apparatives

Zur Verfügung standen drei Festkörper-NMR-Spektrometer:

- Bruker Avance III 600 mit einem Bruker Ultrashield WB 600 Kryomagneteten
- Bruker MSL 400 mit einem geschimten Oxford 400 MHz Kryomagneteten
- Bruker MSL 100 mit einem Oxford ESR 300 MHz

Für jedes der Festkörper-NMR-Spektrometer können verschiedene Probenköpfe genutzt werden. Bruker Avance III 600 System:

- 1-Kanal Breitband (BB)-Probenkopf, PTFE, 5 mm Spulendurchmesser, 170 K bis 470 K
- 2-Kanal Doppelresonanz-Probenkopf ($^7\text{Li} - ^{19}\text{F}$), Glas, 5 mm Spulendurchmesser, 170 K bis 620 K
- 2-Kanal MAS-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{19}\text{F} - \text{BB}$), 7 mm Spulendurchmesser/Rotor, 293 K bis 1000 K, IR-Laser-Heizung
- 2-Kanal MAS-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{19}\text{F} - \text{BB}$), 4 mm Spulendurchmesser/Rotor, 170 K bis 320 K
- 2-Kanal MAS-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{19}\text{F} - \text{BB}$), 2,5 mm Spulendurchmesser/Rotor, 170 K bis 320 K
- 2-Kanal MAS-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{19}\text{F} - \text{BB}$), 1,3 mm Spulendurchmesser/Rotor, 170 K bis 320 K

Bruker MSL 400 System:

- 1-Kanal Breitband (BB)-Probenkopf, PTFE, 5 mm Spulendurchmesser, 170 K bis 470 K
- 1-Kanal Breitband (BB)-Probenkopf, Keramik, 5 mm Spulendurchmesser, 170 K bis 620 K

- 2-Kanal MAS-Probenkopf ($^1\text{H}, ^{19}\text{F}$ – BB), 4 mm Spulendurchmesser/Rotor, 170 K bis 320 K

Bruker MSL 100 System:

- 1-Kanal Breitband (BB)-Probenkopf, PTFE, 5 mm Spulendurchmesser, 170 K bis 470 K
- 1-Kanal Breitband (BB)-Probenkopf, Keramik, 7 mm Spulendurchmesser, 293 K bis 1000 K

Pulsprogramme

Saturation Recovery-Pulsfolge für die Messung der Spin-Gitter-Relaxation:

$$[\pi/2|_x]_{\geq 10} - \text{vd} - \pi/2|_{\Phi} - \text{FID}$$

Es werden zu Beginn 10 oder mehr 90° -Pulse im Abstand weniger Mikrosekunden gesendet. Danach soll die Magnetisierung M auf Null abgesunken sein. Dann wird eine variable Zeitdauer (vd) abgewartet, bevor nach einem Detektionspuls der FID aufgezeichnet wird. Der Phasenzzyklus Φ ist beim Avance III 600 $x x y y -x -x -y -y$ und bei den MSL Systemen $x x -x -x$.

Spin Lock-Pulsfolge für die Messung der Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem:

$$\pi/2|_{\Phi 1} - \text{vp}_{\Phi 2} - \text{FID}$$

Zu Beginn wird ein 90° -Puls mit dem Phasenzzyklus $\Phi_1 = x - x$ eingestrahlt. Dann folgt der *spin lock*-Puls vp mit variabler Pulslänge und Phasenzzyklus $\Phi_2 = y - y$ und die Aufzeichnung des FID.

Abgewandelte Version mit einer *Saturation Recovery*-Pulsfolge zu Beginn:

$$[\pi/2|_x]_{\geq 10} - \pi/2|_{\Phi 1} - \text{vp}_{\Phi 2} - \text{FID}$$

Der Vorteil dieser von P. Bottke modifizierten Pulsfolge ist das Entfallen der Wartezeit $5 \cdot T_1$ zwischen den Pulsfolgen.

B.2. Temperaturkalibration MAS-Probenköpfe

Am Bruker Avance III 600 NMR-Spektrometer werden vier Probenköpfe eingesetzt, welche *magic angle spinning* (MAS) ermöglichen. Dabei bilden drei NMR-Probenköpfe für die Rotorengößen 1,3 mm, 2,5 mm und 4 mm die Basis für Strukturaufklärung in einem begrenzten Temperaturbereich. Geheizt oder gekühlt werden

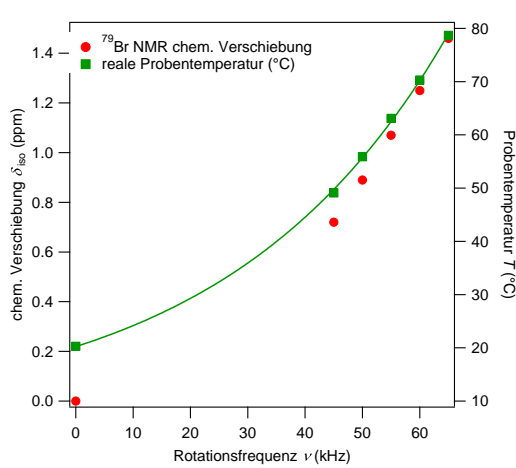
die Probenköpfe über einen N₂-Gasstrom, welcher geheizt oder im Durchlauf in flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Der einstellbare Temperaturbereich dieses Gasstroms beträgt dabei 170 K bis 320 K. Die möglichen Rotationsgeschwindigkeiten der Probe ist durch den Rotordurchmesser vorgegeben. Für 1,3 mm Durchmesser beträgt die Rotationsgeschwindigkeit 60 kHz, bei 2,5 mm beträgt diese 30 kHz und für 4 mm 15 kHz. Für den Laser-MAS-Probenkopf, welcher mittels eines Diodenlaser-Arrays einen IR-Laserstrahl zum Aufheizen des Probenmaterials im Rotor nutzt, gilt für den Rotordurchmesser von 7 mm eine maximale Geschwindigkeit von 3 kHz. Eine Kühlung dieses Probenkopfes ist nicht möglich.

Durch die Rotation der Probe erwärmt sich durch Reibung der Rotor und damit das innenliegende Material. Vom Aufbau der Standard-MAS-Probenköpfe her ist es nicht möglich mittels Thermoelementen oder optischen Methoden die Temperatur des Materials direkt zu erfassen. Die beiden installierten Thermoelemente bestimmen nur die Temperatur am Ein- und Ausgang des Stators. Um jedoch eine Temperaturbestimmung im Innern des Rotors vorzunehmen, kann die Linienverschiebung der ⁷⁹Br bei KBr genutzt werden [287]. Alternativ wird in der Literatur auch häufig die Linienverschiebung von ²⁰⁷Pb zur Temperaturermittlung genutzt [288–290].

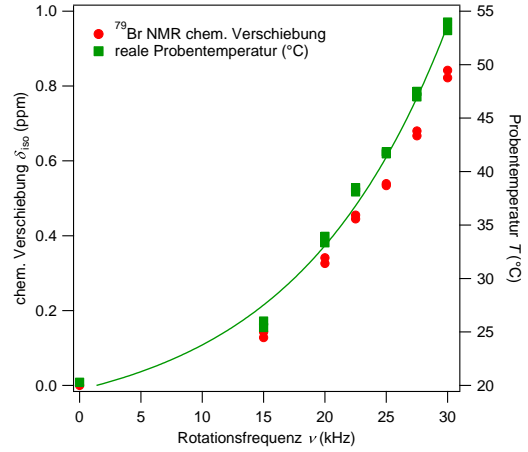
In Abbildung B.1 sind die Kalibrationskurven für alle vier Probenköpfe gezeigt. Für alle Probenköpfe gilt, dass die reale Proben temperatur einer exponentiellen Zunahme in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz folgen. Das bedeutet insbesondere für den 1,3 mm Rotordurchmesser, dass sich das innenliegende Material schnell auf etwa 350 K aufheizen kann. Dies muss bei der Interpretation von NMR-Spektren beachtet werden, da durch die Temperaturzunahme Effekte wie z. B. Koaleszenz das NMR-Spektrum verändern können. Für den Laser-MAS-Probenkopf bedeutet die Kalibration, dass die Temperatur linear vom Strom durch das Laserdioden-Array abhängig ist und die Temperatur des Materials im Rotor durch eine Gleichung vom Typ $T(I) = m \cdot I + b$ mit $m = 91(2) \text{ }^\circ\text{C/A}$ und $b = -348(13) \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben werden kann. Durch das wesentlich kleinere Volumen, welches erwärmt wird, kann ein Temperaturgradient über dieses Volumen ausgeschlossen werden. Messungen mit längeren Haltezeiten zeigten keinen Unterschied zu der von Bruker empfohlenen Warte-/Haltezeit von 10 min¹. Weiter zeigte einer weitere Kalibration rund ein Jahr nach Installation ebenfalls keine Unterschiede zur ersten Temperaturkalibration. Eine erneute Kalibration scheint also erst bei einer Justage des Lasers oder anderen Arbeiten am Probenkopf nötig zu sein.

In Abb. B.2 ist der für Hochtemperatur-NMR-Messungen am Bruker Avance III NMR-Spektrometer genutzte Laserbeheizte 2-Kanal-MAS-NMR-Probenkopf zu sehen. Der Probenkopf verfügt über einen ¹H/¹⁹F- und einen Breitband-Kanal. Probenmaterial kann in einen ALN-Container gefüllt werden. Dieser wird in einen 7 mm-ZrO₂-Rotor gesteckt, welcher eine Bohrung im Boden aufweist. Auf diese Stelle wird der über eine Glasfaser geführte Laserstrahl über einen Spiegel fokussiert und zur

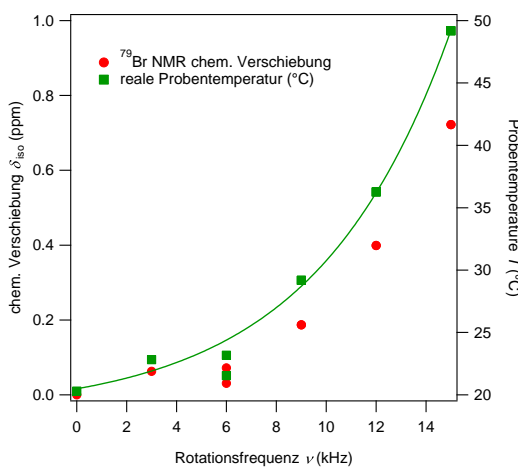
¹Empfehlung von Dr. Sebastian Wegener bei der Installation des Geräts.



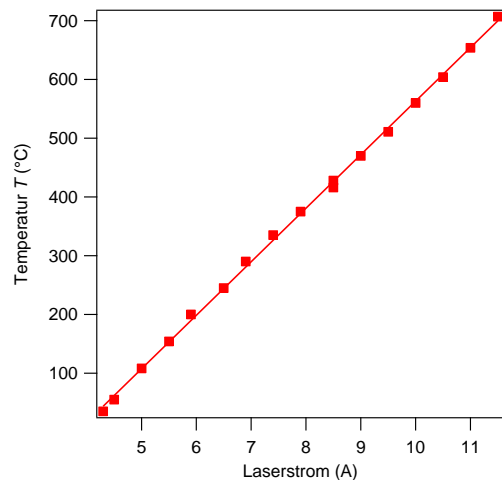
(a) 1,3 mm MAS Probenkopf



(b) 2,5 mm MAS Probenkopf



(c) 4 mm MAS Probenkopf



(d) 7 mm Laser MAS Probenkopf

Abbildung B.1.: Chemische Verschiebung der ^{79}Br Linie aufgetragen gegen die Rotationsgeschwindigkeit. Ebenfalls aufgetragen gegen die Rotationsgeschwindigkeit ist die Umrechnung in eine reale Proben temperatur, ausgehend von der jeweils zum Messzeitpunkt herrschenden Umgebungstemperatur (im Mittel etwa 295 K).



Abbildung B.2.: Laserbeheizter 2-Kanal-MAS-NMR-Probenkopf der Firma Bruker Biospin GmbH. Das Bild zeigt den Probenkopf auf der Lasereinheit liegend. Die Lasereinheit besteht aus einem Diodenlaser-Array der Firma LIMO.

Heizung der Probe genutzt. Die entstehende Abwärme wird durch den Luftstrom für die Rotation der Probe um den magischen Winkel abgeführt. So können Temperaturen bis etwa 900 K erreicht werden. Das Lasersystem besteht aus einem Diodenlaser-Modul der Firma LIMO. Die Wellenlänge beträgt $\lambda = 975 - 981$ nm bei einer maximalen Leistung von 200 W. Zur Justage des Spiegels kann ein HeNe-Pilotlaser verwendet werden. Weiter ist die Glasfaser zur Einkopplung in den Probenkopf durch ein Stahlgeflechtmantel geschützt.

B.3. Konferenzbeiträge

1. *Dynamics in Confined Geometries - From Basics to Complex Phenomena in Li^+ and Na^+ Ion Conductors*
K. Volgmann
Eingeladener Vortrag, TU Clausthal, Seminar Graduiertenkolleg, 2015
2. *Dynamics in Confined Geometries - From Basics to Complex Phenomena in Li^+ and Na^+ Ion Conductors*
K. Volgmann
Eingeladener Vortrag, TU Darmstadt, Seminar Prof. Vogel u. Prof. Fujara, 2014
3. *7Li Field-Cycling NMR as Powerful Tool for Investigating Li Ion Conductors*
K. Volgmann, B. Kresse, A. F. Privalov, F. Fujara, P. Heitjans
Poster, Bunsenkolloquium 2014 „Lithium in Solids: Structure and Dynamics“, Hannover
4. *Multinuclear Solid-State NMR Study of Local Structure and Dynamics in $Li_{0.7}Nb_3S_4$*
K. Volgmann, V. Epp, P. Bottke, C. V. Chandran, S. Nakhal, M. Lerch, M. Wilkening, P. Heitjans
Poster, Bunsenkolloquium 2014 „Lithium in Solids: Structure and Dynamics“, Hannover
5. *Conductivity and Dielectric Properties of $Li_xNa_{2-x}Ti_6O_{13}$ ($x = 0...2$)*
K. Volgmann, P. Heitjans
Vortrag, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2014
6. *Diffusion in $Li_xNa_{2-x}Ti_6O_{13}$ investigated with impedance spectroscopy*
K. Volgmann, K. Bösebeck, P. Heitjans
Poster, Diffusion Fundamentals V 2013
7. *Impact of Mixed Cation Effect on Li Diffusivity in Channel-structured $Li_xNa_{2-x}Ti_6O_{13}$*
K. Volgmann, P. Heitjans
Poster, Bunsentagung 2013
8. *Lithium ion dynamics in channel-structured $Li_2Ti_6O_{13}$*
K. Volgmann, P. Heitjans
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2012
9. *Interaction of H_2O molecules with Fe films investigated by Metastable Induced Electron Spectroscopy (MIES)*
K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
Vortrag, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2011

B. Anhang Teil II

10. *Interaction of Fe and Fe₂O₃ with H₂O and CO₂*
K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2010
11. *Crystallization and Phase Separation of Si_{1-x}C_x Films*
K. Volgmann, W. Gruber, H. Schmidt, W. Maus-Friedrichs, U. Geckle, M. Bruns
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2010
12. *Interaction of Fe and Fe₂O₃ with reactive gases*
K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
Poster, DPG Frühjahrstagung (Sektion Kondensierte Materie) 2009

B.4. Publikationen

1. *Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity*
A. Wollbrink, K. Volgmann, J. Koch, K. Kanthasamy, C. Tegenkamp, Y. Li, H. Richter, S. Kämnitz, F. Steinbach, A. Feldhoff, J. Caro
Carbon (2016) accepted; DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.062
2. *Lattice Vibrations to Identify the Li/Na Ratio in $Li_xNa_{2-x}Ti_6O_{13}$ ($x = 0...2$)*
K. Volgmann, A. Schulz, A.-M. Welsch, T. Bredow, S. Nakhal, M. Lerch, P. Heitjans
Z. Phys. Chem. **229** (2015) 1351-1362; DOI: 10.1515/zpch-2015-0585
3. *Local determination of the amount of integration of an atom into a crystal surface*
K. Volgmann, H. Gawronski, C. Zaum, G. G. Rusina, S. D. Borisova, E. V. Chulkov, K. Morgenstern
Nature Communications **5** (2014) 5089-; DOI: 10.1038/ncomms6089
4. *The interaction of H_2O molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS*
K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
Surface Science **606** (2012) 858-864; DOI: 10.1016/j.susc.2012.02.002
5. *The interaction of oxygen molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS*
K. Volgmann, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs
Surface Science **604** (2010) 906-913; DOI: 10.1016/j.susc.2010.02.018
6. *The adsorption of CO_2 and CO on Ca and CaO films studied with MIES, UPS and XPS*
F. Voigts, F. Bebensee, S. Dahle, K. Volgmann, W. Maus-Friedrichs
Surface Science **603** (2009) 40-49; DOI: 10.1016/j.susc.2008.10.016

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung der verschiedenen Messmethoden und deren abgedeckten Bereiche des Diffusionskoeffizienten. Nach [11, 71, 108, 109]	30
2.2. Gesamtmagnetisierungsvektor \mathbf{M} im kartesischen Laborkoordinatensystem parallel zu einem externen Magnetfeld \mathbf{B}	33
2.3. Präzession der Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} mit der Larmorfrequenz ω_0	34
2.4. Anschauliches, vereinfachtes Beispiel für das Vektormodell im Zusammenhang mit einem FID und dem daraus resultierenden NMR-Spektrum.	34
2.5. Schematische Darstellung eines Pulver-NMR-Spektrums (<i>powder pattern</i>) für eine anisotrope chemische Verschiebung. Simulation mit Hilfe des Programms WSolids [121] für den Fall axialer Symmetrie, $I = \frac{3}{2}$. Parameter (Haeberlen-Konvention): $\delta_{\text{iso}} = 20$ ppm, $\Delta_{\text{CS}} = -50$ ppm, $\eta_{\text{CS}} = 0$	37
2.6. Schematische Darstellung eines Pulver-NMR-Spektrums (<i>powder pattern</i>) für die Quadrupol-Wechselwirkung im statischen Fall. Simulation mit Hilfe des Programms WSolids [121] für den Fall axialer Symmetrie. Parameter: $\chi = 20$ Hz, $\eta_{\text{Q}} = 0$, $I = \frac{3}{2}$	39
2.7. Schematische Darstellung des Verlaufs der bewegungsinduzierten Linienverschmälerung. Aufgetragen ist die Halbwertsbreite (volle Breite bei halber Höhe des Maximums) in Hertz gegen die Temperatur in Kelvin. Die Anpassung einer solchen Kurve kann entweder nach dem Modell von Abragam [116] oder Hendrickson und Bray [123] erfolgen.	40
2.8. Beispielhafter Verlauf der Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationsraten für eine isotrope, unkorrelierte Bewegung in Abhängigkeit von der inversen Temperatur.	43
2.9. Darstellung der Jeener-Broekaert-Pulsfolge [133] (nach [33]). Zunächst wird mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls die Magnetisierung \mathbf{M} in die xy -Ebene gedreht. Nach der Präparationszeit t_p wird über einen $\frac{\pi}{4}$ -Puls die Information über den Anfangszustand gespeichert. Dabei soll $t_p < T_2$ gelten. Nach einer Mischzeit t_m wird über einen weiteren $\frac{\pi}{4}$ -Puls der Endzustand ausgelesen. Das Echomaximum ist nach einer weiteren Dauer t_p zu beobachten.	45

2.10. Schematische Darstellung der Field-Cycling-NMR (nach [142, 143]). Die eingezeichneten Übergänge zwischen den unterschiedlichen Magnetfeldstärken sollen idealerweise adiabatisch sein. Technisch ist die Realisierung schwierig, siehe dazu ein aktuelles Review [142]. Weitere Hinweise im Text.	47
2.11. Pulssequenz für 2D EXSY (nach [146]).	48
2.12. Schematische Darstellung (doppellogarithmisch) des Jonscher-Verhaltens anhand des Verlaufs von $\text{Re } \sigma$. Als Parameter für die Simulation der Gl. 2.62 wurden $\sigma_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ S/cm, $A = 1 \cdot 10^{-9}$ und $n = 0,8$ gewählt.	52
2.13. Schema eines Zwei-Phasen-Systems auf Basis des Serien-Schicht-Modells und Ersatzschaltbild für das Serien-Schicht-Modell nach [147].	55
2.14. Schema eines Zwei-Phasen-Systems auf Basis des Parallel-Schicht-Modells und Ersatzschaltbild für das Parallel-Schicht-Modell nach [147].	56
3.1. XRD-Daten von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$. Aufgenommen an einem X'PERT Pro PANalytical Pulver-Röntgendiffraktometer, TU Berlin, Institut für Chemie, Dr. Suliman Nakhal. Cu K_α -Linie $\lambda = 0,154$ nm, Messbereich $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$	65
3.2. XRD-Daten von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Aufgenommen am Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer (Institut für Physikalische Chemie). Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154$ nm, Messbereich $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$. Neben den Messdaten sind als rote Balken die Reflexpositionen aus [207] aufgetragen.	66
3.3. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit verschiedenen Vergrößerungen und im Sekundärelektronenkontrast (LEI-Modus). Der LEI-Modus gibt topologische Informationen zu Lasten der Auflösung wieder. Aufgenommen an einem JEOL JSM-6700F im Institut für Physikalische Chemie, Hannover, durch Dr. Björn Karl Licht.	67
3.4. XRD-Daten von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Aufgenommen am Bruker AXS D8 Advance Röntgendiffraktometer (Institut für Physikalische Chemie). Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154$ nm, Messbereich $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$. Die Messung ist um einen Untergrund korrigiert, welcher stark zu kleinen Winkeln anstieg. Literaturangabe aus [88, 209].	68
3.5. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mit verschiedenen Vergrößerungen und im Sekundärelektronenkontrast. Der LEI-Modus gibt topologische Informationen zu Lasten der Auflösung wieder. Aufgenommen an einem JEOL JSM-6700F im Institut für Physikalische Chemie, Hannover, durch Dr. Björn Karl Licht.	69
3.6. XRPD-Daten von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$). Aufgenommen an einem Bruker D8Advance Röntgendiffraktometer, Cu K_α -Linie mit $\lambda = 0,154$ nm, Messbereich $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$	71

3.7.	Detailbereich $2\theta = 29^\circ\text{-}31^\circ$ aus der Abbildung 3.6 zur Veranschaulichung des Multipletts, welches sich mit zunehmenden Li-Gehalt verändert.	72
3.8.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit verschiedenen Vergrößerungen und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast. Der LEI-Modus gibt topologische Informationen besser wieder.	74
3.9.	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit verschiedenen Vergrößerungen und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast.	75
3.10.	EDX-Analyse von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Probe ist frei von Verunreinigungen und zeigt kein verbleibendes Natrium nach vollständigem Ionenaustausch. Das Na-Signal kann genauso wie das C- und Si-Signal von Verunreinigungen durch die Präparation für das REM herrühren. . .	76
4.1.	Korrektur der gemessenen T_1^{-1} -Relaxationsraten um den Korringa-Faktor $T_1 \cdot T = 43,4 \text{ s}\cdot\text{K}$ aus [80] für die Temperatur 292 K. Die Messdaten T_1^{-1} sind als rote Quadrate aufgetragen. Die rein diffusionsinduzierten Relaxationsraten $T_{1,\text{dip}}^{-1}$ sind als grüne Kreise gezeigt. Der elektronische Beitrag $T_{1,e}^{-1}$ ist als Differenz bei hohen Frequenzen $\omega_{\text{ev}}/2\pi$ zu erkennen. Gemessen bei der ^7Li -Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 9,8 \text{ MHz}$. 81	81
4.2.	Korrigierte T_1^{-1} Relaxationsraten über den gemessenen Temperaturbereich 232 bis 397 K. Gemessen wurde bei der ^7Li Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 9,8 \text{ MHz}$	82
4.3.	Detaildarstellung der Messdaten bei unterschiedlichen Temperaturen (Abb. 4.3(a)-4.3(c)). Die T_1^{-1} -Raten (grüne Kreise) sind nicht um die Korringa-Relation korrigiert, um im globalen Fit die Korringa-Konstante $T_1 \cdot T$ ermitteln zu können. Neben dem BPP-Modell (blaue gestrichelte Linie) sind zwei weitere Modelle nach [224] gezeigt, die <i>mean-field approximation</i> (rote gepunktet-gestrichelte Linie) und der Grenzfall einfacher Leerstellen (schwarze Linie). Ebenfalls gezeigt ist in Abb. 4.3(d) der globale Fit unter Benutzung des Modells einfacher Leerstellen für alle Temperaturen.	83
4.4.	Darstellung der gemessenen T_1^{-1} -Raten in Abhängigkeit von der Temperatur T . Zwei Kurven sind exemplarisch hervorgehoben (rote Kreise $\omega_{\text{ev}}/2\pi = 5,7 \cdot 10^6 \text{ 1/s}$, grüne Quadrate $\omega_{\text{ev}}/2\pi = 3,6 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$). Ein globaler Fit über alle Daten mit dem BPP Modell ergibt eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,52(1) \text{ eV}$	84

4.5.	Darstellung der aus dem globalen Fit der Messdaten (Abb. 4.3(d)) über die Einstein-Smoluchowski-Relation berechneten Diffusionskoeffizienten. Dabei wird zwischen den Modellen BPP (rote Kreise/Linie), MF (grüne Rauten/Linie) und MV (schwarze Dreiecke/Linie) unterschieden. Die Diffusionskoeffizienten sind nicht um einen Korrelationsfaktor korrigiert.	85
4.6.	Simulation von $1/T_1$ -Raten für Temperaturen $T > 397$ K mit Hilfe der Gl. 4.4. Zum Vergleich sind die unkorrigierten $1/T_1^{-1}$ -Raten bei $T = 397$ K ebenfalls dargestellt. Es wurde für die Berechnung $T_1 \cdot T = 42,5$ s·K verwendet, wobei dieser Wert aus der Anpassung durch das Einfachleerstellen-Modell in Abb. 4.3 stammt.	86
5.1.	Kristallgitterstruktur von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ aus zwei unterschiedlichen Betrachtungswinkeln. Kristallographische Daten wurden aus [204] übernommen und mit der Software Diamond 3 von Crystal Impact dargestellt.	94
5.2.	^{33}S -NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$, beide aufgezeichnet bei $T = 295$ K. Durch die hohe chemische Verschiebung und die große Linienbreite bedingt kommt es zu einem Abschneiden des Spektrums, da die maximale spektrale Breite des NMR-Spektrometers begrenzt ist. Der Vergleich mit dem <i>Solid-Echo</i> -Spektrum zeigt, dass auch dort nur eine Linie beobachtet wird. Durch die Umgehung von Totzeiten wird ein Abschneiden vermieden.	95
5.3.	Detaildarstellung des ^{33}S -NMR-Solid-Echo-Spektrum (Abb. 5.2(b)). Die mit <i>dmfit</i> [233] durchgeführte Anpassung mit zwei Komponenten dient als Beispiel. Erläuterungen siehe Text.	96
5.4.	^{93}Nb -NMR-Spektren für $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ bei $T = 295$ K. Das <i>Solid-Echo</i> -Spektrum 5.4(b) von $\text{Li}_{0,7}\text{Nb}_3\text{S}_4$ zeigt trotz Refokussierung keine Verschmälerung der Linie.	97
5.5.	Simulation eines ^{93}Nb -NMR-Spektrum (durchgezogene Linie) und das experimentelle Spektrum aus Abb. 5.4(a) (Punkte). Der mit <i>WSolids</i> durchgeführten Simulation liegt folgender Parametersatz zugrunde: $C_Q = 13$ MHz, $\eta_Q = 0,1$; $\delta_{iso} = -380$ ppm, $\Delta\delta = 270$ ppm, $\eta_{CSA} = 0,57$	98
5.6.	^6Li -NMR-Spektrum, aufgezeichnet mit einer Solid-Echo-Pulsfolge ($\omega_0/2\pi = 88,3$ MHz, $T = 295$ K). Die Parameter für die Pulssequenz sind SF 88,34214 MHz, Offset 0 Hz $\frac{\pi}{2} = 6$ μs , $\tau_{\text{Echo}} = 10$ μs	99
5.7.	Detaildarstellung der Lithium-Koordination durch die Schwefelatome in der Tunnelwand. Ein einzelnes Li-Atom wird durch ein dreifach erweitertes Dreiecksprisma mit zwei verzerrten Stirnflächen koordiniert. Auf einer dieser Stirnflächen sitzt das Nachbar-Li-Atom zur Hälfte. Beide Li-Atome werden durch dieselben Prismen koordiniert, wobei diese gegeneinander leicht verdreht sind.	101

- 5.8. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Larmorfrequenzen $\omega_0/2\pi$ bei Raumtemperatur $T = 295$ K. Weiter wurden die Spektren bei ruhender Probe aufgezeichnet. Sie zeigen die Zentrallinie und ein Paar Quadrupolsatelliten. Die Spektren wurden mit dem Programm *WSolids* [121] simuliert (gestrichelte Linie). . . . 102
- 5.9. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz) und deren Linienverschmälerung. *Saturation-Recovery*-Pulsprogramm (FID mit max. Intensität), $\pi/2 = 3,4$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 116,3975 MHz, Offset 513,97 Hz. Es kann ein zweiter Prozess beobachtet werden, dessen abgeschätzte Sprungrate zu $T_{1\rho}$ und SAE-Messungen passt. Der gesamte Prozess zeigt eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,27(3)$ eV und eine Sprungrate $\tau^{-1} = 5 \cdot 10^4$ 1/s bei $T = 341$ K. Der zweite Prozess ab 400 K weist ein $E_A = 0,6(2)$ eV und ein $\tau^{-1} = 2 \cdot 10^4$ 1/s bei $T = 464$ K auf. 103
- 5.10. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz) und deren Linienverschmälerung. Ein-Puls-Programm, $\pi/2 = 6$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 155,5155 MHz, Offset -379,29 Hz . . . 104
- 5.11. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz) und deren Linienverschmälerung. *Saturation-Recovery*-Pulsprogramm (FID mit max. Intensität), $\pi/2 = 3,0$ μs (optimiert für Zentrallinie), SF 233,3026 MHz, Offset -564,59 Hz. 105
- 5.12. ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation, gemessen mit *Saturation-Recovery*-Pulsfolge. Offene Datenpunkte stellen die Messdaten T_1^{-1} dar, während ausgefüllte Punkte die diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$ darstellen. Die Anpassung des nicht-diffusiven Untergrundes ist als gestrichelte Linie dargestellt. Der Bereich der Anpassung ist durch Pfeile angezeigt. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung der diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$. Ein Vergleich der diffusionsinduzierten Raten $T_{1,diff}^{-1}$ ist in Abb. 5.12(d) für $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz (Quadrate) und $\omega_0/2\pi = 233,2$ MHz (Kreise) gezeigt. Zusätzlich sind die unkorrigierten T_1^{-1} -Raten für $\omega_0/2\pi = 155,5$ MHz (Dreiecke) eingezeichnet. . . . 107
- 5.13. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem. Die Messung erfolgte über die *spin lock*-Pulsfolge. Offene Datenpunkte stellen die Messdaten dar, während geschlossene Punkte korrigierte Daten darstellen. Die Daten wurden um einen nicht-diffusiven Untergrund korrigiert, welcher ebenfalls als gepunktete Linie dargestellt ist. Der Wert des Exponenten α wird in T^α angezeigt. Weiter sind zwei Fits nach Gl. 5.7 der korrigierten $\text{SGR}\rho$ eingezeichnet, einmal für variablen Exponenten β (gestrichelte Linie) und einmal für $\beta = 2$ (durchgezogene Linie). 111
- 5.14. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echos und -Echozerfälle für vier verschiedene Präparationszeiten t_p bei der Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 116$ MHz und $T = 433$ K 112

- 5.15. Darstellung der gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echozerfälle und Li-Sprungraten. Larmorfrequenz $\omega_0/2\pi = 116,3$ MHz. Bei niedrigen Temperaturen ≤ 373 K sind keine diffusionsinduzierten Sprungraten zu beobachten. Aus der Arrhenius-Darstellung und einer linearen Datenanpassung 5.15(b) lassen sich eine Aktivierungsenergie $E_A = 0,68(3)$ eV und ein Vorfaktor $\tau_0^{-1} = 2,5 \cdot 10^{11}$ s $^{-1}$ berechnen. 113
- 5.16. ${}^7\text{Li}$ -NMR-SGR gemessen bei $\omega_0/2\pi = 12$ MHz an LiNb_3Se_4 von Kriger et al. [105]. Zwei Relaxationsratenmaxima wurden dort beobachtet mit $E_{A,1} \approx 0,5$ eV und $E_{A,2} \approx 0,1$ eV. 116
- 5.17. Ermittelte Sprungraten aus *motional narrowing* (Quadrate), SGR $_{\rho}$ (Dreiecke) und SAE (Kreise) halblogarithmisch aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Passt man die Datenpunkte dieser Methoden linear an, so erhält man für $E_A = 0,9(2)$ eV und ein Vorfaktor von $\tau_0^{-1} = 1,1 \cdot 10^{14}$ s $^{-1}$. Nicht alle Punkte aus dem *motional narrowing* wurden für die Anpassung mitgenutzt, sind aber der Vollständigkeit halber gezeigt. 117
- 6.1. Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, welche analog auch für $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ gilt. Strukturdaten aus [88] und gezeichnet mit Diamond v3.2 (Crystal Impact). 121
- 6.2. ${}^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz). Das experimentelle Spektrum in Abb. 6.2(a) ist referenziert auf 1 M NaCl (aq) und aufgenommen bei $T = 327$ K (korrigiert um Beitrag aus MAS). Das Spektrum ist unabhängig von ν und zeigt zwei Anteile, deren Linienform charakteristisch für Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ist. In 6.2(a) ist das gemessene Spektrum mit *dmfit* angepasst worden. Diese Ergebnisse sind mit *VASP*-Rechnungen verglichen worden. Die Werte aus der Theorie sind in Abb. 6.2(b) mit *WSolids* als NMR-Spektrum simuliert worden. 123
- 6.3. ${}^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz) für eine Auswahl an Temperaturen. Die Spektren wurden den T_1 -Messungen in Abb. 6.4 entnommen. Dabei wirkt sich die Totzeit bei der *saturation recovery*-Pulsfolge auf die FIDs aus und die Maxima in den Spektren sind abgeschnitten. Eine Anpassung nach der Koaleszenz der Linie bei $T = 433$ K erfolgte mit einer Lorentz-Funktion mit dem Programm *dmfit* [233]. Die Halbwertsbreite der Linie beträgt 10 kHz. 125

6.4.	^{23}Na -NMR-SGR ($\omega_0/2\pi = 158,8$ MHz) und SGR ρ ($\omega_1/2\pi = 15$ kHz). Pulslänge für $\frac{\pi}{2}$ -Puls beträgt $4,6 \mu\text{s}$ und die Leistung $P = 100$ W für beide Messungen. Das <i>locking field</i> wurde mit einer Leistung von $7,62$ W eingestrahlt. Für die SGR-Raten wurde den nicht-diffusiven Untergrund mit einer Funktion $\propto T^{-5,6}$ angepasst und von den Messdaten subtrahiert, um die diffusionsinduzierten Raten zu bekommen (Abb. 6.4(b)). Die Aktivierungsenergie der SGR-TT-Flanke beträgt etwa $0,41(3)$ eV, bei der SGR ρ beträgt diese $0,43(5)$ eV.	126
6.5.	^{23}Na -NMR-Spin-Alignment-Echo an $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz). Zur Aufzeichnung wurde die Jeener-Broekaert-Pulsfolge verwendet. Die Mischzeit t_m wurde zwischen 10^{-5} und 10 s variiert. Die Evolutions- oder Präparationszeit t_p betrug 30 und $150 \mu\text{s}$	127
6.6.	^6Li -MAS-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten ν der Probe ($\omega_0/2\pi = 88$ MHz). Spektren sind auf LiCl (1 M, aq) referenziert. Aufgrund der Erwärmung der Probe durch die Rotation (siehe Anhang B.2) ist mit steigender Rotationsgeschwindigkeit eine einsetzende Koaleszenz der ^6Li Linien zu beobachten. Weiter ist die Anpassung mit zwei Lorentzfunktionen (Abb. 6.6(a)–6.6(c)) dargestellt, um durch Integration die Besetzung der kristallographischen Plätze zu ermitteln. Im Fall der Koaleszenz (Abb. 6.6(d)) sind insgesamt 4 Lorentzfunktionen für die Anpassung nötig.	129
6.7.	^6Li -2D-NMR-EXSY-Spektren bei unterschiedlichen Mischzeiten t_{mix} . Die Rotationsgeschwindigkeit ν des Rotors beträgt 15 kHz ($\omega_0/2\pi = 88$ MHz).	130
6.8.	Ergebnis der ^6Li -2D-NMR-EXSY-Messungen (Abb. 6.7). Aufgetragen sind die normierten Intensitäten der Signale auf der Nebendiagonalen gegen die Mischzeit. Der exponentielle Verlauf wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst. Die ermittelte Korrelationszeit τ beträgt $0,076(23)$ s, der Streckfaktor $\gamma = 0,64(23)$	131
6.9.	^7Li -MAS-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der Probe ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz).	132
6.10.	Temperaturabhängige ^7Li -NMR-Spektren ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz) unter statischen Bedingungen aufgezeichnet. In der vergrößerten Darstellung lassen sich neben der Zentrallinie auch weitere Quadrupolübergänge beobachten.	133
6.11.	Darstellung des <i>motional narrowing</i> aus den temperaturabhängig aufgezeichneten ^7Li -NMR-Spektren in Abb. 6.10.	134
6.12.	^7Li -NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$. Aufgezeichnet bei ω_0 und verschiedenen ω_1 mittels Saturation-Recovery- und Spin-Lock-Pulsfolgen.	135
6.13.	Frequenzabhängigkeit der Hochtemperatur- und Tieftemperaturflanken aus ^7Li -NMR-SGR ρ -Messungen.	137

6.14. Transienten aus den normierten Amplituden der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spin-Alignment-Echos. Präparationszeit $t_p = 50 \mu\text{s}$. Eingeschränkter Temperaturbereich von 293 - 393 K.	138
6.15. Darstellung der Li-Sprungraten aus den vorgestellten Festkörper-NMR-Messungen. Die eingezeichnete Linie dient nur als Orientierungshilfe und stellt keine Anpassung dar.	140
6.16. Darstellung des Nyquist-Plots mit Anpassung und Ersatzschaltbild.	142
6.17. Darstellung des Realteils der Leitfähigkeit σ	144
6.18. Verdeutlichung der enthaltenen Informationen durch die Modulus-Darstellung. Besondere Bedeutung bei schlecht zu trennenden Prozessen mit ähnlichen Kapazitäten.	145
6.19. Darstellung der Impedanz und des Modulus. Während die Impedanz doppeltlogarithmisch aufgetragen ist, ist der Modulus normiert und halblogarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Die unterschiedliche Skalierung soll helfen, die beobachteten Maxima bestmöglich darzustellen.	146
6.20. Darstellung der Sprungraten ermittelt aus den Modulus- und Leitfähigkeitsspektren, sowie Vergleich mit Daten aus der ${}^{23}\text{Na}$ NMR. Die Ergebnisse aus Modulus und Leitfähigkeit stimmen sehr gut überein.	147
6.21. Nyquist-Darstellung der Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	149
6.22. Weitere Ergebnisse der Impedanzspektroskopie an $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	150
6.23. Vergleich der Li-Sprungraten in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aus Impedanzspektroskopie und ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ Festkörper-NMR-Spektroskopie.	151
7.1. Zeichnung der Kristallgitterstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Kristallographische Daten aus [210, 211] übernommen und mit der Software Diamond 3 von Crystal Impact dargestellt.	155
7.2. Weitere Ansicht im Vergleich zu Abb. 7.1 und Verdeutlichung der Kanalstruktur von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	156
7.3. <i>in situ</i> -Röntgen-Diffraktogramme, aufgenommen an einem Bruker D8 Advance in einer Anton Parr Hochtemperatur-Zelle. Die Zelle wurde einmal mit Argon und einmal mit synthetischer Luft gespült. Der Temperaturbereich umfasste 300 K - 1300 K für beide Gasarten. Gezeigt ist eine Auswahl aller Temperaturen, wobei sich bei keine Phasenumwandlung, starke strukturelle Umordnungen o. ä. beobachten ließen.	158

- 7.4. Auswertung der Rietveld-Analyse, durchgeführt mit DIFFRACplus TOPAS v4.2. Aufgeführt sind alle Gitterparameter, sowie das Volumen der Einheitszelle für das monokline System $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die Messpunkte unter Argon-Atmosphäre sind als rote Quadrate dargestellt, die Punkte gemessen unter synthetischer Luft als grüne Kreise. Die angegebene Temperaturproportionalität soll die Nichtlinearität der Gitterparameter a und c verdeutlichen. 160
- 7.5. Raman-Spektrum von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, sowie die Referenz-Ramanspektren der zwei TiO_2 -Modifikationen Anatas und Rutil und $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aus der Literatur. Für Anatas und Rutil sind Spektren angegeben, für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind nur die Positionen der gerechneten und beobachteten Raman-Linien eingezeichnet. 162
- 7.6. Raman-Spektren von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$). Es ist nur der Bereich bis 1000 cm^{-1} gezeigt, da bei größeren Energien keine relevanten Signale mehr auftreten und dadurch die Übersichtlichkeit erhalten bleibt. 163
- 7.7. Detailspektren von $\text{Li}_x\text{Na}_{2-x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($x = 0, 0,33, 1, 2$) für den Bereich $50\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Bereich soll besonders die leicht anregbaren Gitterschwingungen, z. B. aus Li-O Bindungen hervorheben, da der Energiebereich nur bis ca. 43 meV reicht, also knapp über $k_B T$ liegt. . 163
- 7.8. Raman-Spektrum des $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und mit CRYSTAL14 berechnete Raman-Moden 164
- 7.9. Raman-Spektrum des $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und mit CRYSTAL14 berechnete Raman-Moden 166
- 7.10. ^{23}Na -MAS-NMR-Spektrum von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei $T = 328 \text{ K}$ ($\nu = 30 \text{ kHz}$, $\omega_0/2\pi = 158 \text{ MHz}$) und Anpassung der Messdaten mit *dmfit* [233]. Ein weiteres Signal ist mit einem * markiert und kann durch Eduktspuren (Na_2CO_3) hervorgerufen sein. Spektrum ist auf sich selbst referenziert. Der Fit ergibt für die Quadrupolkopplungskonstante $C_Q = 2,64 \text{ MHz}$ und für den Asymmetriefaktor $\eta = 0,69$. . 166
- 7.11. ^7Li -MAS-NMR an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei $T = 328 \text{ K}$ ($\nu = 30 \text{ kHz}$, $\omega_0/2\pi = 233 \text{ MHz}$) 168
- 7.12. *WSolids* Simulationen von ^7Li -NMR-Spektren (MAS/statisch) mit den Parametern $C_Q = 392 \text{ kHz}$ und $\eta = 0,76$ aus der *VASP*-Rechnung von V. Werth. 168
- 7.13. ^{23}Na -MAS-NMR-Spektren von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und das Temperaturverhalten des elektrischen Feldgradienten. 170

7.14.	^{23}Na -NMR-SGR an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mit laserbeheiztem Probenkopf unter <i>magic angle spinning</i> ($\nu = 3$ kHz, $\omega_0/2\pi = 158$ MHz). Neben den Rohdaten sind die untergrundkorrigierten Daten gezeigt. Der nicht-diffusive Untergrund ist nur schwach temperaturabhängig mit $T^{-1.1(2)}$. Die korrigierten Daten wurden mit dem Modell nach [82] angepasst. $E_A = 0,82(4)$ eV und $\tau^{-1} = 9,98 \cdot 10^8$ s $^{-1}$ bei 692 K.	171
7.15.	^7Li -NMR-Spektren und <i>motional narrowing</i> der Li/Na-Verhältnisse $x = 0,33$ und $0,67$ ($\omega/2\pi = 233,3$ MHz). Die Spektren sind nicht referenziert. Die Daten zu Aktivierungsenergien und Sprungraten sind in Tabelle 7.6 in Kapitel 7.2.4 zusammengefasst.	174
7.16.	^7Li -NMR-SGR an $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	175
7.17.	^7Li -NMR-SGR an $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz; $\omega_1/2\pi = 15$ kHz).	177
7.18.	^7Li -NMR-SAE und SAE-Zerfälle von $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von t_p bei einer Temperatur $T = 433$ K ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz).	178
7.19.	^7Li -NMR-SAE-Sprungraten an $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz).	179
7.20.	^7Li -NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und das zugehörige <i>motional narrowing</i>	180
7.21.	^7Li -NMR-SGR-Sprungraten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ($\omega_0/2\pi = 38,8$ MHz). Der nicht-diffusive Untergrund ist mit einer Funktion $\propto T^{-4,2(5)}$ angepasst worden und die Messdaten entsprechend korrigiert. Die korrigierten Daten sind gemäß des BPP-Modells [82] angepasst worden. Die Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 0,65(3)$ eV. Die Daten sind nur bis 730 K angepasst worden, da dort ein Sprung der Raten zu beobachten ist.	181
7.22.	^7Li -NMR-SGR- ($\omega_0/2\pi = 233,3$ MHz) und SGR ρ - ($\omega_1/2\pi = 15$ kHz) Sprungraten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Der nicht-diffusive Untergrund ist mit einer Funktion $\propto T^{-\beta}$ angepasst worden und die Messdaten entsprechend korrigiert. Bei den korrigierten Daten sind die Steigungen der Tieftemperaturflanken angepasst worden. Die Aktivierungsenergien liegen bei $E_A = 0,52(2)$ eV (SGR) bzw. $E_A = 0,57(1)$ eV (SGR ρ).	182
7.23.	^7Li -NMR-SAE an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.	183
7.24.	^7Li -NMR-SGR- und SGR ρ -Sprungraten der Tieftemperaturflanke bei $T = 453$ K und unterschiedlichen Frequenzen ω . Die Tieftemperaturflanke gibt Hinweise auf Korrelationsphänomene. Im Falle der Mischsysteme und $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ist keine quadratische Abhängigkeit von ω zu beobachten. Stattdessen sind Geraden mit einer Steigung m eingezeichnet.	186
7.25.	Nyquist-Darstellung und Realteil der Leitfähigkeit, gemessen am Novocontrol Concept 41 im Temperaturbereich 253 bis 513 K. Die Probe wurde mittels einer Graphitschicht kontaktiert.	188

- 7.26. Messungen des Realteils der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ mit dem Novocontrol Impedanzspektrometer bis $T = 500$ K (Graphit-Kontaktierung) und bei höheren Temperaturen mit dem HP 4192A Impedanzspektrometer (Pt-Kontaktierung). Die Messungen des HP 4192A weisen einen Temperatur-Offset von 12 K gegenüber der Novocontrol ZGS-Zelle auf, welcher in der σT -Darstellung bezogen auf die Daten vom Novocontrol korrigiert wurde. Die gestrichelte Linie in Abb. 7.26(a) steht für $\text{Re } \sigma(\omega) \propto \omega$, d.h. *nearly constant loss* (NCL)-Verhalten. Das Produkt σT ist logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen und zeigt die Arrhenius-Geraden sowohl des Plateaus der Gleichstromleitfähigkeit als auch der Leitfähigkeit des beobachteten Wendepunkts. 189
- 7.27. Darstellung der parallelen Kapazität $\text{Re } C_p$. Aus diesem Bode-Plot können für die jeweiligen Frequenzbereiche Werte für die gemessene Kapazität angegeben und nach [148] empirisch einem Bewegungsprozess innerhalb eines Kornes, einer Korngrenze oder der Elektroden-grenzflächen zugeordnet werden. 191
- 7.28. Darstellung der Impedanz und des Modulus. 192
- 7.29. Nyquist-Darstellung, gemessen am Novocontrol im Temperaturbereich 233 bis 513 K. 195
- 7.30. Darstellung der gemessenen Leitfähigkeiten $\text{Re } \sigma(\omega)$ für die Mischkationensysteme $\text{Li}_{0,33}\text{Na}_{1,67}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ und $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Die eingezeichnete schwarze, gestrichelte Linie gibt wie in Abb. 7.26 den Verlauf von $\text{Re } \sigma(\omega)$ für ein ideales NCL-Verhalten an. Beide Proben sind mit einer Graphitschicht zur Kontaktierung versehen. 196
- 7.31. Vergleich der Kapazitäten C_p der beiden Mischkationensysteme. . . . 197
- 7.32. Verdeutlichung der enthaltenen Informationen durch die Darstellung der Imaginärteile des Modulus und der Impedanz. Beide Graphen stellen die Größen bei einer Temperatur $T = 513$ K dar. 198
- 7.33. Nyquist-Darstellung, gemessen am Novocontrol im Temperaturbereich 213 bis 513 K. Die gemessene $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Probe ist mit Pt-Elektroden beschichtet ($d = 50$ nm). Das Material stammt aus der Arbeitsgruppe Lerch, TU Berlin. 200
- 7.34. Darstellung der gemessenen Leitfähigkeiten an $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ für unterschiedliche Probenkontaktierungen (Abb. 7.34(a) u. 7.34(b)) und Frequenzbereiche (Abb. 7.34(c)). Wie bei den anderen Darstellungen der Leitfähigkeit $\text{Re } \sigma(\omega)$ steht die gestrichelte, schwarze Linie für ideales NCL-Verhalten. Die Hochfrequenzmessungen sind an der TU Graz, Gruppe Prof. Wilkening, gemessen worden. Bereits aus dem σT -Plot können Aktivierungsenergien aus den Steigungen der Arrhenius-Geraden bestimmt werden: (I) $E_A = 0,85(1)$ eV, (II) $E_A = 0,60(1)$ eV, (III) $E_A = 0,42(2)$ eV. 201
- 7.35. Darstellung der dielektrischen Eigenschaften von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 203

7.36. Darstellung der ermittelten Sprungraten aus den Leitfähigkeiten der Impedanzspektroskopie und Vergleich mit NMR-Ergebnissen.	205
7.37. Realteil der Leitfähigkeit bei $T = 373$ K logarithmisch aufgetragen gegen den Li-Anteil x . Ein Minimum ist bei $x = 0,33$ zu beobachten. Dies weist auf einen Mischkalkaliefekt in einem polykristallinem System hin.	209
A.1. Röntgen-Diffraktogramme von $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei unterschiedlichen Mahlgraden. Mahlvorgänge erfolgen in einer SPEX Schüttelmühle, einmal zu 5 min (Standardsynthese) und zu 30 min. Zum Vergleich das ungemahlene Material.	217
A.2. Röntgen-Diffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Synthese erfolgte durch Dr. S. Nakhal, Arbeitskreis Prof. Lerch, TU Berlin.	218
A.3. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ hergestellt in Hannover mit 10000-facher Vergrößerung und unter Verwendung des LEI-Modus im Sekundärelektronenkontrast.	219
A.4. Bildausschnitt, welcher mittels EDXS untersucht wurde. Vergrößerung um Faktor 1000.	220
A.5. EDXS-Bilder von $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ der verschiedenen Elemente C, Na, O und Ti. Der Bildausschnitt bezieht sich auf Abb. A.4. Das Kohlenstoffsignal bezieht sich auf den Haftkleber. Die Intensitäten des Na-Signals liegen im gleichen Bereich, so dass dieses vernachlässigt werden kann.	221
A.6. Raman-Spektrum von $\text{Li}_1\text{Na}_1\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Es ist der Bereich der Wellenzahlen von $50\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ gezeigt, mit einer Auflösung von $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$. Mit einem Pfeil markiert ist das Signal bei 3479 cm^{-1} , welches einer Wasserschwingung zugeordnet werden kann.	222
A.7. ^7Li -FC-SGR ($\omega_{\text{ev}}/2\pi = 9,8\text{ MHz}$) für den Temperaturbereich 232 bis 397 K und die Modellabhängigen globalen Anpassungen.	223
A.8. Festkörper-Impedanzspektroskopie Messung an $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Bode-Plot des Realteils der Leitfähigkeit für Frequenzen $\omega/2\pi > 10^6\text{ Hz}$. Gemessen an der TU Graz in der Gruppe von Prof. Wilkening.	224
B.1. Chemische Verschiebung der ^{79}Br Linie aufgetragen gegen die Rotationsgeschwindigkeit. Ebenfalls aufgetragen gegen die Rotationsgeschwindigkeit ist die Umrechnung in eine reale Proben temperatur, ausgehend von der jeweils zum Messzeitpunkt herrschenden Umgebungstemperatur (im Mittel etwa 295 K).	229
B.2. Laserbeheizter 2-Kanal-MAS-NMR-Probenkopf der Firma Bruker Biospin GmbH. Das Bild zeigt den Probenkopf auf der Lasereinheit liegend. Die Lasereinheit besteht aus einem Diodenlaser-Array der Firma LIMO.	230

Literaturverzeichnis

- [1] ALBERTS, Bruce ; NOVER, Lutz: *Lehrbuch der molekularen Zellbiologie*. 3. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3-527-31160-2
- [2] BROWN, R.: A Brief Account of Microscopical Observations Made in the Months of June, July, and August 1827, on the Particles contained in the Pollen of Plants; and on the General Existence of active Molecules in Organic and Inorganic Bodies. In: *Edinburgh New Philosophical Journal* 5 (1828), S. 358–371
- [3] EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 549–560
- [4] FICK, A. E.: Über Diffusion. In: *Annalen der Physik* 94 (1855), S. 59–86
- [5] GRAHAM, T.: A short Account of Experimental Researches on the Diffusion of Gases through each other, and their Separation by Mechanical Means. In: *Quarterly Journal of Science, Literatur and Art* 27 (1829), S. 74–82
- [6] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen ; mit 17 Tafeln und 100 Übungen*. 6. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2002 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 3-540-42738-4
- [7] TARASCON, J.-M. ; ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Nature* 414 (2001), S. 359–367
- [8] BOTTKE, P. ; FREUDE, D. ; WILKENING, M.: Ultraslow Li Exchange Processes in Diamagnetic Li₂ZrO₃ As Monitored by EXSY NMR. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), Nr. 16, S. 8114–8119. <http://dx.doi.org/10.1021/jp401350u>. – DOI 10.1021/jp401350u. – ISSN 1932-7447
- [9] RAHN, J. ; HÜGER, E. ; DÖRRER, L. ; RUPRECHT, B. ; HEITJANS, P. ; SCHMIDT, H.: Li self-diffusion in lithium niobate single crystals at low temperatures. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14 (2012), Nr. 7, 2427–2433. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp23548j>. – DOI 10.1039/c2cp23548j. – ISSN 1463-9084
- [10] RUPRECHT, Benjamin ; WILKENING, Martin ; UECKER, Reinhard ; HEITJANS, Paul: Extremely slow Li ion dynamics in monoclinic Li₂TiO₃—probing

- macroscopic jump diffusion via ^7Li NMR stimulated echoes. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), Nr. 34, 11974–11980. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp41662j>. – DOI 10.1039/c2cp41662j
- [11] RUPRECHT, Benjamin: *Langsamer Li-Transport in Lithiumübergangsmetalloxiden untersucht mit NMR- und impedanzspektroskopischen Methoden*. Hannover, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2012
- [12] WIEDEMANN, Dennis ; NAKHAL, Suliman ; RAHN, Johanna ; WITT, Elena ; ISLAM, Mazharul M. ; ZANDER, Stefan ; HEITJANS, Paul ; SCHMIDT, Harald ; BREDOW, Thomas ; WILKENING, Martin ; LERCH, Martin: Unraveling Ultraslow Lithium-Ion Diffusion in $\gamma\text{-LiAlO}_2$: Experiments with Tracers, Neutrons, and Charge Carriers. In: *Chemistry of Materials* 28 (2016), Nr. 3, S. 915–924. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04608>. – DOI 10.1021/acs.chemmater.5b04608. – ISSN 0897–4756
- [13] WITT, Elena ; NAKHAL, Suliman ; CHANDRAN, C. V. ; LERCH, Martin ; HEITJANS, Paul: NMR and Impedance Spectroscopy Studies on Lithium Ion Diffusion in Microcrystalline $\gamma\text{-LiAlO}_2$. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 229 (2015), Nr. 9. <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-2015-0587>. – DOI 10.1515/zpch-2015-0587. – ISSN 0942–9352
- [14] CONARD, J. ; ESTRADÉ, H.: Résonance Magnétique Nucléaire du Lithium Interstitiel dans le Graphite. In: *Materials Science and Engineering* 31 (1977), 173–176. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(77\)90032-5](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(77)90032-5). – DOI 10.1016/0025-5416(77)90032-5
- [15] CONARD, J. ; ESTRADÉ, H. ; LAUGINIE, P. ; FUZELLIER, H. ; FURDIN, G. ; VASSE, R.: Graphite lamellar compounds ^{13}C NMR studies. In: *Physica B+C* 99 (1980), Nr. 1–4, 521–524. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90289-2](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(80)90289-2). – DOI 10.1016/0378-4363(80)90289-2. – ISSN 0378–4363
- [16] ESTRADÉ, H. ; CONARD, J. ; LAUGINIE, P. ; HEITJANS, P. ; FUJARA, F. ; BUTTLER, W. ; KIESE, G. ; ACKERMANN, H. ; GUERARD, D.: Nuclear Relaxation Times of Li in Li-Graphitides. In: *Physica B: Physics of Condensed Matter & C: Atomic, Molecular and Plasma Physics, Optics* 99 (1979), Nr. 1–4, 531–535. <https://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0018334620&partnerID=40&md5=7f544e74bc47f3de587ca8c1b140eef4>
- [17] FREILÄNDER, P. ; HEITJANS, P. ; ACKERMANN, H. ; BADER, B. ; KIESE, G. ; SCHIRMER, A. ; STÖCKMANN, H.-J.: β -NMR Study of the Electric Field Gradient in the Metallic Intercalation Compound LiC_6 . In: *Z. Naturforsch.* 41a (1986), Nr. 1–2, S. 109–112. <http://dx.doi.org/10.1515/zna-1986-1-215>. – DOI 10.1515/zna-1986-1-215

- [18] FREILÄNDER, P. ; HEITJANS, P. ; ACKERMANN, A. ; BADER, B. ; KIESE, G. ; SCHIRMER, A. ; STÖCKMANN, H.-J. ; VAN DER MAREL, C. ; MARGERL, A. ; ZABEL, H.: Diffusion Processes in LiC₆ Studied by β -NMR. In: *Z. Phys. Chem. N. F.* 151 (1987), S. 93–101. <http://dx.doi.org/10.1524/zpch.1987.151.Part\textunderscore1\textunderscore2.093>. – DOI 10.1524/zpch.1987.151.Part_1_2.093
- [19] LANGER, J. ; EPP, V. ; HEITJANS, P. ; MAUTNER, F. A. ; WILKENING, M.: Lithium motion in the anode material LiC₆ as seen via time-domain ^7Li NMR. In: *Physical Review B* 88 (2013), Nr. 9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.094304>. – DOI 10.1103/PhysRevB.88.094304. – ISSN 0163–1829
- [20] SCHIRMER, A. ; HEITJANS, Paul ; FABER, W. ; FISCHER, J. E.: Diffusive Motion in LiC₁₂ Studied by β -NMR. In: *Materials Science Forum* 91-93 (1992), 589–595. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.589>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.589. – ISSN 1662–9752
- [21] SCHIRMER, A. ; HEITJANS, P.: Diffusive Motion in Stage-1 and Stage-2 Li-Graphite Intercalation Compounds: Results of β -NMR and Quasielastiv Neutron Scattering. In: *Z. Naturforsch.* 50a (1995), S. 643–652. <http://dx.doi.org/10.1515/zna-1995-0704>. – DOI 10.1515/zna-1995-0704
- [22] RUPRECHT, B. ; BILLETTER, H. ; RUSCHEWITZ, U. ; WILKENING, M.: Ultra-slow Li ion dynamics in Li(2)C(2)–on the similarities of results from ^7Li spin-alignment echo NMR and impedance spectroscopy. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 22 (2010), Nr. 24, 245901. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/24/245901>. – DOI 10.1088/0953-8984/22/24/245901. – ISSN 1361–648X
- [23] KUHN, A. ; NARAYANAN, S. ; SPENCER, L. ; GOWARD, G. ; THANGADURAI, V. ; WILKENING, M.: Li self-diffusion in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ as probed directly by diffusion-induced ^7Li spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 9. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.094302>. – DOI 10.1103/PhysRevB.83.094302. – ISSN 0163–1829
- [24] KUHN, A. ; KUNZE, M. ; SREERAJ, P. ; WIEMHÖFER, H. D. ; THANGADURAI, V. ; WILKENING, M. ; HEITJANS, P.: NMR relaxometry as a versatile tool to study Li ion dynamics in potential battery materials. In: *Solid State Nucl Magn Reson* 42 (2012), 2–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2012.02.001>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2012.02.001
- [25] KUHN, A. ; EPP, V. ; SCHMIDT, G. ; NARAYANAN, S. ; THANGADURAI, V. ; WILKENING, M.: Spin-alignment echo NMR: probing Li⁺ hopping motion

- in the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-type tetragonal structure. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 24 (2012), Nr. 3, 035901. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/3/035901>. – DOI 10.1088/0953-8984/24/3/035901. – ISSN 1361-648X
- [26] KUHN, Alexander ; SREERAJ, Puravankara ; PÖTTGEN, Rainer ; WIEMHÖFER, Hans-Dieter ; WILKENING, Martin ; HEITJANS, Paul: 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. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 29, 11018–11021. <http://dx.doi.org/10.1021/ja2020108>. – DOI 10.1021/ja2020108. – ISSN 1520-5126
- [27] BOTTKÉ, P. ; NAKHAL, S. ; LERCH, M. ; HEITJANS, P. ; WILKENING, M.: Revealing Li^+ Exchange in the b-modification of Li_3VF_6 by ^6Li 2D MAS NMR Spectroscopy. In: *Diffus. Fundam.* 16 (2011), Nr. 40, S. 1–2
- [28] BOTTKÉ, Patrick ; REN, Yu ; HANZU, Ilie ; BRUCE, Peter G. ; WILKENING, Martin: Li ion dynamics in TiO_2 anode materials with an ordered hierarchical pore structure - insights from ex situ NMR. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), Nr. 5, 1894–1901. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP54586E>. – DOI 10.1039/C3CP54586E
- [29] HEINE, J. ; WILKENING, M. ; HEITJANS, P.: Li Diffusion in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Probed by ^7Li Stimulated Echo NMR. In: *Diffus. Fundam.* 11 (2009), Nr. 47, S. 1–2
- [30] RUNKEL, Marie-Christine ; WITTICH, Olga ; FELDHOFF, Armin ; WARK, Michael ; BREDOW, Thomas: Theoretical and Experimental Study of Anatase Nanotube Formation via Sodium Titanate Intermediates. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 9, S. 5048–5054. <http://dx.doi.org/10.1021/jp5110399>. – DOI 10.1021/jp5110399. – ISSN 1932-7447
- [31] KÜCHLER, W. ; HEITJANS, P. ; PAYER, A. ; SCHÖLLHORN, R.: ^7Li NMR relaxation by diffusion in hexagonal and cubic Li_xTiS_2 . In: *Solid State Ionics* 70/71 (1994), S. 434–438. – ISSN 01672738
- [32] WHITTINGHAM, M. S.: Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. In: *Science* 192 (1976), Nr. 4244, S. 1126–1127
- [33] WILKENING, Martin: *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern: NMR-spektroskopische Studien an Lithium-Ionenleitern*. Hannover, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2005
- [34] WILKENING, M. ; KÜCHLER, W. ; HEITJANS, P.: From ultraslow to fast lithium diffusion in the 2D ion conductor $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ probed directly by stimulated-echo NMR and nuclear magnetic relaxation. In: *Physical Review Letters*

- 97 (2006), Nr. 6, 065901. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.065901>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.97.065901
- [35] WILKENING, M. ; HEITJANS, P.: Li jump process in h–Li_{0.7}TiS₂ studied by two-time Li⁷ spin-alignment echo NMR and comparison with results on two-dimensional diffusion from nuclear magnetic relaxation. In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024311>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.024311. – ISSN 0163–1829
- [36] EPP, V. ; NAKHAL, S. ; LERCH, M. ; WILKENING, M.: Two-dimensional diffusion in Li_{0.7}NbS₂ as directly probed by frequency-dependent ⁷Li NMR. In: *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* 25 (2013), Nr. 19, 195402. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/19/195402>. – DOI 10.1088/0953–8984/25/19/195402. – ISSN 1361–648X
- [37] LANGER, Julia ; EPP, Viktor ; STERNAD, Michael ; WILKENING, Martin: Diffusion-induced ⁷Li NMR relaxation of layer-structured tin disulphide — Li diffusion along the buried interfaces in Li_{0.17}SnS₂. In: *Solid State Ionics* 276 (2015), S. 56–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.039>. – DOI 10.1016/j.ssi.2015.03.039. – ISSN 01672738
- [38] STANJE, B. ; EPP, V. ; NAKHAL, S. ; LERCH, M. ; WILKENING, M.: Li ion dynamics along the inner surfaces of layer-structured 2H-Li_xNbS₂. In: *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015), Nr. 7, 4089–4099. <http://dx.doi.org/10.1021/am5078655>. – DOI 10.1021/am5078655. – ISSN 1944–8252
- [39] BRUCE, Peter G. ; FREUNBERGER, Stefan A. ; HARDWICK, Laurence J. ; TARASCON, Jean-Marie: Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. In: *Nature materials* 11 (2012), Nr. 1, 19–29. <http://dx.doi.org/10.1038/NMAT3191>. – DOI 10.1038/NMAT3191. – ISSN 1476–1122
- [40] DUNST, A. ; EPP, V. ; HANZU, I. ; FREUNBERGER, S. A. ; WILKENING, M.: Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li₂O₂ —the discharge product in lithium-air batteries. In: *Energy & Environmental Science* 7 (2014), Nr. 8, S. 2739. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ee00496e>. – DOI 10.1039/c4ee00496e. – ISSN 1754–5692
- [41] OGASAWARA, Takeshi ; DÉBART, Aurélie ; HOLZAPFEL, Michael ; NOVÁK, Petr ; BRUCE, Peter G.: Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 4, 1390–1393. <http://dx.doi.org/10.1021/ja056811q>. – DOI 10.1021/ja056811q. – ISSN 1520–5126
- [42] KIM, Jongsik ; MIDDLEMISS, Derek S. ; CHERNOVA, Natasha A. ; ZHU, BEN Y X ; MASQUELIER, Christian ; GREY, Clare P.: Linking local environments and hyperfine shifts: a combined experimental and theoretical

- (31)P and (7)Li solid-state NMR study of paramagnetic Fe(III) phosphates. In: *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010), Nr. 47, 16825–16840. <http://dx.doi.org/10.1021/ja102678r>. – DOI 10.1021/ja102678r. – ISSN 1520–5126
- [43] BRÜNGER, G. ; KANERT, O. ; WOLF, D.: Self-diffusion mechanism in solid sodium by NMR. In: *Physical Review B* 22 (1980), Nr. 9, S. 4247–4257. – ISSN 0163–1829
- [44] GEORGE, A. M. ; STEBBINS, J. F.: Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. In: *Phys. Chem. Minerals* 23 (1996), S. 526–534
- [45] JONES, Aled R. ; WINTER, Rudolf ; GREAVES, G. N. ; SMITH, Ian H.: ²³Na, ²⁹Si, and ¹³C MAS NMR investigation of glass-forming reactions between Na₂CO₃ and SiO₂. In: *The journal of physical chemistry. B* 109 (2005), Nr. 49, 23154–23161. <http://dx.doi.org/10.1021/jp053953y>. – DOI 10.1021/jp053953y. – ISSN 1520–5207
- [46] ROLING, B.: Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 11, S. 2160–2163. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2160>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.2160. – ISSN 0031–9007
- [47] ROLING, B. ; MARTINY, C. ; MURUGAVEL, S.: Ionic Conduction in Glass: New Information on the Interrelation between the “Jonscher Behavior” and the “Nearly Constant-Loss Behavior” from Broadband Conductivity Spectra. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), Nr. 8. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.085901>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.87.085901. – ISSN 0031–9007
- [48] DUNN, Bruce ; KAMATH, Haresh ; TARASCON, J.-M.: Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. In: *Science* 334 (2011), S. 928–935. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1212741>. – DOI 10.1126/science.1212741
- [49] ELLIS, Brian L. ; NAZAR, Linda F.: Sodium and sodium-ion energy storage batteries. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012), Nr. 4, S. 168–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>. – DOI 10.1016/j.cossms.2012.04.002. – ISSN 13590286
- [50] KIM, Sung-Wook ; SEO, Dong-Hwa ; MA, Xiaohua ; CEDER, Gerbrand ; KANG, Kisuk: Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. In: *Advanced Energy Materials* 2 (2012), Nr. 7, S. 710–721. <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201200026>. – DOI 10.1002/aenm.201200026. – ISSN 16146832

- [51] PALOMARES, Verónica ; SERRAS, Paula ; VILLALUENGA, Irune ; HUESO, Karina B. ; CARRETERO-GONZÁLEZ, Javier ; ROJO, Teófilo: Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), Nr. 3, S. 5884. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee02781j>. – DOI 10.1039/c2ee02781j. – ISSN 1754–5692
- [52] PAN, Huilin ; HU, Yong-Sheng ; CHEN, Liquan: Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. In: *Energy & Environmental Science* 6 (2013), Nr. 8, S. 2338. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ee40847g>. – DOI 10.1039/c3ee40847g. – ISSN 1754–5692
- [53] YABUUCHI, Naoaki ; KUBOTA, Kei ; DAHBI, Mouad ; KOMABA, Shinichi: Research development on sodium-ion batteries. In: *Chemical reviews* 114 (2014), Nr. 23, 11636–11682. <http://dx.doi.org/10.1021/cr500192f>. – DOI 10.1021/cr500192f. – ISSN 1520–6890
- [54] KUMMER, Joseph T. ; WEBER, Neill: A Sodium-Sulfur Secondary Battery. In: *1967 Automotive Engineering Congress and Exposition*, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, 1967 (SAE Technical Paper Series), S. 1003–1008
- [55] SUDWORTH, J. L. ; TILLEY, A. R.: *The sodium sulfur battery*. London and New York : Chapman & Hall, 1986. – ISBN 0412164906
- [56] HÉROLD, Albert ; MARÉCHÉ, Jean-François ; LELAURAIN, Michèle: A short Overview on the Binary and some New Ternary Sodium GICs. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 310 (1998), Nr. 1, S. 43–49. <http://dx.doi.org/10.1080/10587259808045312>. – DOI 10.1080/10587259808045312. – ISSN 1058–725X
- [57] SANGSTER, James: C-Na (Carbon-Sodium) System. In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 28 (2007), Nr. 6, S. 571–579. <http://dx.doi.org/10.1007/s11669-007-9194-7>. – DOI 10.1007/s11669-007-9194-7. – ISSN 1547–7037
- [58] JACHE, Birte ; ADELHELM, Philipp: Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (2014), Nr. 38, 10169–10173. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201403734>. – DOI 10.1002/anie.201403734. – ISSN 1521–3773
- [59] RUDOLA, Ashish ; SARAVANAN, Kuppan ; DEVARAJ, Sappani ; GONG, Hao ; BALAYA, Palani: Na₂Ti₆O₁₃: a potential anode for grid-storage sodium-ion

- batteries. In: *Chem. Commun.* 49 (2013), Nr. 67, 7451–7453. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc44381g>. – DOI 10.1039/c3cc44381g
- [60] WU, Liming ; BUCHHOLZ, Daniel ; BRESSER, Dominic ; GOMES CHAGAS, Luciana ; PASSERINI, Stefano: Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes. In: *J Power Sources* 251 (2014), S. 379–385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.083>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.11.083
- [61] XIONG, Hui ; SLATER, Michael D. ; BALASUBRAMANIAN, Mahalingam ; JOHNSON, Christopher S. ; RAJH, Tijana: Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2 (2011), Nr. 20, S. 2560–2565. <http://dx.doi.org/10.1021/jz2012066>. – DOI 10.1021/jz2012066. – ISSN 1948–7185
- [62] ZHU, Guan-Nan ; WANG, Yong-Gang ; XIA, Yong-Yao: Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), Nr. 5, S. 6652. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ee03410g>. – DOI 10.1039/c2ee03410g. – ISSN 1754–5692
- [63] BRUCE, J. ; INGRAM, M. D.: Mixed cation effects and ionic equilibria in β -alumina solid electrolytes. In: *Solid State Ionics* 9-10 (1983), S. 717–723. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90320-X](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(83)90320-X). – DOI 10.1016/0167-2738(83)90320-X. – ISSN 01672738
- [64] BUNDE, A.: Ionic glasses: History and challenges. In: *Solid State Ionics* 105 (1998), Nr. 1-4, S. 1–13. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00444-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00444-X). – DOI 10.1016/S0167-2738(97)00444-X. – ISSN 01672738
- [65] DAY, Delbert E.: Mixed alkali glasses — Their properties and uses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 21 (1976), Nr. 3, 343–372. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90026-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(76)90026-0). – DOI 10.1016/0022-3093(76)90026-0. – ISSN 00223093
- [66] INGRAM, M. D.: Ionic Conductivity in Glass. In: *Phys. Chem. Glasses* 28 (1987), Nr. 6, S. 215–234
- [67] CHANDRASHEKHAR, G. V. ; FOSTER, L. M.: Anomalous conductivity effects in (Na,K) mixed crystals of the β -Al₂O₃ type. In: *Solid State Communications* 27 (1978), Nr. 3, S. 269–273. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90033-9](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(78)90033-9). – DOI 10.1016/0038-1098(78)90033-9. – ISSN 00381098
- [68] FOSTER, L. M. ; ANDERSON, M. P. ; CHANDRASHEKHAR, G. V. ; BURNS, G. ; BRADFORD, R. B.: The mixed alkali effect in (K, Na)- β -gallate fast ion conductor. In: *The Journal of Chemical Physics* 75 (1981), Nr. 5, S. 2412. <http://dx.doi.org/10.1063/1.442305>. – DOI 10.1063/1.442305. – ISSN 00219606

- [69] MEYER, Martin ; MAASS, Philipp ; BUNDE, Armin: A unified model for ion conduction in crystals of β - and β' -alumina structure. In: *The Journal of Chemical Physics* 109 (1998), Nr. 6, S. 2316. <http://dx.doi.org/10.1063/1.476799>. – DOI 10.1063/1.476799. – ISSN 00219606
- [70] MEYER, M. ; JAENISCH, V. ; MAAS, P. ; BUNDE, A.: Mixed Alkali Effect in Crystals of β - and β' -Alumina Structure. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), Nr. 13, S. 2338–2341
- [71] HEITJANS, Paul (Hrsg.) ; KÄRGER, Jörg (Hrsg.): *Diffusion in condensed matter: Methods, materials, models*. Berlin and New York : Springer, 2005. – ISBN 9783540200437
- [72] KÜCHLER, W.: *Kernspinresonanz-Untersuchungen zur Diffusion von Li in der schichtstrukturierten und der kubischen Interkalationsverbindung Li_xTiS₂*. Hannover, Universität Hannover, Diss., 1992
- [73] MEHRER, Helmut: *Springer series in solid state science*. Bd. 155: *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin and New York : Springer, 2007. – ISBN 9783540714866
- [74] ANDERSON, A. G. ; REDFIELD, A. G.: Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Metals. In: *Physical Review* 116 (1959), Nr. 3, S. 583–591
- [75] FRANKE, W. ; HEITJANS, P.: Li-7-NMR Study of Diffusion-induced Spin-Lattice Relaxation in Glassy and crystalline LiAlSi₂O₆. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 96 (1992), Nr. 11, 1674–1677. <http://sfx.gbv.de/sfxubhan?url\textunderscorever=Z39.88-2004\&url\textunderscorectx\textunderscorefmt=info\%3Aofi\%2Ffmt\%3Akev\%3Amtx\%3Actx\&rft\textunderscoreval\textunderscorefmt=info\%3Aofi\%2Ffmt\%3Akev\%3Amtx\%3Ajournal\&rft.atitle=LI-7-NMR\%20STUDY\%20OF\%20DIFFUSION-INDUCED\%20SPIN-LATTICE\%20RELAXATION\%20IN\%20GLASSY\%20AND\%20CRYSTALLINE\%20LIALSI2O6\&rft.aufirst=W\&rft.aulast=FRANKE\&rft.date=1992\&rft.epage=1677\&rft.genre=article\&rft.issn=0005-9021\&rft.issue=11\&rft.jtitle=BERICHTE\%20DER\%20BUNSEN-GESELLSCHAFT-PHYSICAL\%20CHEMISTRY\%20CHEMICAL\%20PHYSICS\&rft.pages=1674-1677\&rft.spage=1674\&rft.stitle=BER\%20BUNSEN\%20PHYS\%20CHEM\&rft.volume=96\&rfr\textunderscoreid=info\%3Asid\%2Fwww.isinet.com\%3AWoK\%3AUA\&rft.au=HEITJANS\%2C\%20P>. – ISSN 0005–9021
- [76] HALSTEAD, T. K. ; METCALFE, K. ; JONES, T. C.: Spectral Densities from NMR Relaxation Data: A Tracing Procedure Involving Frequency-Reduced Variables. In: *J. Magn. Res.* 44 (1982), S. 292–306

- [77] HEITJANS, P. ; KÖRBLEIN, A. ; ACKERMANN, A. ; DUBBERS, D. ; FUJARA, F. ; STÖCKMANN, H.-J.: Self-diffusion in solid lithium probed by spin-lattice relaxation of ^8Li nuclei. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 15 (1985), S. 41–54
- [78] HOLCOMB, D. F. ; NORBERG, R. E.: Nuclear Spin Relaxation in Alkali Metals. In: *Physical Review* 98 (1955), Nr. 4, S. 1074–1091
- [79] KORRINGA, J.: Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. In: *Physica* 16 (1950), Nr. 7-8, S. 601–610. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90105-4](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(50)90105-4). – DOI 10.1016/0031-8914(50)90105-4. – ISSN 00318914
- [80] MESSER, R. ; NOACK, F.: Nuclear magnetic relaxation by self-diffusion in solid lithium: T_1 -frequency dependence. In: *Applied Physics* 6 (1975), S. 79–88
- [81] TUNSTALL, D.P: Many-electron enhancement effects on the nuclear spin-lattice relaxation times in metals. In: *Journal of Magnetic Resonance* 6 (1972), Nr. 4, S. 500–506. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364\(72\)90159-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364(72)90159-X). – DOI 10.1016/0022-2364(72)90159-X. – ISSN 10907807
- [82] BLOEMBERGEN, N. ; PURCELL, E. M. ; POUND, R. V.: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. In: *Physical Review* 73 (1948), Nr. 7, S. 679–712
- [83] SHOLL, C. A.: Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7 (1974), S. 3378–3386
- [84] WOLF, D.: Determination of self-diffusion mechanisms from high-field nuclear-spin-relaxation experiments. In: *Physical Review B* 10 (1974), Nr. 7, S. 2710–2723
- [85] MAGERL, A. ; ZABEL, H. ; ANDERSON, I. S.: In-plane jump diffusion of Li in LiC_6 . In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Nr. 2, S. 222–225
- [86] EPP, V. ; WILKENING, M.: Fast Li diffusion in crystalline LiBH_4 due to reduced dimensionality: Frequency-dependent NMR spectroscopy. In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.020301>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.020301. – ISSN 0163–1829
- [87] MATSUO, Motoaki ; TAKAMURA, Hitoshi ; MAEKAWA, Hideki ; LI, Hai-Wen ; ORIMO, Shin-ichi: Stabilization of lithium superionic conduction phase and enhancement of conductivity of LiBH_4 by LiCl addition. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 8, S. 084103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3088857>. – DOI 10.1063/1.3088857. – ISSN 00036951

- [88] CHIBA, K. ; KIJIMA, N. ; TAKAHASHI, Y. ; IDEMOTO, Y. ; AKIMOTO, J.: Synthesis, structure, and electrochemical Li-ion intercalation properties of Li₂Ti₃O₇ with Na₂Ti₃O₇-type layered structure. In: *Solid State Ionics* 178 (2008), Nr. 33-34, S. 1725–1730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.11.004>. – DOI 10.1016/j.ssi.2007.11.004. – ISSN 01672738
- [89] KIKKAWA, S. ; YASUDA, F. ; KOIZUMI, M.: Ionic conductivities of Na₂Ti₃O₇, K₂Ti₄O₉ and their related materials. In: *Materials Research Bulletin* 20 (1985), Nr. 10, 1221–1227. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90096-0](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(85)90096-0). – DOI 10.1016/0025-5408(85)90096-0. – ISSN 0025-5408
- [90] RICHARDS, P. M.: Physics of Superionic Conductors. In: SALAMON, M. B. (Hrsg.): *Physics of superionic conductors* Bd. 15. Springer, 1979. – ISBN 978-3-642-81330-6, S. 141–174
- [91] BOYCE, J. B. ; MIKKELSEN, J. C. ; HUBERMAN, B. A.: Are the prefactor anomalies in superionic conductors due to 1-D effects? In: *Solid State Communications* 29 (1979), Nr. 6, S. 507–510. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)90795-6](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(79)90795-6). – DOI 10.1016/0038-1098(79)90795-6. – ISSN 00381098
- [92] BRINKMANN, D. ; MALI, M. ; ROOS, J. ; SCHWEICKERT, E.: Dimensionality Effects of Li Diffusion in β -Eucryptite Studied by Single Crystal Li NMR. In: *Solid State Ionics* 5 (1981), S. 433–436. – ISSN 01672738
- [93] FOLLSTAEDT, D. M. ; RICHARDS, P. M.: NMR Relaxation in the Superionic Conductor b-LiAlSiO₄. In: *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976), Nr. 23, S. 1571–1574
- [94] MUNRO, B. ; SCHRADER, M. ; HEITJANS, P.: A.C. Impedance Studies of Glassy and Crystalline Lithium Aluminosilicate Compounds. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 96 (1992), Nr. 11, 1718–1723. <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19920961138>. – DOI 10.1002/bbpc.19920961138. – ISSN 0005-9021
- [95] QI, F. ; DIEZEMANN, G. ; BÖHM, H. ; LAMBERT, J. ; BÖHMER, R.: Simple modeling of dipolar coupled ⁷Li spins and stimulated-echo spectroscopy of single-crystalline beta-eucryptite. In: *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 169 (2004), Nr. 2, S. 225–239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2004.04.018>. – DOI 10.1016/j.jmr.2004.04.018. – ISSN 1090-7807
- [96] RICHARDS, P. M.: Theory of NMR Relaxation by Paramagnetic Impurities in a Quasi-One-Dimensional Fast Ion Conductor. In: *Solid State Ionics* 5 (1981), S. 429–432. – ISSN 01672738
- [97] RICHARDS, Peter M.: Theory of one-dimensional hopping conductivity and diffusion. In: *Physical Review B* 16 (1977), Nr. 4, S. 1393–1409

- [98] SCHRADER, M.: *NMR-Relaxation bei ionischer Selbstdiffusion und Vergleich mit Leitfähigkeitsrelaxation in glasigem und polykristallinem LiAlSiO₄*. Hannover, Leibniz Universität Hannover, Diss., 1994
- [99] WEAVER, H. T. ; BIEFELD, R. M.: Nuclear Resonance Study of Lithium Motion in β -Eucryptite (LiAlSiO₄). In: *Solid State Commun* 18 (1976), S. 39–41
- [100] BOYCE, J. B.: Anisotropic Conductivity in a Channel-Structured Superionic Conductor: Li₂Ti₃O₇. In: *Solid State Commun* 31 (1979), S. 741–745
- [101] ISLAM, Mazharul M. ; HEITJANS, Paul ; BREDOW, Thomas: Structural Analysis and Li Migration Pathways in Ramsdellite Li₂Ti₃O₇: A Theoretical Study. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Nr. 1, S. 5–10. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07942>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.5b07942. – ISSN 1932–7447
- [102] ORERA, Alodia ; AZCONDO, M. T. ; GARCÍA-ALVARADO, Flaviano ; SANZ, Jesús ; SOBRADOS, Isabel ; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, Juan ; AMADOR, Ulises: Insight into ramsdellite Li₂Ti₃O₇ and its proton-exchange derivative. In: *Inorganic chemistry* 48 (2009), Nr. 16, 7659–7666. <http://dx.doi.org/10.1021/ic900398j>. – DOI 10.1021/ic900398j. – ISSN 1520–510X
- [103] EDWARDS, D. ; EMPIE, N. ; MEETHONG, N. ; AMOROSO, J.: Synthesis and transport studies of one-dimensional ion conductors: A_xGa₄+xTi_{1-x}O₈ (A=Li, Na, K). In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 1897–1900. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.11.027>. – DOI 10.1016/j.ssi.2005.11.027. – ISSN 01672738
- [104] DINGES, Tim ; RODEWALD, Ute C. ; MATAR, Samir F. ; ECKERT, Hellmut ; PÖTTGEN, Rainer: New Ternary Silicide LiRh₂Si₂ - Structure and Bonding Peculiarities. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 635 (2009), Nr. 12, S. 1894–1903. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900102>. – DOI 10.1002/zaac.200900102. – ISSN 00442313
- [105] KRIGER, Yu. G. ; MISHCHENKO, A. V. ; SEMENOV, A. R. ; TKACHEV, S. V. ; FEDOROV, V. E.: ⁷Li NMR study of the mobility of lithium ions in one-dimensional channels of Nb₃Se₄. In: *Physics of the Solid State* 42 (2000), Nr. 2, S. 257–260
- [106] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio d.: *Physikalische Chemie*. 4., vollst. überarb. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2006. – ISBN 9783527315468
- [107] NYE, John F.: *Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*. Oxford : Clarendon Press, 1976, ©1957. – ISBN 9780198511052

- [108] HEITJANS, P. ; INDRIS, S.: Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. R1257–R1289. – ISSN 0953–8984
- [109] WILKENING, Martin ; HEITJANS, Paul: From Micro to Macro: Access to Long-Range Li⁺ Diffusion Parameters in Solids via Microscopic ⁶Li Spin-Alignment Echo NMR Spectroscopy. In: *ChemPhysChem* 13 (2012), Nr. 1, S. 53–65. <http://dx.doi.org/10.1002/cphc.201100580>. – DOI 10.1002/cphc.201100580. – ISSN 14394235
- [110] NOACK, F.: NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 18 (1986), Nr. 3, S. 171–276. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6565\(86\)80004-8](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6565(86)80004-8). – DOI 10.1016/0079-6565(86)80004-8. – ISSN 00796565
- [111] KRESSE, B. ; PRIVALOV, A. F. ; FUJARA, F.: NMR field-cycling at ultralow magnetic fields. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 40 (2011), Nr. 4, S. 134–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.10.002>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2011.10.002. – ISSN 09262040
- [112] HEITJANS, P.: Use of beta Radiation-Detected NMR to Study Ionic Motion in Solids. In: *Solid State Ionics* 18/19 (1986), S. 50–64. – ISSN 01672738
- [113] PURCELL, E. M. ; BLOEMBERGEN, N. ; POUND, R. V.: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Single Crystal of CaF₂. In: *Physical Review* 70 (1946), Nr. 11-12, S. 988
- [114] PURCELL, E. M. ; TORREY, H. C. ; POUND, R. V.: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. In: *Physical Review* 69 (1946), Nr. 1-2, S. 37–38
- [115] RABI, I. I. ; ZACHARIAS, J. R. ; MILLMAN, S. ; KUSCH, P.: A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment. In: *Physical Review* 53 (1938), S. 318
- [116] ABRAGAM, A.: *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford : Oxford University Press, 1961
- [117] DUER, Melinda J.: *Solid-state NMR spectroscopy: Principles and applications*. Oxford and Malden, MA : Blackwell Science, 2002. – ISBN 0–632–05351–8
- [118] DUER, Melinda J.: *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*. Oxford, UK and Malden, MA : Blackwell, 2004. – ISBN 1405109149
- [119] SLICHTER, Charles P.: *Springer series in solid-state sciences*. Bd. 1: *Principles of magnetic resonance*. 3rd enl. and updated ed. Berlin and New York : Springer-Verlag, 1990. – ISBN 3–540–50157–6

- [120] WOLF, Dieter: *Spin-temperature and nuclear-spin relaxation in matter: Basic principles and applications*. Oxford and New York : Clarendon Press and Oxford University Press, 1979 (International series of monographs on physics). – ISBN 0–19–851295–3
- [121] EICHELE, Klaus: *WSolids1 ver. 1.20.21*. <http://http://anorganik.uni-tuebingen.de/klaus/>, 2013
- [122] VAN VLECK, J. H.: The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. In: *Phys. Rev.* 74 (1948), Nr. 9, S. 1168–1183
- [123] HENDRICKSON, J.R ; BRAY, P.J: A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids. In: *Journal of Magnetic Resonance (1969)* 9 (1973), Nr. 3, S. 341–357. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364\(73\)90176-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2364(73)90176-5). – DOI 10.1016/0022–2364(73)90176–5. – ISSN 00222364
- [124] WAUGH, J. S. ; FEDIN, E. I.: Determination of Hindered-Rotation Barriers in Solids. In: *Soviet Physics - Solid State* 4 (1963), Nr. 8, S. 1633–1636
- [125] HAHN, E. L.: Spin Echoes. In: *Phys. Rev.* 80 (1950), Nr. 4, 580–601. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>
- [126] KELLY, S. W. ; SHOLL, C. A.: A relationship between nuclear spin relaxation in the laboratory and rotating frames for dipolar and quadrupolar relaxation. In: *J. Phys. Condens. Matter* 4 (1992), S. 3317–3330. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/4/12/023>. – DOI 10.1088/0953–8984/4/12/023
- [127] WALSTEDT, R. E.: Spin-Lattice Relaxation of Nuclear Spin Echoes in Metals. In: *Physical Review Letters* 19 (1967), Nr. 4, S. 146–149
- [128] WALSTEDT, R. E.: Spin-Lattice Relaxation of Nuclear Spin Echoes in Metals: Erratum. In: *Physical Review Letters* 19 (1967), Nr. 14, S. 816
- [129] KARGER, Jorg: Straightforward derivation of the long-time limit of the mean-square displacement in one-dimensional diffusion. In: *Physical Review A* 45 (1992), Nr. 6, S. 4173–4174. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.45.4173>. – DOI 10.1103/PhysRevA.45.4173
- [130] LOOK, D. C. ; LOWE, I. J. ; NORTHBY, J. A.: Nuclear Magnetic Resonance Study of Molecular Motions in Solid Hydrogen Sulfide. In: *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966), Nr. 9, S. 3441. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1727249>. – DOI 10.1063/1.1727249. – ISSN 00219606
- [131] WILKENING, Martin ; HEITJANS, Paul: Extremely slow cation exchange processes in Li₄SiO₄ probed directly by two-time ⁷Li stimulated-echo nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), Nr. 43, S. 9849–9862. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/43/007>. – DOI 10.1088/0953–8984/18/43/007. – ISSN 0953–8984

- [132] FLEISCHER, G. ; FUJARA, F.: NMR as a Generalized Incoherent Scattering Experiment. In: BLUMICH, Bernhard (Hrsg.): *Solid-State NMR I Methods* Bd. 30. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1994. – ISBN 978-3-642-78483-5, S. 159–208
- [133] JEENER, J. ; BROEKAERT, P.: Nuclear Magnetic Resonance in Solids: Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses. In: *Phys. Rev.* 157 (1967), Nr. 2, S. 232–240
- [134] BÖHMER, R. ; JÖRG, T. ; QI, F. ; TITZE, A.: Stimulated echo NMR spectroscopy of slow ionic motions in a solid electrolyte. In: *Chemical Physics Letters* 316 (2000), Nr. 5-6, S. 419–424. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01297-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01297-X). – DOI 10.1016/S0009-2614(99)01297-X. – ISSN 00092614
- [135] BOHMER: Multiple-time correlation functions in spin-3/2 solid-state NMR spectroscopy. In: *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 147 (2000), Nr. 1, 78–88. <http://dx.doi.org/10.1006/jmre.2000.2162>. – DOI 10.1006/jmre.2000.2162. – ISSN 1090-7807
- [136] STOREK, M. ; BÖHMER, R.: Quadrupolar transients, cosine correlation functions, and two-dimensional exchange spectra of non-selectively excited spin-3/2 nuclei: A (⁷Li) NMR study of the superionic conductor lithium indium phosphate. In: *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 260 (2015), S. 116–126. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2015.09.009>. – DOI 10.1016/j.jmr.2015.09.009. – ISSN 1090-7807
- [137] STOREK, Michael ; JEFFREY, Kenneth R. ; BÖHMER, Roland: Local-field approximation of homonuclear dipolar interactions in ⁷Li-NMR: density-matrix calculations and random-walk simulations tested by echo experiments on borate glasses. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 59-60 (2014), S. 8–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2014.01.002>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2014.01.002. – ISSN 09262040
- [138] QI, F. ; JÖRG, T. ; BÖHMER, R.: Stimulated-echo NMR spectroscopy of ⁹Be and ⁷Li in solids: method and application to ion conductors. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 22 (2002), Nr. 4, S. 484–500. <http://dx.doi.org/10.1006/snmr.2002.0073>. – DOI 10.1006/snmr.2002.0073. – ISSN 09262040
- [139] LIPS, O. ; PRIVALOV, A. F. ; DVINSKIKH, S. V. ; FUJARA, F.: Magnet Design with High B₀ Homogeneity for Fast-Field-Cycling NMR Applications. In: *Journal of Magnetic Resonance* 149 (2001), Nr. 1, S. 22–28. <http://dx.doi.org/10.1006/jmre.2000.2279>. – DOI 10.1006/jmre.2000.2279. – ISSN 10907807

- [140] PLENDL, Dirk ; FUJARA, Marian ; PRIVALOV, Alexei F. ; FUJARA, Franz: Energy efficient iron based electronic field cycling magnet. In: *Journal of Magnetic Resonance* 198 (2009), Nr. 2, S. 183–187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2009.02.004>. – DOI 10.1016/j.jmr.2009.02.004. – ISSN 10907807
- [141] STORK, H. ; DITTER, M. ; PLÖSSER, H. ; PRIVALOV, A. F. ; FUJARA, F.: High temperature mechanical field-cycling setup. In: *Journal of Magnetic Resonance* 192 (2008), Nr. 2, S. 173–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2008.02.017>. – DOI 10.1016/j.jmr.2008.02.017. – ISSN 10907807
- [142] FUJARA, Franz ; KRUK, Danuta ; PRIVALOV, Alexei F.: Solid state Field-Cycling NMR relaxometry: Instrumental improvements and new applications. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 82 (2014), S. 39–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2014.08.002>. – DOI 10.1016/j.pnmrs.2014.08.002. – ISSN 00796565
- [143] KIMMICH, Rainer ; ANOARDO, Esteban: Field-cycling NMR relaxometry. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 44 (2004), Nr. 3–4, S. 257–320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2004.03.002>. – DOI 10.1016/j.pnmrs.2004.03.002. – ISSN 00796565
- [144] KRUK, D. ; FUJARA, F. ; GUMANN, P. ; MEDYCKI, W. ; PRIVALOV, A. F. ; TACKE, Ch.: Field cycling methods as a tool for dynamics investigations in solid state systems: Recent theoretical progress. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 35 (2009), Nr. 3, S. 152–163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2009.01.002>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2009.01.002. – ISSN 09262040
- [145] GRAF, Magnus ; KRESSE, Benjamin ; PRIVALOV, Alexei F. ; VOGEL, Michael: Combining ⁷Li NMR field-cycling relaxometry and stimulated-echo experiments: a powerful approach to lithium ion dynamics in solid-state electrolytes. In: *Solid state nuclear magnetic resonance* 51-52 (2013), 25–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2013.01.001>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2013.01.001. – ISSN 1527–3326
- [146] LEVITT, Malcolm H.: *Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance*. Second edition. Chichester, UK : Wiley, 2008. – ISBN 978–0–470–51118–3
- [147] BARSOUKOV, Evgenij (Hrsg.) ; MACDONALD, J. R. (Hrsg.): *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. Second edition. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2005. – ISBN 0–471–64749–7
- [148] IRVINE, J. T. ; SINCLAIR, D. C. ; WEST, A. R.: Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. In: *Adv. Mater.* 2 (1990), Nr. 3, S. 132–138

- [149] HERING, Ekbert ; BRESSLER, Klaus ; GUTEKUNST, Jürgen: *Elektronik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 6., vollst. aktualisierte und erw. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2014 (Springer-Lehrbuch). <http://www.worldcat.org/oclc/881418528>
- [150] KRAMERS, H. A.: La Diffusion de la Lumiere Par les Atomes. In: *Transactions of Volta Centenary Congress 2* (1927). <http://sfx.gbv.de/sfxubhan3?sid=Elsevier%3AScopus%20textunderscoreservice%20textunderscoretype=getFullTxt%20&issn=%20&isbn=%20&volume=%20&issue=%20&spage=545%20&epage=557%20&pages=545-557%20&artnum=%20&date=1927%20&id=doi%3A%20&title=La%20Diffusion%20de%20la%20Lumiere%20Par%20les%20Atomes%20&atitle=%20&aufirst=H.A.%20&aunit=H.A.%20&aunit1=H%20&aunit2=Kramers>
- [151] KRONIG, R. DEÂ L.: On the Theory of Dispersion of X-rays. In: *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926), Nr. 6, S. 547–556
- [152] GERTHSEN, Christian ; MESCHÉDE, Dieter: *Gerthsen Physik*. 25. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer Spektrum, 2015 (Springer-Lehrbuch). <http://www.worldcat.org/oclc/906801463>
- [153] BOUKAMP, B. A.: A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immitance Data Validation. In: *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), Nr. 6, S. 1885–1894
- [154] MACDONALD, J. R. ; BRACHMAN, Malcolm K.: Linear-System Integral Transform Relations. In: *Review of Modern Physics* 28 (1956), Nr. 4, S. 393–422. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.28.393>. – DOI 10.1103/RevModPhys.28.393
- [155] MACDONALD, J. R. ; FRANCESCHETTI, D. R.: Precision of impedance spectroscopy estimates of bulk, reaction rate, and diffusion parameters. In: *J. Electroanal. Chem.* 307 (1991), S. 1–11
- [156] MACDONALD, J. R. ; POTTER, L. J.: A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. In: *Solid State Ionics* 24 (1987), Nr. 1, S. 61–79. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(87\)90068-3](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(87)90068-3). – DOI 10.1016/0167-2738(87)90068-3. – ISSN 01672738
- [157] JONSCHER, A. K.: The universal dielectric response. In: *Nature* 267 (1977), S. 673–679
- [158] DEBYE, PETER J. W.: *Polar molecules*. New York : Dover, 1945
- [159] ALMOND, D. P. ; WEST, A. R.: Impedance and modulus spectroscopy of “real” dispersive conductors. In: *Solid State Ionics* 11 (1983), Nr. 1, S. 57–64. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90063-2](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(83)90063-2). – DOI 10.1016/0167-2738(83)90063-2. – ISSN 01672738

- [160] ALMOND, D. P. ; WEST, A. R.: Mobile Ion Concentrations in Solid Electrolytes From an Analysis of a.c. Conductivity. In: *Solid State Ionics* 9-10 (1983), S. 277–282. – ISSN 01672738
- [161] NGAI, K. L.: Properties of the constant loss in ionically conducting glasses, melts, and crystals. In: *Journal of Chemical Physics* 110 (1999), Nr. 21, S. 10576–10584. – ISSN 00219606
- [162] MACDONALD, J. R.: Nearly constant loss or constant loss in ionically conducting glasses: A physically realizable approach. In: *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 13, S. 6192–6199. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1398299>. – DOI 10.1063/1.1398299. – ISSN 00219606
- [163] MACDONALD, J. R.: Effective-medium model for nearly constant loss in ionic conductors. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 1, S. 558–565. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1576289>. – DOI 10.1063/1.1576289. – ISSN 00218979
- [164] NOWICK, A. S. ; VAYSLEYB, A. V. ; LIU, Wu: Identification of distinctive regimes of behaviour in the ac electrical response of glasses. In: *Solid State Ionics* 105 (1998), Nr. 1-4, S. 121–128. – ISSN 01672738
- [165] LEE, W. K. ; LIU, J. F. ; NOWICK, A. S.: Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality. In: *Physical Review Letters* 67 (1991), Nr. 12, S. 1559–1561. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.1559>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.67.1559
- [166] COLE, Kenneth S. ; COLE, Robert H.: Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. In: *The Journal of chemical physics* 9 (1941), Nr. 4, S. 341–351. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750906>. – DOI 10.1063/1.1750906. – ISSN 1089–7690
- [167] SCHRAMA, Jacobus: *On the phenomenological theory of linear relaxation processes*. 's-Gravenhage : Uitgeverij Excelsior, 1957
- [168] MCCRUM, N. G. ; READ, Bryan E. ; WILLIAMS, Graham: *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*. London : Wiley, 1967
- [169] HODGE, I. M. ; INGRAM, M. D. ; WEST, A. R.: A new method for analysing the a.c. behaviour of polycrystalline solid electrolytes. In: *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975), S. 429–432
- [170] HODGE, I. M. ; INGRAM, M. D. ; WEST, A. R.: Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 74 (1976), Nr. 2, S. 125–143. – ISSN 03681874

- [171] MACEDO, P. B. ; MOYNIHAN, C. T. ; BOSE, R.: The Role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors. In: *Physics and chemistry of glasses* 13 (1972), Nr. 6, 171–179. <http://sfx.gbv.de/sfxubhan3?sid=Elsevier%3AScopus%3A%20textunderscoreservice%3A%20textunderscoretype=getFullTxt%26isssn=00319090%26isbn=%26volume=13%26issue=6%26spage=171%26epage=179%26pages=171-179%26artnum=%26date=1972%26id=doi%3A%26title=Physics%20and%20Chemistry%20of%20Glasses%26atitle=ROLE%20OF%20IONIC%20DIFFUSION%20IN%20POLARIZATION%20IN%20VITREOUS%20IONIC%20CONDUCTORS.%26aufirst=P.B.%26aunit=P.B.%26aunit1=P%26aulast=Macedo>. – ISSN 0031–9090
- [172] ALMOND, D. P. ; WEST, A. R.: Mechanical and electrical relaxation characteristics of ionic conductors. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 88 (1986), Nr. 2, 222–228. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80024-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80024-2). – DOI 10.1016/S0022–3093(86)80024–2. – ISSN 00223093
- [173] ELLIOTT, S. R.: Use of the modulus formalism in the analysis of ac conductivity data for ionic glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 170 (1994), Nr. 1, 97–100. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90108-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)90108-2). – DOI 10.1016/0022–3093(94)90108–2. – ISSN 00223093
- [174] ROLING, B.: Scaling properties of the conductivity spectra of glasses and supercooled melts. In: *Solid State Ionics* 105 (1998), Nr. 1–4, 185–193. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00463-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00463-3). – DOI 10.1016/S0167–2738(97)00463–3. – ISSN 01672738
- [175] SIDEBOTTOM, D. L.: Scaling parallels in the non-Debye dielectric relaxation of ionic glasses and dipolar supercooled liquids. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 1, S. 170–177. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.170>. – DOI 10.1103/PhysRevB.56.170. – ISSN 0163–1829
- [176] SIDEBOTTOM, D. L.: Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties. In: *Physical Review B* 63 (2000), Nr. 2, S. 024301. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.024301>. – DOI 10.1103/PhysRevB.63.024301. – ISSN 0163–1829
- [177] MOYNIHAN, Cornelius T.: Description and analysis of electrical relaxation data for ionically conducting glasses and melts. In: *Solid State Ionics* 105 (1998), Nr. 1–4, 175–183. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00462-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00462-1). – DOI 10.1016/S0167–2738(97)00462–1. – ISSN 01672738
- [178] HODGE, I. M. ; NGAI, K. L. ; MOYNIHAN, C. T.: Comments on the electric modulus function. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005), Nr. 2, S. 104–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.089>. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.089. – ISSN 00223093

- [179] BAUERLE, J. E.: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30 (1969), Nr. 12, S. 2657–2670. – ISSN 00223697
- [180] MAXWELL, James C.: *A Treatise on Electricity and Magnetism I-II*. Oxford : (Clarendon), 1881
- [181] FLEIG, J. ; MAIER, J.: A finite element study on the grain boundary impedance of different microstructures. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 6, S. 2081–2089. – ISSN 00134651
- [182] FLEIG, J: The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances. In: *Solid State Ionics* 131 (2000), Nr. 1, S. 117–127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00627-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00627-5). – DOI 10.1016/S0167-2738(00)00627-5. – ISSN 01672738
- [183] FLEIG, J.: The grain boundary impedance of random microstructures: numerical simulations and implications for the analysis of experimental data. In: *Solid State Ionics* 150 (2002), Nr. 1, S. 181–193. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00274-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00274-6). – DOI 10.1016/S0167-2738(02)00274-6. – ISSN 01672738
- [184] LILLEY, E. ; STRUTT, J. E.: BULK AND GRAIN BOUNDARY IONIC CONDUCTIVITY IN POLYCRYSTALLINE beta double prime -ALUMINA. In: *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 54 (1979), Nr. 2, S. 639–650. – ISSN 00318965
- [185] DE JONGHE, Lutgard C.: Grain boundaries and ionic conduction in sodium beta alumina. In: *Journal of Materials Science* 14 (1979), Nr. 1, S. 33–48. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01028326>. – DOI 10.1007/BF01028326. – ISSN 00222461
- [186] WILMER, Dirk ; NOVOCONTROL TECHNOLOGIES GMBH U. CO. KG (Hrsg.): *Technical Specifications Turnkey Systems*. <http://www.novocontrol.de>. Version: 01.12.2015
- [187] ALLMANN, Rudolf: *Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. 2., korrigierte und erw. Aufl. Berlin and Heidelberg and New York and Barcelona and Hongkong and London and Mailand and Paris and Tokio] : Springer, 2003. – ISBN 3540439676
- [188] BRAGG, W. L.: The specular reflection of x-rays. In: *Nature* 90 (1912), Nr. 2250, S. 410
- [189] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Structure of the Diamond. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 89

- (1913), Nr. 610, S. 277–291. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1913.0084>. – DOI 10.1098/rspa.1913.0084. – ISSN 1364–5021
- [190] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 88 (1913), Nr. 605, S. 428–438. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>. – DOI 10.1098/rspa.1913.0040. – ISSN 1364–5021
- [191] LAUE, Max v.: Röntgenstrahleninterferenzen. In: *Physik. Z.* 14 (1913), S. 1075–1079
- [192] RÖNTGEN, Wilhelm C.: Ueber eine neue Art von Strahlen, Vorläufige Mitteilung. In: *Sitzungs-Berichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg* (1895), Nr. 9, S. 132–141
- [193] RIETVELD, Hugo M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Cryst.* 22 (1967), S. 151–152. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X67000234>. – DOI 10.1107/S0365110X67000234
- [194] RIETVELD, Hugo M.: A Profile Method for Nuclear and Magnetic Structures. In: *J. Appl. Cryst.* 2 (1969), S. 65–71. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558>. – DOI 10.1107/S0021889869006558
- [195] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (1918), S. 98–100
- [196] MALMROS, Gunnar ; THOMAS, John O.: Least-Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer. In: *J. Appl. Cryst.* 10 (1977), S. 7–11. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889877012680>. – DOI 10.1107/S0021889877012680
- [197] YOUNG, R. A.: *International Union of Crystallography monographs on crystallography*. Bd. 5: *The Rietveld method*. [Chester, England] and Oxford and New York : International Union of Crystallography and Oxford University Press, 1993. – ISBN 9780198559122
- [198] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik*. 5., neu bearb. und aktualis. Aufl. Berlin : Springer, 2008 (Springer-Lehrbuch). <http://www.worldcat.org/oclc/244788752>
- [199] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. 2., überarb. und erw. Aufl. München : Oldenbourg, 2013. – ISBN 3–486–71489–9
- [200] CAZES, Jack ; EWING, Galen W.: *Ewing's analytical instrumentation handbook*. 3rd ed. New York : Marcel Dekker, 2005. – ISBN 9780824753481

- [201] BETHGE, H. ; HEYDENREICH, Johannes: *Materials science monographs*. Bd. 40: *Electron microscopy in solid state physics*. Amsterdam and New York and New York, NY : Elsevier and Distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1987. – ISBN 0-444-98967-6
- [202] LONG, D. A.: *Raman spectroscopy*. New York : McGraw-Hill, 1977. – ISBN 0-07-038675-7
- [203] OKAMOTO, Hiroyuki ; TANIGUTI, Hiromi ; ISHIHARA, Yutaka: Specific heat of an anisotropic superconductor: Nb₃X₄ with X=S, Se, and Te. In: *Physical Review B* 53 (1996), Nr. 1, S. 384–388. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.384>. – DOI 10.1103/PhysRevB.53.384. – ISSN 0163-1829
- [204] RUYSINK, A. F. J. ; KADIJK, F. ; WAGNER, A. J. ; JELLINEK, F.: Preparation, Structure and Properties of Triniobium Tetrasulphide, Nb₃S₄. In: *Acta Cryst. B* 24 (1969), S. 1614–1619. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740868004723>. – DOI 10.1107/S0567740868004723
- [205] SELTE, K. ; KJEKSHUS, A.: The crystal structures of Nb₃Se₄ and Nb₃Te₄. In: *Acta Crystallographica* 17 (1964), Nr. 12, S. 1568–1572. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X64003875>. – DOI 10.1107/S0365110X64003875. – ISSN 0365-110X
- [206] ANDERSSON, S. ; WADSLEY, A. D.: The crystal structure of Na₂Ti₃O₇. In: *Acta Cryst.* 14 (1961), S. 1245–1249
- [207] MORRIS, Marlene C.: *National Bureau of Standards monograph*. Bd. 25, section 16: *Standard x-ray diffraction powder patterns*. Washington, D.C. : U.S. Dept. of the Commerce, National Bureau of Standards and G.P.O., 1979
- [208] YAKUBOVICH, O. V. ; KIREEV, V. V.: Refinement of the crystal structure of Na₂Ti₃O₇. In: *Crystallography Reports* 48 (2003), Nr. 1, S. 24–28. – ISSN 1063-7745
- [209] IZAWA, H. ; KIKKAWA, S. ; KOIZUMI, M.: Properties of Layered Titanate, H₂Ti₃O₇, as an Inorganic Ion-Exchanger for Lithium. In: *Journal of the Ceramic Association, Japan* 94 (1986), Nr. 1091, S. 621–624
- [210] KATAOKA, Kunimitsu ; AWAKA, Junji ; KIJIMA, Norihito ; HAYAKAWA, Hiroshi ; OHSHIMA, Ken-ichi ; AKIMOTO, Junji: Ion-Exchange Synthesis, Crystal Structure, and Electrochemical Properties of Li₂Ti₆O₁₃. In: *Chemistry of Materials* 23 (2011), Nr. 9, S. 2344–2352. <http://dx.doi.org/10.1021/cm103678e>. – DOI 10.1021/cm103678e. – ISSN 0897-4756
- [211] PÉREZ-FLORES, J. C. ; KUHN, A. ; GARCÍA-ALVARADO, F.: Synthesis, structure and electrochemical Li insertion behaviour of Li₂Ti₆O₁₃ with the

- Na₂Ti₆O₁₃ tunnel-structure. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 3, S. 1378–1385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.106>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2010.08.106. – ISSN 03787753
- [212] VOLGMANN, K. ; SCHULZ, A. ; WELSCH, A.-M. ; BREDOW, T. ; NAKHAL, S. ; LERCH, M. ; HEITJANS, P.: Lattice Vibrations to Identify the Li/Na ratio in Li_xNa_{2-x}Ti₆O₁₃ (x=0...2). In: *Z. Phys. Chem.* 9 (2015)
- [213] DOMINKO, R. ; BAUDRIN, E. ; UMEK, P. ; ARČON, D. ; GABERŠČEK, M. ; JAMNIK, J.: Reversible lithium insertion into Na₂Ti₆O₁₃ structure. In: *Electrochemistry Communications* 8 (2006), Nr. 4, S. 673–677. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.017>. – DOI 10.1016/j.elecom.2006.02.017. – ISSN 13882481
- [214] XIAOBING, L. ; HOLLAND, J. ; BURGESS, S. ; BHADARE, S. ; YAMAGUCHI, S. ; BIRTWISTLE, D. ; STATHAM, P. ; ROWLANDS, N.: Detection of Lithium X-rays by EDS. In: *Microsc. Microanal.* 19 (2013), 1136–1137. doi:10.1017/S1431927613007678
- [215] BJORKSTAM, J. L. ; VILLA, M.: Second-order quadrupolar and low-dimensionality effects upon NMR resonance spectra. In: *Physical Review B* 22 (1980), S. 5025–5032
- [216] AILION, David ; SLICHTER, Charles P.: Study of ultraslow atomic motions by magnetic resonance. In: *Physical Review Letters* 12 (1964), Nr. 7, S. 168–171. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.12.168>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.12.168
- [217] AILION, D. C. ; SLICHTER, C. P.: Observation of Ultra-Slow Translational Diffusion in Metallic Lithium by Magnetic Resonance. In: *Physical Review* 137 (1965), Nr. 1A, S. A235–&
- [218] TITMAN, J. M. ; MOORES, B. M.: Nuclear spin relaxation and translational diffusion in dilute alloys of lithium. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 2 (1972), S. 593–605
- [219] KÖRBLEIN, A. ; HEITJANS, P. ; STÖCKMANN, H.-J. ; FUJARA, F. ; ACKERMANN, A. ; BUTTLER, W. ; DÖRR, K. ; GRUPP, H.: Diffusion processes in solid Li-Mg and Li-Ag alloys and the spin-lattice relaxation of ⁸Li. In: *J. Phys. F: Met. Phys.* 15 (1985), S. 561–577
- [220] TORREY, H. C.: Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion. In: *Phys. Rev.* 92 (1953), Nov, 962–969. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.92.962>. – DOI 10.1103/PhysRev.92.962

- [221] TORREY, H. C.: Nuclear Spin Relaxation by Translational Diffusion. II. Diffusion in a B.C.C. Lattice. In: *Phys. Rev.* 96 (1954), Nov, 690–690. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.96.690>. – DOI 10.1103/PhysRev.96.690
- [222] SHOLL, C. A.: Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids: II. Diffusion in BCC and SC lattices. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 8 (1975), S. 1737–1741
- [223] SHOLL, C. A.: Nuclear spin relaxation by translational diffusion in liquids and solids: high- and low-frequency limits. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 (1981), S. 447–464
- [224] SHOLL, C. A.: Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids: XII. An analytical approximation. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988), S. 319–324
- [225] BARTON, W. ; SHOLL, C. A.: Nuclear spin relaxation by translational diffusion in solids: III. Diffusion in FCC, BCC and SC single crystals. In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9 (1976), S. 4315–4328
- [226] FAUX, D. A. ; HALL, C. K.: Nuclear spin relaxation due to the translational diffusion of hydrogen in BCC metals. In: *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989), S. 9919–9930
- [227] SANKEY, O. ; FEDDERS, Peter: Correlation functions for simple hopping among the octahedral and tetrahedral sites in a body-centered-cubic lattice. In: *Physical Review B* 22 (1980), Nr. 11, S. 5135–5141. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.22.5135>. – DOI 10.1103/PhysRevB.22.5135. – ISSN 0163–1829
- [228] WOLF, D.: Non-Arrhenius diffusional behavior and high-field nuclear spin relaxation in crystals. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 1, S. 37–54
- [229] SMEGGIL, John G.: Void channels in the Nb₃Te₄, Ta₂S, and Nb₂Se structure types; the structure of Nb₃Se₄. In: *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1971), Nr. 2, S. 248–251. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90036-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90036-3). – DOI 10.1016/0022-4596(71)90036-3. – ISSN 00224596
- [230] STOPKOWICZ, Stella ; GAUSS, Jürgen: Revised values for the nuclear quadrupole moments of S33 and S35. In: *Physical Review A* 90 (2014), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.90.022507>. – DOI 10.1103/PhysRevA.90.022507. – ISSN 1050–2947
- [231] GRANGER, Pierre: Quadrupolar Transition Metal and Lanthanide Nuclei. Version:2007. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0433>. In: HARRIS, Robin K. (Hrsg.): *Encyclopedia of Magnetic*

- Resonance*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2007. – DOI 10.1002/9780470034590.emrstm0433. – ISBN 0470034599, S. 1–11
- [232] DUDDECK, Helmut: Sulfur, Selenium, and Tellurium NMR. Version: 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm0543>. In: HARRIS, Robin K. (Hrsg.): *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2007. – DOI 10.1002/9780470034590.emrstm0543. – ISBN 0470034599, S. 1–14
- [233] MASSIOT, Dominique ; FAYON, Franck ; CAPRON, Mickael ; KING, Ian ; LE CALVÉ, Stéphanie ; ALONSO, Bruno ; DURAND, Jean-Olivier ; BUJOLI, Bruno ; GAN, Zhehong ; HOATSON, Gina: Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (2002), Nr. 1, S. 70–76. <http://dx.doi.org/10.1002/mrc.984>. – DOI 10.1002/mrc.984. – ISSN 0749–1581
- [234] LAPINA, Olga B. ; TERSKIKH, Victor V.: Quadrupolar Metal NMR of Oxide Materials Including Catalysts. Version: 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1224>. In: HARRIS, Robin K. (Hrsg.): *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2007. – DOI 10.1002/9780470034590.emrstm1224. – ISBN 0470034599, S. 1–21
- [235] BAK, M. ; RASMUSSEN, J. T. ; NIELSEN, N. C.: SIMPSON: a general simulation program for solid-state NMR spectroscopy. In: *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* 147 (2000), Nr. 2, S. 296–330. <http://dx.doi.org/10.1006/jmre.2000.2179>. – DOI 10.1006/jmre.2000.2179. – ISSN 1090–7807
- [236] CEDERBERG, J. ; OLSON, D. ; LARSON, J. ; RAKNESS, G. ; JARAUSCH, K. ; SCHMIDT, J. ; BOROVSKY, B. ; LARSON, P. ; NELSON, B.: Nuclear electric quadrupole moment of ${}^6\text{Li}$. In: *Physical Review A* 57 (1998), Nr. 4, S. 2539–2543
- [237] PYYKKÖ, P.: Year-2008 nuclear quadrupole moments. In: *Molecular Physics* 106 (2008), Nr. 16-18, S. 1965–1974. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970802018367>. – DOI 10.1080/00268970802018367. – ISSN 0026–8976
- [238] FUNKE, K.: Debye-Hückel-Type Relaxation Processes in Solid Ionic Conductors: Part II: Experimental Evidence. In: *Z. Phys. Chem.* 154 (1987), S. 251–295
- [239] FUNKE, K.: Jump relaxation in solid electrolytes. In: *Progress in Solid State Chemistry* 22 (1993), Nr. 2, 111–195. [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786\(93\)90002-9](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6786(93)90002-9). – DOI 10.1016/0079–6786(93)90002–9

- [240] NGAI, K. L.: Universality of Low-frequency Fluctuation, Dissipation and Relaxation Properties of Condensed Matter. I. In: *Comments Solid State Phys.* 9 (1979), Nr. 4, S. 127–140
- [241] NGAI, K. L.: Universality of Low-frequency Fluctuation, Dissipation and Relaxation Properties of Condensed Matter. II. In: *Comments Solid State Phys.* 9 (1980), Nr. 5, S. 141–156
- [242] BÖHMER, R. ; QI, F.: Spin relaxation and ultra-slow Li motion in an aluminosilicate glass ceramic. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 31 (2007), Nr. 1, 28–34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2006.11.002>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2006.11.002. – ISSN 09262040
- [243] TANG, X.-P. ; BUSCH, Ralf ; JOHNSON, William L. ; WU, Y.: Slow Atomic Motion in Zr-Ti-Cu-Ni-Be Metallic Glasses Studied by NMR. In: *Physical Review Letters* 81 (1998), Nr. 24, S. 5358–5361. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.5358>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.81.5358. – ISSN 0031–9007
- [244] TANG, X.-P ; WU, Y.: Alignment Echo of Spin-3/29Be Nuclei: Detection of Ultraslow Motion. In: *Journal of Magnetic Resonance* 133 (1998), Nr. 1, S. 155–165. <http://dx.doi.org/10.1006/jmre.1998.1451>. – DOI 10.1006/jmre.1998.1451. – ISSN 10907807
- [245] ANDERSSON, S. ; WADSLEY, A. D.: The structures of Na₂Ti₆O₁₃ and Rb₂Ti₆O₁₃ and the alkali metal titanates. In: *Acta Cryst.* 15 (1962), S. 194–201
- [246] SENGUTTUVAN, Premkumar ; ROUSSE, Gwenaëlle ; SEZNEC, Vincent ; TARASCON, Jean-Marie ; PALACÍN, M.Rosa: Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. In: *Chemistry of Materials* 23 (2011), Nr. 18, S. 4109–4111. <http://dx.doi.org/10.1021/cm202076g>. – DOI 10.1021/cm202076g. – ISSN 0897–4756
- [247] AN, Yongliang ; LI, Zhonghua ; XIANG, Hongping ; HUANG, Yongjiang ; SHEN, Jun: First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered Na₂Ti₃O₇. In: *Central European Journal of Physics* 9 (2011), Nr. 6, S. 1488–1492. <http://dx.doi.org/10.2478/s11534-011-0072-x>. – DOI 10.2478/s11534-011-0072-x. – ISSN 1895–1082
- [248] HOLZINGER, M.: Fast CO₂-selective potentiometric sensor with open reference electrode. In: *Solid State Ionics* 86-88 (1996), S. 1055–1062. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00250-0](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(96)00250-0). – DOI 10.1016/0167-2738(96)00250-0. – ISSN 01672738

- [249] HOLZINGER, M. ; BENISEK, A. ; SCHNELLE, W. ; GMELIN, E. ; MAIER, J. ; SITTE, W.: Thermodynamic properties of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₃O₇: electrochemical and calorimetric determination. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 35 (2003), Nr. 9, S. 1469–1487. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00125-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00125-3). – DOI 10.1016/S0021-9614(03)00125-3. – ISSN 00219614
- [250] RAMÍREZ-SALGADO, J.: Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 8, S. 2477–2483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.014>. – DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.014. – ISSN 09552219
- [251] BALITEAU, S. ; SAUVET, A. ; LOPEZ, C. ; FABRY, P.: Controlled synthesis and characterization of sodium titanate composites Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 27-28, S. 1517–1522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.002>. – DOI 10.1016/j.ssi.2007.09.002. – ISSN 01672738
- [252] AMIN, Ruhul M.: *Solid state electrochemical characterization of thermodynamic properties of sodium-metal-oxygen systems*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 2005
- [253] PYYKKÖ, P.: Spectroscopic nuclear quadrupole moments. In: *Molecular Physics* 99 (2001), Nr. 19, S. 1617–1629. <http://dx.doi.org/10.1080/00268970110069010>. – DOI 10.1080/00268970110069010. – ISSN 0026-8976
- [254] WILKENING, M. ; HEINE, J. ; LYNESS, C. ; ARMSTRONG, A. ; BRUCE, P.: Li diffusion properties of mixed conducting TiO₂-B nanowires. In: *Physical Review B* 80 (2009), Nr. 6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064302>. – DOI 10.1103/PhysRevB.80.064302. – ISSN 0163-1829
- [255] FEUERSTEIN, M. ; LOBO, R. F.: Characterization of Li Cations in Zeolite LiX by Solid-State NMR Spectroscopy and Neutron Diffraction. In: *Chemistry of Materials* 10 (1998), S. 2197–2204. – ISSN 0897-4756
- [256] RICHARDS, Peter M.: Effect of low dimensionality on prefactor anomalies in superionic conductors. In: *Solid State Communications* 25 (1978), Nr. 12, S. 1019–1021. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90896-7](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(78)90896-7). – DOI 10.1016/0038-1098(78)90896-7. – ISSN 00381098
- [257] HSU, C. H. ; MANSFELD, F.: Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y₀ into a Capacitance. In: *Corrosion* 57 (2001), Nr. 9, 747–748. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280607>. – DOI 10.5006/1.3280607. – ISSN 0010-9312

- [258] PÉREZ-FLORES, J. C. ; BAEHTZ, C. ; HOELZEL, M. ; KUHN, A. ; GARCÍA-ALVARADO, F.: Full structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ as anode for Li-ion batteries. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), Nr. 8, S. 2892. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp23741e>. – DOI 10.1039/c2cp23741e. – ISSN 1463–9076
- [259] DOBROVINSKAYA, E. R. ; LITVINOV, L. A. ; PISHCHIK, V. V.: *Sapphire: Material, manufacturing, applications*. New York : Springer Science+Business Media LLC, 2009 (Micro- and opto-electronic materials, structures, and systems). <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-85695-7>. – ISBN 978–0–387–85694–0
- [260] DAIMON, T. ; NARUSE, H. ; WATANABE, H. ; ODA, H. ; YAMANAKA, A.: Study of Blue Photoluminescence in Titanium Doped Al_2O_3 Single-Crystals. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 18 (2011), Nr. 10, S. 102012. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/18/10/102012>. – DOI 10.1088/1757–899X/18/10/102012. – ISSN 1757–899X
- [261] PÉREZ-FLORES, J. C. ; BAEHTZ, C. ; HOELZEL, M. ; KUHN, A. ; GARCÍA-ALVARADO, F.: $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, a new protonated titanate prepared by Li^+/H^+ ion exchange: synthesis, crystal structure and electrochemical Li insertion properties. In: *RSC Advances* 2 (2012), Nr. 8, S. 3530–3540. <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra01134d>. – DOI 10.1039/c2ra01134d. – ISSN 2046–2069
- [262] KOSTER, George F.: *Properties of the thirty-two point groups*. Cambridge and Mass : M.I.T. Press, 1963 (Research monograph / Massachusetts Institute of Technology / Massachusetts Institute of Technology)
- [263] ALTMANN, Simon L. ; HERZIG, Peter: *Point-group theory tables*. Oxford [u.a.] : Clarendon Press, 1994. – ISBN 0–19–855226–2
- [264] AROYO, Mois I. ; KIROV, Asen ; CAPILLAS, Cesar ; PEREZ-MATO, J. M. ; WONDRATSCHEK, Hans: Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. In: *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* 62 (2006), Nr. Pt 2, S. 115–128. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108767305040286>. – DOI 10.1107/S0108767305040286. – ISSN 0108–7673
- [265] DOVESI, Roberto ; ORLANDO, Roberto ; ERBA, Alessandro ; ZICOVICH-WILSON, Claudio M. ; CIVALLERI, Bartolomeo ; CASASSA, Silvia ; MASCHIO, Lorenzo ; FERRABONE, Matteo ; DE LA PIERRE, MARCO ; D'ARCO, Philippe ; NOËL, Yves ; CAUSÀ, Mauro ; RÉRAT, Michel ; KIRTMAN, Bernard: CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 114 (2014), Nr. 19, S. 1287–1317. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24658>. – DOI 10.1002/qua.24658. – ISSN 00207608

- [266] FRANK, Otakar ; ZUKALOVA, Marketa ; LASKOVA, Barbora ; KÜRTI, Jenő ; KOLTAI, János ; KAVAN, Ladislav: Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14 (2012), Nr. 42, 14567–14572. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp42763j>. – DOI 10.1039/c2cp42763j. – ISSN 1463–9084
- [267] JULIEN, C. M. ; MASSOT, M. ; ZAGHIB, K.: Structural studies of $\text{Li}_4/3\text{Me}_5/3\text{O}_4$ (Me = Ti, Mn) electrode materials: local structure and electrochemical aspects. In: *Journal of Power Sources* 136 (2004), Nr. 1, S. 72–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.001>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2004.05.001. – ISSN 03787753
- [268] OHSAKA, Toshiaki ; IZUMI, Fujio ; FUJIKI, Yoshinori: Raman spectrum of anatase, TiO_2 . In: *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978), Nr. 6, S. 321–324
- [269] SWAMY, Varghese: Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile TiO_2 . In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 19. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195414>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.195414. – ISSN 0163–1829
- [270] KLÖSTERS, G. ; JANSEN, M.: Determination of the (Na^+) Sternheimer antishielding factor by ^{23}Na NMR spectroscopy on sodium oxide chloride, Na_3OCl . In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 16 (2000), Nr. 4, S. 279–283. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-2040\(00\)00079-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-2040(00)00079-5). – DOI 10.1016/S0926-2040(00)00079-5. – ISSN 09262040
- [271] PÉREZ-FLORES, Juan C. ; GARCÍA-ALVARADO, Flaviano ; HOELZEL, Markus ; SOBRADOS, Isabel ; SANZ, Jesús ; KUHN, Alois: Insight into the channel ion distribution and influence on the lithium insertion properties of hexatitanates $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (A = Na, Li, H) as candidates for anode materials in lithium-ion batteries. In: *Dalton Transactions* 41 (2012), Nr. 48, S. 14633. <http://dx.doi.org/10.1039/c2dt31665j>. – DOI 10.1039/c2dt31665j. – ISSN 1477–9226
- [272] GIL, A. M. ; ALBERTI, E.: The effect of Magic Angle Spinning on proton spin–lattice relaxation times in some organic solids. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 11 (1998), Nr. 3-4, S. 203–209. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-2040\(98\)00033-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-2040(98)00033-2). – DOI 10.1016/S0926-2040(98)00033-2. – ISSN 09262040
- [273] BÖHMER, R. ; JEFFREY, K. R. ; VOGEL, M.: Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 50 (2007), Nr. 2-3, S. 87–174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnmrs.2006.12.001>. – DOI 10.1016/j.pnmrs.2006.12.001. – ISSN 00796565

- [274] BÖHMER, Roland ; FASKE, Sandra ; GEIL, Burkhard: Mistimed stimulated echoes and distorted spin-alignment spectra of powdered solids. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 34 (2008), Nr. 1-2, 32–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssnmr.2008.04.008>. – DOI 10.1016/j.ssnmr.2008.04.008. – ISSN 09262040
- [275] DOMINKO, R. ; DUPONT, L. ; GABERŠČEK, M. ; JAMNIK, J. ; BAUDRIN, E.: Alkali hexatitanates— $A_2Ti_6O_{13}$ ($A=Na, K$) as host structure for reversible lithium insertion. In: *Journal of Power Sources* 174 (2007), Nr. 2, S. 1172–1176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.181>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2007.06.181. – ISSN 03787753
- [276] TORRES-MARTÍNEZ, Leticia M. ; JUÁREZ-RAMÍREZ, Isaías ; ÁNGEL-SÁNCHEZ, Karina ; GARZA-TOVAR, Lorena ; CRUZ-LÓPEZ, Arquímedes ; ÁNGEL, Gloria: Rietveld refinement of sol-gel $Na_2Ti_6O_{13}$ and its photocatalytic performance on the degradation of methylene blue. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 47 (2008), Nr. 2, S. 158–164. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-008-1790-4>. – DOI 10.1007/s10971-008-1790-4. – ISSN 0928-0707
- [277] WANG, Yun ; SUN, Tao ; YANG, Dongjiang ; LIU, Hongwei ; ZHANG, Hai-min ; YAO, Xiangdong ; ZHAO, Huijun: Structure, reactivity, photoactivity and stability of Ti-O based materials: a theoretical comparison. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 14 (2012), Nr. 7, 2333–2338. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp23143c>. – DOI 10.1039/c2cp23143c. – ISSN 1463-9084
- [278] NOBUHARA, Kunihiro ; NAKAYAMA, Hideki ; NOSE, Masafumi ; NAKANISHI, Shinji ; IBA, Hideki: First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds. In: *Journal of Power Sources* 243 (2013), S. 585–587. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.057>. – DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.06.057. – ISSN 03787753
- [279] SCHOULER, Edmond: *Étude de cellules à oxide électrolyte par la méthode des impédances complexes: Univ., Diss.–Grenoble, 1979*. 1979
- [280] BEEKMANS, N. M. ; HEYNE, L.: Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia. In: *Electrochimica Acta* 21 (1976), Nr. 4, S. 303–310. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(76\)80024-2](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(76)80024-2). – DOI 10.1016/0013-4686(76)80024-2. – ISSN 00134686
- [281] DYRE, Jeppe C. ; MAASS, Philipp ; ROLING, Bernhard ; SIDEBOTTOM, David L.: Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. In: *Reports on Progress in Physics* 72 (2009), Nr. 4, S. 046501. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/72/4/046501>. – DOI 10.1088/0034-4885/72/4/046501. – ISSN 0034-4885

- [282] AVILA, G. ; FERNÁNDEZ, J. M. ; TEJEDA, G. ; MONTERO, S.: The Raman spectra and cross-sections of H₂O, D₂O, and HDO in the OH/OD stretching regions. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 228 (2004), Nr. 1, 38–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2004.06.012>. – DOI 10.1016/j.jms.2004.06.012. – ISSN 0022–2852
- [283] DU, Hongbo ; SARKAR, Abir d. ; JIA, Y. U. ; ZHANG, Rui-Qin: Characteristic Vibrational Modes of H₂O Adsorbed Molecularly and Dissociatively on Titanium Oxide Clusters. In: *Journal of Theoretical and Computational Chemistry* 11 (2012), Nr. 06, S. 1289–1295. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219633612500861>. – DOI 10.1142/S0219633612500861. – ISSN 0219–6336
- [284] DIEBOLD, Ulrike: The surface science of titanium dioxide. In: *Surface Science Reports* 48 (2003), Nr. 5-8, S. 53–229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0). – DOI 10.1016/S0167–5729(02)00100–0. – ISSN 01675729
- [285] HENDERSON, M.: The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. In: *Surface Science Reports* 46 (2002), Nr. 1-8, S. 1–308. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00020-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00020-6). – DOI 10.1016/S0167–5729(01)00020–6. – ISSN 01675729
- [286] WILMER, Dirk ; NOVOCONTROL TECHNOLOGIES GMBH U. CO. KG (Hrsg.): *Alpha-A Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System: Technical Specification Alpha-A Mainframe, ZGS, ZG4 and ZG2 Test Interfaces*. <http://www.novocontrol.de/pdf/textunderscores/alph/textunderscorea/textunderscorespec.pdf>. Version: 2010
- [287] THRUBER, K. R. ; TYCKO, R.: Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of ⁷⁹Br in KBr powder. In: *Journal of Magnetic Resonance* 196 (2009), S. 84–87. – ISSN 10907807
- [288] GUAN, X. ; STARK, R. E.: A general protocol for temperature calibration of MAS NMR probes at arbitrary spinning speeds. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 38 (2010), S. 74–76. – ISSN 09262040
- [289] MILDNER, T. ; ERNST, H. ; FREUDE, D.: ²⁰⁷Pb NMR detection of spinning-induced temperature gradients in MAS rotors. In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 (1995), S. 269–271. – ISSN 09262040
- [290] AGUILAR-PARRILLA, F. ; WEHRLE, B. ; BRÄUNLICH, H. ; LIMBACH, H.-H.: Temperature Gradients and Sample Heating in Variable Temperature High Speed MAS NMR Spectroscopy. In: *Journal of Magnetic Resonance* 87 (1990), S. 592–597. – ISSN 10907807

Lebenslauf

Name	Volgmann
Vorname	Kai Tristan
Geburtsdatum	20. April 1985
Geburtsort	Lübbecke

Schulausbildung

1992 – 1996	Evangelische Grundschule Oberbauerschaft
1996 – 2005	Wittekind-Gymnasium der Stadt Lübbecke
18. Juni 2005	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Hochschulausbildung

2005 – 2010	Studium der Physik/Physikalischen Technologien an der Technischen Universität Clausthal
2009 – 2010	Diplomarbeit mit dem Thema „Untersuchungen an Eisenfilmen und deren Wechselwirkung mit reaktiven Gasen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Maus-Friedrichs am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der Technischen Universität Clausthal
23. September 2010	Diplomprüfung im Fach Physik
März 2011	Beginn des Promotionsstudiums in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Heitjans, angestellt als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover

Hannover, 3. Mai 2016

Danksagung

Prof. P. Heitjans danke ich ganz herzlich für die Vergabe und Betreuung dieser Arbeit. Danken möchte ich auch für die Möglichkeit, die vielfältigen Themen in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu können. Viel Zeit, angenehme Diskussionen und eine gute Arbeitsatmosphäre sind weitere wesentliche Punkte, die ihm stets wichtig waren und für die ich mich ebenfalls bedanken möchte.

Prof. T. Bredow und Prof. H. Behrens danke ich für die Übernahme des Koreferats und für die gute Zusammenarbeit. Prof. Bredow und Frau V. Werth möchte ich ebenfalls für die Diskussionen und Rechnungen von Seiten der Theoretischen Chemie danken. Vielfach hat ein neuer Blickwinkel geholfen, Dinge besser zu verstehen. Die DFG FOR 1277 molife-Gruppe mit all ihren Facetten war ebenfalls einen sehr wichtiger Teil dieser Arbeit.

Prof. M. Wilkening danke ich für eine gute Zusammenarbeit und seine Hilfe bei dem Erlernen und Anwenden der experimentellen Techniken. Ganz gleich, ob Hannover oder Graz, er war immer für Fragen und Ratschläge erreichbar und ermöglichte eine konstruktive Zusammenarbeit in der DFG FOR 1277. Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. V. Epp und Dr. P. Bottke, welche mich ebenfalls von beiden Orten aus unterstützt und angeleitet haben.

Prof. M. Lerch und seinen Mitarbeitern Dr. S. Nakhil und Dr. D. Wiedemann danke ich für eine gute Zusammenarbeit, auch im Rahmen der DFG FOR 1277, und einen guten wissenschaftlichen Austausch. Die Synthese der Proben und Diskussion der Ergebnisse stellen einen großen Wert für diese Arbeit dar. Vielen herzlichen Dank an die komplette DFG FOR 1277 molife-Gruppe für die gute Zusammenarbeit!

Dem Arbeitskreis Heitjans möchte ich an dieser Stelle auch ganz herzlich danken für all die Unterstützung, hilf- und lehrreiche Diskussionen und den Zusammenhalt. Danke Andre, Vinod, Elena und Katharina! Und was wären wir ohne die fleißigen Studenten, ob es nun die Laborarbeit oder die Abschlussarbeit war - vielen Dank! Meinen herzlichen Dank auch an alle Mitarbeiter und Kollegen des Instituts.

Vielen Dank euch, Benjamin, Oliver und Sebastian, für eine kritische Durchsicht dieses Manuskriptes und danke euch für euren Einsatz und eure Geduld!

Geduld haben musste auch meine Familie, allen voran meine Frau. Ihr verdanke ich sehr viel Unterstützung. Meinen Eltern danke ich ganz besonders, dass sie all das überhaupt möglich gemacht haben. Ich danke ebenfalls meinem Bruder für so manch hilfreichen neuen Blick auf die Dinge. Meinen Schwiegereltern danke ich für die vielen Momente, neue Kraft tanken zu können.