

Niederfeld-NMR-Sensor für Anwendungen in der Qualitätskontrolle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
M.Sc. Eric Schmid
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2025
Erstgutachterin: Prof. Dr. Gisela Guthausen
Zweitgutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Blümich

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau **Prof. Dr. Gisela Guthausen** für die hervorragende wissenschaftliche und menschliche Betreuung und die zahlreichen wertvollen Denkanstöße. Durch ihr stets offenes Ohr und die buchstäblich offene Tür hat sie maßgeblich zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen. Besonders hervorzuheben ist ihr Grundsatz, dass man gemeinsam mit einem kollektiven Ziel das Meiste erreichen kann und es sich oft doch lohnt einen Ansatz weiter zu verfolgen, auch wenn er zunächst schwer zu verwirklichen scheint.

Herrn **Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Blümich** danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn **Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl** für die Möglichkeit am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) zu arbeiten und zu forschen. Des Weiteren gilt mein großer Dank den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der **mechanischen und elektrischen Werkstatt** des MVM, die stets mit großer Sorgfalt und konstruktiven Vorschlägen zum Erfolg der durchgeführten Untersuchungen beigetragen haben. Stellvertretend möchte ich an dieser Stelle **Olaf Jörg** und **Stefan Kollbach** nennen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen der Pro²NMR-Arbeitsgruppe danke ich für die vielen hilfreichen Gespräche, die gegenseitige Unterstützung und die neuen Ideen durch Betrachtung von Problemen aus einem anderen Blickwinkel. Genannt seien an dieser Stelle **Dr.-Ing. Nicolas Schork**, **Dr.-Ing. Thomas Ruds-zuck**, **Andreas Markert** und **Louis Kuntschak**. **Stefanie Margiotta-Neu** danke ich herzlich für ihren großen Beitrag bei der Hardware-Entwicklung in Form von Konstruktionen und technischer Unterstützung. Des Weiteren gilt ein großer Dank den Studierenden, die zu dieser Arbeit beigetragen haben: **Tim Pertzel**, **Rahel Lerner**, **Nele Weis**, **Simon Rondeau** und **Jose Saenz**. **Kevin Raczka** und **Juan Meza** danke ich für die Bereitstellung von Anodenslurries. Bei der **Bruker µImaging Application-Gruppe** und der **minispec-Gruppe** bedanke ich mich für die fachlich sehr fundierte und stets hilfreiche und unkomplizierte Unterstützung, wobei ich stellvertretend für alle Beteiligten **Dr. Thomas Oerther** nennen möchte.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)** und dem **Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)** im Rahmen des Programms „**Industrielle Gemeinschaftsforschung**“ (IGF).

Ein großer Dank gilt auch meinen **Freunden aus Schule, Studium und Verein**, die die Zeit neben der Forschung und Arbeit unvergesslich werden lassen und stets wissen, wie man jemanden auf andere Gedanken bringen kann.

Für die bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen bedanke ich mich bei meinen Eltern **Claudia Legner-Schmid** und **Roland Schmid** sowie bei meiner Schwester **Nina Lagler**. Ihr Rückhalt und das Wissen, dass man sich stets auf sie verlassen kann, motivieren dazu, neue Herausforderungen anzunehmen.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Freundin und Kollegin **Lena Trapp** bedanken, die mir immer zur Seite steht und mich in jeder Hinsicht unterstützt. Sie findet in jeder Situation die richtigen Worte, beruhigend oder motivierend.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Die Qualitätskontrolle ist in sämtlichen industriellen Produktionsprozessen eine essentielle Komponente zur Wahrung der Produktqualität, zur Steuerung des Prozesses, Gewährleistung der Sicherheit und ist Grundlage für die Wirtschaftlichkeit der Produktion. Im Gegensatz zu offline-Messverfahren stehen bei inline-Methoden die Messergebnisse in nahezu Echtzeit zur Verfügung, sodass eine direkte Reaktion auf Qualitätsveränderungen des Produkts in Form der Prozesssteuerung erfolgen kann. Des Weiteren findet keine Veränderung weder im Prozess durch Probenahme noch in der Probe durch Transport und Lagerung statt. Die Entwicklung leistungsfähiger inline-Messmethoden für die Qualitätskontrolle birgt somit ein großes Potential zur Optimierung von Produkten und Prozessen.

Die kernmagnetische Resonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) bietet eine große Bandbreite von Methoden, die für zahlreiche Anwendungen zur Messung physikalischer und chemischer Eigenschaften verschiedenster Materialien geeignet sind. Daraus ergeben sich interessante Möglichkeiten zur Nutzung der NMR in der Qualitätskontrolle. In dieser Arbeit wird die Adaption eines dedizierten Niederfeld-NMR-Sensors für Anwendungen in der inline-Qualitätskontrolle mit Fokus auf Anodenslurries in der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien (LIB) behandelt. Die Gestaltung geeigneter Hardware-Komponenten wie der notwendigen Oberflächenspule für Messungen mit dem Sensor an einer bestehenden Rohrleitung basiert dabei auf simulativen und experimentellen Untersuchungen zur Optimierung der Signalintensität. Des Weiteren wurden Mess- und Auswerteroutinen für eine Automatisierung der Qualitätskontrolle sowie eine geeignete Einhausung für einen Einsatz in einer Prozessanlage entwickelt.

Bei der Produktion von Anoden für LIB ergeben sich nach dem Mischen der trockenen Elektrodenbestandteile mit dem Lösungsmittel in einem Extruder Fragen nach der Qualität der Paste. Dabei sind die chemische Zusammensetzung, die Mischungshomogenität, das Auftreten von Gaseinschlüssen sowie die rheologischen Eigenschaften von Bedeutung. Bisher mangelt es jedoch an geeigneten Messmethoden für die inline-Qualitätskontrolle an dieser Stelle des Prozesses. Mit dem NMR-Sensor wurden umfangreiche Untersuchungen zum Nachweis der Sensitivität von ^1H -NMR-Messungen auf die geforderten Zielgrößen durchgeführt, wobei extrudierte Slurries mit technisch relevanten Zusammensetzungen zur Verfügung standen. Möglichkeiten der Datenauswertung wurden geprüft und weiterentwickelt, um aus den Messungen der transversalen NMR-Relaxation die für die Qualität der Pasten relevanten Zielgrößen in Form von Qualitätsparametern zu extrahieren. Mehrere für die Qualitätskontrolle an Anodenslurries relevante Informationen können somit durch NMR-Messungen mit dem Sensor kontinuierlich und in nahezu Echtzeit in einer Produktionsanlage ermittelt werden, ohne die Paste oder den Prozess durch das Messverfahren zu beeinflussen.

Neben den Messungen an Anodenslurries fanden auch Untersuchungen zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten des NMR-Sensors statt. So konnten ebenfalls Sensitivitäten der Messungen auf den ^{19}F - und den ^7Li -Kern sowie die Möglichkeiten von Messungen an Feststoffen nachgewiesen werden, was diverse mögliche Anwendungen des Sensors in verschiedensten technisch relevanten Prozessen eröffnet. Zusätzlich dazu wurde der Limitierung der Messungen an Proben mit sehr schneller transversaler Relaxation durch die Totzeit des NMR-Sensors mit der Integration einer elektronischen Schaltung zur Reduktion der Totzeit begegnet. Die Funktionsweise sowie mögliche Anwendungen sind gezeigt.

Zusammenfassend bietet die NMR aufgrund ihrer Vielfalt der Möglichkeiten leistungsfähige Messmethoden für Anwendungen in der Qualitätskontrolle. Der in dieser Arbeit vorgestellte NMR-Sensor kombiniert die umfangreichen Möglichkeiten der Extraktion von Qualitätsinformationen aus NMR-Messdaten mit der Eignung eines Systems für automatisierte Messungen in einem Prozessumfeld und den dortigen Bedingungen.

Abstract

In all industrial production processes, quality control is an essential component for maintaining product quality, controlling the process, ensuring safety and providing the basis for the economic efficiency of production. In contrast to offline measurement methods, inline methods provide the measurement results in near real time, so that a direct reaction to changes in product quality can be made in the form of process control. Furthermore, there is no change in the product stream nor in the sample due to sampling, transportation or storage. The development of efficient inline measurement methods for quality control therefore holds a large potential for optimizing products and processes.

Nuclear magnetic resonance (NMR) offers a wide range of methods that are suitable for numerous applications for measuring physical and chemical properties of a wide variety of materials. This results in interesting possibilities for the use of NMR in quality control. This thesis deals with the adaptation of a dedicated low-field NMR sensor for inline quality control applications with a focus on anode slurries in the production of lithium-ion batteries (LIB). The design of suitable hardware components such as the necessary surface coils for measurements with the sensor on an existing pipe is based on simulative and experimental investigations to optimize the signal intensity. Furthermore, suitable measurement and data processing routines for the automation of quality control and a suitable housing for use in a production plant were developed.

In the production of anodes for LIB, questions arise about the quality of the paste after mixing the dry electrode components with the solvent in an extruder. The chemical composition, the homogeneity, the occurrence of gas inclusions and the rheological properties are important. Until now, however, suitable measurement methods are hardly available for inline quality control at this point in the process. Using the NMR sensor, extensive investigations were carried out to prove the sensitivity of ^1H -NMR measurements to the required target variables, whereby extruded slurries with technically relevant compositions were available. For this purpose, suitable data processing options were developed to extract the target variables relevant for the quality of the pastes in the form of quality parameters from the measurements of transverse NMR relaxation. Several pieces of information relevant to the quality control of anode slurries can thus be determined continuously and in near real time in a production plant using NMR measurements with the sensor, without influencing the paste or the process by the measurement procedure.

In addition to the measurements on anode slurries, investigations were also carried out to expand the possible uses of the NMR sensor. Sensitivities of the measurements on the ^{19}F and the ^7Li nucleus as well as the possibilities of measurements on solids were demonstrated, which opens up various possible applications of the sensor in a wide range of technically relevant processes. In addition, the limitation of measurements on samples with very fast transverse relaxation due to the dead time of the NMR sensor was countered by integrating an electronic circuit to reduce the dead time. The functionality and possible applications are shown.

Summarizing, NMR is a powerful analytical tool for quality control applications due to its wide range of methods. The NMR sensor presented in this thesis combines the extensive possibilities of extracting quality information from NMR measurement data with the suitability of a system for automated measurements in a process environment and the conditions prevailing there.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung.....	1
2 Nuclear Magnetic Resonance	5
2.1 Wechselwirkungen in der NMR.....	5
2.2 NMR-Relaxation.....	7
2.2.1 Longitudinale Relaxation	7
2.2.2 Transversale Relaxation.....	8
2.3 NMR-Pulssequenzen.....	9
2.3.1 Hahn-Echo Pulssequenz.....	9
2.3.2 CPMG-Pulssequenz im Niederfeld	9
2.4 NMR-Sensoren.....	10
2.5 Datenanalyse und Modellierung.....	13
2.5.1 Monoexponentielles Modell	13
2.5.2 Biexponentielles Modell	14
2.5.3 Gamma-Verteilungsfunktion	15
2.5.4 Glättungsfunktionen.....	16
3 Anodenslurries für die Batterieproduktion	18
3.1 Lithium-Ionen-Batterien: Aufbau und Herstellung	18
3.2 Chemische Zusammensetzung von Anodenslurries	20
3.3 Prozessierung von Anodenslurries	23
4 NMR-Sensor für die Qualitätskontrolle.....	25
4.1 Magneteinheit.....	25
4.2 Probenköpfe	26
4.3 Spulengeometrien.....	29
4.4 Einhausung	37
4.5 Methodik für kontinuierliche Messungen und automatisierte Datenauswertung	40
5 Anwendung des Sensors in der inline-Qualitätskontrolle von Anodenslurries	43
5.1 Probenzusammensetzung	43
5.1.1 Suspensionen	43
5.1.2 Feststoffmischungen	45
5.2 Gaseinschlüsse	48
5.3 Separationsvorgänge	50
5.4 Fließeigenschaften.....	52
5.4.1 In- und Outflow-Effekte	52

5.4.2 Phasenakkumulation	57
5.4.3 Magnetic Resonance Imaging zur Messung der Fließeigenschaften.....	63
5.4.4 Messung des Fließindex mit dem NMR-Sensor.....	68
6 Erschließung weiterer Anwendungsgebiete	74
6.1 Messungen am ^{19}F -Kern.....	74
6.2 Messungen am ^7Li -Kern.....	77
7 Q-Switch für NMR-Messungen an Proben mit schneller Relaxation	81
7.1 Hardware	83
7.2 Software-Implementierung.....	84
7.3 Charakterisierung und Testmessungen.....	85
7.4 Anwendungsgebiete	90
8 Schlussfolgerungen und Ausblick	92
9 Literaturverzeichnis	95
10 Anhang	101
10.1 Veröffentlichungen.....	101
10.2 Vorträge.....	101
10.3 Poster.....	101

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Amplitude
A_i	Anteil der Komponente i an der Signalamplitude
\bar{A}_H	Hyperfeintensor
B_0	Betrag des statischen Magnetfelds
\mathbf{B}_0	Vektor des statischen Magnetfelds
\mathbf{B}_1	Vektor des Hochfrequenzfelds
c	Konzentration
C	Kapazität
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
ΔE	Energiedifferenz
g	Magnetfeldgradient
G	Gradientenamplitude
G_{eff}	Effektive Gradientenamplitude
g_E	Erdbeschleunigung
I	Signalintensität
I_{Re}	Realteil der Signalintensität
I_{Im}	Imaginärteil der Signalintensität
$I_{\max,y}$	Maximale Signalintensität in y -Richtung
I_K	Kernspinquantenzahl
\hat{I}	Kernspinoperator
k	Konsistenzindex
K_i	Faktor i
L	Induktivität
\mathbf{M}	Magnetisierungsvektor
M_i	Magnetisierung des Anteils i
\mathbf{M}_0	Magnetisierungsvektor im thermodynamischen Gleichgewicht
n	Anzahl
n_{Flow}	Fließindex
$P(g)$	Verteilungsfunktion des Magnetfeldgradienten
$P(R_2)$	Verteilungsfunktion der transversalen Relaxationsrate
P_{refl}	Reflektierte Leistung
Q	Schwingkreisgüte
r	Radiale Koordinate

r_{ij}	Abstand zwischen zwei Kernen i und j
R	Radius
$\bar{\mathbf{R}}$	Relaxationstensor
R_1	Longitudinale Relaxationsrate
R_2	Transversale Relaxationsrate
$\langle R_2 \rangle$	Mittlere transversale Relaxationsrate
$R_{2,\text{eff}}$	Effektive transversale Relaxationsrate
$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$	Mittlere effektive transversale Relaxationsrate
$R_{2,\text{eff},i}$	Effektive transversale Relaxationsrate der Komponente i
S	Normiertes Signal
\hat{S}	Elektronenspinoperator
t	Zeit
t_{Obs}	Beobachtungszeit
$tr\!dly$	Aktivierungsdauer des Q-Switch
T	Temperatur
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
$T_{2,\text{eff}}$	Effektive transversale Relaxationszeit
T_2^*	Transversale Relaxationszeit in der FID-Analyse
T_R	Wiederholzeit
v	Geschwindigkeit
v_{mean}	Mittlere Geschwindigkeit
$v_{\text{mean,vol}}$	Volumetrisch gemessene mittlere Geschwindigkeit
w_{St}	Sinkgeschwindigkeit nach Stokes
$wait_qswitch$	Wartezeit bis zur Aktivierung des Q-Switch
x, y, z	Koordinaten im Laborkoordinatensystem
x', y', z	Koordinaten im rotierenden Koordinatensystem
x_i	Anteil der Komponente i
z	Koordinatenachse parallel zum Magnetfeld

Griechische und weitere Formelzeichen

α	Anregungswinkel
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
Γ	Gammafunktion
Δ	Differenz
\hbar	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$\hat{\mathcal{H}}$	Gesamthamiltonoperator
$\hat{\mathcal{H}}_i$	Hamiltonoperator der Wechselwirkung i
η	Dynamische Viskosität
θ	Maßparameter der Gammafunktion
κ	Formparameter der Gammafunktion
μ_0	Permeabilität im Vakuum
ν	Larmorfrequenz
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
σ	Verteilungsbreite
τ	Schubspannung
τ_e	Echozeit
φ	Phasenwinkel
ω_0	Larmor-Kreisfrequenz
$\Delta\omega$	Bandbreite

Abkürzungen

BNC	Bayonet Neill Concelman - Steckverbinder
bzw.	beziehungsweise
CB	Carbon Black
CMC	Carboxymethylcellulose
CPMG	Pulssequenz nach Carr, Purcell, Meiboom und Gill
FLASH	Engl.: Fast Low Angle Shot
HF	Hochfrequenz
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
MRI	Engl.: Magnetic Resonance Imaging
MSME	Engl.: Multi Slice Multi Echo
NMR	Engl.: Nuclear Magnetic Resonance
NTC	Engl.: Negative Temperature Coefficient Thermistor
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PRE	Engl.: Paramagnetic Relaxation Enhancement
PTFE	Polytetrafluorethen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
QC	Engl.: Quality Control
RDT	Engl.: Receiver Dead Time
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	Engl.: Solid Electrolyte Interface
SMD	Engl.: Surface-mounted Device
TD	Engl.: Time Domain
TTL	Transistor-Transistor-Logik
z.B.	Zum Beispiel

1 Einleitung

Die Qualitätskontrolle ist ein essentieller Bestandteil von Produktionsprozessen aller Art und ist direkt mit der Produktqualität, der Prozesskontrolle, der Prozesssicherheit und der Wirtschaftlichkeit verknüpft [1]. Die Anwendung geeigneter, leistungsfähiger Messverfahren zur Beurteilung der Produktqualität birgt ein großes Potential zur Optimierung von Produkten und Herstellungsprozessen. Klassische offline-Messverfahren erfordern meist eine repräsentative Probennahme in Verbindung mit einer Laboruntersuchung der Proben. Neben dem aus der analytischen Methode folgenden Fehlerpotential sind auch die Probennahme, der Transport und eine eventuelle Lagerung der Probe mögliche Fehlerquellen. Des Weiteren sind Messergebnisse erst mit zeitlichem Versatz verfügbar, was eine direkte Reaktion auf mögliche Qualitätsmängel des Produkts verzögert [2]. In vielen Bereichen der chemischen, pharmazeutischen oder der Lebensmittelindustrie ist die Erfassung von prozessrelevanten Messdaten in Echtzeit jedoch unbedingt erforderlich, um Produktausschüsse zu vermeiden und Sicherheitsanforderungen zu gewährleisten. [3]

Bei inline-Messverfahren werden Sensoren oder Messsysteme direkt in den Produktionsprozess integriert und erfassen in Echtzeit physikalische oder chemische Eigenschaften des untersuchten Produkts [2]. Aus direkt messbaren Größen werden häufig auf Grundlage von bestehenden Daten und Korrelationen Qualitätsparameter berechnet, die bestimmte für den Prozess oder das Produkt relevante Eigenschaften abbilden und die Zielgrößen der Qualitätskontrolle sind. Als Baustein einer autonomen Prozesskontrolle kann aus den in nahezu Echtzeit zur Verfügung stehenden Informationen eine Anpassung der Prozessparameter und Regelung erfolgen, um die Qualität des Produkts in ausreichendem Maß stabil zu gewährleisten und Ausschüsse auf ein Minimum zu reduzieren. Eine adäquate Zeitauflösung, eine automatisierte Betriebsweise und eine möglichst kleine Beeinflussung des Prozesses durch die Messsysteme der Analytik selbst sind bei der Entwicklung eines inline-Messverfahrens anzustreben.

Die kernmagnetische Resonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist eine in zahlreichen Anwendungsbereichen verbreitete analytische Methode. Typischerweise wird die NMR in der chemischen Strukturaufklärung [4], der Materialcharakterisierung [5], für bildgebende medizinische Verfahren [6] oder im Prozessmonitoring [7, 8] genutzt. Aufgrund ihrer nicht-invasiven und zerstörungsfreien Arbeitsweise ergeben sich diverse potentielle Einsatzmöglichkeiten für die verschiedenen Ausgestaltungen der NMR. Dabei ist besonders von Vorteil, dass sowohl die Geometrie der notwendigen NMR-Hardware als auch die umfangreichen Möglichkeiten der Datenauswertung an die gewünschte Anwendung spezifisch angepasst werden können und damit ein maximaler Informationsgewinn aus den NMR-Messergebnissen realisiert werden kann. Diese Eigenschaften machen die NMR insbesondere in ihrer Niederfeld-Variante auch interessant für Anwendungen in der inline-Qualitätskontrolle. Bei der Niederfeld-NMR in Form von NMR-Sensoren werden Permanentmagnete in Verbindung mit Hochfrequenz (HF)-Probenköpfen eingesetzt, deren Geometrie an einen Einsatzort und -zweck dediziert angepasst werden kann. Herausforderungen sind dabei vor allem die Maximierung der Sensitivität der Messungen unter den in der Prozessanlage gegebenen Bedingungen und die Entwicklung geeigneter Auswerteroutinen zur Extraktion der Qualitätsparameter aus den Rohdaten.

Die Bedeutung elektrischer Energiespeicher wird vor dem Hintergrund des Mobilitäts- und des Klimawandels gegenwärtig als sehr groß eingeschätzt. Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind aktuell vor allem im Bereich der Elektromobilität und in Kleingeräten des täglichen Gebrauchs verbreitet [9]. Jedoch werden Anwendungen in Großanlagen zur Stabilisierung des elektrischen Netzes und zum Ausgleich von Schwankungen der aus erneuerbaren Energiequellen zur Verfügung stehenden Leistung zunehmend relevanter [10-12]. Im Allgemeinen kann in den nächsten Jahren von einer zunehmenden Produktion von LIB und anderen Batteriesystemen bei gleichzeitiger Verknappung der Ressourcen ausgegangen werden. Dies rückt Fragestellungen der Prozessoptimierung und Qualitätskontrolle zur Reduzierung von Ausschüssen in

den Fokus. Besonders Methoden der inline-Analytik sind im Umfeld der Batterieproduktion vielversprechend, da mehrere Prozessschritte hintereinander folgen und Fehler in einem Abschnitt nicht durch nachfolgende Schritte beseitigt werden können, sondern sich bis hin zur fertigen Batterie fortpflanzen [9]. Im Prozessabschnitt der Elektrodenfertigung von LIB werden zunächst die trockenen Bestandteile der Elektrode bestehend aus Aktivmaterial, Binder und Leitadditiven vermischt. Im nachfolgenden Nassdispergierprozess werden die trockenen Bestandteile mit dem Lösungsmittel in einem Extruder vermischt und Eigenschaften der Paste über Prozessparameter gezielt eingestellt. Vor der nachfolgenden Beschichtung der Ableiterfolien stellen sich Fragen nach der Qualität der aus der Extrusion kommenden Paste, da deren physikalische und chemische Eigenschaften sich unmittelbar auf die Funktionalität und Leistungsfähigkeit der Batterie auswirken. Qualitätsparameter sind dabei die chemische Zusammensetzung, das Auftreten von Gaseinschlüssen, Inhomogenitäten durch unzureichende Vermischung und die rheologischen Eigenschaften der Paste.

Klassische Maßnahmen der Qualitätskontrolle umfassen an dieser Stelle des Prozesses die Messung des Fließverhaltens über Stichprobenmessungen mit Rotationsrheometern und die Analyse der Partikelgröße durch Laserbeugung [13, 14]. Aufgrund der komplexen Prozessführung und der notwendigen Probennahme und -vorbereitung ist eine inline-Anwendung jedoch mittels dieser Methoden nicht möglich, sodass eine direkte Modifikation von Prozessparametern als Reaktion auf Qualitätsmängel nicht gewährleistet ist. Die Entwicklung einer geeigneten inline-Methode, die in nahezu Echtzeit Informationen über die Qualität der Paste liefert und bedingt durch das Messprinzip keine Veränderungen an der Paste vornimmt, hat somit ein großes Potential, zur Verbesserung der Qualität der Elektroden und zur Ressourcenschonung beizutragen, zumal ein Recycling des Materials in diesem Prozessschritt noch mit kleinem Aufwand möglich ist und entlang der Prozesskette zunehmend schwieriger wird.

Die NMR in Gestalt eines NMR-Sensors kann zur Qualitätskontrolle an Elektrodenslurries weiterentwickelt werden, wobei die nicht-invasive Arbeitsweise der NMR ein Hauptaspekt ist. Aufgrund der notwendigen NMR-Kompatibilität der untersuchten Materialien fokussiert sich diese Arbeit auf die Qualitätskontrolle von Anodenpasten. Basierend auf einer aus Vorarbeiten bereits vorhandenen Version eines NMR-Sensors für offline-Messungen an Flüssigkeiten [15] (Abbildung 1.1) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Hardware für einen inline-fähigen NMR-Probenkopf entwickelt und realisiert, sodass ^1H -Messungen im Durchfluss an einer Rohrleitung im Prozess möglich sind.

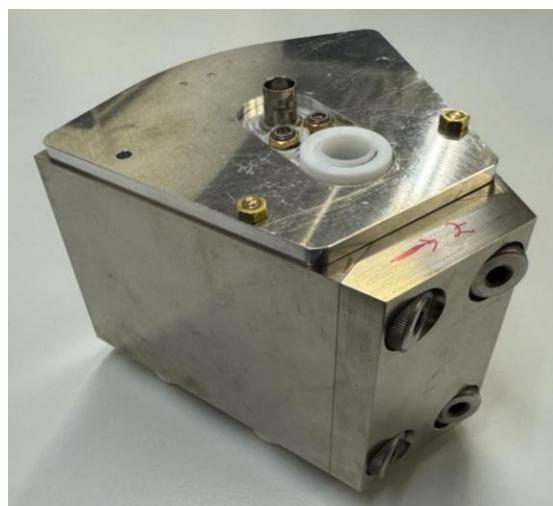


Abbildung 1.1: Der für die Untersuchungen dieser Arbeit genutzte Niederfeld-NMR-Sensor mit einem geschlossenen Probenkopf aus Vorarbeiten für Proben mit einem Durchmesser von bis zu 12 mm.

Bei der Montage des Sensors muss ein Öffnen der Rohrleitung vermieden werden, sodass weder die durchfließende Probe noch der Prozess durch das Messverfahren beeinflusst werden, was NMR-seitig vorzugsweise mittels einer Oberflächenspule realisiert wird. Hierfür wurden simulative und experimentelle Untersuchungen zur Identifikation einer optimierten Spulengeometrie im NMR-Schwingkreis für eine Maximierung der Signalintensität durchgeführt. Neben der Hardware wurden auch geeignete automatisierte Mess- und Auswerteroutinen für einen Einsatz des Sensors in der kontinuierlichen inline-Qualitätskontrolle in einem Elektrodenherstellungsprozess entwickelt.

Zur Extraktion der für die QC erforderlichen Zielgrößen aus NMR-Messungen wurde die transversale Relaxation als geeignete und mit dem Sensor realisierbare NMR-Messmethode ausgewählt. Sensitivitätsuntersuchungen bewiesen deren Empfindlichkeit hinsichtlich der Zielgrößen, wobei auch extrudierte Anodenlurries mit technisch relevanten Zusammensetzungen und Eigenschaften genutzt wurden. Für die inline-Messung von Fließeigenschaften der Pasten wurden verschiedene aus der NMR-Literatur bekannte Methoden für die Nutzung mit dem NMR-Sensor und den NMR-Eigenschaften der Proben adaptiert und realisiert. Durch geeignete Methoden der Messung und Datenauswertung sind somit alle für die QC dieses Prozessabschnitts gewünschten Zielgrößen aus den Messungen der transversalen Relaxation extrahierbar.

Neben den Untersuchungen an Anodenlurries im Durchfluss wurde das Potential weiterer Anwendungsbereiche des NMR-Sensors in der Qualitäts- oder Prozesskontrolle eruiert. So konnten transversale ^{19}F - und ^7Li -Relaxationsmessungen realisiert werden. Anwendungen der ^{19}F -Messungen sind beispielsweise vor dem Hintergrund der Problematik von per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) zum Nachweis und zur Unterscheidung in Recyclingströmen oder Abwässern denkbar. ^7Li -Messungen eignen sich potentiell mit Hinblick auf die Verknappung der Lithiumressourcen und Erschließung von schwierig abzubauenden Vorkommen zur schnellen Messung des Lithiumgehalts in potentiellen Abbaugebieten, wobei insbesondere auch Durchflussmessungen von Interesse sind.

Die untersuchten Anwendungsmöglichkeiten des NMR-Sensors in der Qualitätskontrolle machen an manchen Stellen die Notwendigkeit der Messung mit möglichst kleiner Echozeit τ_e deutlich. Dies erfordert eine minimierte „Receiver Dead Time“ (RDT), was durch Integration einer dedizierten elektronischen Schaltung in den NMR-Probenkopf realisiert werden kann. Die Charakterisierung eines solchen Q-Switchs und die Definition möglicher Anwendungen sind ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

2 Nuclear Magnetic Resonance

Die NMR eignet sich auch aufgrund ihrer nicht-invasiven Arbeitsweise und ihrer vielen Facetten für diverse Anwendungen von der Grundlagenforschung bis hin zur industriellen Qualitätskontrolle [16]. Für das Verständnis der Messergebnisse und der daraus abgeleiteten Erkenntnisse über das untersuchte Stoffsystem ist eine fundierte Betrachtung der physikalischen Grundlagen notwendig. Eine der Grundgleichungen der NMR beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen der Larmorfrequenz ω_0 und dem statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ als Proportionalitätskonstante:

$$\omega_0 \propto \gamma \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.1)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Relaxationsmessungen mit dem NMR-Sensor durchgeführt, sodass die Grundlagen der NMR-Relaxation und der dafür relevanten Wechselwirkungen näher erläutert werden. Des Weiteren werden die verwendeten NMR-Pulssequenzen und die Möglichkeiten der Datenanalyse und Modellierung in diesem Kapitel vorgestellt. Für vertiefte Betrachtungen der Grundlagen der NMR wird auf die Fachliteratur verwiesen [16-18].

2.1 Wechselwirkungen in der NMR

Die physikalischen Grundlagen der NMR basieren auf verschiedenen quantenphysikalischen Wechselwirkungen. Ein Atomkern mit einer Kernspinquantenzahl $I_K > 0$ hat einen Kernspin, der mit einem magnetischen Dipolmoment verknüpft ist. Für den ^1H -Kern gilt $I_K = 1/2$. Im Gesamthamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ sind die für die NMR relevanten Wechselwirkungen zusammengefasst [17, 18]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} + \hat{\mathcal{H}}_Q \quad (2.2)$$

Die Hamiltonoperatoren werden wie folgt bezeichnet:

$\hat{\mathcal{H}}_Z$	Zeeman-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}$	Wechselwirkung mit Hochfrequenz
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}}$	Chemische Verschiebung
$\hat{\mathcal{H}}_D$	Dipolare Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_J$	Skalare Kopplung
$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}}$	Hyperfeinwechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_Q$	Quadrupolare Wechselwirkungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ^1H -NMR Untersuchungen sind im Wesentlichen die Zeeman-Wechselwirkung, die Wechselwirkung mit den Hochfrequenzpulsen, die dipolare Wechselwirkung und die Hyperfeinwechselwirkung von Bedeutung. Für die weiteren Operatoren wird auf die Fachliteratur verwiesen [17-19].

Zeeman-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_Z$:

Der Zeeman-Effekt beschreibt die Wechselwirkung eines Kernspins mit dem statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 per Konvention in z -Richtung und damit die Aufspaltung der Energieniveaus. Mit dem Kernspinoperator in z -Richtung \hat{I}_z , dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar und dem gyromagnetischen Verhältnis γ lässt sich $\hat{\mathcal{H}}_Z$ berechnen:

$$\hat{\mathcal{H}}_z = -\hbar\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (2.3)$$

Die Energieniveaus eines Kernspins werden in einem statischen Magnetfeld in $2 \cdot I_K + 1$ diskrete Niveaus aufgespalten, wobei I_K die Kernspinquantenzahl ist. Bei einem Kern mit $I_K = 1/2$ wie dem ^1H -Kern ergeben sich zwei Energieniveaus, deren Energiedifferenz sich wie folgt berechnen lässt:

$$\Delta E = -\hbar\gamma B_0 \quad (2.4)$$

In Verbindung mit Gleichung (2.1) wird die Resonanzbedingung deutlich. Bei Anregung der Kerne mit der Larmorfrequenz wird ein Übergang zwischen den Energieniveaus möglich und damit ein NMR-Signal induziert.

Dipolare Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_D$:

Dipolare Wechselwirkungen wirken zwischen benachbarten Kernspins. Sie entstehen durch das magnetische Dipolfeld eines Kernspins, das auf in der Umgebung befindliche Kernspins wirkt. Für zwei Kerne i und j kann der Operator der Dipol-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_D$ mit der Permeabilität des Vakuums μ_0 und dem Abstand r_{ij} der Kerne wie folgt berechnet werden:

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \left[\hat{I}_i \hat{I}_j - \frac{3(\hat{I}_i r_{ij})(\hat{I}_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.5)$$

Dipolare Wechselwirkungen sind in der Regel in Feststoffen in Form von Linienverbreiterungen im NMR-Spektrum deutlicher zu beobachten als in Flüssigkeiten, wo eine Mittelung anisotroper Anteile stattfindet. Die Wechselwirkungen wirken sich jedoch auch signifikant auf das longitudinale und transversale Relaxationsverhalten aus, da die Fluktuation der Kernspin-Wechselwirkungen entscheidend ist. Zudem wird zwischen homonuklearen und heteronuklearen Wechselwirkungen unterschieden [18]. Die Abstandsabhängigkeit mit $1/r^3$ ist besonders hervorzuheben und bedingt die kleine Reichweite der dipolaren Wechselwirkung.

Wechselwirkung mit Hochfrequenz $\hat{\mathcal{H}}_{rf}$:

$\hat{\mathcal{H}}_{rf}$ beschreibt die Wechselwirkung eines Kernspins mit einem Hochfrequenzfeld \mathbf{B}_1 . Bei einer Anregung durch Hochfrequenzpulse mit der Larmorfrequenz wird das Spinsystem manipuliert, wobei die mindestens teilweise Orthogonalität von \mathbf{B}_0 und \mathbf{B}_1 Voraussetzung ist. Im Vektormodell wird ein Anregungspuls mit einer Dauer t und einem Anregungswinkel $\alpha = \gamma |\mathbf{B}_1| t$ mit dem Operator $\hat{\mathcal{H}}_{rf}$ beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}}_{rf} = -\hbar\gamma \mathbf{B}_1 \hat{\mathbf{I}} \quad (2.6)$$

Bei einer Anregung mit einem Hochfrequenzpuls mit $\alpha = 90^\circ$ wird die Magnetisierung in die transversale xy -Ebene ausgelenkt, sodass ein NMR-Signal zu messen ist. α ist abhängig von der Dauer und Amplitude des Pulses, sodass der Anregungswinkel bei einer Messung exakt vorgegeben werden kann.

Hyperfeinwechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$:

Die Hyperfeinwechselwirkung beschreibt die Interaktion zwischen magnetischen Momenten von Atomkernen und von ungepaarten Elektronen. Der Hamiltonoperator für die Hyperfeinwechselwirkung wird durch den Kernspinoperator, den Hyperfeintensor $\bar{\mathbf{A}}_H$ und den Elektronenspinoperator $\hat{\mathbf{S}}$ definiert.

$$\hat{\mathcal{H}}_{HF} = \hbar \hat{\mathbf{I}} \bar{\mathbf{A}}_H \hat{\mathbf{S}} \quad (2.7)$$

Je nach Orbitalstruktur treten isotrope oder anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen auf, sodass $\bar{\mathbf{A}}_H$ sowohl isotrope als auch anisotrope Elemente enthält, wobei dipolare Kopplungen zwischen den magnetischen

Momenten der Elektronen und der Kerne und Fermi-Kontakte unterschieden werden. Die Hyperfeinwechselwirkung ist insbesondere bei Proben mit Radikalmolekülen oder paramagnetischen Bestandteilen in ihrer Auswirkung auf das Relaxationsgeschehen der Kernmagnetisierung von Relevanz.

2.2 NMR-Relaxation

Unter Relaxation wird im Umfeld der NMR das Streben der Kernspinmagnetisierung nach der Anregung durch einen Hochfrequenzpuls zurück in den Gleichgewichtszustand verstanden [20]. Die Relaxation in longitudinaler und transversaler Richtung beruht auf unterschiedlichen Relaxationsmechanismen, sodass beide Phänomene getrennt voneinander betrachtet werden. Grundlage der verbreiteten Modellvorstellung ist die Beschreibung im rotierenden, kartesischen Koordinatensystem mit einer raumfesten Achse in z -Richtung entlang \mathbf{B}_0 . Vom Laborkoordinatensystem (x, y, z) unterscheidet sich das rotierende Koordinatensystem (x^*, y^*, z) durch Rotation um die z -Achse mit der Larmorfrequenz. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Gesamt magnetisierung \mathbf{M}_0 entlang \mathbf{B}_0 ausgerichtet und kann durch Hochfrequenzpulse ausgelenkt werden, sodass Beiträge in der transversalen Ebene folgen. Die longitudinale Relaxation beschreibt die Rückkehr der Magnetisierung in z -Richtung in das thermodynamische Gleichgewicht. Der Anteil der Magnetisierung in der transversalen Ebene (x^*y^* -Ebene) relaxiert ebenfalls, bis schließlich $M_{x^*} = M_{y^*} = 0$ gilt. Die Magnetisierung im Vektormodell wird durch die Bewegungsgleichungen nach Bloch [17, 21] beschrieben (Gleichungen (2.8) bis (2.11)).

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = -\gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \bar{\mathbf{R}} \cdot (\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_0) \quad (2.8)$$

Dabei sind $\mathbf{B}(t)$, \mathbf{M}_0 und $\bar{\mathbf{R}}$ wie folgt definiert:

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{1x} \\ B_{1y} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{M}_0 = (0, 0, M_0) \quad (2.10)$$

$$\bar{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die longitudinale Magnetisierung in z -Richtung des Magnetisierungsvektors relaxiert mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 als Zeitkonstante einer Exponentialfunktion. In der transversalen Ebene erfolgt die Relaxation mit der transversalen Relaxationszeit T_2 . Üblicherweise werden die reziproken Werte der Relaxationszeiten als Relaxationsraten R_1 und R_2 angegeben.

2.2.1 Longitudinale Relaxation

Die longitudinale Relaxation oder Spin-Gitter-Relaxation beschreibt die Rückkehr der Magnetisierung in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand in z -Richtung nach Eintritt eines Kernspinensembles in ein Magnetfeld oder nach einer Auslenkung der Magnetisierung. Abgeleitet aus den Bloch-Gleichungen (Gleichungen (2.8) bis (2.11)) ergibt sich eine Differenzialgleichung zur Beschreibung der Magnetisierung in longitudinaler Richtung:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{M_0 - M_z(t)}{T_1} \quad (2.12)$$

Der Aufbau der longitudinalen Magnetisierung in einer Probe im Magnetfeld wird für ein „einfaches“ Kernspinsystem mit einer aus Gleichung (2.12) abgeleiteten Exponentialfunktion beschrieben, hier für die Sättigungserholung. Dabei ist T_1 die charakteristische Zeitkonstante:

$$M_z(t) = M_0 \cdot (1 - e^{-t/T_1}) \quad (2.13)$$

Die longitudinale Relaxationszeit ist für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine wichtige Stoffeigenschaft. Die Zeit, die zwischen zwei Messungen an einer Probe für den Aufbau der longitudinalen Magnetisierung nach einer Anregung benötigt wird, bestimmt die einzustellende Wiederholzeit T_R . Im Allgemeinen wird eine Wiederholzeit gewählt, die dem Fünffachen von T_1 entspricht, falls eine hinreichende Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht angestrebt wird. Eine zu klein gewählte Wiederholzeit führt zu einer kleineren Signalintensität.

2.2.2 Transversale Relaxation

Durch die transversale Relaxation (Spin-Spin-Relaxation) wird die Dephasierung der transversalen Magnetisierung in der $x'y'$ -Ebene nach der Anregung mit einem Hochfrequenzpuls beschrieben. Die Dephasierung und damit die Abnahme der transversalen Magnetisierung erfolgt aufgrund von Wechselwirkungen der Spins mit ihrer Umgebung. Dieser Magnetisierungszerfall kann analog zur longitudinalen Magnetisierung mit Hilfe der Bloch-Gleichungen als Differentialgleichung mit der Zeitkonstante T_2 beschrieben werden (Gleichung (2.14)). Lösen der Differentialgleichung ergibt eine exponentielle Zerfallsfunktion für die transversale Magnetisierung (Gleichung (2.15)).

$$\frac{dM_{x'y'}(t)}{dt} = -\frac{M_{x'y'}(t)}{T_2} \quad (2.14)$$

$$M_{x'y'}(t) = M_0 \cdot e^{-t/T_2} \quad (2.15)$$

Der Zerfall der transversalen Magnetisierung wird durch Inhomogenitäten in \mathbf{B}_0 beschleunigt. In Niederdeld-NMR-Geräten werden im Gegensatz zur Hochfeld-NMR mit ihren supraleitenden Magneten Permanentmagnete eingesetzt. Die gesinterten Magnetmaterialien und die Bauart bringen Inhomogenitäten in \mathbf{B}_0 mit sich, sodass bei der TD-NMR (engl. Time Domain NMR) Relaxationszeiten T_2^* gemessen werden, die meist deutlich kleiner sind als T_2 in einem ideal homogenen Magnetfeld. Statische Dephasierung, die vom verwendeten NMR-Gerät abhängig ist, ist refokussierbar, was bei Multiechosequenzen genutzt wird (Kapitel 2.3). Die Nutzung von Magnetfeldgradienten führt zu scheinbar kleineren T_2 , sodass in diesem Fall effektive Relaxationszeiten $T_{2,\text{eff}}$ angegeben werden.

Die transversalen Relaxationszeiten, beziehungsweise die Relaxationsraten, sind aufgrund ihrer Stoffabhängigkeit Parameter mit großem Informationsgehalt für Messungen in der Qualitätskontrolle. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie sind Relaxationsmessungen auch in inhomogenen Magnetfeldern möglich, sodass industrietaugliche NMR-Geräte mit Permanentmagneten eingesetzt werden können. Die Nutzung geeigneter Modellfunktionen zur Beschreibung des Magnetisierungszerfalls (Kapitel 2.5) erlaubt die Messung der Zusammensetzung einer Probe oder Veränderungen der Eigenschaften auch im zeitlichen Verlauf, was die NMR-Relaxation zu einem geeigneten Werkzeug für das inline-Monitoring von Produkten und Prozessen macht.

2.3 NMR-Pulssequenzen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NMR-Pulssequenzen vorgestellt. Es wird auf die relevanten Informationen eingegangen, für eine tiefergehende Betrachtung wird auf die jeweilige Literatur verwiesen [22-24].

2.3.1 Hahn-Echo Pulssequenz

Die Spin-Echo Pulssequenz nach Erwin Hahn [22] ist eine Pulssequenz zur Messung eines Echos nach einer Anregung durch einen Hochfrequenzpuls und nachfolgender Refokussierung. Zur Anregung wird ein 90° -Puls mit der Frequenz ω_0 genutzt (Abbildung 2.1), sodass die Magnetisierung im Vektormodell um $\pi/2$ in die transversale Ebene ausgelenkt wird. Bei der anschließenden Präzession dephasieren die Spins in der transversalen Ebene aufgrund von Inhomogenitäten im Magnetfeld, sodass die Magnetisierung in der transversalen Ebene kleiner wird. Nach einer Zeitspanne, die der halben Echozeit τ_e entspricht, folgt ein 180° -Puls, der oft entweder die doppelte Dauer oder die doppelte Pulsamplitude des 90° -Pulses hat. Die dephasierende Magnetisierung wird dadurch in der transversalen Ebene um 180° gedreht. Die Präzession erfolgt aber weiterhin im gleichen Sinn, sodass die Magnetisierung rephasiert. Nach der gleichen Zeitspanne $\tau_e/2$ ist die Magnetisierung vollständig rephasiert, sodass ein Signal in Form des Spin-Echos im NMR-Schwingkreis induziert wird. Das Maximum des gemessenen Signals ist das Ergebnis bei einer vorgegebenen Echozeit. Ein vollständiger Magnetisierungszerfall kann durch eine Inkrementierung der Echozeit gemessen werden. Durch eine Variation der Echozeit ändert sich das Ausmaß der Dephasierung zwischen dem Anregungs- und dem Refokussierungspuls z.B. aufgrund von Inhomogenitäten, was sich im gemessenen Echo widerspiegelt. Außerdem findet sich mit größer werdender Echozeit ein größerer Anteil der Magnetisierung in longitudinaler Richtung hin zur Gleichgewichtsmagnetisierung. Durch Auftragen der Echointensität des Echomaximums oder auch des Integrals des Echoes über der Echozeit wird der Magnetisierungszerfall abgebildet, sodass T_2 als Zeitkonstante gemessen werden kann. Zwischen allen Messungen muss die durch die longitudinale Relaxation bestimmte Wiederholzeit abgewartet werden, um einen ausreichenden Aufbau der Magnetisierung vor dem nächsten Anregungspuls zu gewährleisten. Dies führt bei Proben mit großem T_1 zu langen Messzeiten bei Messung eines vollständigen Magnetisierungszerfalls mit der Hahn-Echo Pulssequenz.

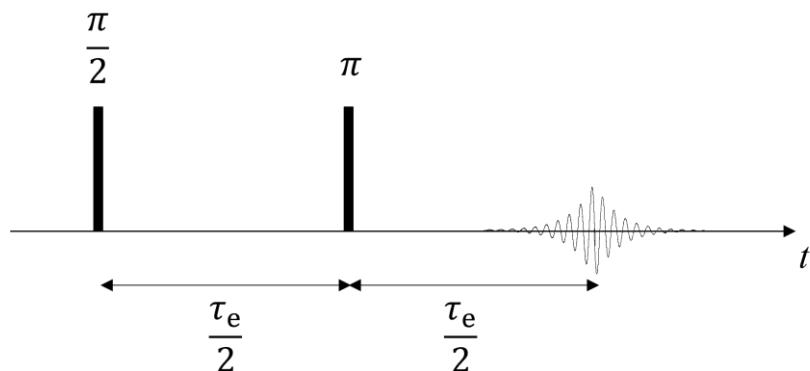


Abbildung 2.1: Die Hahn-Echo Pulssequenz ist eine Spin-Echo Pulssequenz, bei der auf einen 90° -Anregungspuls nach einer Zeitspanne $\tau_e/2$ ein 180° -Refokussierungspuls folgt. Nach einer weiteren Zeitspanne $\tau_e/2$ wird ein Echo akquiriert.

2.3.2 CPMG-Pulssequenz im Niederfeld

Die CPMG-Pulssequenz, benannt nach Carr, Purcell, Meiboom und Gill [23, 24], ist eine Multiechopulssequenz, bei der auf einen 90° -Puls mehrere 180° -Pulse mit jeweils anschließender Echoakquisition folgen.

Analog zur Hahn-Echo Sequenz folgt der erste 180° -Puls nach einer Zeit von $\tau_e/2$ nach dem 90° -Puls. Im Anschluss daran wird nach weiteren $\tau_e/2$ das erste Echo akquiriert. Die Abfolge von 180° -Puls und Echo-detection wird im zeitlichen Abstand von τ_e n mal wiederholt. Durch die wiederholte Refokussierung werden instrumentenbedingte Dephasierungen z.B. durch statische Inhomogenitäten in B_0 zumindest teilweise ausgeglichen. Durch die wiederholten Refokussierungspulse und die Messung des Echoes kann ein vollständiger Magnetisierungszerfall mit einer einzigen Anregung gemessen werden. Es ist kein Abwarten der Wiederholzeit für jeden Punkt des diskretisierten Zerfalls notwendig, sodass die CPMG-Pulssequenz im Niederfeld deutlich schnellere Messungen erlaubt, was insbesondere bei Proben mit langem T_1 vorteilhaft ist. Im Hinblick auf die Anwendung in der inline-Qualitätskontrolle wirkt sich die Messdauer direkt auf die Zeitauflösung der Analysemethode aus, sodass eine schnelle Abfolge von Messungen präferiert wird. Daraus wurde für die meisten Messungen in dieser Arbeit die CPMG-Pulssequenz genutzt. Mittels einer für das untersuchte Stoffsysteem physikalisch sinnvoll gewählten Modellfunktion können die gemessenen Magnetisierungszerfälle modelliert und die effektive transversale Relaxationsrate berechnet werden (Kapitel 2.5). Die transversale Relaxationsrate ist im Hinblick auf die Anodenlurries sensitiv auf sämtliche Zielgrößen der Qualitätskontrolle und damit ein wesentlicher Qualitätsparameter (Kapitel 5).

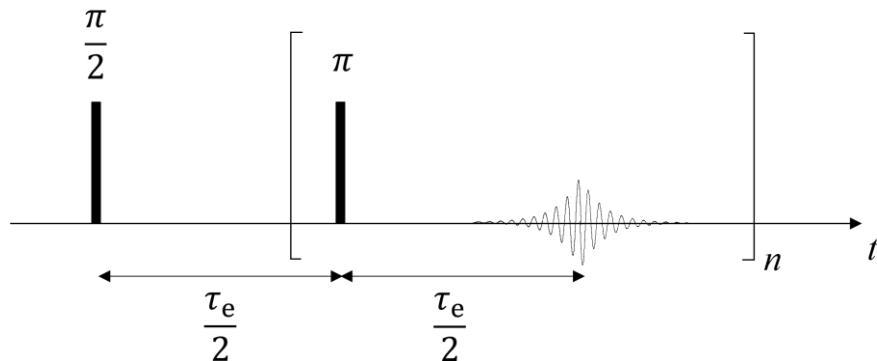


Abbildung 2.2: Die CPMG-Pulssequenz ist eine Multiechosequenz zur Messung der transversalen Relaxation, bei der im Niederfeld auf einen 90° -Anregungspuls eine wiederholte Sequenz an 180° -Refokussierungspulsen und Echoakquisitionen folgt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei 180° -Pulsen beträgt τ_e , wobei n Wiederholungen der in Klammern gesetzten Sequenz bis zum vollständigen Signalzerfall erfolgen.

2.4 NMR-Sensoren

Nach allgemeiner Definition sind Sensoren Messumformer, die chemische, biologische oder physikalische Eigenschaften qualitativ oder quantitativ erfassen und in ein elektrisches Signal umwandeln, das weiterverarbeitet werden kann [25]. Somit sind auch NMR-Instrumente Sensoren, die beispielsweise das Echo bei einer Relaxationsmessung durch Induktion in der Spule des NMR-Schwingkreises in ein elektrisches Signal umwandeln, das dann mithilfe der Elektronik und der Software weiterverarbeitet werden kann.

In industriellen Produktionsprozessen sind Sensorsysteme unerlässliche Komponenten der Prozesssteuerung und Qualitätskontrolle, oft als Teil einer Regelung zur Auslösung automatisierter Schritte als Folge gemessener Größen. Im verfahrenstechnischen Kontext sind häufig eingesetzte Sensoren beispielsweise Temperatursensoren, Drucksensoren, Füllstandssensoren oder Durchflussmesser. Auch Elemente der Qualitätskontrolle in Form von analytischen Systemen sind als Sensoren zu verstehen. Dabei sind offline-Verfahren von on- oder inline-Methoden zu unterscheiden. Bei einer offline-Messung wird im Prozess eine Probe gezogen und anschließend in einem Labor analysiert. Die Messergebnisse stehen somit erst verspätet zur Verfügung, sodass eine direkte Reaktion in Form der Anpassung der Prozessparameter nicht möglich

ist. In einem Herstellungsprozess kann dies zu Ausschuss und damit zu erhöhten Kosten des Produkts führen. Bei online-Verfahren findet die Analyse im Prozessumfeld statt. Es wird beispielsweise in Form eines Bypass ein Teil des Produktstroms in die Analysenstrecke geführt, sodass die Messergebnisse in kurzer Zeit zur Verfügung stehen und für die Prozesskontrolle genutzt werden können. Je nach Medium ist allerdings ein Unterschied in den Zusammensetzungen des Produktstroms und des Bypass-Stroms möglich, was beispielsweise durch ein inhomogenes Produkt bedingt sein kann. In diesem Fall eignet sich die inline-Analytik, da hier direkt der Produktstrom in Echtzeit analysiert wird und keine Fehler durch Probennahme oder -transport entstehen. Die Größe des Produktstroms ist allerdings je nach verwendeter Analysemethode limitierend für eine inline-Analytik.

In der Literatur sind diverse Ausprägungen von NMR-Sensoren bekannt, die sich sowohl in der Anordnung der Bauteile, dem Anwendungsgebiet als auch in den angewandten Messprinzipien deutlich voneinander unterscheiden [26-42]. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Geometrie und die Komponenten des Sensors an die lokalen Gegebenheiten der Anwendung anzupassen, sodass maßgeschneiderte und mobile Lösungen möglich sind. Dies macht in den meisten Fällen die Anwendung von Permanentmagneten für das B_0 -Feld erforderlich, womit eine Helium-Kühlung für die Supraleitung und der damit verbundene große Platz- und Wartungsbedarf entfallen. Als Folge wird meist bei kleineren und inhomogenen Magnetfeldern gemessen, was eine spektroskopische Auflösung oft ausschließt, sodass häufig die NMR-Relaxation mit ihren breiten Möglichkeiten des Informationsgewinns als Messmethode gewählt wird. Ein statischer Magnetfeldgradient einer Permanentmagnetanordnung kann aber auch zur Kodierung eingesetzt werden, was die Messung von Diffusionseigenschaften und ortsaufgelöste Messungen ermöglicht.

Beim Aufbau der Magneteinheit eines solchen Sensors kann im Allgemeinen zwischen drei Formen unterschieden werden. Es besteht die Möglichkeit, zwei platten- oder scheibenförmige Permanentmagnete parallel zueinander anzuordnen, sodass sich Nordpol des einen und Südpol des anderen Magneten gegenüberstehen. Dies führt zu einem relativ homogenen B_0 -Feld zwischen den beiden Platten. Durch Montage mit einem Winkel lässt sich ein definierter Magnetfeldgradient im statischen Magnetfeld realisieren, sodass eine ortsabhängige Kodierung der Magnetisierung möglich ist. Die Hochfrequenzspule und die Probe werden zwischen den beiden Magneten positioniert, sodass eine hinreichende B_0 -Homogenität ermöglicht wird. Je nach Anwendung sind diverse Spulengeometrien und komplexere Magnetanordnungen wie beispielsweise eine Halbach-Anordnung realisierbar. Beispiele hierfür finden sich in [15, 28, 29].

Bei der Inside-Out-NMR wird der NMR-Sensor direkt in das zu messende Objekt eingeführt. Hierfür können zwei stabförmige axial polarisierte Permanentmagnete genutzt werden, deren Pole sich gegenüberstehen, sodass ein radiales Streufeld entsteht, das in Verbindung mit einer geeigneten Spulengeometrie für das B_1 -Feld das sensitive Volumen des Sensors definiert [43]. Der Inside-Out-Aufbau eignet sich für Messobjekte deren Größe oder Umgebung keine Positionierung im NMR-Sensor oder keine Probennahme zulassen. Anwendungen finden sich in der Erdölförderung oder bei der Beurteilung des Feuchtigkeitsgehalts in Bauwerken [32, 44].

Die Oberflächen-NMR als dritte hier angesprochene Geometrie-Variante ermöglicht NMR-Messungen an der Oberfläche von nahezu beliebig geformten Objekten. Als Magneteinheit wird oft eine U-förmige Geometrie mit dem Schwingkreis in der Öffnung des U gewählt [40]. Die Probe wird dann auf der Oberfläche des Sensors im Streufeld positioniert, wobei die B_0 -Feldlinien im sensitiven Bereich parallel zur Oberfläche des Sensors verlaufen. Messungen im Streufeld machen die Signalanalyse schwieriger, da zusätzlich zur Verteilung der Materialeigenschaften auch eine Verteilung der NMR-Parameter berücksichtigt werden muss. Aufgrund des statischen Magnetfeldgradienten im Streufeld besteht die Möglichkeit, Diffusionseigenschaften zu messen. Durch eine empirische oder numerische Analyse können bei einer Berücksichti-

gung der Ortsabhängigkeit des Gradienten Aussagen über das Diffusionsverhalten oder die Fließeigenschaften einer Probe getroffen werden [16, 45]. Beispiele für Anwendungen der Oberflächen-NMR finden sich in [30, 34, 46].

Diffusionseigenschaften lassen sich in einem statischen Magnetfeld mit einem Gradienten g beziehungsweise seiner Verteilungsfunktion $P(g)$ mittels der Hahn-Echo- und der CPMG-Pulssequenz messen. Für Messungen mit dem Hahn-Echo ergibt sich folgender Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten D [16, 17, 47]:

$$\frac{M(\tau_e)}{M_0} = \int \exp\left(-\frac{\tau_e}{T_2} - \frac{1}{12}\gamma^2 D g^2 \tau_e^3\right) \cdot P(g) \cdot dg \quad (2.16)$$

Inkrementiert man beim Hahn-Echo τ_e , kann bei bekanntem g und $P(g)$ der Diffusionskoeffizient berechnet werden. Alternativ kann durch Messung einer Probe mit bekanntem D der effektive Magnetfeldgradient eines Sensors quantifiziert werden.

Bei der Multiechosequenz CPMG ist im statischen Magnetfeldgradienten ebenfalls eine Sensitivität auf die Diffusionseigenschaften gegeben. Der statische Magnetfeldgradient führt zu einer Abhängigkeit von $R_{2,\text{eff}}$ von τ_e [46-48]. Zur Messung des Diffusionskoeffizienten werden nun mehrere Magnetisierungszerfälle bei verschiedenen τ_e gemessen. Bei Auftragung von $R_{2,\text{eff}}$ als Funktion von τ_e^2 ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Gleichung (2.17)). Die Steigung einer linearen Anpassungsfunktion ist proportional zu D . Durch Extrapolation der linearen Funktion zu $\tau_e^2 = 0$ kann R_2 abgeleitet werden.

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\left(R_2 + \frac{1}{12}\gamma^2 D g^2 \tau_e^2\right)(n \cdot \tau_e)\right) = M_0 \cdot \exp(-R_{2,\text{eff}} \cdot n \cdot \tau_e) \quad (2.17)$$

Aufgrund ihrer nicht-invasiven und zerstörungsfreien Arbeitsweise eignet sich die NMR, vor allem in Form der Niederfeld-NMR, für die industrielle Qualitätskontrolle. Offline-Verfahren finden hier bereits breite Anwendung, beispielsweise in der Produktkontrolle. Eine automatisierte Prozesskontrolle erfordert jedoch on- oder inline Messverfahren. Aufgrund ihres in der Regel einfachen und kompakten Aufbaus haben NMR-Sensoren ein großes Potential für industrielle Anwendungen. Um einen Sensor für Messungen im Durchfluss einzusetzen zu können, sind jedoch einige Anforderungen und Randbedingungen zu berücksichtigen:

- Die magnetische Flussdichte von Permanentmagneten ist abhängig von der Temperatur des Magnetmaterials. Bereits kleine Schwankungen der Magnettemperatur in einer Produktionshalle führen zu Abweichungen der NMR-Ergebnisse bis hin zum vollständigen Signalverlust. Eine effektive und genaue Temperierung des NMR-Sensors ist notwendig, wobei die Probentemperatur aufgrund ihres Einflusses auf die Spinpolarisation nicht beeinflusst werden sollte.
- Eine Einhausung des Sensors muss ebenfalls die Abschirmung vor elektromagnetischer Strahlung aus der Umgebung gewährleisten. Elektromotoren und andere elektronische Bauteile in einer Produktionsanlage beeinflussen das NMR-Messergebnis empfindlich und führen zu fehlerhaften Qualitätsbeurteilungen.
- Des Weiteren muss bei Messungen im Durchfluss eine mechanische Entkopplung des Sensors von der durchströmten, nicht-metallischen Rohrleitung realisiert werden, da übertragene Vibratoren zu Messfehlern führen.
- Der im Sensor eingebaute HF-Schwingkreis muss ausreichend stabil und robust sein, um bei Schwankungen des zu analysierenden Produkts im Rahmen der Qualitätskontrolle kein nachträgliches Abstimmen der Resonanzfrequenz des Schwingkreises notwendig zu machen. Dies erlaubt eine autonome, kontinuierliche Arbeitsweise des NMR-Sensors bei einfacher Bauweise ohne Einbau einer automatischen Abstimmeinrichtung.

2.5 Datenanalyse und Modellierung

Die Anwendung von NMR-Messungen in der Qualitätskontrolle macht es notwendig, die gemessenen Rohdaten miteinander oder mit einem definierten Soll-Wert zu vergleichen, um Abweichungen und Unterschiede zu detektieren. Hierfür müssen geeignete Qualitätsparameter mit ausreichend großem Informationsgehalt identifiziert werden, die aus den gemessenen Rohdaten zuverlässig abgeleitet werden können. Die Datenreduktion erfolgt mittels einer auf das Stoffsystem bezogenen, physikalisch sinnvoll gewählten Modellierung. Da im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die transversale Relaxation gemessen wurde, werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung von transversalen Magnetisierungszerfällen vorgestellt. Beim V-förmigen NMR-Sensor wird im gradientenbehafteten B_0 -Feld mit einer Verteilungsfunktion $P(g)$ gemessen, sodass auch die transversale Relaxation über eine Verteilung $P(R_2)$ zu beschreiben ist. Neben den vorgestellten Methoden der Datenanalyse sind auch die Inverse Laplace Transformation und Ansätze der multivariaten Datenanalyse geläufig [49-52], die numerische Methoden anstelle der mathematisch-physikalischen Ansätze dieser Arbeit nutzen.

2.5.1 Monoexponentielles Modell

Die monoexponentielle Funktion zur Beschreibung eines Magnetisierungszerfalls (Gleichung (2.18)) basiert auf Gleichung (2.15), die die Lösung der Bloch-Gleichungen für ein homogenes, ungekoppeltes Spinsystem ist. Mittels eines Anpassungsalgorithmus für nichtlineare Funktionen können die Modellparameter in Form einer Signalamplitude A und der effektiven transversalen Relaxationsrate angepasst werden, sodass die monoexponentielle Funktion die Rohdaten, bestehend aus der Zeitachse t und der Signalintensität I gut beschreibt. In der Qualitätskontrolle können A und $R_{2,\text{eff}}$ als Qualitätsparameter genutzt werden. Eine monoexponentielle Modellierung eignet sich beispielsweise zur Beschreibung der transversalen Relaxation bei flüssigen Reinsubstanzen, bei denen nur eine Stoffkomponente zur integralen Relaxationsrate der Probe beiträgt. Bei heterogenen Proben ist keine ausreichend gute Modellierung möglich, die so erhaltenen Ergebnisse sind meist kaum nutzbar.

$$I(t) = A \cdot \exp(-t \cdot R_{2,\text{eff}}) \quad (2.18)$$

Bei Messungen mit der CPMG-Pulssequenz gilt für die Zeitachse des Magnetisierungszerfalls $t = n \cdot \tau_e$. Der Magnetisierungszerfall einer Probe aus Wasser und Kupfersulfat für eine schnellere transversale Relaxation (Kapitel 2.1, Hyperfeinwechselwirkung) lässt sich gut mittels des monoexponentiellen Modells beschreiben, da in dieser homogenen Probe nur die ^1H -Kernspins der Wassermoleküle zum integralen Relaxationsverhalten der Probe beitragen (Abbildung 2.3).

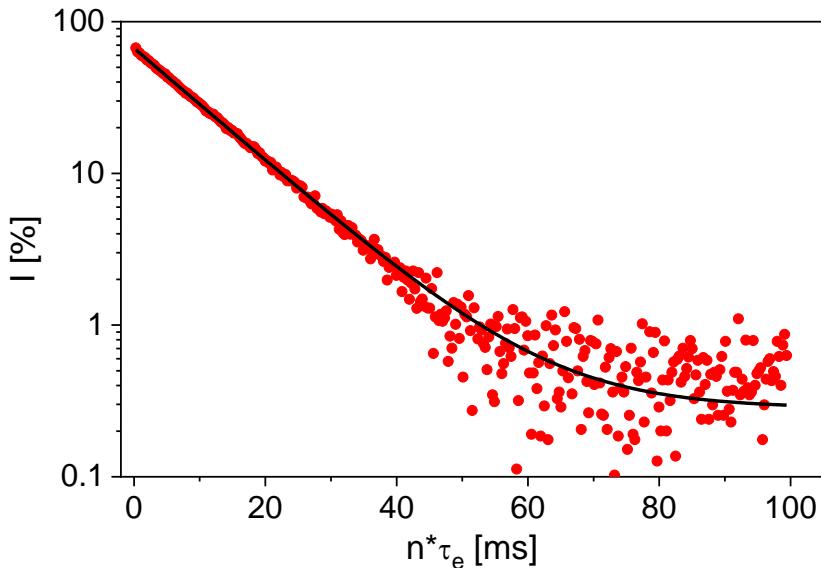


Abbildung 2.3: Der Magnetisierungszerfall einer Wasserprobe mit CuSO_4 , gemessen mit der CPMG-Pulssequenz (●), kann mit der monoexponentiellen Zerfallsfunktion (—) (Gleichung (2.18)) gut beschrieben werden. Die aus dem Modell erhaltene Signalamplitude A beträgt 66,6 %, für die transversale Relaxation gilt $R_{2,\text{eff}} = 85 \text{ s}^{-1}$.

2.5.2 Biexponentielles Modell

Im Unterschied zum monoexponentiellen Modell hat das biexponentielle Modell zwei Relaxationsanteile mit zwei Relaxationsraten und zwei Amplituden (Gleichung (2.19)). Es bietet sich somit für Proben an, die zwei relaxationsbestimmende Komponenten mit spezifischen Relaxationseigenschaften haben. Durch eine Messung von $R_{2,\text{eff},i}$ der Reinstoffe einer binären Mischung können bei der Modellierung des Magnetisierungszerfalls des Gemisches $R_{2,\text{eff},1}$ und $R_{2,\text{eff},2}$ als feste Werte in der Modelfunktion vorgegeben werden, sodass lediglich die beiden Anteile A_1 und A_2 zu bestimmen sind. Dies ermöglicht eine Messung der Zusammensetzung eines Zweistoffgemisches, wobei die beiden Anteile die jeweilige Anzahl der ^1H -Kerne in der Probe widerspiegeln.

$$I(t) = A_1 \cdot \exp(-t \cdot R_{2,\text{eff},1}) + A_2 \cdot \exp(-t \cdot R_{2,\text{eff},2}) \quad (2.19)$$

Ein Vergleich des monoexponentiellen Modells mit dem biexponentiellen Modell bei der Messung eines Magnetisierungszerfalls an einer Probe aus Carboxymethylcellulose (CMC) und Wasser zeigt, dass das biexponentielle Modell die Rohdaten genauer beschreibt und umfassendere Informationen aus einer Messung extrahiert werden können (Abbildung 2.4).

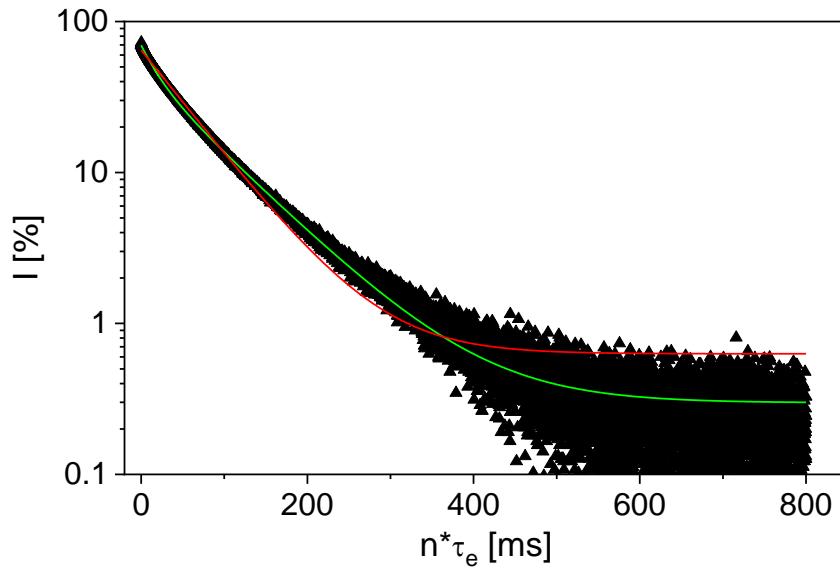


Abbildung 2.4: Der Magnetisierungszerfall einer Probe aus 3 %w/w CMC und Wasser (\blacktriangle) wird durch ein biexponentielles Modell (grün) numerisch besser beschrieben als durch ein monoexponentielles Modell (rot). Es ergeben sich die beiden Anteile zu $A_1 = 24,3\%$ und $A_2 = 45,2\%$ bei Relaxationsraten $R_{2,\text{eff},1} = 50 \text{ s}^{-1}$ und $R_{2,\text{eff},2} = 12 \text{ s}^{-1}$.

2.5.3 Gamma-Verteilungsfunktion

Eine größere Anzahl an Magnetisierungskomponenten, die zum Relaxationsverhalten einer Probe beitragen, legt die Anwendung einer Häufigkeitsverteilung $P(R_2)$ zur Beschreibung der Rohdaten nahe, woraus sich eine Verteilung von R_2 ergibt. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn die Anzahl der Komponenten unbekannt ist oder beispielsweise bei einem Polymer eine Kettenlängenverteilung vorliegt, die sich auf die Relaxation auswirkt. Die mathematisch grundlegende Wahrscheinlichkeitsverteilung ist die Gammaverteilung, die auch zur Modellierung bei Diffusionsmessungen eingesetzt wird [53, 54], aber auch zur Beschreibung von Relaxationsmessungen genutzt wurde [55]. Die Gammaverteilung wird über einen Formparameter κ , einen Maßparameter θ und die Gamma-Funktion $\Gamma(\kappa)$ definiert. Angewendet auf die Modellierung transversaler Magnetisierungszerfälle ergibt sich eine Funktion mit zwei Modellparametern: die mittlere transversale Relaxationsrate $\langle R_2 \rangle$ und die Verteilungsbreite σ der Relaxationsrate (Gleichung (2.20)).

$$M(t) = M_0 \left(1 + \frac{t\sigma^2}{\langle R_2 \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_2 \rangle^2}{\sigma^2}} \quad (2.20)$$

Für den Magnetisierungszerfall eines Anodenslurries mit einem Feststoffanteil von 30 %w/w zeigt sich, dass die Rohdaten mit einer Gamma-Verteilungsfunktion besser beschrieben werden als mit einem mono-exponentiellen Modell (Abbildung 2.5). Der Anodenslurry ist eine komplexe Probe mit mehreren relaxationsrelevanten Komponenten, neben Wasser unter anderem Polymere mit Kettenlängenverteilungen, paramagnetische Verunreinigungen und leitfähige Komponenten. Des Weiteren sind potentiell Entmischungsvorgänge während der Messung zu erwarten, sodass die Probe auch örtlich inhomogen sein kann. Für Proben dieser Art eignet sich eine verteilungsbasierte Modelfunktion gut zur Beschreibung der transversalen Relaxation aus experimentellen Daten und ist eine physikalisch sinnvoll gewählte Form der Modellierung. Mit den beiden Modellparametern $\langle R_2 \rangle$ und σ und der Signalamplitude stehen für eine Anwendung in der Qualitätskontrolle drei Qualitätsparameter zur Verfügung, die komplementäre Informationen über das Produkt und dessen Qualität enthalten können.

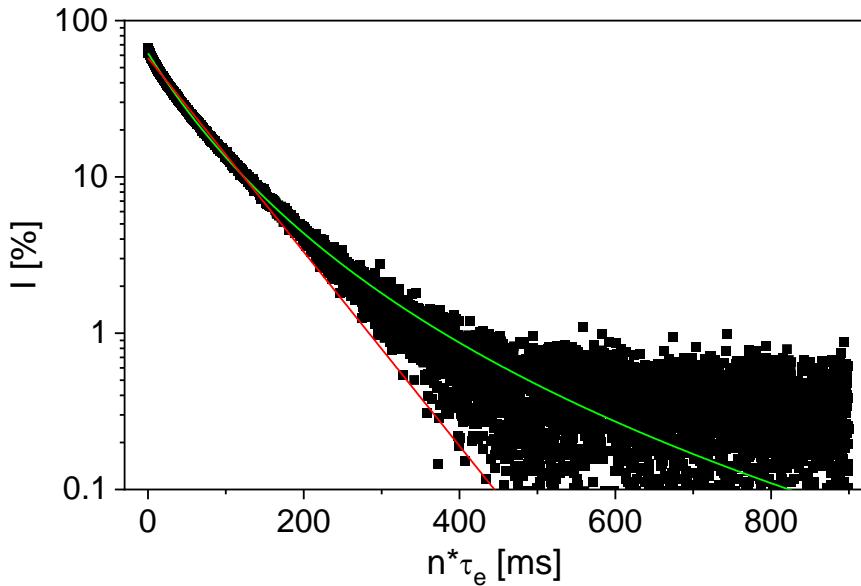


Abbildung 2.5: Der Magnetisierungszerfall eines Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 30 %w/w wurde mit der CPMG-Pulssequenz gemessen. Zur Beschreibung der Daten wurden eine monoexponentielle Funktion (—) und eine Gamma-Verteilungsfunktion (—) genutzt. Die Gamma-Verteilungsfunktion beschreibt die Daten besser als die monoexponentielle Funktion, wobei die Fitparameter $A = 62 \%$, $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 19 \text{ s}^{-1}$ und $\sigma = 9 \text{ s}^{-1}$ betragen.

2.5.4 Glättungsfunktionen

In der numerischen Datenverarbeitung werden auch Filterfunktionen genutzt, um beispielsweise unerwünschtes statistisches Rauschen bei Messungen zu reduzieren, dabei aber den wesentlichen Informationsgehalt der Daten beizubehalten. Dies kann die Extraktion relevanter Information erleichtern oder erst ermöglichen. Abhängig von den Rohdaten und den Zielen der Datenanalyse können verschiedene Glättungsmethoden unterschieden werden. Die einfachste Glättungsmethode ist die Glättung mittels des gleitenden Mittelwerts. Hierfür wird ein Intervall der Datenpunkte definiert, in dem die Werte der Daten arithmetisch gemittelt werden. Der berechnete Mittelwert ersetzt dann meist den Wert in der Mitte des Intervalls. Die Wahl der Intervallgröße ist entscheidend für den Grad der Glättung. Für eine ausreichende Glättung muss das Intervall groß genug gewählt werden. Ein zu großes Intervall führt allerdings auch zu einem Verlust relevanter Information. [52]

Eine Polynomglättung oder Savitzky-Golay-Glättung reduziert diese Problematik. Dabei wird ebenfalls eine Intervallgröße definiert. An die Datenpunkte in jedem Intervall wird dann ein Polynom definierbaren Grades angepasst. Die Anzahl an Stützstellen in jedem Intervall muss sinnvoll gewählt werden, um zwar eine Glättung zu bewirken, aber eine Überglättung mit Informationsverlust zu vermeiden. Die Polynomglättung eignet sich besonders zur Glättung strukturierter Daten und kann bei sinnvoller Parameterwahl zu einer besseren Darstellung und Extraktion von charakteristischen Signalmerkmalen wie beispielweise Peaks in den Daten dienen. Der numerische Rechenaufwand ist allerdings größer als bei der Glättung mittels des gleitenden Mittelwerts. [52]

Bei NMR-Relaxationsmessungen kann eine Glättungsfunktion genutzt werden, um rauschbehaftete Magnetisierungszerfälle zu glätten und damit relevante Informationen aus den Rohdaten sichtbarer zu machen und eine sinnvolle Modellierung zu ermöglichen. Dies ist insbesondere bei Messungen mit kleinem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von Relevanz. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen fand die Glättung

mittels Savitzky-Golay-Filter bei einigen Messungen an fließendem Anodenslurry Anwendung. Die gemessenen Rohdaten können je nach Slurryzusammensetzung, Fließgeschwindigkeit und gewählter Messparameter deutlich rauschbehaftet sein (Abbildung 2.6 links). Das Rauschen führt dazu, dass zwischen einzelnen Messungen trotz einer Variation der Strömungsgeschwindigkeit kaum ein Unterschied im Verlauf der Daten erkennbar ist. Durch Anwendung eines Savitzky-Golay-Filters mit einem Polynom 2. Ordnung und einer Intervallgröße von 10 Datenpunkten wird die systematische Abhängigkeit der Magnetisierungszerfälle von der Strömungsgeschwindigkeit erkennbar (Abbildung 2.6 rechts). Die Anwendung der Glättungsfunktion hilft somit, Informationen aus den Rohdaten durch Verkleinerung des statistischen Rauschens zu extrahieren und damit die Anwendungsbereiche der Relaxationsmessungen zu erweitern.

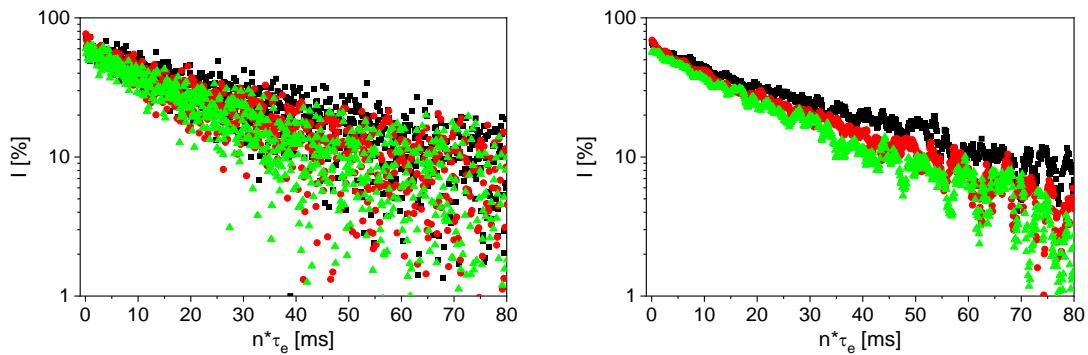


Abbildung 2.6: **Links:** Rauschbehaftete Magnetisierungszerfälle aus Messungen an einem fließenden Anodenslurry mit mittleren Fließgeschwindigkeiten von 0 cm/s (■), 1,4 cm/s (●) und 3,3 cm/s (▲). **Rechts:** Mittels Savitzky-Golay-Filter geglättete Daten. Durch die Glättung wird die Systematik und Abhängigkeit der Daten von der Fließgeschwindigkeit deutlich.

3 Anodenslurries für die Batterieproduktion

Für den im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten NMR-Sensor für die industriennahe inline-Qualitätskontrolle sind diverse Anwendungen der Nutzung in Produktionsprozessen denkbar. Bei den Untersuchungen wurde der Fokus auf einen Einsatz des Sensors in einer Batterieproduktionsanlage gelegt. Bei der heutigen industriellen Fertigung von Batterien werden die flüssigen und festen Bestandteile der Elektroden gemischt und als Suspension auf die Trägerfolien der Elektroden aufgetragen, wobei die Gemische als Anoden- und Kathodenslurries bezeichnet werden. Zur Beurteilung der Qualität der Slurries wird eine leistungsfähige inline-Analytik benötigt. Aufgrund der Verwendung potentiell ferromagnetischer Materialien in großer Konzentration in Kathoden ist eine Anwendung des NMR-Sensors ausschließlich bei der Anodenproduktion vorgesehen. Im Folgenden wird zunächst der Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien kurz vorgestellt, um anschließend auf die chemische Zusammensetzung und die Prozessierung von Anodenslurries einzugehen.

3.1 Lithium-Ionen-Batterien: Aufbau und Herstellung

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind galvanische Zellen, die eine Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ermöglichen. Es wird zwischen Primärzellen und Sekundärzellen unterschieden, wobei die elektrochemische Reaktion bei Sekundärzellen reversibel und somit eine Wiederaufladung der Batterie möglich ist [9]. Lithium hat mit einem elektrochemischen Potential von -3,045 V gegenüber anderen Materialien das kleinste Redoxpotential, sodass eine größere elektrische Spannung aus einer einzelnen Zelle resultiert. In Verbindung mit der großen theoretischen volumetrischen Energiedichte im Vergleich zu anderen Systemen ergeben sich diverse Anwendungsgebiete für LIB [11]. Insbesondere auf dem Gebiet der Elektromobilität hat sich die LIB in den letzten Jahren als aussichtsreiche Technologie etabliert, sodass gegenwärtig ein größer werdender Bedarf und ein Ausbau der Produktionskapazitäten bei Herstellern und Zulieferern von LIB zu erwarten ist.

LIB bestehen aus einer Anode und einer Kathode, die durch einen Separator elektrisch und räumlich voneinander getrennt sind (Abbildung 3.1). In der Batteriezelle befindet sich heute ein in der Regel flüssiger Elektrolyt, der die Ionenleitung in der Zelle gewährleistet. Der Elektrolyt besteht aus einem Lösemittel, einem darin dissozierten Leitsalz und Additiven. Als Lösemittel werden häufig Ester, Ether und Carbonate eingesetzt. Das am häufigsten in LIB genutzte Leitsalz ist aufgrund der guten Leitfähigkeit und der elektrochemischen Stabilität LiPF_6 [9]. Die Elektroden bestehen aus einer Ableiterfolie und dem jeweiligen Aktivmaterial. Bei Kathoden werden Stromableiter aus Aluminium eingesetzt, die in der Regel mit Lithium-Metall-Oxiden als porösem Elektrodenmaterial beschichtet sind. Als Metalle werden dabei Mn, Co und Ni genutzt [9]. Auf der Anodenseite bilden sich auf Aluminium unerwünschte Lithium-Aluminium-Legierungen, so dass dort Stromableiter aus Kupfer eingesetzt werden. Als Aktivmaterial wird aufgrund des kleinen elektrochemischen Potentials und der natürlichen Schichtstruktur meist Graphit verwendet [9, 56]. Bei der Entladung der Zelle wird Lithium, das in der Schichtstruktur der Graphitanode als Interkalationsverbindung mit Kohlenstoff vorliegt, oxidiert. Die freiwerdenden Elektronen werden über die Ableiterfolie an den externen Stromkreis geleitet und dann der Kathode zugeführt. Die Li^+ -Ionen wandern über den Elektrolyten durch den Separator zur Kathode. Bei der Reduktion der Kathode gehen die Li^+ -Ionen und die Elektronen in die Lithiummetalloxid-Verbindung über. Durch äußere Energiezufuhr sind diese elektrochemischen Reaktionen reversibel, sodass LIB Sekundärzellen und damit wiederaufladbar sind, wobei diverse Alterungsphänomene bekannt sind, die mit zunehmender Zyklenzahl die Kapazität der LIB senken und zur Zerstörung der Zelle führen können [57].

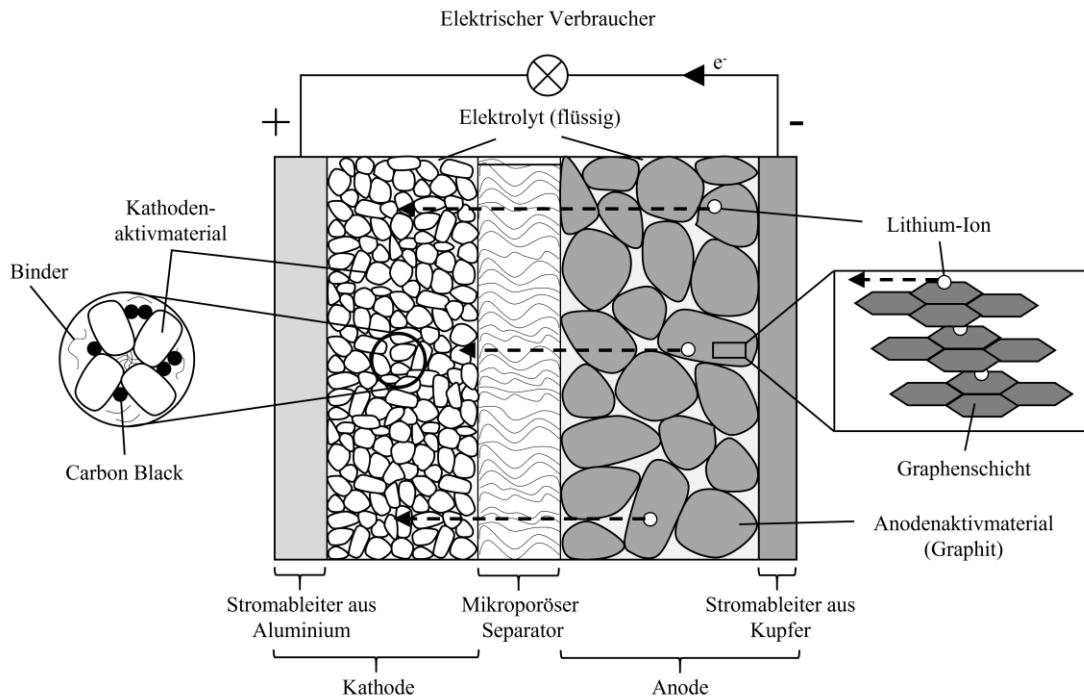


Abbildung 3.1: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie, bestehend aus Kathode, Anode und dazwischenliegendem Separator. Die Transportwege der Elektronen und Ionen sowie die Nomenklatur der Komponenten sind auf den Entladevorgang bezogen (angepasst aus [9]).

Die Produktion von LIB kann in drei Hauptprozessschritte gegliedert werden: Elektrodenfertigung, Zellmontage und Formierung [9]. Am Beginn der Elektrodenfertigung steht der Mischprozess der Bestandteile (Abbildung 3.2). Dabei werden zunächst die trockenen Komponenten in Pulverform gemischt. Danach folgt die Mischung mit dem Lösungsmittel zu pastenartigen Slurries (Kapitel 3.3). Beim anschließenden Beschichtungsprozess wird die Masse auf die Ableiterfolien aufgetragen, wobei deren Dicke in der Größenordnung von 10 µm liegt. Die Schichtdicke des aufgetragenen Aktivmaterials bestimmt die Kapazität der Batteriezelle und beträgt typischerweise bis zu 200 µm. Die Beschichtung der Ableiterfolien erfolgt beispielsweise im Schlitzdüsen- oder Rakelverfahren, wobei hohe Anforderungen an die Präzision der Schichtdicke und der Beschichtungsqualität gestellt werden [9, 58]. Bei einer kontinuierlichen Fahrweise entsteht eine Elektrodenbahn, die im nächsten Schritt einem Trocknungsprozess zur Verdampfung des Lösungsmittels unterzogen wird. Häufig werden Verfahren eingesetzt, die einen definierten Luftstrahl erzeugen, beispielhaft seien hier der Schwebebahntröckner oder der Saugstrahltröckner genannt. Die Kinetik der Trocknung ist entscheidend für die Qualität der Elektrode und damit für die Arbeitsweise der Batteriezelle. Die getrocknete Elektrodenbahn wird der Kalandrierung zugeführt. Durch mehrfaches Walzen wird das Aktivmaterial verdichtet und die Elektrodendicke nimmt ab, wobei exakt definierte Dicken und Porositäten eingestellt werden können. Dies verbessert die Adhäsion zwischen Aktivmaterial und Ableiterfolie. Beim letzten Schritt der Elektrodenfertigung findet eine abschließende Nachtrocknung statt. Für die Produktion von Anoden und Kathoden werden annähernd die gleichen Fertigungsverfahren eingesetzt. [9, 58]

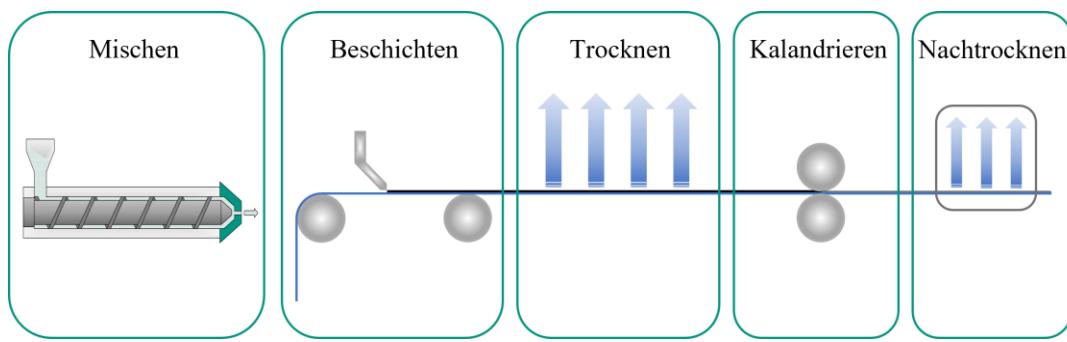


Abbildung 3.2: Schema der Elektrodenfertigung: Nach dem Mischen der Ausgangsmaterialien werden die Ableiterfolien beschichtet. Die Elektroden werden dann getrocknet und kalandriert zur Einstellung einer definierten Schichtdicke und Porosität. Am Ende des Herstellungsprozesses steht die Nachtrocknung.

Nach der Elektrodenfertigung folgt die Zellmontage. Beim Slitting werden die Elektrodenbahnen auf die für die Batteriezellen erforderliche Breite zugeschnitten, bevor die Kathoden- und Anodenblätter vereinzelt werden. Die Vereinigung von Kathode, Anode und Separatorfolie erfolgt beim Stapelprozess, wobei verschiedene Stapelverfahren angewendet werden. Bei runden Zellen werden die einzelnen Schichten nicht gestapelt, sondern gewickelt. Die Elektrodenstapel werden anschließend in das Batteriegehäuse eingebracht, in das der Elektrolyt gefüllt wird. Der Elektrolyt dringt in die porösen Strukturen der Elektroden und des Separators ein. Bei der nun folgenden Zellformierung unterliegt die Batteriezelle einem ersten Ladezyklus, wobei das „Solid-Electrolyte-Interface“ (SEI) entsteht, das die Anode vor einer ungewünschten Reaktion mit dem Elektrolyten und damit verbundener Zersetzung des Elektrolyten schützt. Die Bildung der SEI erfolgt unter definierten elektrischen Bedingungen über mehrere Lade-/Entladezyklen hinweg. Die Zellen werden im Anschluss beim Aging-Verfahren bei definierten Temperaturen von ca. 30°C für mehrere Tage gelagert. Dies stabilisiert die SEI und bietet die Möglichkeit einer Qualitätskontrolle durch Messung der elektrochemischen Eigenschaften der Zelle vor und nach der Lagerung. Die fertigen Zellen werden im Anschluss je nach Anwendungsgebiet zu Batteriepacks montiert, wobei die in einem Modul zusammengefassten Zellen für eine gute Arbeitsweise der Batterie die gleichen Leistungswerte aufweisen müssen. [9, 58]

3.2 Chemische Zusammensetzung von Anodenslurries

Die Rezeptur einer Anode beeinflusst direkt sowohl die Qualität und die Leistungswerte einer LIB als auch die Prozessierungseigenschaften des Gemisches wie beispielsweise die Förderung, das Beschichtungsverhalten und die Trocknung. Eine exakte Definition und Einhaltung der Rezeptur sind unerlässlich. Für einen Anodenslurry wird Graphit als Aktivmaterial, das Bindemittel und ein Leitadditiv mit dem Lösungsmittel vermischt. Beim aktuellen Stand der Technik wird bei der Anodenproduktion Wasser als Lösungsmittel genutzt [9, 59]. Dies macht organische Lösungsmittel mit Bedrohungen für die Umwelt und Gesundheit obsolet. Bei ersten Lithium-Ionen-Zellen wurden metallische Lithiumfolien aufgrund der großen spezifischen Kapazität und des sehr negativen Potentials als Anoden verwendet. Nachteile waren jedoch die kleine Zyklisierungseffizienz sowie die Dendritenbildung mit dem damit verbundenen Gefahrenpotential. Ein ausgeprägtes Dendritenwachstum kann zu einem Durchdringen des Separators führen, was in einem internen Kurzschluss resultiert und zu einem thermischen Durchgehen der Batterie führen kann. Aus diesem Grund stellen Anoden aus einem Lithium-Interkalationsmaterial den Stand der Technik dar [9]. Graphit, bestehend aus parallel angeordneten Graphenschichten, bietet eine nahezu verlustfreie Reversibilität der Lithium-Interkalation bei einer spezifischen Kapazität von ca. 350 Ah/kg gegenüber Li/Li⁺. Die elektrische Leitfähigkeit in einer Graphenschicht wird durch deren delokalisiertes π-Elektronensystem hervorgerufen. Bei der Interkalation ist das Lithium in der Mitte der C₆-Ringe zwischen zwei Graphenschichten lokalisiert, sodass die Kapazität des Graphits von der Anzahl der verfügbaren Graphenschichten abhängt. Die Interkalation

führt beim Laden der LIB zu einer Volumenzunahme des Graphits von 10 %. Der in der Batterieproduktion genutzte Graphit kann sowohl natürlichen Ursprungs sein als auch synthetisch produziert werden. Häufige Verunreinigungen in gängigen Graphit-Partikelsystemen sind Eisen, Kupfer, Calcium und Natrium. Insbesondere ferro- und paramagnetische Verunreinigungen beeinflussen NMR-Relaxationsmessungen oder machen diese aufgrund der Beeinflussung von B_0 unmöglich.

Form und Größe der Graphitpartikel beeinflussen die Dicke und chemische Zusammensetzung der SEI als auch die Fließeigenschaften des Anodenslurries. Runde Graphitpartikel haben eine kleinere relative Oberfläche und führen zu einem vorteilhafteren Fließverhalten der Paste beim Beschichtungsprozess. Die Partikelgröße und -form der Graphitpartikel muss für die Herstellung leistungsfähiger Anoden also eingestellt werden, wobei eine kartoffelförmige Partikelgestalt anzustreben ist [9]. Das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Graphit-Partikelsystem hat einen mittleren Partikeldurchmesser von ca. 22 µm. Als Folge einer optimierten Partikelgeometrie und -größe kann der Anteil an Bindern in der Rezeptur verkleinert werden, was den Anteil an energiespeicherndem Aktivmaterial bei gleichem Bauvolumen vergrößert. [9, 58]

Als wassertragfähiges und kosteneffizientes Bindemittelsystem wird bei Anoden eine Kombination aus Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) verwendet. CMC ist wasserlöslich und führt im Anodenslurry zu einer größeren Viskosität, was den Sedimentationsprozess während der Elektrodenfertigung verlangsamt (Abbildung 3.3 links). Des Weiteren wird die Bildung eines stabilen Films bei der Beschichtung gewährleistet, sodass die Paste nicht unkontrolliert auf der Ableiterfolie zerfließt. SBR ist hingegen wasserunlöslich und wird bei Durchmischung in partikulärer Form im Lösungsmittel dispergiert (Abbildung 3.3 links). In der getrockneten Elektrode ermöglicht die Elastizität des SBR eine Verteilung mechanischer Spannungen in der Elektrode und reduziert damit die Rissbildung, während CMC für die feste Grundstruktur der Elektrode sorgt. Diese Eigenschaften sind insbesondere vor dem Hintergrund der Volumenausdehnung des Graphits bei der Lithium-Interkalation von Relevanz. Beide Bindermaterialien verbessern die Adhäsion des Aktivmaterials an der Ableiterfolie, sodass eine gleichbleibende elektrische Leitfähigkeit und große Lebensdauer gewährleistet sind. [9, 60]

Als Leitfähigkeitsadditiv wird typischerweise Ruß beziehungsweise Carbon Black (CB) genutzt. Die Rußpartikel lagern sich bei der Beschichtung und der anschließenden Trocknung in die Zwischenräume zwischen den Graphitpartikeln ein und verbessern dadurch den elektrischen Kontakt, sodass das gesamte Volumen des Aktivmaterials dreidimensional und homogen leitend mit dem Stromableiter verbunden ist und für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht. Dies erfordert eine deutlich kleinere mittlere Partikelgröße des Leitadditivs gegenüber dem Aktivmaterial (Abbildung 3.3 links). Aktivmaterialpartikel, die nicht ausreichend leitend verbunden sind, stellen ein totes Volumen dar und verkleinern die spezifische Energiedichte.

Anodenslurries als Partikelsuspensionen zeigen nicht-newtonsches Fließverhalten. Sowohl die rheologischen Eigenschaften der kontinuierlichen Phase, bestehend aus Wasser und gelöstem CMC, als auch der Einfluss der partikulären dispersen Phase bestimmen die rheologischen Eigenschaften des Anodenslurries. Partikelgröße, Form und Oberflächeneigenschaften der Partikel sowie die Partikelkonzentration haben dabei einen Einfluss auf das Fließverhalten der Suspension [60-62]. Ein suspendiertes, kugelförmiges Partikelsystem zeigt bei kleinen Scherraten ein scherverdünnendes Verhalten. Dies ist auf die Ausrichtung von Partikeln in Fließrichtung, verbunden mit einem kleineren Widerstand zurückzuführen. Bei Überschreiten einer kritischen Scherrate erfolgt ein Wechsel zur Scherverdickung, was durch interpartikuläre Wechselwirkungen aufgrund von direktem Kontakt der Partikel als Folge der stärkeren Scherung erklärbar ist. Suspensionen mit unregelmäßig geformten Partikeln zeigen bereits bei kleineren Feststoffanteilen und kleineren Scherraten Scherverdickung, was auf eine größere Neigung zum Verkanten der Partikel zurückzuführen ist. Eine breite Partikelgrößenverteilung führt als Folge einer engeren Anordnung der Partikel zu einer kleineren Viskosität. [63]

Der Einfluss von CMC auf das Fließverhalten eines Anodenslurries hängt von dessen Molekülgrößenverteilung und dem Substitutionsgrad ab, wobei die Viskosität des Slurries mit steigender CMC-Konzentration größer wird. Beim Auflösen bzw. Quellen von CMC in Wasser wird durch Wasserstoffbrückenbindungen ein viskoses Netzwerk gebildet. Dieses stabilisiert die partikulären Anteile und verkleinert die Sedimentationsgeschwindigkeit, sodass die Suspension auch bei statischer Lagerung über einen begrenzten Zeitraum hinweg als homogen betrachtet werden kann. Des Weiteren wird die Agglomeration des Aktivmaterials vermindert. Der CMC-Anteil im Slurry ist ursächlich für scherverdünnendes Verhalten. Bei der Durchmischung, der Förderung und in der Beschichtungsdüse ist die Schubspannung groß und die Suspension hat eine kleinere Viskosität, was zu einer besseren Durchmischung, einem kleineren Druckverlust in der Rohrleitung und einem leichteren Auftragen der Paste bei der Beschichtung führt. Im ruhenden Zustand bei keiner oder kleiner Schubspannung z.B. nach der Beschichtung ist die Viskosität groß, sodass ein stabiler Film vorliegt. Die CMC-Konzentration ist somit sowohl entscheidend für die Qualität der getrockneten Elektrode und der Batteriezelle als auch für die zugrundeliegenden Produktionsverfahren der Elektrodenherstellung. [64-66]

Bei der Entwicklung einer optimierten Rezeptur von Anodenslurries ist ein möglichst kleiner Lösungsmittelanteil anzustreben, um den Energiebedarf bei der Elektrodentrocknung zu minimieren. Eine ausreichende Fließfähigkeit ist jedoch Voraussetzung für einen effizienten Beschichtungsprozess. Technisch relevante Anodenslurries haben einen Lösungsmittelanteil von 40 – 60 %w/w. Der Graphitanteil im Feststoffgemisch beträgt zwischen 91 und 96 %w/w, der Binderanteil aus CMC und SBR 3 – 6 %w/w und der Anteil des Leitadditivs 1 – 3 %w/w an der Feststoffmasse. Genaue Rezepte sind Firmengeheimnisse der Batteriehersteller. Als Referenzzusammensetzung in Forschungsprojekten wird häufig ein Feststoffanteil von 43 %w/w mit 93 %w/w Graphit, 1,4 %w/w CB, 1,87 %w/w CMC und 3,73 %w/w SBR im Feststoffanteil gewählt (Abbildung 3.3 rechts). Alternative Verfahren beinhalten teilweise auch ausschließlich Trockenmischprozesse ohne Einsatz eines Lösungsmittels. [67]

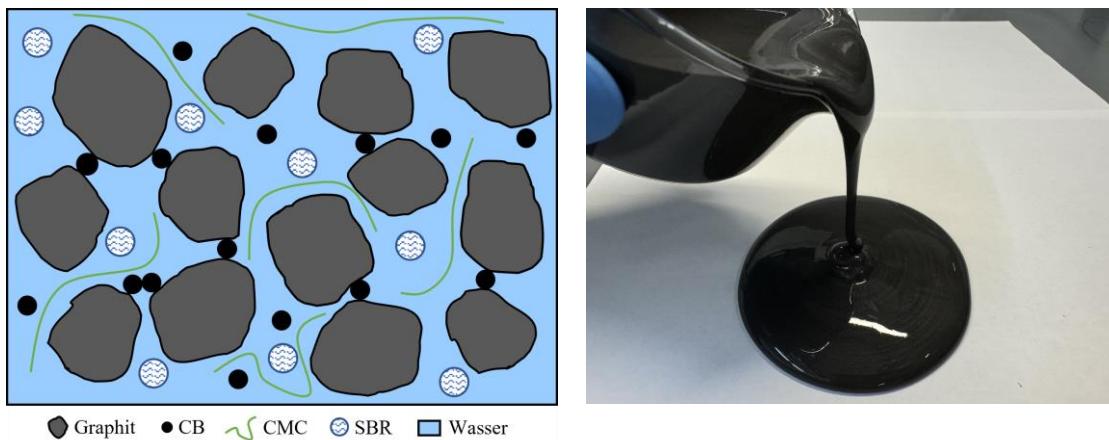


Abbildung 3.3: **Links:** Schematische Darstellung eines Anodenslurry. Das Lösungsmittel mit dem gelösten CMC bildet die Grundstruktur, die partikulären Bestandteile Graphit, CB und SBR liegen dispergiert vor (angelehnt an [61]). **Rechts:** Fließverhalten eines im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 43 %w/w.

Neuere Entwicklungen von Anodenmaterialien sehen einen Einsatz von Silizium in LIB-Anoden vor [68]. Denkbar sind reine Silizium-Anoden und Silizium-Graphit-Kompositmaterialien. Die Nutzung von Silizium in Anoden verspricht größere Energiespeicherkapazitäten, da die theoretische Kapazität von Silizium ein Vielfaches der von Graphit beträgt. Bei der Interkalation können in einer Siliziumanode 4,4 Li⁺-Ionen pro Si-Atom eingelagert werden, wohingegen im Graphit lediglich ein Li⁺-Ion pro sechs C-Atome möglich ist. Diese Eigenschaft des Siliziums geht jedoch mit einer wesentlich größeren Volumenänderung von bis

zu 300 % der Anode beim Lade- und Entladevorgang einher. Dies birgt die Gefahr von mechanischen Spannungen und Rissen in der Elektrode und gegenüber dem Stromableiter. Durch Beimischung eines Anteils von 5 – 15 % w/w Silizium zum Graphit kann eine größere Kapazität erreicht werden, und die negativen Effekte durch die Volumenausdehnung können noch durch leistungsfähige Binder aus CMC und SBR teilweise kompensiert werden. [9, 58]

3.3 Prozessierung von Anodenslurries

In diesem Kapitel soll der Mischprozess bei der Anodenherstellung kurz betrachtet werden. Die Durchmischung der Ausgangsmaterialien beeinflusst die Mikrostruktur in den Zellen und damit die Leistungsfähigkeit der Batterie [67]. Durch die Einstellung der Partikelgrößenverteilung und der Dispersion der Elektrodenkomponenten bestimmt die Durchmischung auch die rheologischen Eigenschaften der Paste und damit die weiteren Verarbeitungsschritte wie die Beschichtung der Ableiterfolien (Abbildung 3.2). Grundsätzlich kann der Prozessschritt des Mischens sowohl in Batch- als auch in kontinuierlicher Arbeitsweise erfolgen. Bei beiden Verfahren erfolgt zunächst eine Durchmischung der trockenen Bestandteile ohne das Lösungsmittel. Eine homogene Durchmischung der verschiedenen Komponenten sowie eine ausreichend gute Umhüllung der Aktivmaterialpartikel mit dem Leitadditiv werden angestrebt. Gängige Mischeinrichtungen hierfür sind beispielsweise der Taumelmischer oder Intensivmischer. Bei einem Batch-Verfahren wird dann das Lösungsmittel hinzugegeben und die Trockenmischung homogen in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Da die partikulären Bestandteile agglomeriert vorliegen, ist die Einbringung mechanischer Energie über die Mischwerkzeuge erforderlich. Die zugeführte Energie muss ausreichend groß sein, sodass eine definierte Partikelgrößenverteilung gewährleistet ist und ein homogener Slurry mit den gewünschten rheologischen Eigenschaften entsteht. Agglomerate beeinflussen sowohl die Elektrodenqualität als auch die Prozesseigenschaften des Slurries aufgrund einer schnelleren Neigung zur Sedimentation. Mängel in der Durchmischung wirken sich direkt auf die Qualität der Batterie aus und können in den weiteren Prozessschritten nicht kompensiert werden. [9, 67, 69]

Gegenüber einem Batch-Verfahren bietet ein kontinuierlicher Mischprozess eine größere Flexibilität bei Produktionsraten und Verarbeitungsbedingungen, wobei Qualitätsschwankungen reduziert werden können [70]. Sowohl im Forschungs- als auch im industriellen Maßstab hat sich der Einsatz von Doppelschneckenextrudern für den kontinuierlichen Mischprozess etabliert. Der Extruder wird über einen Trichter mithilfe eines Feststoffdosiersystems mit den partikulären Bestandteilen des Slurries gefüllt. Durch die Rotation der Schnecken wird die Masse im Extruder nach vorne bewegt. Über einen separaten Einlass wird das Lösungsmittel für die Dispergierung hinzudosiert. Die Schneckenkonfiguration und der spezifische Leistungseintrag haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften. Im einfachsten Fall kann bei der Konfiguration der Schnecke zwischen Knet- und Förderelementen unterschieden werden. Förderelemente transportieren die Masse und erhöhen den Druck im Extruder. Die Scherkräfte sind verhältnismäßig klein, führen aber bereits zum Aufbruch von Agglomeraten. In Bereichen mit Knetelementen werden deutlich größere Scherkräfte erreicht, sodass Agglomerate effektiv in Primärpartikel zerlegt werden und die Paste homogenisiert wird. Neben der Schneckenkonfiguration bestimmen die Schneckendrehzahl sowie der Füllgrad des Extruders die Effektivität der Dispergierung und Homogenisierung sowie in der Folge die rheologischen Eigenschaften des Slurry. Eine Temperierung der Paste während der Extrusion ist möglich. Aufgrund der kontinuierlichen Arbeitsweise des Doppelschneckenextruders kann der Beschichtungsschritt in der Elektrodenproduktion direkt auf den Mischprozess folgen und ebenfalls kontinuierlich betrieben werden. [9, 67, 69]

Der Mischprozess bei der Slurry-Herstellung ist sowohl aufgrund der vielen Einflussgrößen durch die verwendeten Mischverfahren als auch wegen der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien komplex. Gleichzeitig führen bereits kleinste Fehler in der Dispergierung zu fehlerhaften Elektroden und damit zu Ausschuss

oder im schlimmsten Fall zu einem Sicherheitsrisiko beim Batteriebetrieb. Eine leistungsfähige inline-Analytik an dieser Stelle des Prozesses ist essentiell zur Erreichung einer gewünschten Produktqualität. Klassische Analyseverfahren wie die Rheologie an Rotationsrheometern oder eine Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugung sind bei der in der Regel komplexen Prozessführung und einer notwendigen Probenvorbereitung für eine inline-Qualitätskontrolle der Anodenslurries nicht geeignet und werden offline verwendet. Mögliche QC-relevante Abweichungen sind in Form von Agglomeration, Gaseinschlüssen, Separation und Sedimentation, mangelhafter Durchmischung des Aktivmaterials und der Binder sowie Kontamination mit unerwünschten Substanzen denkbar. Dabei ist aufgrund der großen Scherraten auch ein Eintrag von metallischen Partikeln durch Abrasion im Extruder möglich.

4 NMR-Sensor für die Qualitätskontrolle

Der in dieser Arbeit für inline-Messungen optimierte Niederfeld-NMR-Sensor basiert auf einer Variante, die im Rahmen einer Industriekooperation entwickelt und realisiert wurde [15] (Abbildung 4.1 links). Der Sensor besteht aus zwei Hauptkomponenten, der Magneteinheit und der Hochfrequenzsonde (Abbildung 4.1 rechts). Für die Messung wird die Hochfrequenzsonde in der Magneteinheit positioniert, sodass eine Orthogonalität zwischen B_0 und B_1 gegeben ist. Der Sensor wurde zunächst für offline-Relaxations- und Diffusionsmessungen an flüssigen Proben mit einem Durchmesser von 12 und 42 mm entwickelt [15]. In diesem Kapitel werden die Komponenten des Sensors sowie verschiedene Spulengeometrien vorgestellt und charakterisiert. Des Weiteren wird die Realisierung einer Einhausung und der Messroutinen thematisiert, die einen Einsatz des NMR-Sensors in den Randbedingungen einer Prozessanlage ermöglichen.

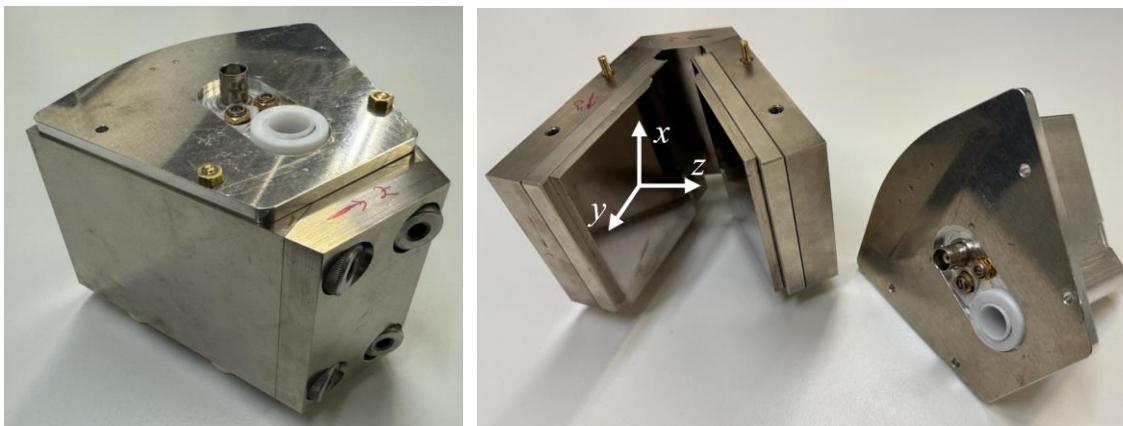


Abbildung 4.1: **Links:** Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete und weiterentwickelte Niederfeld-NMR-Sensor mit einem Probenkopf für Messungen an Proben mit einem Durchmesser von maximal 12 mm. **Rechts:** Die beiden Hauptkomponenten des Sensors: Magneteinheit mit dem in der Arbeit verwendeten Koordinatensystem (linke Seite) und Hochfrequenzprobenkopf (rechte Seite). [71]

4.1 Magneteinheit

Die Magneteinheit des NMR-Sensors besteht aus einem V-förmigen Joch aus Eisen mit einer Dicke von 17 mm und einer Länge von 72 mm [15]. Das Joch dient zur Fixierung der Magnetplatten und zur teilweisen Abschirmung von B_0 gegenüber der äußeren Umgebung. Außerdem dient es zur exakten Positionierung der austauschbaren Hochfrequenzsonde. Die Montage des Probenkopfs an einer genau definierten, reproduzierbar einzustellenden Position in B_0 ist notwendige Voraussetzung für reproduzierbare NMR-Messungen in inhomogenen Magnetfeldern. Die Befestigung erfolgt mittels nicht-magnetischer Schraubenbolzen, die in das Joch geschraubt sind und an denen die HF-Sonde mit Schraubenmuttern zentriert und fixiert wird. Des Weiteren sind an der Unterseite des Jochs Standfüße aus Gummi befestigt, um eine stabile Lagerung des Sensors bei stehender Betriebsweise zu gewährleisten und die Übertragung störender Vibratoren zu reduzieren. Die beiden plattenförmigen Magnete sind quaderförmig mit Kantenlängen von 80 mm x 90 mm bei einer Dicke von 9 mm. Als Magnetwerkstoff wurde wegen des großen Remanenzfeldes eine Neodym-Eisen-Bor Legierung (NdFeB) gewählt. Auf der Oberfläche der Magnetplatten sind Polschuhe angebracht, die für eine Homogenisierung des Magnetfelds sorgen. Die V-förmige Anordnung der Magnetplatten führt zu einem ortsabhängigen Magnetfeld. Die Verwendung unterschiedlicher Probenköpfe erlaubt die Positionierung der Probe an verschiedenen Positionen im Magnetfeld, was in unterschiedlichen Larmorfrequenzen

und Magnetfeldgradienten resultiert. Die Nutzung eines verhältnismäßig inhomogenen Magnetfeldes macht T_2 -Relaxationsmessungen auf Diffusionsvorgänge sensiv.

Die in Kapitel 2.4 thematisierte Abhängigkeit des statischen Magnetfelds der Permanentmagnete von der Magnettemperatur wurde auch für den NMR-Sensor anhand einer Silikonölprobe (Abbildung 4.2 links) untersucht. Dafür wurden Messungen bei zwei verschiedenen Magnettemperaturen durchgeführt, wobei jeweils die NMR-Anregungsfrequenz variiert und der Schwingkreis abgestimmt wurde. Die mit der Hahn-Echo Pulssequenz gemessenen Signalintensitäten ergeben ein Maximum als Funktion der Frequenz, was der jeweiligen Larmorfrequenz bei gegebenem $B_0(T)$ entspricht. Eine Temperaturdifferenz von ungefähr 10 K führt zu einer Verschiebung der Larmorfrequenz um 370 kHz. Die Wobble-Kurven des Schwingkreises in Form der reflektierten Leistung P_{refl} als Funktion der Anregungsfrequenz (Abbildung 4.2 rechts) lassen eine Aussage über die Schwingkreisbandbreite zu, die ca. 210 kHz beträgt. Es wird deutlich, dass die Bandbreite des Schwingkreises bei der betrachteten Temperaturdifferenz nicht ausreicht, um eine Verschiebung der Larmorfrequenz durch die Temperaturänderung zu kompensieren und weiterhin eine Anregung der Magnetisierung zu ermöglichen bzw. ein NMR-Signal zu detektieren. Die reflektierte Leistung der einen Kurve ist beim Minimum der anderen Kurve auf einem hohen Niveau, sodass kaum eine Anregung bei dieser Larmorfrequenz erfolgen kann. Eine Anpassung der Resonanzfrequenz durch Abstimmen des Schwingkreises ist somit erforderlich. Die Magnettemperatur muss bei allen Messungen stets beachtet und die Anregungsfrequenz gegebenenfalls angepasst werden. Alternativ wird der Magnet temperiert.

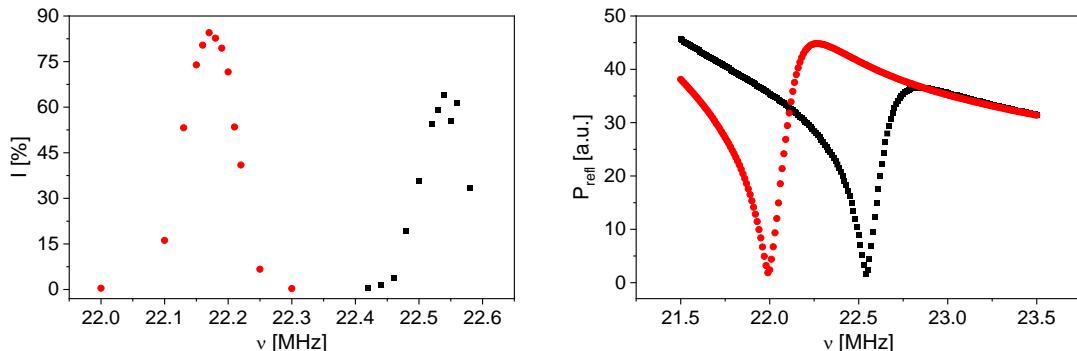


Abbildung 4.2: **Links:** Die Signalintensitäten einer Silikonölprobe wurden mit der Hahn-Echo Pulssequenz als Funktion der Anregungsfrequenz bei $T = 287,8$ K (■) und $T = 297,7$ K (●) gemessen. Eine Temperaturänderung führt zu einer deutlichen Verschiebung der maximalen Signalintensität entlang der Frequenzachse und damit zu einer Änderung der Larmorfrequenz. **Rechts:** Die Wobble-Kurven des Schwingkreises bei zwei verschiedenen Resonanzfrequenzen: 22,55 MHz (■) und 22,0 MHz (●).

4.2 Probenköpfe

Die einfach gehaltene Gestaltung des V-Sensors erlaubt es, maßgeschneiderte und einsatzspezifische Konstruktionen zu realisieren. Die Magneteinheit kann dabei aufgrund der offenen Geometrie beibehalten werden, sodass für Messungen an Proben variabler Größe oder für spezielle Anwendungen lediglich der Probenkopf neu zu konstruieren und zu bauen ist. Unabhängig von der Geometrie beinhaltet alle Probenköpfe des V-Sensors den NMR-Schwingkreis, bestehend aus einer Spule mit der Induktivität L und zwei Kondensatoren mit variablen Kapazitäten C_1 und C_2 zur Abstimmung des Schwingkreises (Abbildung 4.3). Der Anschluss an die Vorverstärkereinheit einer kommerziellen Elektronikeinheit (Bruker, *the minispec*) erfolgt über einen BNC-Anschluss und ein abgeschirmtes Kabel.

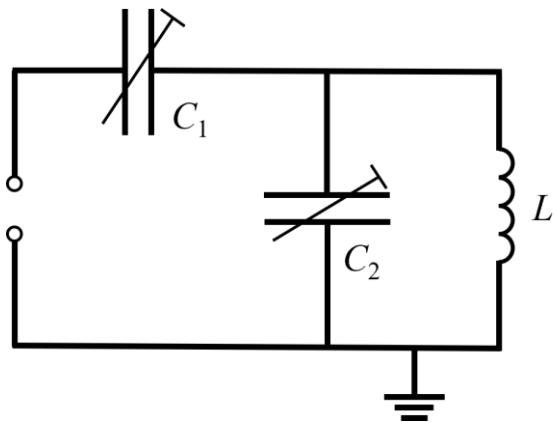


Abbildung 4.3: Schaltbild des NMR-Schwingkreises, bestehend aus einer Spule mit der Induktivität L und einem in Reihe geschalteten, trimmbaren Kondensator mit der Kapazität C_1 , die für den Match der Wellenwiderstände benötigt wird. Parallel dazu wird der zweite trimmbare Kondensator mit der Kapazität C_2 geschaltet. C_2 bestimmt zusammen mit L die Resonanzfrequenz.

Im Rahmen der Industriekooperation wurden zwei geschlossene Probenköpfe mit großem Gütefaktor Q für volumetrische Messungen an flüssigen Proben mit Durchmessern von bis zu 12 mm beziehungsweise bis zu 42 mm entwickelt und realisiert [15]. Die Probenköpfe haben einen zylindrischen Probenraum aus Polytetrafluorethen (PTFE), um den eine Solenoidspule aus Kupferdraht gewickelt ist (Abbildung 4.4). B_1 ist somit im Koordinatensystem in Abbildung 4.1 in x -Richtung orientiert. Die Larmorfrequenz des V-Sensors bei Messungen mit dem 12 mm-Probenkopf beträgt bei Raumtemperatur 22 MHz. Dabei ist die Probe im Bereich des Magnetfelds mit der größten Homogenität positioniert, wobei ein ortsabhängiger, statischer Gradient mit einem mittleren Betrag von 0,69 T/m bei einer Probe mit einem Durchmesser von 10 mm vorhanden ist. Die Larmorfrequenz des 42 mm-Probenkopfes weist wegen des großen Querschnitts der Probe einen Bereich von 5 bis 13,5 MHz auf, wobei der statische Gradient in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz zwischen 3,5 und 6,5 T/m beträgt und damit ca. eine Größenordnung größer ist als beim 12 mm-Probenkopf. [15, 71]

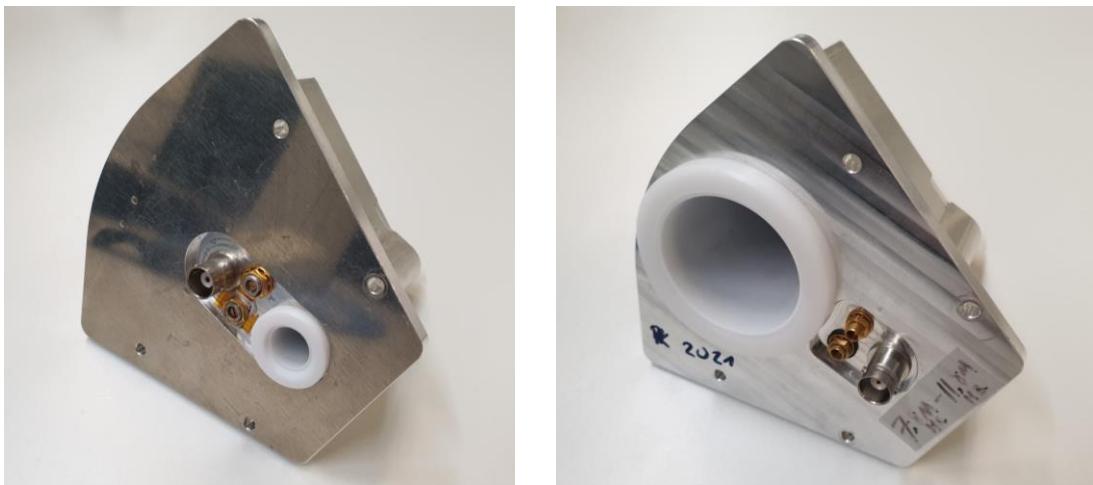


Abbildung 4.4: Die beiden Probenköpfe wurden für Messungen an flüssigen Proben mit einem Durchmesser von bis zu 12 mm (**links**) und bis zu 42 mm (**rechts**) entwickelt. Für die Messungen werden die Proben in den weißen PTFE-Zylindern positioniert. Durch Drehen an den Enden der beiden Trimm-Kondensatoren kann der Schwingkreis auf die Larmorfrequenz von 22 MHz bzw. $5 \text{ MHz} < \nu < 13,5 \text{ MHz}$ abgestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein inline-fähiger Probenkopf entwickelt, der mittels einer dedizierten Geometrie Messungen an einer Rohrleitung mit fließenden Medien erlaubt. Eine Anforderung bei der Entwicklung war, dass der Sensor an einer bestehenden Rohrleitung montierbar sein soll, ohne das Rohrleitungssystem öffnen und unterbrechen zu müssen. Dies bringt zahlreiche Herausforderungen mit sich, da beispielsweise keine in der Niederfeld-NMR übliche Solenoidspule, sondern nur eine Oberflächenspule oder eine aufklappbare Spule eingesetzt werden kann. Auf die Besonderheiten der Spulenentwicklung wird in Kapitel 4.3 näher eingegangen. Vor diesem Hintergrund wurde eine offene Konstruktion des Gehäuses mit einem Schlitz gewählt, durch den die Rohrleitung bei der Montage im sensitiven Bereich des Sensors positioniert werden kann (Abbildung 4.5 **a**). Im geschlossenen Aluminiumgehäuse werden die beiden Trimm-Kondensatoren sowie die Verdrahtung des Schwingkreises vor elektromagnetischer Einstrahlung geschützt und eine Beeinflussung des gemessenen Signals reduziert (Abbildung 4.5 **b**). Bei der Entwicklung des Gehäuses wurde auf einfache Montierbarkeit geachtet, sodass Anpassungen am Schwingkreis und ein Austausch der Spule für Optimierungs- und Testzwecke schnell und wiederholt erfolgen können. Das Gehäuse sowie eine an der Deckplatte angebrachte Führungsschiene ermöglichen eine stabile und gut reproduzierbare Positionierung des Probenkopfes in der Magneteinheit, wo eine Fixierung mittels Schraubenbolzen und Schraubenmuttern aus Messing erfolgt. Die Rohrleitung liegt auf der einen Seite auf der Deckplatte und auf der anderen Seite auf einer PTFE-Halbschale auf (Abbildung 4.5 **c**). Es wurde darauf geachtet, dass die Rohrleitung die Spule nicht berührt, da die mechanische Belastung die Eigenschaften des Schwingkreises verändert und eine weitergehende Kraftübertragung und Beschädigung im industriellen Routineeinsatz nicht ausgeschlossen werden können. Gleichzeitig ist für ein ausreichend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aber auch auf einen möglichst kleinen Abstand der Probe von der Oberflächenpule zu achten. Für Testmessungen im Labormaßstab wurde ein Kunststoffrohr aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mit einem Innendurchmesser von 8 mm verwendet, das an eine Flusstrecke angeschlossen und im sensitiven Bereich des Sensors positioniert wurde (Abbildung 4.5 **d**). Für eine optimierte Signalintensität wurde die Wanddicke des Rohrs bis auf 0,35 mm verjüngt, um den Abstand zwischen der Probe und der Oberflächenpule zu verkleinern.

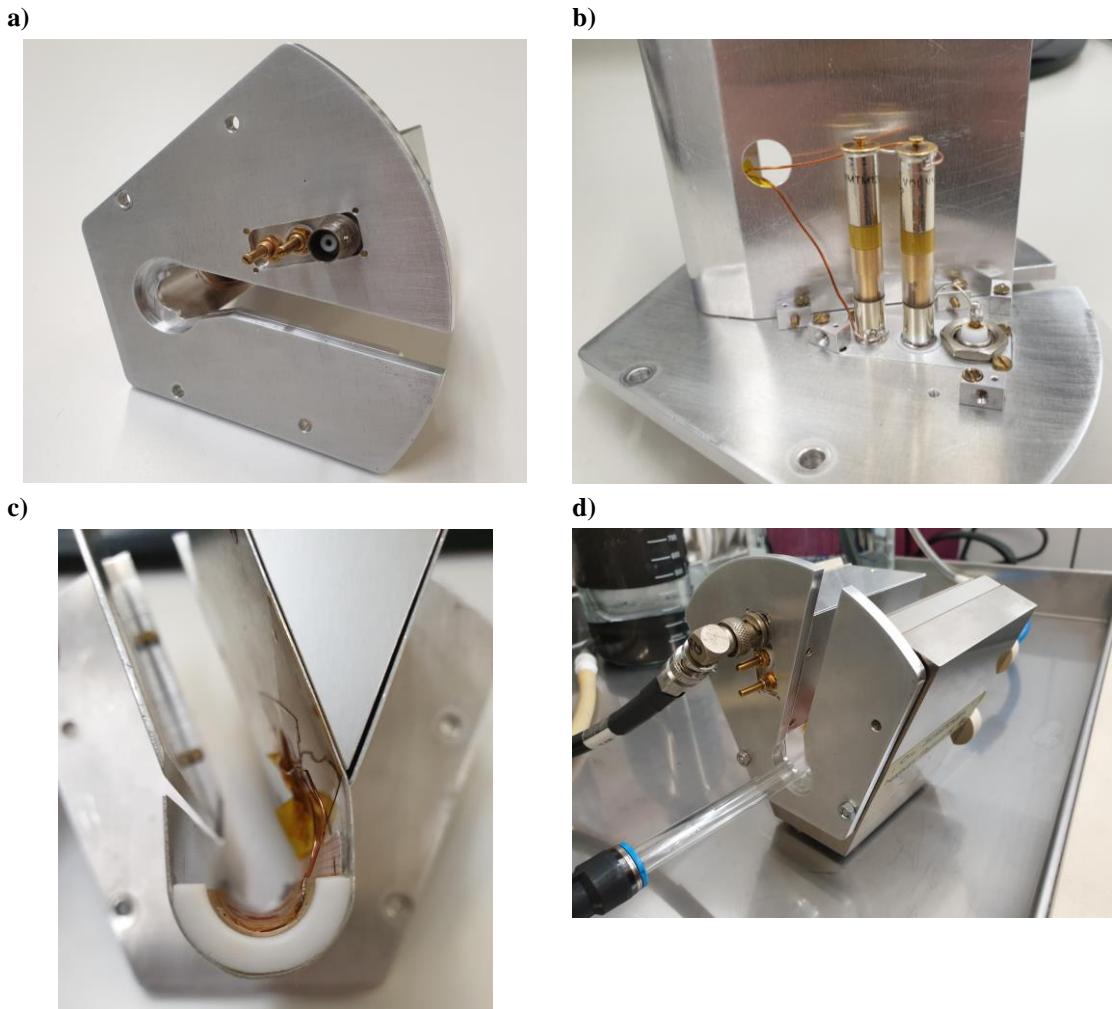


Abbildung 4.5: Der im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte, inline-fähige Probenkopf: **a)** Der Schlitz im Probenkopf erlaubt die Montage des V-Sensors auf einer bestehenden Rohrleitung, ohne diese unterbrechen zu müssen. An den messingfarbenen Stiften kann die Kapazität der beiden Trimm-Kondensatoren zur Einstellung der Resonanzfrequenz des Schwingkreises verändert werden. **b)** Im Inneren des Gehäuses befinden sich die beiden Trimmkondensatoren und die Verdrahtung zum BNC-Anschluss und der Spule. Über eine Bohrung im Gehäuse werden die Drähte der Spule nach außen in den Rohrleitungsschlitz geführt. **c)** Blick entlang des Rohrleitungsschlitzes: Die Rohrleitung sitzt auf einer PTFE-Halbschale auf, sodass eine mechanische Entkopplung der Spule bei gleichzeitig minimalem Abstand gewährleistet ist. **d)** Für Messungen im Labormaßstab wird ein PMMA-Rohr im Sensor positioniert und mit einer Flussstrecke verbunden.

Ein weiterer Probenkopf wurde im Rahmen dieser Arbeit basierend auf dem 12 mm-Probenkopf entwickelt und gefertigt. Die Anordnung der Bauteile im Aluminiumgehäuse wurde dabei so angepasst, dass eine Platine für einen Q-Switch eingebaut und ein Kabel zur Aktivierung der Schaltung eingesteckt werden kann. Für eine nähere Beschreibung wird auf Kapitel 7 verwiesen.

4.3 Spulengeometrien

Die besondere Gestaltung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten inline-fähigen Probenkopfes macht die Realisierung einer geeigneten Oberflächenspule notwendig, da eine Solenoidspule mit ihrer sehr guten

Güte und dem guten Füllfaktor aufgrund der Randbedingungen der Sensoranwendung nicht realisierbar ist. Das kleinere Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer Oberflächenspule macht eine Optimierung der Spulengeometrie und -positionierung notwendig. Oberflächenpulse sind in der NMR vor allem bei der single-sided NMR und in der medizinischen Anwendung beispielsweise in Form von Kopfspulen bekannt [5, 30, 40, 72-76]. Aufgrund der Orientierung von \mathbf{B}_0 in z -Richtung (Abbildung 4.1) muss \mathbf{B}_1 in x - oder y -Richtung wirken, um die Orthogonalität von \mathbf{B}_0 und \mathbf{B}_1 zu gewährleisten. Ein \mathbf{B}_1 -Feld in y -Richtung kann durch eine einfache, spiralförmig gewundene Spule erzeugt werden, in der der elektrische Strom in jeder Windung in die gleiche Richtung fließt und somit der integrale magnetische Anteil des elektromagnetischen Feldes orthogonal zur Spulenoberfläche orientiert ist. Eine solche Spule entspricht somit einer Hälfte einer in der Hochfeld-NMR üblichen Helmholtz-Spulenanordnung. Sowohl eine einfache Windung als auch eine Vielzahl an Windungen sind denkbar, wobei die Anzahl an Windungen quadratisch in die Berechnung der Induktivität der Spule eingeht und damit die Resonanzfrequenz des Schwingkreises mitbestimmt. Die Windungsanzahl ist somit eine wichtige Größe bei der Auswahl und Entwicklung einer Spule für einen NMR-Schwingkreis. Da der inline-fähige V-Sensor an einer Rohrleitung angebracht werden soll, wurde die Spulengeometrie dementsprechend definiert. Die Messungen sollten an Rohren mit einem kreisförmigen Querschnitt und einem Durchmesser bis zu 10 mm möglich sein. Daher wurde für die entwickelten und realisierten Oberflächenspulen keine flache, sondern eine gebogene Geometrie gewählt, die an die Rundung eines Rohrs angepasst ist, dabei aber dennoch eine problemlose Positionierung des Rohrs im Sensor zulässt. Durch diese Anpassung an die Anwendungsgegebenheiten wird die Verteilung von \mathbf{B}_1 verändert, sodass ein größerer Teil des \mathbf{B}_1 -Feldes innerhalb der Probe liegt und damit eine bessere Signalintensität bei der Messung erreicht werden kann. Es wird somit der Füllfaktor der Spule und die \mathbf{B}_1 -Homogenität verbessert. Zwei Geometrien haben sich bei den Untersuchungen als aussichtsreich für inline-NMR-Messungen mit dem V-Sensor erwiesen: eine spiralförmig gewundene und gebogene Oberflächenspule mit elf Windungen (Abbildung 4.6), analog zur halben Helmholtzspule, sowie eine gebogene Figure-8-Spule.



Abbildung 4.6: Die spiralförmig gewundene und gebogene Oberflächenspule wurde aus Kupferdraht mit elf Windungen gewickelt und an ein Rohr mit einem Durchmesser von 10 mm angepasst. Die Länge der Spule beträgt 39 mm. **Links:** Vorderseite der Spule mit der Rundung, in die das Rohr eingelegt wird. **Rechts:** Rückseite der Spule.

Bei einer Figure-8-Spule wird der Spulendraht in Form der Zahl acht gewunden (Abbildung 4.7). Sie besteht somit aus zwei identischen kreisförmigen oder elliptischen Schleifen, die so angeordnet sind, dass ihre elektrischen Ströme in entgegengesetzte Richtungen fließen [40]. Am Knotenpunkt in der Mitte überkreuzen sich die Drahtwindungen, sodass B_1 im Zentrum bei einer theoretisch perfekten Geometrie null wird. Eine einfache Figure-8-Spule erzeugt ein B_1 -Feld, das hauptsächlich parallel zur Spulenoberfläche

entlang der beiden Öffnungen der Spule orientiert ist. Im hier vorgestellten Fall einer Spule mit acht Windungen wirkt B_1 somit in x -Richtung.

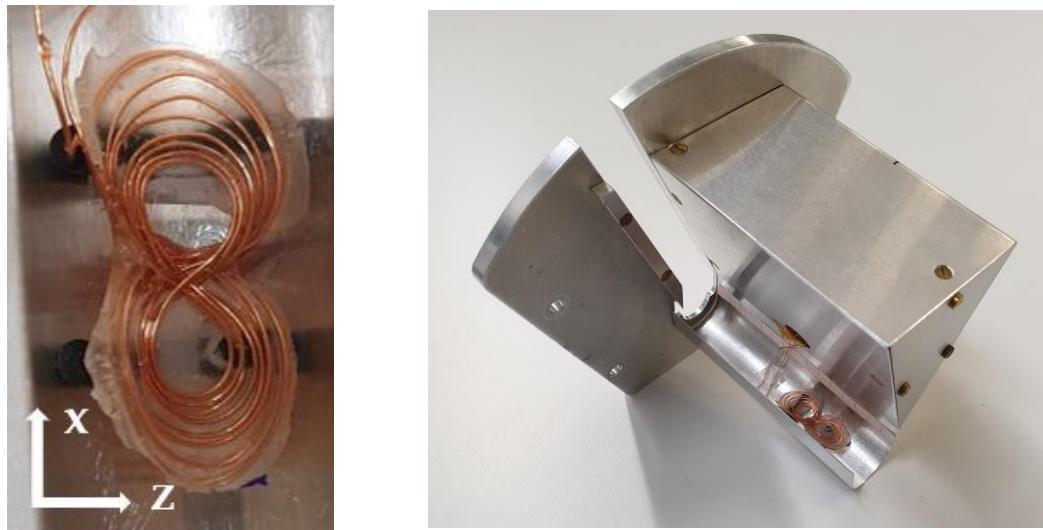


Abbildung 4.7: **Links:** Die gebogene Figure-8-Spule mit Koordinatensystem [77]. Die Spule hat eine Länge von 24 mm und acht Windungen. **Rechts:** Der inline-fähige Probenkopf mit eingebauter Figure-8-Spule. Die Position der Spule im Probenkopf entlang x wurde bei der Position mit einer optimalen Signalintensität festgelegt.

Für die Herstellung der Spulen wurde lackisolerter Kupferdraht verwendet. Der Vorteil der Isolierung bei der Vermeidung von Kurzschlüssen wurde als größer bewertet als der Nachteil durch in der Isolation enthaltene ^1H -Kerne, die zum gemessenen Signal der Probe beitragen können. Die Relaxationseigenschaften der Polymere unterscheiden sich deutlich von denen der flüssigen Proben, sodass der Einfluss auf das Messergebnis vernachlässigbar ist. Der Kupferdraht wurde für beide Spulengeometrien manuell in die jeweilige Form gebogen und auf einem adhäsiven Film fixiert. Für die spiralförmige Spule wurde der Draht zunächst flach aufgewickelt, bei der Figure-8-Spule wurde der Draht direkt an ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 10 mm angepasst, um die gewünschte gebogene Form zu erhalten. Die Windungen wurden für eine permanente Verbindung mit Zweikomponenten-Epoxidklebstoff verklebt. Durch Nutzen der Thermoreversibilität des Klebstoffs wurde die Form der spiralförmigen Spule durch Erwärmen gebogen und in die endgültige Form gebracht. Der adhäsive Film wurde entfernt, das Signal des Klebstoffs kann aufgrund der schnellen transversalen Relaxation des Polymers bei Flüssigkeitsmessungen vernachlässigt werden. Für die Charakterisierung der Spulen wurden diese in den inline-fähigen Probenkopf eingebaut und mit den anderen Komponenten des Schwingkreises elektrisch verbunden. Beim Einbau der Spulen wurden diese in 1 mm-Schritten entlang x verschoben und jeweils die Signalintensität einer Silikonölprobe mit der Hahn-Echo Pulssequenz gemessen, um vor dem Hintergrund des statischen Gradienten eine Position mit optimierter Signalintensität festzulegen. Die Larmorfrequenzen im V-Sensor unterscheiden sich leicht aufgrund der unterschiedlichen Spulengeometrien und damit Positionen im Magneten: 21,99 MHz für die spiralförmig gewundene, gebogene Oberflächenspule und 22,18 MHz für die gebogene Figure-8-Spule.

Im Rahmen einer studentischen Praktikumsarbeit (S. Rondeau) wurden Simulationen der magnetischen Anteile der Hochfrequenzfelder der beiden Spulengeometrien berechnet, um die B_1 -Verteilungen zu vergleichen. Die Simulationen waren auch Grundlage zur Definition einer optimierten Spulengeometrie hinsichtlich der Signalintensität und der Messtiefe [77]. Zur Berechnung wurde die Software COMSOL Multiphysics, Version 6.0, verwendet. Zur Reduktion des Rechenaufwands wurden die Spulengeometrien als homogene Spulen mit mehreren Windungen definiert, sodass die Stromverteilung innerhalb jeder Windung

des Induktors vernachlässigt wurde. Der berechnete Betrag der magnetischen Flussdichte $|B_1|$ ist physikalisch nicht exakt, jedoch ist die B_1 -Verteilung und das räumliche Profil des Magnetfelds dennoch relevant und aussagekräftig. Die Modellierung jeder einzelnen Windung der Spulen konnte somit vermieden werden, die Anzahl der Windungen wird aber in Form eines Parameters bei der Berechnung berücksichtigt. Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse in Bezug auf die räumliche Verteilung von B_1 wurde der tatsächliche Strom im Spulendraht nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde der elektrische Strom der Anregung auf einen willkürlichen Wert von 4 A festgelegt. Die Simulationen ergeben für die beiden Spulengeometrien die räumliche Ausdehnung und die Form des B_1 -Felds als Feldlinien-Plots. Außerdem wird mittels einer Farbskala der Betrag von B_1 ortsauflöst dargestellt (Abbildung 4.8). Für die spiralförmig gewickelte, gebogene Oberflächenspule ergibt sich eine Kondensation der Feldlinien entlang x über und unter der Öffnung in der Mitte der Spule. Die Feldlinien verlaufen in der Mitte der Spule hauptsächlich in y -Richtung und damit orthogonal zu B_0 . Bei der gebogenen Figure-8-Spule gibt es zwei Kondensationsbereiche von B_1 an den beiden Öffnungen der Spule. In der Mitte der Spule verlaufen die Feldlinien hauptsächlich in x -Richtung und damit ebenfalls orthogonal zu B_0 .

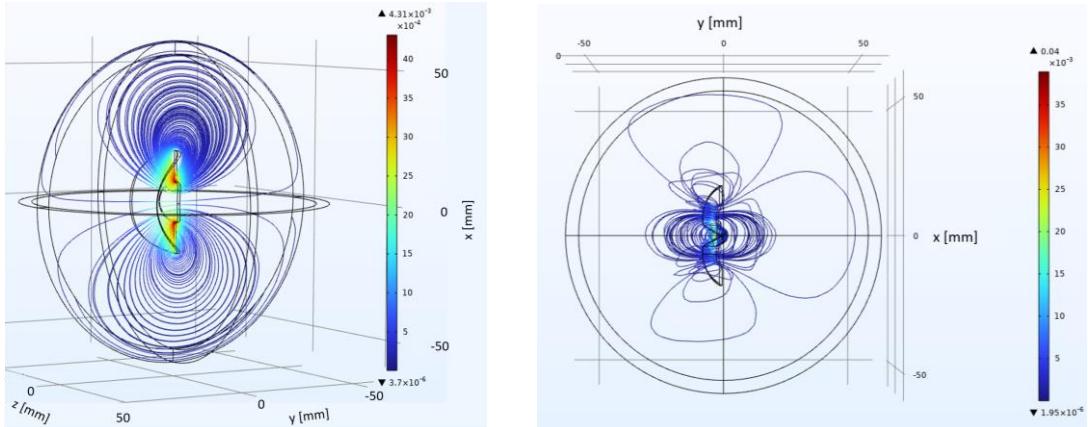


Abbildung 4.8: Die beiden Spulengeometrien wurden modelliert, wobei die Farbskala den Betrag von B_1 und die Feldlinien die räumliche Ausdehnung und die Form des Felds angeben. Blaue Bereiche entsprechen kleinen Werten und rote Bereiche großen Werten von B_1 . Die schwarzen Linien in der Mitte beschreiben die Form der Spulen. **Links:** Die Simulation der spiralförmig gewickelten, gebogenen Oberflächenspule zeigt eine Kondensation der Feldlinien entlang x über und unter der Öffnung der Spule. **Rechts:** Bei der Simulation der gebogenen Figure-8-Spule sind zwei Kondensationsbereiche bei beiden Öffnungen der Spule zu sehen. [77]

Für Messungen mit einer Oberflächenspule ist das B_1 Abstandsprofil von der Spulenoberfläche von großer Bedeutung, da für eine volumetrische Messung ein repräsentativer Anteil der Probe angeregt werden muss. Die Abstandsprofile in y -Richtung wurden ebenfalls für beide Spulengeometrien simuliert (Abbildung 4.9). Es zeigt sich, dass bei der gebogenen Figure-8-Spule bis zu einem Abstand von 9 mm ein größerer Betrag von B_1 erreicht wird als bei der spiralförmig gewickelten Spule. Bei beiden Spulengeometrien ist das Maximum von B_1 nicht an der Spulenoberfläche, sondern einige Millimeter entfernt lokalisiert. Bei Messungen an einem Rohr liegt der Ort maximaler Signalintensität somit nicht in der Rohrwand, sondern in der zu analysierenden Probe.

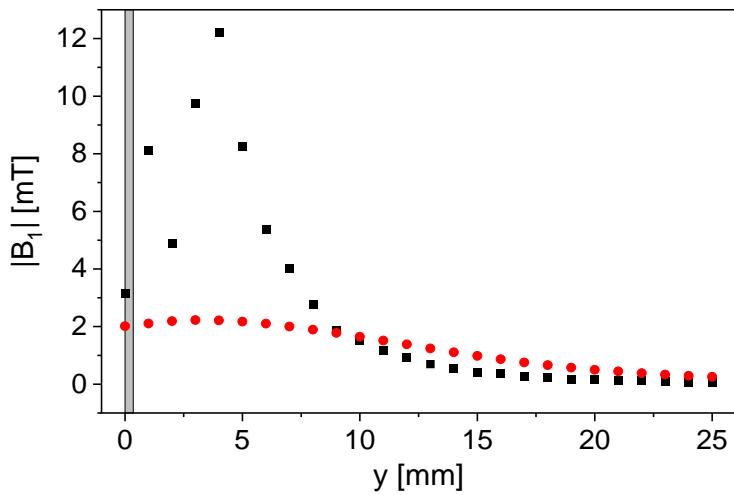


Abbildung 4.9: Simulierte Werte von $|B_1|$ als Funktion des Abstands y von der Spulenoberfläche für die gebogene Figure-8-Spule (■) und die spiralförmig gewickelte, gebogene Oberflächenspule (●). $|B_1|$ ist bei der Figure-8-Spule bis zu einem Abstand von 9 mm größer, was zu einer verbesserten NMR-Sensitivität im Volumen bei $y < 9$ mm führt. Der grau gefärbte Bereich symbolisiert die Rohrwand für Messungen an einem Rohr mit einer Wandstärke von 0,35 mm. [77]

Zur Bestimmung des sensitiven Volumens des inline-fähigen NMR-Sensors und zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen wurde das Abstandsprofil in y -Richtung für beide Spulengeometrien auch gemessen (Abbildung 4.10). Dazu wurde eine dünne Probe mit ausreichender NMR-Signalintensität aus einer Gummifolie mit einer Dicke von 1 mm auf ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 10 mm geklebt. Die Probe wurde zur Messung des Abstandsprofils von der Spulenoberfläche wegbewegt und in Abständen von 1 mm mit der Hahn-Echo Pulssequenz die Signalintensität gemessen. $y = 0$ mm entspricht genau der Spulenoberfläche. Die gemessenen Signalintensitäten I wurden auf die maximale Signalintensität $I_{\max,y}$ normiert (Abbildung 4.10). Beim Abstandsprofil der spiralförmig gewickelten Spule wird die gemessene Signalintensität mit zunehmendem Abstand von der Spulenoberfläche kleiner, sodass die maximale Signalintensität direkt an der Spulenoberfläche gemessen wird. Bei der gebogenen Figure-8-Spule wird die maximale Signalintensität bei einem Abstand von 2 mm von der Spulenoberfläche gemessen. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den simulierten Ergebnissen (Abbildung 4.9). Ein NMR-Signal der Probe ist bis zu einem Abstand von 7 mm gut detektierbar. Somit ist nicht das vollständige Volumen einer Probe mit einem Durchmesser von 10 mm messbar. Der sensitivste Bereich bei Verwendung von Rohren mit einer Wandstärke < 2 mm liegt nicht in der Rohrwand, sondern innerhalb der Probe.

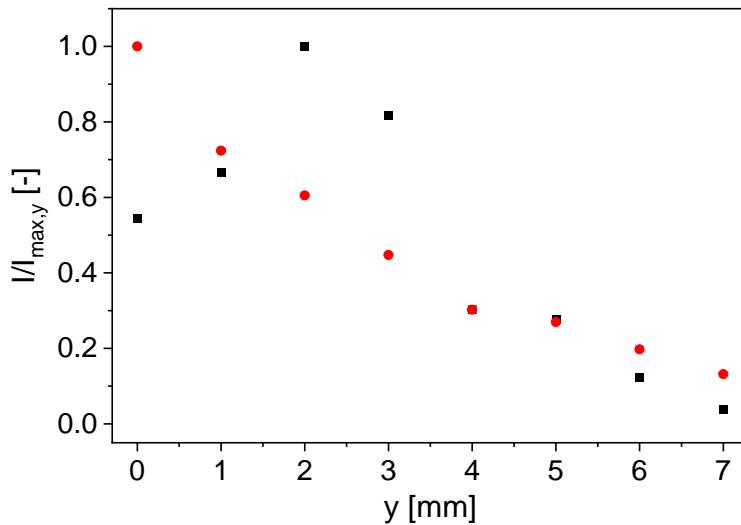


Abbildung 4.10: Normierte Signalintensitäten als Funktion des Abstands y von der Spulenoberfläche für die gebogene Figure-8-Spule (■) und die spiralförmig gewickelte, gebogene Oberflächenspule (●), gemessen mit der Hahn-Echo-Pulssequenz an einer dünnen Gummi-Probe. Bei der spiralförmigen Spule liegt der Ort maximaler Signalintensität direkt an der Oberfläche der Spule, wohingegen das Maximum bei der Figure-8-Spule bei einem Abstand von 2 mm und damit im Inneren der Probe liegt. [77]

Neben den Profilen in y -Richtung wurden auch Profile in x -Richtung und damit entlang der Fließrichtung bei inline-Durchflussanwendungen gemessen. Hierfür wurde ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm bis zu einer Füllhöhe von 2 mm mit Wasser gefüllt, um eine kleine Probe mit ausreichend großem Signal zu erhalten. Die Probe wurde in Schritten von 2 mm entlang x durch den sensitiven Bereich des Probenkopfs bewegt und an jeder Position eine Messung mit der Hahn-Echo Pulssequenz durchgeführt. Bei den beiden Oberflächenspulen wurde die Probe direkt an der Oberfläche der Spulen positioniert, jedoch ohne diese zu berühren. Des Weiteren wurde zum Vergleich ein x -Profil mit dem 12 mm-Probenkopf (Solenoidspule) gemessen. Die Probe wurde dafür im Zentrum der Spule positioniert. Die drei Spulen zeigen unterschiedliche Abhängigkeiten der normierten Signalintensität entlang x (Abbildung 4.11). Während bei der Solenoidspule und der spiralförmig gewickelten, gebogenen Oberflächenspule ein Maximum erkennbar ist, wurden bei der gebogenen Figure-8-Spule zwei Maxima mit ungefähr der gleichen Signalintensität auf Höhe der beiden Öffnungen der Spule gemessen. Aufgrund des Magnetfeldgradienten in \mathbf{B}_0 in x -Richtung ist auch die Larmorfrequenz eine Funktion von x . An der optimierten Position der Figure-8-Spule im Probenkopf ist die Larmorfrequenz an der oberen und der unteren Öffnung der Spule identisch, was auch an den gleichen Signalintensitäten bei $x = 6$ mm und $x = 16$ mm erkennbar ist. Die beiden Maxima stellen ein Alleinstellungsmerkmal der Figure-8-Spule dar und decken sich auch mit den beiden Maxima in $|\mathbf{B}_1|$ in den Simulationen (Abbildung 4.8 rechts).

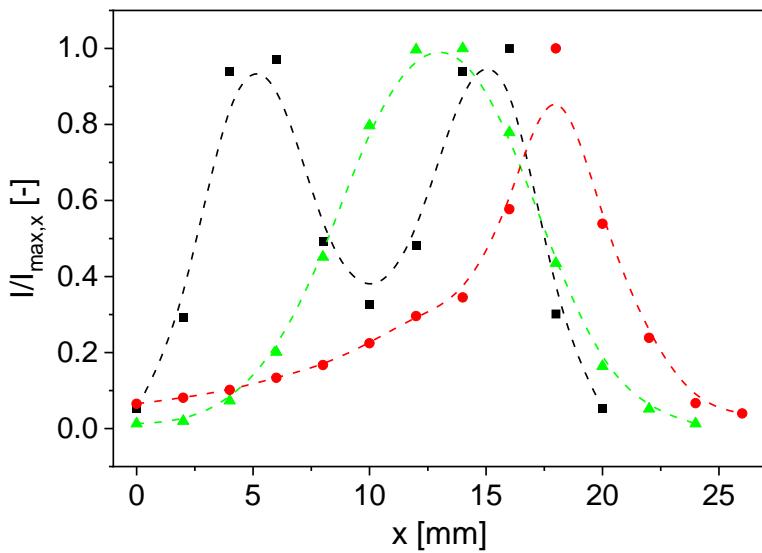


Abbildung 4.11: Gemessene normierte Signalintensitäten als Funktion von x für die gebogene Figure-8-Spule (■, $v = 22,18$ MHz), die spiralförmig gewickelte, gebogene Oberflächen-Spule (●, $v = 21,99$ MHz) und die Solenoidspule im 12 mm-Probenkopf (▲, $v = 22,0$ MHz), gemessen mit der Hahn-Echo-Pulssequenz an einer Wasserprobe mit kleinem Füllstand. Die Probe wurde in 2 mm-Schritten entlang x bewegt. Die Spulengeometrien führen zu unterschiedlichen Profilen, wobei die Solenoidspule und die spiralförmig gewickelte Spule jeweils ein Maximum und die gebogene Figure-8-Spule zwei Maxima der Signalintensität zeigen. Splines wurden im Diagramm für eine bessere Übersicht hinzugefügt. [77]

Für die Charakterisierung der Spulen bezüglich der NMR-Eigenschaften wurde die Hahn-Echo-Pulssequenz bei einer kleinen Echozeit genutzt. Es wird deutlich, dass die Spulengeometrie einen ausgeprägten Einfluss auf die NMR-Parameter wie beispielsweise die Pulsdauer, die Signalverstärkung (Receiver Gain) oder die Totzeit (Receiver Dead Time, RDT) hat (Tabelle 4.1). RDT bezeichnet die Zeitspanne nach einem Hochfrequenzpuls, in der von der Elektronik im NMR-Instrument wegen technischer Limitierungen kein Signal detektiert werden kann. Ursachen hierfür sind Nachschwingungen (Ring-down) im Schwingkreis, die vor der Detektion eines im Vergleich zur Pulsleistung sehr kleinen NMR-Signals abklingen müssen. RDT hat aufgrund der schnellen transversalen Relaxation von Anodenslurries und der damit einhergehenden Limitierung bei der Wahl von τ_e einen maßgeblichen Einfluss auf die in dieser Arbeit zusammengefassten Messungen. Eine Minimierung von RDT ist somit für einen größeren Informationsgewinn von Interesse. In diesem Zusammenhang wird auf Kapitel 7 verwiesen. Die Profilbreite (Tabelle 4.1) beschreibt den Bereich entlang x , in dem die gemessene Signalintensität mindestens 10 % der maximalen Signalintensität des Profils beträgt. Zur Bestimmung des Werts der typischen Receiver Gain wurde für die Vergleichbarkeit eine Wasserprobe mit einem Durchmesser von 10 mm genutzt. Dieser Wert ermöglicht einen Vergleich der maximalen Signalintensitäten der unterschiedlichen Spulengeometrien. Eine kleine typische Receiver Gain deutet auf eine größere Signalintensität bei Messungen mit einer bestimmten Spule hin.

Die Drahtdicke ist hinsichtlich zweier Gesichtspunkte ein wichtiger Parameter bei der Spulenherstellung. Zum einen limitiert ein dicker Draht den Biegeradius und den minimalen Abstand der Windungen bei der Spulenwicklung. Komplexere Spulengeometrien wie die Figure-8-Spule sind nur mit einem ausreichend dünnen Draht realisierbar. Dies betrifft insbesondere den Kreuzungspunkt in der Mitte der Spule, der geometrisch aufträgt und dadurch die mögliche Einbauposition im Probenkopf beeinflusst. Aus diesem Grund wurde bei der Herstellung der Figure-8-Spule ein isolierter Kupferdraht mit einem Durchmesser von 0,45 mm gewählt. Zum anderen ist der Skin-Effekt zu berücksichtigen [78]. Der Skin-Effekt beschreibt ein Phänomen, bei dem im Inneren eines Leiters die Stromdichte kleiner ist als in den äußeren Bereichen.

Mittels der frequenzabhängigen Skin-Tiefe kann der Effekt quantifiziert werden. Leiter mit größerem Durchmesser sind dabei aufgrund der größeren Oberfläche mit kleineren Verlusten und einer kleineren Wärmeentwicklung verbunden. Bei der Auswahl des Spulendrahts sind somit alle Faktoren zu berücksichtigen, um eine optimierte Arbeitsweise der Spule zu realisieren.

Tabelle 4.1: Vergleich der technischen und der NMR-Parameter der drei Spulengeometrien [77].

Parameter	Solenoidspule	Spiralförmig gewickelte, gebogene Spule	Gebogene Figure-8-Spule
Durchmesser bzw. Länge entlang x	13 mm	39 mm	24 mm
Windungsanzahl	19	11	8
Drahtdurchmesser	0,45 mm	0,8 mm	0,45 mm
Güte des Schwingkreises	318	168	147
90° Pulsdauer	13 μ s	30 μ s	9 μ s
Totzeit (Receiver Dead Time, RDT)	25 μ s	10,9 μ s	11 μ s
Typische Verstärkung (Receiver Gain)	68 dB	86 dB	70 dB
Profilbreite entlang x	16,9 mm	20 mm	19,2 mm

Der Einsatz des NMR-Sensors in einem Prozessumfeld macht eine stabile und reproduzierbare Lagerung des Messrohrs im sensiblen Bereich erforderlich. Ein direkter mechanischer Kontakt des Rohrs mit der Oberflächenspule muss vermieden werden. Des Weiteren ist die Spule in geeigneter Form im Probenkopf zu fixieren. Hierfür wurde ein Spulenträger entwickelt und mittels 3D-Druck gefertigt, der auf der einen Seite genau der Form der Figure-8-Spule und auf der anderen Seite genau der Rundung des inline-fähigen Probenkopfs entspricht (Abbildung 4.12).

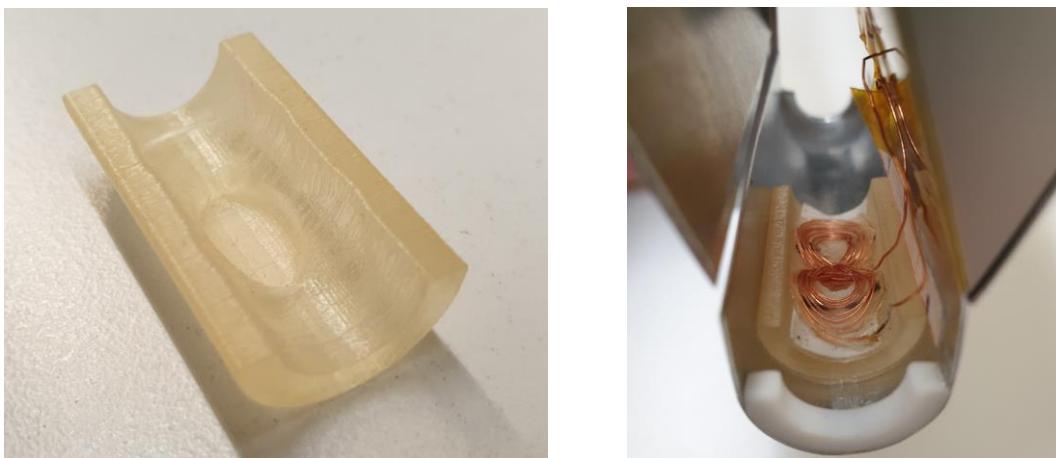


Abbildung 4.12: Auf der Oberseite des 3D-gedruckten Spulenträgers kann die Figure-8-Spule eingesetzt werden. Die Rundung an der Unterseite entspricht genau der Form des Probenkopfes, was eine stabile und reproduzierbare Lagerung der Spule ermöglicht.

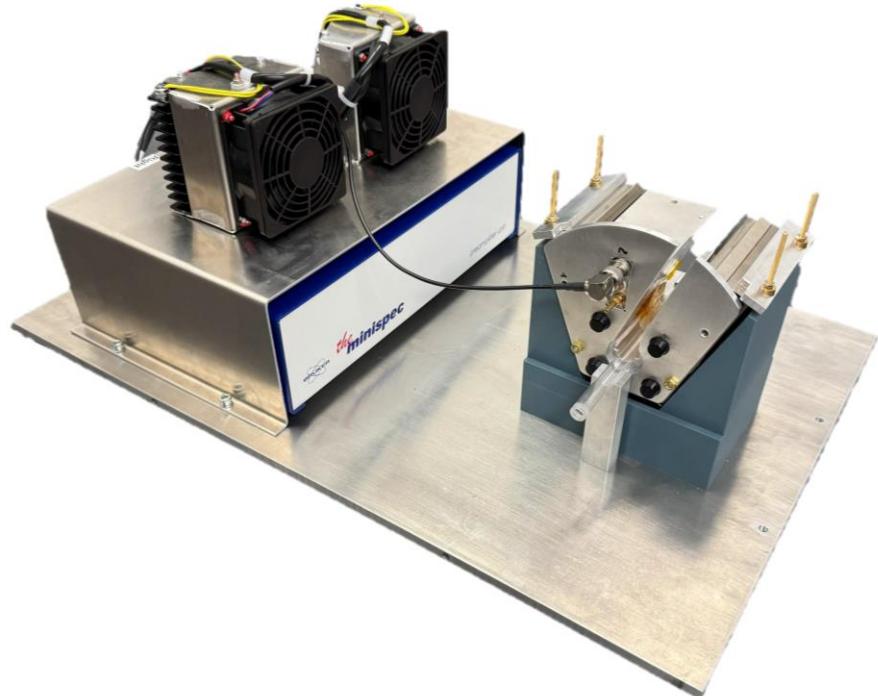
Die Spule wurde in den Spulenträger eingeklebt und der Spulenträger am Probenkopfgehäuse reversibel fixiert. Dies ermöglicht eine nachträgliche Justierung der Spulenposition entlang x , was zur Erprobung unterschiedlicher Spulengeometrien vor dem Hintergrund des Magnetfeldgradienten in Verbindung mit einer ortsabhängigen Larmorfrequenz von Relevanz ist. Durch die Verwendung des Spulenträgers befindet sich die Spule an einer definierten Position entlang y , sodass ein minimaler Abstand bei gleichzeitiger mechanischer Entkopplung zwischen Spule und Rohr gewährleistet werden kann. Hierfür liegt das Rohr auf einem Steg auf der Deckplatte und auf der Teflon-Halbschale an der Unterkante des Probenkopfes auf (Abbildung 4.12).

4.4 Einhausung

Um den Anforderungen und Umgebungseinflüssen eines Einsatzes des NMR-Sensors in der Qualitätskontrolle zu begegnen, wurde eine Einhausung konzipiert und realisiert. Diese soll den Sensor vor mechanischen Einflüssen wie beispielsweise Vibratoren in einer Prozessanlage schützen. Außerdem wird der Eintrag von Verunreinigungen, insbesondere auch Metallabrieb, in das Sensorsystem reduziert und ein Mindestabstand des Magneten zu Personen, Werkzeugen und anderen Komponenten der Prozessanlage gewahrt, die durch das Magnetfeld beeinflusst oder angezogen werden könnten. Es wird also eine Entkopplung der Felder innerhalb und außerhalb der Einhausung angestrebt. Des Weiteren muss aufgrund der in Kapitel 4.1 erläuterten Temperaturabhängigkeit von B_0 bei Permanentmagneten eine Temperiereinheit integriert werden, die den Innenraum der Einhausung auf einer konstanten Temperatur hält und von Schwankungen in einer Produktionshalle entkoppelt. Außerdem ist eine Einstrahlung von elektromagnetischer Störstrahlung aus der Umgebung zu minimieren, um die NMR-Messungen nicht zu beeinflussen. Die Konstruktion beruht auf einer Aluminiumeinhausung, in die der NMR-Sensor, der Vorverstärker und die Temperiereinheit eingebaut werden. Bei der gesamten Konstruktion wurden ausschließlich nicht-magnetische Komponenten eingesetzt. Auf einer Bodenplatte mit einer Dicke von 8 mm wurde ein U-förmiges Blech montiert, unter dem der kommerzielle Vorverstärker positioniert wird (Abbildung 4.13 a)). Auf dem Blech wurden zwei Heizlüfter angebracht, die in analoger Form auch in einem kommerziellen Niederfeld-NMR-Gerät zur Temperierung des Magneten eingesetzt werden. Die Beheizung erfolgt mittels Heizwiderständen, die Wärmeverteilung über Ventilatoren. Mittels zweier temperaturabhängiger Widerstände (NTC) wird die Magnettemperatur zur Regelung der Heizleistung gemessen. Da die Temperiereinheit lediglich Heiz- und keine Kühlkomponenten enthält, ist eine Zieltemperatur festzulegen, die stets über der maximal zu erwartenden Temperatur in der jeweiligen Umgebung liegt. Der elektrische Anschluss und die Regelung der Temperiereinheit erfolgt über den Vorverstärker, sodass lediglich ein Kabel in die Einhausung geführt werden muss. Der NMR-Sensor mit dem inline-fähigen Probenkopf wird mittels einer 3D-gedruckten Halterung aus Kunststoff auf der Bodenplatte fixiert (Abbildung 4.13 a)). Die Montage erfolgt dabei mit der Öffnung des Magneten und dem Schlitz des Probenkopfs nach oben. Die Halterung hat den gleichen Öffnungswinkel wie die Magneteinheit, sodass der Sensor auf einer stabilen Auflagefläche gelagert wird und durch zwei Kanten nicht entlang z und x beweglich ist. Die Fixierung in y -Richtung erfolgt durch Festklemmen mit zwei Aluminiumprofilen, die auf der Oberseite der Halterung mittels Schraubenbolzen und Schraubenmuttern befestigt werden. Durch die Nutzung einer Kunststoffhalterung ist der Sensor elektrisch und thermisch vom Gehäuse der Einhausung weitgehend isoliert und damit zusätzlich vor Umgebungseinflüssen geschützt. Gleichzeitig ist die Fixierung des Sensors reversibel und kommt ohne Veränderungen am Sensor durch Bohren, Schrauben oder Kleben aus. Das Rohr, durch das die Probe fließt, wird durch die Einhausung entlang der x -Koordinate des Sensors geführt. Das Rohr liegt auf beiden Seiten des Sensors auf zwei Aluminiumstützen auf, die für eine stabile und reproduzierbare Positionierung sorgen und dabei ausreichend genau dimensioniert sind, sodass der Abstand zur Spule im Probenkopf minimal, aber dennoch > 0 ist. Somit kann eine hinreichende Signalintensität bei gleichzeitiger mechanischer Entkopplung der Komponenten erreicht werden. Das Gehäuse wird mittels eines Aluminiumdeckels geschlossen, der mit Schrauben an der Bodenplatte fixiert wird (Abbildung 4.13 b)). Das elektrisch leitfähige Gehäuse wirkt als

faradayscher Käfig gegenüber elektromagnetischer Einstrahlung von außen und verkleinert damit die Beeinflussung der NMR-Messungen. Ein exemplarischer Magnetisierungszerfall mit überlagerten Störsignalen ist in Abbildung 4.14 (links) in Form eines Screenshots aus der Steuerungs-Software des NMR-Sensors gezeigt, wobei hier keine Einhausung verwendet wurde. Durch ein Störsignal aus einem Raum der Gebäudetechnik neben dem Labor kommt es zu periodisch auftretenden Peaks im Magnetisierungszerfall. Ähnliche Auswirkungen auf die Messungen sind bei einem Einsatz des Sensors in einer Prozessanlage zu erwarten. Zum Vergleich ist ein Magnetisierungszerfall gezeigt, der ohne den Einfluss von Störsignalen gemessen wurde (Abbildung 4.14 rechts). Zur thermischen Isolation ist der Deckel an allen Wänden von innen mit Dämmmaterial ausgekleidet, sodass kurzzeitige Schwankungen der Umgebungstemperatur gedämpft werden. Für den Anschluss des Vorverstärkers an die Elektronikeinheit und die Durchführung des Rohrs sind im Deckel der Einhausung Schlitze eingearbeitet, sodass der Deckel über diese Einbauten geschoben werden kann. Zum weiteren Schutz vor elektromagnetischer Einstrahlung und einem zu großen Luftaustausch können diese Schlitze mittels schiebbarer Blenden nach der Montage des Deckels verschlossen werden (Abbildung 4.13 c)). Die gesamte Konstruktion der Einhausung ist dafür ausgelegt, dass der Sensor den Anforderungen und Bedingungen in einer Produktionsanlage gerecht wird, aber gleichzeitig mit relativ einfachen Mitteln aus der Einhausung entfernt und für Messungen im Labor genutzt werden kann.

a)



b)



c)



Abbildung 4.13:

- a)** Auf der Bodenplatte der Einhausung sind der Vorverstärker, die Temperiereinheit und der Sensor mit einer 3D-gedruckten Halterung montiert. **b)** Der Deckel der Einhausung dient zum Schutz vor mechanischen, thermischen und elektromagnetischen Einflüssen aus der Umgebung. **c)** Die Schlitze im Deckel für die Rohr- und Kabeldurchführungen werden durch verschiebbare Blenden verschlossen.

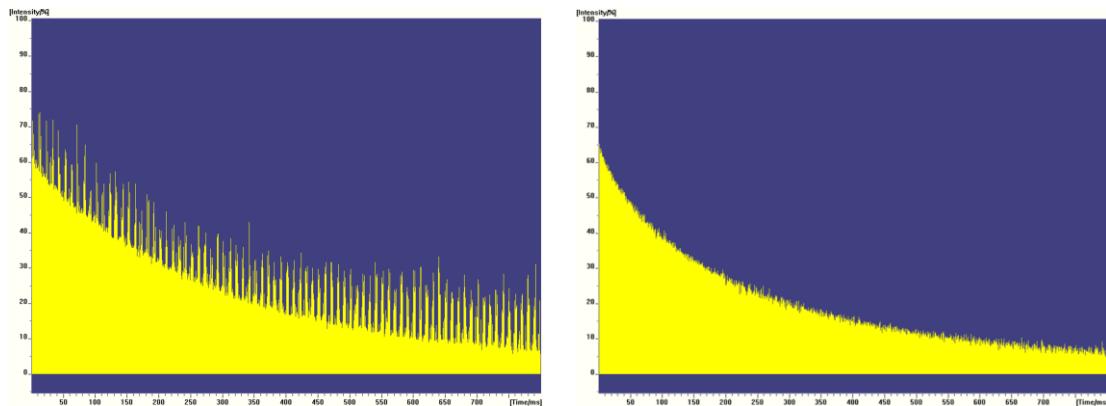


Abbildung 4.14: Screenshots aus der Steuersoftware des Sensors. **Links:** Ein elektromagnetisches Störsignals verursacht im Magnetisierungszerfall Peaks in periodischen zeitlichen Abständen. Hier wurde der Sensor ohne Einhausung betrieben [79]. **Rechts:** Die Positionierung des Sensors in der Einhausung führt zu einer Eliminierung von Störsignalen, sodass die Messdaten des Magnetisierungszerfalls nach der Messung sinnvoll einer Datenprozessierung und -auswertung zugeführt werden können.

4.5 Methodik für kontinuierliche Messungen und automatisierte Datenauswertung

Für einen Einsatz des NMR-Sensors in der Qualitätskontrolle ist neben einem geeigneten Hardware-Design und einer ausreichenden Sensitivität auf die Zielgrößen auch eine automatisierte Messdatenakquisition in Verbindung mit einer geeigneten Datenauswertung zur Ausgabe von Qualitätsparametern notwendig. Eine robuste Programmstruktur, die ohne Eingreifen geschulten Personals in einem industriellen Prozess eingesetzt werden kann, ist dabei unerlässlich.

Für kontinuierliche Messungen im Rahmen der Qualitätskontrolle wurde ein vorhandenes Skript einer CPMG-Pulssequenz innerhalb der kommerziellen Messsoftware des Sensors (Bruker „*the minispec*“) modifiziert, sodass CPMG-Messungen in definierbaren zeitlichen Abständen automatisiert durchgeführt werden können. Durch den zeitlichen Abstand zwischen zwei Messungen lässt sich die Zeitauflösung für die Qualitätskontrolle definieren. Die gemessenen Rohdaten in Form der Magnetisierungszerfälle werden in Textdateien in einem definierbaren Ordner gespeichert und nummeriert.

Im Rahmen einer studentischen Praktikumsarbeit (J. Saenz) wurde eine Routine in der Entwicklungsumgebung MATLAB programmiert, mit der die in Textdateien gespeicherten Rohdaten und der Zeitpunkt der Datenakquisition automatisiert in MATLAB importiert werden. Dabei wird eine im Zielordner neu abgelegte Datei automatisch erkannt und importiert. Die Routine greift auf bereits vorhandene Skripte der Pro²NMR-Arbeitsgruppe für die Modellierung der Rohdaten zu, wobei in diesem Fall ein monoexponentielles, ein biexponentielles und ein auf der Gamma-Verteilungsfunktion basierendes Modell zur Verfügung stehen (Kapitel 2.5). Die iterative Optimierung der Modellparameter erfolgt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die jeweiligen Modellparameter stellen die Qualitätsparameter im Rahmen der Qualitätskontrolle dar. In einer neu entwickelten, graphischen Benutzeroberfläche werden diese Modellparameter dem Anwender als Funktion der Experimentzeit angezeigt, wobei eine automatische Aktualisierung erfolgt, wenn eine neue Messung abgeschlossen wurde (Abbildung 4.15, linkes Diagramm). Die angezeigten Daten und deren zeitlicher Verlauf stehen somit zur Beurteilung der Produkt- und Prozessqualität zur Verfügung. Die automatisierte Messung, Datenauswertung und Ausgabe der Qualitätsparameter macht die Nutzung des

Sensors damit auch für Personal ohne NMR- und Programmierkenntnisse möglich. In der graphischen Benutzeroberfläche werden neben den Qualitätsparametern auch die Rohdaten der aktuell letzten prozessierten Messung mit dem Graphen der Modellfunktion angezeigt (Abbildung 4.15, rechtes Diagramm). Dies erlaubt eine einfache augenscheinliche Kontrolle der Eignung des jeweiligen Modells durch den Anwender. In der graphischen Benutzeroberfläche werden durch den Anwender außerdem der Speicherort der Rohdaten sowie diverse Darstellungseinstellungen der Qualitätsparameter definiert. Des Weiteren kann zwischen den drei zur Verfügung stehenden Modellfunktionen ausgewählt werden, was die Mess- und Auswerteroutine für verschiedene Anwendungsbereiche in der Qualitätskontrolle mit Proben mit unterschiedlichen Relaxationseigenschaften nutzbar macht. Neben der kontinuierlichen Datenaufnahme und -prozessierung ist auch ein Modus wählbar, mit dem eine beliebig große Anzahl an Rohdatensätzen als Batch prozessiert werden kann. Dies ist beispielsweise nützlich, wenn nach einer Versuchsreihe eine Prozessierung mit einer anderen Modellfunktion erfolgen soll. Außerdem steht eine Anzeige für Fehlermeldungen und Hinweise zur Verfügung, die den Anwender auf eine fehlerhafte Bedienung der Routine hinweisen sollen.

Die berechneten Qualitätsparameter werden als Funktion der Zeit gespeichert, sodass nicht nur eine Anzeige, sondern auch eine Dokumentation der Daten erfolgt. Dies ist eine Voraussetzung zur nachträglichen Beurteilung der Qualität einer Charge in der Produktion.

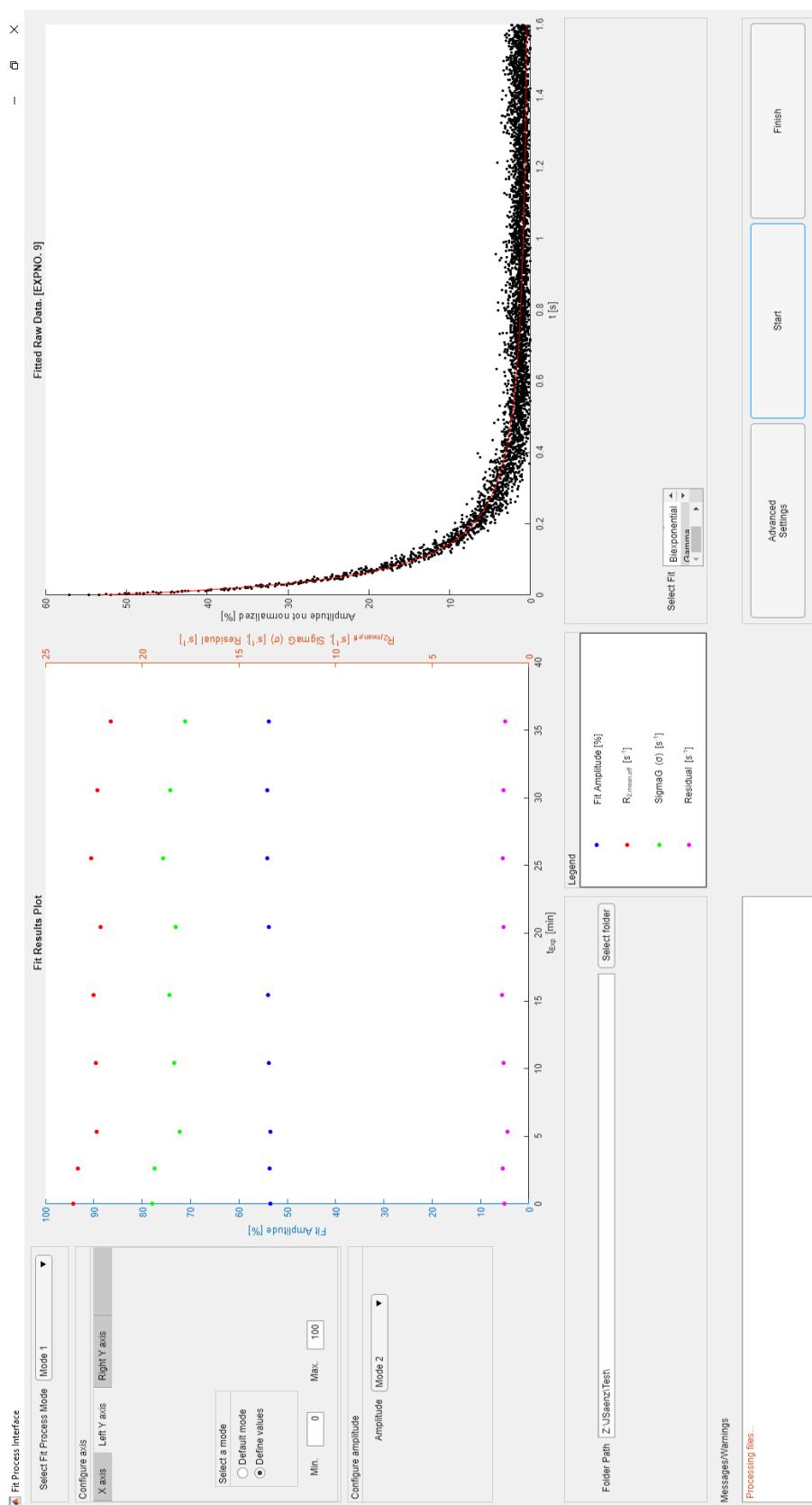


Abbildung 4.15: Screenshot der graphischen Benutzeroberfläche der Auswerteroutine.

5 Anwendung des Sensors in der inline-Qualitätskontrolle von Anodenslurries

Nachdem im vorherigen Kapitel auf die technische Realisierung des inline-fähigen NMR-Sensors eingegangen wurde, sollen in diesem Kapitel Möglichkeiten der NMR-Messungen im Rahmen der Qualitätskontrolle mit dem Sensor vorgestellt werden. Die Messungen erfolgten sowohl an Modellsubstanzen als auch an der Zielsubstanz Anodenslurry. Die Gliederung des Kapitels erfolgt entlang der Zielgrößen, die mit dem Sensor gemessen wurden.

5.1 Probenzusammensetzung

Die Zusammensetzung eines Anodenslurry ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal, das im Rahmen der inline-Qualitätskontrolle erfasst werden muss. Der Lösungsmittelanteil und das Mischungsverhältnis der partikulären Bestandteile beeinflussen direkt sowohl die Qualität der fertigen Elektrode als auch die Prozesseigenschaften des Anodenslurry (Kapitel 3.2). Flüssige Mischungen wie auch Trockenmischungen der festen Bestandteile sollen charakterisiert werden.

5.1.1 Suspensionen

Um die Sensitivität der NMR-Messungen mit dem Sensor in Bezug auf die Zusammensetzung von Anodenslurries nachzuweisen, wurden fünf Proben mit unterschiedlichem Feststoffgehalt hergestellt. Dabei wurde sowohl der 12 mm-Probenkopf als auch der inline-fähige Probenkopf mit der gebogenen Figure-8-Spule für statische Messungen an senkrecht stehenden Proben mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Die transversalen Magnetisierungszerfälle wurden mit der CPMG-Pulssequenz (Kapitel 2.3.2) gemessen und mittels einer Gamma-Verteilung modelliert (Kapitel 2.5.3). Die Messungen wurden mit $\tau_e = 0,2$ ms, 8 s Wiederholzeit und 16 Wiederholungen durchgeführt, wobei beim 12 mm-Probenkopf eine Receiver Gain von 58 dB und beim inline-fähigen Probenkopf von 72 dB für eine ausreichende Signalverstärkung gewählt wurde. Als Ausgangssubstanz stand ein extrudierter Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 45 %w/w zur Verfügung, wobei der Feststoffanteil zu 96 %w/w aus Graphit, 1 %w/w CB, 2 %w/w CMC und 1 %w/w SBR bestand. Der Slurry wurde mit demineralisiertem Wasser auf verschiedene Feststoffkonzentrationen verdünnt, wobei die Probe mit einem Feststoffanteil von 0 %w/w reines demineralisiertes Wasser war. Das Gamma-Modell liefert die Signalamplitude A , die mittlere effektive transversale Relaxationsrate $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ und die Verteilungsbreite σ der Gammaverteilung als Fitparameter, die als Funktion des Feststoffanteils im Slurry c_{solid} aufgetragen werden (Abbildung 5.1).

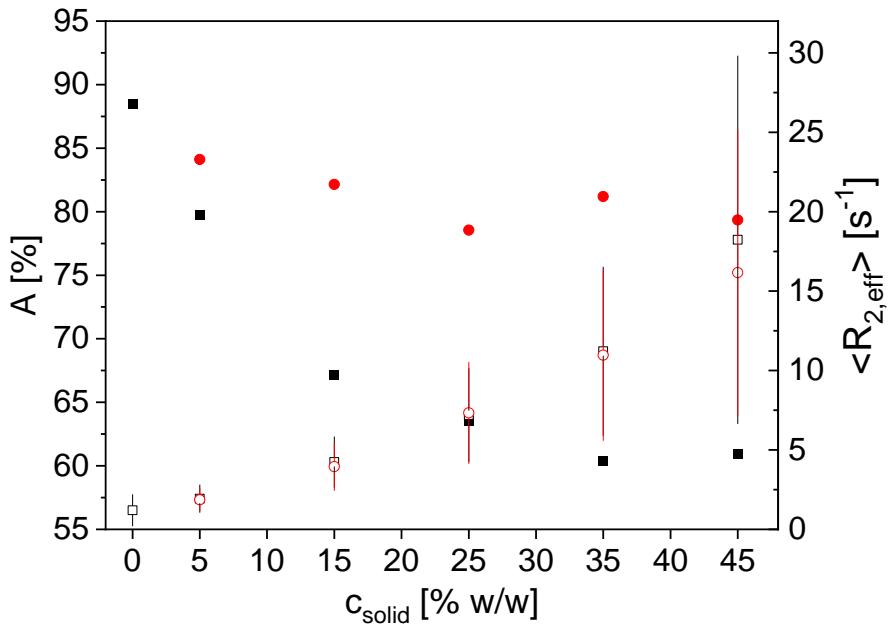


Abbildung 5.1: A (■, ●) und $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (□, ○) als Funktion des Feststoffanteils in wässrigen Anodenslurries, gemessen mit dem geschlossenen 12 mm-Probenkopf (schwarz) und dem offenen, inline-fähigen Probenkopf (rot). Die Verteilungsbreite σ der Gammafunktion ist als Fehlerbalken eingezeichnet. Bei beiden Probenköpfen wird A mit zunehmendem Feststoffgehalt c_{solid} kleiner, was auf die kleinere Anzahl an ^1H -Kernen im sensitiven Bereich zurückzuführen ist. Dieses Verhalten ist beim 12 mm-Probenkopf ausgeprägter. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ wird für beide Probenköpfe mit c_{solid} in vergleichbarer Weise größer, was durch die schnellere transversale Relaxation in Anwesenheit von Graphitpartikeln und die Verstärkung des *paramagnetic relaxation enhancement* der Eisenverunreinigung im Graphit erklärbar ist. [80]

Beim geschlossenen 12 mm-Probenkopf wird A mit größer werdendem Feststoffgehalt systematisch und deutlich kleiner. Dies lässt sich durch die abnehmende Anzahl an ^1H -Kernen im sensitiven Bereich als Folge des größer werdenden Graphitgehalts erklären. Die Nichtlinearität deutet zusätzlich auf einen Einfluss von Graphitpartikeln und paramagnetischen Verunreinigungen hin. Beim inline-fähigen Probenkopf nimmt A deutlich weniger ab, was auf die kleinere Messtiefe der gebogenen Figure-8-Spule zurückzuführen ist (Kapitel 4.3). Durch die Sedimentation der partikulären Bestandteile in der Probe während der Messung migrieren die Partikel bei der verwendeten Versuchsanordnung eher in die Mitte des Probenröhrchens als in die Nähe der Rohrwand [81]. A nimmt daher als Funktion des Feststoffgehalts im sensitiven Bereich des offenen Probenkopfes weniger deutlich ab. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ wird für beide Probenköpfe mit größerem Feststoffgehalt wegen des zunehmenden Einflusses der eisenhaltigen Graphitpartikel auf den transversalen Magnetisierungszerfall größer. Paramagnetische Verunreinigungen im Graphit beschleunigen die Relaxation durch *paramagnetic relaxation enhancement* (PRE). Die Konzentration beträgt dabei bis zu 50 ppm Eisen im verwendeten Graphit-Partikelsystem. Auch die Verteilungsbreite σ der Gamma-Verteilung wird mit zunehmendem Feststoffgehalt größer, was sich ebenfalls durch PRE und weniger freies Wasser bei größerem Feststoffgehalt erklären lässt. Die Sensormessungen zeigen eine gute Sensitivität gegenüber der Zusammensetzung des Anodenslurry. Es kann nicht nur die Abnahme der ^1H -Anzahl gemessen werden, sondern auch der Einfluss der festen Bestandteile auf die integrale Relaxation der gesamten Probe. Bei der Signalintensität unterscheiden sich die Ergebnisse für die beiden Probenköpfe aufgrund der unterschiedlichen Spulengeometrien, die sich auf das sensitive Volumen, die Pulseigenschaften und die Empfindlichkeit auswirken. Bezüglich $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ sind die Messungen reproduzierbar und nahezu unabhängig vom verwendeten Probenkopf und dem Füllgrad des sensitiven Volumens.

5.1.2 Feststoffmischungen

Bei der Herstellung von Anoden für LIB werden die partikulären Bestandteile vor dem Nassmischen in einem Extruder einem Trockenmischverfahren unterzogen. Als Alternative zu diesem konventionellen, hintereinandergeschalteten Mischprozess bewegen sich aktuelle Entwicklungen hin zu einer rein trockenen Prozessierung der Ausgangsmaterialien [82-84]. Bei Fehlen eines Lösungsmittels ist kein Trocknungsprozess nötig, was in einer Einsparung von Energie und Zeit bei der Elektrodenherstellung resultiert. Bei der Herstellung von LIB entfallen 46 % des Energiebedarfs auf den Trocknungsschritt und die Lösungsmittelrückgewinnung, sodass an dieser Stelle ein großes Einsparpotential besteht [82]. Des Weiteren besteht im Fall von Kathoden keine Gefahr einer Umweltbelastung durch schädliche und brennbare Lösungsmittel. Nachteile eines reinen Trockenmischprozesses sind gegenwärtig das häufigere Auftreten von Inhomogenitäten aufgrund mangelnder Durchmischung oder Agglomeration sowie eine reduzierte Haftung des Elektrodenmaterials an den Ableiterfolien. Sowohl bei konventionellen Elektrodenherstellungsverfahren als auch bei neuartigen Prozessen ohne Lösungsmittel hat eine geeignete Qualitätskontrolle für den Trockenmischprozess das Potential, die Produktqualität zu optimieren und Ausschüsse zu reduzieren. Die grundsätzliche Eignung des Niederfeld-NMR-Sensors mit dem 12 mm-Probenkopf hierfür wurde mittels statischer Messungen untersucht. Die Messung feststoffartiger Proben gestaltet sich bei der NMR wegen der in der Regel deutlich schnelleren transversalen Relaxation als bei flüssigen Proben schwieriger. Dies lässt sich oft mit den stärkeren, anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei Feststoffen erklären, die durch die kleinere molekulare Beweglichkeit nicht im gleichen Maß ausgemittelt werden wie in Flüssigkeiten. In der Folge gelangt die Magnetisierung nach einer Anregung schneller wieder in den Zustand kompletter transversaler Dephasierung zurück, sodass T_2 kleiner ist als bei Flüssigkeiten. Die schnelle transversale Relaxation führt dazu, dass bei der Messung eines Magnetisierungszerfalls mit der CPMG- oder der Hahn-Echo Pulssequenz sehr kleine τ_e gewählt werden müssen, um den Zerfall mit ausreichend vielen Messpunkten abzubilden und eine sinnvolle Datenmodellierung anschließen zu können. Die Limitierungen für τ_e stellen dabei die Pulsdauern und die RDT dar. Bezuglich der Optimierung von RDT wird auf Kapitel 7 verwiesen. Da im Gegensatz zu den Messungen an Anodenslurries bei Trockenmischungen kein signaldominierendes Lösungsmittel vorhanden ist, ist die aus den Polymeren CMC und SBR zu erwartende Signalintensität deutlich kleiner. Im Rahmen von Voruntersuchungen zur grundsätzlichen Messbarkeit von pulverförmigem CMC mit dem Sensor bei technisch relevanter Verdünnung wurde eine Probe in einem 10 mm NMR-Röhrchen aus 95 % w/w fein vermahlenem Natriumchlorid (NaCl) und 5 % w/w CMC-Pulver hergestellt, wobei auf eine homogene Durchmischung der Pulverschüttung und auf eine ausreichende Füllhöhe der Probe geachtet wurde. Die transversalen Magnetisierungszerfälle der Mischung, einer reinen CMC-Probe und einer reinen NaCl-Probe wurden mit der CPMG-Pulssequenz im 12 mm-Probenkopf mit einer Wiederholzeit von 0,5 s und $\tau_e = 0,08$ ms bei einer Signalverstärkung von 102 dB und 1024 Scans gemessen. Für ein vergleichbares Rauschniveau der Messungen wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Des Weiteren wurde das Hintergrundsignal des Sensors und des Probenröhrchens von den Magnetisierungszerfällen subtrahiert, um auch kleine Signalintensitäten gut darstellen zu können (Abbildung 5.2).

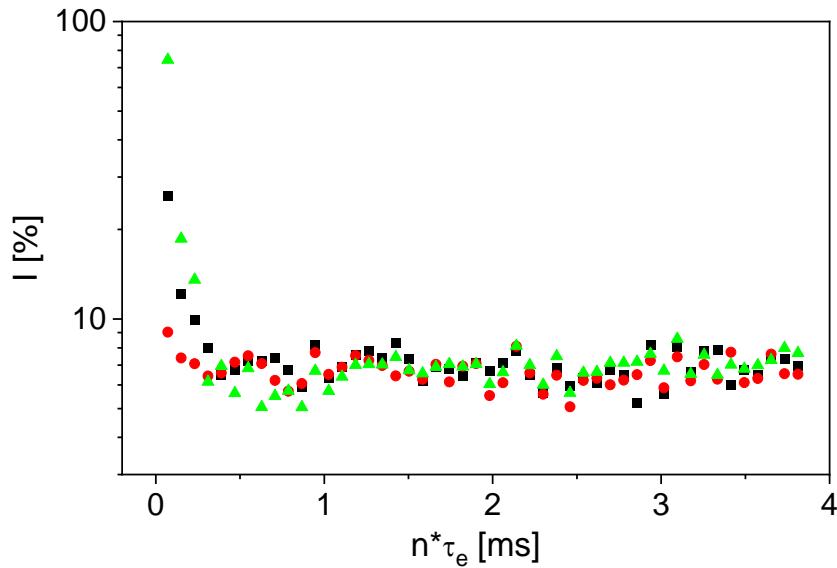


Abbildung 5.2: Magnetisierungszerfälle von pulverförmigem CMC (\blacktriangle), fein vermahlemem NaCl (\bullet) und einer pulverförmigen Mischung aus 95 %w/w NaCl und 5 %w/w CMC (\blacksquare). Die Zerfälle wurden Basislinien-korrigiert und das Hintergrundsignal subtrahiert. Die Mischung zeigt einen Magnetisierungszerfall zwischen den beiden Reinstoffen, sodass das CMC auch bei der hohen Verdünnung detektierbar ist.

Alle untersuchten Proben haben einen schnellen Magnetisierungszerfall, der wegen der limitierten Echozeit aus wenigen Messpunkten besteht. Das kleine ^1H -Signal der NaCl-Probe ist auf eingelagertes Wasser aus der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Die Mischung mit 5 %w/w CMC in NaCl zeigt ein deutlich erkennbares Signal, das sich zwischen den beiden anderen Zerfällen einordnet. Es ist somit gezeigt, dass mit dem NMR-Sensor im Rahmen statischer Messungen CMC in pulverförmigen Mischungen in technisch relevanter Verdünnung detektiert werden kann. Diese Sensitivität kann auch auf andere pulverförmige Proben mit ^1H -Kernen übertragen werden.

Zur Untersuchung der Anwendbarkeit der NMR-Messungen an Feststoffen im Trockenmischprozess bei der Elektrodenproduktion wurde ein homogenes Gemisch aus Graphitpulver und 5 %w/w CMC-Pulver hergestellt. Für die Beurteilung der Sensitivität wurden Messungen an der Mischung und an reinen pulverförmigen Graphit- und CMC-Proben in 10 mm NMR-Röhrchen mit ausreichender Füllhöhe zur Nutzung des gesamten sensitiven Bereichs durchgeführt. Die Messungen an den graphithaltigen Proben sind wegen der elektrischen Leitfähigkeit des Graphits und der enthaltenen paramagnetischen Verunreinigungen schwieriger als bei den gezeigten Voruntersuchungen (Abbildung 5.2). Mit Ausnahme der Signalverstärkung (112 dB) und der Scan-Anzahl (2048) bei den graphithaltigen Proben wurden die gleichen NMR-Parameter wie bei den oben gezeigten Messungen gewählt. Die Magnetisierungszerfälle wurden ebenfalls Basislinien-korrigiert und das Hintergrundsignal subtrahiert, um eine fehlerhafte Interpretation des Hintergrundsignals als Eigenschaft der Mischung zu vermeiden (Abbildung 5.3).

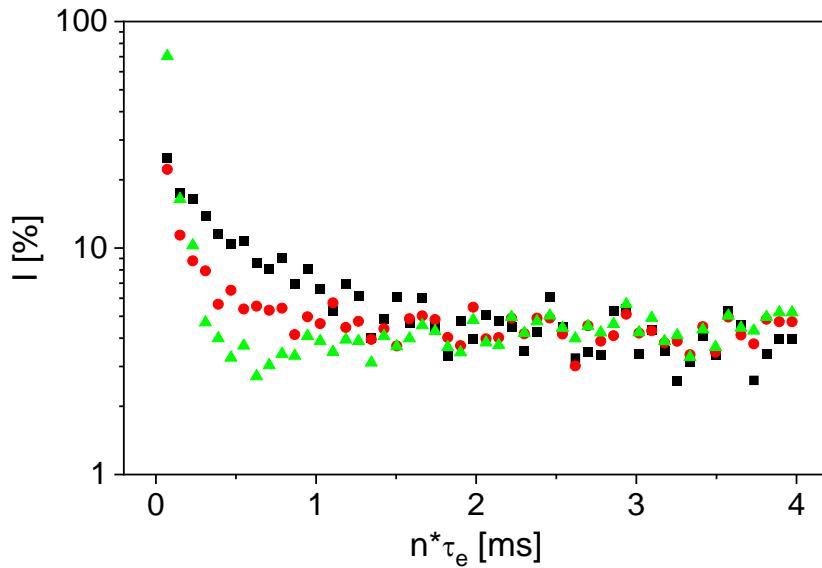


Abbildung 5.3: Magnetisierungszerfälle von Graphitpulver (■), pulverförmigem CMC (▲) und einer pulverförmigen Mischung aus 95 %w/w Graphit und 5 %w/w CMC (●). Die Zerfälle wurden Basislinien-korrigiert und das Hintergrundsignal subtrahiert. Die Mischung aus Graphit und CMC zeigt einen Magnetisierungszerfall, der sich zwischen denen der beiden Reinstoffe einordnet, sodass das CMC auch bei einer Trockenmischung für die Anodenherstellung detektierbar ist. [80]

Das ¹H-Signal des Graphitpulvers wird durch Restfeuchtigkeit hervorgerufen. Es wird deutlich, dass die transversale Relaxation von CMC schneller ist als die des Graphitpulvers (Abbildung 5.3). Die Beiträge zur transversalen Relaxation betreffen im Wesentlichen fluktuierende dipolare Kopplungen und paramagnetische Relaxation, beispielsweise durch den Eisengehalt im Graphit. Das Signal der Mischung aus Graphit und 5 %w/w CMC zeigt ein Relaxationsverhalten, das sich gemäß den Erwartungen aufgrund der Additivität der Relaxationsraten in einem Gemisch zwischen den beiden Rohmaterialproben einordnet. Voraussetzung für die Annahme eines additiven Verhaltens ist, dass Oberflächenanteile an der Relaxation einen deutlich kleineren Beitrag liefern als Volumenanteile. Dies wird durch Partikelabstände gewährleistet, die größer als die Wirkungsreichweite der zugrundeliegenden Wechselwirkungen sind. Um eine nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Sensitivität der Messungen an Feststoffen zu zeigen, wurden die gemessenen Magnetisierungszerfälle modelliert. Für die Rohstoffe wurde ein monoexponentielles Modell gewählt (Kapitel 2.5.1), da im Rahmen der limitierten Messgenauigkeit jeweils von nur einer signalgebenden Komponente ausgegangen wird. Dabei ist $R_{2,\text{eff}}$ von CMC um einen Faktor 4 größer als $R_{2,\text{eff}}$ des Graphitpulvers. Für die binäre Mischung aus Graphit und CMC wurde eine biexponentielle Modellfunktion zur Beschreibung des Magnetisierungszerfalls verwendet, da zwei signalgebende Komponenten vorhanden sind (Kapitel 2.5.2). Die Werte von $R_{2,\text{eff}}$ der Rohstoffe wurden als feste Parameter bei der Modellierung des Magnetisierungszerfalls der Mischung vorgegeben, sodass lediglich die beiden Amplituden iterativ festgelegt werden. Der Signalanteil von CMC in der Mischung ist zehnmal größer als der Beitrag des Graphitpulvers, obwohl die CMC-Konzentration nur 5 %w/w beträgt (Tabelle 5.1). Dies spiegelt die ¹H-Anteile in beiden Substanzen wider. [80]

Tabelle 5.1: Modellparameter der monoexponentiellen (Rohstoffe) und biexponentiellen (Pulvermischung) Modellfunktionen der Messungen an Feststoffen. [80]

Parameter	Graphitpulver	CMC-Pulver	Pulvermischung mit 5 % w/w CMC
$A_{\text{Graphit}} [\%]$	22	-	3
$A_{\text{CMC}} [\%]$	-	100	29
$R_{2,\text{eff},\text{Graphit}} [\text{ms}^{-1}]$	2,38	-	2,38
$R_{2,\text{eff},\text{CMC}} [\text{ms}^{-1}]$	-	9,71	9,71

Der Sensor eignet sich somit nicht nur für Messungen an flüssigen Proben, sondern auch an pulverförmigen Gemischen, deren Zusammensetzung unter Anwendung geeigneter Modellierungsmethoden gemessen werden kann. Das Anwendungsspektrum lässt sich erweitern, wobei eine Reduktion der RDT für Messungen mit kleineren τ_e anzustreben ist (Kapitel 7). Gegenüber Messungen an flüssigen Proben ist, bedingt durch die kleinere Signalintensität, bei Messungen an Feststoffen in der Regel eine deutlich größere Messdauer für ein zufriedenstellendes Messergebnis zu erwarten.

5.2 Gaseinschlüsse

Gasblasen in Anodenslurries nach dem Mischprozess haben einen direkten Einfluss auf die nachfolgenden Prozessschritte bei der Elektrodenfertigung und damit auf die Qualität der Elektrode, was sich auf die Leistung der fertigen Batterie auswirkt. Die inline-Detektion von möglichen Gaseinschlüssen ist daher eine wichtige Zielgröße des NMR-Sensors. Um die Sensitivität der Sensormessungen auf Gaseinschlüsse in einem Anodenslurry nachzuweisen, wurde ein Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 10 mm horizontal im Sensor mit dem geschlossenen 12 mm-Probenkopf positioniert, wobei das Röhrchen mit einem Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 30 % w/w gefüllt wurde. Eine definierte Luftblase wurde kontrolliert in den Slurry eingebbracht und der Sensor mit der Probe leicht geneigt, sodass die Luftblase langsam durch den sensitiven Bereich des Sensors wanderte. Während des Versuchs wurden in definierten Zeitabständen Messungen der transversalen Relaxation mit der CPMG-Pulssequenz gestartet. Die gemessenen Signalzerfälle wurden mit dem Gamma-Modell beschrieben (Kapitel 2.5.3) und die Fitparameter A , $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ und σ als Funktion der Beobachtungszeit t_{Obs} aufgetragen (Abbildung 5.4).

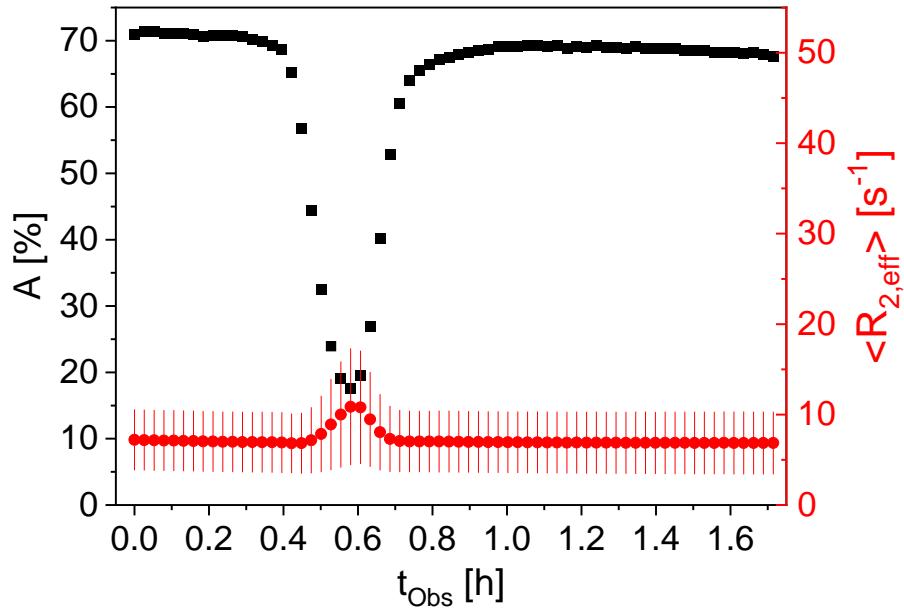


Abbildung 5.4: A (■) und $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (●) in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit t_{obs} für einen Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 30 %w/w. σ ist als Fehlerbalken bei $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ aufgetragen. Durch Eintrag einer durch den sensitiven Bereich des Sensors wandernden Luftblase wird A um einen Faktor 4,7 kleiner, während $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ größer wird. [80]

Sobald sich die Luftblase in den sensitiven Bereich des Sensors bewegt, wird die Signalamplitude kleiner bis zu einem Minimum, bei dem A um den Faktor 4,7 kleiner ist als im Ausgangszustand. Dies ist auf die kleinere ^1H -Anzahl im empfindlichen Volumen beim Durchgang der Luftblase zurückzuführen. Gleichzeitig wird $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ um einen Faktor 1,6 größer. Dies lässt sich durch einen überlagerten Sedimentationseffekt im Slurry während der Beobachtungszeit erklären. Die Luftblase verdrängt beim Durchwandern des Röhrchens den Slurryanteil an der Oberseite des Rohrs. Infolgedessen trägt das Sediment an der Unterseite, das eine größere Konzentration an partikulären Bestandteilen enthält, mehr zum integralen NMR-Signal aus dem sensitiven Volumen bei. Somit wird $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ größer, da die Partikelanteile, insbesondere das Graphit mit paramagnetischen Verunreinigungen, zu einer schnelleren transversalen Relaxation der ^1H -Kerne des Wassers führen. Die Breite der Relaxationsratenverteilung wird beim Durchgang der Luftblase ebenfalls größer, was auch für eine Dominanz des Sediments im integral gemessenen Signal spricht. [80]

Die experimentellen Ergebnisse belegen die Sensitivität der NMR-Messungen mit dem Sensor auf Gaseinschlüsse in der Probe, wobei alle Modellparameter aus dem Gamma-Modell sensitiv sind. Abhängig vom Strömungszustand und den Eigenschaften der Probe kann durch die Analyse der Modellparameter im zeitlichen Verlauf auch das Volumen des Gaseinschlusses berechnet werden. Die Dauer einer einzelnen Messung bestimmt die zeitliche Auflösung der Qualitätskontrolle. Bei Messungen in einer industriellen Produktionsanlage mit üblichen Dimensionen ist die diskrete Detektion einzelner, kleiner Gaseinschlüsse mit der hier gezeigten Methode kaum möglich. Jedoch liegt die Motivation der inline-Qualitätskontrolle auf etwas längeren Zeitskalen, sodass Veränderungen in der Slurryzusammensetzung inklusive eventueller Gaseinschlüsse, die merkliche Auswirkungen auf die Qualität der Gesamtheit einer Produktionscharge haben, detektiert werden können. Dies ist mit der vorgestellten Messmethode gut realisierbar.

5.3 Separationsvorgänge

Eine weitere wichtige Fragestellung der inline-Qualitätskontrolle bei der Elektrodenproduktion ist die Detektion von Separationsvorgängen. Unter dem Überbegriff der Separation werden hier sämtliche Vorgänge verstanden, die zu einer Entmischung in der Probe führen. Besonders relevant sind gravitationsinduzierte Separationsvorgänge, bei denen eine Entmischung durch Dichteunterschiede der Komponenten in einem Mehrstoffgemisch erfolgt. Bei partikelbeladenen Suspensionen stellt die Sinkgeschwindigkeit w_{St} nach Stokes eine erste Näherung zur Abschätzung der Sedimentationsneigung dar [81]:

$$w_{St} = \frac{\Delta\rho \cdot g_E \cdot d^2}{18\eta} \quad (5.1)$$

Dabei steht $\Delta\rho$ für die Dichtedifferenz zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase, g_E für die Erdbeschleunigung, d für den Partikeldurchmesser und η für die dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase. Bei der Argumentation mittels der Stokes'schen Sinkgeschwindigkeit ist zu beachten, dass diese lediglich für einzeln sedimentierende, kugelförmige Partikel bei kleinen Reynoldszahlen gilt [81]. Für den Fall eines Anodenslurry ist der Anstieg der Dichte der kontinuierlichen Phase durch CMC und SBR im relevanten Konzentrationsbereich vernachlässigbar, sodass von einer Dichte von 1 g/cm³ ausgegangen werden kann. Gängige Graphitpartikelsysteme haben hingegen eine Dichte von ca. 2,2 g/cm³, was die Triebkraft der Sedimentation bei Anodenslurries darstellt. Deutlich wird auch, dass der Partikeldurchmesser quadratisch in w_{St} eingeht, sodass bei Betrachtung eines Sedimentationsvorgangs größeren Partikeln und Agglomeraten die entscheidende Rolle zukommt. Agglomerate in Anodenslurries sind daher nicht nur aus Gründen der Elektrodenleistung, sondern auch aus prozesstechnischer Sicht zu vermeiden, da sie in der Folge ebenfalls zu einer Verminderung der Elektrodenqualität führen. Über die CMC-Konzentration im Slurry kann in gewissen Grenzen die Viskosität und damit die Sedimentationsneigung eingestellt werden, wobei bei der Wahl der Slurry-Rezeptur zwischen der Optimierung der Elektrodeneigenschaften und der Optimierung der Prozessierungseigenschaften abgewogen werden muss. Die Homogenisierung, Dispergierung und der Agglomerataufbruch sind somit essentielle Teilespekte des Mischprozesses. Mittels einer geeigneten inline-Analytik kann eine Detektion von Separationsvorgängen in einer Probe und damit ein wichtiger Aspekt für die Qualitätskontrolle hinsichtlich des Mischprozesses gemessen werden.

Für den Nachweis der Sensitivität der Sensormessungen auf Separationseffekte wurde der Sensor mit dem inline-fähigen Probenkopf mit der Figure-8-Spule so ausgerichtet, dass die Schwerkraftachse entlang y orientiert war. In den Sensor wurde eine Anodenslurry-Probe mit einem Feststoffanteil von 50 % w/w (48,5 % w/w Graphit, 1 % w/w CMC, 0,5 % w/w CB) mit der Längsachse in x -Richtung eingebracht. Der Sensor kann, ausgestattet mit der Oberflächenspule, dabei sowohl an der Oberseite als auch an der Unterseite der Probe positioniert werden (Abbildung 5.5). Für den Fall einer signifikanten Sedimentation in der optisch opaken Suspension wird die effektive transversale Relaxation sich an der Oberseite zum Bereich von Wasser verschieben, wohingegen bei Messungen an der Unterseite eine schnellere Relaxation, unter anderem aufgrund des Einflusses paramagnetischer Bestandteile im Sediment, zu erwarten ist. [77]

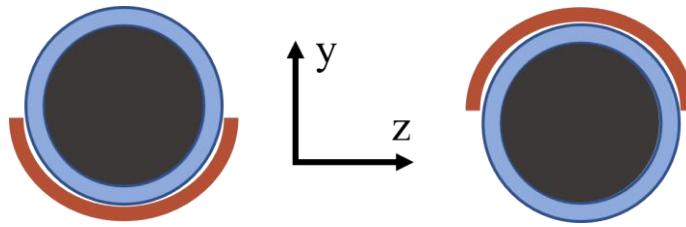


Abbildung 5.5: Positionierung der Figure-8-Spule (braun) an der Unterseite (links) und an der Oberseite (rechts) des Röhrchens (blau) mit Koordinatensystem des Sensors. [77]

Der Anodenslurry wurde in einem 10 mm-Röhrchen zunächst für 20 h horizontal fixiert, um zu untersuchen, ob bereits auf dieser relativ kleinen Zeitskala Sedimentationseffekte nachweisbar sind. Zur Betrachtung von Langzeiteffekten wurde die Probe für eine zweite Messung sieben Tage an derselben Position gelagert. Zu beiden Zeitpunkten wurden Messungen mit der CPMG-Pulssequenz bei sechs verschiedenen τ_e sowohl an der Oberseite als auch an der Unterseite der Probe durchgeführt, wobei aufgrund der spezifischen Messtiefe der Figure-8-Spule (Kapitel 4.3) unterschiedliche Messergebnisse zu erwarten sind. Die Modellierung erfolgte mit einem monoexponentiellen Modell, wobei die effektive transversale Relaxationsrate als sensitiv auf Sedimentationseffekte identifiziert wurde (Abbildung 5.6).

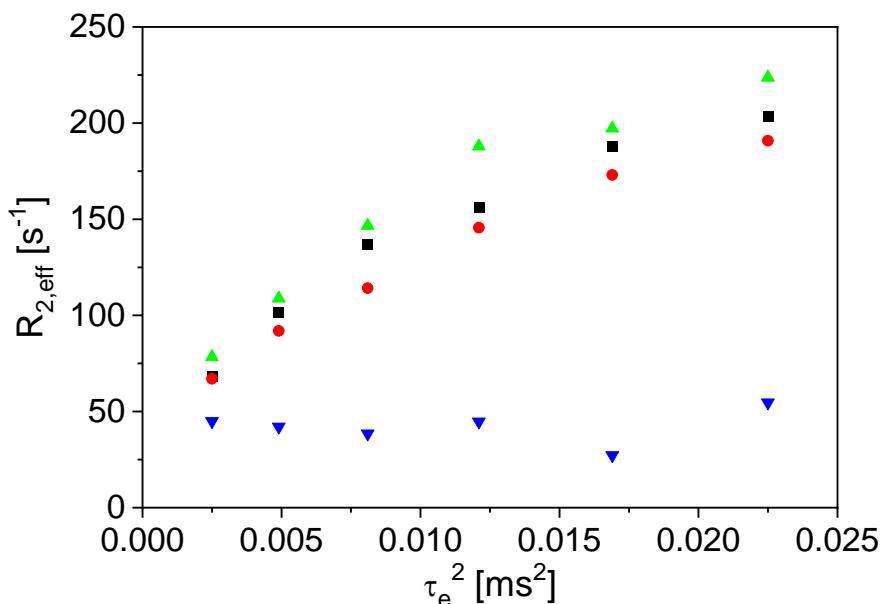


Abbildung 5.6: $R_{2,\text{eff}}$ als Funktion von τ_e^2 für einen Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 50 % w/w (48,5 % w/w Graphit, 1 % w/w CMC, 0,5 % w/w CB), gemessen mit der Figure-8-Oberflächen Spule zu zwei Zeitpunkten an der Unter- und an der Oberseite der Probe (■: Unterseite, 20 h; ●: Oberseite, 20 h; ▲: Unterseite, 7 Tage; ▽: Oberseite, 7 Tage). $R_{2,\text{eff}}$ ist zu beiden Zeitpunkten an der Unterseite des Röhrchens größer als an der Oberseite. $R_{2,\text{eff}}$ ist an der Unterseite bei einer Wartezeit von sieben Tagen deutlich größer, während sich der Wert an der Oberseite den Werten für Wasser mit Kontrastmittel annähert. [77]

Bei der ersten Messung nach 20 h wird $R_{2,\text{eff}}$ mit größer werdendem τ_e sowohl bei der Messung an der Ober- als auch an der Unterseite größer. Dabei ist $R_{2,\text{eff}}$ für alle τ_e an der Oberseite des Rohrs kleiner als an der Unterseite. Dies deutet auf einen Sedimentationsprozess hin, da die Relaxation im Graphitsediment mit paramagnetischen Verunreinigungen schneller abläuft als im teilweise geklärten Bereich an der Oberseite.

des Rohrs. Die Messpunkte weichen bei der Auftragung von $R_{2,\text{eff}}$ über τ_e^2 leicht von einer Geraden ab. Nach Gleichung (2.17) besteht zwischen $R_{2,\text{eff}}$ und τ_e^2 ein linearer Zusammenhang, wobei die dazugehörige Steigung proportional zum Diffusionskoeffizienten ist. Die Abweichung von der Linearität kann auf eine Erwärmung der Probe während der Messung hindeuten. Bei einer Messung des Diffusionskoeffizienten ist somit auf eine ausreichend große Wiederholzeit zu achten.

Nach einer Wartezeit von sieben Tagen ist der Unterschied der Relaxation zwischen den Positionen noch deutlicher: An der Oberseite ist $R_{2,\text{eff}}$ deutlich kleiner geworden und ist im betrachteten Bereich von τ_e annähernd konstant. Die Sedimentation im Anodenslurry führt dazu, dass sich $R_{2,\text{eff}}$ an der Oberseite des Rohrs dem Relaxationsverhalten von Wasser mit Kontrastmittel annähert. Zur Messung eines Diffusionskoeffizienten müssten hier deutlich größere τ_e gewählt werden. Der kleinere Wert von $R_{2,\text{eff}}$ gegenüber der Messung nach 20 h resultiert aus einer kleineren lokalen Konzentration von Graphitpartikeln durch die längere Sedimentationszeit. Dennoch ist $R_{2,\text{eff}}$ aufgrund von aus den Graphitpartikeln herausgelösten Ionen größer als für reines Wasser. An der Unterseite ist die Relaxation nach sieben Tagen noch schneller als nach 20 h, was ebenfalls auf die fortgeschrittene Sedimentation hinweist. Die Untersuchungen zeigen, dass die Sensormessungen sensitiv auf Sedimentationsvorgänge in der Zielsubstanz sind. Durch die speziellen Eigenschaften der Figure-8-Spule können je nach Positionierung des Sensors die Auswirkungen unterschiedlicher Mechanismen detektiert werden, die jedoch alle indikativ für eine Separation sind. Die Ergebnisse zur Sedimentation stehen dabei exemplarisch für unterschiedliche Separationsursachen, wie beispielsweise auch eine mangelhafte Durchmischung oder ein unzureichender Agglomerataufbruch, der zu einer schnelleren Sedimentation als Folge eines fehlerhaften Prozesses führt. Die untersuchten Zeitskalen sind dabei beispielhaft für die spezifische Probe. In einem laufenden Prozess ist von kürzeren Standzeiten auszugehen. Falls es zu einer relevanten Entmischung im Rohr kommt, kann diese jedoch unabhängig von der zugrundeliegenden Zeitskala detektiert werden. [77]

5.4 Fließeigenschaften

Die Messung der Fließeigenschaften einer Probe eröffnet ein breites Spektrum an Informationen. Beispielsweise kann unter Nutzung von Vorkenntnissen auf die chemische Zusammensetzung oder die Größe der in einer Suspension enthaltenen Partikel geschlossen werden. Denkbar sind auch Aussagen über den Reaktionsfortschritt im Rahmen eines Reaktionsmonitoring oder die Bestimmung der Mischgüte in einem Prozess. Bei Anodenslurries liefert das Fließverhalten Informationen über die Zusammensetzung, beispielsweise den Feststoffanteil, den Bindergehalt oder auch über die Qualität der Durchmischung und des Agglomerataufbruchs im Extruder. Mit dem NMR-Sensor wurden verschiedene, aus der NMR-Literatur bekannte Phänomene und Messverfahren angewendet und an das spezifische Anwendungsfeld angepasst. Dazu zählt die Untersuchung der In- und Outflow-Effekte, die zwar oft als negative Begleiterscheinungen bei Durchflussmessungen wahrgenommen werden, jedoch auch Informationen über den Strömungszustand enthalten können. Des Weiteren wurde die Fließgeschwindigkeitsmessung mittels Detektion der Phasenakkumulation sowie daraus abgeleitet die Messung des Fließindex aus der Signalmagnitude untersucht. Außerdem wurden bildgebende Messungen im Rahmen des Magnetic Resonance Imaging (MRI) an Anodenslurries mit einem MRI-Hochfeldgerät durchgeführt.

5.4.1 In- und Outflow-Effekte

In- und Outflow-Effekte sind in der NMR bekannte Effekte, die im Rahmen von Strömungsmessungen häufig untersucht werden [85-87]. Der Inflow-Effekt führt nach der in dieser Arbeit verwendeten Definition bei Messungen an einem strömenden Medium dazu, dass die Verweilzeit der Kerne beim Einströmen in das Magnetfeld nicht ausreicht, um die longitudinale Magnetisierung vor Erreichen des sensiven Bereichs aufzubauen. Die Ausprägung des Inflow-Effekts ist somit von der Strömungsgeschwindigkeit der Probe,

der im Messaufbau zur Verfügung stehenden Länge der Magnetisierungsstrecke vor Erreichen des sensitiven Bereichs sowie von der longitudinalen Relaxationszeit T_1 der Probe abhängig. Für eine Messung der transversalen Relaxation bedeutet dies, dass bei nicht vollständig ausgeprägter longitudinaler Magnetisierung bei der Anregung mit einem 90° -Puls entsprechend ein kleinerer Anteil der Magnetisierung in die transversale Ebene ausgelenkt wird. Dies resultiert dann, abhängig von der Fließgeschwindigkeit und T_1 , in einer kleineren Signalintensität des gemessenen Echos. Der Inflow-Effekt tritt erst ab einer kritischen Geschwindigkeit auf, bei der die Verweilzeit in B_0 nicht mehr zum Aufbau der longitudinalen Magnetisierung ausreicht. Durch eine zusätzliche Vorpolarisationsstrecke kann der Inflow-Effekt reduziert oder gezielt eingestellt werden.

Der Outflow-Effekt beschreibt die Tatsache, dass bei einem fließenden Medium nicht die CPMG-Echos aller Kerne, die durch den 90° -Puls angeregt wurden, detektiert werden können. Durch das Fließen verlässt ein Teil der Kerne den sensiblen Bereich im Zeitraum zwischen dem 90° -Puls und der Echendetektion. Bereits bei kleiner mittlerer Geschwindigkeit $v_{\text{mean}} > 0$ verlässt ein Teil der angeregten Kerne den sensiblen Bereich vor der Messung eines Echos. Bei einer Multiechosequenz wie der CPMG-Pulssequenz verlassen angeregte Kernspins während der gesamten Messung des Magnetisierungszerfalls den sensiblen Bereich und tragen damit nicht zum Signal bei. Integral betrachtet führt dies zu einem schnelleren Abklingen der transversalen Magnetisierung und damit zu einer größeren effektiven transversalen Relaxationsrate mit größer werdender Fließgeschwindigkeit. Die Ausprägung des Outflow-Effekts ist abhängig von der Größe des sensiblen Bereichs in Strömungsrichtung, dem transversalen Relaxationsverhalten der Probe und der Form des ausgebildeten Strömungsprofils. Des Weiteren ist die Dauer von τ_e entscheidend für den Outflow-Effekt. Die Auswirkungen des In- und Outflow-Effekts sind bereits in den Rohdaten erkennbar (Abbildung 5.7). Durch das Fließen der Probe wird die Anfangssignalintensität des Magnetisierungszerfalls aufgrund des Inflow-Effekts kleiner. Der Outflow-Effekt führt zu einer schnelleren transversalen Relaxation und damit zu einem früheren Erreichen des Rauschniveaus.

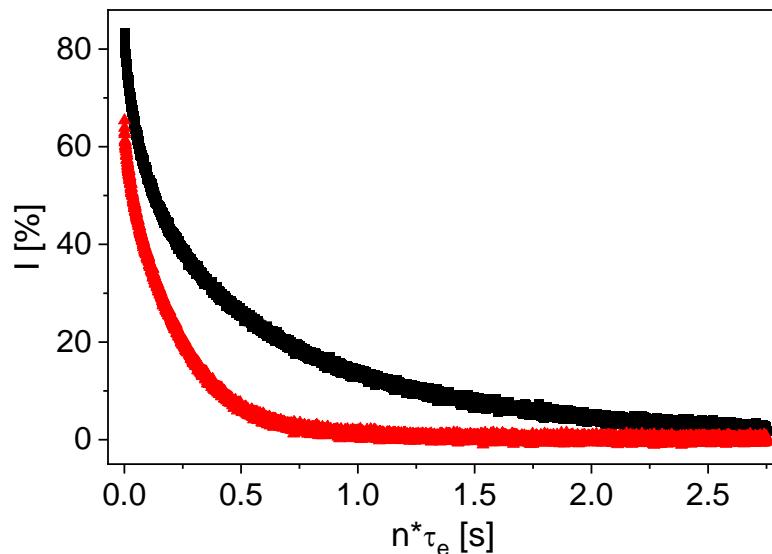


Abbildung 5.7: Magnetisierungszerfälle (Magnituden) von Leitungswasser, gemessen mit dem 12 mm-Probenkopf bei ruhender Probe (■) und bei einer mittleren Fließgeschwindigkeit von 2,17 cm/s (▲) mit $\tau_e = 0,55$ ms und gleichen sonstigen Parametern. Die Auswirkungen des In- und des Outflow-Effekts sind deutlich erkennbar.

Zur Untersuchung der Einflüsse der In- und Outflow-Effekte sowie des Relaxationsverhaltens der Probe auf die Sensormessungen wurden Durchflussmessungen mit dem inline-fähigen Probenkopf mit der gebogenen Figure-8-Spule unter Verwendung der CPMG-Pulssequenz bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L Gadobutrol ($C_{18}H_{31}GdN_4O_9$, Gadovist) in Wasser durchgeführt. Gadovist wirkt dominant als T_1 -Kontrastmittel, was Messungen mit einer kleineren Wiederholzeit ermöglicht. Die gemessenen Rohdaten wurden mit dem Gamma-Modell beschrieben und die Modellparameter A , $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ und σ als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 5.8). Dazu wurde eine Flussstrecke aufgebaut, durch die die Probe mit einer Schlauchpumpe im Kreislauf vom Vorlagebehälter durch den sensitiven Bereich des Sensors gefördert wurde, um lange Versuchsdauern zu erreichen. Im Sensor wurde ein Rohr aus PMMA zur Durchströmung der Probe verwendet. Das Newtonsche Strömungsverhalten von Wasser in Kombination mit dem laminaren Geschwindigkeitsbereich führt zu einem Hagen-Poiseuille-Strömungsprofil in der Rohrleitung.

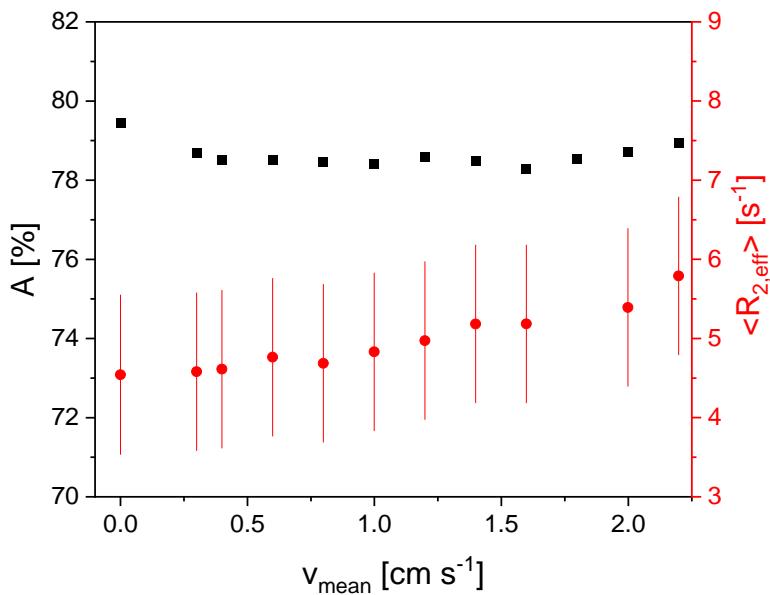


Abbildung 5.8: A (■) und $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (▲) für eine wässrige Gadovist-Lösung als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_{mean} . Die Verteilungsbreite σ der Relaxationsratenverteilung ist als vertikale Linien bei $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ aufgetragen. A ist annähernd konstant und zeigt nahezu keine Abhängigkeit von v_{mean} . $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ hängt als Konsequenz des Outflow-Effekts nahezu linear von v_{mean} ab. [80]

Die Signalamplitude A zeigt außer bei $v_{\text{mean}} = 0 \text{ cm/s}$ nahezu keine Abhängigkeit von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit. Für die wässrige Gadovist-Lösung ist im untersuchten Geschwindigkeitsbereich kein signifikanter Inflow-Effekt detektierbar. T_1 ist ausreichend klein, sodass die Verweilzeit der Kernspins im B_0 -Feld zu einer vollständigen longitudinalen Magnetisierung der Kernspins führt. Des Weiteren sind die mittleren Fließgeschwindigkeiten kleiner als die „kritische“ Fließgeschwindigkeit, ab der der Inflow-Effekt detektierbar wird. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ wird mit zunehmender mittlerer Strömungsgeschwindigkeit größer und zeigt eine lineare Abhängigkeit, die durch den Outflow-Effekt verursacht wird. Diese Abhängigkeit zeigt die Sensitivität der Messungen auf die Strömungsgeschwindigkeit der Probe. Es ist jedoch zu beachten, dass die Ausbildung eines Strömungsprofils zu einer Verteilung von Fließgeschwindigkeiten führt. Die hier vorgestellte Betrachtung der In- und Outflow-Effekte liefert lediglich integrale Informationen ohne Berücksichtigung des Strömungsprofils. Die Ergebnisse der Messungen an der Gadovist-Probe werden im Folgenden als Referenz für Messungen an komplexeren Flüssigkeiten betrachtet. [80]

Zur Untersuchung des Einflusses der In- und Outflow-Effekte auf die inline-Messungen an extrudierten Anodenslurries wurden zunächst Messungen an einem verdünnten Slurry mit einem Feststoffgehalt von 9 %w/w (davon 96 %w/w Graphit, 1 %w/w CB, 2 %w/w CMC und 1 %w/w SBR) durchgeführt. Die Verdünnung des konzentrierter vorliegenden Ausgangsslurries erfolgte mit der wässrigen Gadovist-Lösung. Für die Messungen wurde der verdünnte Slurry mit vergleichbaren mittleren Strömungsgeschwindigkeiten durch die Versuchsanordnung gepumpt und CPMG-Messungen durchgeführt. Die Modellierung der Rohdaten erfolgte mit dem Gamma-Modell zur Berechnung der Modellparameter als Funktion der mittleren Fließgeschwindigkeit (Abbildung 5.9).

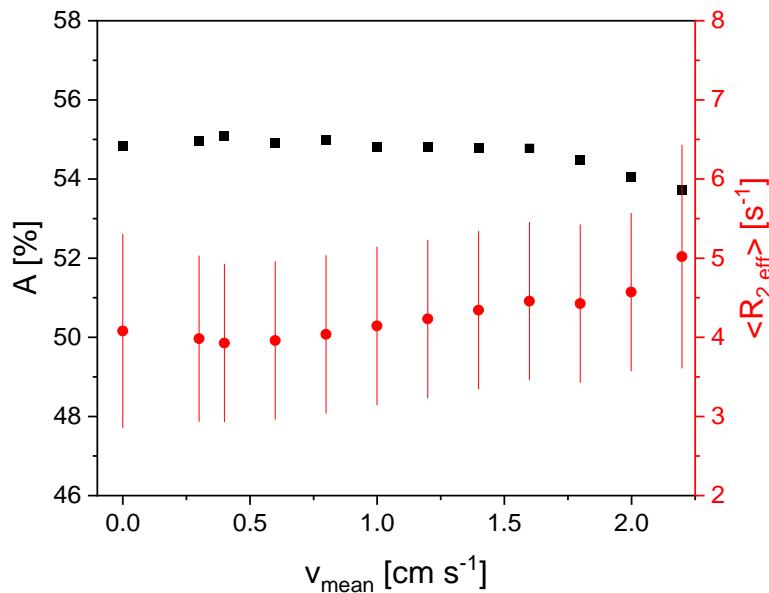


Abbildung 5.9: A (■) und $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (▲) für einen verdünnten Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 9 %w/w. Die Verteilungsbreite σ der Relaxationsratenverteilung ist als vertikale Linien dargestellt. A ist auf einem konstanten Wert für $v_{\text{mean}} < 1,5$ cm/s. Für $v_{\text{mean}} > 1,5$ cm/s wird A aufgrund des Inflow-Effekts kleiner. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ ist konstant für kleine v_{mean} und zeigt danach eine lineare Abhängigkeit. [80]

Bei den Messungen an einem verdünnten Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 9 %w/w ist A bei mittleren Fließgeschwindigkeiten $v_{\text{mean}} < 1,5$ cm/s konstant (Abbildung 5.9). Bei größeren v_{mean} wird A als Folge des Inflow-Effekts kleiner. Dies deutet auf eine größere longitudinale Relaxationszeit im Vergleich zur Gadovist-Probe (Abbildung 5.8) hin. Die Verweilzeit in B_0 hängt vom Geschwindigkeitsfeld in der Probe ab und führt beim wässrigen Anodenslurry zu einer unvollständigen Polarisation vor der Anregung im sensitiven Bereich des Sensors. Trotz des kleinen Feststoffanteils in der Probe ist der Einfluss des Inflow-Effekts erkennbar. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ ist für $v_{\text{mean}} < 0,6$ cm/s konstant und etwas kleiner als bei der Gadovist-Lösung, was auf die Verdünnung durch die Probenvorbereitung zurückzuführen ist (20 %w/w Anodenslurry (mit darin 55 %w/w Wasser) und 80 %w/w Gadovist-Lösung). Bei größeren Geschwindigkeiten ist $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ linear von v_{mean} abhängig, was mit dem Outflow-Effekt erklärt werden kann. Außer für $v_{\text{mean}} = 0$ cm/s und $v_{\text{mean}} = 2,4$ cm/s ist die Verteilungsbreite der Relaxationsratenverteilung konstant. [80]

Zusätzlich wurden auch Messungen an einem Anodenslurry mit einer größeren Feststoffkonzentration von 13,5 %w/w durchgeführt (Abbildung 5.10). Die Messergebnisse unterscheiden sich deutlich von den anderen beiden Messreihen (Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9).

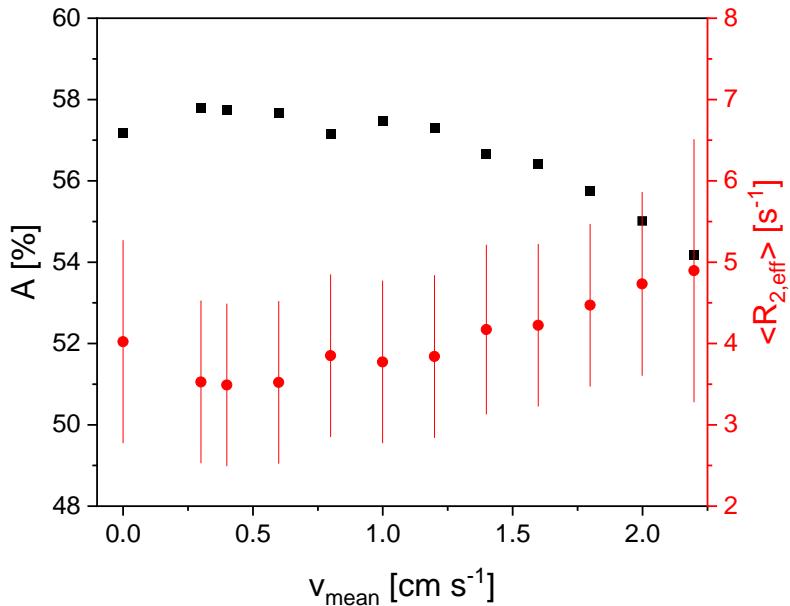


Abbildung 5.10: A (■) und $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (▲) für einen verdünnten Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 13,5 %w/w. Die Verteilungsbreite σ der Relaxationsratenverteilung ist als vertikale Linien dargestellt. A ist auf einem konstanten Wert für $v_{\text{mean}} < 1,0$ cm/s. Das Abknicken des Verlaufs von A erfolgt bei kleineren v_{mean} als Folge der größeren Verdünnung von Gadovist. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ zeigt ein Minimum bei $v_{\text{mean}} = 0,4$ cm/s und danach eine lineare Abhängigkeit. [80]

Für den Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 13,5 %w/w ist A bis $v_{\text{mean}} = 1,0$ cm/s auf einem konstanten Wert, bei größeren Geschwindigkeiten wird A kleiner. Der Inflow-Effekt ist somit bereits bei kleineren Geschwindigkeiten zu detektieren, da der größere Anteil an Graphitslurry in der Probe zu einer kleineren longitudinalen Relaxationsrate führt. Die Magnetisierung baut sich langsamer auf als bei der verdünnteren und der Gadovist-Probe. $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ ist bei $v_{\text{mean}} = 0,4$ cm/s auf einem minimalen Wert und wird für größere Geschwindigkeiten annähernd linear größer, was mit den erwarteten kombinierten In- und Outflow-Effekten übereinstimmt. Die Steigung von $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ (v_{mean}) ist größer als bei den anderen Proben, was auf einen ausgeprägteren Outflow-Effekt als Folge der langsameren transversalen Relaxation des Anodenslurries im Vergleich zur Gadovist-Lösung hindeutet. Des Weiteren ist von einer Beeinflussung der Geschwindigkeitsverteilung entlang des Rohrradius durch die Bestandteile des Anodenslurries auszugehen. [80]

Die Versuche zum In- und Outflow-Effekt zeigen die Sensitivität der Sensormessungen hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit von Anodenslurries mit der gebogenen Figure-8-Spule. Sowohl der In- als auch der Outflow-Effekt ermöglichen mittels Kalibrierung der Modellparameter die Messung der mittleren Fließgeschwindigkeit der Probe bei bekanntem Strömungsprofil. Außerdem sind beide Effekte sensitiv auf die Probenzusammensetzung, sodass mehrere Eigenschaften der Probe in Form der longitudinalen und transversalen Relaxation sowie der Feststoffgehalt und die Strömungsgeschwindigkeit gleichzeitig aus den gemessenen Daten extrahiert werden können. Aufgrund der Verschiebbarkeit der Figure-8-Spule entlang der x -Richtung ist eine Einstellung der Vorpolarisationslänge und damit der Intensität des Inflow-Effekts variabel, sodass eine Anpassung auf die Eigenschaften der jeweiligen Probe möglich ist. [80]

5.4.2 Phasenakkumulation

Bei transversalen Relaxationsmessungen mit der CPMG-Pulssequenz ist die Signalintensität der Echos als komplexe Zahl mit Realteil I_{Re} und Imaginärteil I_{Im} zu verstehen (Abbildung 5.11). Mittels des bekannten geometrischen Zusammenhangs lässt sich die bislang meist verwendete Magnitude M des Signals berechnen [88]:

$$M = \sqrt{I_{\text{Re}}^2 + I_{\text{Im}}^2} \quad (5.2)$$

Des Weiteren kann der Phasenwinkel φ aus dem komplexen Signal berechnet werden:

$$\varphi = \arctan\left(\frac{I_{\text{Im}}}{I_{\text{Re}}}\right) \quad (5.3)$$

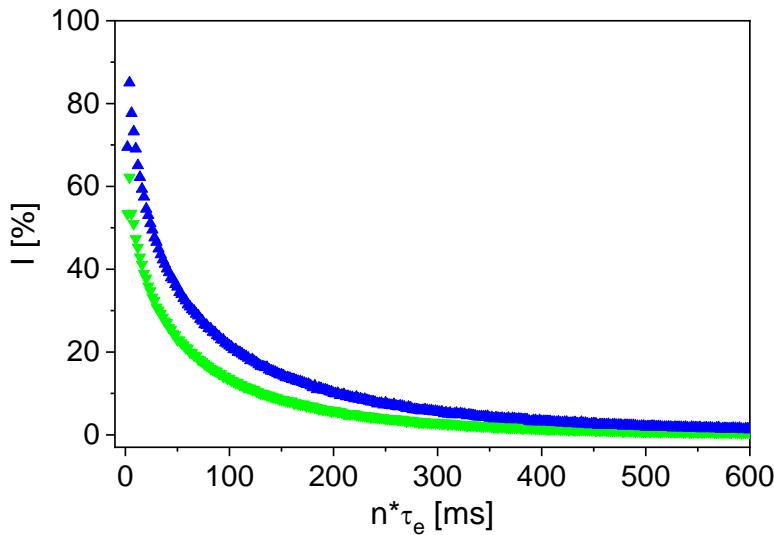


Abbildung 5.11: Exemplarischer komplexer Magnetisierungszerfall aus einer CPMG-Messung an Leitungswasser mit Realteil (\blacktriangledown) und Imaginärteil (\blacktriangle). [71]

Die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ zwischen dem NMR-Signal einer statischen Probe bei $v = 0$ und einer fließenden Probe mit $v \neq 0$ wird über nachfolgende Gleichung definiert:

$$\Delta\varphi = \varphi_v - \varphi_{v=0} \quad (5.4)$$

Bei CPMG-Messungen an einer strömenden Probe tritt eine Phasenverschiebung lediglich bei den ungeradzahligen Echos des gemessenen Echozuges auf. Dieser Umstand ist in der NMR bekannt und wurde bereits vielfach angewendet [85, 89-92]. Voraussetzung hierfür ist ein Magnetfeldgradient im statischen Magnetfeld in Strömungsrichtung der Probe. Geometrie und Charakteristik der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Magneteinheit (Kapitel 4.1) erfüllen diese Voraussetzung. Die Phase eines ungeraden Echos wird als Funktion von γ , τ_e , G und v_{mean} berechnet:

$$\varphi_{\text{odd}} = \frac{1}{4} \gamma G \tau_e^2 v_{\text{mean}} \quad (5.5)$$

Durch Umstellen der Gleichung kann v_{mean} aus den Messdaten berechnet werden:

$$v_{\text{mean}} = \frac{4 \cdot \varphi_{\text{odd}}}{\gamma G \tau_e^2} \quad (5.6)$$

Dabei ist zu beachten, dass das Produkt aus der quadrierten Echozeit und dem statischen Magnetfeldgradienten des Sensors in die Gleichung eingehen. Entsprechend sind das Timing der CPMG-Pulssequenz sowie die exakte Kenntnis von G entscheidend für die unteren und oberen Nachweigrenzen und die statistische Signifikanz der Messungen. Durch eine Kalibrierung mittels Durchflussmessungen wurde der statische effektive Magnetfeldgradient in Strömungsrichtung zu $G_{\text{eff}} = 0,22 \text{ T/m}$ bestimmt. Die Abweichung vom in Kapitel 4.2 genannten Wert für G wird mit der Positionsabhängigkeit von G in Verbindung mit dem genutzten Versuchsaufbau erklärt.

Zur Demonstration der Nutzbarkeit der Phasenverschiebungen zur Messung der Fließgeschwindigkeit mit dem V-Sensor wurden zunächst Versuche mit Leitungswasser mit dem 12 mm-Probenkopf durchgeführt (Abbildung 5.12). Dazu wurde eine Flussstrecke mit dem PMMA-Rohr durch den Sensor geführt und die Probe mittels einer Schlauchpumpe zirkuliert. Die Phasen einer Messung mit $v_{\text{mean,vol}} = 1,62 \text{ cm/s}$ und einer Messung mit $v_{\text{mean}} = 0 \text{ cm/s}$ wurden für jedes Echo aus komplexen Magnetisierungzerfällen berechnet (Gleichung (5.3)) und daraus die Phasenverschiebung bestimmt (Gleichung (5.4)). Die Berechnung von v_{mean} erfolgt mittels Gleichung (5.6). $v_{\text{mean,vol}}$ wurde als Referenz volumetrisch mittels Messzylinder und Stoppuhr gemessen.

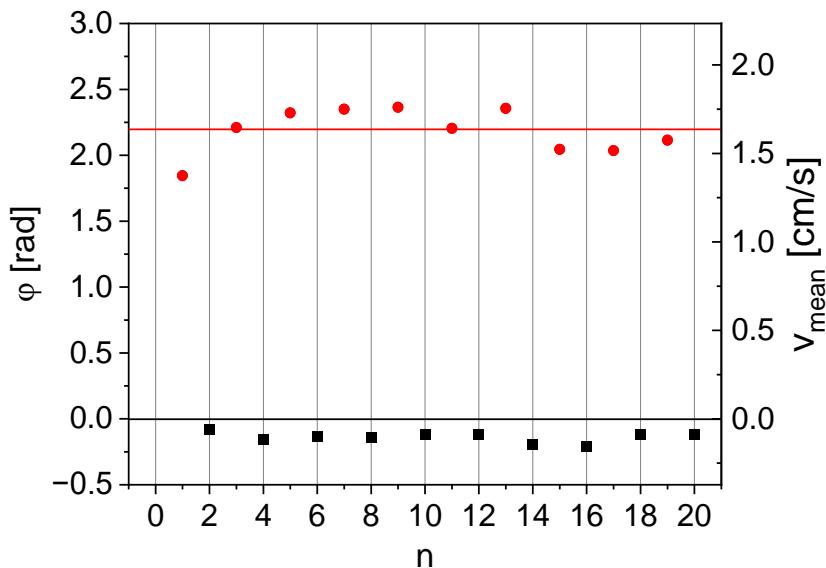


Abbildung 5.12: Berechnete Phasenverschiebungen (linke Achse) und mittlere Strömungsgeschwindigkeiten (rechte Achse) für Echos mit gerader (■) und ungerader (●) Echozahl n einer CPMG-Messung an Leitungswasser mit einer volumetrisch gemessenen mittleren Geschwindigkeit $v_{\text{mean,vol}} = 1,62 \text{ cm/s}$ (rote Linie) und $\tau_e = 2,8 \text{ ms}$. Entsprechend der Erwartung sind lediglich die ungeraden Echos sensitiv auf die Strömung. [71]

Die Messungen an Leitungswasser ergaben der Erwartung entsprechend eine Strömungssensitivität der ungeraden Echos, während die geraden Echos nicht sensitiv auf die Strömung sind (Abbildung 5.12). Die aus den Rohdaten berechneten Geschwindigkeiten liegen im gleichen Bereich wie die volumetrisch gemessene mittlere Geschwindigkeit $v_{\text{mean,vol}}$ von $1,62 \text{ cm/s}$. Die Schwankungen der Werte hängen von der Echozahl n ab. Insbesondere wird eine systematische Abweichung von etwa 20 % für das erste Echo beobachtet, die auf die technische Gestaltung des Magneten und der Hochfrequenzeinheit des Sensors zurückzuführen ist. Bei einer großen Anzahl an Echos nimmt der statistische Fehler mit größer werdendem n zu, da das Signal-

zu-Rausch-Verhältnis entlang des Magnetisierungszerfalls immer kleiner wird. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Methode gut geeignet, um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit von Leitungswasser zu messen, wobei die Abweichung der berechneten Werte von $v_{\text{mean,vol}}$ ab dem zweiten Echo maximal 9 % beträgt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde deutlich, dass die Wahl von τ_e entscheidend für die Strömungssensitivität der ungeraden Echos und damit für die Einsetzbarkeit des Messverfahrens ist, wobei der verwendete Wert von $\tau_e = 2,8 \text{ ms}$ als optimierter Wert für $v_{\text{mean,vol}} = 1,62 \text{ cm/s}$ bestimmt wurde. [71]

Zur Definition des optimalen Werts von τ_e wurden Messungen an Leitungswasser bei mehreren Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0 und 1,62 cm/s unter Variation von τ_e zwischen 0,2 und 5 ms durchgeführt (Abbildung 5.13). Die Messung bei $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ erfolgte als letztes, die erste Messung der Reihe wurde als Referenzmessung zur Berechnung der Phasenverschiebungen für alle Geschwindigkeiten herangezogen. Zur Vergrößerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde für jede Messung ein Mittelwert der Phasenverschiebung der ersten zehn ungeraden Echos berechnet. Bei der größten untersuchten Geschwindigkeit von 1,62 cm/s beträgt die Reynoldszahl 129, sodass die Strömung bei allen Geschwindigkeiten als laminar betrachtet werden kann.

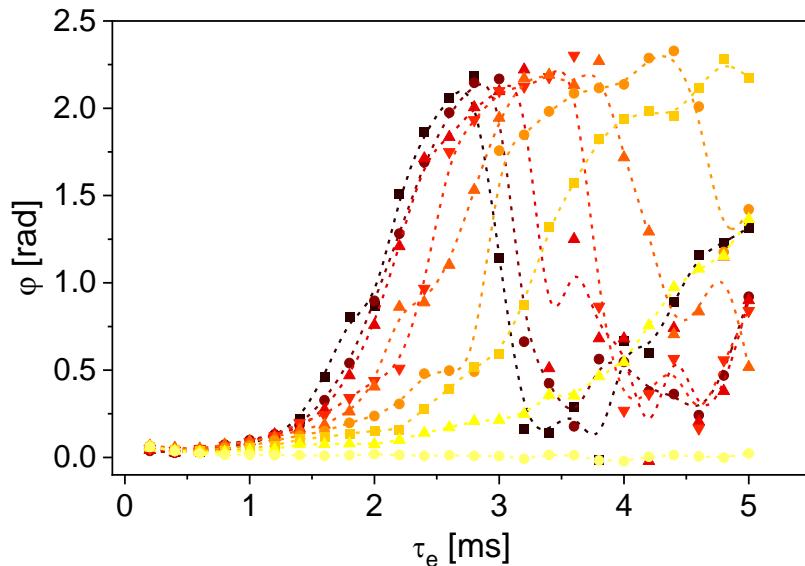


Abbildung 5.13: Mittlere Phasenverschiebung der ersten zehn Echos jeder Messung als Funktion von τ_e für Leitungswasser bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten zwischen $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ und 1,62 cm/s (0 cm/s (●); 0,19 cm/s (▲); 0,39 cm/s (■); 0,57 cm/s (○); 0,78 cm/s (△); 0,97 cm/s (▼); 1,2 cm/s (▲); 1,41 cm/s (●); 1,62 cm/s (■)). Die Phasenverschiebungen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten haben jeweils ein Maximum bei einem charakteristischen τ_e , wobei kleinere Geschwindigkeiten zu einem Maximum bei größeren τ_e führen. B-Splines wurden für eine bessere Übersichtlichkeit hinzugefügt. [71]

Die Phasenverschiebung weist als Funktion von τ_e für alle untersuchten Geschwindigkeiten ein Maximum auf, wobei sich dieses Maximum für größer werdende Geschwindigkeiten zu kleineren τ_e hin verschiebt. Der periodische Verlauf von φ kann mit der Periodizität der Phasenverschiebung und dem damit verbundenen Alias-Effekt erklärt werden [93, 94]. Überschreitet die Phasenverschiebung einen Wert von 180°, wird sie für größere τ_e wieder kleiner. Für optimierte Messungen der Fließgeschwindigkeit sollte die Echozeit so gewählt werden, dass ein Maximum der Phasenverschiebung und damit eine Minimierung statistischer Fehler erreicht wird. Bei Messung mit größeren oder kleineren τ_e ist eine kleinere oder sogar gar keine Sensitivität der CPMG-Messungen auf die Fließgeschwindigkeit gegeben. Die Wahl von τ_e ist jedoch

mit Hinblick auf das spezifische transversale Relaxationsverhalten der Probe limitiert, sodass eine sorgsame Abwägung der Ziele einer Messung erforderlich ist. Zwischen den Messungen bei $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ am Ende und der statischen Referenzmessung zu Beginn der Versuchsreihe lag ein Zeitraum von sieben Stunden. Unabhängig von τ_e ist die Phasenverschiebung für diese Messung ungefähr 0. Somit sind Umgebungs-einflüsse auf das Messverfahren im untersuchten Zeitraum vernachlässigbar, was für eine gute Stabilität der Methode spricht. Dies ist insbesondere für eine Nutzung im Prozessumfeld von Relevanz. [71]

Neben der Nutzung einer separaten Stillstandsmessung als Phasenreferenz zur Berechnung der Phasenverschiebung besteht auch die Möglichkeit, die Phasen der geraden Echos bei Messungen mit $v_{\text{mean,vol}} \neq 0 \text{ cm/s}$ für die Referenzierung heranzuziehen. Zur Verkleinerung des statistischen Rauschens wurde ein Mittelwert der Phasen der ersten zehn geraden Echos genutzt. Die Notwendigkeit einer separaten Messung bei $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ entfällt somit, was die Anwendbarkeit der Methode in einem Prozessumfeld erheblich verbessert. Um die beiden Referenzierungsmethoden zu vergleichen, wurden jeweils die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten aus den Signalphasen berechnet und mit $v_{\text{mean,vol}}$ korreliert (Abbildung 5.14).

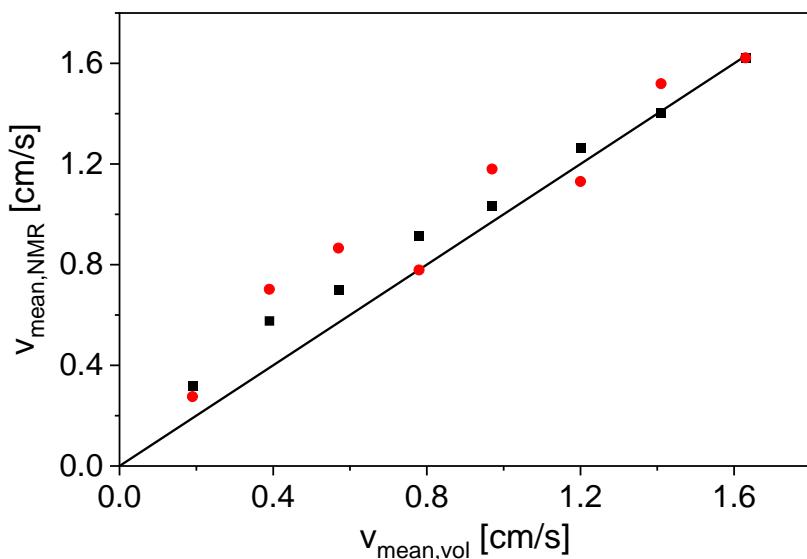


Abbildung 5.14: Mittels NMR gemessene mittlere Fließgeschwindigkeiten von Leitungswasser korreliert mit $v_{\text{mean,vol}}$. Die Referenzierung der Signalphasen erfolgte mittels einer zusätzlichen Messung bei $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ (■) und einem Mittelwert der ersten zehn geraden Echos der jeweiligen Flussmessung (●). Zur Orientierung wurde eine Korrelationslinie (—) eingezeichnet. [71]

Beide Referenzierungsmethoden eignen sich für Leitungswasser im untersuchten Geschwindigkeitsbereich zur Berechnung von v_{mean} aus den Signalphasen. Die Abweichung von der Winkelhalbierenden (Abbildung 5.14) ist bei der Referenzierung mittels der geraden Echos etwas größer als bei der Nutzung einer zusätzlichen Stillstandsmessung. Der Vorteil der Einsparung der Messung mit $v_{\text{mean,vol}} = 0 \text{ cm/s}$ überwiegt jedoch, zumal Änderungen der Prozessbedingungen wie Temperatur oder Homogenität der Probe zwischen einer Fluss- und einer Stillstandsmessung zu zusätzlichen Fehlern führen würden. [71]

Um die Eignung der für die Messung mit dem V-Sensor angepassten Methode für die Qualitätskontrolle bei der Anodenproduktion zu untersuchen, wurden Durchflussversuche mit einem Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 45 %w/w durchgeführt. Ein exemplarischer komplex akquirierter Magnetisierungszerfall des Anodenslurry zeigt, dass die transversale Relaxation wesentlich schneller als von Leitungswasser

ist. Bei der gewählten Echozeit sind nur wenige Punkte im Zerfall vor Erreichung des Rauschniveaus vorhanden (Abbildung 5.15).

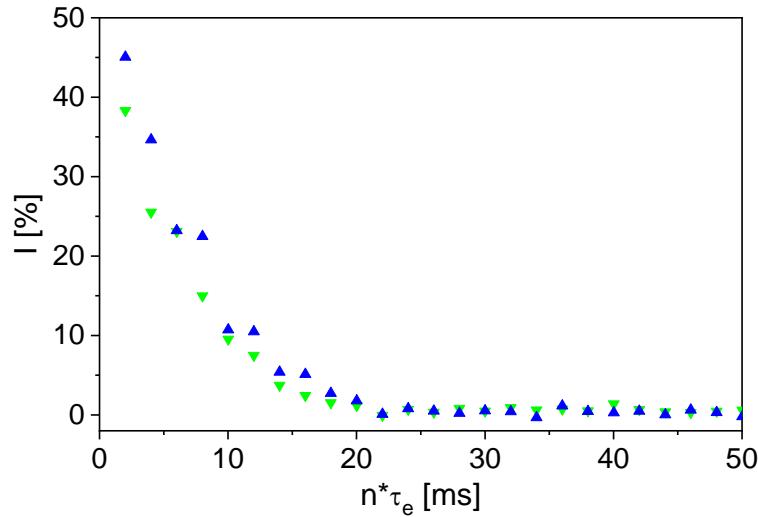


Abbildung 5.15: Exemplarischer komplexer Magnetisierungszerfall einer CPMG-Messung an einem Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 45 %w/w mit Realteil (▼) und Imaginärteil (▲) bei $\tau_e = 2$ ms ($v_{mean} = 0$ cm/s). [71]

$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ bei dieser Probe wurde aus dem Gamma-Modell zu 560 s^{-1} bestimmt, während bei der Leitungswasser-Probe mit $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 20\text{ s}^{-1}$ eine deutlich langsamere transversale Relaxation gemessen wird. Analog zu den Messungen an Leitungswasser wurde auch für den Anodenslurry eine Optimierung von τ_e hinsichtlich maximaler Phasenverschiebung für jede Fließgeschwindigkeit durchgeführt (Abbildung 5.16), wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit exemplarisch die Messdaten der maximalen Geschwindigkeit $v_{mean,vol} = 3,04\text{ cm/s}$ gezeigt werden.

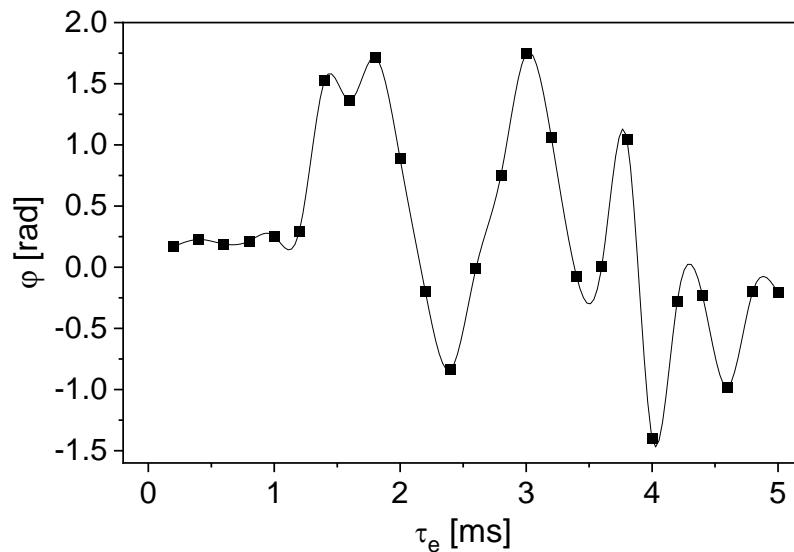


Abbildung 5.16: Phasenverschiebung als Funktion von τ_e für einen Anodenslurry mit einem Feststoffgehalt von 45 %w/w und mit $v_{mean,vol} = 3,04\text{ cm/s}$. Ein Spline wurde für eine bessere Übersichtlichkeit hinzugefügt.

Die gemessenen Phasenverschiebungen für den Anodenslurry zeigen analog zu den Messergebnissen für Leitungswasser (Abbildung 5.13) einen periodischen Verlauf, bei dem bei charakteristischen τ_e Maxima der Phasenverschiebung auftreten. Bei der maximalen Geschwindigkeit von $v_{mean,vol} = 3,04 \text{ cm/s}$ liegt eine laminare Strömung vor. Für die Geschwindigkeitsmessungen wird das τ_e gewählt, bei dem das erste Maximum detektiert wird, was bei $v_{mean,vol} = 3,04 \text{ cm/s}$ einem τ_e von 1,8 ms entspricht. Dieser Wert ist bereits in der Größenordnung von $T_{2,\text{eff}}$ des Anodenslurries, was eine Limitierung des Verfahrens bei Proben mit schneller transversaler Relaxation aufzeigt (Abbildung 5.17).

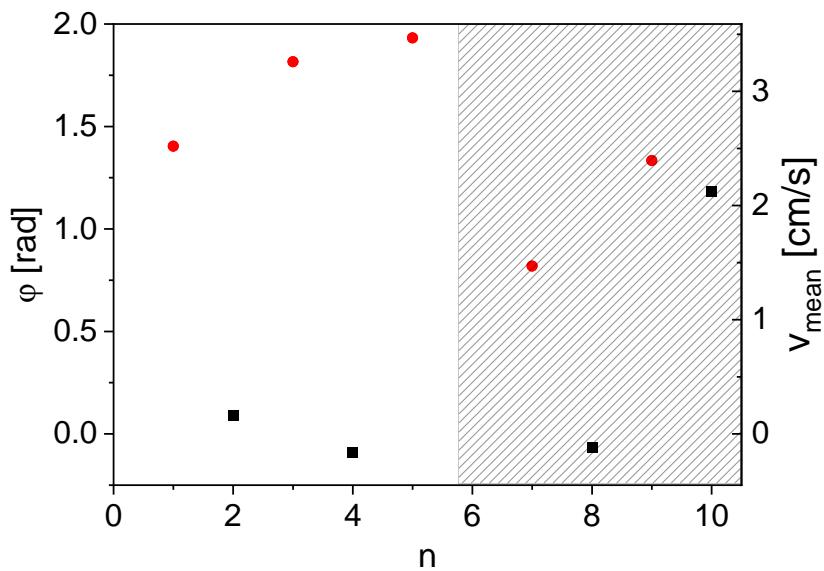


Abbildung 5.17: Phasenverschiebungen (linke Achse) und berechnete mittlere Fließgeschwindigkeiten (rechte Achse) für die ersten zehn Echos (■: gerade, ●: ungerade) einer CPMG-Messung an Anodenslurries mit $v_{mean,vol} = 3,04 \text{ cm/s}$ und $\tau_e = 1,8 \text{ ms}$. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Echos mit einer Signalintensität auf Rauschniveau. [71]

Die Messungen am Anodenslurry zeigen ebenfalls die Sensitivität der ungeraden Echos auf die Durchströmung (Abbildung 5.17). Die schnelle transversale Relaxation und das für die Maximierung der Phasenverschiebung gewählte τ_e führen dazu, dass lediglich die ersten drei ungeraden Echos eine Signalintensität oberhalb des Rauschniveaus aufweisen. Die aus den Phasenverschiebungen berechneten v_{mean} entsprechen für diese Echos jedoch gut dem volumetrisch gemessenen Referenzwert. Für die weitere Auswertung der Messungen an Anodenslurries wird daher ein Mittelwert der Phasenverschiebungen der ersten drei ungeraden Echos zur Berechnung von v_{mean} genutzt. [71]

Analog zu den Messungen an Leitungswasser wurden auch für den Anodenslurry Messungen der Phasenverschiebung bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten durchgeführt und mit $v_{mean,vol}$ korreliert. Für die Referenzierung wurden ebenfalls beide Methoden untersucht, zum einen die Referenzierung mittels einer separaten Messung bei $v_{mean,vol} = 0 \text{ cm/s}$ und zum anderen mittels der geraden Echos bei der jeweiligen Strömungsgeschwindigkeit (Abbildung 5.18).

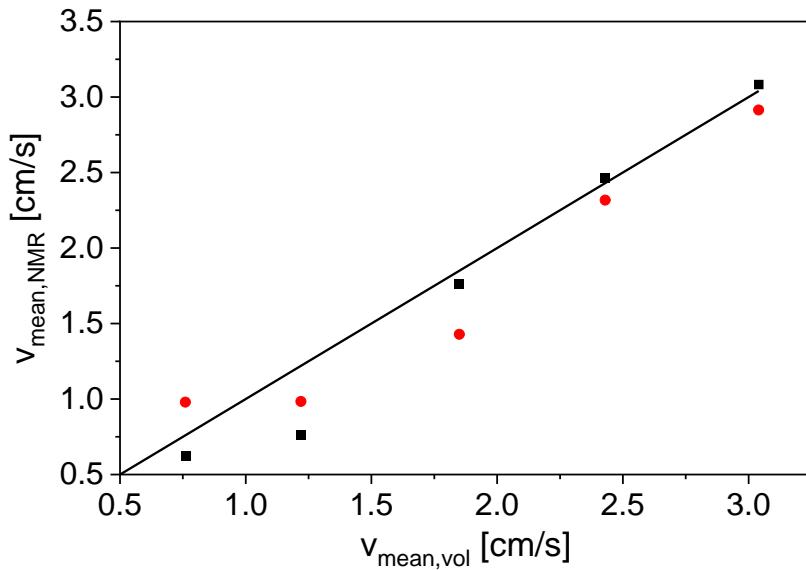


Abbildung 5.18: Aus den Phasenverschiebungen berechnete mittlere Geschwindigkeiten $v_{\text{mean},\text{NMR}}$, korreliert mit der volumetrisch gemessenen mittleren Strömungsgeschwindigkeit $v_{\text{mean},\text{vol}}$ für die Referenzierung mit einer separaten Messung bei $v_{\text{mean},\text{vol}} = 0 \text{ cm/s}$ (■) und dem Mittelwert der ersten beiden geraden Echos als Referenz (●). Die Korrelationslinie (—) wurde für eine bessere Übersicht hinzugefügt. [71]

Die Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden für die Referenzierung im untersuchten Geschwindigkeitsbereich auch für Messungen der mittleren Geschwindigkeit mit dem V-Sensor an Anodenslurries geeignet sind. Die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten werden mit ausreichender Genauigkeit gemessen, wobei eine größere Genauigkeit durch Reduzierung der RDT erreicht werden könnte (siehe Kapitel 7). Die vorgestellte Methode wurde für Messungen mit dem V-Sensor erfolgreich adaptiert und die Eignung durch Messungen an zwei Proben mit unterschiedlichen NMR- und Fließeigenschaften demonstriert. Somit steht die mittlere Fließgeschwindigkeit als Qualitätsparameter bei einer inline-Qualitätskontrolle mit dem Sensor zur Verfügung. Für Aussagen über das Fließverhalten der Probe ist jedoch eine Messung der Fließgeschwindigkeitsverteilung über dem Rohrquerschnitt erforderlich.

5.4.3 Magnetic Resonance Imaging zur Messung der Fließeigenschaften

Das Magnetic Resonance Imaging (MRI) ist das bildgebende Verfahren der NMR, das dreidimensional ortsaufgelöste Messungen ermöglicht. Hierfür werden drei verschiedene Methoden für die Ortskodierung angewendet. Zur Erläuterung der Funktionsweise der MRI wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [17, 18, 95-97]. Durch Wahl einer geeigneten Pulssequenz sind auch ortsaufgelöste Geschwindigkeitsmessungen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Flowmap-Pulssequenz genutzt, die auf einem Gradientenecho analog zur FLASH-Pulssequenz (engl. fast low angle shot [98]) basiert [99]. Wie auch bei der in Kapitel 5.4.2 vorgestellten Methode werden bei der Flowmap-Pulssequenz Netto-Phasenverschiebungen gemessen. Mittels der Ortskodierung können Geschwindigkeitsfelder ortsaufgelöst gemessen und berechnet werden (Abbildung 5.19). Die Extraktion von Strömungsprofilen aus einer Rohrströmung liefert nicht nur eine Aussage über die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, sondern auch über die spezifischen Fließeigenschaften der Probe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden MRI-Messungen als Referenz für die Messungen mit dem NMR-Sensor zur Charakterisierung der Fließeigenschaften und Definition geeigneter NMR-Parameter durchgeführt.

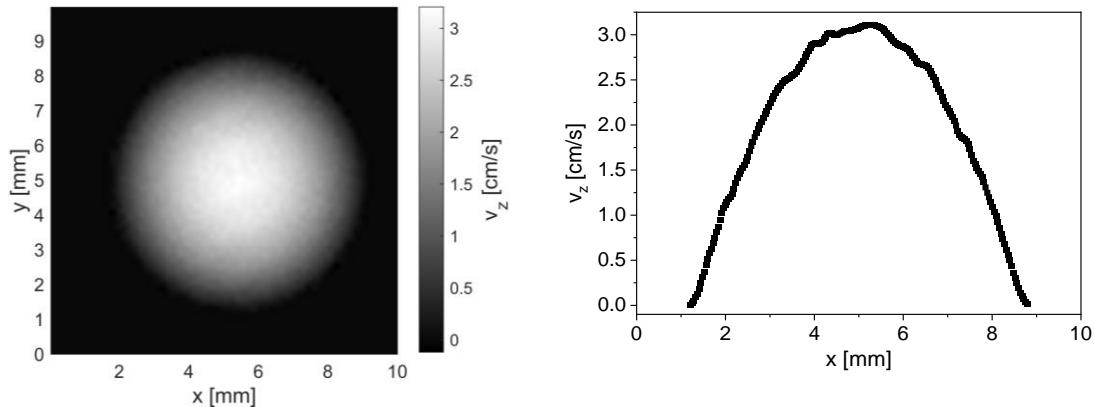


Abbildung 5.19: **Links:** Ergebnis einer exemplarischen axialen Messung mit der Flowmap-Pulssequenz an fließendem Wasser mit Kupfersulfat in einem Schlauch bei 200 MHz. Die Farbskala gibt die Strömungsgeschwindigkeit in z -Richtung an. **Rechts:** Ein aus der ortsauflösten Geschwindigkeitsmessung extrahiertes Strömungsprofil in der Mitte der Rohrleitung.

Mit den zweidimensional aufgelösten Geschwindigkeitsmessungen mit der Flowmap-Pulssequenz können eindimensionale Strömungsprofile mittels der Ringmethode nach [100] berechnet werden. Für den radial-symmetrischen Querschnitt eines zylindrischen Rohrs werden dafür konzentrische Ringe mit der Breite eines einzelnen Pixels definiert. Der Durchmesser der Ringe wird mit jedem Berechnungsschritt verkleinert. In jedem Ring wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit berechnet, sodass insgesamt eine Hälfte eines Strömungsprofils als Funktion des Rohrradius resultiert. Dieses Profil kann anschließend mit geeigneten Strömungsmodellen beschrieben werden. Als Beispiele seien hier das Power-Law-Modell, das Herschel-Bulkley-Modell, das Bingham-Modell und das Casson-Modell genannt [101]. Die Berechnung des Mittelwerts in jedem Ring nutzt die Tatsache der Zylindersymmetrie in einer Rohrleitung und führt zu einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Das in dieser Arbeit angewendete Power-Law-Modell nach Ostwald und de Waele beschreibt den mathematischen Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ , dem Konsistenzindex k und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ mit dem dimensionslosen Fließindex n_{Flow} als Exponent [101, 102].

$$\tau = k \dot{\gamma}^{n_{\text{Flow}}} \quad (5.7)$$

Der Exponent n_{Flow} repräsentiert das Fließverhalten der untersuchten Flüssigkeit. Für Newtonsche Flüssigkeiten gilt $n_{\text{Flow}} = 1$. Ein pseudoplastisches, scherverdünnendes Verhalten führt zu $n_{\text{Flow}} < 1$, während für dilatante, scherverdickende Flüssigkeiten $n_{\text{Flow}} > 1$ gilt. Die Messung von n_{Flow} ist daher für das Prozess-monitoring von Bedeutung, um rheologische Informationen über die Probe zu erhalten und die Qualität zu beurteilen. Die Beschreibung mit dem Power-Law-Modell ist eine vereinfachte Betrachtungsweise, die nur in einem begrenzten Schergeschwindigkeitsbereich gilt und keine elastischen Anteile oder strukturellen Veränderungen im untersuchten Fluid berücksichtigt. Jedoch ist im Hinblick auf eine Anwendung in der Qualitätskontrolle ein einfaches und robustes Modell vorteilhaft, das Vergleiche zwischen verschiedenen Proben und die Detektion von Änderungen der Fließeigenschaften ermöglicht. Ein vollständig ausgeprägtes axiales Strömungsprofil in einer Rohrleitung wird als Funktion der radialen Koordinate r durch die mittlere Strömungsgeschwindigkeit v_{mean} , den Rohrradius R und den Exponenten n_{Flow} beschrieben, wobei $r = 0$ dem Zentrum der Rohrleitung entspricht [101, 103]:

$$v(r) = v_{\text{mean}} \frac{3n_{\text{Flow}} + 1}{n_{\text{Flow}} + 1} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{1 + \frac{1}{n_{\text{Flow}}}} \right] \quad (5.8)$$

Ein mittels der Ringmethode aus einer Messung mit der Flowmap-Pulssequenz berechnetes Strömungsprofil kann durch Variation der Parameter v_{mean} und n_{Flow} iterativ mit Gleichung (5.8) beschrieben werden. v_{mean} und n_{Flow} dienen zur Charakterisierung der Strömung und zum Vergleich verschiedener Proben. Als Referenz für die Sensormessungen wurden MRI-Messungen im Durchfluss an Modellsystemen und einem verdünnten Anodenslurry durchgeführt (Tabelle 5.2). Leitungswasser wurde aufgrund der Tatsache, dass Anodenslurries in der Regel wasserbasiert sind, als Modellsubstanz für Newtonsche Flüssigkeiten ausgewählt. Wässrige CMC-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen dienten als Modellsysteme für scherverdünnde Flüssigkeiten [66].

Tabelle 5.2: Benennung und Zusammensetzung der mittels MRI im Durchfluss gemessenen Proben [71].

Probenbenennung	Zusammensetzung
Leitungswasser	Leitungswasser
0,4 %w/w CMC in Wasser	0,4 %w/w CMC in Leitungswasser
0,8 %w/w CMC in Wasser	0,8 %w/w CMC in Leitungswasser
1 %w/w CMC in Wasser	1 %w/w CMC in Leitungswasser
	89,6 %w/w demineralisiertes Wasser
	9,7 %w/w Graphit
Verdünnter Anodenslurry	0,39 %w/w SBR
	0,19 %w/w CMC
	0,15 %w/w CB

Die Parameter der ortsaufgelösten Geschwindigkeitsmessungen mit der Flowmap-Pulssequenz wurden durch Messungen bei $v_{\text{mean}} = 0 \text{ cm/s}$ mit der MSME-Pulssequenz (engl. multi slice multi echo) für alle Proben optimiert. Der verdünnte Anodenslurry hob sich dabei von den anderen Proben im Hinblick auf ein kleineres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und eine schnellere transversale Relaxation ab, sodass andere Messparameter gewählt wurden (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Messparameter der ortsaufgelösten Geschwindigkeitsmessungen mit der Flowmap-Pulssequenz [71].

Parameter	Wasser, CMC Lösungen	Verdünnter Anodenslurry
Echozeit τ_e [ms]	10	2,4
Wiederholzeit [ms]	400	400
Flip angle [°]	60	60
Wiederholungen [-]	3	4
Field of flow [cm/s]	1 ... 15	2 ... 20
Schichtdicke [mm]	2	4
Image size [-]	128×128	128×128
Field of view [mm]	$7,5 \times 7,5$	$7,5 \times 7,5$

Die Modellsubstanzen und der Anodenslurry wurden mit der Flowmap-Pulssequenz bei $v_{\text{mean,vol}} = 4,8 \text{ cm/s}$ gemessen. Die zweidimensionalen Geschwindigkeitsbilder wurden mittels der Ringmethode in eindimensionale Strömungsprofile umgerechnet. Gleichung (5.8) wurde mit v_{mean} und n_{Flow} als Parameter an die Daten gefittet (Abbildung 5.20).

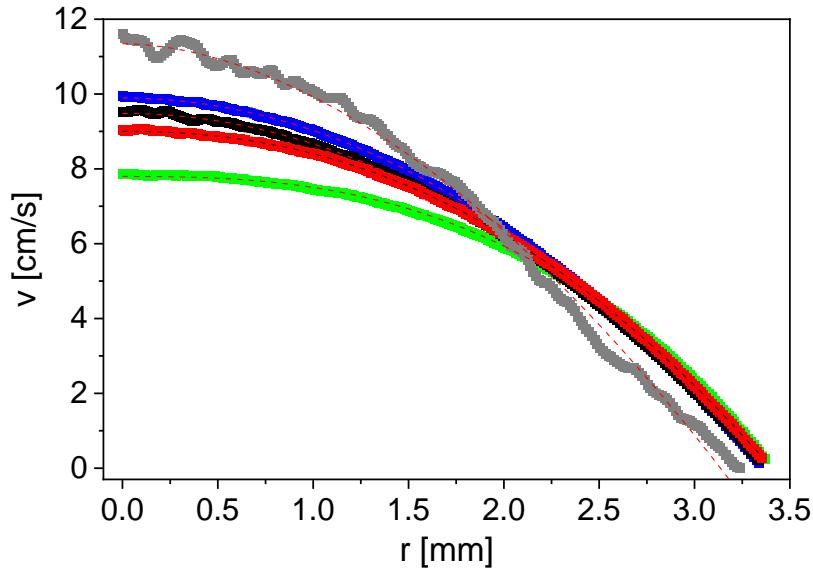


Abbildung 5.20: Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der radialen Koordinate für Wasser (■), 0,4 %w/w CMC in Wasser (■), 0,8 %w/w CMC in Wasser (■), 1 %w/w CMC in Wasser (■) und den verdünnten Anodenslurry (■) bei $v_{\text{mean,vol}} = 4,8 \text{ cm/s}$. Die modellierten Funktionen nach Gleichung (5.8) (—) sind ein Indikator für die rheologischen Eigenschaften. [71]

Die gemessenen Strömungsprofile der Modellproben und des verdünnten Anodenslurries unterscheiden sich bei der eingestellten mittleren Geschwindigkeit. Das Strömungsprofil von Wasser zeigt erwartungsgemäß newtonisches Verhalten. Für die CMC-Lösungen wird die maximale Strömungsgeschwindigkeit mit steigender CMC-Konzentration kleiner. Die radiale Geschwindigkeitsänderung in der Mitte des Rohrs wird zunehmend kleiner, was zu einer Abflachung des Strömungsprofils führt. Dies ist typisch für eine scherverdünnende Flüssigkeit mit einem Fließindex von $n_{\text{Flow}} < 1$. Die Messergebnisse des verdünnten Anodenslurries zeigen hingegen einen scherverdickenden Charakter, was dafür spricht, dass CMC das rheologische Verhalten des Slurries nicht dominiert. Eigenschaften, die denen einer partikelbeladenen Flüssigkeit ähneln und damit scherverdickend sind, sind bei kleinen CMC-Konzentrationen wie im hier untersuchten verdünnten Anodenslurry plausibel [104]. Die Modellierung (Gleichung (5.8)) ergibt den Fließindex der Proben bei der untersuchten mittleren Geschwindigkeit (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Fließindex n_{Flow} der untersuchten Proben bei $v_{\text{mean,vol}} = 4,8 \text{ cm/s}$, berechnet aus den Strömungsprofilen in Abbildung 5.20 im Power-Law Modell. [71]

Probe	n_{Flow}
Wasser	1,0
0,4 % w/w CMC in Wasser	1,0
0,8 % w/w CMC in Wasser	0,8
1 % w/w CMC in Wasser	0,6
Verdünnter Anodenslurry	1,2

Wie erwartet gilt für Wasser aufgrund des newtonschen Verhaltens $n_{\text{Flow}} = 1$. Der gleiche Wert wird für die kleinste untersuchte CMC-Konzentration von 0,4 % w/w gemessen. Dennoch ist bereits eine Abflachung des Strömungsprofils und damit ein Einfluss des CMC zu erkennen (Abbildung 5.20). Mit größerer CMC-Konzentration wird n_{Flow} kleiner, was den zunehmenden scherverdünnenden Charakter widerspiegelt. Die Anodensuspension zeigt in diesem Modell einen Wert von $n_{\text{Flow}} = 1,2$.

Das Fließverhalten des verdünnten Anodenslurries wurde mittels ortsaufgelöster Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen mittleren Fließgeschwindigkeiten zwischen $v_{\text{mean,vol}} = 0,4$ und $4,8 \text{ cm/s}$ untersucht (Abbildung 5.21). Der Vergleich mit einem berechneten, idealen Hagen-Poiseuille-Profil mit $v_{\text{mean,vol}} = 4,8 \text{ cm/s}$ verdeutlicht den abweichenden Charakter des Anodenslurries, der unabhängig von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ist. Im Power Law Modell wäre dieses Verhalten als scherverdickend zu bezeichnen. Messungen an Anodenslurries mit einer größeren Feststoffkonzentration waren beim verwendeten Versuchsaufbau im Gegensatz zu den Sensormessungen (Kapitel 5.4.4) nicht möglich.

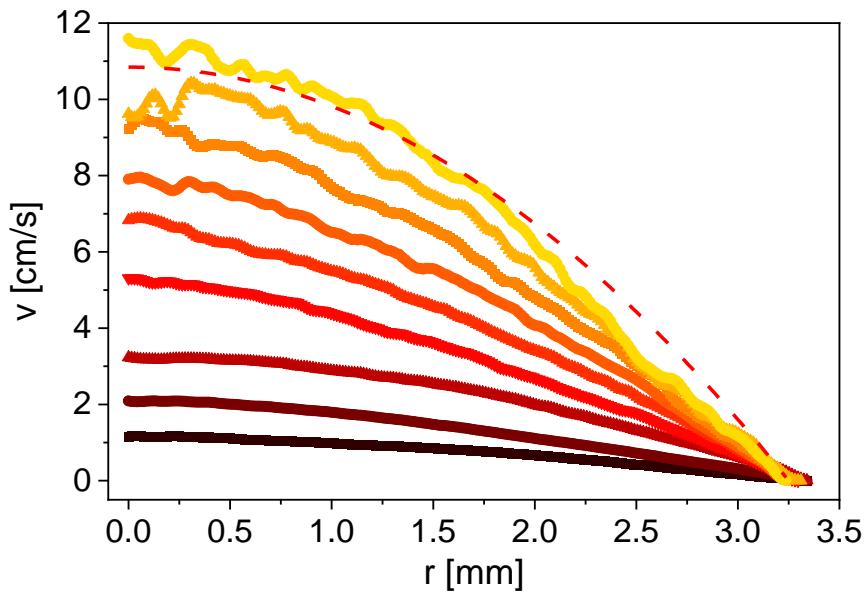


Abbildung 5.21: Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der radialen Koordinate für den verdünnten Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 10,4 % w/w für verschiedene $v_{\text{mean,vol}}$ von 0,4 cm/s (■), 0,8 cm/s (●), 1,3 cm/s (▲), 1,9 cm/s (▼), 2,6 cm/s (▲), 3,1 cm/s (●), 3,6 cm/s (■), 4,3 cm/s (▲), 4,8 cm/s (■). Ein berechnetes Hagen-Poiseuille Strömungsprofil (—) für $v_{\text{mean}} = 4,8 \text{ cm/s}$ macht das abweichende Verhalten des Anodenslurries deutlich. [71]

Die durchgeführten Messungen mit der etablierten Hochfeld-MRI zeigen, dass die Strömungseigenschaften der untersuchten Proben in Form ortsaufgelöster Geschwindigkeitsmessungen gut messbar sind. Die Unterschiede in den Strömungsprofilen und damit in den rheologischen Eigenschaften der Proben werden deutlich. Im Power Law Modell lassen sich die Fließeigenschaften zu scherverdünnend (CMC-Lösungen), newtonsch und scherverdickend (Anodenslurry) beschreiben und in Form des Fließindex n_{Flow} quantifizieren.

5.4.4 Messung des Fließindex mit dem NMR-Sensor

Die für die Ortskodierung notwendigen gepulsten Magnetfeldgradienten bei der MRI sind beim Niederfeld-NMR-Sensor nicht realisiert. Ortsaufgelöste Messungen und damit auch ortsaufgelöste Geschwindigkeitsmessungen zur Ermittlung von Strömungsprofilen sind daher mit dem vorhandenen Aufbau nicht möglich. Jedoch ist in der NMR eine Methode bekannt, die eine Messung des Fließindex in statischen Magnetfeldgradienten basierend auf dem Power Law Modell ermöglicht. Dazu wird die Signalmagnitude der ungeraden Echos aus einer CPMG-Messung analysiert. Ein Strömungsprofil wird bei einer integralen Messung durch eine Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten abgebildet. Dies führt zu einer Verteilung der Phasenverschiebung in den ungeraden Echos des CPMG-Signalzerfalls, was die Signalmagnitude beeinflusst [89, 105]. Die Signalmagnitude M_{odd} der ungeraden Echos besteht aus Anteilen für die Gleichgewichtsmagnetisierung (M_0), für die Spin-Spin-Relaxation (M_R) und für die Akkumulation der integralen fließinduzierten Phasenverschiebungen (M_φ):

$$M_{\text{odd}} = M_0 M_R M_\varphi \quad (5.9)$$

Für den Fall einer ruhenden Flüssigkeit gilt $M_\varphi = 1$, da keine flussinduzierten Phasenverschiebungen auftreten. M_0 und M_R sind unabhängig von der Geschwindigkeitsverteilung in der Flüssigkeit, wenn kein Outflow-Effekt auftritt. Mit diesen Bedingungen kann M_φ für eine beliebige mittlere Fließgeschwindigkeit mittels einer Referenzmessung bei $v_{\text{mean}} = 0$ bei gleichen Messparametern berechnet werden [89]:

$$M_\varphi = \frac{M_{v_{\text{mean}} \neq 0}}{M_{v_{\text{mean}} = 0}} \quad (5.10)$$

Das normierte Signal S_φ der ungeraden Echos aus der Phasenakkumulation kann mit dem Differenzial der untersuchten Querschnittsfläche $ds = r dr d\theta$ beschrieben werden [89]:

$$S_\varphi = \frac{\iint e^{-i\varphi(r)} r dr d\theta}{\iint ds} = \frac{\int \cos(\varphi(r)) r dr}{\int r dr} - i \frac{\int \sin(\varphi(r)) r dr}{\int r dr} \quad (5.11)$$

Mit den Gleichungen (5.8) und (5.10) folgt für eine Rohrleitung mit kreisförmigem Querschnitt unter Einbeziehung der vollständigen und der unvollständigen Gamma-Verteilungsfunktion Γ [89, 105]:

$$M_\varphi = \frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1} \left(\frac{\gamma G (3n_{\text{Flow}} + 1) \tau_e^2 v_{\text{mean}}}{4(n_{\text{Flow}} + 1)} \right)^{-\frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1}} \cdot \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad (5.12)$$

$$K_1 = \Gamma \left(\frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1} \right) - \Gamma \left[\frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1}, -\frac{i\gamma G (3n_{\text{Flow}} + 1) \tau_e^2 v_{\text{mean}}}{4(n_{\text{Flow}} + 1)} \right] \quad (5.13)$$

$$K_2 = \Gamma \left(\frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1} \right) - \Gamma \left[\frac{2n_{\text{Flow}}}{n_{\text{Flow}} + 1}, \frac{i\gamma G (3n_{\text{Flow}} + 1) \tau_e^2 v_{\text{mean}}}{4(n_{\text{Flow}} + 1)} \right] \quad (5.14)$$

Aus der Signalmagnitude kann durch Umformen der Gleichung bei bekanntem v_{mean} der Fließindex n_{Flow} bestimmt werden. Für die normierte Magnitude ergibt sich eine gedämpft oszillatorische Abhängigkeit von τ_e . Mittels einer nicht-linearen least-square Modellierung kann die als Funktion von τ_e gemessene Signalmagnitude eines fließenden Mediums beschrieben und daraus n_{Flow} berechnet werden. Dieses Verfahren ermöglicht auch ohne Ortsauflösung, aus Echozeit-abhängigen Messungen den Fließindex und damit eine Aussage über das rheologische Verhalten der Probe zu extrahieren.

Die normierte Magnitude wurde als Funktion von τ_e exemplarisch für verschiedene n_{Flow} berechnet. Dies verdeutlicht die gedämpft oszillatorische Abhängigkeit (Abbildung 5.22).

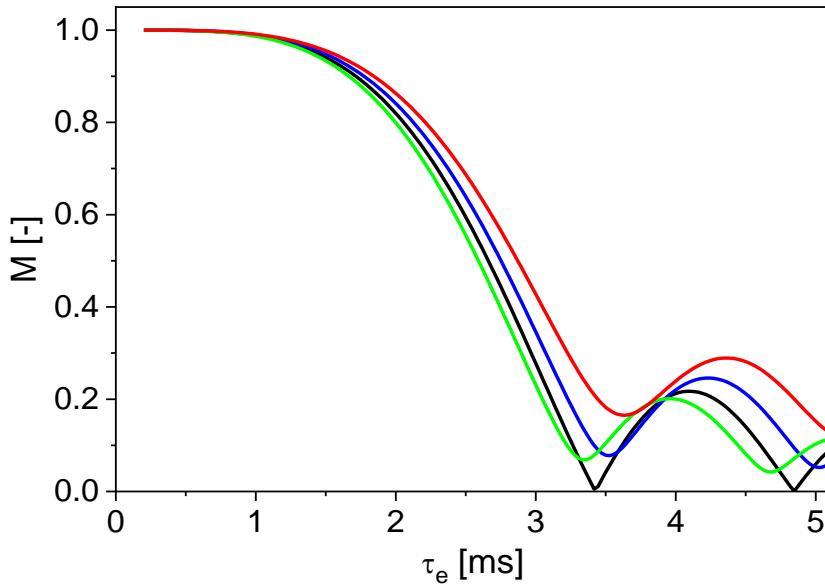


Abbildung 5.22: Mittels Gleichung (5.12) berechnete Werte der normierten Magnitude als Funktion von τ_e mit $v_{\text{mean}} = 0,58 \text{ cm/s}$ und $G_{\text{eff}} = 0,69 \text{ T/m}$ für eine Flüssigkeit mit Newtonschem Verhalten und damit $n_{\text{Flow}} = 1$ (—), zwei scherverdünnende Flüssigkeiten mit $n_{\text{Flow}} = 0,7$ (—) und $n_{\text{Flow}} = 0,5$ (—) sowie eine scherverdickende Flüssigkeit mit $n_{\text{Flow}} = 1,5$ (—). [71]

Bei einer Flüssigkeit mit newtonschem Verhalten zeigt M eine ideale gedämpft oszillatorische Abhängigkeit von τ_e . Scherverdünnendes Verhalten mit $n_{\text{Flow}} < 1$ verschiebt die Kurve nach rechts und oben im Vergleich zu $n_{\text{Flow}} = 1$. Für scherverdickende Flüssigkeiten mit $n_{\text{Flow}} > 1$ wird die Kurve nach links und oben verschoben.

Zur Untersuchung der Sensitivität der Sensormessungen auf n_{Flow} wurden Messungen an verschiedenen Modell- und Zielsystemen bei $v_{\text{mean,vol}} = 0,58 \text{ cm/s}$ als Funktion von τ_e mit dem 12 mm-Probenkopf durchgeführt. Hierzu wurde analog zu den anderen Durchflussversuchen eine Flusstrecke durch den Sensor geführt, durch die die Proben mit einer Schlauchpumpe gefördert werden. Die Berechnung von M aus den Rohdaten erfolgte mittels der oben aufgeführten Gleichungen (5.9) bis (5.14). Die untersuchten Proben und deren Zusammensetzung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Neben Leitungswasser als Newtonschem Fluid wurden zwei CMC-Lösungen verschiedener Konzentration als scherverdünnende Medien untersucht. Darüber hinaus wurde eine wässrige Suspension aus Maisstärke als Beispiel für eine scherverdickende Flüssigkeit sowie eine Suspension aus Graphitpartikeln in Wasser genutzt [106]. Als Zielsystem stand ein extrudierter Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 45 %w/w zur Verfügung.

Tabelle 5.5: Benennung und Zusammensetzung der mit dem NMR-Sensor gemessenen Proben zur Untersuchung der Sensitivität auf n_{Flow} [71].

Probenbenennung	Zusammensetzung
Leitungswasser	Leitungswasser
0,4 %w/w CMC in Wasser	0,4 %w/w CMC in Leitungswasser
1 %w/w CMC in Wasser	1 %w/w CMC in Leitungswasser
40 %w/w Maisstärke in Wasser	40 %w/w Maisstärke in Leitungswasser
30 %w/w Graphit in Wasser	30 %w/w Graphitpulver in Leitungswasser 55 %w/w demineralisiertes Wasser
Anodenslurry	41,85 %w/w Graphit 1,35 %w/w SBR 0,795 %w/w CMC 0,595 %w/w CB

Um geeignete Messparameter zu definieren und die Messergebnisse sinnvoll zu interpretieren, ist eine Kenntnis über das transversale Relaxationsverhalten der untersuchten Proben unerlässlich. Daher wurden CPMG-Magnetisierungszerfälle mit dem NMR-Sensor an den nicht-fließenden Proben gemessen und mit einem physikalisch sinnvollen Modell zur Berechnung der Relaxationsraten beschrieben. Das Gamma-Modell wurde für Leitungswasser, den Anodenslurry, die Graphitsuspension und die Stärkesuspension verwendet. Für die wässrigen CMC-Lösungen ist die Beschreibung mittels eines biexponentiellen Ansatzes sinnvoll. Die Ergebnisse zeigen für den Anodenslurry einen deutlichen Unterschied in $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ gegenüber den anderen Proben (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Transversale Relaxationsraten der mit dem NMR-Sensor gemessenen Proben. [71]

Probenbenennung	Modell	R_2	σ	Anteile
Leitungswasser	Gamma	$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 20 \text{ s}^{-1}$	14 s^{-1}	-
0,4 %w/w CMC in Wasser	Biexponentiell	$R_{2,1} = 36 \text{ s}^{-1}$	-	$x_1 = 0,51$
		$R_{2,2} = 7 \text{ s}^{-1}$	-	$x_2 = 0,49$
1 %w/w CMC in Wasser	Biexponentiell	$R_{2,1} = 37 \text{ s}^{-1}$	-	$x_1 = 0,52$
		$R_{2,2} = 7 \text{ s}^{-1}$	-	$x_2 = 0,48$
40 %w/w Maisstärke in Wasser	Gamma	$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 83 \text{ s}^{-1}$	71 s^{-1}	-
30 %w/w Graphit in Wasser	Gamma	$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 29 \text{ s}^{-1}$	18 s^{-1}	-
Anodenslurry	Gamma	$\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = 560 \text{ s}^{-1}$	540 s^{-1}	-

Ausgehend von den Relaxationsmessungen an stillstehenden Proben wurden die Messparameter für die Durchflussversuche zur Messung von n_{Flow} definiert. Dazu wurden abhängig von den Relaxationseigenschaften der Proben Anpassungen der Messparameter für eine Optimierung des Informationsgehalts der Messergebnisse durchgeführt (Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Messparameter der Durchflussmessungen zur Messung von n_{Flow} mit dem NMR-Sensor. [71]

Parameter	Wasser, CMC-Lösungen, Maisstärke-Suspension	Anodenslurry, Graphit-Suspension
Echozeit τ_e [ms]	0,2 ... 5,2	0,2 ... 5,2
Wiederholzeit [s]	10	4
Anzahl der Echos n [-]	500	150
Receiver Gain [dB]	69	72
Wiederholungen [-]	8 ... 16	16 ... 64

Zunächst werden die Durchflussmessungen der Modellsubstanzen Wasser, 0,4 %w/w CMC in Wasser, 1 %w/w CMC in Wasser und 40 %w/w Maisstärke in Wasser bei $v_{\text{mean,vol}} = 0,58 \text{ cm/s}$ miteinander verglichen (Abbildung 5.23).

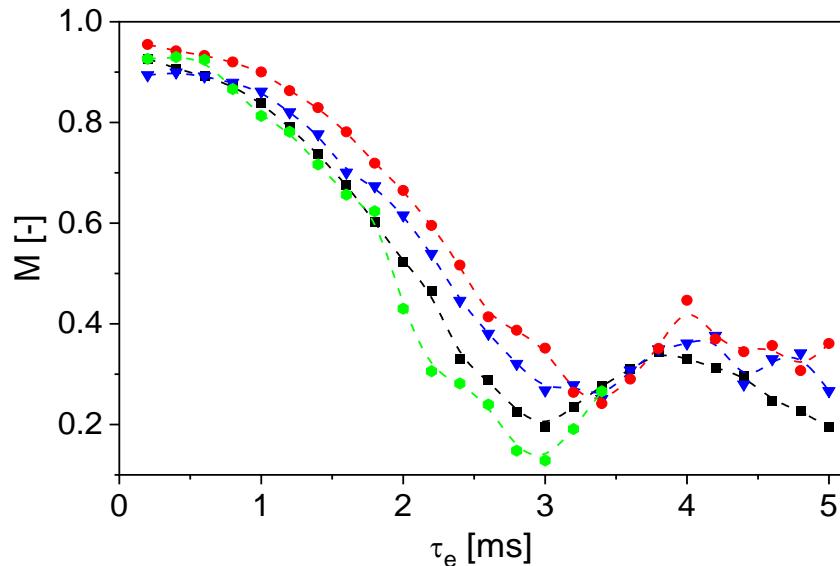


Abbildung 5.23: Normierte Signalmagnituden als Funktion von τ_e bei Messungen mit $v_{\text{mean,vol}} = 0,58 \text{ cm/s}$ für Wasser (■), 0,4 %w/w CMC (▼), 1 %w/w CMC in Wasser (●) und 40 %w/w Maisstärke in Wasser (●). Wasser zeigt Newtonsches Verhalten, während die wässrigen CMC-Lösungen einen scherverdünnenden Charakter haben. Maisstärke in Wasser hat ein scherverdickendes Verhalten. Splines wurden für eine bessere Übersicht hinzugefügt. [71]

Die Ergebnisse zeigen bei der untersuchten Geschwindigkeit einen ähnlichen gedämpft oszillatorischen Verlauf von M als Funktion von τ_e wie die berechneten Daten (Abbildung 5.22). Bei Voraussetzung von newtonschem Fließverhalten für Wasser mit $n_{\text{Flow}} = 1$ wird allerdings deutlich, dass anders als bei den berechneten Ergebnissen $M = 0$ für kein τ_e erreicht wird. Dies lässt sich mit der Verteilung des Magnetfeldgradienten im sensiven Bereich des Sensors sowie durch die Geschwindigkeitsverteilung in der Rohrleitung erklären. Zusätzlich ist ein statistischer Fehler durch die begrenzte Messgenauigkeit zu erwarten. Für die wässrige CMC-Lösung mit einem CMC-Anteil von 0,4 %w/w sind die Datenpunkte gegenüber denen von Wasser nach rechts und oben verschoben, was den Erwartungen für eine scherverdünnende Flüssigkeit

mit $n_{\text{Flow}} < 1$ entspricht. Für die konzentriertere CMC in Wasser-Lösung mit 1 %w/w CMC ist diese Verschiebung noch ausgeprägter. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen aus den MRI-Messungen überein (Abbildung 5.20, Tabelle 5.4). Für die wässrige Maisstärke-Suspension ist $M(\tau_e)$ gegenüber den Werten von Wasser nach unten und links verschoben. Auch dies stimmt mit den Erwartungen zum Verhalten einer scherverdickenden Probe mit $n_{\text{Flow}} > 1$ überein. Für die Maisstärke-Suspension ist zu beachten, dass für $\tau_e > 3,6$ ms wegen der schnellen transversalen Relaxation keine Messdaten angegeben werden. Die Untersuchungen zur inline-Messung des Fließindex an den Modellsystemen zeigt, dass die Methode erfolgreich für Messungen mit dem V-Sensor adaptiert wurde und die gemessenen Ergebnisse gut mit den Erwartungen aus der Fluidmechanik und den Ergebnissen aus den MRI-Messungen übereinstimmen.

Neben den Messungen an den Modellsystemen wurden ebenfalls Untersuchungen der Eignung der Methode an einem Anodenslurry und einer Suspension aus Graphitpartikeln in Wasser bei $v_{\text{mean,vol}} = 0,58$ cm/s durchgeführt (Abbildung 5.24). Die sehr schnelle transversale Relaxation des Anodenslurries (Tabelle 5.6) ist zu beachten. Die Signalintensitäten wurden auf die des jeweils ersten Echos bei $v_{\text{mean,vol}} = 0$ cm/s normiert. Aufgrund der schnellen transversalen Relaxation und des kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des Anodenslurries wurden für kleine τ_e eine größere Anzahl von Phasen ungerader Echos gemittelt.

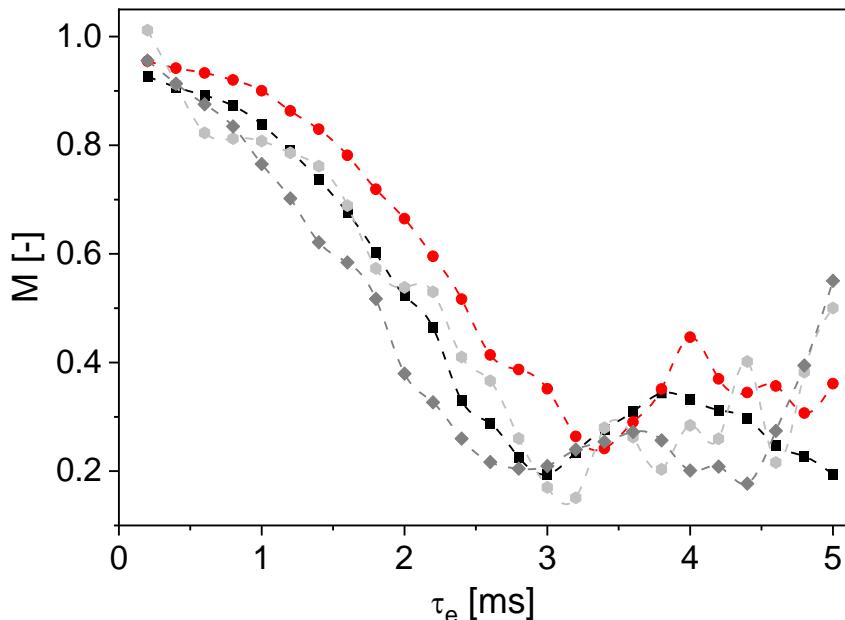


Abbildung 5.24: Normierte Signalmagnituden, die auf eine Messung bei $v_{\text{mean,vol}} = 0$ cm/s normiert wurden, als Funktion von τ_e bei $v_{\text{mean,vol}} = 0,58$ cm/s für Wasser (■), einen Anodenslurry mit einem Feststoffanteil von 45 %w/w (●), 1 %w/w CMC in Wasser (●) und eine Suspension aus 30 %w/w Graphit in Wasser (◆). Die wässrige Graphit-Suspension zeigt im Modell scherverdickendes Verhalten, wohingegen die Kurve für den Anodenslurry zwischen den Kurven für CMC in Wasser und Graphit in Wasser liegt. Verbindungslienien wurden zur besseren Übersicht hinzugefügt. [71]

$M(\tau_e)$ zeigt ein scherverdickendes Verhalten für die wässrige Graphit-Suspension mit $n_{\text{Flow}} > 1$, was typisch für eine partikelbeladene Flüssigkeit ist [106]. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Erkenntnissen aus den MRI-Messungen zum verdünnten Anodenslurry überein (Abbildung 5.20). Für die wässrige CMC-Lösung mit 1 %w/w CMC in Wasser wird scherverdünnendes Verhalten mit $n_{\text{Flow}} < 1$ gemessen. Der Anodenslurry zeigt ein Verhalten zwischen der Graphit-Suspension und der wässrigen CMC-Lösung, vergleichbar mit der Wasserprobe als newtonscher Flüssigkeit. Dies entspricht den Erwartungen, da die Graphitpartikel in der Suspension ein scherverdickendes Verhalten verursachen, während das enthaltene CMC zu einem

scherverdünnenden Verhalten führt. Damit wird ein allmählicher Übergang zwischen den verschiedenen rheologischen Verhaltensweisen beobachtet. Die normierten Signalmagnituden als Funktion von τ_e sind somit sensitiv auf das Fließverhalten der Probe, das sich mit dem Fließindex n_{Flow} quantitativ beschreiben lässt. Dies konnte sowohl an Modellsubstanzen als auch einem Anodenslurry mit technisch relevanter Zusammensetzung gezeigt werden.

In Verbindung mit der aus der Analyse der Phasenverschiebung resultierenden mittleren Fließgeschwindigkeit können aus den CPMG-Messungen im V-Sensor mit konstantem Magnetfeldgradienten Strömungsprofile in einem relevanten Fließgeschwindigkeitsbereich berechnet werden. Die inline gemessenen rheologischen Informationen über die Probe sind ein weiterer wesentlicher Aspekt möglicher Qualitätskontrollmessungen mit dem V-Sensor.

6 Erschließung weiterer Anwendungsgebiete

Für wasserbasierte Anodenslurries mit einer großen Dichte an ^1H -Kernen ist die ^1H -NMR eine gut geeignete Messmethode, die eine ausreichende Sensitivität der Messungen auf die Zielgrößen verspricht. Es sind allerdings auch weitere Anwendungsbereiche der Qualitätskontrolle denkbar, die NMR-Messungen an anderen NMR-aktiven Kernen erforderlich machen. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn eine zu charakterisierende Probe keine ^1H -Kerne enthält oder die Messungen sensitiv auf eine Komponente der Probe sein sollen, die aufgrund der anderen ^1H enthaltenden Komponenten mit der ^1H -NMR nicht differenziert zu detektieren ist. Um mögliche weitere Anwendungsgebiete für den V-Sensor zu erschließen, wurden Versuche zur Detektion des ^{19}F - und des ^7Li -Kerns durchgeführt, wobei auch hier jeweils die transversale Relaxation untersucht wurde. Der Schwingkreis wurde jeweils so modifiziert, dass Messungen bei der entsprechenden Larmorfrequenz ermöglicht wurden.

6.1 Messungen am ^{19}F -Kern

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) sind organische Verbindungen, bei denen mindestens ein Wasserstoffatom an den Kohlenwasserstoffketten durch ein Fluoratom ersetzt ist. Die breiten Nutzungsmöglichkeiten und für viele Anwendungen nützlichen Eigenschaften von PFAS führen zu einer Anreicherung der Substanzen in natürlichen Gewässern und in der Folge in Organismen und im menschlichen Körper. Problematisch ist dabei die Eigenschaft, dass PFAS nur sehr schwer biologisch abbaubar sind, woher der Name der „Ewigkeitschemikalien“ herröhrt [107]. Als Folge dieser negativen Eigenschaften und der kaum kalkulierbaren Folgen des Einsatzes von PFAS wurden einige Substanzen bereits gesetzlich verboten. Die Thematik bleibt allerdings aktuell und es ist mit weiterer Regulierung zu rechnen. [108]

Für ^{19}F -NMR-Messungen ergeben sich vor diesem Hintergrund diverse Einsatzmöglichkeiten. Beispielsweise ist die Quantifizierung des Gehalts an PFAS in Gewässern oder Abwässern von Produktionsanlagen denkbar. Des Weiteren können Anwendungen entwickelt werden, die eine Detektion fluorhaltiger Verbindungen in Materialien ermöglichen, die durch gesetzliche Anforderungen einer Regulierung von PFAS unterliegen. Vor dem Hintergrund der Batterieherstellung ergeben sich Fragestellungen hinsichtlich des Einsatzes von fluorhaltigen Bindern in Kathoden, wo beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) genutzt wird, in dem zu gleichen Teilen Fluor- und Wasserstoffatome an die Kohlenstoffketten gebunden sind [9]. Auch im Rahmen des Batterierecyclings ist eine leistungsfähige Analytik zur Detektion von PFAS denkbar.

^{19}F hat gegenüber dem ^1H -Kern ein um den Faktor 1,063 kleineres gyromagnetisches Verhältnis bei einer relativen natürlichen Häufigkeit von 100 %. Dies führt dazu, dass die Larmorfrequenz bei ^{19}F -Messungen bei gleichem \mathbf{B}_0 um den Faktor 1,063 kleiner ist als bei den ^1H -Messungen. Zur Untersuchung der Machbarkeit von ^{19}F -Messungen mit dem V-Sensor wurde die Eignung des inline-fähigen Probenkopfs mit der gebogenen Figure-8 Spule und eines volumetrischen Probenkopfs hierfür geprüft. Die Abstimmbereiche der Trimm-Kondensatoren in den NMR-Schwingkreisen sind bei beiden Probenköpfen mit 1 bis 120 pF ausreichend groß, sodass die Resonanzfrequenz auf die Larmorfrequenz des ^{19}F -Kerns eingestellt werden kann, ohne eine mechanische Modifizierung des Schwingkreises durchführen zu müssen.

Zur Untersuchung der Sensitivität der Messungen mit dem inline-fähigen Probenkopf wurden CPMG-Messungen an einem PTFE-Zylinder, der direkt auf der Spule positioniert wurde, sowie an pulverförmigem PVDF durchgeführt. Die Messparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. An der PVDF-Probe wurde zum Vergleich auch eine ^1H -Messung mit dem gleichen Probenkopf durchgeführt.

Tabelle 6.1: Parameter der ^{19}F -Sensitivitätsuntersuchungen an PTFE und PVDF mit dem inline-fähigen Probenkopf und dem volumetrischen Probenkopf.

Parameter	Figure-8 Spule	Figure-8 Spule	Volumenspule
	PTFE	PVDF	PVDF
NMR-Frequenz [MHz]	20,87	20,87	20,88
90° Pulsdauer [μs]	7,3	7,3	6,5
Pulsdämpfung [dB]	12	12	8
Echozeit τ_e [ms]	0,042	0,042	0,032
Wiederholzeit [s]	2	0,2	0,5
Anzahl der Echos n [-]	200	200	200
Receiver Gain [dB]	70	96	74
Wiederholungen [-]	64	2048	512

Um die Auswirkungen eines möglichen Hintergrundsignals des inline-fähigen Probenkopfs auszuschließen, wurde auch eine Messung ohne Probe durchgeführt. Die gemessenen Magnetisierungszerfälle zeigen, dass die Sensormessungen sensitiv auf das ^{19}F -NMR-Signal der gemessenen Proben sind und kein ^{19}F -Hintergrundsignal zu detektieren ist (Abbildung 6.1).

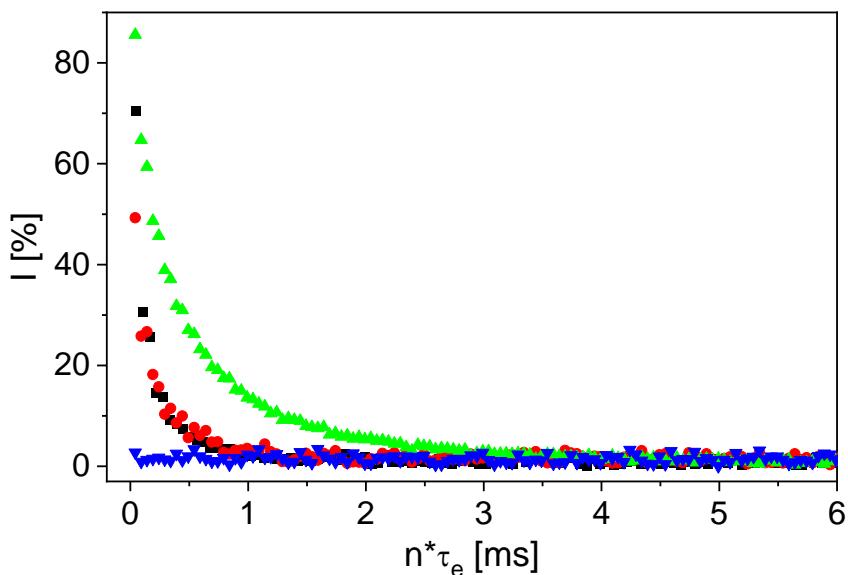


Abbildung 6.1: CPMG-Magnetisierungszerfälle der ^{19}F -Messungen mit dem inline-fähigen Probenkopf an PTFE (\blacktriangle), PVDF (\bullet) sowie ohne Probe (\blacktriangledown). Außerdem wurde eine ^1H -Messung an PVDF durchgeführt (\blacksquare). Die Messungen zeigen die Machbarkeit von ^{19}F -Messungen mit dem inline-fähigen Probenkopf.

Es wird außerdem deutlich, dass verschiedene PFAS auf Grundlage ihrer Relaxationseigenschaften durch Messungen mit dem Sensor voneinander unterschieden werden können. Die zusätzliche ^1H -Messung an PVDF zeigt eine ähnliche Signalintensität wie die ^{19}F -Messungen, was im Einklang mit der Häufigkeit der beiden Kerne im PVDF steht, wobei dennoch auch das unterschiedliche γ beachtet werden muss.

Der volumetrische Probenkopf enthält einen PTFE-Hohlzylinder, um den die Spule des NMR-Schwingkreises gewickelt ist (analog zu Abbildung 4.4 links). Somit ist mit einem ^{19}F -Hintergrundsignal des Probenkopfs zu rechnen, das jedoch zum Nachweis der Sensitivität der Messungen auf ^{19}F genutzt werden kann. Mit dem volumetrischen Probenkopf wurden Messungen ohne Probe und mit pulverförmigem PVDF durchgeführt (Abbildung 6.2). Aufgrund des PTFE-Hintergrundsignals wurde eine Differenz zwischen den Magnetisierungszerfällen der Messung an PVDF und der Messung ohne Probe berechnet, um den „reinen“ Beitrag des PVDF zum Gesamtsignal zu extrahieren. Dies basiert auf der Annahme, dass die Signale strikt additiv sind und ein Beitrag der Probenkopfabstimmung vernachlässigbar ist.

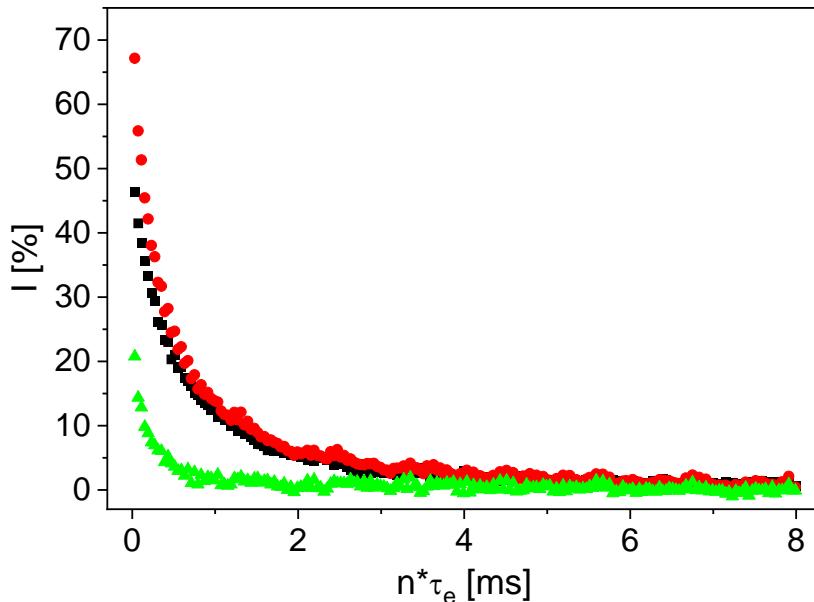


Abbildung 6.2: CPMG-Magnetisierungszerfälle der ^{19}F -Messungen mit dem volumetrischen Probenkopf ohne Probe (■) und mit PVDF (●). Es wurde eine Differenz der beiden Zerfälle berechnet (▲), um das PTFE-Hintergrundsignal des Probenkopfs aus der PVDF-Messung zu eliminieren.

Auch mit dem volumetrischen Probenkopf ist eine Sensitivität auf ^{19}F nachweisbar. Das deutliche Hintergrundsignal des PTFE-Hohlzylinders ist im Magnetisierungszerfall der Messung an PVDF erkennbar. Durch die Berechnung der Differenz der Zerfälle ist jedoch das Signal des PVDF zu extrahieren. Perspektivisch ist ein Austausch des PTFE-Zylinders durch ein Material ohne Fluor anzustreben, um volumetrische Messungen ohne ^{19}F -Hintergrundsignal zu gewährleisten. Ein entsprechendes Bauteil wurde bereits mittels 3D-Druck gefertigt.

Die ^{19}F -Messungen mit dem V-Sensor zeigen sowohl mit dem inline-fähigen Probenkopf mit der Figure-8 Spule als auch mit dem volumetrischen Probenkopf eine gute Sensitivität, sodass diverse Einsatzgebiete denkbar sind. Die Tatsache, dass die Hardware sowohl für ^1H als auch für ^{19}F -Messungen genutzt werden kann und für einen Wechsel zwischen den beiden Kernen lediglich der Schwingkreis abgestimmt werden muss, eröffnet ein breites Anwendungsspektrum. Hierbei sind für Einsätze in der Qualitätskontrolle oder in der Detektion von PFAS als Schadstoffe in der Umwelt sowohl statische als auch Durchströmungsmessungen realisierbar. Es ist jedoch mit Hinblick auf mögliche Hintergrundsignale auf den Einsatz geeigneter Materialien beim Probenkopfbau zu achten.

6.2 Messungen am ^7Li -Kern

Lithium hat wegen seiner Verwendung zur Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien eine herausragende Bedeutung in Verbindung mit einer großen Nachfrage nach dem Element. Dies führt als Folge der begrenzten wirtschaftlichen Verfügbarkeit zu Herausforderungen bei der Rohstoffgewinnung. Der größte Teil des europäischen Lithiumbedarfs wird durch Importe über den globalen Markt gedeckt, wobei die größten Lithiumvorkommen in Südamerika und China vorhanden sind [109]. Konventionelle Prozesse zur Lithiumgewinnung haben einen großen Verbrauch von Wasser und Bodenressourcen. In Verbindung mit dem prozessbedingten Ausstoß von CO_2 sind eine Optimierung der bekannten Verfahren oder innovative Neuentwicklungen anzustreben. [109]

Für die Entwicklung ressourcen- und umweltschonender Prozesse zur Lithiumgewinnung sind ebenfalls leistungsfähige analytische Methoden zur Messung des Lithiumgehalts in Abbau-, Zwischen- und Fertigprodukten notwendig. Der ^7Li -Kern ist NMR-aktiv und hat eine relative natürliche Häufigkeit von 92,4%. Die ^7Li -NMR ist bei Hochfeldmessungen etabliert und wird für diverse Anwendungen, insbesondere in der NMR-Spektroskopie, eingesetzt [110-112]. In der Niederfeld-NMR ist die Messung des ^7Li -Kerns bisher jedoch nur vereinzelt vertreten [113]. Für Messungen mit dem Niederfeld-NMR-Sensor führt das gegenüber dem ^1H -Kern um den Faktor 2,573 kleinere γ zu einem kleineren Signal-zu-Rausch Verhältnis als bei vergleichbaren ^1H -Messungen und zu einer Larmorfrequenz von 8,64 MHz für den ^7Li -Kern. Diese Frequenz ist mit den vorhandenen Probenköpfen wegen des begrenzten Kapazitätsbereichs der Trimm-Kondensatoren nicht einstellbar, sodass die Kondensatoren im 12 mm-Probenkopf bei identischer Spulengeometrie durch Modelle mit größerer Kapazität ersetzt wurden. Die Messung des ^1H -Kerns mit derselben Hardware ist damit gegenwärtig, anders als bei den ^{19}F -Untersuchungen, ausgeschlossen.

Für den Nachweis der Sensitivität der Sensormessungen auf den ^7Li -Kern wurden in Zusammenarbeit mit R. Lerner transversale Relaxationsmessungen mit der CPMG-Pulssequenz an wässrigen LiCl-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen in 10 mm NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Messparameter wurden für eine größtmögliche Signalintensität an einer Probe mit großer LiCl-Konzentration und zusätzlich hinzugegebenem GdCl für eine schnellere longitudinale Relaxation optimiert (Tabelle 6.2). Für die reinen LiCl-Lösungen wurde die Wiederholzeit auf 20 s festgelegt, basierend auf ^7Li -Messungen der longitudinalen Relaxation, die $T_1 \approx 3$ s ergaben.

Tabelle 6.2: Parameter der ^7Li -Messungen an wässrigen LiCl-Lösungen.

Parameter	LiCl-Lösung mit GdCl	LiCl-Lösungen
NMR-Frequenz [MHz]	8,64	8,64
90° Pulsdauer [μs]	15,5	15,5
Pulsdämpfung [dB]	7	7
Echozeit τ_e [ms]	0,1	1,5
Wiederholzeit [s]	2	20
Anzahl der Echos n [-]	3199	3199
Receiver Gain [dB]	110	110
Wiederholungen [-]	256	176

Für die Messungen wurde kristallines LiCl eingewogen und in demineralisiertem Wasser gelöst. Es sei angemerkt, dass das kristallin vorliegende LiCl hygroskopisch ist, sodass es zu kleinen Abweichungen der

durch Wägung bestimmten Lithiumkonzentration zur tatsächlichen Konzentration kommt. Es wurden Messungen an Proben mit Lithiumkonzentrationen von 55 g/L, 30 g/L, 16 g/L, 8 g/L und 4 g/L durchgeführt, wobei zur Berechnung nur der Li⁺-Anteil am LiCl berücksichtigt wurde, um die reine Konzentration des Lithiums angeben zu können. Die gemessenen Magnetisierungszerfälle an den LiCl-Lösungen zeigen die Machbarkeit von ⁷Li-Messungen mit dem NMR-Sensor, ausgestattet mit einem Probenkopf für volumetrische Messungen (Abbildung 6.3). Der Einfluss der Lithiumkonzentration auf die gemessene Signalintensität ist eindeutig und linear.

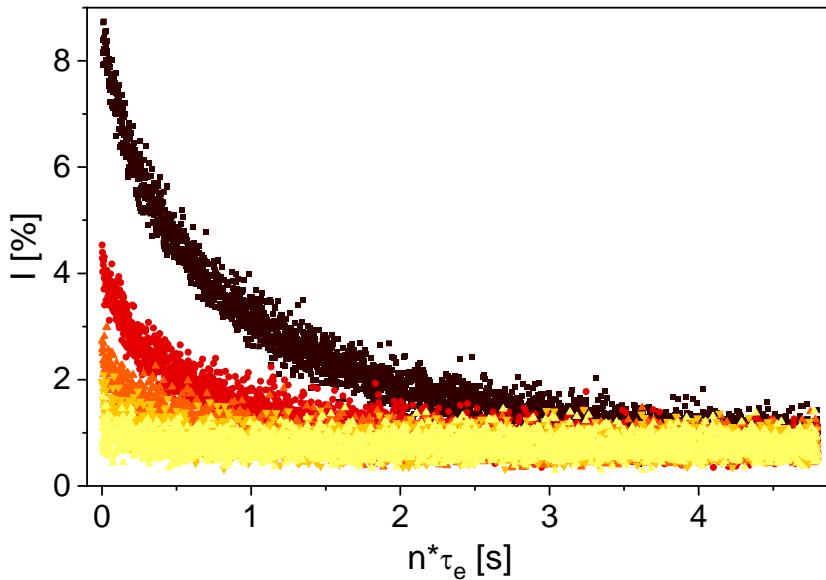


Abbildung 6.3: CPMG-Magnetisierungszerfälle der ⁷Li-Messungen mit dem 12 mm-Probenkopf an wässrigen LiCl-Lösungen mit Lithiumkonzentrationen von 55 g/L (■), 30 g/L (●), 16 g/L (▲), 8 g/L (▽) und 4 g/L (△).

Die Messergebnisse zeigen, dass unter den gegebenen Voraussetzungen ein Lithiumsignal bis zu einer Lithiumkonzentration von 4 g/L messbar ist. Bei Proben mit kleinerer Konzentration konnte unter den gegenwärtigen Gegebenheiten kein Lithiumsignal mehr detektiert werden.

Für die weitere Untersuchung potentieller Anwendungsgebiete wurden auch Messungen an einer LiCl-Lösung mit einer Lithiumkonzentration von 55 g/L mit dem NMR-Sensor im Durchfluss durchgeführt. Dazu wurde ein PMMA-Rohr als Teil einer Flusstrecke durch den ⁷Li-fähigen Probenkopf geführt. Die Förderung erfolgte mittels einer Schlauchpumpe mit mehreren parallelen Kanälen zur Reduktion der Pulsation. Die auf T_1 basierende Wiederholzeit der Messungen ist auf Grundlage der bei Voruntersuchungen gemessenen langsamsten longitudinalen Relaxation in der Größenordnung von 15 bis 20 s. Dies stellt eine Limitierung der Zeitauflösung bei potentiellen Anwendungen in der Qualitätskontrolle dar. Des Weiteren ist bei Durchflussmessungen als Folge der kurzen Einlaufstrecke im statischen Magnetfeld des Sensors von einem ausgeprägten Inflow-Effekt nach der Definition in dieser Arbeit auszugehen, da die Verweilzeit der ⁷Li-Kerne in \mathbf{B}_0 nicht ausreicht, um die longitudinale Magnetisierung vollständig aufzubauen. Dem kann mit einer Vorpolarisation der Magnetisierung vor Eintritt der Kerne in den sensitiven Bereich des Sensors entgegengewirkt werden. Dazu wurde eine Vorpolarisationsstrecke mit einer Länge von 270 mm genutzt, die auch schon in [114] angewendet wurde (Abbildung 6.4). Diese besteht aus mehreren Halbach-Arrays, durch die die Rohrleitung in Richtung des Sensors führt. Für eine effektive Vorpolarisation muss die Magnetenordnung direkt am Sensor positioniert werden und das Magnetfeld den gleichen Richtungsvektor wie \mathbf{B}_0 des Sensormagneten aufweisen, sodass die longitudinale Magnetisierung der in den Sensor eintretenden

^7Li -Kerne möglichst groß ist. Die Verweilzeit und damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Vorpolarisationsstrecke beeinflussen den Magnetisierungsaufbau. Damit ist bei Überschreiten einer kritischen Strömungsgeschwindigkeit auch ein Inflow-Effekt zu erwarten. Diese liegt allerdings deutlich über der kritischen Geschwindigkeit für den Fall, dass auf die Vorpolarisationsstrecke verzichtet wird.



Abbildung 6.4: Die für die Durchflussversuche verwendete Vorpolarisationsstrecke mit einer Länge von 27 cm, die dankenswerterweise von E. Hardy zur Verfügung gestellt wurde. Hierdurch wird bei Durchflussversuchen eine Reduktion der T_1 -abhängigen Wiederholzeit ermöglicht, sodass in der gleichen Messdauer ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis erreicht wird als ohne Vorpolarisation.

Neben der Reduktion des Inflow-Effekts führt der Einsatz der Vorpolarisationsstrecke in Verbindung mit dem Fließen der Probe dazu, dass eine kleinere Wiederholzeit gewählt werden kann. Die in den sensitiven Bereich eintretenden Kernspins haben eine vollständig aufgebaute longitudinale Magnetisierung und die transversale Relaxation kann gemessen werden. Nach Detektion des Echoes stehen durch den Fluss bereits neue Kernspins mit vollständiger longitudinaler Magnetisierung für die Anregung zur Verfügung. Die Wiederholzeit wird somit nicht durch die NMR-Relaxation, sondern auch durch die Fließgeschwindigkeit bestimmt. Voraussetzung hierfür ist, dass der Outflow-Effekt bei der gewählten τ_e klein ist. Die Wahl einer kleineren Wiederholzeit führt dazu, dass in der gleichen zur Verfügung stehenden Zeit mehr Wiederholungen gemessen und damit das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Messung verbessert werden kann.

Die Durchflussmessungen wurden bei drei verschiedenen $v_{\text{mean,vol}}$ von 0 cm/s; 0,86 cm/s und 1,72 cm/s jeweils mit und ohne Einbau der Vorpolarisationsstrecke durchgeführt (Abbildung 6.5). Durch Einbau der Vorpolarisationsstrecke erhöht sich die Larmorfrequenz von 8,64 MHz auf 8,76 MHz. Des Weiteren wurden für jede Messung 80 Wiederholungen gemessen, die restlichen Messparameter der CPMG-Pulssequenz sind analog zu den Einstellungen der statischen Messungen an LiCl-Lösungen (Tabelle 6.2).

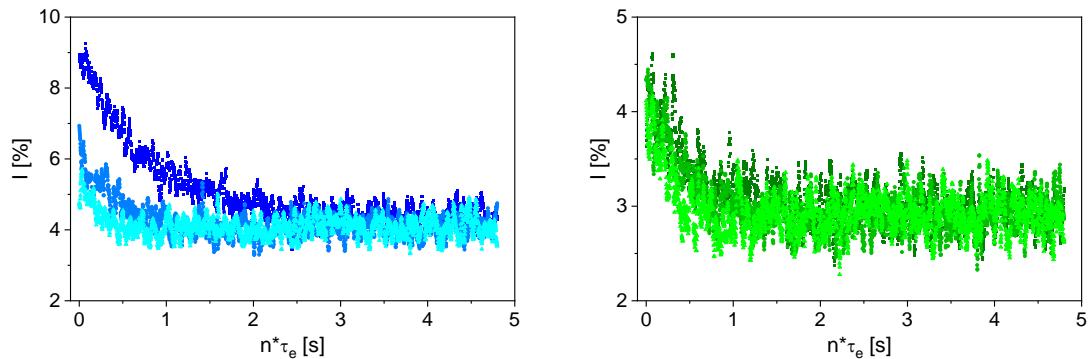


Abbildung 6.5: Geglättete CPMG-Magnetisierungszerfälle der ^7Li -Durchflussmessungen an einer wässrigen LiCl-Lösung mit einer Lithiumkonzentration von 55 g/L ohne Vorpolarisation (links) und mit Vorpolarisation (rechts) bei $v_{\text{mean},\text{vol}} = 0 \text{ cm/s}$ (■, ■), $0,86 \text{ cm/s}$ (●, ●) und $1,72 \text{ cm/s}$ (▲, ▲). Ohne Vorpolarisation wird die Signalintensität mit zunehmendem $v_{\text{mean},\text{vol}}$ kleiner. Mit Vorpolarisation ist dieser Effekt deutlich weniger ausgeprägt.

Die Durchflussmessungen ohne Vorpolarisation zeigen, dass die gemessene Signalintensität mit zunehmendem v_{mean} kleiner wird. Dies ist auf eine nicht ausreichend aufgebaute longitudinale Magnetisierung vor der Anregung zurückzuführen. Die Verweilzeit der ^7Li -Kerne in der ca. 30 mm langen Vorpolarisationsdistanz im V-Sensor reicht im betrachteten Geschwindigkeitsbereich nicht aus. Bei Einbau der externen Vorpolarisationsstrecke (Abbildung 6.4) in die Flussstrecke ist der Inflow-Effekt kaum ausgeprägt. Die mittlere Verweilzeit in der Magnetisierungsstrecke beträgt bei $v_{\text{mean}} = 1,72 \text{ cm/s}$ ca. 15,7 s, was mit Hinblick auf T_1 von ^7Li in LiCl-Lösungen zu einer ausreichenden Magnetisierung vor der Anregung führt. Der kleine Einfluss des Inflow-Effekts ist auf die Ausbildung eines Strömungsprofils bei laminarem Fluss in der Rohrleitung zurückzuführen. Bei einer idealen Hagen-Poiseuille-Strömung beträgt v_{max} in der Mitte des Rohrs dem doppelten von v_{mean} , was zur Hälfte der Verweilzeit in der Vorpolarisationsstrecke und damit zu $M < M_0$ vor der Anregung führt.

Die ^7Li -Durchflussmessungen zeigen, dass die hier genutzte Vorpolarisationsstrecke zur Reduzierung des in dieser Arbeit als Inflow-Effekt bezeichneten Flusseffekts genutzt werden kann, was insbesondere bei Proben mit langem T_1 vorteilhaft ist. Des Weiteren kann die zuvor auf 20 s festgelegte Wiederholzeit verkleinert werden, da durch den Fluss stetig Kerne mit Vormagnetisierung in den sensitiven Bereich eintreten. Somit können in der gleichen zur Verfügung stehenden Messdauer mehr Experimente gemessen werden, was zu einem größeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Experimentelle Untersuchungen hierzu sowie damit verbunden eine Messung des Detektionslimits sind perspektivisch anzustreben und Gegenstand weiterer Untersuchungen.

7 Q-Switch für NMR-Messungen an Proben mit schneller Relaxation

Die bisher vorgestellten Untersuchungen und Messungen an Anodenslurries konnten die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des V-Sensors in der Qualitätskontrolle aufzeigen. Des Weiteren wurden die Limitierungen der Methoden deutlich, die teilweise physikalisch und teilweise Hardware-bedingt sind. Insbesondere RDT ist eine Größe, die bei Messungen an Anodenslurries und anderen Proben mit schneller transversaler Relaxation die Möglichkeiten des Informationsgewinns aus den NMR-Messungen limitiert. RDT bezeichnet in der NMR die Zeitspanne nach einem Hochfrequenzpuls, in der keine Messsignale detektiert werden können. Die im Schwingkreis nach einem Puls verbleibende Energie oszilliert gedämpft zwischen den Komponenten des Schwingkreises und wird dabei in einer spezifischen Zeitspanne bis ins Rauschniveau dissipiert. Bei einer Überlagerung der verbleibenden Energie des Pulses mit einem physikalisch bedingt kleinen NMR-Signal ist dieses nicht verwertbar, sodass erst nach Verstreichen der Hardwarebedingten RDT ein freier Induktionszerfall oder ein Spin-Echo gemessen werden können. Das Abklingen der Restenergie ist somit nicht nur nach einem 90° -Anregungspuls, sondern auch nach einem 180° -Refokussierungspuls von Bedeutung (Abbildung 7.1).

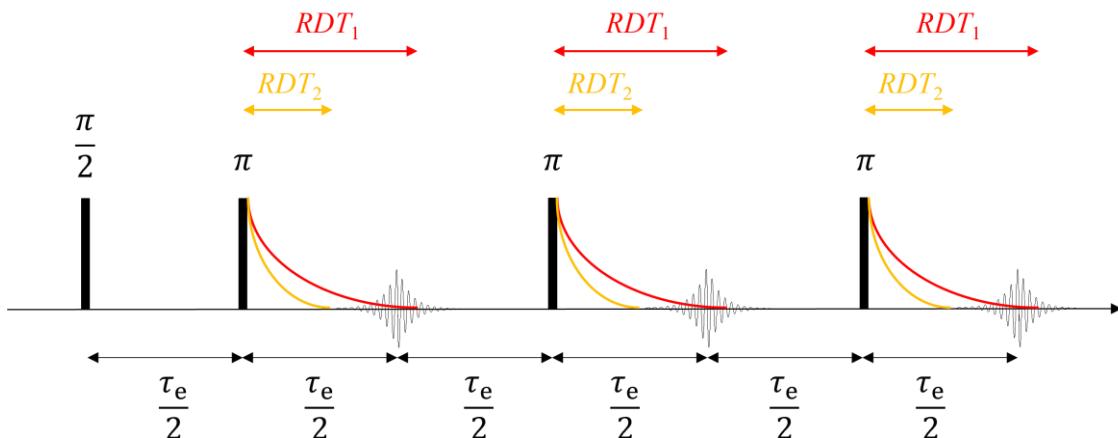


Abbildung 7.1: Ausschnitt einer CPMG-Pulssequenz mit drei Echos. Das Abklingen der Restenergie nach den Refokussierungspulsen erfolgt beispielhaft für zwei Schwingkreise unterschiedlich schnell und führt damit zu unterschiedlichen RDT. Bei RDT_1 (rot) überlagert das Abklingen das Spin-Echo, sodass keine sinnvolle Messung möglich ist. Bei RDT_2 (gelb) ist die Restenergie vor Beginn der Echoakquisition bis ins Rauschniveau abgeklungen, sodass das „reine“ Echo gemessen wird.

Damit bestimmt RDT zusammen mit der Pulsdauer und der Akquisitionszeit zur Detektion des Echoes den minimal wählbaren Wert von τ_e . Für Messungen mit der CPMG-Pulssequenz an Proben mit schneller transversaler Relaxation wie Feststoffe oder Proben mit paramagnetischen Bestandteilen bedeutet das, dass durch ein limitiertes τ_e der Magnetisierungszerfall abgeklungen ist, bevor eine ausreichende Anzahl an Echos für eine sinnvolle Modellierung des Zerfalls gemessen werden konnte (Abbildung 7.2). RDT kann also entscheidend für die grundsätzliche Messbarkeit von spezifischen Proben sein. Eine Minimierung der RDT ist somit erstrebenswert, insbesondere bei Proben mit komplexem und schnellem transversalem Magnetisierungszerfall.

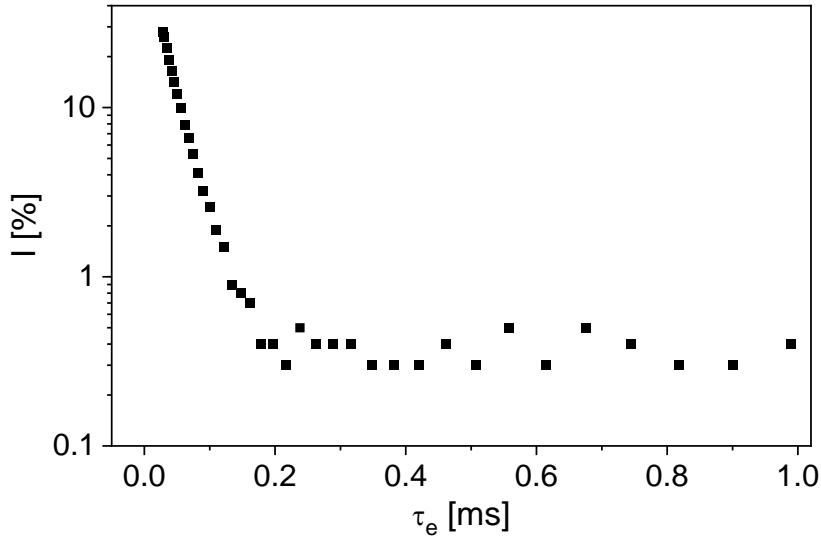


Abbildung 7.2: Beispiel für einen Hahn-Echo Magnetisierungszerfall eines harten Polymers mit schneller transversaler Relaxation, gemessen mit einem volumetrischen Probenkopf. τ_e ist durch RDT limitiert, sodass nur 20 Punkte vor Erreichen des Rauschniveaus gemessen werden können.

Die Güte Q eines Schwingkreises beschreibt das Verhältnis von gespeicherter Energie zum thermischen Energieverlust pro Oszillationsperiode. In der NMR wird Q zur Angabe des Verhältnisses zwischen der Resonanzfrequenz des Schwingkreises und der Bandbreite $\Delta\omega$ genutzt:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (7.1)$$

Ein großer Q -Faktor bedeutet, dass die Bandbreite schmal ist und damit die Empfindlichkeit des NMR-Schwingkreises groß. Dies führt bei der Messung zu einem großen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Ein kleiner Q -Faktor gibt an, dass die Bandbreite groß ist, was die Detektion von Signalen mit einer größeren Frequenzverschiebung ermöglicht. Bei einem Schwingkreis mit großem Q ist nach einem Hochfrequenzpuls viel Energie im Schwingkreis gespeichert, was zu einer größeren RDT führt. Ein Umschalten von Q zu kleineren Werten direkt nach einem Puls ist somit ein Weg zur Verkleinerung der RDT. Jedoch muss vor der Akquisition eines NMR-Signals zur Erreichung einer ausreichend großen Signalintensität wieder auf ein großes Q umgeschaltet werden. [115, 116]

Die gezielte Veränderung des Q -Faktors des NMR-Schwingkreises in kleinen Zeitintervallen kann durch Implementierung einer elektronischen Schaltung in den Schwingkreis erfolgen. Die Anwendung eines solchen Q-Switches ist in der NMR bekannt und findet vielfältige Anwendungen mit dem Ziel, die Hardwarebedingt minimal wählbare Echozeit zu verkleinern [115-119]. Die Notwendigkeit eines Q-Switchs ist insbesondere bei der Niederfeld-NMR wegen des kleineren Signal-zu-Rausch Verhältnisses und der inhomogenen Magnetfelder von Bedeutung. Des Weiteren ist die elektrotechnische RDT bei kleinen Frequenzen größer als bei hohen Frequenzen, was sich auch in der typischen RDT von Niederfeld- und Hochfeld-NMR-Instrumenten zeigt. Durch Aktivierung der Schaltung direkt nach einem Hochfrequenzpuls wird die Energie im Schwingkreis durch Zuschaltung von Verlustwiderständen in Wärmeenergie überführt und dadurch schneller dissipiert. Eine kurze Schaltzeit in der Größenordnung von Bruchteilen von Mikrosekunden ist dabei unerlässlich, um die RDT so weit wie möglich zu reduzieren. Für die Weiterentwicklung des im Rahmen dieser Arbeit genutzten NMR-Sensors wurde der Arbeitsgruppe ein Schaltplan für einen Q-Switch

von der Firma Bruker zur Verfügung gestellt. Der Zusammenbau der Komponenten des Q-Switch erfolgte durch einen Mitarbeiter der elektrischen Werkstatt des MVM.

7.1 Hardware

Der realisierte Q-Switch wurde auf einer maschinell hergestellten Platine mit Abmessungen von ungefähr 50 mm mal 40 mm aus SMD-Bauteilen (engl.: Surface-mounted device) aufgebaut. Die Aktivierung des Q-Switch zum Schalten des NMR-Schwingkreises auf ein kleines Q erfolgt über ein Trigger-Signal, das dem Q-Switch über eine 5 V TTL-Ansteuerung (Transistor-Transistor-Logik) zugeführt wird. Das Trigger-Signal wird von der für die NMR-Messungen genutzten Elektronikeinheit erzeugt. Während des Sendens eines Hochfrequenzpulses werden in der Q-Switch-Schaltung mit Hilfe von Diolen Kondensatoren aufgeladen. Direkt nach Ende des Pulses steht durch die Kapazität der Kondensatoren Energie zur Verfügung, die bei einer erfolgten Aktivierung des Q-Switch über die TTL-Ansteuerung über eingebaute PIN-Dioden umgewandelt wird. Durch den Stromfluss durch diese PIN-Dioden werden Verlustwiderstände zum NMR-Schwingkreis hinzugeschaltet, die die nach dem Puls im Schwingkreis vorhandene Restenergie in kurzer Zeit in Wärme umwandeln und damit aus dem Schwingkreis entfernen. Ist die in den Kondensatoren des Q-Switch gespeicherte Energie verbraucht, werden die PIN-Dioden wieder hochohmig, sodass der Q-Switch deaktiviert und der NMR-Schwingkreis wieder ungedämpft wird. Der Anschluss der Q-Switch-Schaltung an den NMR-Schwingkreis erfolgt über Anschlüsse, die parallel zur Solenoidspule im NMR-Schwingkreis geschaltet werden.

Zur Erprobung der Eigenschaften und Anwendungsgebiete des Q-Switch und die weitere Optimierung wurde ein Probenkopf für den NMR-Sensor entwickelt und realisiert. Dieser beinhaltet eine Befestigungsmöglichkeit für die Platine des Q-Switch sowie eine Bohrung zur Durchführung des Kabels, über das der Q-Switch mittels der TTL-Verbindung angesteuert wird. Die Montage der Platine erfolgt im Inneren des Aluminiumgehäuses des Probenkopfes, um eine Einstrahlung von elektromagnetischen Signalen aus der Umgebung zu verhindern und die Anschlussleitungen an den Schwingkreis möglichst kurz auszuführen. Der NMR-Schwingkreis besteht aus zwei zu den anderen Probenköpfen baugleichen, trimmbaren Kondensatoren sowie einer Solenoidspule aus Kupferdraht um einen PTFE-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 12 mm, in dem die Probe für die Messung positioniert wird (Abbildung 7.3). Die Montage eines Rohres im sensitiven Bereich für Durchflussmessungen ist möglich. Die Spule wurde hinsichtlich der Windungsanzahl gegenüber dem 12 mm-Probenkopf modifiziert, da der Anschluss des Q-Switch an den Schwingkreis zu einer Veränderung der Kapazität und damit der Resonanzfrequenz führt. Die Kompensation erfolgt über die Induktivität der Spule, die abhängig von der Windungsanzahl ist.

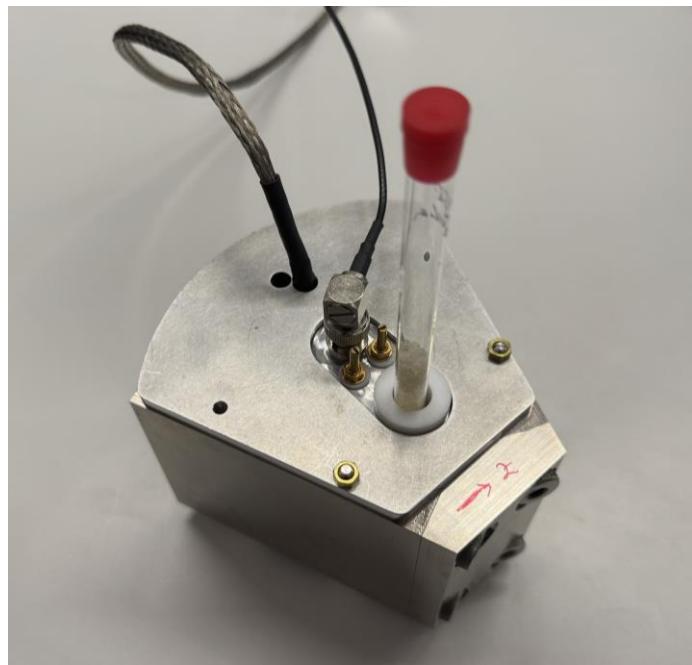


Abbildung 7.3: Für den Einsatz des Q-Switch realisierter Probenkopf, eingesetzt in die V-förmige Magnetenordnung. Die Ansteuerung des Q-Switch erfolgt über ein separates Kabel (mit Metallgeflecht). Im Inneren der Solenoidspule ist hier eine Probe mit einem festen Polymer positioniert.

7.2 Software-Implementierung

Für die Aktivierung des Q-Switch zur kurzzeitigen Reduzierung des Q-Faktors des Schwingkreises ist ein Trigger-Signal notwendig, das von der kommerziellen Elektronikeinheit (Bruker *the minispec*, NF Version) ausgeht, die für die Messungen mit dem NMR-Sensor verwendet wird. Die Ansteuerung von gepulsten Gradienten erfolgt über ein TTL-Trigger-Signal, sodass für die Aktivierung des Q-Switches diese Funktion der Trigger-Erzeugung genutzt werden kann. Der Q-Switch wird dazu mit der Elektronikeinheit über die Gradientenschnittstelle verbunden. Zur Auslösung eines Trigger-Signals ist in der zugrundeliegenden Programmiersprache ExpSpel von Bruker, in der die Pulssequenzen programmiert werden, eine Funktion integriert, die zum Senden eines Triggers zu einem definierten Zeitpunkt und für eine definierte Dauer führt.

Bei einer Hahn-Echo Pulssequenz werden die Hochfrequenzpulse im ExpSpel-Code mittels *pulses* aktiviert (Abbildung 7.4). Mittels dem Befehl *ssp* wird ein geshaped Puls einer definierten Pulsdauer und -amplitude generiert. Der Befehl *sd* dient zur Integration von Wartezeiten, hier in Form der halben Echozeit, abzüglich der halben Pulsdauern des 90° - und des 180° -Pulses. Die Datenakquisition des Echosignals erfolgt über den Befehl *adi*. Mit *endpulses* wird die Sequenz zur Erzeugung der Hochfrequenzpulse und Messung des Echoes beendet. Zu beachten ist die unterschiedliche Definition der Zeiteinheit bei den verschiedenen Befehlen, sodass teilweise zwischen Milli- und Mikrosekunden umgerechnet wird.

```

    pulses;
    ssp(p1,ph90,6);
    sd(dur-p1/2000-p1/2000);
    ssp(p1,ph18,0);
    sd(dur-p1/2000);
    adi(acq,td*irate,phrc);
    sd (0.1);
endpulses;

```

Abbildung 7.4: Ausschnitt aus dem Code einer Hahn-Echo Pulssequenz in der Programmierumgebung ExpSpel. Das Kommando *pulses* startet eine Sequenz zur Generierung von Hochfrequenzpulsen. Mittels *ssp* wird die Dauer und Leistung eines Pulses definiert. Mit *sd* können Wartezeiten hinzugefügt werden, *adi* steht für die Datenakquisition.

Zur Implementierung des Q-Switches in eine Hahn-Echo Pulssequenz wurden Modifikationen des Codes für ein NF-*minispec* vorgenommen. Die Sequenz *nextpulses* verläuft in ExpSpel zeitlich parallel zu *pulses* und dient zur Aktivierung des Q-Switches mittels des Triggerpulses. Innerhalb der *nextpulses*-Sequenz ist für eine Aktivierung des Q-Switches direkt nach dem Refokussierungspuls aufgrund des parallelen Ablaufs zunächst eine Wartezeit zur Überbrückung der Zeit für die Erzeugung des 90°- und 180°-Pulses sowie die halbe Echozeit dazwischen einzufügen (Abbildung 7.5). Mit dem Befehl *ssp* kann der Triggerpuls für eine definierte Dauer *trdly* in der Größenordnung von Mikrosekunden aktiviert werden, dies entspricht der Aktivierungszeit für den Q-Switch direkt nach Ende des Refokussierungspuls. Der Triggerpuls wird über den TTL-Anschluss an den Q-Switch übertragen. Bei Bedarf kann eine Wartezeit *wait_qswitch* zwischen dem Ende des 180°-Pulses und dem Beginn des Triggerpulses gesetzt werden, um die aktive Phase des Q-Switches zu verzögern. Mit *endpulses* werden beide parallelen Sequenzen beendet.

```

    pulses;
    ssp(p1,ph90,6);
    sd (dur-p1/2000-p1/2000);
    ssp(p1,ph18,0);
    sd (dur-p1/2000);
    adi(acq,td*irate,phrc);
    sd (0.1);
nextpulses;
    sd ( get("90P")/1000 );
    sd (dur-p1/2000-p1/2000);
    sd ( get("18P")/1000 );
    sd (wait_qswitch/1000);
    ssp(trdly);
    sd (dur-p1/2000-trdly/1000-wait_qswitch/1000);
endpulses;

```

Abbildung 7.5: Code der Hahn-Echo Pulssequenz mit Aktivierung des Q-Switches über ein Trigger-Signal. Die Sequenz *nextpulses* läuft parallel zu *pulses* und ermöglicht das Senden eines Triggers der Dauer *trdly* mit dem Kommando *ssp*.

7.3 Charakterisierung und Testmessungen

Erste Messungen mit dem Probenkopf mit eingebautem Q-Switch hatten zum Ziel nachzuweisen, ob die Schaltung in Kombination mit dem NMR-Sensor und der verwendeten Elektronikeinheit grundsätzlich funktioniert und ob die Software-Implementierung und die Erzeugung des Trigger-Pulses zu einer Aktivierung des Q-Switch führen. Dazu wurde RDT des Probenkopfes ohne Probe gemessen. Nach einem 90°-Puls wird das vom Schwingkreis abgegebene Signal gemessen. Dieses resultiert aus der kurzzeitig im

Schwingkreis gespeicherten Energie nach einem Hochfrequenzpuls. RDT kann definiert werden als die Zeitspanne nach Ende des Pulses, nach der nur noch eine kleine Restsignalintensität detektiert wird. In der Praxis wird dafür häufig ein 5-faches beziehungsweise 1,5-faches des Rauschniveaus gewählt.

Die für den NMR-Sensor genutzte Steuersoftware ermöglicht die Messung des verbleibenden Signals nach einem Anregungspuls als Funktion der Zeit, sodass RDT ermittelt werden kann. Dies wurde exemplarisch einmal ohne Aktivierung des Q-Switch und einmal mit einer Aktivierung des Q-Switch für 5 μs direkt nach Ende des 90°-Pulses durchgeführt (Abbildung 7.6).

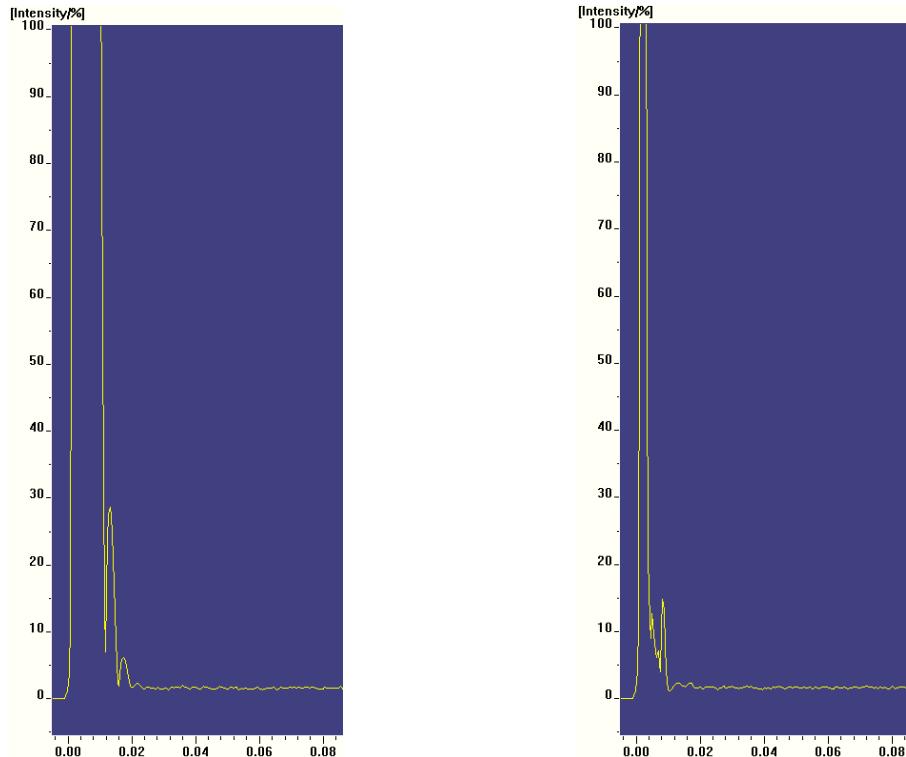


Abbildung 7.6: Screenshots der Messsoftware des NMR-Sensors bei Messung der RDT. Links: Keine Aktivierung des Q-Switch. Rechts: Der Q-Switch wurde für 5 μs direkt nach Ende des 90°-Pulses aktiviert. Der Q-Switch führt zu einem schnelleren Abklingen des Signals und damit zu einer kleineren RDT. Der Zeitpunkt 0 entspricht hier dem Beginn des 90°-Pulses.

Die Testmessungen haben gezeigt, dass durch Aktivierung des Q-Switch das Restsignal nach Ende des Pulses deutlich schneller abklingt als ohne Q-Switch. Dies zeigt, dass sowohl die Hardware der Schaltung als auch die Ansteuerung mittels der in der Software eingebundenen Trigger-Auslösung zur Dämpfung der Energie im Schwingkreis funktioniert. Für eine weitergehende Untersuchung wurde RDT als Funktion der beiden im Code definierten Variablen *trdly* und *wait_qswitch* gemessen. Dafür wurden die Zeitpunkte detektiert, zu denen noch das 5-; 2,5- und 1,5-fache des Rauschniveaus des abklingenden Signals gemessen wurden. Exemplarisch werden hier die Ergebnisse mit dem strengeren Kriterium 1,5 % vorgestellt (Abbildung 7.7). Die Aktivierungsdauer *trdly* wurde zwischen 0 und 10 μs variiert, die Wartezeit *wait_qswitch* zwischen 0 und 5 μs .

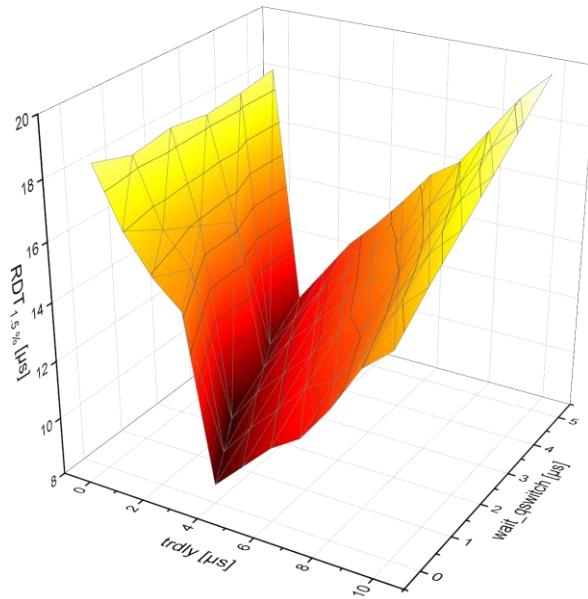


Abbildung 7.7: RDT bei einer verbleibenden Signalintensität von 1,5 % als Funktion von $trdly$ und $wait_qswitch$. Es werden Parameterkombinationen deutlich, die zu einer minimalen RDT beim gegebenen Probenkopfschwingkreis führen.

Die Messungen zeigen, dass eine geeignete Wahl der Parameterkombination einen entscheidenden Einfluss auf RDT und damit die minimal wählbare Echozeit hat. Minimale Werte für RDT konnten bei den Kombinationen $trdly = 2 \mu s$; $wait_qswitch = 2 \mu s$ und $trdly = 1 \mu s$; $wait_qswitch = 4 \mu s$ gefunden werden. Der Q-Switch wirkt somit sensitiv auf die Aktivierungsdauer, und die Einschaltzeit ist ausreichend klein, sodass bereits auf der relevanten Zeitskala von μs Veränderungen durch Variation von $wait_qswitch$ gemessen werden können. Diese Ergebnisse beziehen sich allerdings nur auf Messungen ohne Probe, sodass die Auswirkungen der Dämpfung durch den Q-Switch auf ein nachfolgendes Spin-Echo zu untersuchen sind.

Hierfür wurden Messungen mit der modifizierten Hahn-Echo Pulssequenz (Abbildung 7.5) an verschiedenen Proben mit schneller transversaler Relaxation durchgeführt. Zur Ermittlung der minimal sinnvoll wählbaren Echozeit ohne Einfluss der Restenergie im Schwingkreis nach dem Refokussierungspuls wurde die im Messprogramm einstellbare RDT auf 0 gesetzt, sodass der zeitliche Abstand zwischen 180°-Puls und Echo ausschließlich durch die Echozeit definiert wird. τ_e wurde beginnend bei kleinen Werten variiert, wobei bewusst bei Werten begonnen wurde, die kleiner als die zu erwartende RDT sind. Dies ermöglicht, das minimal wählbare τ_e dort zu identifizieren, wo gerade kein Einfluss des Refokussierungspulses mehr detektierbar ist, was sich in einem Maximum der Signalintensität zeigt. Dieses Maximum ist der Beginn des beim jeweiligen τ_e messbaren Magnetisierungszerfalls. Durch Variation der Q-Switch-Parameter $trdly$ und $wait_qswitch$ kann deren Einfluss auf die Echozeit ermittelt werden, bei der das Maximum der Signalintensität und damit der Beginn des sinnvoll messbaren Magnetisierungszerfalls auftritt. Beispielhaft ist dies an einer getrockneten SBR-Probe gezeigt, die mit dem NMR-Sensor bei verschiedenen Werten von $trdly$ mit der modifizierten Hahn-Echo Pulssequenz für τ_e zwischen 0,01 und 0,288 ms gemessen wurde (Abbildung 7.8).

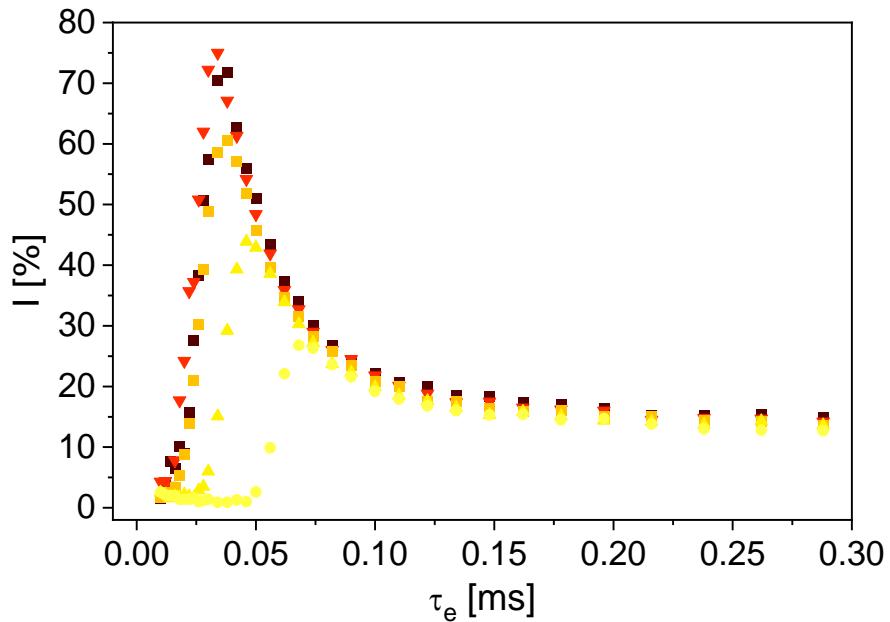


Abbildung 7.8: Messungen mit der Hahn-Echo Pulssequenz an getrocknetem SBR für τ_e zwischen 0,01 und 0,288 ms bei verschiedenen $trdly$: 0 μ s (■), 1 μ s (▼), 5 μ s (□), 10 μ s (▲), 20 μ s (●) und $wait_qswitch = 0 \mu$ s.

Die Messungen zeigen zunächst einen Anstieg von I mit τ_e , was auf die Überlagerung des NMR-Echos mit der im Schwingkreis verbleibenden Restenergie nach dem Refokussierungspuls zurückzuführen ist. Mit zunehmendem $trdly$ wird die Signalintensität in diesem Bereich kleiner, was durch die Energiedissipation bei Aktivierung des Q-Switches erfolgt. Nach Erreichen des Maximums folgt der Magnetisierungszerfall. Für größere $trdly$ ist ein kleineres Maximum und eine Verschiebung des Maximums zu größeren τ_e zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass durch den Q-Switch auch ein Teil des Echos gedämpft wird. Nach Beendigung der dämpfenden Phase des Q-Switch ist der weitere Verlauf des Magnetisierungszerfalls für alle $trdly$ identisch. Dieser unerwünschte Effekt ist aus den reinen Messungen zur Bestimmung der RDT nicht ersichtlich. Neben $trdly$ wurde auch $wait_qswitch$ bei Messungen an getrocknetem SBR mit konstantem $trdly$ von 1 μ s variiert (Abbildung 7.9).

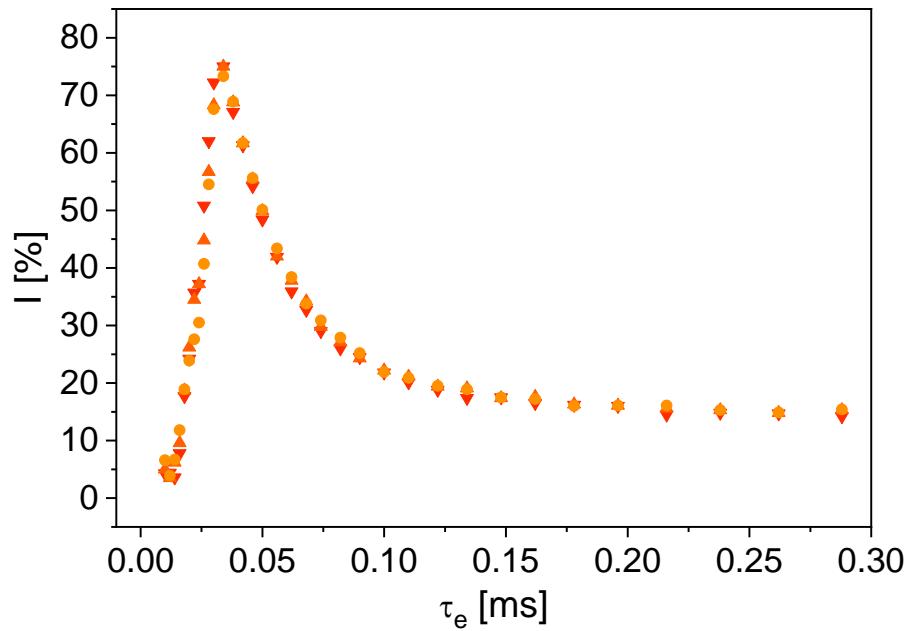


Abbildung 7.9: Messungen mit der Hahn-Echo Pulssequenz an getrocknetem SBR für τ_e zwischen 0,01 und 0,288 ms und $trdy = 1 \mu\text{s}$ bei verschiedenen $wait_qswitch$: 0 μs (▼), 0,5 μs (▲), 1 μs (●).

Es wird deutlich, dass bei größerem $wait_qswitch$ die Signalintensität beim Anstieg vor Erreichen des Beginnes des Magnetisierungszerfalls kleiner ist. Beim Magnetisierungszerfall ist die Signalintensität bei $wait_qswitch > 0 \mu\text{s}$ etwas größer als bei $wait_qswitch = 0 \mu\text{s}$. Die Unterschiede sind jedoch sehr klein, zudem kann davon ausgegangen werden, dass bei noch größeren $wait_qswitch$ die Dämpfung des Q-Switch bis in den Magnetisierungszerfall hineinwirkt und somit die Echos unerwünscht gedämpft werden. Diese Dämpfung konnte auch durch Testmessungen mit der Hahn-Echo Pulssequenz an einer Silikonölprobe gezeigt werden. Die Form und die Signalintensität des Echos werden durch die Aktivierung des Q-Switch beeinflusst, da eine zu starke Dämpfung erfolgt (Abbildung 7.10). Eine Anpassung der Verlustwiderstände in der Schaltung ist daher anzustreben. Zur Reduktion dieses unerwünschten Effekts wurde für die weitergehenden Untersuchungen $wait_qswitch$ auf 0 μs gesetzt.

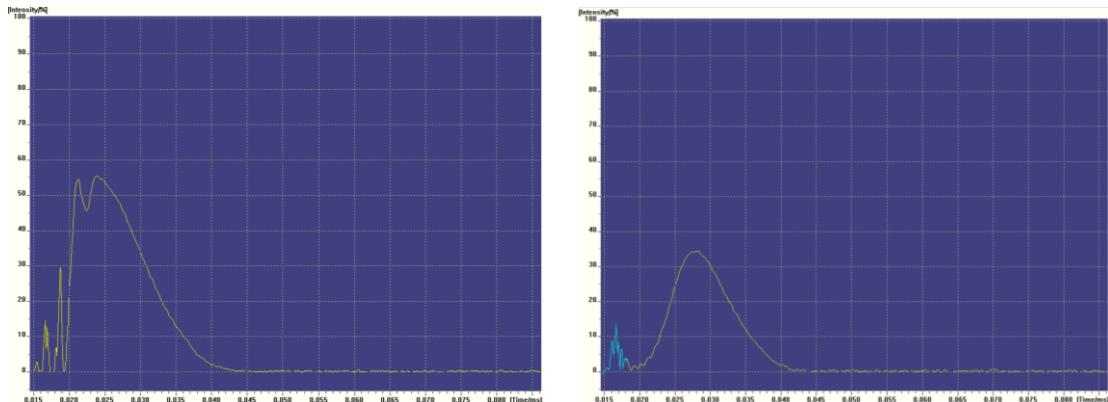


Abbildung 7.10: Screenshot aus der Messsoftware des NMR-Sensors bei einer Messung mit der Hahn-Echo Pulssequenz an Silikonöl und $wait_qswitch = 0 \mu\text{s}$ bei $\tau_e = 0,015 \text{ ms}$. **Links:** $trdy = 0 \mu\text{s}$, **Rechts:** $trdy = 1 \mu\text{s}$. Die Form und Signalintensität des Echoes werden durch die Aktivierung des Q-Switch beeinflusst.

Zur genaueren Untersuchung der Wirkungsweise des Q-Switch wurde der Bereich des Maximums der Signalintensität als Funktion von τ_e mit einem Abstand zwischen den τ_e von 1 μs gemessen. Um die Eignung für Messungen an harten Materialien zu zeigen, wurden die Messungen an PMMA (Abbildung 7.11 links) und Epoxid (Abbildung 7.11 rechts) für ein $trdly$ von 0 μs ; 0,5 μs und 1 μs durchgeführt.

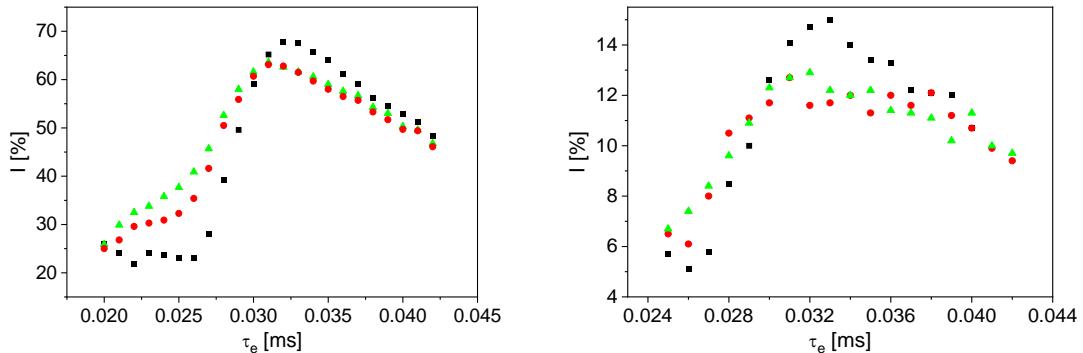


Abbildung 7.11: Messungen mit der Hahn-Echo Pulssequenz an PMMA (links) und Epoxid (rechts) mit einem τ_e -Inkrement von 1 μs und $trdly = 0 \mu\text{s}$ (■), $trdly = 0,5 \mu\text{s}$ (●) und $trdly = 1 \mu\text{s}$ (▲) bei $wait_qswitch = 0 \mu\text{s}$.

Die Messungen zeigen, dass für beide Proben das Maximum der Signalintensität durch die Aktivierung des Q-Switch zu kleineren τ_e verschoben wird, wobei auch die folgenden Echos des Magnetisierungszerfalls beeinflusst werden. Dennoch zeigen die Untersuchungen, dass der Einsatz des Q-Switch zu einer kleineren RDT führt und in der Folge bei kleineren τ_e gemessen werden kann. Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Q-Switch ist also grundsätzlich dazu geeignet, Messungen an harten Proben mit schneller transversaler Relaxation zu ermöglichen bzw. den aus den Messungen erhaltenen Informationsgehalt über das Relaxationsverhalten der Probe zu erweitern. Durch weitere Optimierung der Hardware des Q-Switch, wie beispielsweise die Anpassung der Werte der Verlustwiderstände in der Schaltung ist perspektivisch eine weitere Verbesserung der Arbeitsweise des Q-Switch zu erreichen. Dabei ist eine schnelle Dämpfung der Restenergie nach dem Puls bei gleichzeitig minimaler Beeinflussung der gemessenen Echos anzustreben.

7.4 Anwendungsbereiche

Die Anwendung eines mit einem Q-Switch ausgestatteten Niederfeld-NMR-Sensors eröffnet vielfältige Möglichkeiten in der Qualitätskontrolle an Proben mit schneller transversaler Relaxation. Vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit untersuchten Anodenslurries sind mit dem Q-Switch auch Messungen an Slurries mit einem größeren Anteil an ferro- und paramagnetischen Verunreinigungen möglich. Dabei ist durch Messungen mit kleineren τ_e auch eine Identifizierung schnell relaxierender Anteile am Gesamtgemisch denkbar, die andernfalls nicht detektiert werden könnten. Mit diesem Wissen können bei der Elektrodenproduktion die Anteile unerwünschter Verunreinigungen bestimmt und bei Überschreitung eines maximal tolerierbaren Gehalts im Produkt Ausschuss identifiziert werden. Des Weiteren sind mit Hinblick auf Entwicklungen im Bereich der lösungsmittelfreien Elektrodenproduktion aussagekräftigere Messungen an Feststoffgemischen möglich, sodass die Niederfeld-NMR auch in diesem Bereich als Methode für die Qualitätskontrolle etabliert werden kann (Kapitel 5.1.2).

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Messung an harten Polymeren. Wie bereits im Rahmen der Voruntersuchungen (Kapitel 7.3) gezeigt, führt der Einsatz des Q-Switchs zu einer kleineren minimal einstellbaren Echozeit, was die Bandbreite der Messmöglichkeiten vergrößert. Vor dem Hintergrund der Qualitätskontrolle ist ein Einsatz der Niederfeld-NMR in einem Recyclingprozess denkbar, in dem Produkte aus verschiedenen Polymeren anhand ihrer Relaxationseigenschaften voneinander unterschieden und in der

Folge für das Recycling sortiert werden können. Auch in der Produktion von Polymeren ist eine Anwendung in Form des Reaktionsmonitorings und der Messung der Vernetzungsdichte in verzweigten Polymeren möglich. Die grundsätzliche Eignung der Niederfeld-NMR hierfür ist in der Literatur gezeigt [46, 120, 121]. Des Weiteren ist eine Charakterisierung von Kontrastmitteln mit verschiedenen Komponenten und Konzentrationen über einen größeren Bereich von τ_e durchführbar, wobei sowohl Anwendungen in der Forschung als auch der Produktion von Kontrastmitteln etabliert werden können [122].

Bei Messungen im Durchfluss führt die Wahl kleiner τ_e zu einer kürzeren Zeit, in der angeregte Kerne vor Messung eines Echos den sensitiven Bereich verlassen können. Somit werden die Auswirkungen des Outflow-Effekts reduziert. Dies kann eine nützliche Anwendung des Q-Switch sein, falls der Outflow-Effekt unerwünscht ist [123]. Dies ist beispielsweise bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten oder inhomogenen, strömenden Proben der Fall.

Neben den vorgestellten Untersuchungen am ^1H -Kern ist perspektivisch auch eine Anwendung des Q-Switch im Sensor für Messungen an anderen NMR-aktiven Kernen denkbar. Dies erweitert beispielsweise bei ^{19}F -Messungen ebenfalls die Anwendungsmöglichkeiten auf Proben mit schneller transversaler Relaxation. Die Identifizierung von PFAS mit einem Niederfeld-NMR-Sensor kann dadurch optimiert und auch auf sehr harte Polymere ausgeweitet werden.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Diese Arbeit stellt die Optimierung eines Niederfeld-NMR-Sensors für Messungen in der Qualitätskontrolle von Produktionsprozessen vor. Dabei wird sowohl auf die Modifikation der Hardware für inline-Messungen als auch auf die Entwicklung geeigneter Auswertemethoden zur Extraktion zahlreicher Zielgrößen der Qualitätskontrolle aus den NMR-Rohdaten eingegangen. Die Eignung der Niederfeld-NMR für Messungen an Anodenslurries zur Elektrodenproduktion für Lithium-Ionen-Batterien konnte sowohl im Rahmen von statischen Messungen als auch im Durchfluss nachgewiesen werden. Durch die Integration eines Q-Switchs in den NMR-Sensor konnten Grundlagen zur weiteren Erschließung zusätzlicher potentieller Anwendungsgebiete für den Sensor definiert werden. Diese Untersuchungen und die gezeigte Machbarkeit der Messungen am ^{19}F - und ^7Li -Kern machen das große Potential des NMR-Sensors für vielfältige Anwendungen in der Qualitätskontrolle und darüber hinaus deutlich.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen an der Hardware des Sensors basieren auf den Resultaten aus einer Industriekooperation der Arbeitsgruppe mit der Firma Bruker im Vorfeld der Arbeit. Aufbauend darauf wurde ein neuer Probenkopf für den NMR-Sensor entwickelt, der Messungen im Durchfluss erlaubt und dafür auf eine bestehende Rohrleitung aufgesetzt werden kann, ohne diese für die Montage des Sensors unterbrechen zu müssen. Um dies zu gewährleisten, wurde eine Probenkopfgeometrie mit einem Schlitz gewählt, durch den eine Rohrleitung mit einem Durchmesser von bis zu 10 mm geführt und im sensitiven Bereich des Sensors positioniert werden kann. Diese Eigenschaft macht die Nutzung einer speziellen Spulengeometrie in Form einer Oberflächenspule notwendig. Basierend auf Simulationen und experimentellen Untersuchungen konnte eine gebogene Figure-8 Spule zur Erreichung einer optimalen NMR-Signalintensität ausgewählt und realisiert werden. Der Ort maximaler Signalintensität im sensitiven Bereich liegt hier nicht in der Rohrwand, sondern in der Probe, wobei entlang x erwartungsgemäß zwei Positionen mit maximaler Signalintensität detektiert werden können. Der Probenkopf ist so gestaltet, dass ein minimaler Abstand ohne direkten Kontakt zwischen der Rohrleitung und der Spule erreicht wird. Dies ermöglicht optimierte Messeigenschaften bei gleichzeitiger mechanischer Entkopplung zwischen Spule und durchströmtem Rohr. Thermischen, elektromagnetischen und mechanischen Einwirkungen aus der Umgebung auf den Sensor kann mit einer Einhausung begegnet werden, die eine konstante Temperatur des Permanentmagneten gewährleistet und gleichzeitig den Innenraum vor elektromagnetischer Störstrahlung aus der Umgebung abschirmt. Durch eine stabile und reproduzierbare Lagerung des Probenrohrs in der Einhausung wird eine hohe Qualität der Messungen für die Qualitätskontrolle erreicht. Die Nutzung der Einhausung ermöglicht einen Einsatz des Sensors in einer Produktionsanlage bei minimierten Einflüssen durch die typischerweise in einer Produktionshalle zu erwartenden Umgebungsbedingungen.

Für einen Einsatz in der kontinuierlichen Qualitätskontrolle wurde eine automatisierte Messdatenakquisition in Verbindung mit einer Datenauswerteroutine und einer graphischen Benutzeroberfläche entwickelt. Damit sind eine kontinuierliche Messdatenerfassung, Datenimport und Berechnung sowie Ausgabe der Qualitätsparameter möglich. Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Rohdaten sind hinterlegt, sodass die Routine für Messungen mit definierbarem zeitlichem Abstand an verschiedenen Proben anwendbar ist. Eine Alarmsequenz zur Benachrichtigung von Betreibern bei Abweichungen vom definierten Soll-Bereich der Qualitätsparameter ist perspektivisch leicht umsetzbar.

Für den Einsatz des Sensors in der inline-Qualitätskontrolle von wasserbasierten Anodenslurries wurden die Slurry-Zusammensetzung, das Auftreten von Gaseinschlüssen, Separationsvorgänge und die Fließeigenschaften als Zielgrößen definiert. Die transversale Relaxation der in den Proben enthaltenen ^1H -Kerne wurde als auf die Zielgrößen sensitive, mittels der NMR messbare Größe identifiziert. Der Einfluss des Feststoffgehalts in Anodenslurries auf die Signalamplitude und die transversale Relaxationsrate konnte

nachgewiesen werden. Paramagnetische Bestandteile wirken sich mittels PRE auf das integrale Relaxationsverhalten der Probe aus. Neben den Messungen an wasserbasierten Anodenslurries sind auch Messungen an Feststoffmischungen von Anodenmaterialien möglich, was das Anwendungsspektrum des Sensors auch hinsichtlich neuer Entwicklungen in der Batterieproduktion erweitert. So wurde beispielsweise der Bindergehalt in einer Trockenmischung bestimmt. Gasblasen in Anodenslurries äußern sich in einer kleineren Signalintensität bei den NMR-Messungen, da während des Durchgangs der Blasen weniger ^1H -Kerne im sensitiven Bereich vorhanden sind. Im Rahmen einer Anwendung des Sensors in der Qualitätskontrolle kann das Auftreten von Gaseinschlüssen durch Änderung der Signalintensität im zeitlichen Verlauf der kontinuierlich durchgeführten Messungen nachgewiesen werden. Neben den bereits genannten Zielgrößen ist die Detektion von Separationsvorgängen in Anodenslurries während der Elektrodenproduktion ein weiterer wichtiger Aspekt der Qualitätskontrolle, da Inhomogenitäten in der Suspension direkt die Qualität der Elektrode und damit der fertigen Batterie beeinflussen. Der inline-fähige Probenkopf mit der gebogenen Figure-8 Spule eignet sich dafür besonders: an einer horizontal gelagerten Anodenslurry-Probe wurden Messungen durchgeführt, wobei mit dem Sensor zu zwei verschiedenen Zeitpunkten sowohl an der Unterseite als auch an der Oberseite der Probe gemessen wurde. $R_{2,\text{eff}}$ wird an der Unterseite mit zunehmender Sedimentationszeit größer, was auf einen größeren Gehalt an Graphit mit paramagnetischen Verunreinigungen an der Unterseite als Folge der Sedimentation schließen lässt. An der Oberseite wird $R_{2,\text{eff}}$ kleiner, da eine zunehmende Aufklärung der Suspension stattfindet. Dies konnte auch an der Abhängigkeit von $R_{2,\text{eff}}$ von τ_e^2 beobachtet werden, die sich bei dieser Messung deutlich von den anderen unterschied.

Die Fließeigenschaften eines Anodenslurries reflektieren die chemische Zusammensetzung und die Prozessierung wie die Durchmischung oder den Agglomerataufbruch im Extruder. Sowohl der In- als auch der Outflow-Effekt lassen bei einer entsprechenden Kalibrierung der Modellparameter die Messung der mittleren Fließgeschwindigkeit von Anodenslurries bei der verwendeten Versuchsanordnung zu. Gleichzeitig sind aus den Messungen auch weitere Zielgrößen wie beispielsweise der Feststoffgehalt extrahierbar. Als weitere Methode zur Messung der mittleren Fließgeschwindigkeit wurde die Detektion der flussinduzierten Phasenverschiebung ungerader Echos bei Messungen mit einer CPMG-Pulssequenz adaptiert und angewendet. Die Sensitivität des Verfahrens auf die Fließgeschwindigkeit ist sowohl an Wasser als auch an Anodenslurry eindeutig. Die mittlere Fließgeschwindigkeit lässt sich auch ohne Referenzmessung bei $v_{\text{mean}} = 0$ direkt aus den Phasen des NMR-Signals berechnen.

Als Grundlage für die weiteren Untersuchungen der Fließeigenschaften von Anodenslurries sind MRI-Messungen im Hochfeld für ortsaufgelöste Geschwindigkeitsmessungen an fließenden Modellsubstanzen und Anodenslurry geeignet. Die Anwendung des Power-Law Modells erlaubt die Berechnung des Fließindex, mit dem das Fließverhalten als newtonsch, scherverdickend oder scherverdünnend bestimmt werden kann. Für einen verdünnten Anodenslurry ergab sich dabei ein scherverdickender Charakter, sodass für diese Probe auf einen dominierenden Einfluss des Partikelanteils auf die Fließeigenschaften der Suspension geschlossen werden kann. Das Power-Law Modell lässt sich auch zur Beschreibung des Fließverhaltens bei Messungen im Niederfeld anwenden. Durch Analyse der Signalmagnituden ungerader Echos ist auch mit einem statischen Magnetfeldgradienten eine Messung des Fließindex möglich. Bei bekanntem v_{mean} kann durch Beschreibung der Magnitude als Funktion von τ_e ein Wert für n_{flow} berechnet werden. Die Methode wurde für Anwendungen mit dem V-Sensor an Anodenslurries und Proben mit unterschiedlichem Fließverhalten adaptiert. Die Messdaten repräsentieren das angenommene Fließverhalten in sinnvoller Weise, sodass die Methode in Verbindung mit der Berechnung von v_{mean} aus den NMR-Phasenverschiebungen zur Messung von Strömungsprofilen mit dem V-Sensor durch Anwendung der CPMG-Pulssequenz geeignet ist. Dies ermöglicht die Extraktion rheologischer Informationen über die Probe aus inline-Messungen, woraus sich auch über die Anwendung an Anodenslurries hinaus diverse Anwendungsgebiete in der Qualitätskontrolle eröffnen. Das Fließverhalten als Qualitätsparameter lässt beispielsweise Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung einer Probe, eine eventuelle Vernetzungsdichte in Polymer-schmelzen oder auf die Prozessierung eines Produkts zu.

Neben der Nutzung des Sensors in der inline-Qualitätskontrolle für Anodenslurries wurden Grundlagen für weitere potentielle Anwendungsgebiete gelegt. Die Adaption der Mess- und Datenanalyseverfahren auf andere ¹H-haltige Medien und Produkte ist ersichtlich. Ergänzend dazu konnte eine Sensitivität der Sensormessungen auf den ¹⁹F-Kern gezeigt werden. Die Messungen sind mit der gleichen Hardware möglich, die auch für ¹H-Messungen genutzt wird, sodass ein Wechsel zwischen den gemessenen Kernspezies durch reines Abstimmen des Schwingkreises möglich ist. Messungen an fluorhaltigen Feststoffen machen deutlich, dass perspektivisch die Detektion von PFAS sowie deren Unterscheidung mit dem Sensor möglich sind. Dabei sind sowohl offline-Messungen als auch Durchflussanwendungen, beispielsweise zur Abwasserüberwachung oder mit Hinblick auf fluorierte Binder im Batterierecycling denkbar.

Durch Modifikation der Probenkopf-Hardware konnte eine Sensitivität der Sensormessungen auf den ⁷Li-Kern realisiert werden. Es ist eine Abhängigkeit des gemessenen Signals von der Lithiumkonzentration in wässrigen LiCl-Lösungen messbar. Des Weiteren konnte die Sensitivität der Messungen auch bei Durchflussmessungen mit verschiedenen ν_{mean} nachgewiesen werden. Durch Einsatz einer Vorpolarisationsstrecke ist es gelungen, den Inflow-Effekt zu reduzieren, was zu einer deutlich verbesserten Signalintensität bei schnell fließenden Proben mit langen T_1 führt. Perspektivisch sind mit der Vorpolarisation Messungen mit kleinerer Wiederholzeit und damit besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis möglich. Dies erlaubt Anwendungen des Sensors im Umfeld der Lithiumgewinnung, sowohl beim Abbau von Lithiumvorkommen als auch bei anschließenden Aufreinigungsprozessen und bei der Produktion von LIB.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen, insbesondere an Anodenslurries mit paramagnetischen Verunreinigungen, zeigten an mehreren Stellen die Notwendigkeit von NMR-Messungen bei möglichst kleinen τ_e . RDT stellt jedoch eine Limitierung bei der Wahl von τ_e dar, sodass eine möglichst schnelle Dissipation der nach einem HF-Puls im Schwingkreis verbleibenden Energie angestrebt wird. Hierfür wurde ein Q-Switch, basierend auf einem von Bruker zur Verfügung gestellten Schaltplan, in einen NMR-Probenkopf integriert. Die Arbeitsweise des Q-Switchs wurde charakterisiert und mögliche Anwendungsgebiete eruiert. Perspektivisch müssen die elektronischen Bauteile des Q-Switch optimiert werden, um eine bestmögliche Funktion für spezifische Applikationen zu realisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Hardware des NMR-Sensors als auch die Datenauswertemethoden hin zu einer Einsetzbarkeit in der inline-Qualitätskontrolle entwickelt. Aus den transversalen Relaxationsmessungen wurden diverse qualitätsbestimmende Informationen extrahiert. Dies wurde insbesondere am Beispiel der Anodenslurries deutlich, an denen inline-Messungen an Proben mit technisch relevanter Zusammensetzung und Prozessierung möglich sind. Die Erkenntnisse dieser Arbeit zur Anwendung des Sensors in der Qualitätskontrolle lassen sich auf eine Vielzahl anderer Prozesse und Produkte übertragen, wo ein NMR-Sensor einen bemerkenswerten Mehrwert liefern kann. Insbesondere seien hier Bereiche in der Lebensmittelindustrie, der Polymerproduktion, dem Recycling, der Schmierstoffanalyse und der Abwasserüberwachung genannt. Die vorgestellten Qualitätsparameter sind für viele Anwendungen analog zu den Anodenslurries von Relevanz und können durch weitere Aspekte wie Korrelationen von Produkteigenschaften mit Relaxationseigenschaften ergänzt werden. Eine individuelle, auf den jeweiligen Einsatzzweck ausgerichtete Optimierung der Mess- und Datenauswertungssequenzen ist möglich und maximiert den Informationsgehalt der Messergebnisse.

9 Literaturverzeichnis

- [1] S.-L. Jämsä-Jounela, *Future trends in process automation*, Annual Reviews in Control, 31, 211, **2007**.
- [2] A. L. Bowler, S. Bakalis und N. J. Watson, *A review of in-line and on-line measurement techniques to monitor industrial mixing processes*, Chemical Engineering Research and Design, 153, 463, **2020**.
- [3] D. Müller, B. Dercks, E. Nabati, M. Blazek, T. Eifert, J. Schallenberg, U. Piechottka und K. Dadhe, *Real-Time Optimization in the Chemical Processing Industry*, Chemie Ingenieur Technik, 89, 1464, **2017**.
- [4] K. Wüthrich, *NMR studies of structure and function of biological macromolecules*, Biosci. Rep., 23, 119, **2003**.
- [5] G. Zimmer, A. Guthausen und B. Blümich, *Characterization of cross-link density in technical elastomers by the NMR-MOUSE*, Solid State Nucl. Magn. Reson., 12, 183, **1998**.
- [6] P. Mansfield, *Snapshot magnetic resonance imaging (nobel lecture)*, Angewandte Chemie-International Edition, 43, 5456, **2004**.
- [7] M. A. Vargas und G. Guthausen *NMR in process monitoring of polymeric reactions*, Current Trends in Polymer Science, 16, 29, **2012**.
- [8] E. Danieli, J. Perlo, A. L. L. Duchateau, G. K. M. Verzijl, V. M. Litvinov, B. Blümich und F. Casanova, *On-Line Monitoring of Chemical Reactions by using Bench-Top Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ChemPhysChem, 15, 3060, **2014**.
- [9] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [10] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, p. 579, Springer Vieweg, **2015**.
- [11] M. Doppelbauer, *Grundlagen der Elektromobilität: Technik, Praxis, Energie und Umwelt*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2020**.
- [12] J. Sadhukhan und M. Christensen, *An in-depth life cycle assessment (LCA) of lithium-ion battery for climate impact mitigation strategies*, Energies, 14, 5555, **2021**.
- [13] C. D. Reynolds, S. D. Hare, P. R. Slater, M. J. H. Simmons und E. Kendrick, *Rheology and Structure of Lithium-Ion Battery Electrode Slurries*, Energy Technology, 10, 2200545, **2022**.
- [14] H. Dreger, M. Huelsebrock, L. Froboese und A. Kwade, *Method Development for Quality Control of Suspensions for Lithium-Ion Battery Electrodes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 56, 2466, **2017**.
- [15] T. Rudszuck, K. Zick, D. Groß, H. Nirschl und G. Guthausen, *Dedicated NMR sensor to analyze relaxation and diffusion in liquids and its application to characterize lubricants*, Magn. Reson. Chem., 59, 825, **2021**.
- [16] G. Guthausen, *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*. Habilitationsschrift, KIT Karlsruhe, Logos Berlin, **2012**.
- [17] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [18] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [19] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* Springer, Berlin, **1996**.
- [20] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi und E. Ravera, *NMR of Paramagnetic Molecules - Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [21] F. Bloch, *Nuclear induction*, Phys. Rev., 70, 460, **1946**.
- [22] E. L. Hahn, *Spin Echoes*, Phys. Rev., 80, 580, **1950**.
- [23] H. Y. Carr und E. M. Purcell, *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, Phys. Rev., 94, 630, **1954**.
- [24] S. Meiboom und D. Gill, *Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times*, Rev. Sci. Instrum., 29, 688, **1958**.
- [25] E. Hering und G. Schönenfelder, *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2018**.
- [26] B. Blümich, P. Blümeler, G. Eidmann, A. Guthausen, R. Haken, U. Schmitz, K. Saito und G. Zimmer, *The NMR-MOUSE: Construction, excitation, and applications*, Magnetic Resonance Imaging, 16, 479, **1998**.
- [27] G. Matzkanin und C. Gardner, *Nuclear magnetic resonance sensors for moisture measurement in roadways*, Trans. Res. Rev, 532, 77, **1975**.

- [28] M. M. B. Ross, G. R. Wilbur, P. F. d. J. Cano Barrita und B. J. Balcom, *A portable, submersible MR sensor – The Proteus magnet*, Journal of Magnetic Resonance, 326, 106964, **2021**.
- [29] C. W. Windt, H. Soltner, D. van Dusschoten und P. Blümich, *A portable Halbach magnet that can be opened and closed without force: The NMR-CUFF*, Journal of Magnetic Resonance, 208, 27, **2011**.
- [30] P. McDonald, P. Aptaker, J. Mitchell und M. Mulheron, *A unilateral NMR magnet for sub-structure analysis in the built environment: The Surface GARField*, Journal of Magnetic Resonance, 185, 1, **2007**.
- [31] H. Stork, A. Gädke und N. Nestle, *Single-Sided and Semisingle-Sided NMR Sensors for Highly Diffusive Samples: Application to Bottled Beverages*, J. Agric. Food. Chem., 54, 5247, **2006**.
- [32] S. Anferova, V. Anferov, D. G. Rata, B. Blümich, J. Arnold, C. Clauser, P. Blümich und H. Raich, *A mobile NMR device for measurements of porosity and pore size distributions of drilled core samples*, Concepts in Magnetic Resonance Part B-Magnetic Resonance Engineering, 23B, 26, **2004**.
- [33] Z. Xu, R. Morris, M. Bencsik und M. Newton, *Detection of Virgin Olive Oil Adulteration Using Low Field Unilateral NMR*, Sensors, 14, 2028, **2014**.
- [34] A. Guthausen, G. Guthausen, A. Kamrowski, H. Todt, W. Burk und D. Schmalbein, *Measurement of fat content of food with single-sided NMR*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 81, 727, **2004**.
- [35] D. Oligschläger, S. Lehmkuhl, J. Watzlaw, S. Benders, E. de Boever, C. Rehorn, M. Vossel, U. Schnakenberg und B. Blümich, *Miniaturized multi-coil arrays for functional planar imaging with a single-sided NMR sensor*, Journal of Magnetic Resonance, 254, 10, **2015**.
- [36] E. Veliyulin, C. van der Zwaag, W. Burk und U. Erikson, *In vivo determination of fat content in Atlantic salmon (*Salmo salar*) with a mobile NMR spectrometer*, J. Sci. Food Agric., 85, 1299, **2005**.
- [37] E. Aydin und K. A. A. Makinwa, in *2021 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers)*, p. 1020, **2021**.
- [38] D. M. Morin, P. Yan, M. P. Augustine und B. J. Balcom, *An Optimized 2 MHz Unilateral Magnet with a Large Homogeneous Sensitive Spot*, Appl. Magn. Reson., 53, 401, **2022**.
- [39] M. K. Sørensen, M. S. Vinding, O. N. Bakharev, T. Nesgaard, O. Jensen und N. C. Nielsen, *NMR sensor for onboard ship detection of catalytic fines in marine fuel oils*, Anal. Chem., 86, 7205, **2014**.
- [40] B. Blümich, J. Perlo und F. Casanova, *Mobile single-sided NMR*, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 52, 197, **2008**.
- [41] B. M. K. Alnajjar, J. Frick, B. Blümich und J. Anders, *A compact and mobile stray-field NMR sensor*, Journal of Magnetic Resonance, 369, 107798, **2024**.
- [42] D. M. Morin, S. Richard, N. Ansaribaranghar, B. Newling und B. J. Balcom, *A low-field ceramic magnet design for magnetic resonance*, Journal of Magnetic Resonance, 358, 107599, **2024**.
- [43] J. A. Jackson, L. J. Burnett und J. F. Harmon, *Remote (inside-out) NMR. III. Detection of nuclear magnetic resonance in a remotely produced region of homogeneous magnetic field*, Journal of Magnetic Resonance (1969), 41, 411, **1980**.
- [44] D. Oligschläger, K. Kupferschläger, T. Poschadel, J. Watzlaw und B. Blümich, *Miniature mobile NMR sensors for material testing and moisture-monitoring*, **2014**.
- [45] D. G. Rata, F. Casanova, J. Perlo, D. E. Demco und B. Blümich, *Self-diffusion measurements by a mobile single-sided NMR sensor with improved magnetic field gradient*, Journal of Magnetic Resonance, 180, 229, **2006**.
- [46] G. Guthausen, A. Guthausen, F. Balibanu, R. Eymael, K. Hailu, U. Schmitz und B. Blümich, *Soft-matter analysis by the NMR- MOUSE*, Macromolecular Materials and Engineering, 276, 25, **2000**.
- [47] A. Guthausen, *Die NMR- MOUSE: Methoden und Anwendungen zur Charakterisierung von Polymeren*. RWTH Aachen, Aachen, **1998**.
- [48] M. Hürlmann und D. Griffin, *Spin dynamics of Carr–Purcell–Meiboom–Gill-like sequences in grossly inhomogeneous B 0 and B 1 fields and application to NMR well logging*, Journal of Magnetic Resonance, 143, 120, **2000**.
- [49] S. Godefroy, B. Ryland und P. T. Callaghan, *2D Laplace Inversion V2.5*, MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology School of Chemical and Physical Sciences Victoria University of Wellington, **2008**.
- [50] S. M. Jepsen, H. T. Pedersen und S. B. Engelsen, *Application of chemometrics to low-field 1H NMR relaxation data of intact fish flesh*, J. Sci. Food Agric., 79, 1793, **1999**.
- [51] K. Singh und B. Blümich, *Compact low-field NMR spectroscopy and chemometrics: A tool box for quality control of raw rubber*, Polymer, 141, 154, **2018**.

- [52] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [53] M. Röding, D. Bernin, J. Jonasson, A. Sarkka, D. Topgaard, M. Rudemo und M. Nyden, *The gamma distribution model for pulsed-field gradient NMR studies of molecular-weight distributions of polymers*, Journal of Magnetic Resonance, 222, 105, **2012**.
- [54] L. Trapp, H. Schacht, L. Eymann, H. Nirschl und G. Guthausen, *Oil Mobility in Hazelnut Oil-Based Oleogels Investigated by NMR*, Appl. Magn. Reson., 1, **2023**.
- [55] E. Förster, H. Nirschl und G. Guthausen, *NMR Diffusion and Relaxation for Monitoring of Degradation in Motor Oils*, Appl. Magn. Reson., 48, 51, **2017**.
- [56] M. Broussely, P. Biensan und B. Simon, *Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries*, Electrochimica Acta, 45, 3, **1999**.
- [57] J. Zeng und S. Liu, *Research on aging mechanism and state of health prediction in lithium batteries*, Journal of Energy Storage, 72, 108274, **2023**.
- [58] H. H. Heimes, B. Dorn, M. Locke, S. Wennemar, R. Ludwigs, L. Plocher und S. Voß, in *Elektromobilität: Grundlagen einer Fortschrittstechnologie*, A. Kampker und H. H. Heimes Editors, p. 259, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2024**.
- [59] F. Jeschull, D. Brandell, M. Wohlfahrt-Mehrens und M. Memm, *Water-soluble binders for lithium-ion battery graphite electrodes: slurry rheology, coating adhesion, and electrochemical performance*, Energy Technology, 5, 2108, **2017**.
- [60] S. Lim, S. Kim, K. H. Ahn und S. J. Lee, *The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries*, Journal of Power Sources, 299, 221, **2015**.
- [61] C. D. Reynolds, S. D. Hare, P. R. Slater, M. J. Simmons und E. Kendrick, *Rheology and Structure of Lithium-Ion Battery Electrode Slurries*, Energy Technology, 10, 2200545, **2022**.
- [62] R. G. Green und R. G. Griskey, *Rheological Behavior of Dilatant (Shear-Thickening) Fluids. Part I. Experimental and Data*, Transactions of the Society of Rheology, 12, 13, **1968**.
- [63] J. Mewis und N. J. Wagner, *Colloidal suspension rheology*, Cambridge university press, **2012**.
- [64] M. T. Ghannam und M. N. Esmail, *Rheological properties of carboxymethyl cellulose*, J Appl Polym Sci, 64, 289, **1997**.
- [65] O. Skurlys, R. Andrade und F. Osorio, *Rheological characterization of poly (ethylene oxide) and carboxymethyl cellulose suspensions with added solids*, LWT Food Sci. Tech., 64, 131, **2015**.
- [66] A. Benchabane und K. Bekkour, *Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions*, Colloid and Polymer Science, 286, 1173, **2008**.
- [67] J. F. Meza Gonzalez, H. Nirschl und F. Rhein, *Continuous Anode Slurry Production in Twin-Screw Extruders: Effects of the Process Setup on the Dispersion*, Batteries, 10, 145, **2024**.
- [68] S. Chae, S.-H. Choi, N. Kim, J. Sung und J. Cho, *Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries*, Angewandte Chemie International Edition, 59, 110, **2020**.
- [69] L. Fernandez-Diaz, J. Castillo, E. Sasieta-Barrutia, M. Arnaiz, M. Cabello, X. Judez, A. Terry, L. Otaegui, M. C. Morant-Miñana und A. Villaverde, *Mixing methods for solid state electrodes: Techniques, fundamentals, recent advances, and perspectives*, Chemical Engineering Journal, 464, 142469, **2023**.
- [70] J. Li, J. Fleetwood, W. B. Hawley und W. Kays, *From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing*, Chemical Reviews, 122, 903, **2022**.
- [71] E. Schmid, T. O. Pertzel, H. Nirschl und G. Guthausen, *Characterization of Flow with a V-Shaped NMR Sensor*, Sensors, 24, 6163, **2024**.
- [72] M. A. Vargas, K. Sachsenheimer und G. Guthausen, *In-situ investigations on the curing of a polyester resin*, Polym. Test., 31, 127, **2012**.
- [73] F. Casanova, J. Perlo und B. Blümich, *Velocity distributions remotely measured with a single-sided NMR sensor*, Journal of Magnetic Resonance, 171, 124, **2004**.
- [74] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümler und B. Blümich, *The NMR MOUSE, a mobile universal surface explorer*, Journal of Magnetic Resonance A, 122, 104, **1996**.
- [75] M. Van Landeghem, E. Danieli, J. Perlo, B. Blümich und F. Casanova, *Low-gradient single-sided NMR sensor for one-shot profiling of human skin*, Journal of Magnetic Resonance, 215, 74, **2012**.
- [76] W.-H. Chang, J.-H. Chen und L.-P. Hwang, *Single-sided mobile NMR apparatus using the transverse flux of a single permanent magnet*, Magnetic Resonance Imaging, 28, 129, **2010**.

- [77] E. Schmid, S. Rondeau, T. Rudszuck, H. Nirschl und G. Guthausen, *Inline NMR via a Dedicated V-Shaped Sensor*, Sensors, 23, 2388, **2023**.
- [78] T. L. Peck, R. L. Magin und P. C. Lauterbur, *Design and Analysis of Microcoils for NMR Microscopy*, Journal of Magnetic Resonance, Series B, 108, 114, **1995**.
- [79] L. Kotschak, *Untersuchung von Graphitsuspensionen im Durchfluss mittels NMR-Methoden*. Masterarbeit, **2024**.
- [80] E. Schmid, L. Kotschak, H. Nirschl und G. Guthausen, *NMR in Battery Anode Slurries with a V-Shaped Sensor*, Sensors, 24, 3353, **2024**.
- [81] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1*, Springer-Verlag, **2009**.
- [82] R. Tao, B. Steinhoff, C. H. Sawicki, J. Sharma, K. Sardo, A. Bishtawi, T. Gibbs und J. Li, *Unraveling the impact of the degree of dry mixing on dry-processed lithium-ion battery electrodes*, Journal of Power Sources, 580, 233379, **2023**.
- [83] M. Al-Shroofy, Q. Zhang, J. Xu, T. Chen, A. P. Kaur und Y.-T. Cheng, *Solvent-free dry powder coating process for low-cost manufacturing of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathodes in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 352, 187, **2017**.
- [84] Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, J.-K. Hu, J.-Q. Huang und Q. Zhang, *Dry electrode technology, the rising star in solid-state battery industrialization*, Matter, 5, 876, **2022**.
- [85] J. M. Pope, *Quantitative NMR Imaging of Flow*, Concept Magnetic Res, 5, 281, **1993**.
- [86] E. O. Fridjonsson, P. L. Stanwick und M. L. Johns, *Earth's field NMR flow meter: Preliminary quantitative measurements*, Journal of Magnetic Resonance, 245, 110 **2014**.
- [87] J.-H. Gao und H.-L. Liu, *Inflow effects on functional MRI*, NeuroImage, 62, 1035, **2012**.
- [88] T. Arens, F. Hettlich, C. Karpfinger, U. Kockelkorn, K. Lichtenegger und H. Stachel, *Mathematik*, p. 1656, Springer Spektrum, **2008**.
- [89] J. Guo, M. M. B. Ross, B. Newling, M. Lawrence und B. J. Balcom, *Laminar flow characterization using low-field magnetic resonance techniques*, Phys. Fluids, 33, **2021**.
- [90] K. Fukuda und A. Hirai, *A Pulsed NMR Study on the Flow of Fluid*, Journal of the Physical Society of Japan, 47, 1999, **1979**.
- [91] T. Grover und J. R. Singer, *NMR Spin-Echo Flow Measurements*, J Appl Phys, 42, 938, **1971**.
- [92] E. O. Stejskal, *Use of Spin Echoes in a Pulsed Magnetic-Field Gradient to Study Anisotropic Restricted Diffusion and Flow*, J. Chem. Phys., 43, 3597, **1965**.
- [93] D. N. N. Firmin, G. L.; Kilner, P. J.; Longmore, D. B., *The Application of Phase Shifts in NMR for Flow Measurement*, Magnetic Resonance in Medicine, 14, 230, **1989**.
- [94] N. H. K. Williamson, Michael E.; Benjamini, Dan; Bassar, Peter J. , *Limits to flow detection in phase contrast MRI*, Journal of Magnetic Resonance Open, 2-3, **2020**.
- [95] B. Blümich, *k and q Dedicated to Paul Callaghan*, Journal of Magnetic Resonance, 267, 79, **2016**.
- [96] B. Blümich, P. Blümich und Pauly, *Essential NMR*, Springer Nature Switzerland, **2005**.
- [97] S. Schuhmann und G. Guthausen, *NMR-Messmethoden: Produkt- und Prozesscharakterisierung*, Chem. unserer Zeit, 55, 236, **2021**.
- [98] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hanicke und K. D. Merboldt, *Flash Imaging - Rapid Nmr Imaging Using Low Flip-Angle Pulses*, J Magn Reson, 67, 258, **1986**.
- [99] D. T. P. Wymer, Kunal P.; Burke III, William F.; Bhatia, Vinay K., *Phase-Contrast MRI: Physics, Techniques, and Clinical Applications*, RadioGraphics, 40, 122, **2020**.
- [100] N. Schork, S. Schuhmann, H. Nirschl und G. Guthausen, *In situ measurement of deposit layer formation during skim milk filtration by MRI*, Magnetic Resonance in Chemistry, 57, 738, **2019**.
- [101] M. Rütten, *Verallgemeinerte newtonsche Fluide: thermische und viskose Strömungseigenschaften*, Springer-Verlag, **2018**.
- [102] W. Ostwald, *Ueber die rechnerische Darstellung des Strukturgebietes der Viskosität*, Kolloid-Zeitschrift, 47, 176, **1929**.
- [103] K. L. McCarthy, W. L. Kerr, R. J. Kauten und J. H. Walton, *Velocity profiles of fluid/particulate mixtures in pipe flow using MRI*, Journal of Food Process Engineering, 20, 165, **1997**.
- [104] P. Haberzettl, N. Filipovic, D. Vrankovic und N. Willenbacher, *Processing of Aqueous Graphite-Silicon Oxide Slurries and Its Impact on Rheology, Coating Behavior, Microstructure, and Cell Performance*, Batteries, 9, 581, **2023**.
- [105] J. Guo, M. M. B. Ross, B. Newling und B. J. Balcom, *Non-Newtonian Fluid Velocity Profiles Determined with Simple Magnetic Resonance Spin Echoes*, Physical Review Applied, 16, L021001, **2021**.

- [106] E. E. Bischoff White, M. Chellamuthu und J. P. Rothstein, *Extensional rheology of a shear-thickening cornstarch and water suspension*, *Rheologica acta*, 49, 119, **2010**.
- [107] M. G. Evich, M. J. B. Davis, J. P. McCord, B. Acrey, J. A. Awkerman, D. R. U. Knappe, A. B. Lindstrom, T. F. Speth, C. Tebes-Stevens, M. J. Strynar, Z. Wang, E. J. Weber, W. M. Henderson und J. W. Washington, *Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment*, *Science*, 375, eabg9065, **2022**.
- [108] A. Cordner, P. Brown, I. T. Cousins, M. Scheringer, L. Martinon, G. Dagorn, R. Aubert, L. Hosea, R. Salvidge, C. Felke, N. Tausche, D. Drepper, G. Liva, A. Tudela, A. Delgado, D. Salvatore, S. Pilz und S. Horel, *PFAS Contamination in Europe: Generating Knowledge and Mapping Known and Likely Contamination with “Expert-Reviewed” Journalism*, *Environmental Science & Technology*, 58, 6616, **2024**.
- [109] K. Steiger, C. Hilgers und J. Kolb, *Lithiumbedarf Für Die Batteriezellen-Produktion in Deutschland Und Europa Im Jahr 2030*, KIT: Karlsruhe, Germany, **2022**.
- [110] A. Markert, T. Rudszuck, M. Gerasimov, U. Krewer, H. Nirschl und G. Guthausen, *Lithium Mobility in Graphite Anodes at Different States of Charge as Observed by NMR*, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2025**.
- [111] M. Letellier, F. Chevallier, F. Béguin, E. Frackowiak und J.-N. Rouzaud, *The first in situ ^7Li NMR study of the reversible lithium insertion mechanism in disorganized carbons*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 245, **2004**.
- [112] K. Zaghib, K. Tatsumi, Y. Sawada, S. Higuchi, H. Abe und T. Ohsaki, *^7Li -NMR of Well-Graphitized Vapor-Grown Carbon Fibers and Natural Graphite Negative Electrodes of Rechargeable Lithium-Ion Batteries*, *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 2784, **1999**.
- [113] S. Appelt, H. Kuhn, F. W. Häsing und B. Blümich, *Chemical analysis by ultrahigh-resolution nuclear magnetic resonance in the Earth's magnetic field*, *Nature Physics*, 2, 105, **2006**.
- [114] H. Herold, E. H. Hardy, K. H. Wassmer und N. Nestle, *Towards Online-Rheo-TD-NMR in Bypass Lines for Analysing of Batch Polymerization Processes*, *Chem. Ing. Tech.*, 84, 93, **2012**.
- [115] E. Andrew und K. Jurga, *NMR probe with short recovery time*, *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 73, 268, **1987**.
- [116] S. Luo, X. Li, H. Yu, Z. Wang, T. Xing, Z. Long, C. Che, G. Liao und L. Xiao, *A novel Q-switch technique for ringing-down dissipation of borehole NMR measurement*, *Journal of Geophysics and Engineering*, **2025**.
- [117] J. Z. Zhen, K. T. O'Neill, E. O. Fridjonsson, P. L. Stanwix und M. L. Johns, *A resistive Q-switch for low-field NMR systems*, *Journal of Magnetic Resonance*, 287, 33, **2018**.
- [118] D. D. Griffin, R. L. Kleinberg und M. Fukuhara, *Low-frequency NMR spectrometer*, *Meas. Sci. Technol.*, 4, 968, **1993**.
- [119] H. Dong, Y. Zhang, H.-J. Krause, X. Xie, A. I. Braginski und A. Offenhäusser, *Suppression of ringing in the tuned input circuit of a SQUID detector used in low-field NMR measurements*, *Supercond. Sci. Technol.*, 22, 125022, **2009**.
- [120] M. A. Vargas, M. Cudaj, K. Hailu, K. Sachsenheimer und G. Guthausen, *Online low-field ^1H -NMR spectroscopy: Monitoring of emulsion polymerization of Butyl Acrylate*, *Macromolecules*, 43, 5561, **2010**.
- [121] F. Dalitz, M. Cudaj, M. Maiwald und G. Guthausen, *Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 60, 52, **2012**.
- [122] R. Nasser Din, A. C. Venu, T. Rudszuck, A. Vallet, A. Favier, A. K. Powell, G. Guthausen, M. Ibrahim und S. Krämer, *Longitudinal and Transverse ^1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxivities of Lanthanide Ions in Aqueous Solution up to 1.4 GHz/33 T*, *Molecules*, 29, 4956, **2024**.
- [123] K. T. O'Neill, T. A. J. Hopper, E. O. Fridjonsson und M. L. Johns, *Quantifying motional dynamics in nuclear magnetic resonance logging*, *Journal of Magnetic Resonance*, 337, 107167, **2022**.

10 Anhang

10.1 Veröffentlichungen

1. **E. Schmid**, T.O. Pertz, H. Nirschl, G. Guthausen, *Characterization of Flow with a V-Shaped NMR Sensor in Sensors*, 24, 6163, MDPI, Basel, Schweiz, **2024**. DOI: 10.3390/s24196163
2. **E. Schmid**, L. Kontschak, H. Nirschl, G. Guthausen, *NMR in Battery Anode Slurries with a V-Shaped Sensor in Sensors*, 24, 3353, MDPI, Basel, Schweiz, **2024**. DOI: 10.3390/s24113353
3. **E. Schmid**, S. Rondeau, T. Rudszuck, H. Nirschl, G. Guthausen, *Inline NMR via a Dedicated V-Shaped Sensor in Sensors*, 23, 2388, MDPI, Basel, Schweiz, **2023**. DOI: 10.3390/s23052388

10.2 Vorträge

1. **E. Schmid**, H. Nirschl, G. Guthausen, *Low-Field NMR Sensor for Inline-Quality Control Applications*, 21. – 26.08.2022, *15th International Bologna Conference Magnetic Resonance in Porous Media*, online.

10.3 Poster

1. **E. Schmid**, L. Kontschak, T. Pertz, H. Nirschl, G. Guthausen, *Quality Control on Dry and Aqueous Battery Anode Mixtures with a V-shaped NMR Sensor*, 26. – 30.08.2024, *16th International Bologna Conference Magnetic Resonance in Porous Media*, Tromsø, Norwegen.