

Dynamik in Batterien mittels NMR-Methoden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Andreas Markert

aus

Bad Mergentheim

Tag der mündlichen Prüfung: 14.09.2026

Erstgutachterin: Prof. Dr. Gisela Guthausen

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Frau **Prof. Dr. Gisela Guthausen** für die Ermöglichung und in jeder Hinsicht guten Betreuung dieser Arbeit. Ihre außerordentliche Geduld und ihr stets offenes Ohr vor allem auch während schwieriger Phasen haben diese Arbeit möglich gemacht. Durch ihre Förderung der Zusammenarbeit und des wissenschaftlichen Austausches kamen so manche Erkenntnisse überhaupt zustande. Vielen Dank für die durchgehende Unterstützung und all Ihre Mühen!

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel** danke ich herzlich in dreierlei Hinsicht. Zuerst danke ich ihm für die Übernahme des Zweitgutachtens. Darüber hinaus ist auch seine Tätigkeit als Tandembetreuer im Rahmen des **GRK SiMET** zu nennen. Als Sprecher des **GRK** gilt ihm mein Dank natürlich auch noch für seine Rolle in der Finanzierung meiner Stelle.

Das **GRK SiMET** wurde von der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** finanziert, der ich somit für die finanzielle Unterstützung danke.

Zusätzlich bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des **MVM**, bei **Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl** bedanke ich mich für die Möglichkeit, Teil des **Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM)** zu sein. Auch danke ich den Werkstätten und den Mitarbeitern dort für die schnelle Hilfe und Beratung bei vielen Problemen, namentlich **Olaf Jörg**, **Jaroslav Kabs** und **Stefan Kollbach**.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Pro²NMR bin ich für die Unterstützung durch Gespräche, Denkanstöße und manchmal auch Motivation zum Dank verpflichtet. Namentlich danke ich **Dr.-Ing. Eric Schmid**, **Dr.-Ing. Lena Trapp**, **Dr.-Ing. Thomas Rudszuck**, **Louis Kontschak**, **Johanna Zou** und **Stefanie Margiotta-Neu** außerdem danke ich auch den damals noch Studierenden: **Fariba Moradipour**, **Max Morales** und **Johannes Dörr**. Der Firma **Wyon** und namentlich **Dr. Christoph Guntlin** danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Bereitstellung von Batterien und Gespräche. **Michail Gerasimov** vom **IAM-ET** danke ich für die Bereitstellung von Proben und die Aufnahme in die SiMET-Doktorandengemeinschaft. Ebenfalls danke ich **Niklas Röttgen (ICT)** für die von ihm zur Verfügung gestellten Proben und die gute Zusammenarbeit.

Außerhalb der Arbeit danke ich meinen **Vereinskollegen bei bonding** und meinen **Freunden aus der Heimat (ε forever)**. Besonderer Dank gilt dabei meinem jahrelangen Mitbewohner und Kommilitonen **Maximilian Orlik** für die moralische Unterstützung.

Zu guter Letzt bedanke ich mich natürlich auch bei meiner Familie, also meiner Schwester **Anna** und meiner Mutter **Eva** für die Unterstützung in allen Bereichen über die letzten Jahre.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Die inneren Vorgänge in Batterien während Betrieb und Alterung sind bis heute ein aktives Feld der Forschung. Die „nuclear magnetic resonance“ (NMR) kann dabei mit ihrem Facettenreichtum in vielen Bereichen eingesetzt werden und neue Einblicke erlauben.

In dieser Arbeit wurde die Breitlinien-NMR wie auch die Relaxometrie bei Variation der Temperatur zur Untersuchung der Dynamiken in verschiedenen Materialien untersucht. Angewandt wurden diese zur Untersuchung von Graphitanoden von Lithium-Ionen-Batterien und von Festelektrolyten für Natrium-Ionen-Batterien.

Graphit ist heute das verbreitetste Aktivmaterial für Anoden von Lithium-Ionen-Batterien. Bei der Lithiierung von Graphit sind die Lithiumionen zwischen den Graphenlagen positioniert und können zwischen energetisch günstigen Positionen springen. Proben von Graphitanoden wurden mit Ladezuständen zwischen 0 % und 100 % State of Charge (SoC) untersucht, sodass die Bandbreite der Ladezustände komplett erfasst ist. Ein Vergleich von Spektren der Proben vor und nach einem Temperaturzyklus offenbart hierbei sowohl eine Umlagerung von dichten, hin zu weniger dichten Besetzungszuständen wie auch einen Verlust an Lithium aus dem Probenvolumen. Das Lithium findet sich in einem weißen Belag an der Seite der Probenröhrchen wieder. Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten in den Spektren und der transversalen Relaxationsraten der Proben erlauben Rückschlüsse auf die Dynamik der Ionen. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0.4 und 0.5 eV. Unter der Annahme einer mittleren Sprungweite können Festkörperdiffusionskoeffizienten abgeschätzt werden. Diese liegen bei Raumtemperatur zwischen $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ für 75 % SoC und $4.4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25 % SoC. Die Verwendung verschiedener Pulssequenzen zur Messung der transversalen Relaxationsrate zeigt, dass diese bei Proben mit 50 %, 75 % und 100 % SoC überwiegend über quadrupolare Wechselwirkungen erfolgt.

Da die Kerne ^1H , ^{19}F und ^{23}Na NMR-sensitiv sind, war es möglich, die verschiedenen Komponenten des Festelektrolytsystems Polyethylenoxid (PEO) mit Natrium-bis(trifluormethan)Sulfonimid (NaTFSI) getrennt zu untersuchen. Dabei zeigt sich eine Korrelation zwischen den Beweglichkeiten der Ionen und der Ketten. Die Kettenbeweglichkeit wird dabei mit größer werdendem Salzanteil in der Probe kleiner. Außerdem wurden Proben mit einer Natrium-leitenden Keramik (NaSICON) untersucht. Auch bei diesen Proben zeigt sich ein immobilisierender Einfluss im Vergleich zu äquivalenten Proben ohne NaSICON.

„Magnetic resonance imaging“ (MRI) wurde mit der „electrochemical impedance spectroscopy“ (EIS) gekoppelt. Die Kopplung wurde an MRI-kompatiblen Zellen des Schweizer Herstellers Wyon untersucht. Batterie und Potentiostat werden hierbei über Passfilter im kommerziellen Probenkopf von Bruker elektrisch verbunden. Untersuchungen zeigen dabei keine statistisch signifikante Beeinflussung der MRI bei der simultanen Messung. EIS hingegen zeigt kleine Unterschiede im Spektrum bei Frequenzen unterhalb von 20 Hz.

MRI zeigt die Struktur der Batterie orts aufgelöst, EIS die elektrochemischen Vorgänge in der Zelle integral. Die Methode wurde auf eine funktionierende und eine defekte Zelle angewandt. Hierbei zeigten sich größere Impedanzen in der defekten Zelle, die mit Unregelmäßigkeiten im Separatorstapel der defekten Zelle korrelieren. Bei diesen Zellen zeigt sich nach einer 18-monatigen Lagerung Degradation, die sich sowohl in weiter vergrößerten Impedanzen verkleinerter Spannung wie auch wenig Signal im ^1H -MR-Bild äußert. Das Recycling der Zellen wurde untersucht, indem gealterte Zellen in einem Handschuhkasten angebohrt wurden und mit frischem Elektrolyt befüllt wurden. Die Bohrung wurde mit einem chemisch beständigen Kleber verschlossen. Durch die Maßnahmen konnte die Spannung einer Zelle wieder von 0.031 auf 0.24 V gesteigert werden. Das MR-Bild zeigt, dass dabei eine vollständige Wiederbefüllung nicht erreicht wurde.

Messungen an einer Charge von Batterien mit ferromagnetischem Material zeigen die bekannte Grenze der Methode. Das Material führt zu Verzerrungen im MR-Bild, die ein Hindernis für die Auswertung sind. Bei entsprechender Auswahl des Messvolumens ist es aber dennoch möglich, an diesen Zellen Lithium-Gradienten beim Laden und Entladen zu beobachten.

Abstract

The internal processes in batteries during operation and aging remain an active field of research to this day. Nuclear magnetic resonance (NMR), with its wide range of applications, was used in various fields to provide insights.

This work investigated the use of temperature-dependent wide-line NMR and relaxometry to study the dynamics in various materials. These techniques were applied to investigate graphite anodes for lithium-ion batteries and solid electrolytes for sodium-ion batteries.

Graphite is currently the most widely used active material for anodes in lithium-ion batteries. During the lithiation of graphite, lithium ions are intercalated between the graphene layers and can jump between such energetically favorable positions. Samples of graphite anodes were examined at states of charge (SoC) ranging from 0% to 100%, thereby fully covering the range of SoCs. A comparison of the spectra of the samples before and after a temperature cycle reveals both a rearrangement from dense to less dense states and a loss of lithium from the sample volume. The lithium is found as a white coating on the side of the sample tubes. Modeling the temperature dependence of the spectral line widths and the transverse relaxation rates of the samples allows conclusions about the dynamics of the ions. The activation energies range between 0.4 and 0.5 eV. Assuming a mean jump width, solid-state diffusion coefficients can be estimated. At room temperature, these range from $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ for 75% SoC to $4.4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ for 25% SoC. The use of various pulse sequences to measure the transverse relaxation rate shows that in samples with 50%, 75%, and 100% SoC, the process occurs predominantly via quadrupole interactions.

Since the ^1H , ^{19}F , and ^{23}Na nuclei are NMR-sensitive, the various components of the polyethylene oxide (PEO): sodium bis(trifluoromethane)sulfonimide (NaTFSI) solid electrolyte were investigated separately. This reveals a correlation between the mobilities of the ions and the polymer chains. Their mobility decreases as the salt content in the sample increases. In addition, samples containing a sodium-conducting ceramic (NaSICON) were investigated. These samples also exhibit an immobilizing effect compared to equivalent samples without NaSICON.

Magnetic resonance imaging (MRI) was coupled with electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coupling was investigated using MRI-compatible cells from the Swiss manufacturer Wyon. The electric connection between battery and potentiostat is established via a commercial probe from Bruker, which already includes the necessary pass filters. Investigations show no statistically significant influence on the MRI during simultaneous measurement. EIS, on the other hand, shows small differences in the spectrum at frequencies below 20 Hz.

MRI provides a spatially resolved view on the battery's structure, while EIS provides an integral view of the electrochemical processes within the cell. The combined method was applied to a working cell and a defective cell. Higher impedances were found for the defective cell, which can be correlated with irregularities in the separator stack of the defective cell. After 18 months of storage, these cells exhibit degradation, which manifests as further increased impedances, reduced voltage, and low signal in the MRI image. Cell recycling was investigated by drilling a hole into aged cells in a glove box and filling them with fresh electrolyte. The hole was sealed with a chemically resistant adhesive. The voltage increased from 0.031 to 0.24 V for a specific cell. The MR image shows that complete refilling was not achieved.

Measurements on a batch of batteries containing ferromagnetic material reveal the known limitations of the method. This material causes distortions in the MR-image, which hinders the analysis. However, with appropriate selection of the measurement volume, it is still possible to observe lithium gradients in these cells during charging and discharging.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Zusammenfassung.....	iii
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis	vi
Symbolverzeichnis.....	viii
1 Einleitung.....	1
2 Ionen- und Polymerdynamik in Graphitanoden und Polymere- und Komposit Elektrolyten.....	5
2.1 Breitlinien-NMR.....	5
2.1.1 Wechselwirkungen in der NMR.....	6
2.1.2 Linienbreite	8
2.1.3 Longitudinale Relaxation	9
2.1.4 Transversale Relaxation	11
2.2 Graphitanoden für Lithium-Ionen-Batterien	15
2.3 Aufbau und Zusammensetzung von Festelektrolyten für Natrium-Ionen-Batterien	18
2.4 Lithium Dynamik in Graphitanoden.....	20
2.4.1 Umlagerungen durch thermische Einwirkung.....	23
2.4.2 Lithiumdynamik bei verschiedenen Ladezuständen	26
2.4.3 Festkörperdiffusionskoeffizienten	34
2.4.4 Zwischenfazit zur Lithiumdynamik in Graphitanoden	35
2.5 Ionen und Polymerdynamik in Natrium-Festelektrolyten	36
2.5.1 Natriumdynamik in $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$ und NaTFSI	38
2.5.2 Ketten- und Ionendynamik im Stoffsystem PEO:NaTFSI.....	44
2.5.3 Einfluss von NaSICON auf die Dynamiken in PEO:NaTFSI	55
2.5.4 Zwischenfazit zu den Messungen an Festelektrolyten für Natrium-Ionen Batterien	64
3 Gekoppelte Messtechnik: EIS und MRI.....	67
3.1 EIS-Messungen an Batterien	68
3.2 MRI-Messungen an Lithium-Ionen-Batterien.....	69
3.2.1 Multi Slice Multi Echo: MSME	71
3.2.2 Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement: RARE.....	72
3.3 Die MRI-kompatible Batteriezelle von Wyon	73
3.4 Versuchsaufbau zur simultanen Messung	74
3.5 Betrachtung der wechselseitigen Beeinflussung der Messmethoden	76
3.6 Vergleich zweier Batterien aus derselben Charge	79
3.7 Beobachtete kalendarische Alterung von Batterien.....	81
3.8 Untersuchungen zum Recycling- Nachfüllen von frischem Standardelektrolyt	85
3.8.1 Experimentelle Umsetzung	85
3.8.2 Ergebnisse	87
3.9 Gegenwärtige und prinzipielle Grenzen der RARE MRI	90
4 Schlussfolgerungen und Ausblick	95
5 Literaturverzeichnis	99
6 Anhang.....	105

6.1	Festkörperdiffusionskoeffizienten von Lithium in Graphitanoden als Funktion der Temperatur	
	105	
6.2	Veröffentlichungen	106
6.3	Poster.....	106
6.4	Vorträge.....	106

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Elektrodenquerschnittsfläche
$\mathbf{B}$	Vektor der magnetischen Flussdichte
B_0	Magnetische Flussdichte in z-Richtung
B_{rf}	Betrag des Radiofrequenzfeldes
c	Konzentration
c_0	Herstellerangabe zur Leitsalzkonzentration
C_{Nenn}	Nennkapazität
C	Zusammengefasste, quadrierte Wechselwirkungen in der BPP-Gleichung
D	(Festkörper-)Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
d_h	Dimensionalität eines Sprungvorgangs
E_a	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
f	Frequenz
FOV	Engl.: field of view
FWHM	Engl.: full width at half maximum
$\mathbf{G}$	Vektor des magnetischen Feldgradienten
g	Betrag der magnetischen Feldgradienten
G_{Frequenz}	Frequenzkodierender Gradient
G_{Phase}	Phasenkodierender Gradient
G_{Schicht}	Gradient für die Schichtselektion
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonoperator
h	Höhe
I	Quantenzahl
I_0	Entlade-/ bzw. Ladestrom
J	Spektrale Dichte
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Länge
l_h	Mittlere Sprungweite
$\mathbf{M}_0$	Vektor der Gesamtmagnetisierung
M_x, M_y, M_z	Betrag der Magnetisierung entlang x, y oder z
$M_{x,y}$	Betrag der Magnetisierung in transversaler Ebene
NS	Number of scans
N_A	Avogadro-Konstante
N_S	Anzahl der Spins
$\vec{p}$	Dipolmoment
Q	Quadrupolmoment
Q_{nenn}	Ladungsmenge in einer Batterie unter Nennbedingungen
$Q_{\text{entnehmbar}}$	Verbleibende, entnehmbare Ladungsmenge in einer Batterie
$\mathbf{r}$	Ortsvektor

r	Radius
R	Ideale Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
R_1	Longitudinale Relaxationsrate
R_2	Transversale Relaxationsrate
S	Signalintensität
$\hat{S}$	Maximale Signalamplitude
$\frac{S}{V}$	Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis
ST	Engl.: slice thickness
T	Temperatur
t	Zeit
t^+, t^-	Transportzahl für Kation und Anion
t_0	Dauer der Ruhephase
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
T_2^*	Effektive transversale Relaxationszeit des FIDs
T_m	Schmelztemperatur
T_R	Repetitionszeit
t_{exp}	Dauer des Experiments
U	Spannung
$\bar{V}$	Tensor des elektrischen Feldgradienten
V_S	Probenvolumen
x, y, z	Kartesische Raumkoordinaten
$x_{10,3}$	Partikelgröße bei der die Summenverteilungsfunktion den Wert $Q_3 = 10 \%$ annimmt
$x_{50,3}$	Medianwert der Partikelgrößenverteilung
x_{90}	Partikelgröße bei der die Summenverteilungsfunktion den Wert $Q_3 = 90 \%$ annimmt
$z_{\pm}$	Ladungszahl

Griechische Formelzeichen

α	Ernstwinkel
α	Numerischer Faktor in der Abragamgleichung
β	64° Puls des $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiment
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
$\Delta\nu_c$	FWHM des Zentralübergangs
$\Delta\nu_s$	Abstand der Satellitenübergänge bei $Q \neq 0$
$\Delta\omega$	Linienbreite für $T \rightarrow 0$ K
$\Delta\omega_{ww}$	Wechselwirkungen in der BPP-Gleichung
δ	Verschiebung
η	dynamische Viskosität
$\hbar$	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_r	magnetische Permeabilität
ν	kinematische Viskosität
π	Kreiszahl
π -Puls	180° Puls
ρ	Dichte
σ	Elektrische Leitfähigkeit
$\bar{\sigma}$	Tensor der anisotropen Abschirmung
τ_c	Korrelationszeit
τ_{c0}	Korrelationszeit für $T \rightarrow \infty$ K
τ_E	Echozeit
$\tau_{E,eff}$	Effektive Echozeit
τ_{Sat}	Zeit zwischen Sättigungspulsen in der Sättigungserholung
Φ	elektrostatische Potential
χ_{magn}	Magnetische Suszeptibilität
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Larmor-Kreisfrequenz

Abkürzungen

BPP	Bloembergen-Purcell-Pound Gleichung
CB	Engl.: carbon black (Leitruß)
CC	Engl.: constant current (Konstantstrom)
CMC	Carboxymethylzellulose
CPE	Engl.: composite polymer electrolyte
CV	Engl.: constant voltage (Konstantspannung)
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
HE	Hahn-Echo
ICT	Institut für Chemische Technologien
LCO	Lithiumkobaltoxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LMO	Lithiummanganoxid
LTO	Lithiumtitanoxid
MAS	Engl.: magic angle spinning
MRI	Engl.: magnetic resonance imaging
MSME	Engl.: multi slice multi echo (MRI-Pulssequenz)
NaSICON	Engl: Sodium Superionic Conductor
NCA	Engl.: lithium nickel cobalt aluminum oxide
NMC	Engl.: lithium nickel cobalt manganese oxide
NMR	Engl.: nuclear magnetic resonance
OCV	Engl.: open circuit voltage (Leerlaufspannung)
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
PH	$\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiment
PRE	Engl.: paramagnetic relaxation enhancement
PTFE	Polytetrafluorethylen
QE	Quadrupol-Echo
RARE	Engl.: rapid acquisition with relaxation enhancement (schnelle Spinechopulssequenz)
RF	Radiofrequenz

ROI	Engl.: region of interest
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SE	Solid-Echo
SEI	Engl.: solid electrolyte interface
SNR	Engl.: signal to noise ratio
SoC	Engl.: state of charge
SPE	Engl.: solid polymer electrolyte
ST	Engl.: slice thickness

1 Einleitung

Für den Erfolg der Energiewende sind Verbesserungen existierender Energiespeichertechnologien unerlässlich. Lithium-Ionen-Batterien nehmen hier eine Vorreiterrolle ein, da sie mit ihren Energie- und Leistungsdichteigenschaften auch in Personen- und Lastkraftwagen eingesetzt werden können. Im Januar 2026 lag der Anteil an neu zugelassenen Elektrofahrzeugen in Deutschland bei 22 %. [1] Hierbei ist eine Verkürzung der Ladezeiten bei einer langen Lebensdauer von Interesse.

Auch der Ausbau stationärer Speicher nimmt aktuell immer mehr an Fahrt auf. So lagen am Ende des Jahres 2024 den zuständigen Ämtern Anträge für den Bau von 226 GW an Batterieleistung vor. [2] Diese Entwicklungen stellen auch die Frage nach der Verfügbarkeit der Rohstoffe einer Lithium-Ionen-Batterie. [3, 4] Darunter sind Kobalt, Nickel und das Lithium selbst zu nennen. [5] Um auch einen ausreichenden Ausbau der stationären Energiespeicherkapazitäten zu erlauben, ist die Erforschung alternativer Formulierungen sinnvoll. Kobalt wird z. B. meist unter schwierigen Bedingungen im Kongo abgebaut mit nachhaltigen Folgen für die Umwelt und Menschen vor Ort. Aber auch die anderen Bestandteile schädigen bei ihrem Abbau die Umwelt. Weiterhin findet der Abbau verschiedener wichtiger Materialien in Ländern statt, die aus politischen Gründen zu einem Versorgungsengpass in Europa führen können (Abbildung 1).

Aufgrund der rund tausendfach größeren natürlichen Häufigkeit [6] und der relativ ähnlichen chemischen Eigenschaften wird vor allem in den letzten Jahren auch verstärkt an Natrium-Ionen-Batterien geforscht. Allerdings sind Zellspannung und Energiedichte kleiner, sodass ein Einsatz vor allem in stationären Anwendungen wie in der Netzstabilisierung sinnvoll erscheint. [7-9] Die kleinere Zellspannung führt aber auch zu einem anderen Vorteil. Während bei Lithium-Ionen-Batterie kupferne Stromableiter auf der Anodenseite nötig sind, da Aluminium hier elektrochemisch instabil wäre, ist es bei Natrium-Ionen-Batterien denkbar, auch hier auf Aluminium zurückzugreifen, weiterhin sind andere Elektrolytmischungen denkbar. Insbesondere Kathoden, die auf preußisch Blau oder preußisch Weiß basieren, versprechen den Verzicht auf Stoffe wie Kobalt oder Vanadium. [8, 10]

Die Kernmagnetische Resonanz (NMR) hat inzwischen eine lange Historie in der Batterietechnik. Der Facettenreichtum der NMR-Methoden erlaubt die Untersuchung verschiedenster Aspekte von Batterien. Weiterhin sind die Methoden zerstörungsfrei und erlauben so auch *in situ* Messungen. Dabei sind verschiedene für die Batterieforschung interessante Kerne zugänglich wie ^1H (im Lösemittel von Elektrolyten oder in Polymeren), $^6/7\text{Li}$ (als Kationen in Lithium-Ionen-Batterien), ^{19}F (in Leitsalzen Teil des Anions, auch häufig in Zersetzungsprodukten zu finden) und ^{23}Na (als Kation in Natrium-Ionen-Batterien). Diese Auflistung ist keinesfalls vollständig, zeigt aber bereits, dass fast alle Komponenten einer Batterie zugänglich sind.

Die Spektroskopie erlaubt die Untersuchung der unmittelbaren chemischen Umgebung des gemessenen Kerns und somit die Bestimmung von Zusammensetzungen. Spektroskopie wurde beispielsweise eingesetzt, um die Veränderung der Zusammensetzung der Batterien beim Zyklieren zu untersuchen [9-14], oder auch um die Zersetzung des Elektrolyten in Anwesenheit von Wasserverunreinigungen zu detektieren. [11, 12] Auch erlaubt die Untersuchung der Linienbreite bei variabler Temperatur Rückschlüsse auf die Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern. [13-15]

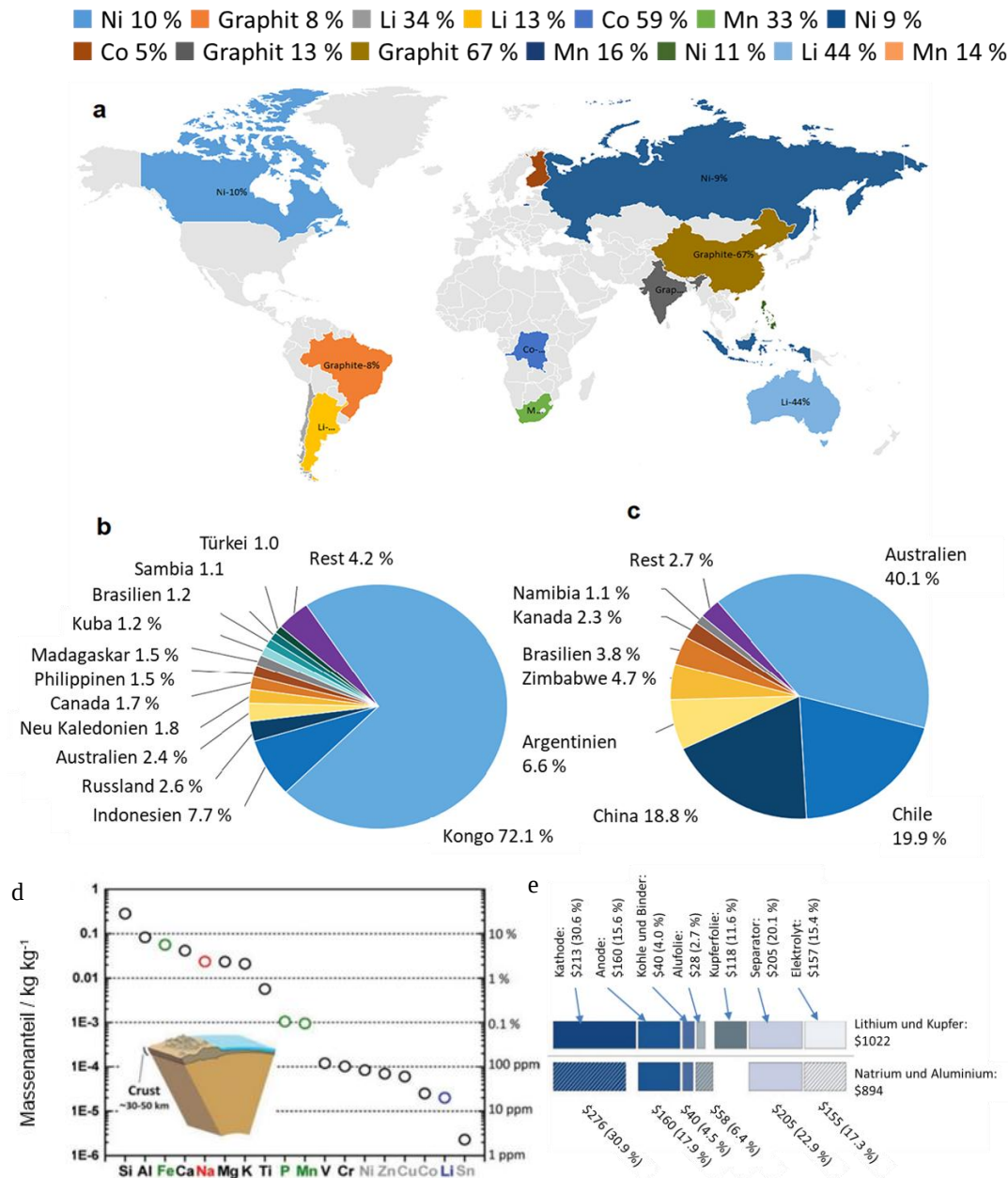


Abbildung 1 a) Verteilung der Herkunft von Batteriematerialien weltweit. b) Verteilung der hergestellten Menge an Kobalt nach Ländern. c) Potenzial verschiedener Länder für die Förderung von Lithium. (Entnommen mit Veränderung aus [5]). d) Die natürliche Häufigkeit von Elementen in der Erdkruste zeigt die um ein Vielfaches größere Häufigkeit von Natrium im Vergleich zu Lithium. e) Theoretischer Kostenvergleich von Lithium- und Natrium-Ionen Batterien, ein großer Kostenvorteil der Natrium-Ionen Batterie entstammt auch aus dem möglichen Verzicht auf Kupferfolie. [6, 16]

Diffusionsmessungen sind bei flüssigen Elektrolyten erfolgreich eingesetzt worden, um Diffusionskoeffizienten der Komponenten wie Kationen, Anionen und auch der Lösemittelbestandteile zu untersuchen. [17] Fortgeschrittene Messaufbauten, die die Diffusionsmessung mit dem sich bildenden Lithiumgradienten korrelieren, erlauben die Messung von Transportzahlen. [18]

Relaxationsmessungen geben analog zur Linienbreite Information zu Dynamiken von Ionen in Festkörpern. Auch hierfür werden Messungen bei variabler Temperatur durchgeführt. Meistens wird die longitudinale Relaxationsrate gemessen. Materialien, die auf diese Weise untersucht wurden, reichen von voll lithiiertem Graphit bis hin zu verschiedenen Festelektrolyten. [13, 15, 19, 20]

Das bildgebende Verfahren der NMR, „magnet resonanz imaging“ (MRI) wurde verwendet, um den Lithiumgradienten bei verschiedenen Lade- und Entladeraten zu untersuchen [21]. Strukturelle Veränderungen wurden beispielsweise untersucht, indem über das Elektrolytvolumen die wachsende Struktur von Lithiumdendriten in Lithium/Lithium Zellen gemessen wurde. [22]

Um zukünftige Batterien zielgerichtet entwickeln zu können, ist das Verständnis der Vorgänge in Batterien auf allen erdenklichen Längen- und Zeitskalen unerlässlich. In dieser Arbeit wird der Fokus auf mikroskopischen Abmessungen liegen. Der Ladezustand einer Batterie wird als State of Charge (SoC) bezeichnet. Dieser wird meist in % angegeben und berechnet sich aus der noch entnehmbaren Restkapazität geteilt durch die Nennkapazität der Zelle gemäß Gleichung 1-1. Hierbei ist Q_{nenn} die Nennladung, die unter gegebenen Nennbedingungen (Spannungsgrenzen, Ladeprotokoll und Temperatur) in der Batterie gespeichert werden kann $Q_{\text{entnehmbar}}$ ist die noch entnehmbare Ladung. [23]

$$\text{SoC} = \frac{Q_{\text{entnehmbar}}}{Q_{\text{nenn}}} 100 \% \quad 1-1$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die C-Rate. Diese beschreibt die Dauer, die es bei einer gegebenen Stromstärke I dauert, eine Zelle vollständig zu laden oder zu entladen. Sie wird auf Stunden bezogen, sodass eine C-Rate von 2C bedeutet, dass eine Zelle zweimal in einer Stunde geladen oder entladen werden könnte.

$$\text{C - Rate} = \frac{I}{Q_{\text{nenn}}} \quad 1-2$$

Der Innenwiderstand einer Batterie ist dafür entscheidend, mit welcher Stromstärke diese maximal geladen und entladen werden kann.

Festkörperdiffusionskoeffizienten geben einen wichtigen Anhaltspunkt zum Lithiumgradienten innerhalb der Graphitpartikeln. Eine langsame Lithiumdynamik äußert sich in einem größeren Innenwiderstand in der Batterie. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Ladezustand und Ionenbeweglichkeit kann so weiterführende Verbesserungen von Lade- und Entladeroutinen erlauben und so die Zyklenstabilität erhöhen, während die Ladezeiten reduziert werden können. Die Kationendynamik von Lithium in Graphit ist über die NMR zugänglich. Unter der Annahme von Sprungweiten auf Basis der Graphitstruktur wird aus den so gewonnenen Erkenntnissen der Festkörperdiffusionskoeffizient des Lithiums im Graphit berechnet.

Eine kleine Leitfähigkeit eines Polymerelektrolyten äußert sich durch einen ausgeprägten Ionengradienten im Elektrolytvolumen, der sich ebenfalls in einem großen Innenwiderstand einer Batterie äußert. Dabei handelt es sich um ein komplexes Zusammenspiel der Dynamiken der Anionen, Kationen und Polymerketten. Gewonnene Erkenntnisse können von Nutzen sein, um zielgerichteter neue Festelektrolyt Formulierungen zu entwickeln. Die NMR kann auf ^1H , ^{19}F und ^{23}Na angewandt werden, um die Dynamiken der Ionen und der Polymerketten getrennt zu untersuchen.

Zum Verständnis der Vorgänge von Vollzellen, insbesondere bei der Alterung wird häufig die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) verwendet. Die so gewonnenen Ergebnisse sind integral und somit

nicht immer einfach zu interpretieren. Die zusätzliche Messung von MR-Bildern erlaubt die Betrachtung der Veränderung der Strukturen in der Batterie. Der Vorteil einer simultanen Durchführung der Messung liegt in der Gleichzeitigkeit der Messungen, dies erlaubt eine Korrelation der Ergebnisse ohne Fragen nach möglichen zeitlichen Veränderungen zwischen den Messungen. Eine Messreihe kann ohne Umbauten am Versuchsaufbau durchgeführt werden. Hierbei bestünde sonst die Gefahr, dass etwa die Kontaktierung zum Potentiostaten der elektrochemischen Impedanzmessung anders liegt oder dass die Orientierung der Zellen in den MR-Bildern verändert ist.

2 Ionen- und Polymerdynamik in Graphitanoden und Polymere- und Komposit Elektrolyten

2.1 Breitlinien-NMR

Die NMR bietet eine Fülle an Methoden, um Fragestellungen von Chemie, Biologie und Verfahrenstechnik zu bearbeiten. Jedoch ist ein solides Verständnis von Stoffsystem und Messtechnik von Nöten, um gemessene Rohdaten auszuwerten und gesuchte Informationen zu extrahieren. Da die NMR zerstörungsfrei arbeitet, ist sie besonders interessant, um *in situ* Experimente durchzuführen. Für Untersuchungen an Batterien ist weiterhin von Nutzen, dass die NMR sensitiv für eine Vielzahl von Atomkernen ist und diese selektiv untersucht werden können. Somit können beispielsweise im Elektrolyten die Lösemittelmoleküle mittels ^1H NMR separat von den darin gelösten Lithiumionen (mittels ^6Li oder ^7Li NMR) und etwaigen Gegenionen (PF_6^- oder TFSI^- mittels ^{19}F und anderen) untersucht werden.

In Feststoffen ist die Beweglichkeit der Kerne in der Regel kleiner, damit ist es auf der Zeitskala, auf der die NMR arbeitet, teilweise nicht gegeben, dass sich Wechselwirkungen ausmitteln. Aus diesem Grund haben Spektren von Feststoffen häufig breitere Linien im Vergleich zu Flüssigkeiten, weswegen man bei solchen Untersuchungen häufig von Breitlinien-NMR im Gegensatz zu MAS (Magic Angle Spinning) spricht. Bei MAS handelt es sich um eine Untersuchungsmethode für Feststoffe, bei denen diese Wechselwirkungen durch schnelles Drehen der Probe um eine Achse, die in einem Winkel von 54.74° zum Magnetfeld geneigt ist, ausgemittelt werden. Für eine tiefgreifendere Betrachtung sei auf einschlägige Literatur verwiesen. [24-26]

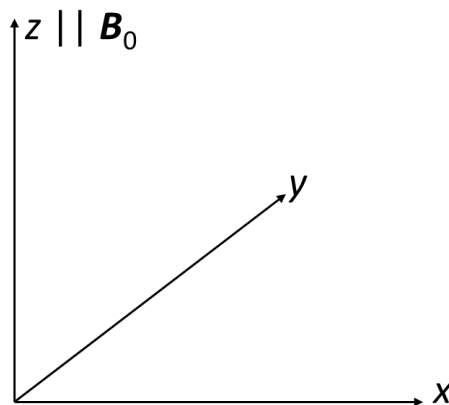


Abbildung 2 Schema der Koordinatenachsen des Laborkoordinatensystems in der NMR. Die z-Achse wird als parallel zum Magnetfeld B_0 definiert.

2.1.1 Wechselwirkungen in der NMR

Kernspins mit $I \neq 0$ wechselwirken mit ihrer Umgebung. Die physikalische Beschreibung dieser Wechselwirkung geschieht mithilfe des Gesamthamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$. [27-30]

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} + \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} \quad 2-1$$

Die Anteile sind hierbei wie folgt:

$\hat{\mathcal{H}}_Z$	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

Im Folgenden wird nur auf die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen eingegangen.

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

Ein Kernspin in einem magnetischen Feld $\mathbf{B}_0$ unterliegt dem Zeeman-Effekt. Durch das Magnetfeld spalten sich die Energiezustände des Kernspins auf. Insgesamt entstehen $2I + 1$ Zustände. Im Fall eines $I = 1/2$ Kerns wie ^1H oder ^{19}F entspricht das zwei Zuständen und im Fall $I = 3/2$ wie ^7Li und ^{23}Na vier Zuständen.

Der zugehörige Hamiltonoperator und die Energiedifferenz der Zustände errechnen sich nach den Gleichungen (2-2) und (2-3), hier ist $\hat{I}_z$ der Kernspinoperator in z-Richtung, γ das gyromagnetische Verhältnis und $\hbar$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\hbar\gamma\mathbf{B}_0 \hat{I}_z \quad 2-2$$

$$\Delta E = -\hbar\gamma\mathbf{B}_0 \quad 2-3$$

Durch Einsetzen der Planck-Gleichung, erhält man die Grundgleichung der NMR (2-4).

$$|\omega_0| = |\gamma\mathbf{B}_0| \quad 2-4$$

ω_0 ist die Larmorfrequenz in rad/s. Die Larmorfrequenz ist die Kreisfrequenz, mit der die Kernspins präzedieren. Aus diesem Grund ist es häufig nützlich, von dem Laborkoordinatensystem zu einem mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem zu wechseln. Dabei werden die ortsfesten x- und y- Achsen durch die x' - und y' - Achsen ersetzt.

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

Die Kernspins wechselwirken zudem mit Hochfrequenzfeldern $\mathbf{B}_1$, wenn die Frequenz von $\mathbf{B}_1$ der Larmorfrequenz entspricht und orthogonal zu $\mathbf{B}_0$ ist. Diese Wirkung wird bei NMR-Messungen genutzt, um die Gesamtmagnetisierung zu manipulieren. Der Winkel α ist der Winkel, der sich zwischen z-Achse und der Gesamtmagnetisierung ergibt. Die Berechnung ergibt sich nach Gleichung 2-5, wobei t die Pulsdauer ist. Im Hamiltonoperator (2-5) ist $\hat{\mathbf{I}}$ der zugehörige Kernspinoperator. Durch die Präzession der Magnetisierung wird eine Spannung in der orthogonal zur z-Richtung orientierten Spule induziert und ist so messbar.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} = -\hbar\gamma\mathbf{B}_1\hat{\mathbf{I}} \quad 2-5$$

$$\alpha = \gamma|\mathbf{B}_1|t \quad 2-6$$

Chemische Verschiebung $\hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}}$

Die chemische Verschiebung wird in der Spektroskopie genutzt, um Moleküle strukturell aufzuklären. In den Molekülen beeinflussen beispielsweise Doppelbindungen oder elektronegative Kerne das lokale Magnetfeld und führen so zu einer spezifischen Larmorfrequenz. In der Gleichung des beschreibenden Hamiltonoperators (2-7) ist $\bar{\sigma}$ ein Tensor, der diese anisotrope Abschirmung durch umgebende Elektronen beschreibt.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} = \hbar\gamma\hat{\mathbf{I}}\bar{\sigma}\mathbf{B}_0 \quad 2-7$$

Dipolare Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$

Die magnetischen Dipolmomente der Kerne wechselwirken miteinander. Dies wird als dipolare Wechselwirkung bezeichnet und ist nicht mit der elektrischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen zu verwechseln. Sie ist in dieser Arbeit besonders bei den Polymerelektrolyten relevant. $\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$ wird mit Gleichung 2-8 beschrieben. r_{12} ist der Abstand der beiden Kerne, $\hat{\mathbf{I}}_1$ und $\hat{\mathbf{I}}_2$ sind die beteiligten Kernspins und μ_0 ist die Permeabilität im Vakuum.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{D}} = \frac{\mu_0\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{4\pi r_{12}^3} \left[\hat{\mathbf{I}}_1\hat{\mathbf{I}}_2 - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_1r_{12})(\hat{\mathbf{I}}_2r_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad 2-8$$

Hyperfine Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}}$

Der Elektronenspin ungepaarter Elektronen koppelt ebenfalls mit Kernspins. Da dies auch zu einer Beeinflussung des Energieniveaus führt, verschieben sich in Spektren die Linien. Gleichung 2-9 beschreibt die Wechselwirkung zwischen Elektronenspinoperator $\hat{\mathbf{S}}$ und Kernspinoperator $\hat{\mathbf{I}}$ über den Hyperfeintensor $\bar{\mathbf{A}}$.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} = \hbar\hat{\mathbf{I}}\bar{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{S}} \quad 2-9$$

Knight shift $\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}}$

Der Knight shift ist die Verschiebung der Linien in einem Spektrum, wenn sich die untersuchten Kernspins in der Nähe der Leitungselektronen von Metallen befinden. Beschrieben wird dies mit Gleichung 2-10.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{KS}} = -\sum_i^N \gamma_i \hat{\mathbf{I}}_i \bar{\mathbf{K}}_i \mathbf{B} \quad 2-10$$

Quadrupolare Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_Q$

Die Quadrupol Wechselwirkung ist in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, sie tritt nur bei Kernen mit einer Kernspinquantenzahl $I > 1/2$ auf. Dies beinhaltet die Kerne ^7Li und ^{23}Na (Kapitel 2.4 und 2.5). Die Wechselwirkung beruht auf dem elektrischen Quadrupolmoment dieser Kerne, das mit dem elektrischen Feldgradienten in seiner Umgebung interagiert. In Gleichung 2-11 beschreibt e die Elementarladung, Q ist das elektrische Quadrupolmoment und $\bar{V}$ ist der Tensor des elektrischen Feldgradienten. Ein elektrischer Feldgradient hat zur Folge, dass sich die Übergänge $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ und $1/2 \leftrightarrow 3/2$ energetisch vom Übergang $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ unterscheiden. In diesen Fällen sind im Spektrum ein Zentralübergang, der von magnetischer Natur ist sowie ein Satellit bei kleinerer und ein Satellit bei größerer Verschiebung zu sehen. Die Linien können weiterhin durch das Pulvermittel verbreitert sein (Abbildung 3). Der Abstand der Satelliten entspricht dem Energieunterschied der Besetzungsniveaus.

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \hat{I} \bar{V} \hat{I} \quad 2-11$$

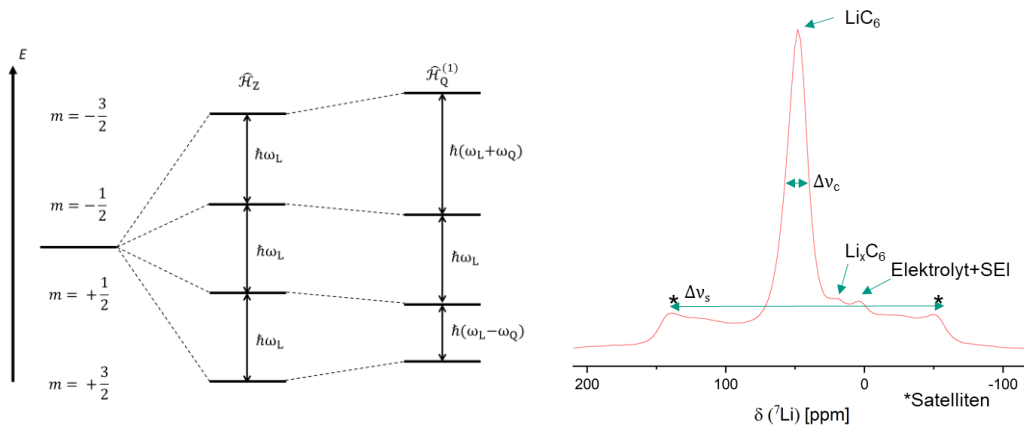


Abbildung 3 Links: Mögliche Energiezustände eines $I = 3/2$ Kernspins. Ein elektrischer Feldgradient verursacht einen Energieunterschied ω_Q der die drei möglichen Übergänge unterscheidbar macht. (Entnommen mit Veränderung aus [31]) Rechts: Beispielhaftes ^7Li -Spektrum von Lithium in Graphit (LiC_6 mit weiteren Lithiumspezies vorhanden). Eingezeichnet ist die Linienbreite $\Delta\nu_c$ und Satelliten $\Delta\nu_s = \frac{\omega_Q}{\pi}$.

2.1.2 Linienbreite

Die Linienbreite einer gemessenen Spezies kann Aufschluss zur Dynamik der Spezies geben. Dies ist erweiterbar, indem Spektren der Probe bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Bei kleinen Temperaturen sind bei Festkörpern Linien häufig verbreitert aufgrund von Inhomogenitäten im lokalen Magnetfeld in der Probe und der Richtungsabhängigkeit der beschriebenen Wechselwirkungen. Dadurch ergibt sich eine Abhängigkeit der lokalen Larmorfrequenz vom Ort und der Ausrichtung. Mit der Temperatur steigt auch die Beweglichkeit der beobachteten Spezies, ab einem gewissen Punkt ist die Beweglichkeit ausreichend, sodass sich auf der Zeitskala der NMR-Messung diese Unterschiede ausmitteln. Diese bewegungsinduzierte Verschmälerung ist vollständig, sobald die Linienbreite bei einer Erhöhung der Temperatur nicht weiter steigt.

In der Literatur sind Gleichungen zur Beschreibung dieser Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur bekannt. Verbreitet sind vor allem die von Waugh und Fedin [32], Hendrickson und Bray [33] und die Gleichung aus [24]. In dieser Arbeit wird das zuletzt genannte Modell verwendet. Es beschreibt die bewegungsinduzierte Verschmälerung der NMR-Linienbreite mittels einer impliziten Gleichung der Form:

$$\delta\nu_c(T)^2 = \delta\nu_c'^2 \frac{2}{\pi} \arctan(\alpha \delta\nu_c(T) \tau_c(T)) + \delta\nu_c''^2 \quad 2-12$$

In dieser Gleichung ist $\delta\nu_c(T)$ die Linienbreite bei der Temperatur T , $\delta\nu_c'$ die Linienbreite bei sehr kleinen Temperaturen und $\delta\nu_c''$ die Linienbreite bei großen Temperaturen. α ist ein numerischer Faktor, der zum Ausgleich von Messungenauigkeiten verwendet wird und für den meist ein Wert nahe 1 angenommen wird. $\tau_c(T)$ ist die Korrelationszeit und beschreibt die Fluktuationen der Wechselwirkungen, die die Linienbreite verursachen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen kann bei den ionischen Spezies angenommen werden, dass die Fluktuationen primär auf Platzwechsel zurückzuführen sind. Bei Polymernetzwerken gibt die Korrelationszeit Auskunft zur Kettendynamik. Eine häufig angenommene und auch hier verwendete Annahme zur Abhängigkeit der Korrelationszeit von der Temperatur ist thermische Aktivierung beschrieben durch die Arrhenius-Gleichung (2-13). τ_{c0} ist der präexponentielle Faktor, der im Bereich von Phononen-Frequenzen (0.01 bis 1 ps) liegt. E_a ist die Aktivierungsenergie in eV und k_B die Boltzmann-Konstante.

$$\tau_c(T) = \tau_{c0} \exp \frac{E_a}{k_B T} \quad 2-13$$

2.1.3 Longitudinale Relaxation

Bei einer NMR-Messung wird die Magnetisierung $\mathbf{M}$ der Gesamtheit der Kernspins mittels eines Pulses aus dem Gleichgewicht entlang des $\mathbf{B}_0$ Feldes ausgelenkt. Sobald die Magnetisierung nicht mehr im Gleichgewicht entlang der z -Achse ist, setzen verschiedene Prozesse ein. Zunächst ist die longitudinale Relaxation mit der Geschwindigkeitskonstanten R_1 zu nennen. Die longitudinale Relaxation, auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, beschreibt den Prozess, bei dem sich die Magnetisierung wieder in z -Richtung ausrichtet.

In dieser Arbeit wurde zur Messung von R_1 die progressive Sättigungserholung verwendet. Mit einem Zug aus $\pi/2$ -Pulsen wird die Magnetisierung zunächst gesättigt, sodass keine Gesamtmagnetisierung beobachtet werden kann. Von $\mathbf{M} = (0, 0, 0)$ ausgehend baut sich durch die Relaxation mit der Zeit wieder der Ausgangszustand $\mathbf{M} = (0, 0, M_0)$ auf. Da allerdings nur die Anteile der Magnetisierung, die in der x - und y -Ebene liegen, ein messbares Signal erzeugen, wird nach einer Erholzeit (t_{rec}) ein weiterer $\pi/2$ -Puls verwendet, um die Magnetisierung im Anschluss über einen freien Induktionszerfall oder ein Echo zu messen.

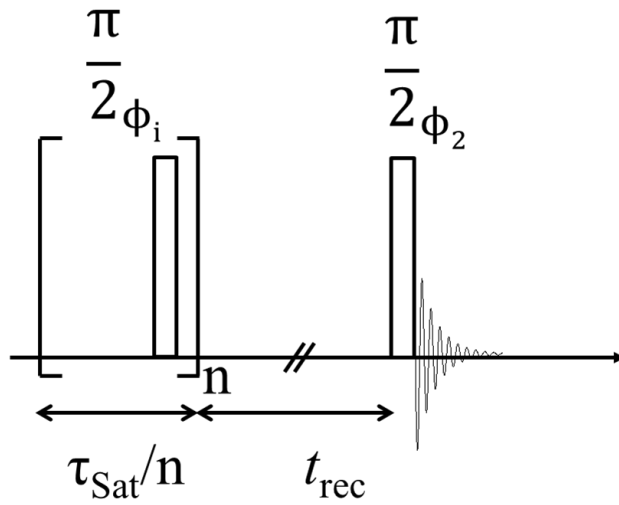


Abbildung 4 Schema der Sättigungserholungspulssequenz. Auf eine Folge von $\frac{\pi}{2}$ Pulsen folgt die Erholzeit t_{rec} . Anschließend wird ein weiterer $\frac{\pi}{2}$ Puls verwendet, um Signal mittels FID zu messen. t_{rec} wird inkrementiert. (Abbildung nach [34])

Um aus den Ergebnissen R_1 zu bestimmen, wird das Experiment mit inkrementiertem t_{rec} durchgeführt. Im einfachsten Fall ergibt sich eine exponentielle Gleichung der Form 2-14, es ist aber auch möglich, dass zwei oder mehr R_1 oder eine Verteilung von R_1 vorliegen.

$$S_z(t_{rec}) = S_0 \cdot [1 - \exp(-t_{rec} \cdot R_1)] \quad 2-14$$

In dieser Gleichung ist S_z die Intensität des Signals, das zum Zeitpunkt t_{rec} gemessen wird. $S_z(\infty)$ entspricht M_0 .

R_1 einer Probe ist abhängig von den Wechselwirkungen innerhalb der Probe, der Larmorfrequenz und der Temperatur. Diese Zusammenhänge werden in der BPP-Gleichung [35] beschrieben. Die in dieser Arbeit verwendete Formulierung ist (2-15).

$$R_1(\mathbf{B}_0, T) = C(J(\omega_0(\mathbf{B}_0), \tau_c(T)) + J(2\omega_0(\mathbf{B}_0), \tau_c(T))) \quad 2-15$$

C ist ein Faktor, der spezifisch für die die Relaxation verursachenden Wechselwirkung ist. $\tau_c(T)$ ist die T -abhängige Korrelationszeit und $J(\omega_L, \tau_c)$ die spektrale Dichtefunktion. Diese kann sich je nach Dimensionalität der die Relaxation verursachenden Wechselwirkungen unterscheiden. Sie ist die Fouriertransformation der Gedächtnisfunktion/Autokorrelationsfunktion.

Die Formulierung lautet für den häufigen dreidimensionalen Fall:

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{2 \tau_c}{1 + (\omega \tau_c)^2} \quad 2-16$$

Für den zweidimensionalen Fall gilt: ([36] und enthaltene Quellen)

$$J(\omega, \tau_c) = \tau_c \ln \left(1 + \frac{1}{(\omega \tau_c)^\beta} \right) \quad 2-17$$

Zur Auswertung wird häufig der Zusammenhang genutzt, dass das Maximum in der longitudinalen Relaxationsrate bei $1 \approx \omega_0 \tau_c(T)$ ist.

Für Messungen ist R_1 weiterhin wichtig, da bei einer Messung mit mehreren Wiederholungen mindestens eine Repetitionszeit von $t_r \geq 3 - 5 R_1^{-1}$ gewählt werden sollte, da die Wiederholungen sonst nicht mit einer Magnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht beginnen. Das kann zu Signalverlust führen, der für verschiedene Komponenten unterschiedlich sein und somit Ergebnisse verfälschen kann.

2.1.4 Transversale Relaxation

Neben der longitudinalen Relaxation läuft gleichzeitig auch noch ein weiterer entropischer Prozess ab. Die transversale Relaxation wird auch Spin-Spin Relaxation genannt. Bei dieser wird beobachtet, dass die zunächst ausgelenkte Magnetisierung mit der Zeit dephasiert. Dies macht sich durch eine Reduktion des Signals aufgrund des dadurch kleiner werdenden Anteils des Magnetisierungsvektors in der x-y-Ebene bemerkbar. Dieser Prozess ist im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation somit ein Zerfall. Diese Relaxation ist zum einen durch die Probe selbst bedingt. Bei der Relaxationsrate, die unter dem Einfluss von Magnetfeldinhomogenitäten auftritt, spricht man von R_2^* , während die von der Magnetfeldhomogenität unabhängig gemessene Relaxationsrate R_2 genannt wird. R_2^* entspricht grob der Linienbreite in gemessenen Spektren von Flüssigkeiten. Um R_2 zu messen, stehen verschiedene Pulssequenzen zur Verfügung.

Generell sind die verwendeten Pulssequenzen so aufgebaut, dass ein $\pi/2$ -Puls verwendet wird, um die Magnetisierung aus z ausulenken. Anschließend dephasiert die Magnetisierung. Nach einer Zeit $\tau_e/2$ wird ein zweiter Puls verwendet, um Magnetisierungsanteile zu refokussieren. Dabei ist es nur möglich, die statischen Wechselwirkungen zu refokussieren, die die Magnetfeldinhomogenitäten mit beinhalten. Nach weiteren $\tau_e/2$ wird das Signal als Echo gemessen. Die Pulslänge des zweiten Pulses kann unterschiedlich gewählt werden und führt zur Refokussierung von elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen (Abbildung 5).

Zur Messung von R_2 wurden in dieser Arbeit vier Pulssequenzen verwendet. Das Hahn-Echo (Abbildung 5 b)) refokussiert nur die statischen magnetischen Wechselwirkungen. Das Solid-Echo (Abbildung 5 d)) refokussiert vor allem die quadrupolare Wechselwirkung und somit auch die Satelliten. Das $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiment (Abbildung 5 c)) und das Quadrupol-Echo (Abbildung 5 e)) refokussieren beide Anteile und unterscheiden sich vor allem in ihrem Phasenzyklus. Bei einer Probe, in der Li^+ in einer geordneten Umgebung sind, äußert sich dies auch in der Form der Spektren. (Abbildung 6)

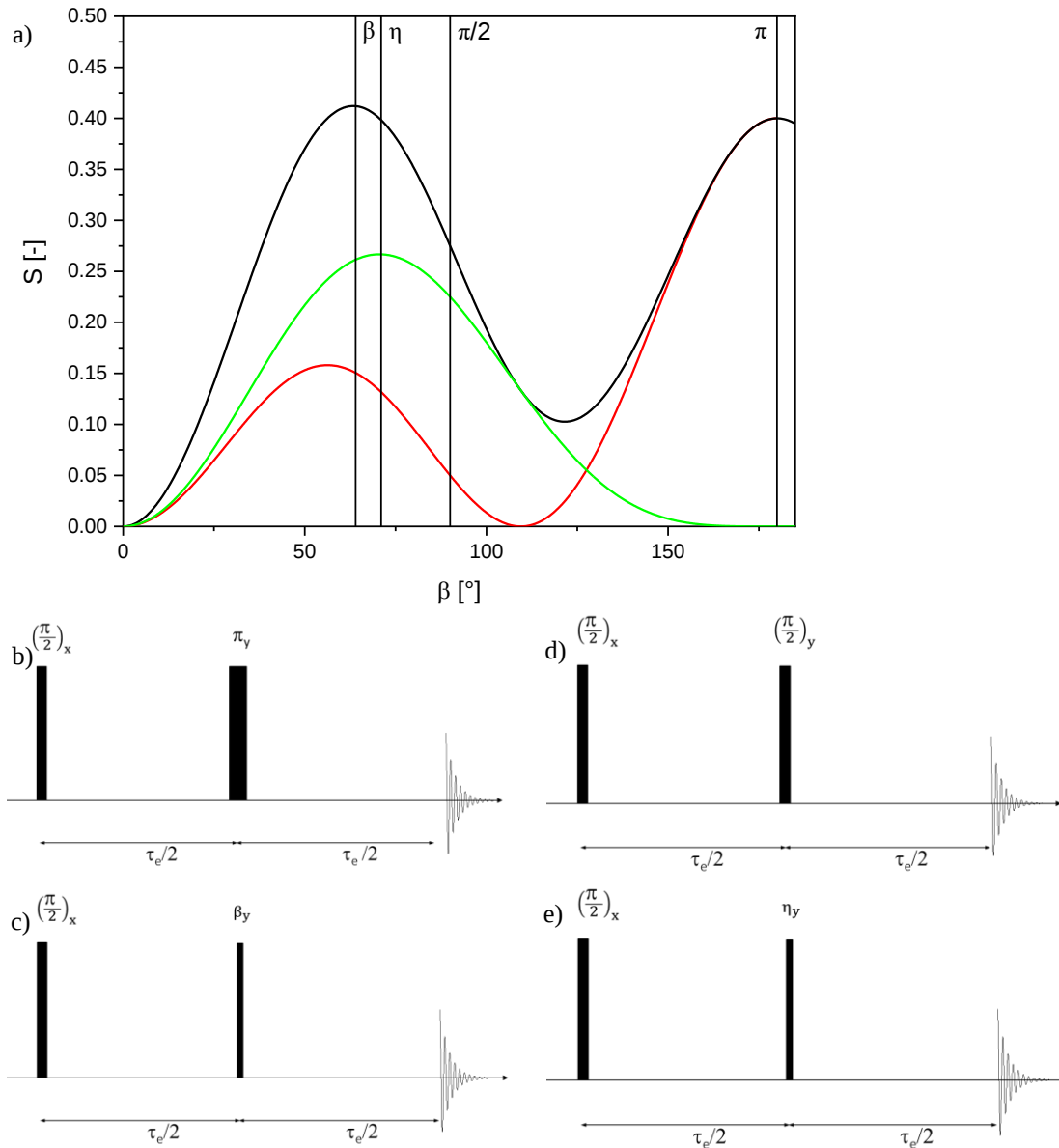


Abbildung 5 a) Echoamplitude eines $I = 3/2$ Kerns in Abhängigkeit vom Refokussierungswinkel β . Aufgeteilt in magnetische Anteile (rote Linie) und den Anteil der quadrupolaren Wechselwirkung (grüne Linie) sowie die Summe aus beiden (schwarze Linie). Schwarze Streifen markieren die Refokussierungswinkel, die in den Pulssequenzen b) – e) Verwendung finden. (Entnommen mit Veränderung aus [37]). Schema des Hahn-Echo b), $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiments c), des Solid-Echo d) und des Quadrupol-Echo e). Diese bestehen aus einem $\frac{\pi}{2}$ Puls, gefolgt von der halben Echozeit τ_e nach dieser folgt der Refokussierungspuls. Nach einer weiteren halben Echozeit τ_e wird ein Signal gemessen. τ_e wird inkrementiert. (Abbildung aus [34]).

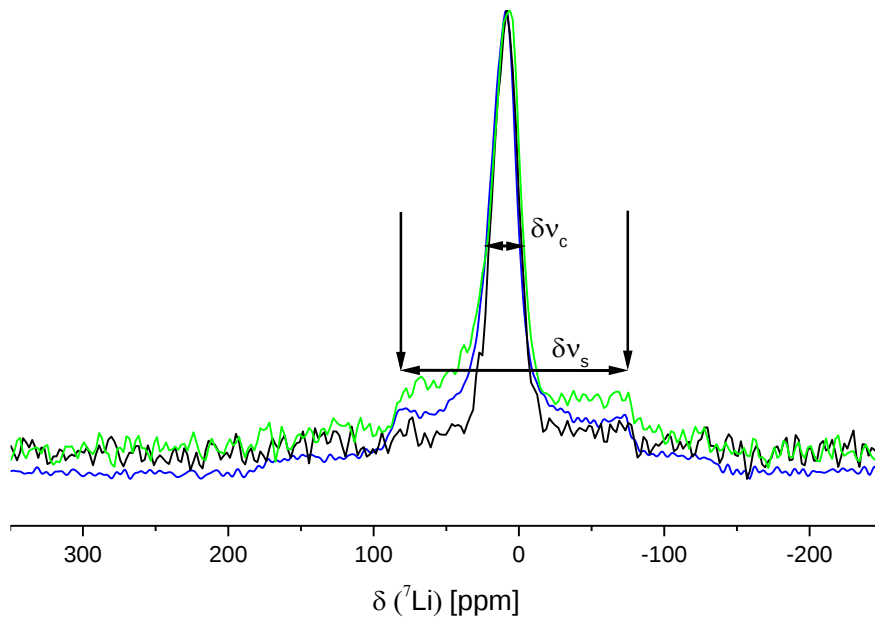


Abbildung 6 ${}^7\text{Li}$ -NMR Spektren einer Anodenprobe aus einer Batterie bei 25 % SoC. Die Spektren sind mit einem Eimpulsexperiment (blau), Hahn-Echo (schwarz) und dem $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiment (grün) gemessen. Die Spektren sind auf dasselbe Maximum normiert und zeigen die unterschiedliche Refokussierung des magnetischen Zentralübergangs ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) und der Satelliten ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$ und $1/2 \leftrightarrow 3/2$).

Solche Messungen liefern Zerfälle, die sich entweder durch exponentielle (Gleichung 2-18), Gauß'sche (2-19) oder eine lineare Kombination mehrerer Anteile beschreiben lassen. Die Gauß'sche Beschreibung ist vor allem für Festkörper bekannt.

$$S(\tau_e) = S_0 \exp(-R_2 \tau_e) \quad 2-18$$

$$S(\tau_e) = S_0 \exp(-R_2 \tau_e)^2 \quad 2-19$$

Die Abhängigkeit von R_2 von der Temperatur kann je nach Wechselwirkung unterschiedlich sein. Im Fall eines $I = 1/2$ Korns (${}^1\text{H}$ und ${}^{19}\text{F}$ in dieser Arbeit) wurde Gleichung 2-20 verwendet. $\Delta\omega_{\text{ww}}$ beschreibt die Wechselwirkungen, $\Delta\omega$ ist die Linienbreite in rad/s für $T \rightarrow 0$ K. Die spektralen Dichten sind dieselben wie im vorherigen Abschnitt (Gleichungen 2-16 und 2-17).

$$R_2(\omega_0, \tau_c, \Delta\omega) = \frac{3}{20} \Delta\omega_{\text{ww}}^2 (1.5J(\Delta\omega, \tau_c) + 2.5J(\omega_0, \tau_c) + J(2\omega_0, \tau_c)) \quad 2-20$$

Bei $I = 3/2$ Kernen (${}^7\text{Li}$ und ${}^{23}\text{Na}$ in dieser Arbeit) ist die Quadrupol-Wechselwirkung oft die bestimmende. Aus diesem Grund wird hier Gleichung 2-21 zur Beschreibung verwendet. Diese wurde in der Literatur mehrmals erfolgreich zur Beschreibung von R_2 solcher Kerne verwendet. [38-40]

$$R_2(\omega_0, \tau_c, \Delta\omega) = \frac{1}{160} \Delta\omega_{\text{ww}}^2 \left(\frac{108}{5} J(\Delta\omega, \tau_c) + 36J(\omega_0, \tau_c) + \frac{72}{5} J(2\omega_0, \tau_c) \right) \quad 2-21$$

Die reine Verwendung von Gleichung 2-21 hat sich in dieser Arbeit häufig als nicht in der Lage erwiesen, die Daten mit zufriedenstellender Genauigkeit zu beschreiben, aus diesem Grund wurde die Gleichung um einen Linienbreitenanteil mit einem Gewichtungsfaktor w erweitert. [41-43]

$$R_2(\mathbf{B}_0, T, \Delta\omega) = \frac{1}{160} \Delta\omega_{\text{ww}}^2 \left(\frac{108}{5} J(\Delta\omega, \tau_c) + 36 J(\omega_0, \tau_c) + \frac{72}{5} J(2\omega_0, \tau_c) \right) + w \Delta\nu(T) \quad 2-22$$

In Fällen, in denen die mittlere Sprungweite l sowie die Dimensionalität des Sprungvorgangs bekannt ist, ist es möglich, einen Festkörperdiffusionskoeffizienten mithilfe der Einstein-Smoluchowski Gleichung zu berechnen, der hier thermisch aktiviert modelliert ist.

$$D_{\text{Solid State}}(T) = \frac{l^2}{2d\tau_c(T)} \quad 2-23$$

2.2 Graphitanoden für Lithium-Ionen-Batterien

Graphit ist aktuell das meist verwendete Material für Anoden von Lithium-Ionen-Batterien. Es erlaubt eine große Zyklenstabilität bei guter Verfügbarkeit und akzeptablem Preis. [44] Graphit weist eine auch praktisch erreichbare spezifische Kapazität von 372 mAh/g auf und hat ein um nur 0.25 V von metallischem Lithium abweichendes Standardpotenzial (Abbildung 7). [45, 46] Ein anhaltendes Problem ist die Schnellladefähigkeit besonders bei Minusgraden. Derzeitige Trends gehen dazu, der Anode Silizium beizumischen, um dessen größere spezifische Kapazität von 4,212 mAh/g zu nutzen, um die Gesamtkapazität zu vergrößern. Reine Siliziumanoden zeigen aber eine eingeschränkte Zyklenstabilität aufgrund der großen Volumenzunahme von 300 % im voll lithiierten Zustand im Vergleich zu 10 % bei Graphit, die zu einer ständigen Neubildung der SEI (Solid Electrolyte Interface) führt, wobei kontinuierlich elektrochemisch aktives Lithium verloren geht. [45, 47-49]

Generell wird Graphit auch verwendet, da es bei der Verwendung von Lithium-Metall-Anoden bisher nicht gelungen ist, die nötige Lebensdauer zu erreichen. Beim Zyklieren einer Lithium-Metall-Batterie lagert sich beim Laden das Lithium nicht flach auf der obersten Schicht der Lithiumanode an, sondern wächst als Stacheln an. [22, 47, 50-54] Diese Dendriten genannten Formen können beim Zyklieren den Kontakt zur Anode verlieren. Somit bildet sich elektrochemisch „totes“ Lithium. Auch leitfähige Verbindungen zwischen Anode und Kathode können sich bilden und so einen Kurzschluss verursachen, der auch im thermischen Durchgehen der Zelle enden und somit zum Brand führen kann.

Graphit in Graphitanoden besteht aus Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 10 μm , diese werden mit Leitruf und Bindern gemischt, um eine mechanisch stabile und elektrisch leitfähige Anode zu erhalten. [45, 55-57] Typische Mischungen enthalten dabei 91 bis 96 %w/w Graphit, 3-6 %w/w SBR (Stryrol-Butadien-Ruber) CMC (Carboxymethylzellulose) als Binder und 1-3 %w/w Leitadditive (Carbon Black). [58] Graphit selbst ist ein Kohlenstoff und besteht aus einer Schichtung von Graphenlagen. In diesen Lagen bilden die Kohlenstoffatome Sechsecke, wobei der mittlere Abstand jeweils 1.42 Å beträgt. Zwischen den Ebenen beträgt der Abstand 3.35 Å. [45, 59]

Alkalimetallionen interkalieren zwischen diesen Ebenen an energetisch günstigen Plätzen. Festkörperdiffusion dieser Ionen ergibt sich durch das Springen der Ionen zwischen energetisch günstigen Plätzen. Außerdem ist ein Sprung mit einem Aufenthalt an einem energetisch weniger günstigen Zwischengitterplatz möglich (Abbildung 8).

Die in der Modellvorstellung geschieht die Interkalation von Lithium in Graphit stufenweise. Abhängig vom Grad der Lithierung ergeben sich diskrete Potenzialplateaus. Die ersten Lithiumionen werden sich ungleichmäßig in der Graphitstruktur anordnen. Bei steigendem Lithierungsgrad ordnen sich die Lithiumionen in der Ebene an (Tabelle 1). Bei dieser Anordnung liegt zwischen den Lithiumplätzen und ihren nächsten Nachbarn 5.7 Å, wobei zu Beginn einige Zwischenebenen ungenutzt bleiben. Diese werden bei weiterer Lithierung nach und nach besetzt. Beim Übergang von LiC_{18} zu LiC_{12} wird die Anordnung der Lithiumionen in einer Ebene dichter. Hier liegt der Abstand zwischen einem Lithiumion und seinem nächsten Nachbarn bei 4.3 Å. Die größte stabile Beladung ist mit LiC_6 erreicht. Hier sind alle Ebenen besetzt. Der Abstand zwischen zwei Graphitebenen steigt um circa 10 % im Vergleich zum reinen Graphit auf 3.70 Å. [44, 60, 61]

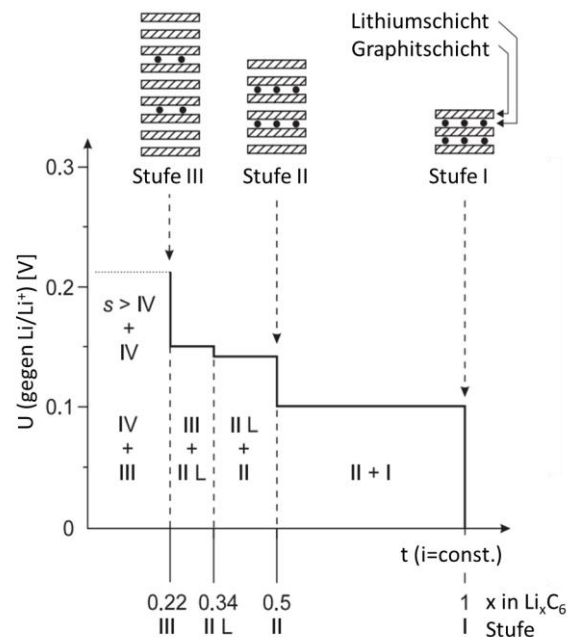


Abbildung 7 Potenzial der verschiedenen Interkalationsmuster von Lithium in Graphit gegenüber Lithium. (Entnommen aus [62])

Je nach Dichte unterscheidet sich die Umgebung der Lithiumkerne, dies verändert die Verschiebung der Peaks in einem ^7Li -Spektrum (Tabelle 1). Diese Änderung wurde in der Literatur bei *in situ* Experimenten genutzt, um Informationen zum Lade- und Entladeverhalten zu erhalten. Die hierbei gefundenen Verschiebungen sowie Skizzen zu den Besetzungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst und werden im folgenden Unterkapitel genutzt und weiter erklärt. [60, 61, 63-65]

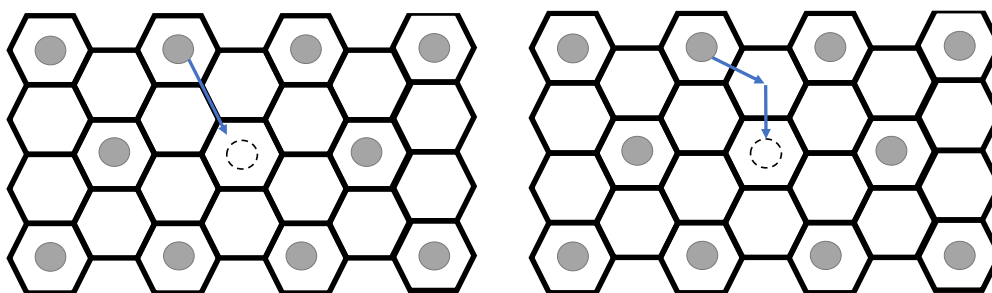
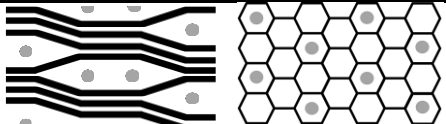
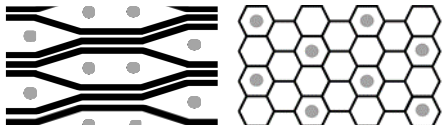
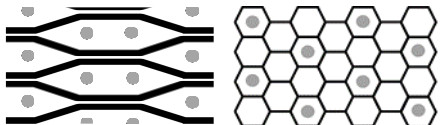
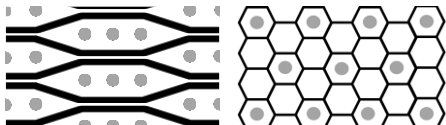
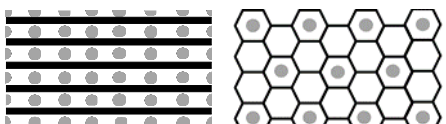


Abbildung 8 Mögliche Sprungvorgänge von Lithiumionen in Graphit. Links: Direkter Sprung zwischen zwei energetisch günstigen Plätzen. Die Sprungweite beträgt 4,3 Å. Rechts: Sprung über einen Zwischengitterplatz, die beiden Sprünge haben hierbei eine typische Sprungweite von 2,6 Å. (Entnommen mit Änderungen aus [15])

Tabelle 1 Lithiuminterkalation in Graphit. Lithium-Beladung und Verschiebung im NMR Spektrum der zugehörigen Spezies in ^7Li -NMR Spektren und Schema der Verteilung orthogonal und parallel zu den Graphitebenen bei den verschiedenen Li zu C Verhältnissen. [41, 60, 61]

Lithiumbeladung	Verschiebung [ppm] [60]	Verschiebung [ppm] [61]	Verteilung des Lithiums im Graphit parallel und orthogonal zu den Graphenlagen (entnommen mit Veränderungen aus [44])	
LiC_{36}	2.0	2.2		
LiC_{27}	6.8	6.8		
LiC_{18}	12.2	10.0		
LiC_{12}	45.0	43.8		
LiC_6	42.6	41.4		

2.3 Aufbau und Zusammensetzung von Festelektrolyten für Natrium-Ionen-Batterien

Der Elektrolyt ist eine zentrale Komponente einer Batterie und gleicht die Ladung zwischen Kathode und Anode aus, indem er den Transport von Ionen erlaubt. Um dies zu erreichen, muss der Elektrolyt einige Aufgaben erfüllen: Zum einen darf er selbst nicht elektrisch leitfähig sein, um sicherzustellen, dass der elektrische Strom den Weg über den Verbraucher nimmt, zum anderen muss er aber den effizienten Transport von Ionen ermöglichen, um die Oxidation und Reduktion an den Elektroden kontinuierlich mit Edukten zu versorgen (Abbildung 9). Zudem muss der Elektrolyt auch im Spannungsfenster der Anwendung chemisch beständig sein. [45, 47] Im besten Fall ist er weiterhin nicht giftig oder brennbar, wobei es nicht immer möglich ist, alle Randbedingungen gleichzeitig und vollständig zu erfüllen.

Heutige kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien arbeiten meist mit einem flüssigen Elektrolyten in Kombination mit einem Separator. Der Elektrolyt besteht meist aus einem Lithium-Salz wie LiPF_6 , das in einer Mischung aus organischen Lösemitteln wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonat (DEC) gelöst ist. [67] EC ist am besten darin, das verwendete Lithiumsalz zu lösen, ist aber allein zu hochviskos. Dazu kommen noch Additive wie Vinylcarbonat, um eine stabile Grenzschicht vor allem zwischen Elektrolyt und Anode zu gewährleisten. [45] Die SEI bildet sich auf Anoden aufgrund der Instabilität des Elektrolyten bei den verwendeten Spannungen. Eine stabile SEI ist unerlässlich, um eine weitere Zersetzung des Elektrolyten zu unterbinden.

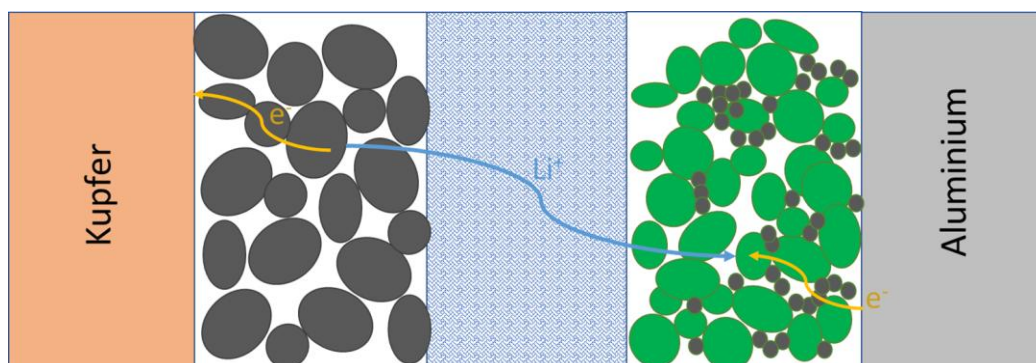


Abbildung 9 Schema einer Lithium-Ionen-Batterie mit eingezeichnetem Lithium- und Elektronenpfaden bei der Entladung. Die Komponenten sind von links nach rechts der Kupferstromableiter, eine Graphitanode, Separator, Kathode und Aluminiumstromableiter. Der flüssige Elektrolyt füllt den gesamten freien Raum. (Entnommen mit Veränderung aus [66])

Diese Kombination hat allerdings einige Probleme, vor allem in Bezug auf die Sicherheit. Die flüssigen Elektrolyten können bei Beschädigung austreten und sind brennbar. Außerdem ist insbesondere das häufig verwendete Lithium-Salz LiPF_6 anfällig gegenüber Wasser und Luftfeuchte und bildet bei der Zersetzung auch Flusssäure. [11, 68] Aus diesen Gründen wird in Industrie und Forschung an Festelektrolyten gearbeitet, die die Aufgaben von Separator und Elektrolyt in einem erfüllen und nicht auslaufen können. [69] Von Festelektrolyten verspricht man sich, dass diese weniger brennbar und sicher gegen Auslaufen sind.

Ein weiterer möglicher Vorteil ist, dass- anders als Separatoren für flüssige Elektrolyten Festelektrolyten- das Wachstum von Dendriten unterdrücken und somit Sicherheit und Schnellladefähigkeit der Batterien verbessern können. [53] Auch ist bei solchen Elektrolyten ein weiterer Schub für Lithium-Metall-Batterien denkbar, die häufig an Dendriten scheitern. [22]

Es gibt verschiedene Ansätze, wie Festelektrolyte aufgebaut sein können. In dieser Arbeit wurden keramische Festelektrolyte für Natrium-Ionen-Batterien vom Typ NaSICON (Sodium (Na) Super Ionic CONductors) untersucht. Diese zeichnen sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit aus [70-73], sind allerdings schwer zu verarbeiten und sind meist brüchig. Auch die Ionenübertragung an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Elektroden stellt ein Problem für den Einsatz dar. [74, 75] Eine weitere Klasse von Festelektrolyten sind Polymerelektrolyte. Bei diesen wird ein Leitsalz ähnlich wie bei flüssigen Elektrolyten verwendet, das statt in flüssigen Lösemitteln in Polymeren wie Polyethylenoxid (PEO) „gelöst“ wird [76]. Diese Elektrolyte sind besser prozessierbar und erlauben eine bessere Ionenübertragung an Grenzflächen. Für das Polymer PEO ist eine Glasübergangstemperatur von 224 K und ein Schmelzpunkt bei 341 K bekannt. Mischungen mit großen Leitsalzanteilen sind möglich. [77] Allerdings ist ihre Leitfähigkeit solcher Polymerelektrolyte kleiner als die von keramischen Festelektrolyten, sodass sie häufig nicht bei Raumtemperatur genutzt werden können. [77-82] Ein Lösungsansatz für diese Probleme ist die Verwendung von Kompositelektrolyten, bei diesen werden der Polymermatrix Partikel beigemischt, um mechanische Eigenschaften und die Leitfähigkeit zu verbessern. [83-85]

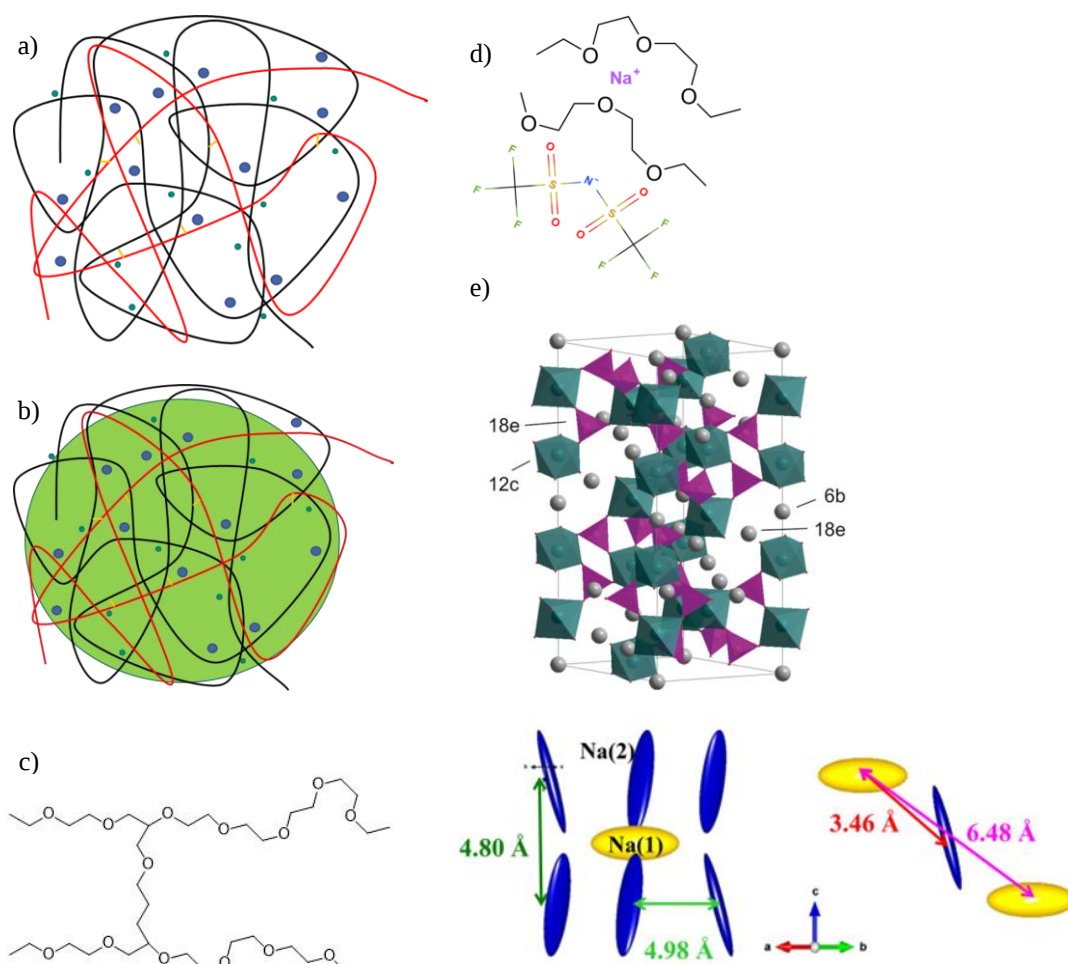


Abbildung 10 Schema des untersuchten Polymerelektrolyten ohne (a) und mit (b) NaSICON Partikeln: ■ und ■ zwei Polymerketten ■ Quervernetzung ● Na⁺ ● TFSI⁻ ● NaSICON c) Quervernetzung der Polymerketten d). Na⁺ und TFSI⁻ Ionen an ihren bevorzugten Positionen in der Nähe der negativ polarisierten beziehungsweise positiv polarisierten Kettenelemente [43] e) Struktur von rhomboedrischem Na_{3,4}Sc₂(SiO₄)_{0,4}(PO₄)_{2,6} (entnommen aus [19]) lila Tetraeder: SiO₄/PO₄ grüne Oktaeder: ScO₆ graue Kugeln: Na⁺ f) Abstände zwischen den wahrscheinlichsten Aufenthaltsorten der Na⁺ Ionen in einem rhomboedrischen NaSICON (entnommen aus [86]).

2.4 Lithium Dynamik in Graphitanoden

Zum Verständnis der Vorgänge im Inneren einer Lithium-Ionen-Batterie ist die Kenntnis über die Dynamik der Lithiumionen nicht nur im Elektrolyten, sondern auch in den Elektroden wichtig, da eine langsame Diffusion in den Graphitpartikeln beim Laden zu einer Überhöhung der Lithiumkonzentration im Elektrolyten an der Oberfläche führt und so Plating, Dendritenwachstum und Kapazitätsverlust begünstigt. Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind zum Teil in [41] veröffentlicht.

Tabelle 2 Vergleich Festkörperdiffusionskoeffizienten der Lithiumdynamik in Graphit ermittelt mit verschiedenen Methoden und Ausgangsmaterialien. Zur Einordnung sind, wenn in der Quelle angegeben, die Messtemperaturen und die Aktivierungsenergie vermerkt.

Methode	Material	T [K]	D [m ² /s]	E_a [eV]	Quelle
Chronoamperometrie	HOPG ⁴⁾ (parallel)	-	$4.4 \cdot 10^{-10}$	-	[87]
Chronoamperometrie	HOPG ⁴⁾ (orthogonal)	-	$8.7 \cdot 10^{-16}$	-	[87]
EIS ¹⁾	Graphit 0 % SoC	298	$1.1 \cdot 10^{-14}$	0.053	[88]
EIS ¹⁾	Graphit 30 % SoC	298	$6.5 \cdot 10^{-15}$	-	[88]
Chronoamperometrie	Graphit 50 % SoC	-	$1.2 \cdot 10^{-13}$	-	[89]
PITT ²⁾	Graphit 57 % SoC	328	10^{-17}	-	[88]
GITT ³⁾	Graphit 70 % SoC	-	$4 \cdot 10^{-15}$	0.47	[90]
GITT ³⁾	Graphit 100 % SoC	-	$4 \cdot 10^{-14}$	-	[91]
PITT ²⁾	Graphit 100 % SoC	-	$\sim 10^{-13}$	-	[92]
NMR $T_{1\rho}$ ($\omega_{\text{Spin-Lock}} = 2\pi \cdot 10$ kHz)	Graphit 100 % SoC	314	$1.3\text{-}1.9 \cdot 10^{-15}$	0.57	[15]
NMR T_1	Graphit 100 % SoC	-	-	0.25	[15]
GITT ³⁾	Graphit 50 % SoC	298	$1.9 \cdot 10^{-18}$	-	[93]
GITT ³⁾	Graphit 100 % SoC	298	$1.9 \cdot 10^{-18}$	-	[93]
NMR T_1	Graphit 100 % SoC	-	-	0.09-0.14	[93]
NMR $T_{1\rho}$ ($\omega_{\text{Spin-Lock}} = 2\pi \cdot 12$ kHz)	Graphit 50 % SoC	298	$1.5 \cdot 10^{-15}$	0.18	[93]
NMR $T_{1\rho}$ ($\omega_{\text{Spin-Lock}} = 2\pi \cdot 12$ kHz)	Graphit 100 % SoC	298	$3.3 \cdot 10^{-16}$	0.18	[93]

¹⁾Elektrochemische Impedanzspektroskopie

²⁾Potentiostatische intermittierende Titrationstechnik

³⁾Galvanostatische intermittierende Titrationstechnik

⁴⁾Hoch geordnetes pyrolytisches Graphit

Die in der Literatur zu findenden Lithiumdiffusionskoeffizienten streuen allerdings extrem je nach Herstellungsmethode der Proben und der angewandten Messmethode. Die angegebenen Ergebnisse reichen von 10^{-10} - 10^{-18} m²/s (Tabelle 2), hierbei zeigen sich auch Unterschiede in Abhängigkeit vom SoC.

Untersucht wurden in dieser Arbeit Graphitanoden von Lithium-Ionen-Batterien. Diese Proben wurden von Michail Gerasimov am Institut für Angewandte Materialien - Elektrochemische Technologien (IAM-ET) im Rahmen der Zusammenarbeit im Graduiertenkolleg SiMET bereitgestellt. Die Proben wurden aus formierten und auf den gewünschten SoC geladenen Laborzellen gewonnen.

In einem Gehäuse für Laborzellen (Zellgehäuse von EL-Cell Hamburg, Deutschland) wurden NMC622 (NMC: Nickel Magnesium Kobalt) Kathoden und Graphitanoden (beide Elektroden CUSTOMCELLS Itzhoe, Deutschland) eingebaut. Als Elektrolyt wurde 1M LiPF₆, gelöst in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im (auf das Volumen bezogene) Mischverhältnis 1:1 gewählt. Hiervon wurden

150 μL verwendet. Die Formierung geschah mithilfe eines Zyklirers (BaSyTec Asselfingen, Deutschland). Sie bestand aus drei Vollzyklen, wobei die CC-CV Technik (constant current-constant voltage) angewandt wurde. Die Zellen wurden zunächst mit C/10 geladen, bis die Zielspannung von 4.2 V erreicht war. Anschließend wurde diese Spannung gehalten, bis die Stromstärke unter 0.1 mA fiel. Nach dem letzten Zyklus wurde die Zelle nur bis zum gewünschten Ladezustand geladen (0 % $U = 2.9\text{ V}$, 25 % $U = 3.55\text{ V}$, 50 % $U = 3.7\text{ V}$, 75 % $U = 3.85\text{ V}$ und 100 % $U = 4.2\text{ V}$).

Vier Zellen pro Ladezustand wurden in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten geöffnet. Die Anoden wurden anschließend mit Kunststoffwerkzeug vom Stromableiter gekratzt, um Metallabrieb zu vermeiden (Abbildung 11). Zuletzt wurden die Proben in 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt und mit einem Deckel und Parafilm verschlossen.

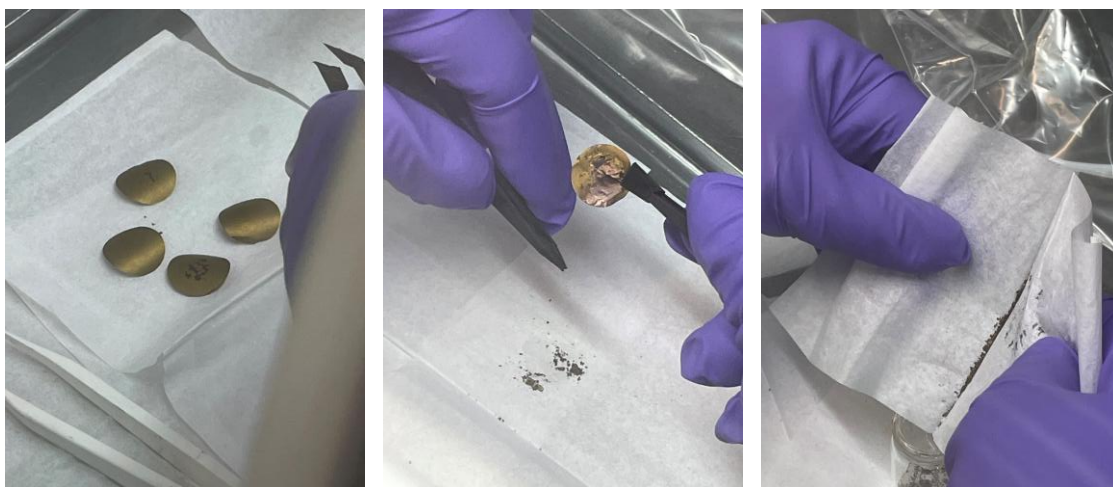


Abbildung 11: Fotos der Probenpräparation im Handschuhkasten. Von links nach rechts: vier auf 100 % SoC geladene Anoden. Abkratzen des Anodenmaterials vom Stromableiter (mit Kunststoff-Pinzetten). Sammeln der Probe.

Untersucht wurden die Proben anschließend mittels NMR (AvanceNeo Nanobay 300 MHz Spektrometer mit einem BBFO-Probenkopf). Der Magnet hat eine magnetische Flussdichte von 7,05 T, somit liegt die Larmorfrequenz des ^7Li -Kerns bei ca. 116,6 MHz. Zur Steuerung wurde die Software Topspin 4.0.9 verwendet (Bruker, Ettlingen, Deutschland). Die chemische Verschiebungsachse wurde mittels 9,7M LiCl Lösung (0 ppm) kalibriert. Zur Messung der Linienbreite wurde ein Einpulsexperiment verwendet. Transversale Relaxation wurde sowohl mit der Hahn-Echo Pulssequenz wie auch dem $\pi/2$ - β -Experiment mit einem Refokussierungspuls $\beta = 64^\circ$ gemessen.

Die Pulssequenzen zur Messung der transversalen Relaxation unterscheiden sich wie beschrieben (Kapitel 2.1.4) durch ihren Refokussierungspuls und die damit einhergehenden Refokussierungseigenschaften. Während das Hahn-Echo vor allem die statischen magnetischen Wechselwirkungen refokussiert, sind es beim $\pi/2$ - β -Experiment die statischen quadrupolaren Wechselwirkungen (Parameter in Tabelle 3).

Die gemessenen pseudo-2D Spektren wurden mittels Dynamic Centre 2.5.6. (Bruker, Ettlingen, Deutschland) ausgewertet. Hierbei wurde über das gesamte Signal integriert außer bei der 50 % SoC Probe. Da dort zwei überlappende Peaks gemessen wurden, wurden dort die Peaks separat integriert.

Die Messungen sowohl des Spektrums wie auch der transversalen Relaxationsrate wurden bei Temperaturen zwischen 160 und 425 K durchgeführt. Zunächst wurde bei Raumtemperatur, danach wurden die Tem-

peraturen schrittweise bis zur kleinsten Temperatur gemessen. Sobald eine eingestellte Temperatur konstant war, wurde der jeweiligen Probe für mindestens 10 min temperiert, um das thermische Gleichgewicht zu erreichen. Anschließend wurden die Proben von Raumtemperatur ausgehend schrittweise bis 425 K erwärmt. Nach Abschluss der Messungen über Raumtemperatur wurde eine weitere Messung bei Raumtemperatur zum Vergleich durchgeführt.

Tabelle 3 Messparameter der Spinecho Pulssequenzen für Li-Dynamik in Graphit. [41]

	Einpulsexperiment	Hahn-Echo (HE)	$\pi/2$ - β Experiment $\beta = 64^\circ$ (PB)
Temperatur T [K]		[160, 423]	
90° Puls [μ s]		[10, 13.5] @ 11.75 W	
Wiederholungen		[8, 16]	
Wiederholzeit T_R [s]		[6, 25]	
β [$^\circ$]	-	180	64
Echozeit τ_e [μ s]	-	[74, 20000]	[56, 20000]
Phasen der Pulse:			
-Anregung	[x, -x, -x, x, y, -y, -y, y]	[x, y, -x, -y]	[x, -y, -x, y, x, -y, -x, y]
-Refokussierung		[x, x, x, x, y, y, y, y, -x, -x, -x, -x, -y, -y, -y, -y]	[-y, -x, y, x, y, x, -y, -x]
-Messung	[x, -x, -x, x, y, -y, -y, y]	[x, -y, -x, y, -x, y, x, -y]	[-y, -x, y, x, -y, -x, y, x]

2.4.1 Umlagerungen durch thermische Einwirkung

Das Spektrum der Probe mit 100 % SoC (Abbildung 12 Oben) zeigt drei Peaks: Ein zentraler Peak bei 42 ppm und zwei vergleichsweise kleinere bei 14 und bei 0 ppm. Diese Peaks können LiC_6 , LiC_{18} und der SEI beziehungsweise Elektrolytanhaftungen zugeordnet werden. [60, 61] Bei der Probe mit 75 % SoC befindet sich der größte Peak leicht verschoben bei 46 ppm, der Abstand der zugehörigen Satelliten ist hier mit 16 kHz kleiner, sodass der Peak hier eher LiC_{12} zu zuordnen ist. Im Falle der Probe mit 50 % SoC sind zwei fast gleich große Peaks zu beobachten. Diese sind bei 45 ppm (LiC_{12}) und 13 ppm (LiC_{18}) zu finden. Zu erwarten wäre bei einer konstanten Li^+ -Verteilung in der Probe ein Peak, der LiC_{12} entspricht, wie es bei einer ähnlichen Untersuchung in der Literatur der Fall war [93]. Bei den in dieser Arbeit gemessenen Zellen wurde jedoch mit C/10 ca. fünfmal so schnell geladen wie in der Literaturstelle, was eine ungleichmäßigere Verteilung der Li^+ zur Folge zu haben scheint. Bei der Probe mit 25 % SoC ist nur ein Peak bei 10 ppm zu erkennen, der den weniger dichten Li^+ -Verteilungen in Graphit zugeordnet wird. Auch bei 0 % SoC ist noch ein Peak bei 0 ppm zu finden. Dieser wird vorzugsweise Lithiumionen zugewiesen, die ungeordnet vorliegen. Die Zuordnung stützt sich auf die Auswirkungen der Temperaturänderung, die eine bewegungsinduzierte Verschmälerung der Linienbreite hervorruft. Die Linienverschmälerung wird im nachfolgenden Unterkapitel genauer analysiert.

Die Spektren der Proben zeigen nach der „Temperaturreihe“ teils deutliche Veränderungen (Abbildung 12 „graue“ Spektren). Außerdem sind an den NMR-Röhrchen nach der Temperaturreihe weiße Ablagerungen circa 8 cm oberhalb des Graphits zu finden (Abbildung 12 unten), die außerhalb des sensitiven Bereichs des Messgerätes sind und somit nicht in den Spektren zusehen sind. Ein Spektrum dieses Bereichs zeigt einen sehr breiten Peak bei circa 0 ppm. Hierbei könnte es sich beispielsweise um Lithiumoxid handeln. Je nach SoC der Probe sind die Änderungen der Spektren unterschiedlich, gehen aber immer mit einem kleineren Gesamtintegral der Spektren einher. Bei der 100 % SoC Probe verschiebt sich der Zentralübergang hin zu 44 ppm, außerdem ist eine Überlagerung von zwei Satellitenpaaren zu erkennen, wobei das hinzugekommene Paar $\delta\nu_s = 16$ kHz hat. Diese Veränderungen deuten an, dass nun eine Mischung aus LiC_6 und LiC_{12} vorliegt. Noch eindeutiger ist das Bild bei den Proben mit 75 und 50 % SoC. Die Veränderungen der Probe mit 75 % SoC sind exemplarisch in Abbildung 13 zu sehen. Bei diesen nimmt die Intensität des Peaks bei größeren Verschiebungen (LiC_6 und LiC_{12}) ab, und der Peak bei kleineren Verschiebungen (LiC_{18+}) wächst. Solche Veränderungen sind auch in der Literatur bekannt: Grosu et. al. sowie Maxwell konnten bei der thermischen Veränderung von chemisch lithiiertem Graphit eine Verlagerung vom Peak bei 42-49 ppm hin zu einem Peak bei 10-13 ppm feststellen. [93, 94]

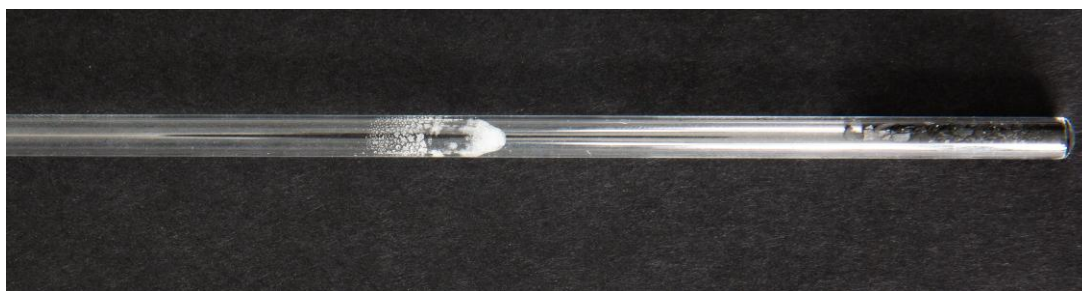
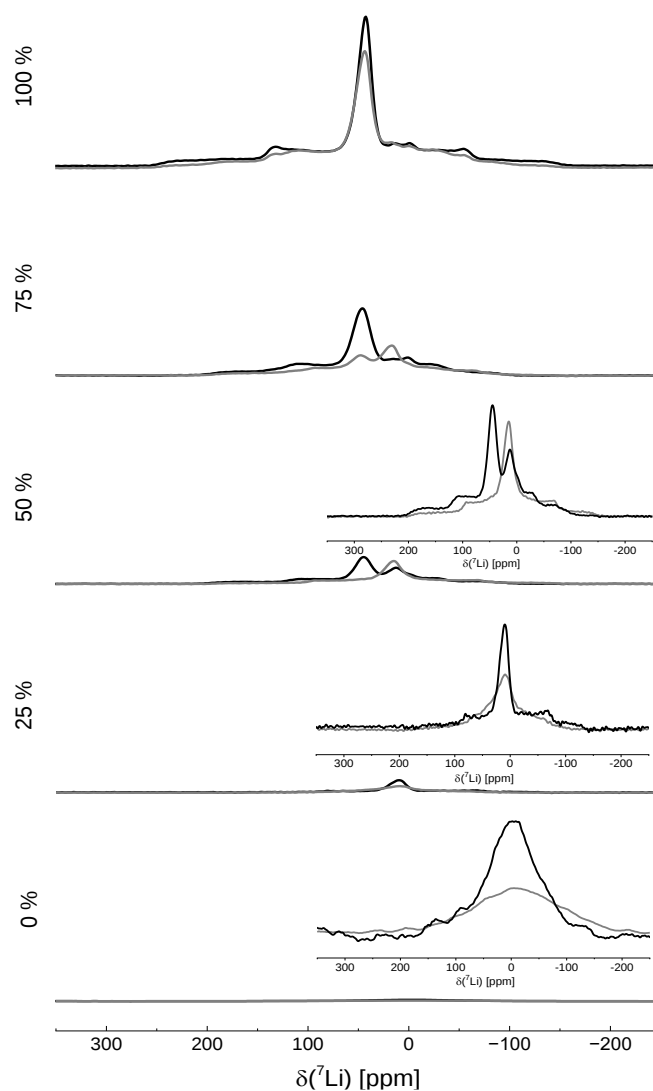


Abbildung 12 Oben: ^7Li -Spektren von Proben von Graphitanoden bei Raumtemperatur beim links gezeigten SoC. Die Spektren in schwarz wurden vor der Variation der Temperatur gemessen, die „grauen“ Spektren danach. Lithiumionen lagern sich um. Die „eingeschobenen“ Spektren bei SoCs unter 75 % sind Zooms mit einem Faktor von 6 bei 50 % SoC, 14 bei 25 % SoC und 122 bei 0 % SoC. [41] Unten: NMR-Röhrchen der Probe mit 50 % SoC nach dem Temperaturzyklus: Weiße Ablagerungen oberhalb der Probe außerhalb des sensitiven Bereichs des Spektrometers.

Die Veränderungen bei den Proben mit 0 % und 25 % SoC sind anders: Der Peak verschiebt sich dort kaum, verliert aber an Form und wird breiter, was auf einen Verlust der Ordnung im Graphitgitter schließen lässt.

Eine mögliche Erklärung für den Verlust an Signalintegral könnte die Bildung von Lithiumverbindungen mit sehr kleinem R_1 oder sehr großem R_2 sein, wie sie in anderen Untersuchungen gefunden wurden [94], die bei den Messungen in dieser Arbeit bei den gewählten Parametern unterdrückt würden. Eine Messung mit $T_r = 600$ s widerlegt die Möglichkeit der Verbindungen mit kleinem R_1 jedoch, sodass als Erklärung für den Verbleib des Lithiums das weiße Material an der NMR-Rohrwand oder Verbindungen mit einem $R_2 > 0.17 \mu\text{s}^{-1}$ bleibt.

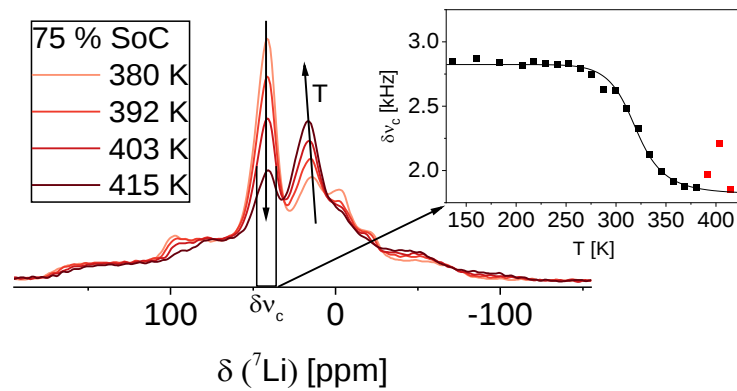


Abbildung 13 ^7Li -Spektren einer Anodenprobe bei einem Ladezustand von 75 %. Die verschiedenen Spektren sind bei größer werdenden Temperaturen gemessen und zeigen die Veränderungen der beiden prominentesten Peaks durch die T -Erhöhung. Während der Peak bei 42-49 ppm kleiner wird, wächst der Peak bei 10-13 ppm. δv_c nimmt deutlich ab. [41]

2.4.2 Lithiumdynamik bei verschiedenen Ladezuständen

Die gemessene Linienbreiten δv_c geben durch ihre Temperaturabhängigkeit Informationen zur Dynamik des Li^+ im Graphit. $\delta v_c(T)$ (Abbildung 14 oben) zeigt bei der Probe mit 100 % SoC, 75 % SoC, 50 % SoC (Peak bei 45 ppm) und 0 % Bewegungsverschmälerung. $\delta v_c(T)$ hat bei kleinen Temperaturen ein Plateau bei größeren Linienbreiten. Die Plateaus im Bereich $T \in [160, 240]$ K sind bei 3.3 kHz bei der Probe mit 100 % SoC, bei 2.9 kHz bei 75 % SoC, bei 3.1 kHz bei 50 % SoC und bei 11.4 kHz bei 0 % SoC. Nach der sigmoidal verlaufenden Linienverschmälerung bildet sich hin zu höheren Temperaturen jeweils ein weiteres Plateau bei kleineren Linienbreiten. Die Linienbreiten des anderen Peaks der Proben mit 50 % SoC und der 25 % SoC weist keine Verschmälerung auf. Somit ist eine Linienverschmälerung bei den gemessenen Temperaturen bei den Peaks festzustellen, die mit den dichteren Formen von LiC_x (LiC_6 und LiC_{12}) assoziiert sind, wie auch bei dem sehr ungeordneten Zustand der Probe mit 0 % SoC. Die Temperatur, bei der die Bewegungsverschmälerung beginnt, unterscheidet sich: Während die Verschmälerung bei den Proben mit 0 % und 100 % SoC bereits bei 240 K beginnt, sind es bei den Proben mit 75 % und 50 % SoC 270 K. Dies lässt auf eine größere Lithiumdynamik bei den Proben mit 100 % und 0 % SoC im Vergleich zu denen mit 75 und 50 % SoC schließen. Bei der Probe mit 0 % und der 25 % SoC nimmt δv_c mit T zu ($T > 360$ K). Solch ein Verhalten deutet meist auf einen Phasenübergang hin.

Gleichung 2-12 wurde zur Modellierung genutzt. Mithilfe der Gleichung konnte in allen modellierbaren Fällen Aktivierungsenergien zwischen 0.4 und 0.5 eV bestimmt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur für ähnliche Proben [93] und für Proben, die statt über die elektrochemische Route auf chemischem Weg gewonnen wurden [15].

Bei einigen der Proben wurde außerdem das Satellitensplitting δv_s quantifiziert (Abbildung 14 unten), die Probe mit 50 % SoC wurde aufgrund der Überlagerung der Spektren nicht berücksichtigt. Bei der Probe mit 0 % SoC sind keine Satelliten identifizierbar. δv_s geht auf die energetischen Unterschiede zwischen den Übergängen $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ und $1/2 \leftrightarrow 3/2$ und dem Übergang $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ zurück. Dieser Unterschied geht vom elektrischen Feldgradienten aus. Zu erkennen ist, dass das Splitting bei der Probe mit 100 % SoC am größten ist, gefolgt von 25 % SoC und 75 % SoC. Außerdem zeigen alle Proben eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Temperatur, wobei δv_s mit steigender Temperatur kleiner wird.

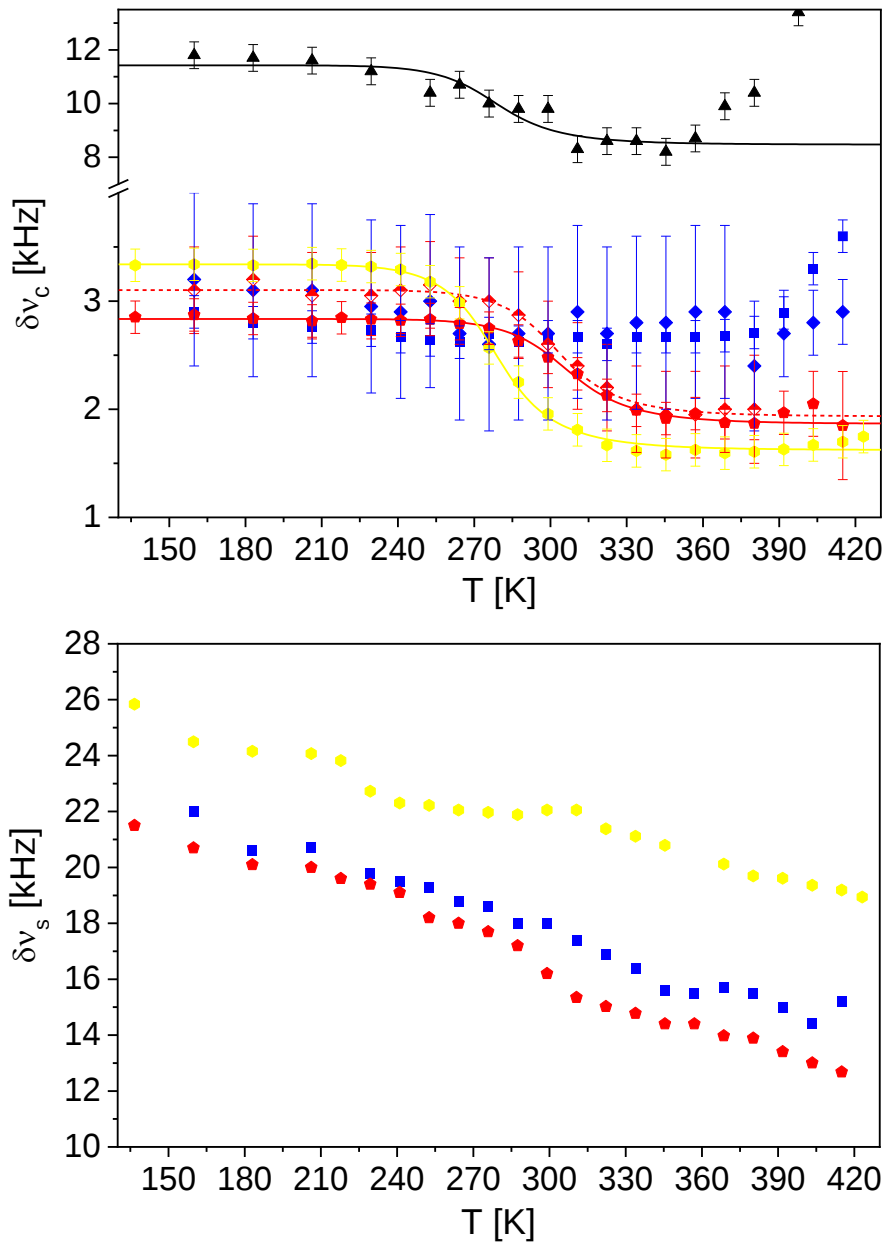


Abbildung 14 Oben: Linienbreite des Zentralübergangs $\delta v_c(T)$ bei verschiedenen SoCs ($\blacktriangle$: 0 % SoC, $\blacksquare$: 25 % SoC, $\blacklozenge$: 50 % SoC: Peak bei 13 ppm, $\blacklozenge$: Peak bei 45 ppm, $\blacklozenge$: 75 % SoC, $\bullet$: 100 % SoC). Die Linien beschreiben einen Fit mittels Gleichung 2-12. [41] Unten: Abstand der Satelliten δv_s in den ^7Li Spektren als Funktion der Temperatur für die Proben $\blacksquare$: 25 % SoC, $\blacklozenge$: 75 % SoC, $\bullet$: 100 % SoC.

Neben der Linienbreite kann auch die transversale Relaxationsrate R_2 herangezogen werden, um Informationen über die Beweglichkeit der Lithiumionen in der Probe zu erhalten. Diese wurde mithilfe von zwei Pulssequenzen bestimmt, dem Hahn-Echo (Abbildung 16) und dem $\pi/2$ - β Experiment (Abbildung 17).

Die Zerfälle der Proben mit 100 %, 75 %, 50 % (Peak bei 45 ppm) und 0 % SoC konnten mit einem monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden, bei den Proben mit 50 % (Peak bei 13 ppm) und 25 % SoC wurde eine lineare Kombination eines exponentiellen und eines Gauß'schen Zerfalls verwendet (Abbildung 15). Dieser kombinierte Ansatz führt zu zwei gemessenen Relaxationsraten und einer Gewichtung. Der schneller relaxierende Anteil ist hierbei der größere mit 50 und 70 % der Gesamtamplitude.

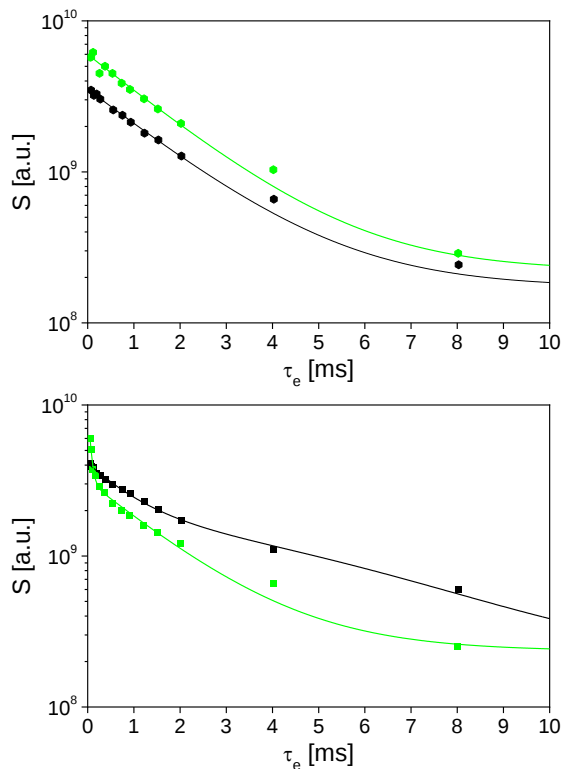


Abbildung 15 Magnetisierungszerfälle der Probe mit 100 % SoC (links) und 25 % SoC (rechts) gemessen mit dem Hahn-Echo (schwarz) und dem $\pi/2$ - β Experiment (grün) bei 345 K. Die Linien sind die Modellierungen der Zerfälle mit einer monoexponentiellen Funktion (Probe mit 100 % SoC) einer biexponentiellen Funktion (Probe mit 25 % SoC $\pi/2$ - β Experiment) einer gemischten exponentiellen und Gauß'schen Funktion (Probe mit 25 % SoC Hahn-Echo).

Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Relaxationsraten (Abbildung 16) zeigt ein ähnliches Bild wie die der Linienbreiten, sind jedoch teilweise noch mit einem Peak überlagert. Die Reduktion von R_2 setzt im Fall der Probe mit 100 % SoC früher ($T = 255$ K) ein als die Reduktion bei der Probe mit 75 % SoC ($T = 278$ K) und bei der Probe mit 50 % SoC (Peak bei 45 ppm) ($T = 275$ K) ein.

Bei der 0 % SoC und der 25 % SoC Probe sind außerdem Peaks in R_2 bei 250 K und 270 K zu erkennen. Ein Peak bei kleineren Temperaturen weist auf eine schnellere Dynamik hin, das bedeutet, dass die Li^+ in der 0 % SoC Probe einer schnelleren Dynamik unterliegen als die in der Probe mit 25 % SoC. Auch die Existenz dieses Maximums bei der 0 % SoC Probe ist ein Indiz, dass die Interpretation des Lithiumsignals bei 0 % SoC als unregelmäßig interkaliertes Lithium stimmig ist.

Die Modellierung der Relaxationsraten liefern Aktivierungsenergien zwischen 0.4 und 0.5 eV (Tabelle 4), was den Ergebnissen der Linienbreitemodellierung entspricht. Sie sind jedoch größer als Aktivierungsenergien, die mittels R_1 und $R_{1\rho}$ ($\omega_{\text{Spin-Lock}} = 2\pi \cdot 12 \text{ kHz}$) gefunden wurden. Diese liegen im Bereich von 0.09 bis 0.4 eV, (R_1 : 100 % SoC 0.09-0.14 eV, $R_{1\rho}$: 100 % und 51 % SoC: 0.18 eV; 16 % SoC: 0.1–0.4 eV). Es ist darauf hinzuweisen, dass in der entsprechenden Studie eine andere Zellchemie (Lithium statt einer Kathode) verwendet wurde. Die Zelle wurde nicht formiert, die C-Rate betrug C/50, in dieser Arbeit dagegen C/10. [93] Diese Unterschiede können die unterschiedlichen Ergebnisse erklären. Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass sich die verwendeten Pulssequenzen unterscheiden. Diese Unterschiede führen dazu, dass die Messungen auf unterschiedliche Fluktuationsfrequenzen sensitiv sind. Während die gezeigten R_2 Messungen auf Fluktuationen im Bereich der Echozeit τ_e und somit 1-10 kHz sensitiv sind, sind die $R_{1\rho}$ Messungen aus der Literatur für schneller Fluktuationen im Bereich der Spin-Lock Frequenz (in diesem Fall $\omega_{\text{Spin-Lock}} = 2\pi \cdot 12 \text{ kHz}$) empfindlich. Die Unterschiede deuten somit auf eine komplexe Lithiumdynamik hin.

Eine zusätzliche Beobachtung ist das Wiederansteigen der Relaxationsraten der Proben bei 0 % SoC, 25 % SoC wie auch der Probe bei 50 % SoC (Peak bei 13 ppm). Diese Entwicklung ist ein zusätzlicher Hinweis auf Veränderungen in der Probe, wie die im vorherigen Unterkapitel beschriebenen Umlagerungen.

Im Gegensatz zum Hahn-Echo refokussiert das $\pi/2$ - β Experiments auch die statischen quadrupolaren Wechselwirkungen. Die Zerfälle der Proben mit 25 % SoC und 50 % SoC (Peak bei 13 ppm) wurden in diesem Fall mit einer biexponentiellen Gleichung beschrieben, bei den anderen Proben wurde eine monoexponentielle Funktion verwendet (Abbildung 15). Die Ergebnisse bei den höheren SoC 100 %, 75 % und beim 45 ppm Peak der 50 % SoC Probe zeigen ein den Linienbreitemessungen ähnliches Verhalten mit

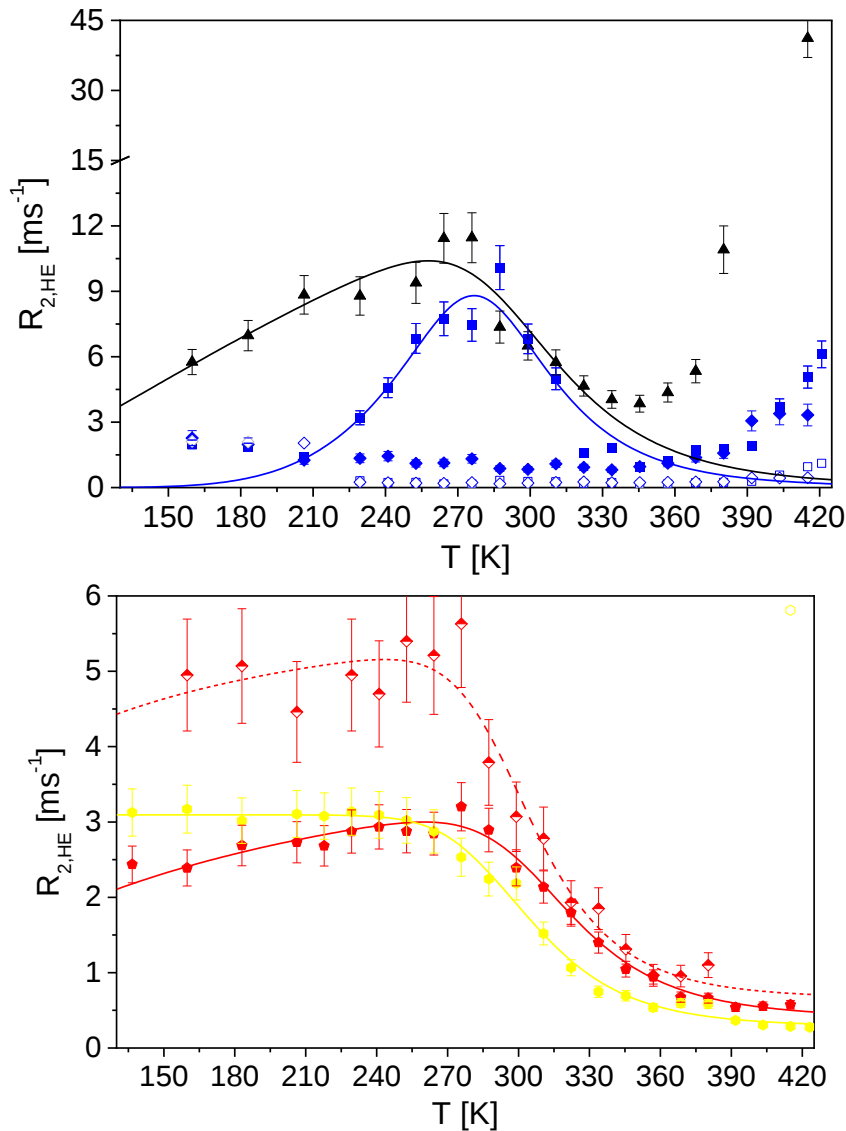


Abbildung 16 Transversale Relaxationsraten $R_{2,HE}$ gemessen mit dem Hahn-Echo (Oben: $\blacktriangle$: 0 % SoC, $\blacksquare$: 25 % SoC, $\blacklozenge$: 50 % SoC: Peak bei 13 ppm. Unten: $\blacklozenge$: 50 % SoC Peak bei 45 ppm, $\bullet$: 75 % SoC, $\bullet$: 100 % SoC). Hohle Symbole entsprechen dem langsamer relaxierenden Anteil der Magnetisierung, wenn zwei Anteile nötig sind, um die Zerfälle zu modellieren. Linien entsprechen einem Fit der Gleichung 2-22 an die Daten. [41]

einem Plateau bei kleinen Temperaturen, das auf ein kleineres Plateau bei größeren Temperaturen absinkt. Auch hier bleibt es dabei, dass die Reduktion der Relaxationsrate bei der 100 % SoC Probe bei kleineren Temperaturen einsetzt als bei den Proben mit 75 % SoC und 50 % SoC (Peak bei 45 ppm).

Aus der Modellierung der Ergebnisse lassen sich hier Aktivierungsenergien zwischen 0.50 und 0.52 eV ableiten, die zwar etwas größer als bei den Ergebnissen des Hahn-Echos sind. Bei Untersuchungen von chemisch lithiertem Graphit konnte mit der gleichen Pulssequenz eine ähnliche Aktivierungsenergie für eine voll lithiierte Probe ermittelt werden. [15]

Größere Unterschiede zu den $R_{2, \text{Hahn-Echo}}$ Ergebnissen sind bei den kleineren Ladezuständen zu erkennen. Hier ist nun bei keinem SoC ein Peak zu erkennen. Bei $T > 360$ ist bei diesen SoC ein Ansteigen der Relaxationsrate zu erkennen, dass sich wieder mit den Umlagerungen und dem sich ablagernden weißen Film an dem Probenröhrchen erklären lässt.

Verglichen mit den Ergebnissen des Hahn-Echos lässt sich festhalten, dass bei den kleinen Ladezuständen die Relaxation, die mittels $\pi/2$ - β Experiment gemessen wird, schneller ist. Bei den kleineren SoC ist die Relaxation, die aufgrund statischer magnetischer Wechselwirkungen stattfindet, die wichtigere. Hier refokussiert das Hahn-Echo mehr Signal und misst somit kleinere R_2 . Bei den größeren SoC ist die Relaxation hingegen weitgehend durch quadrupolare Wechselwirkungen bestimmt, weswegen mittels Hahn-Echo weniger Signal refokussiert wird, und somit größere Relaxationsraten resultieren.

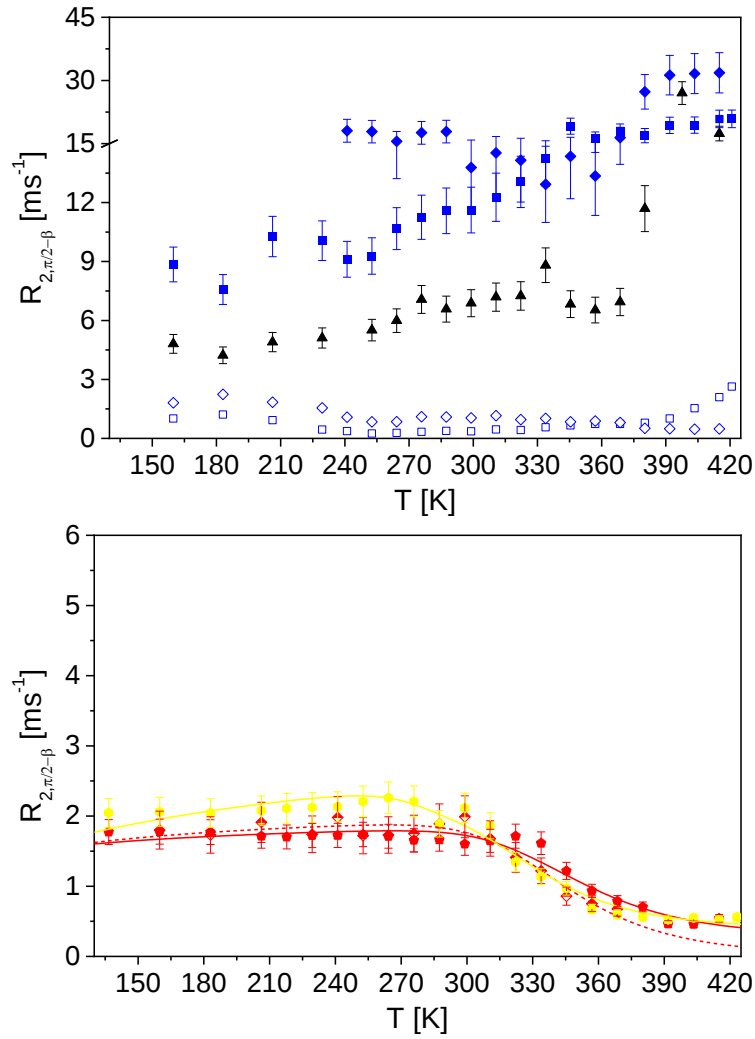


Abbildung 17 Transversale Relaxationsraten $R_{2,\pi/2-\beta}$ gemessen mit dem $\pi/2-\beta$ Experiment (Oben: $\blacktriangle$: 0 % SoC, $\blacksquare$: 25 % SoC, $\blacklozenge$: 50 % SoC: Peak bei 13 ppm. Unten: $\blacklozenge$: 50 % SoC Peak bei 45 ppm, $\bullet$: 75 % SoC, $\bullet$: 100 % SoC). Hohle Symbole entsprechen dem langsamer relaxierenden Anteil der Magnetisierung, wenn zwei Anteile nötig sind, um die Zerfälle zu modellieren. Linien entsprechen einem Fit der Gleichung 2-22 an die Daten. [41]

Tabelle 4 Aktivierungsenergien mit Fitfehlern des Li^+ Hoppings in Graphitanoden bei verschiedenem SoC, ermittelt über die Linienbreite des Zentralübergangs $\delta v_c(T)$ und die transversale Relaxationsraten $R_{2,\text{HE}}(T)$ und $R_{2,\pi/2-\beta}(T)$. Literaturwerte zum Vergleich von mittels $\delta v_c(T)$ und $R_{1\rho}(T)$ ermittelten Aktivierungsenergien sind mit aufgeführt. [15, 41, 93]

E_a [eV] ermittelt über:	$\delta v_c(T)$	$R_{2,HE}(T)$	$R_{2,\pi/2-\beta}(T)$	$R_{1\rho}(T)$ (aus [15])	$\delta v_c(T)$ (aus [15])	$R_{1\rho}(T)$ (aus [93])	$\delta v_c(T)$ (aus [93])
Probe	NMC622 /Graphit Zelle			Chemisch lithiiertes Graphit. [95]		Lithium /Graphit	
Formie- rung	Drei Vollzyklen					Keine Formierung	
Laderate	C/10					C/50	
SoC							
0 % (0 ppm)	0.40 (± 0.1)	0.41 (± 0.1)	-	-	-	-	-
16 % (7 ppm)	-	-	-	-	-	0.1-0.4	-
25 % (10 ppm)	-	0.45 (± 0.11)	-	-	-	-	-
50 % (13 ppm)	-	-	-	-	-	-	-
50 % (45 ppm)	0.47 (± 0.12)	0.50 (± 0.13)	0.51 (± 0.13)	-	-	0.18	0.39
75 % (46 ppm)	0.47 (± 0.12)	0.47 (± 0.12)	0.52 (± 0.13)	-	-	-	-
100 % (42 ppm)	0.39 (± 0.1)	0.49 (± 0.12)	0.50 (± 0.12)	0.57	0.42	0.18	-

2.4.3 Festkörperdiffusionskoeffizienten

Die Ergebnisse der Modellierungen erlauben es, unter der Abschätzung einer mittleren Sprungweite Festkörperdiffusionskoeffizienten zu berechnen. In diesem Fall wurde analog zu [15] 3 Å angenommen. Diese Sprungweite liegt zwischen den beiden möglichen Sprungweiten eines direkten Sprungs von stabilem Lithiumplatz zu stabilem Lithiumplatz zwischen Graphitebenen. Die Modellierung mittels der zwei dimensional spektralen Dichte konnte die gemessenen Relaxationsraten besser beschreiben. Es ist zu erwähnen, dass die angenommene Sprungweite die möglichen Sprünge bei einem größeren Besetzungszustand widerspiegelt. Insbesondere bei kleineren Besetzungszustände sind auch größere Sprungweiten denkbar. Die Ergebnisse (Abbildung 58 und Tabelle 5) dieser Berechnungen sind durch die Annahme thermischer Aktivierung für die Korrelationszeit τ_c ebenfalls thermisch aktiviert mit den entsprechenden Aktivierungsenergien. Zur Berechnung wird Gleichung 2-24 genutzt. Es ist hierbei wichtig zu erwähnen, dass die so berechneten Festkörperdiffusionskoeffizienten sowohl von den Aktivierungsenergien wie auch von $\tau_{c,0}$ abhängig sind. $\tau_{c,0}$ unterliegt großen Unsicherheiten. Die Festkörperdiffusionskoeffizienten geben somit eher eine Größenordnung wieder und nicht genaue Werte. Zudem ist eine T -Abhängigkeit zu beobachten.

$$D_{\text{Solid State}}(T) = \frac{l_h^2}{2d_h \tau_{c,0}} \exp \frac{-E_a}{k_B T} \quad 2-24$$

Bei 50 % SoC (Peak bei 45 ppm), 75 % SoC und 100 % SoC ist eine Modellierung sowohl der Ergebnisse des Hahn-Echos wie auch des $\pi/2$ - β Experiments möglich. Die Festkörperdiffusionskoeffizienten, die mit dem $\pi/2$ - β Experiments ermittelt wurden liegen im Schnitt um eine Größenordnung unterhalb derer, die mit dem Hahn-Echos gefunden wurden. Dieser Unterschied scheint groß, ist jedoch in Betracht der Modellierung und ihrer Annahmen plausibel. Zudem ist die Streuung in der Literatur (Tabelle 2) deutlich größer.

Die Festkörperdiffusionskoeffizienten bei 293 K (Tabelle 5) ordnen sich am unteren Ende der Vergleichstabelle (Tabelle 2) ein. Die Werte stützen die aus den Peaklagen und dem Beginn der Bewegungsschmälerung getroffenen Aussagen. Bei 100 % SoC sind die Beweglichkeit und der Diffusionskoeffizient größer als bei 75 % SoC, eine Beobachtung, die auch mit elektrischen Messmethoden in der Literatur gefunden wurde. [92, 93]

Tabelle 5 $\tau_{c,0}$ und $D_{\text{SolidState}}(T = 293 \text{ K})$. Der angegebene Fehler wurde aus Fitfehler und Modellierung abgeschätzt.

Probe	$\tau_{c,0}$ [ps]	$D_{\text{SolidState}} (T = 293 \text{ K})$ [m ² s ⁻¹]	$\tau_{c,0}$ [ps]	$D_{\text{SolidState}} (T = 293 \text{ K})$ [m ² s ⁻¹]
	Hahn-Echo		$\pi/2$ - β Experiment	
0 % SoC	1 (± 0.5)	$2.2 \cdot 10^{-15} (\pm 1.7 \cdot 10^{-15})$		
25 % SoC	0.1 (± 0.05)	$4.4 \cdot 10^{-15} (\pm 3.3 \cdot 10^{-15})$		
50 % SoC (45 ppm)	0.1 (± 0.05)	$5.2 \cdot 10^{-16} (\pm 3.9 \cdot 10^{-16})$	0.8 (± 0.4)	$5.5 \cdot 10^{-17} (\pm 4.0 \cdot 10^{-17})$
75 % SoC	0.8 (± 0.4)	$2.2 \cdot 10^{-16} (\pm 1.7 \cdot 10^{-16})$	1 (± 0.5)	$3.1 \cdot 10^{-17} (\pm 2.4 \cdot 10^{-17})$
100 % SoC	0.2 (± 0.1)	$4.1 \cdot 10^{-16} (\pm 3.0 \cdot 10^{-16})$	0.5 (± 0.3)	$1.1 \cdot 10^{-16} (\pm 0.8 \cdot 10^{-16})$

2.4.4 Zwischenfazit zur Lithiumdynamik in Graphitanoden

Proben von lithiierten Graphitanoden wurden untersucht. Diese Proben wurden aus formierten Zellen gewonnen, die Batteriechemie entsprach tatsächlich einsetzbaren kommerziellen Zellen wie auch die Formierungsprozedur. Es wurden Proben mit fünf verschiedenen Ladezuständen (SoC) gewonnen. Die gemessenen Ladezustände 0 % SoC, 25 % SoC, 50 % SoC, 75 % SoC und 100 % SoC decken die möglichen Zustände der Anode breit gefächert ab. Ziel war es, Einblicke in die Abhängigkeit der Lithiumdynamik vom Ladezustand zu erzielen und hierbei möglichst nahe an realen Bedingungen in Batterieanoden zu arbeiten.

Zu diesem Zweck wurden Messungen mit variabler Temperatur durchgeführt, der Temperaturbereich wurde von 160 bis 425 K gewählt und deckt somit auch das nutzbare Temperaturfenster von Batteriezellen ab. Gemessen wurden sowohl Linienbreiten wie auch transversale Relaxationsraten. Die bewegungsinduzierte Verschmälerung der Linienbreite wurde dabei mit dem Modell von Abragam modelliert. [24] Die Relaxationsrate wurde mittels zweier verschiedener Pulssequenzen gemessen und wurde mit einer linearen Kombination aus einer abgewandelten BPP-Gleichung und der Linienbreitengleichung modelliert. Die Pulssequenzen (Hahn-Echo und $\pi/2$ - β ($\beta = 64^\circ$)) unterscheiden sich in ihren Refokussierungseigenschaften der transversalen Magnetisierung. Die Lithiumverteilung ändert sich durch den Temperaturzyklus. Bei großen Ladezuständen verschiebt sich die Verteilung von LiC_6 hin zu LiC_{12} und anschließend zu LiC_{18+} . Bei kleineren Ladezuständen ist weiterhin ein Verlust der Ordnung des Lithiums zu beobachten, der sich durch breitere Linien ohne ausgeprägte Satelliten äußert. Da das Signalintegral der Spektren hier auch abnimmt, ist von einem Verlust des Lithiums im beobachtbaren Probenvolumen auszugehen. Dies passt zu weißen Ablagerungen, die nach den Experimenten in den NMR-Röhrchen außerhalb des sensitiven Bereichs des Probenkopfes gefunden wurden. Eine mögliche Erklärung über Lithiumverbindungen mit sehr langer longitudinaler Relaxation, die bei den gewählten Messeinstellungen unterdrückt würden, konnte ausgeschlossen werden.

Die aus Messungen und anschließender Modellierung gewonnen Aktivierungsenergien lagen zwischen 0.4 und 0.52 eV, was mit den Ergebnissen aus $R_{1\rho}$ in [15] und aus der Linienbreite in [93] übereinstimmt. Die Lithiumbeweglichkeit war bei den Ladungszuständen von 50 % und 75 % am kleinsten. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von PITT Experimenten, die ebenfalls einen größeren Diffusionskoeffizienten für 100 % SoC im Vergleich zu kleineren SoC gefunden haben [92]. Die Messung der transversalen Relaxation bietet zwei große Vorteile: Die untersuchten Temperaturen sind kleiner, es ist somit möglich, unterhalb der die Lithiumumlagerung begünstigenden großen Temperaturen zu arbeiten und den technisch nutzbaren Temperaturbereich von Batterien zu untersuchen. Außerdem ermöglichen die verschiedenen Pulssequenzen zusätzliche Einblicke durch ihre unterschiedlichen Refokussierungseigenschaften.

2.5 Ionen und Polymerdynamik in Natrium-Festelektrolyten

In dieser Arbeit werden Ergebnisse an Pulverproben einer NaSICON Keramik, des Salzes NaTFSI sowie des Polymerelektrolyten PEO:NaTFSI mit und ohne NaSICON Partikeln vorgestellt. Die NaSICON Proben wurden vom IEK-1 des Forschungszentrum Jülich hergestellt (Gerald Dück und Martin Finsterbusch), die Proben des Polymerelektrolyten vom Fraunhofer ICT in Pfinztal (Niklas Röttgen). Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind in [16, 42, 43] veröffentlicht.

Zur Herstellung der Polymer- und Kompositelektrolyten wurden NaTFSI (Solvionic, Frankreich), quervernetztes PEO (Alroko, Hamburg, Deutschland) und in einigen Fällen NaSICON-Partikeln ($\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$) verwendet. PEO besteht aus Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Allylglycidylether-Monomeren im Verhältnis 93:6:1 und haben eine durchschnittlichen Kettenlänge von 230 Monomeren, ein durchschnittliches Molekulargewicht von $M_w = 100$ kg/mol und eine Polydispersität von $M_w/M_n = 2$. Als Starter für die Quervernetzung wurde Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure819, BASF) verwendet.

Zur Herstellung des Kompositelektrolyten wurden NaTFSI-, PEO-, Irgacure- und NaSICON-Partikeln in Acetonitril (wasserfrei, Sigma-Aldrich) gelöst, das zuvor über Molekularsieben getrocknet worden war. Das Gemisch wurde auf eine PTFE-Folie aufgetragen und mindestens 20 h lang bei 80 °C unter Vakuum getrocknet. UV-Strahlung wurde verwendet, um die Quervernetzungsreaktion zu starten.

Die NaSICON-Partikeln wurden mittels der lösungsunterstützten Festkörperreaktionstechnik synthetisiert [96]. In deionisiertem Wasser wurden NaNO_3 (Merck, ACS-Qualität), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, technische Qualität), Tetraethylorthosilikat (Merck, Reinheit $\geq 99\%$) und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck, ACS-Qualität) gelöst. Das gebildete Gel wurde bei 80 °C getrocknet und 4 h lang bei 800 °C kalziniert. Anschließend wurde das Material in Ethanol mit Zirkoniumkugeln (3 und 5 mm Durchmesser) gemahlen. Das Pulver wurde zu Pellets (bei 100 MPa) gepresst und 6 h lang bei 1260 °C gesintert. Nach dem Sintern wurden die Agglomerate mit einem Mörser zermahlen.

Insgesamt wurden sechs Proben bereitgestellt. Sie werden durch das Verhältnis von PEO-Monomeren zu Salzmolekülen bezeichnet; es wurden die Verhältnisse 20:1, 40:1, 80:1 und 100:0 (ohne Salz) untersucht. Zusätzlich wurden Proben mit den Verhältnissen 20:1 und 80:1 als Kompositelektrolyte mit 50 % w/w NaSICON-Partikeln hergestellt. Die Proben der Kompositelektrolyten werden als 20:1+ bzw. 80:1+ bezeichnet. [42, 43]

Die Proben wurden anschließend in NMR-Probenröhrchen überführt. Im Fall der puren NaSICON und NaTFSI Proben wurden nur Messungen an ^{23}Na durchgeführt, während bei den Proben des Polymerelektrolyten und des Kompositelektrolyten auch die Kerne ^1H und ^{19}F untersucht wurden.

Die Möglichkeit, diese Kerne separat zu untersuchen, ist ein großer Vorteil der NMR. Die einzelnen Bestandteile der Polymerelektrolyten werden getrennt analysiert. ^1H ist nur im Polymer zu finden, ^{19}F nur in den TFSI⁻ Anionen und ^{23}Na nur in den Natriumionen beziehungsweise im Fall der Kompositelektrolyten auch in den NaSICON Partikeln. [42, 43]

Gemessen wurden Spektren, R_1 und R_2 . R_2 wurde mit drei Pulssequenzen gemessen, die sich in ihren Refokussierungseigenschaften unterscheiden (Kapitel 2.4.2) und so zusätzliche zu den Relaxationspfaden liefern. Die verwendeten Messmethoden sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6 Messparameter für die Messungen an Festelektrolytproben für $^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{23}\text{Na}$. [43]

	Single pulse / FID	Sättigungserho- lung (SR)	Hahn-Echo (HE)	Solid-Echo (SE)	Quadrupol- Echo (QE)
90° Puls	^1H : 14 μs @ 9.08 W / ^{19}F : 16.4 μs @ 9.08 W / ^{23}Na : 13.6 μs @ 20 W				
Temperatur T [K]	[210, 360]				
Wiederholungen	4 / - / 32	4 / - / 16	4 / 16 / [16, 32]		
Wiederholzeit	[4,10] / - /	0.02 / 0.02 / -	[4,10] / [4,10] / [0.5,1]		
T_R [s]	[0.5,1]				
β [°]	-	-	180	90	70.5
Recovery Zeit	-	[0.02, 16] /	-	-	-
T_{rec} [s]		[0.001, 16] / -			
Echozeit τ_e [ms]			[0.055,400] / [0.061,40] / [0.055,14]	- / - / [0.041,14]	- / - / [0.038, 14]
Phasenzyklus: Anregung	[x, -x, -x, x, y, -y, -y, y]	[x, x, -x, -x, y, y, -y, -y]	[x, y, -x, -y]	[x, -y, -x, y, x, -y, -x, y]	[x, x, x, x, y, y, y, y, -x, -x, -x, -x, -y, -y, -y, -y]
Refokussierung			[x, x, x, x, y, y, y, y, -x, -x, -x, -x, -y, -y, -y, -y]	[-y, -x, y, x, y, x, -y, -x]	[x, y, -x, -y, x, y, -x, -y, x, y, -x, -y, x, y, -x, -y]
Messung	[x, -x, -x, x, y, -y, -y, y]	[x, x, -x, -x, y, y, -y, -y]	[x, -y, -x, y, -x, y, x, -y]	[-y, -x, y, x, -y, -x, y, x]	[-y, y, -y, y, -x, x -x, x, y, -y, y, -y, x, -x, x, -x]

2.5.1 Natriumdynamik in $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ und NaTFSI

Um eine ausreichende Interpretationsbasis für die Charakterisierung der Polymer- und Kompositelektrolyten zu erhalten, wurden Messungen an den NaSICON Pulvern und am Leitsalz NaTFSI durchgeführt. Die entsprechenden Proben wurden beginnend ab Raumtemperatur bis 407 K untersucht. Bei diesen Untersuchungen lag der Fokus auf ^{23}Na . Die Ergebnisse dieses Unterkapitels sind in [16, 42] veröffentlicht.

2.5.1.1 NaSICON

Untersucht wurden zwei verschiedene NaSICON Proben, wovon bei der als Pulver bezeichneten Probe der Herstellungsschritt des Tablettenpressens ausgelassen wurde. Die Linienbreite wurde im Spektrum als volle Breite bei halbem Maximum abgelesen. Trotz der Unterschiede in der Herstellung weichen die Linienbreiten nur um wenige 100 Hz voneinander ab. Es ist ein Plateau der Linienbreiten bei kleinen Temperaturen bei 5.6 kHz zu erkennen, bei den größten gemessenen Temperaturen ist dies nicht der Fall.

Eine Modellierung mit Gleichung 2-12 liefert $E_a = 0.34$ eV und $\tau_{c,0} = 1$ ns. Ähnliche Werte wurden mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie gefunden. [97] Bereits in den Rohdaten ist der Beginn der Linienverschmälerung ersichtlich. Dieser Beginn liegt bei größeren Temperaturen, verglichen mit verschiedenen Lithium-Verbindungen. [15, 98-100] Unter der Annahme einer Sprungweite von $3.46 \text{ \AA}$ [86] ist es möglich, aus diesen Ergebnissen mit Gleichung 2-24 Festkörperdiffusionskoeffizienten abzuleiten, diese sind mit $D_{\text{SolidState}}(297 \text{ K}) = 3.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ relativ klein.

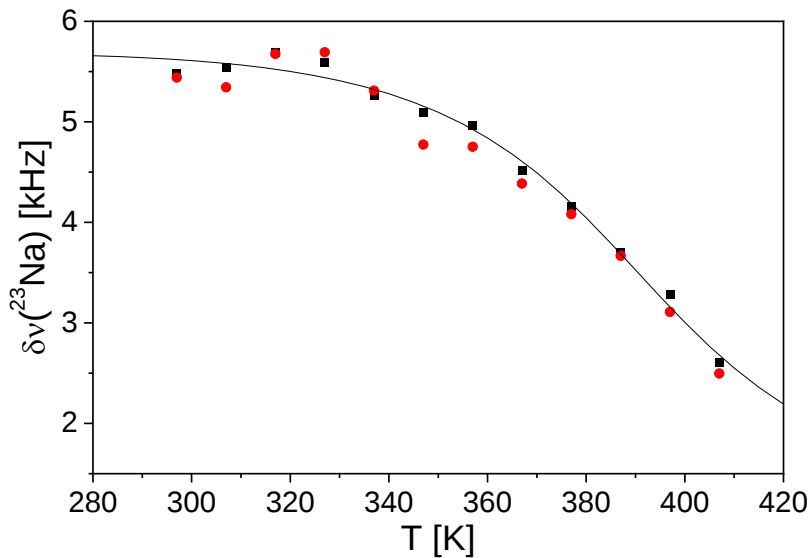


Abbildung 18 Temperaturabhängigkeit der ^{23}Na -NMR-Linienbreite $\delta\nu(T)$ des NaSICON $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$ in Pulverform und in Pelletform, die nahezu identisch und unabhängig von der mechanischen Verarbeitung ist. Die schwarze Linie ist die Beschreibung durch Gleichung 2-12. ● Pellet, ■ Pulver. [16, 42]

Tabelle 7 Ergebnisse der Linienbreite Modellierung der Ergebnisse aus Abbildung 18 mit Gl. 2-12 für Na^+ in NaSICON. [16, 42]

Probe	E_a [eV]	τ_{c0} [ps]	$\delta\omega'$ [rad/s]	$\delta\omega''$ [rad/s]
NaSICON	$0.34 (\pm 0.1)$	$1\,000 (\pm 200)$	35 000	6 000

Die transversale Relaxation dieser Proben wurden mit den Pulssequenzen Hahn-Echo, Solid-Echo und $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiment untersucht. Zur Modellierung der Magnetisierungszerfälle wurde eine Linearkombination von Gauß'schen und exponentiellen Funktionen genutzt. Der schnellere exponentielle Anteil zeigt immer die größeren Amplituden (Abbildung 19). Die Anteile sind quasi unabhängig von der Temperatur. Der langsamer relaxierende Anteil relaxiert mit steigender Temperatur schneller, während der schneller relaxierende Anteil bei beiden Proben und allen Pulssequenzen einen Peak bei ca. 350 K zeigt. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Relaxationsanteile ist ein Hinweis auf einen Hopping-Prozess mit einem Relaxationsmaximum bei noch größeren Temperaturen, der somit größere Aktivierung braucht als der beschriebene.

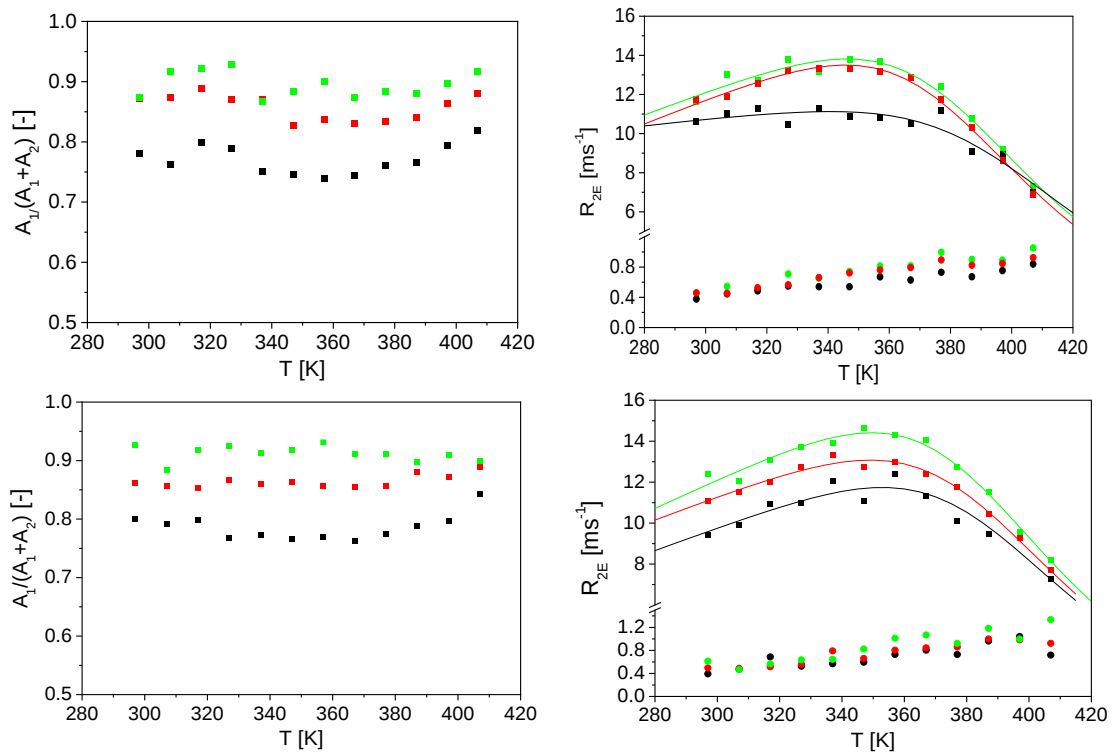


Abbildung 19 ^{23}Na -transversale Relaxationsraten von NaSICON ($\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$) (Pellet oben, Pulver unten), abgeleitet aus den Magnetisierungszerfällen durch bi-exponentielle Datenmodellierung. Links: Der Anteil $A_1/(A_1+A_2)$ der schnellen Relaxationskomponente $R_{2,1E}$ hängt von den Refokussierungseigenschaften ab, ist jedoch für $T < 380$ K ungefähr konstant. Rechts: Die Temperaturabhängigkeit beider Komponenten $R_{2,iE}$ ist ähnlich für die drei Sequenzen. $R_{2,1E}$ wurde durch Gleichung 2-22 modelliert (Linien), während die kleinere und weniger häufige Relaxationsrate $R_{2,2E}$ ungefähr linear mit T zunimmt. Ergebnisse des Hahn-Echos ■, des Solid-Echos ■ und des $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiments ■. Vierecke entsprechen dem schneller relaxierenden Anteil und Kreise dem langsamer relaxierenden. [16, 42]

Die Relaxationsergebnisse wurden mittels Gleichung 2-22, also einer linearen Kombination der Gleichungen 2-12 und 2-21 modelliert. Die Gewichtung der Anteile ist abhängig von der Pulssequenz. Die Modellierung unter Verwendung der zweidimensionalen spektralen Dichte hat sich als besser geeignet erwiesen. Bei $\tau_{c,0} = 0.1$ ns ergeben sich Aktivierungsenergien von 0.6-0.66 eV bei allen Pulssequenzen und beiden Proben. Die Pulssequenzen zeigen also den gleichen Hopping-Prozess mit unterschiedlicher Gewichtung des schneller und langsamer relaxierenden Anteils.

Tabelle 8 Ergebnisse der Modellierung der transversalen Relaxation mit Gl. 2-22 für Na^+ in NaICON. [16, 42] Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der Betrachtung des Fitfehlers und der Modellannahmen.

Methode	Hahn-Echo	Solid-Echo	$\pi/2$ - β
$\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$ (Pellet)			
E_a [eV]	$0.6 (\pm 0.15)$	$0.66 (\pm 0.16)$	$0.64 (\pm 0.16)$
τ_{c0} [ps]	$0.09 (\pm 0.05)$	$0.1 (\pm 0.05)$	$0.1 (\pm 0.05)$
$\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$ (Pulver)			
E_a [eV]	$0.64 (\pm 0.16)$	$0.63 (\pm 0.16)$	$0.64 (\pm 0.16)$
τ_{c0} [ps]	$0.11 (\pm 0.05)$	$0.11 (\pm 0.05)$	$0.09 (\pm 0.05)$

Über den Peak in der transversalen Relaxationsrate ist es möglich, τ_c abzuschätzen, da sich aus Gleichung 2-21 ergibt, dass bei dieser Temperatur $\tau_c(T_{\max})\Delta\omega \approx 1$. Hieraus kann am Maximum des schneller relaxierenden Anteils bei 350 K auch $D_{\text{SolidState}}(350 \text{ K}) = 2.9 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt werden.

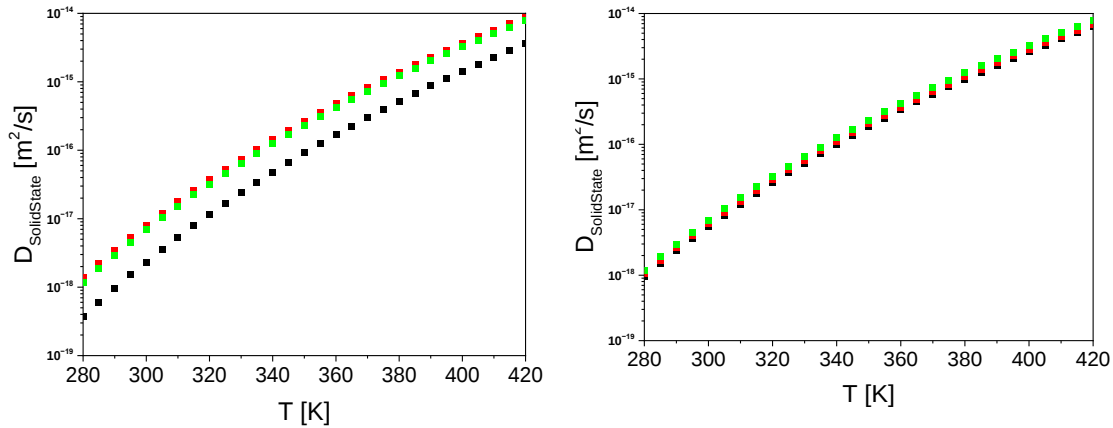


Abbildung 20 Festkörperdiffusionskoeffizienten von Na^+ in $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$ (Pellet links, Pulver rechts) in Abhängigkeit von T , unter der Annahme von 2D Hopping und thermischer Aktivierung. Ergebnisse des Hahn-Echos ■, des Solid-Echos ■ und des $\frac{\pi}{2} - \beta$ Experiments ■. [42]

Weiterhin können die Festkörperdiffusionskoeffizienten auch aus E_a und τ_{c0} Werten berechnet werden. Es ergeben sich bei 350 K Werte zwischen (Hahn-Echo) $D_{\text{SolidState}}(350 \text{ K}) = 1.9 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ und ($\pi/2$ - β Experiment) $D_{\text{SolidState}}(350 \text{ K}) = 2.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$. Diese Werte sind klein und von der Temperatur abhängig, der beobachtete Peak in R_2 ist in Übereinstimmung damit bei großen Temperaturen.

Tabelle 9 Diffusionskoeffizient unter Annahme von 2D-Hopping von Na^+ aus den verschiedenen Methoden der transversalen Relaxation bei 350 K. [16, 42]

$D_{\text{SolidState}}$ Pulssequenz	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$, Hahn-Echo	Solid-Echo	$\pi/2$ - β
Pellet	$7.8 \cdot 10^{-16} (\pm 5.2 \cdot 10^{-16})$	$9.6 \cdot 10^{-17} (\pm 7.4 \cdot 10^{-17})$	$1.8 \cdot 10^{-16} (\pm 1.4 \cdot 10^{-16})$
Pulver	$1.8 \cdot 10^{-16} (\pm 1.4 \cdot 10^{-16})$	$2.3 \cdot 10^{-16} (\pm 1.8 \cdot 10^{-16})$	$2.0 \cdot 10^{-16} (\pm 1.5 \cdot 10^{-16})$

Zum Vergleich wurde auch R_1 gemessen. Ein Peak in R_1 bei gleicher Temperatur wurde beobachtet. Da aber R_1 sensitiv auf Fluktuationen im MHz Bereich statt kHz Bereich ist, kann es sich hierbei nicht um dieselbe thermisch aktivierte Na^+ -Dynamik handeln. Hier zeigt sich also ein weiterer, schnellerer Hoppingvorgang oder ein Phasenübergang, der die Peaks in R_1 und R_2 hervorruft. Auch dieser wurde mittels Gleichung 2-19 modelliert. E_a und τ_{c0} ergeben bei gleicher angenommener Sprungweite $D_{\text{SolidState}}(300 \text{ K}) = 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ also um ein Vielfaches schneller und vergleichbar mit den Ergebnissen an ähnlichen Materialien. [19]

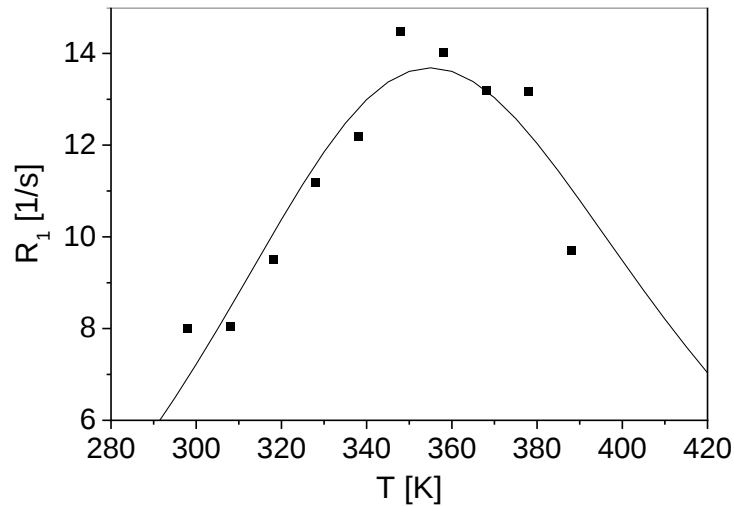


Abbildung 21 Longitudinale Relaxationsrate R_1 von Na^+ in NaSICON gemessen mit der progressiven Sättigungserholung. Bei der Temperatur 350 K wird ein Peak beobachtet. Modellierung mittels Gleichung 2-15. [16, 42]

Tabelle 10 Ergebnisse der Modellierung der longitudinalen Relaxation der Ergebnisse aus Abbildung 21 mit Gl. 2-15 für Na^+ in NaSICON. [16, 42]

Parameter	2D	3D
E_a [eV]	0.35 (± 0.9)	0.24 (± 0.6)
τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.4 (± 0.2)

2.5.1.2 NaTFSI

Die Na-Linienbreite im Salz NaTFSI ist kaum von der Temperatur abhängig. Es ist nur eine lineare Reduktion der Linienbreite von 2.7 kHz bei Raumtemperatur hin zu 2.55 kHz bei 410 K zu beobachten. Verglichen mit den Linienbreiten des NaSICON sehen wir also bereits bei Raumtemperatur eine abgeschlossene Linienverschmälerung. Im Fall der transversalen Relaxation wurde hier zusätzlich als vierte Pulssequenz das Quadrupol-Echo verwendet, um Kohärenzen zu verhindern. [31, 101] Die gemessenen Magnetisierungszerfälle haben einen großen Gauß'schen Anteil, wie es bei kristallinen Stoffen häufig der Fall ist. [25, 26] Zur Beschreibung wurden entweder Bi-Gauß'sche (Hahn-Echo und Quadrupol-Echo) oder gemischt Gauß'sche, exponentielle (Solid-Echo und $\pi/2$ - β Experiment) Funktionen verwendet.

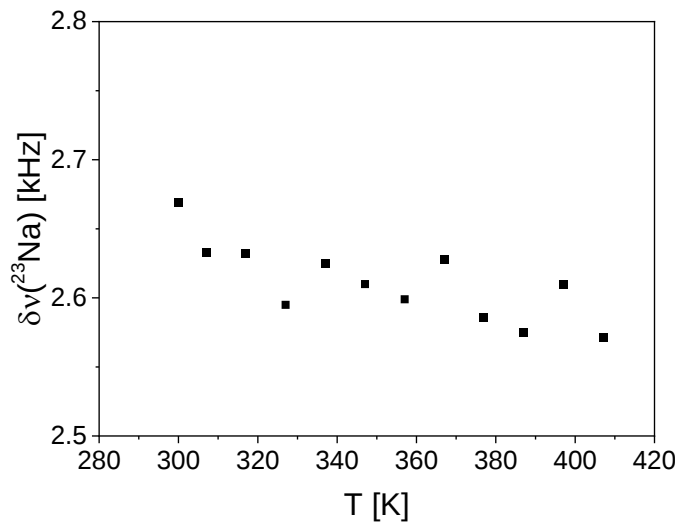


Abbildung 22 Abhängigkeit der ^{23}Na -NMR-Linienbreite $\delta\nu(T)$ von der Proben temperatur des NaTFSI. Für die Probe ist die Linienbreite in $T \in [290, 410]$ K kaum von der Temperatur abhängig. [16, 42]

Der langsamer relaxierende Anteil von R_2 zeigt keine Abhängigkeit von der Temperatur, allerdings ist ihr Anteil am Gesamtsignal beim Hahn-Echo und beim Quadrupol-Echo eine Funktion der Temperatur. Auch die schnelleren Relaxationsraten zeigen mit Ausnahme des Hahn-Echos keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Beim Hahn-Echo ist beim schneller relaxierenden Anteil ein Anstieg der Relaxationsrate mit T zu beobachten. Die Relaxationsraten aus Solid-Echo und $\pi/2$ - β Experimenten liegen in einem ähnlichen Wertebereich wie bei NaSICON.

Beim Vergleich der Magnetisierungszerfälle von NaTFSI vor und nach dem Temperaturzyklus wurden Unterschiede hauptsächlich im schnellabklingenden Teil der Magnetisierung beobachtet, was auf eine Neuordnung in NaTFSI im nm-Längenmaßstab hindeutet.

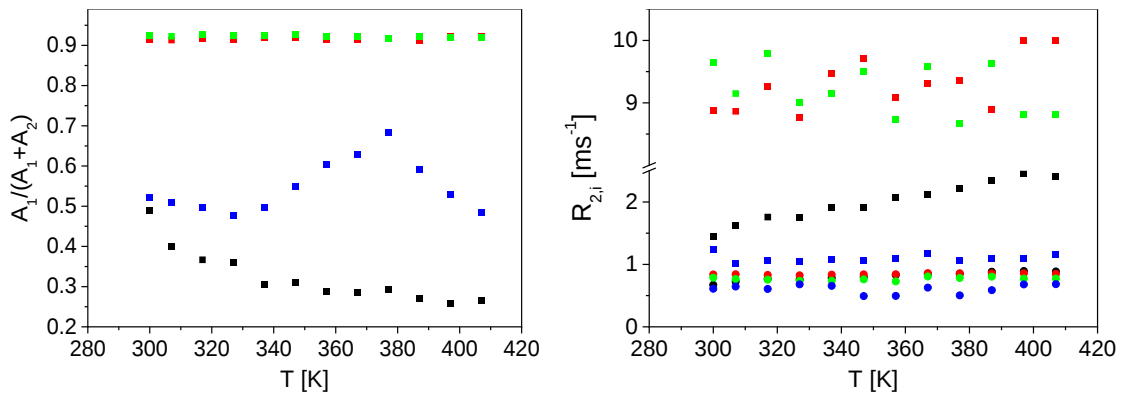


Abbildung 23 ^{23}Na -transversale Relaxationsraten von NaTFSI: Links: Anteil der schnell relaxierenden Magnetisierung, rechts: Relaxationsraten aufgetragen über T . Ergebnisse des Hahn-Echos ■, des Solid-Echos ■, des $\pi/2 - \beta$ Experiments ■ und des Quadrupol-Echos ■. Vierecke entsprechen dem schneller relaxierenden Anteil und Kreise dem langsamer relaxierenden. [42]

Die ebenfalls gemessene longitudinale Relaxationsrate wurde über eine monoexponentielle Modellierung der Magnetisierungsaufbauten bestimmt. R_1 hat einen Peak bei 347 K und steigt ab 367 K weiter an. Dies kann ein Hinweis auf zwei verschiedene Bewegungsprozesse oder einen Phasenübergang sein.

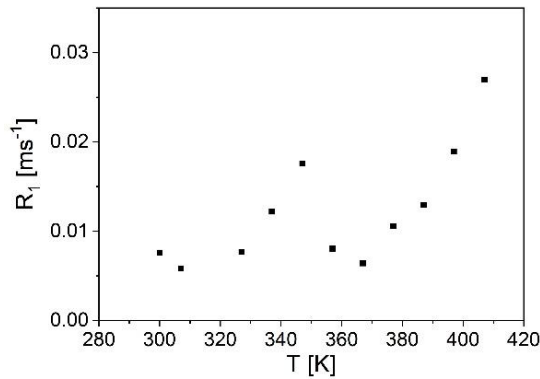


Abbildung 24 Longitudinale Relaxationsrate für NaTFSI, gemessen über die progressive Sättigungserholung. Bei $T = 347$ K ist ein Peak zu beobachten. Bei $T > 368$ K steigt R_1 . Die Hypothese ist, dass dies auf zwei unterschiedliche Bewegungsprozesse mit unterschiedlicher τ_c zurückzuführen ist. [42]

2.5.2 Ketten- und Ionendynamik im Stoffsystem PEO:NaTFSI

Wie eingangs erwähnt, werden Polymerelektrolyte wegen ihrer Verarbeitbarkeit als ein interessanter Ansatz für Festelektrolyte betrachtet. Das System PEO:NaTFSI ist ein beliebter Kandidat für Natrium-Festelektrolyte. Da in diesen Elektrolyten die dissoziierten Leitsalzionen in der Umgebung der PEO Ketten zu erwarten sind, ist es sinnvoll, neben den Ionen selbst auch das Polymergerüst zu untersuchen, dies geschieht in dieser Arbeit durch ^1H -NMR.

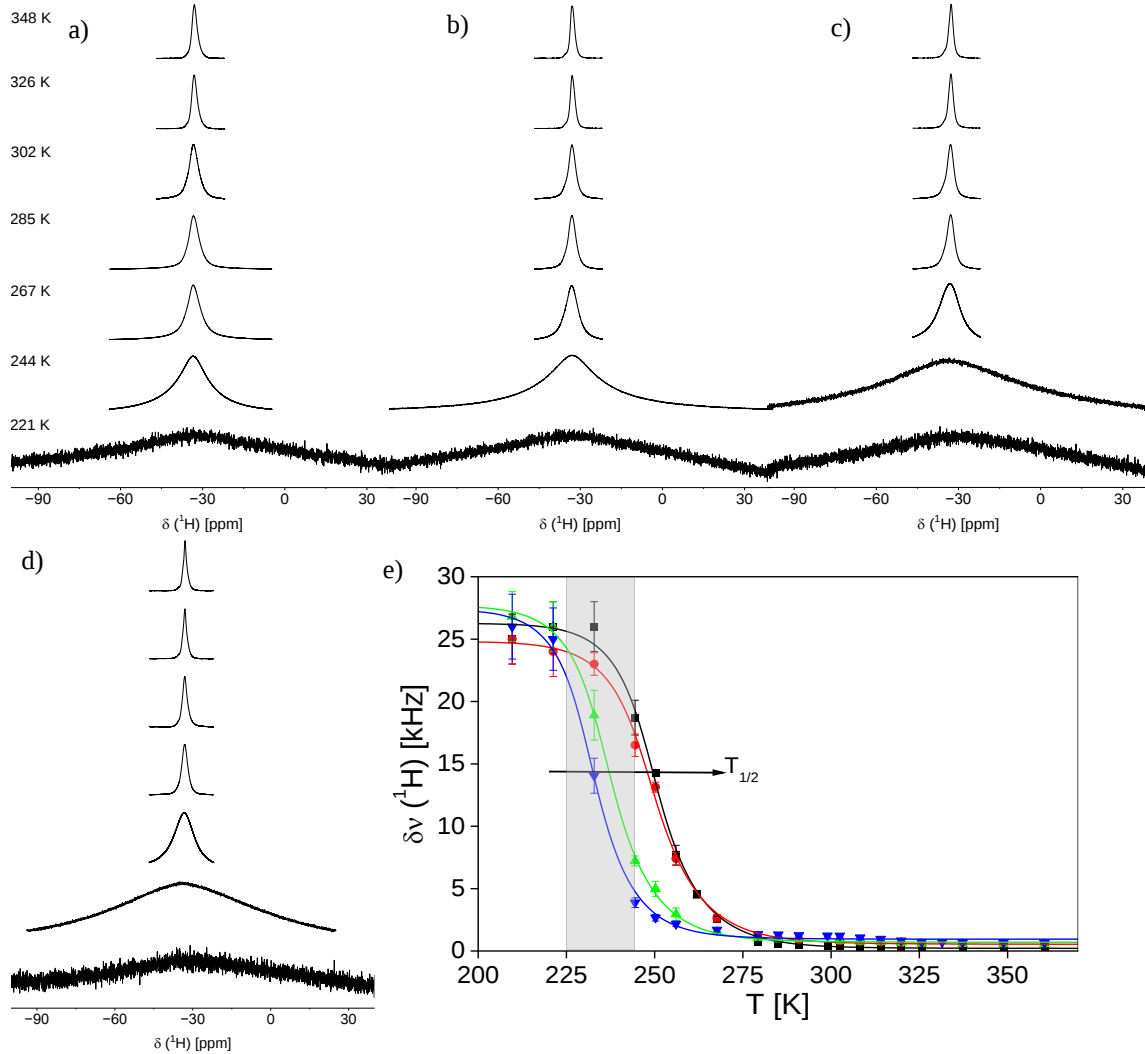


Abbildung 25 ^1H NMR Spektren bei exemplarischen Temperaturen (von oben nach unten abnehmend) a) 100:0, b) 80:1, c) 40:1 und d) 20:1) und Linienbreite e) ($\blacktriangledown$ 100:0 $\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1). Die Linien sind ein Fit mit Gleichung 2-12. [43] Der markierte Bereich ist der Bereich der Glasübergangstemperaturen von PEO:NaTFSI zwischen 100:0 und 20:1 ermittelt mit DSC. [77]

Im Spektrum ist nur ein Peak zu beobachten (Abbildung 25). Die Linienbreite am unteren Ende der gemessenen Temperaturen liegt hierbei bei allen Proben zwischen 24 und 27 kHz. Die ersten Verschmälerungen treten bei der Probe 100:0 auf bei $T > 210$ K auf, gefolgt von 80:1 bei $T > 225$ K, 40:1 bei $T > 235$ K und 20:1 bei $T > 240$ K. Die zu beschreibende sigmoidale Linienverschmälerung ist bei allen Proben bei $T > 300$ K beendet. Die Temperatur, bei der die Linienbreite die Mitte zwischen oberem und unterem Plateau ist, teilt den Trend einer Verschiebung zu größeren Temperaturen bei größerem Salzgehalt ($T_{1/2}$ Tabelle

11). Die Linienbreiten aller Proben zeigen hier ein Plateau bei 1.5 kHz, an dieser Stelle führt eine schneller Dynamik zu keiner weiteren Reduktion der Linienbreite.

Da die Temperaturen, bei denen die bewegungsinduzierte Linienverschmälerung stattfindet, mit der Kettenbeweglichkeit zusammenhängt, lässt sich ableiten, dass die Erhöhung des Salzgehaltes die Beweglichkeit im Polymernetzwerk reduziert. Passend zu diesen Beobachtungen wurde ein ähnlicher Einfluss des Salzgehaltes auf die Glasübergangstemperatur berichtet. [77, 82]

Mögliche Erklärungen wären sterische Hinderung oder auch die elektrostatische Anziehung zwischen Ionen und polaren Kettenelementen. Diese Anziehung herrscht beispielsweise zwischen den positiv geladenen Na^+ Ionen und den negativ polarisierten Sauerstoffatomen in den Polymerketten oder zwischen den negativ geladenen TFSI⁻ Ionen und positiv polarisierten Kettenelementen wie CH_2 .

Mittels Gleichung 2-12 wurden E_a und τ_{c0} berechnet (Tabelle 11). Die Ergebnisse spiegeln die Aktivierungsenergie der molekularen Dynamik der Kettensegmente wider. Derselbe Trend wie bei $\delta\nu(T)$ ist erkennbar. Ein größerer Salzgehalt geht mit einer größeren Aktivierungsenergie einher. Aufgrund des großen statistischen Fehlers sind diese Ergebnisse allerdings eher als qualitativ zu bewerten.

Die Beweglichkeit der TFSI⁻ Anionen wird mittels ^{19}F NMR gemessen. Die Beweglichkeit der Anionen ist von Interesse, da klassische Leitfähigkeitsmessungen nur umständlich Aussagen zur Transportzahl, also dem Verhältnis der übertragenen Ladung von Kationen und Anionen leisten können. Im Fall eines Elektrolyten ist es Ziel, dass die Beweglichkeit vor allem von den Kationen ausgeht. In einem Polymerelektrolyten sind aber wie auch in einem flüssigen Elektrolyten die Anionen nicht ortsfest und können sich ebenfalls im elektrischen Feld und diffusiv bewegen.

Die ^{19}F Spektren unterscheiden sich von ^1H Spektren dahingehend, dass sie statt mit einer Einpuls experimenten mithilfe des Hahn-Echos ohne Inkremente gemessen wurden. Der Grund für dieses Vorgehen liegt im Hintergrundsignal des Probenkopfes [102]. In diesem finden sich fluorhaltige Polymere, die ein messbares Hintergrundsignal erzeugen. Dieses Signal ist breit und so positioniert, dass es mit dem beobachteten TFSI⁻ Peak überlagert. Allerdings hat das Hintergrundsignal ein größeres R_2 . Die Echozeit τ_e wird daher so gewählt, dass das Hintergrundsignal weitestgehend abgeklungen ist, während das gewünschte Signal aus der Probe refokussiert wird. So ist es möglich, den Hintergrund bei fast allen Temperaturen zu unterdrücken. Bei sehr kleinen Temperaturen und kleinen Salzgehalten ist allerdings eine kürzere Echozeit nötig, sodass dort doch noch Hintergrundsignal zu beobachten ist.

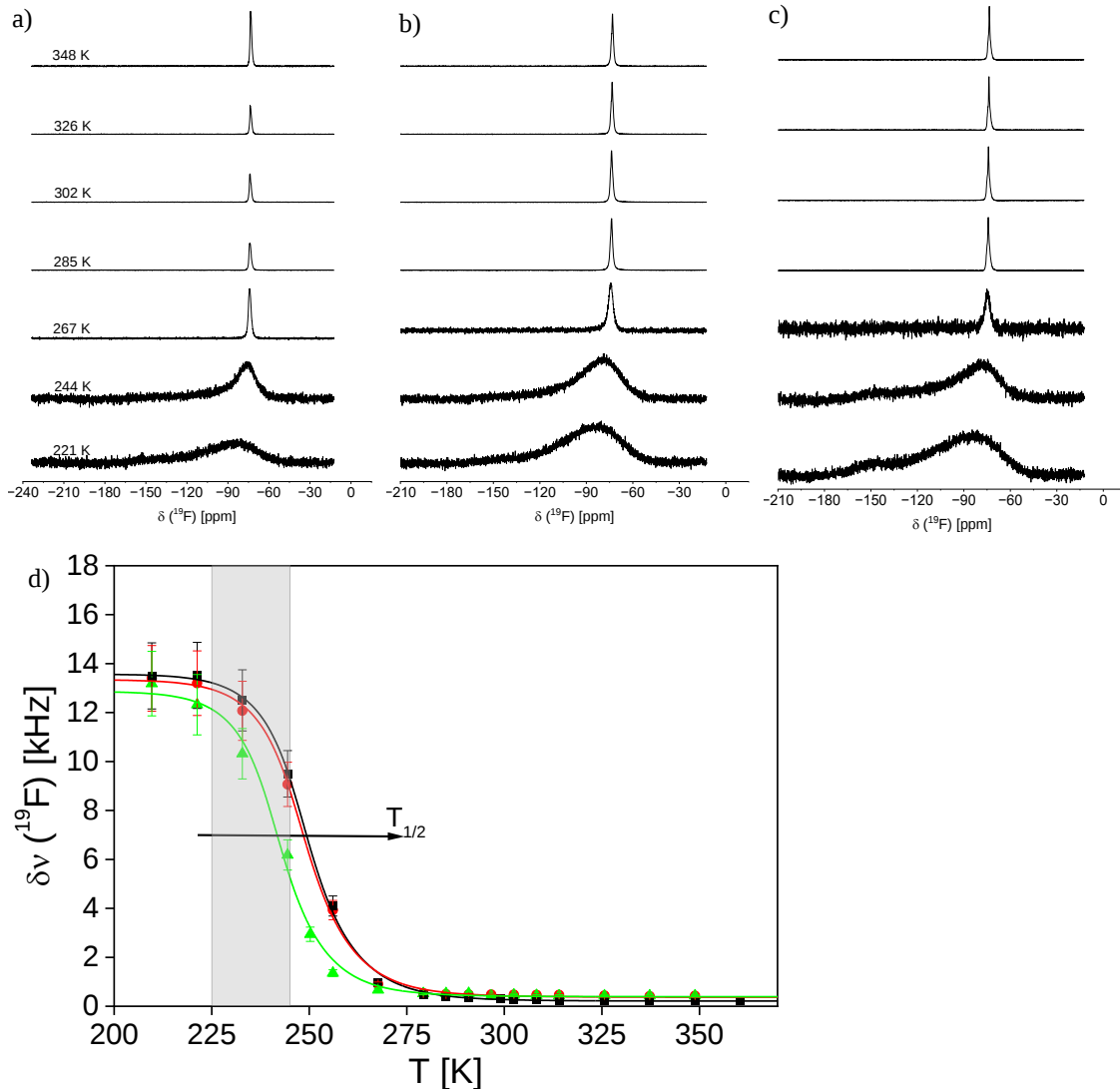


Abbildung 26 ^{19}F NMR Spektren bei exemplarischen Temperaturen (von oben nach unten abnehmend) (a) 80:1, b) 40:1 und c) 20:1) und Linienbreite d) ($\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1) die Linien sind ein Fit mit Gleichung 2-12. [43] Der markierte Bereich ist der Bereich der Glasübergangstemperaturen von PEO:NaTFSI zwischen 100:0 und 20:1 ermittelt mit DSC. [77]

Auch bei den ^{19}F Messungen ist Linienverschmälerung zu erwarten. Die Linienbreiten bei kleinen Temperaturen liegen hier zwischen 13 und 14 kHz und bei großen Temperaturen unter 1 kHz. Eine Abhängigkeit der Bewegungsverschmälerung vom Salzgehalt ist ebenfalls wieder zu beobachten. Die 80:1 Probe zeigt zuerst Bewegungsverschmälerung, gefolgt von 40:1 und 20:1, wobei hier die 40:1 und die 20:1 Linienbreiten kaum Unterschiede zeigen. Ergebnisse für 100:0 sind hier wie auch bei den späteren ^{23}Na Messungen nicht gezeigt, da in diesen Proben weder Kationen noch Anionen zugegen sind.

Auch hier wurden Aktivierungsenergien und $\tau_{c,0}$ mithilfe von Gleichung 2-12 berechnet (Tabelle 11). Sie sind in derselben Größenordnung wie die Aktivierungsenergien, die für die Kettensegmente bestimmt wurden. Diese Ähnlichkeit legt die Vermutung nahe, dass die Ketten- und Anionendynamik verknüpft sind. Bei den ^{23}Na Spektren ist wieder nur ein einzelner Peak zu beobachten. Auch hier ist bei kleinen

Temperaturen die typische Linienverschmälerung zu sehen. Die Reihenfolge ist ebenfalls (von kleinen zu großen Temperaturen) 80:1, 40:1 zu 20:1.

Abweichend von den Ergebnissen an den anderen Kernen ist hier aber nach der erfolgten Linienverschmälerung ein Peak in der Linienbreite zu erkennen. Generell lässt sich ein Peak in der Linienbreite nicht durch thermische aktivierte, dynamische Vorgänge erklären wie die Linienverschmälerung. Die gefundenen Peaks verschieben sich in der Abhängigkeit vom Salzgehalt hin zu größeren Temperaturen und liegen zwischen 325 und 330 K. Es ist bekannt, dass in diesem Temperaturbereich der Schmelzpunkt von PEO liegt. [77] Ein solcher Phasenübergang kann einen Peak in der Linienbreite verursachen. Im Gegensatz zu ^1H und ^{19}F ist ^{23}Na ein $I=3/2$ Kern mit einem elektrischen Quadrupolmoment. Dementsprechend ist dieser Kern sensitiv auf Änderungen des elektrischen Feldgradienten in seiner Nachbarschaft. Dies kann erklären, wieso sich der Phasenübergang nur bei den Messungen von ^{23}Na bemerkbar macht.

Da Gleichung 2-12 einen solchen Phasenübergang nicht berücksichtigt, wurden beim Fit Linienbreiten bis $T < 270$ K berücksichtigt. Die Aktivierungsenergien (Tabelle 11) sind auf Grund des nicht vollständig berücksichtigten Plateaus bei großen Temperaturen weniger eindeutig und geben nur die Größenordnung wieder.

Die Ergebnisse der Linienbreitemessungen unterhalb des Schmelzpunktes und die Reihenfolge ihrer $T_{1/2}$ sowie die Größenordnung der Aktivierungsenergien legen auch für diesen Kern nahe, dass die Beweglichkeit der Kationen, mit der der Anionen korreliert ist.

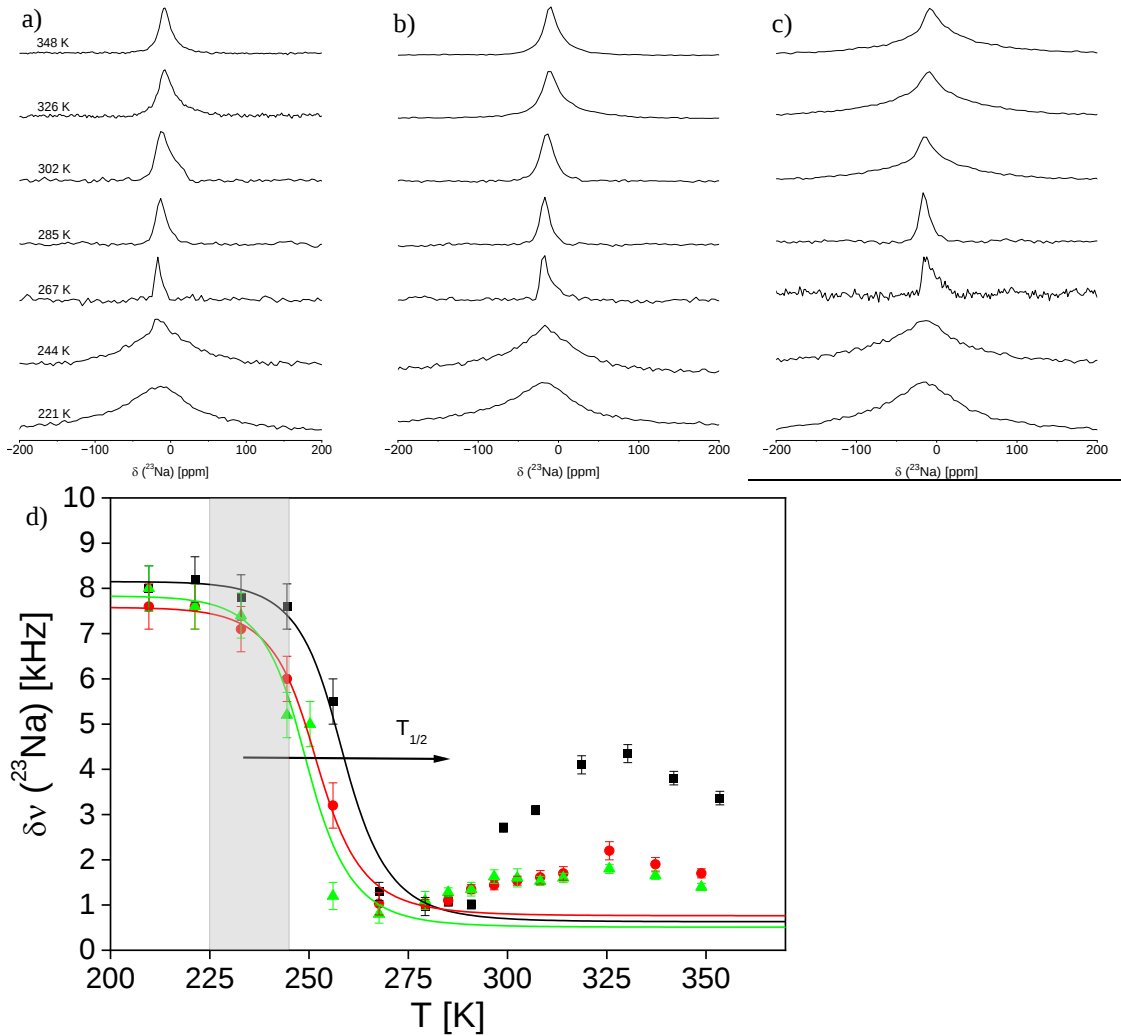


Abbildung 27 ^{23}Na NMR Spektren bei exemplarischen Temperaturen (a) 80:1, b) 40:1 und c) 20:1 und Linienbreite (d) $\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1 die Linien sind ein Fit mit Gleichung 2-12. [43] Der markierte Bereich ist der Bereich der Glasübergangstemperaturen von PEO:NaTFSI zwischen 100:0 und 20:1 ermittelt mit DSC. [77]

Tabelle 11 Ergebnisse der Linienbreitenmodellierung der Ergebnisse aus Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 27 mit Gl. 2-12 für ^1H , ^{19}F und ^{23}Na in den Polymerelektrolytproben. Angegebene Fehler wurden durch eine Betrachtung des Fitfehlers und des Ablesefehlers von δv abgeschätzt. [43]

		^1H	^{19}F	^{23}Na
100:0	E_a [eV]	0.4 (± 0.1)		
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)		
	$T_{1/2}$ [K]	233		
80:1	E_a [eV]	0.41 (± 0.1)	0.43 (± 0.11)	0.46 (± 0.13)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	237	241	250
40:1	E_a [eV]	0.43 (± 0.11)	0.44 (± 0.11)	0.46 (± 0.13)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	250	248	252
20:1	E_a [eV]	0.43 (± 0.11)	0.45 (± 0.11)	0.47 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	251	250	256

Neben den Linienbreiten wurden auch die transversalen Relaxationsraten für alle drei Kerne gemessen. Zunächst sollen die Kerne ^1H und ^{19}F betrachtet werden. Bei diesen $I = \frac{1}{2}$ Kernspins wurde zur Untersuchung nur das Hahn-Echo herangezogen.

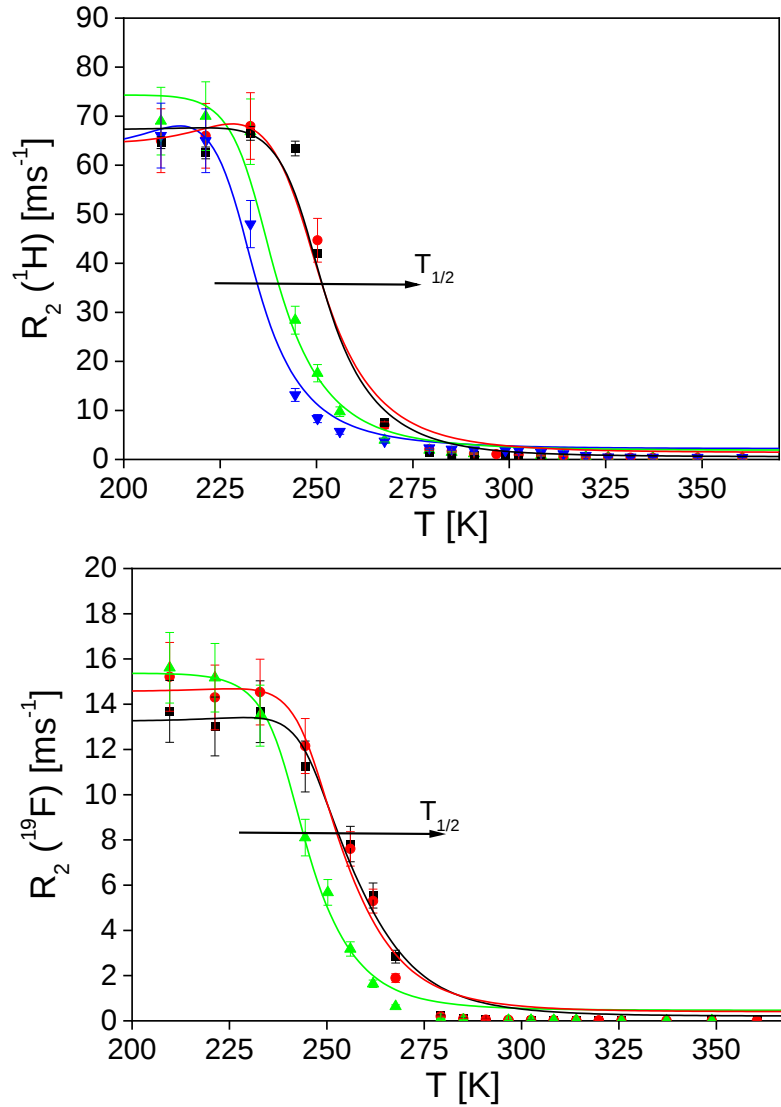


Abbildung 28 ^1H und ^{19}F R_2 als Funktion der Temperatur. (Proben: $\blacktriangledown$ 100:0 $\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1)
Die Linien zeigen einen Fit mittels Gleichung 2-22. [43]

Ähnlich zu den Linienbreiten ist bei diesen beiden Kernen ein Plateau von großen Relaxationsraten bei kleinen Temperaturen und ein Plateau von kleinen Relaxationsraten bei großen Temperaturen zu beobachten. Bei kleinen Temperaturen liegt R_2 zwischen 60 und 70 ms^{-1} (^1H) beziehungsweise 13 und 16 ms^{-1} (^{19}F). Bei großen Temperaturen liegt R_2 bei jeweils unter 1 ms^{-1} . Betrachtet man den Wendepunkt, so ist dieser ebenfalls vom Salzgehalt abhängig und liegt für die Proben 100:0, 80:1, 40:1 und 20:1 bei 238 K, 243 K, 254 K und 255 K im Fall von ^1H und für die Proben 80:1, 40:1 und 20:1 bei 245 K, 255 K und 256 K im Fall von ^{19}F . Auch hier zeigt sich mit Erhöhung des Salzgehaltes in der Probe eine Verschiebung hin zu größeren Temperaturen und folglich eine reduzierte Beweglichkeit der Ketten und Anionen.

$R_2(^1\text{H})$ und $R_2(^{19}\text{F})$ wurden mit Gleichung 2-20 modelliert. Die Aktivierungsenergien sind etwas kleiner als die aus den Linienbreiten berechneten, zeigen aber wieder das Bild einer größeren Aktivierungsenergie bei größerem Salzgehalt (Tabelle 12). τ_{c0} liegt hier in allen Fällen auf dem gleichen Niveau.

Tabelle 12 Ergebnisse der Modellierung von $R_2(T)$ (Abbildung 28) mit Gl. 2-20 für die Kerne ^1H und ^{19}F . [43]

		^1H	^{19}F
100:0	E_a [eV]	0.38 ($\pm$ 0.10)	
	τ_{c0} [ps]	0.01 ($\pm$ 0.005)	
	$T_{1/2}$ [K]	236	
80:1	E_a [eV]	0.40 ($\pm$ 0.10)	0.44 ($\pm$ 0.11)
	τ_{c0} [ps]	0.01 ($\pm$ 0.005)	0.01 ($\pm$ 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	239	246
40:1	E_a [eV]	0.41 ($\pm$ 0.10)	0.45 ($\pm$ 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 ($\pm$ 0.005)	0.01 ($\pm$ 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	259	254
20:1	E_a [eV]	0.42 ($\pm$ 0.11)	0.46 ($\pm$ 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 ($\pm$ 0.005)	0.01 ($\pm$ 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	253	257

Da es sich bei ^{23}Na um einen $I = 3/2$ Kern handelt und bei diesem die Magnetisierung somit auch über quadrupolare Wechselwirkung durch Interaktion mit einem elektrischen Feldgradienten relaxiert, wurde bei diesem Kern R_2 mit drei Pulssequenzen gemessen (Kapitel 2.1.4). Während bei ^1H und ^{19}F mit monoexponentiellem Fit modelliert wurde, sind die ^{23}Na -Zerfälle mit biexponentiellen oder Linearkombinationen von Gauß'schen, exponentiellen Funktionen modelliert worden. Somit ergeben sich hier wieder zwei Anteile und zwei Relaxationsraten. Einzig beim Hahn-Echo bei kleinen Temperaturen ($T < 285$ K) war die Modellierung mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion möglich. Die kleinsten Relaxationsraten liefert das Quadrupol-Echo, das statische magnetische und quadrupolare Anteile refokussiert. Dies legt nahe, dass beide Pfade zur Relaxation beitragen.

Generell ist bei den schneller relaxierenden Anteilen ein Peak zu beobachten. Dieser liegt zwischen 300 und 330 K in einem ähnlichen Bereich wie bei der Linienbreite von ^{23}Na . Ein solcher Peak ist zu erwarten, wenn gilt $1 = \Delta\omega \tau_c(T)$. Somit bedeutet ein Peak bei größeren Temperaturen eine langsamere Dynamik. Auch hier entspricht die Reihenfolge dem Salzgehalt. Auch in diesen Messungen zeigt sich also wieder der die Beweglichkeit einschränkende Charakter eines größeren Salzgehaltes.

Gleichung 2-22 beschreibt die Daten größtenteils gut. Die spektrale Dichte wurde mit Gleichung 2-17 beschrieben. Die Aktivierungsenergien (Tabelle 13) nehmen mit dem Salzgehalt zu. Die langsamere Dynamik in den Proben mit größerem Salzgehalt ist also auch hier zu beobachten.

Weiterhin zeigt sich bei der transversalen Relaxation der Unterschied der Aktivierungsenergien zwischen Anionen und Kationen (Vergleich zwischen Tabelle 12 und Tabelle 13) noch deutlicher als in der Linienbreite. Die Beweglichkeit der Kationen ist deutlich gehemmter als die Beweglichkeit der Anionen.

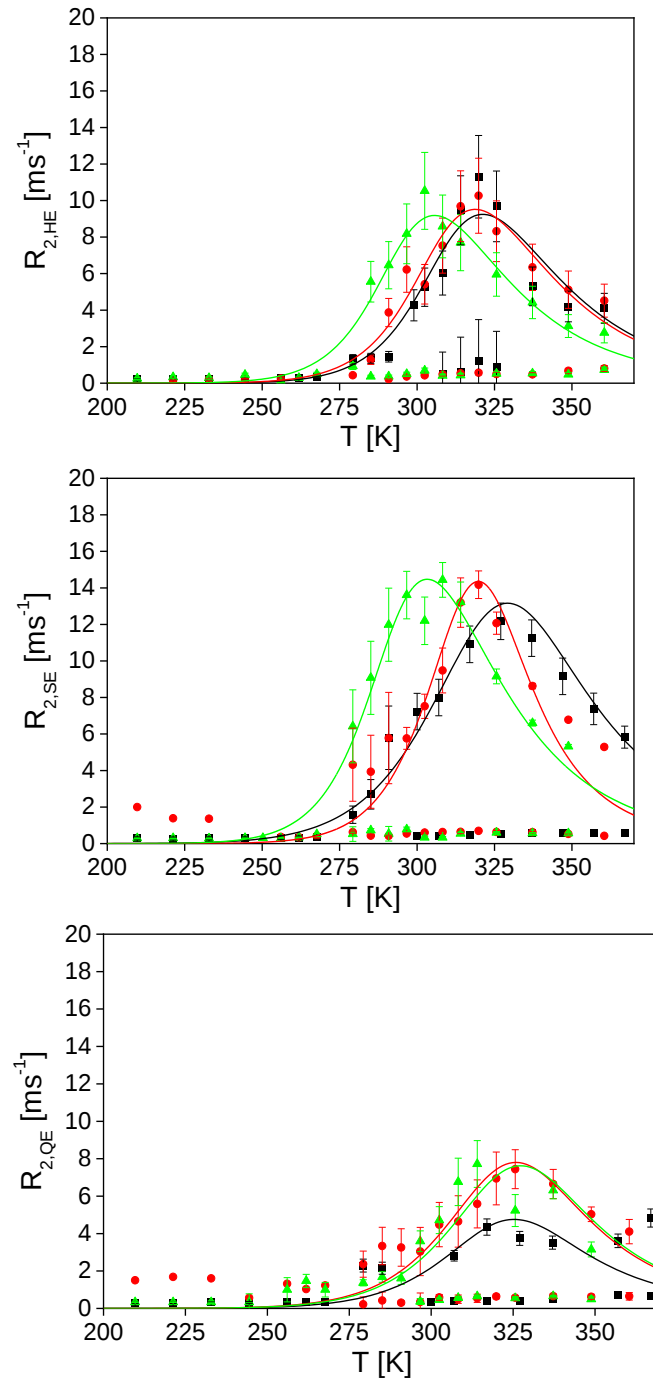


Abbildung 29 ^{23}Na transversale Relaxationsraten (von oben nach unten) Hahn-Echo, Solid-Echo und Quadrupol-Echo als Funktion der Temperatur. ($\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1). Die Linien entsprechen einem Fit der Gleichung 2-22 an die Daten. [43]

Tabelle 13 Ergebnisse der Modellierung der Ergebnisse der transversalen Relaxation aus Abbildung 29 mit Gl. 2-22 in den Polymerelektrolytproben mit zunehmendem Salzgehalt. Für ^{23}Na mit verschiedenen Pulssequenzen. [43]

		Hahn-Echo	Solid-Echo
80:1	E_a [eV]	0.55 (± 0.15)	0.54 (± 0.14)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	306	304
40:1	E_a [eV]	0.57 (± 0.15)	0.58 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	319	320
20:1	E_a [eV]	0.57 (± 0.15)	0.60 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	322	331

Während der Peak in der transversalen Relaxation durch $1 = \Delta\omega\tau_c(T)$ gegeben ist, ist er bei der longitudinalen Relaxationsrate R_1 durch $1 = \omega_0\tau_c(T)$ gegeben. $\Delta\omega$ ist die Linienbreite, sodass $\tau_c(T)$ im Maximum im Bereich von kHz liegt. ω_0 hingegen ist die Larmorfrequenz und liegt bei dem hier verwendeten Gerät bei $2\pi \cdot 300$ Mrad/s für ^1H und $2\pi \cdot 282$ Mrad/s für ^{19}F . Daraus ergibt sich, dass R_1 Messungen auf schnellere Bewegungen sensitiv sind.

In dieser Arbeit wurde an den Kernen ^1H und ^{19}F mittels progressiver Sättigungserholung gemessen (Abbildung 30). R_1 erreicht Werte von bis zu 3.5 s^{-1} ^1H und zeigt einen Peak, der je nach Salzgehalt zwischen 310 und 330 K liegt ähnlich zu den R_2 Peaks für ^{23}Na . Auch diese Peaks verändern ihre Lage in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Probe und folgen der Reihung 100:0, 80:1, 40:1 und 20:1, wobei die letzten beiden Peaks bei fast der gleichen Temperatur zu finden sind. Hier zeigt sich also ein weiteres Mal die Verlangsamung der Kettendynamik durch das Leitsalz. Ein Fit von Gleichung 2-15 liefert Aktivierungsenergien und $\tau_{c,0}$ (Tabelle 14). Diese stimmen mit der beobachteten Abfolge der Peaks überein. Die gefundenen Aktivierungsenergien sind allerdings deutlich kleiner wie die, die mit der Modellierung der Linienbreite oder R_2 gefunden wurden. Der bereits erwähnte Phasenübergang könnte sich auf R_1 und R_2 unterschiedlich auswirken und so diese Unterschiede erklären. Am Phasenübergang gibt es oft eine große Bandbreite von Bewegungsmustern mit sehr unterschiedlichen Korrelationszeiten. Über R_1 und R_2 sehen wir nur zwei Zeit- bzw. Frequenzfenster aus einem viel größeren Geschehen.

Im Fall von ^{19}F hingegen ist ein Peak bei 245 K zu erkennen, der nicht durch den Salzgehalt beeinflusst ist. Ein Peak bei kleineren Temperaturen deutet auf eine schnelle Dynamik hin. Auch die aus der Modellierung gewonnen Aktivierungsenergien (Tabelle 14) sind bedeutend kleiner als bei allen anderen Kernen und verwendeten Methoden. Hierbei scheint es sich also um einen schnelleren Bewegungsmodus zu handeln, der nicht durch den Salzgehalt beeinflusst wird.

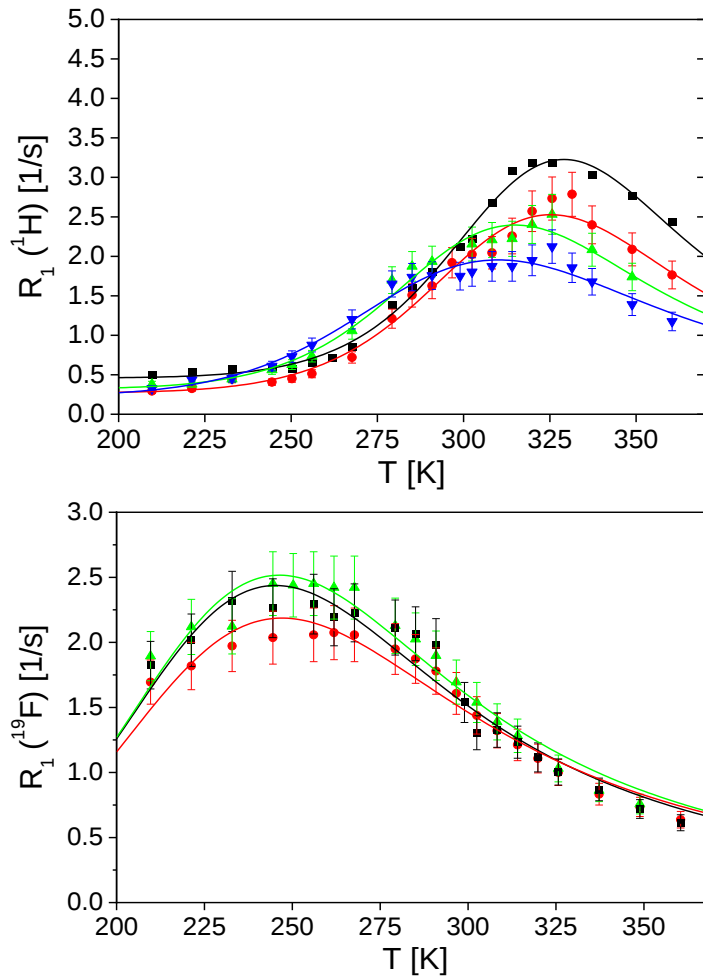


Abbildung 30 Longitudinale Relaxationsrate R_1 , gemessen mit der progressiven Sättigungserholung von ^1H (oben) und ^{19}F (unten) ($\blacktriangledown$ 100:0 $\blacktriangle$ 80:1 $\bullet$ 40:1 $\blacksquare$ 20:1). Die Linien entsprechen Fits der Gleichung 2-15. [43]

Tabelle 14 Ergebnisse der Modellierung der longitudinalen Relaxation für ^1H und ^{19}F aus Abbildung 30 mit Gl. 2-15 in den Polymerelektrolytproben. [43]

		^1H	^{19}F
100:0	E_a [eV]	0.22 (± 0.05)	
	τ_{c0} [ps]	0.09 (± 0.05)	
	$T_{\max}$ [K]	310	
80:1	E_a [eV]	0.27 (± 0.07)	0.13 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.02 (± 0.01)	0.8 (± 0.4)
	$T_{\max}$ [K]	315	247
40:1	E_a [eV]	0.29 (± 0.08)	0.12 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	1 (± 0.5)
	$T_{\max}$ [K]	325	247
20:1	E_a [eV]	0.32 (± 0.08)	0.13 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.7 (± 0.4)
	$T_{\max}$ [K]	329	245

Insgesamt wurde gezeigt, dass die über ^1H beobachtete Kettendynamik und die Dynamiken der Kationen und Anionen sich gegenseitig beeinflussen. Zusätzliches Salz wirkt sich negativ auf die Beweglichkeit der Ketten und somit der Ionen aus. Dies kann beispielsweise durch eine sterische Hinderung oder durch elektrostatische Wechselwirkungen begründet sein.

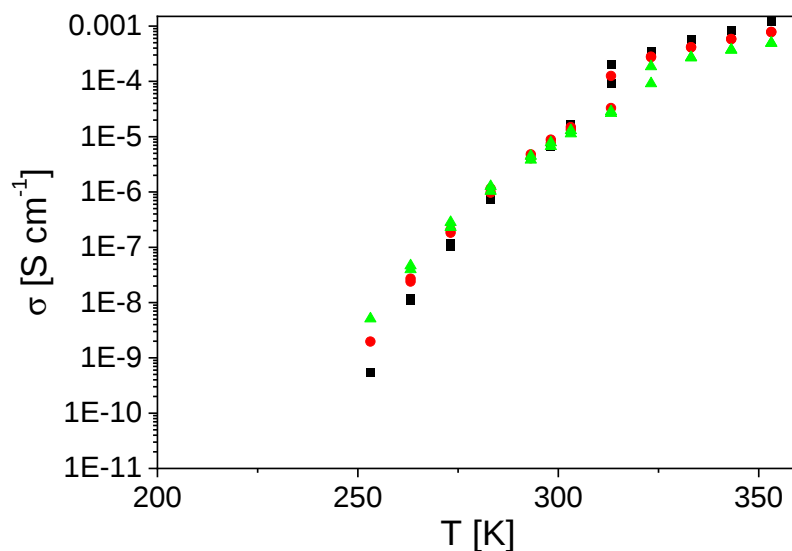


Abbildung 31 T-Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeiten der Proben (▲ 80:1 ● 40:1 ■ 20:1). Die Daten wurden von Niklas Röttgen vom ICT in Pfinztal zur Verfügung gestellt.

Die Beeinflussung zeigt sich nicht nur in den individuellen Beweglichkeiten, sondern ist so ausgeprägt, dass auch die Leitfähigkeit unterhalb des Schmelzpunktes mit größerem Salzgehalt kleiner wird. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes ist die Situation anders. Hier ist die Leitfähigkeit (Abbildung 31) der Proben mit größerem Salzanteil größer als bei den Proben mit kleinerem Salzgehalt. Dieser Unterschied kann zum einen mit den größeren Aktivierungsenergien und der damit einhergehenden größeren Temperaturabhängigkeit erklärt werden und zusätzlich dadurch, dass der Salzanteil in der Probe maßgeblich die Ladungsträgerdichte bestimmt. Dies äußert sich in der Leitfähigkeit, während es auf die Beweglichkeiten wenig Einfluss hat.

2.5.3 Einfluss von NaSICON auf die Dynamiken in PEO:NaTFSI

Die Leitfähigkeiten, die ein Polymerelektrolyten erreicht, reicht nicht aus, um eine kommerziell einsatzfähige Batterie herzustellen. Häufig wird in den Raum gestellt, dass eine Leitfähigkeit von mindestens 10^{-3} Scm^{-1} hierfür nötig wäre. [77, 103] Weiterhin gilt es als unsicher, ob ein Polymerelektrolyt ausreichend mechanisch stabil ist, um das Wachstum von Dendriten zuverlässig zu verhindern. [103] Aus diesen Gründen gibt es Untersuchungen zur Verwendung von Kompositelektrolyten, bei denen einem Polymerelektrolyten noch Keramiken beigemischt werden. Deren Einfluss wird hier anhand von zugesetzten NaSICON Partikeln untersucht. Diese haben einen mittleren Durchmesser d_{50} von 144 nm. Bei den Versuchen wurden Kompositelektrolyten mit einem Gewichtsanteil von 50 % NaSICON verwendet. Der Gewichtsanteil entspricht einem Volumenanteil von circa 25 % NaSICON.

Zwei Kompositelektrolyten wurden untersucht. Diese basierten auf den Polymerelektrolyten 80:1 und 20:1. Zur Unterscheidung werden diese Kompositelektrolyten als 80:1+ und 20:1+ bezeichnet. Die Spektren unterscheiden sich kaum von den Spektren der Proben 80:1 und 20:1, auch hier ist im Fall von allen Kernen nur ein Peak zu sehen.

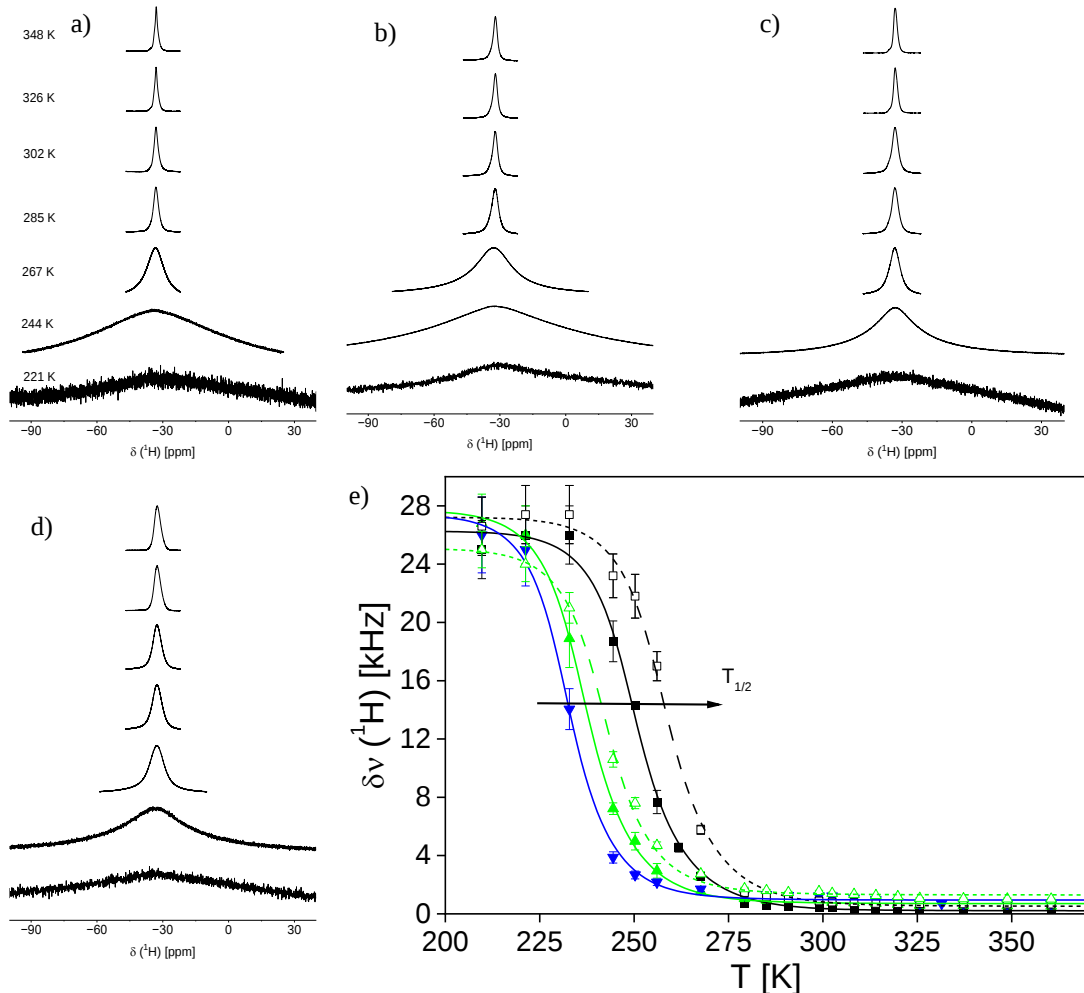


Abbildung 32 ^1H NMR Spektren (a) 20:1 b) 20:1+ c) 80:1 d) 80:1+) und Linienbreiten (▼ 100:0 ▲ 80:1 ▲ 80:1 + NaSICON ■ 20:1 □ 20:1 + NaSICON). Die Linien sind Fits von Gleichung 2-12 an die Daten. [43]

Die ^1H -Linienbreiten (Abbildung 32) der beiden Proben 80:1+ und 20:1+ sind vergleichbar zu den Proben 80:1 und 20:1. Die Linienbreite bei $T < 210\text{ K}$ liegt auch hier zwischen 24 und 27 kHz und ist bei $T > 290\text{ K}$ unter 1.5 kHz. Unterschiede zeigen sich jedoch sehr eindrücklich bei beiden Proben darin, dass die Verschmälerung im Vergleich zu den entsprechenden Proben ohne NaSICON erst bei größeren Temperaturen einsetzt. Der Unterschied ist bei der 20:1+ Probe besonders ausgeprägt. NaSICON hat einen verlangsamen Einfluss auf die Beweglichkeit des Polymernetzwerks. Mögliche Erklärungen können auch hier sterische Hinderung durch die Partikeln oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ketten und der Oberfläche der Partikeln sein.

Aktivierungsenergien und $\tau_{c,0}$ (Tabelle 15) wurden auch hier wieder mittels Gleichung 2-12 bestimmt. Bei den Proben 80:1+ und 20:1+ ist die Aktivierungsenergie größer als bei den Proben 80:1 und 20:1. Dies ist konsistent mit dem beobachteten Verschieben der Linienverschmälerung hin zu größeren Temperaturen.

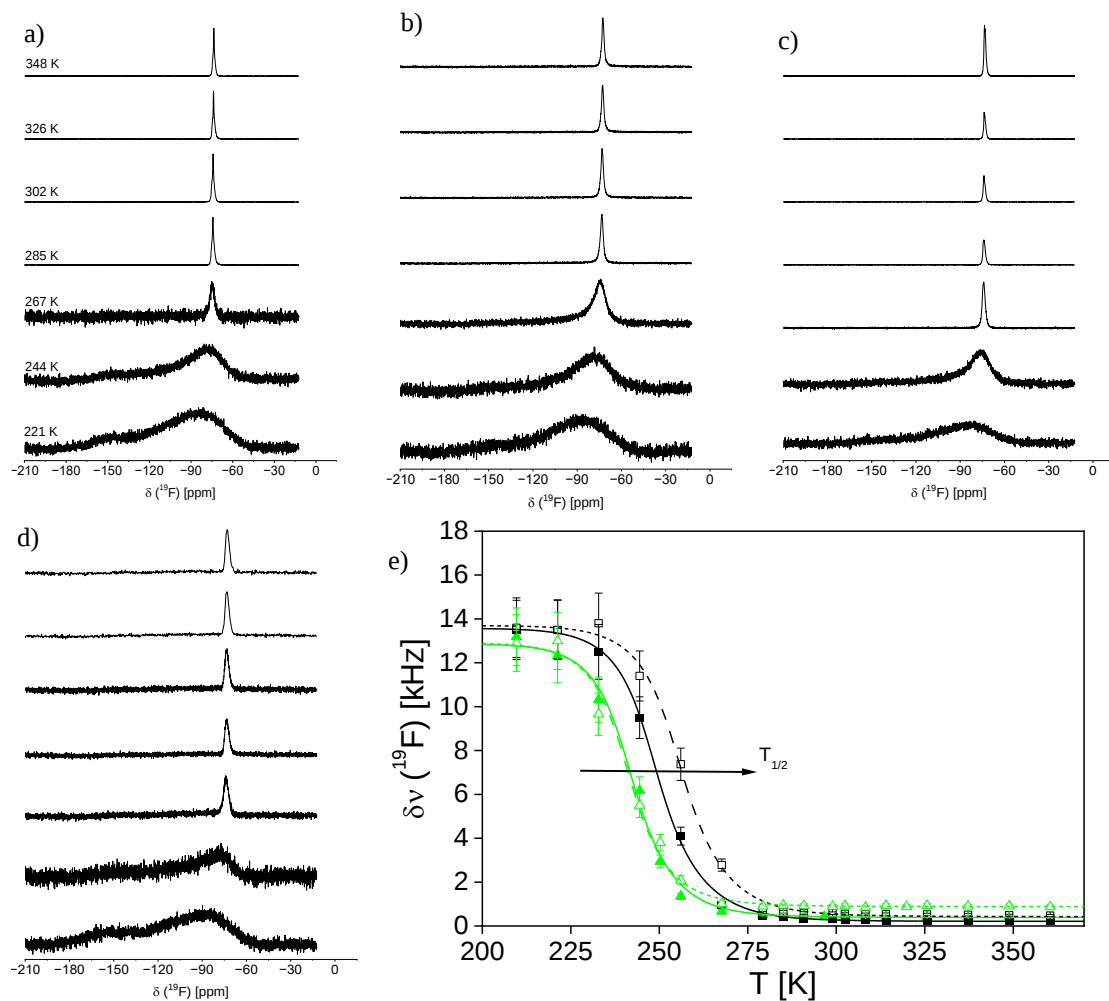


Abbildung 33 ^{19}F NMR Spektren (a) 20:1 b) 20:1+ c) 80:1 d) 80:1+ und Linienbreiten als Funktion der Temperatur (▲ 80:1 △ 80:1 + NaSICON ■ 20:1 □ 20:1 + NaSICON). Die Linien entsprechen Fits von Gleichung 2-12 an die Daten. [43]

Im Fall von ^{19}F (TFSI $^-$) ist das Ergebnis ähnlich (Abbildung 33). Die ^{19}F Linienbreite zeigt die typische Linienverschmälerung bei $T > 210$ K. NaSICON führt zur Verschiebung der Linienverschmälerung hin zu größeren Temperaturen. Der Effekt ist ebenfalls für die 20:1/20:1+ Probe größer als für die 80:1/80:1+ Probe. Insbesondere in der 80:1+ Probe ist das Hintergrundsignal bei kleinen Temperaturen ausgeprägt, dies liegt am vergleichsweise kleinen ^{19}F Signal der Probe aufgrund der Zusammensetzung der Probe.

Die Aktivierungsenergien spiegeln diesen Trend wider. Diese beträgt für 80:1 und 80:1+ 0.43 eV, hier ist also wie auch bei der Linienbreite der Unterschied sehr klein, bei der 20:1/20:1+ Probe ist ein Unterschied zu beobachten: Die Anionen zeigen eine langsamere Dynamik in Anwesenheit von NaSICON bei gegebener Temperatur.

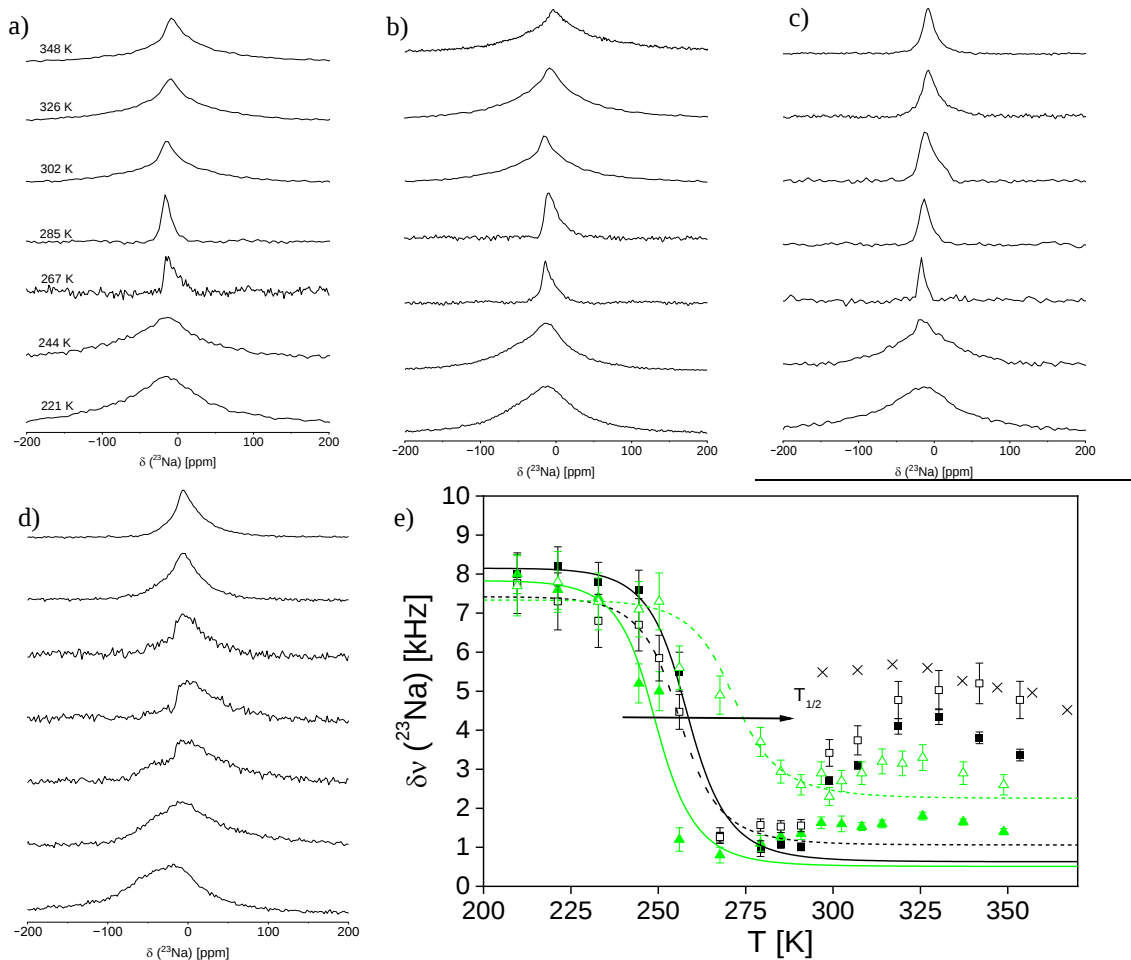


Abbildung 34 ^{23}Na NMR Spektren (a) 20:1 b) 20:1+ c) 80:1 d) 80:1+ und e) Linienbreiten als Funktion der Temperatur ($\blacktriangle$ 80:1 $\triangle$ 80:1 + NaSICON $\blacksquare$ 20:1 $\square$ 20:1 + NaSICON $\times$ NaSICON). Die Linien entsprechen Fits von Gleichung 2-12 an die Daten, Temperaturen über 280 K wurden für den Fit nicht berücksichtigt. [43]

^{23}Na zeigt vor allem bei der 80:1/80:1+ Probe Unterschiede, dies ist darauf zurückzuführen, dass besonders in dieser neben ^{23}Na Spezies in der Polymerphase auch zusätzlich Na-Spezies im NaSICON selbst vorliegen. Bemerkenswert ist, dass sich diese zweite Spezies auf Grund der großen Linienbreiten und ähnlichen Verschiebungen im Spektrum nicht trennen lassen. Die Linienbreiten sind also im Fall der Proben 80:1+ und 20:1+ das Resultat beider Anteile. Insbesondere in der 80:1+ Probe ist der Anteil des ^{23}Na Signals, der dem NaSICON entstammt, groß.

Dennoch sind die Linienbreiten der Proben 80:1+ und 20:1+ in ihrer Temperaturabhängigkeit (Abbildung 34) den Linienbreiten der 20:1 und 80:1 Proben ähnlich. Bei $T < 220$ K liegt die Linienbreite der Proben mit NaSICON 0.5 beziehungsweise 1 kHz unter denen der Proben ohne NaSICON. Während die Linienverschmälerung bei den 20:1 und 20:1+ Proben bei der gleichen Temperatur erfolgt, ist die Verschmälerung der 80:1+ Probe im Vergleich zu 80:1 Probe verschoben. Der Wendepunkt der 80:1+ Probe ist bei einer um 20 K größeren Temperatur als bei der 80:1 Probe.

Weiterhin ist zu beobachten, dass die Zunahme in der Linienbreite bei $T > 300$ K in den Proben mit NaSICON ausgeprägter ist als in den Proben ohne NaSICON: Während das Maximum des Peaks in der 80:1 Probe bei 1.8 kHz liegt, ist das Maximum der 80:1+ Probe beim Doppelten dieses Wertes bei 3.6 kHz. Bei den Proben 20:1 und 20:1+ erreicht der Peak 4.4 kHz beziehungsweise 5.2 kHz. Zum Vergleich: das pure NaSICON wurde bei $T > 293$ K gemessen und zeigt keinen Peak in $\delta\nu$, sondern eine Linienverschmälerung beginnend bei einer Breite von 5.5 kHz. Die Änderung in diesem Peak in $\delta\nu$ müssen also im Einfluss des NaSICON auf den Schmelzpunkt liegen. Die Aktivierungsenergien (Tabelle 15) geben hier vor allem die Größenordnung wieder aufgrund der zusätzlichen Variablen in Bezug auf die zweite ^{23}Na Spezies.

Tabelle 15 Ergebnisse der Modellierung der Linienbreite aus Abbildung 32, Abbildung 33 und Abbildung 34 mit Gl. 2-12 für ^1H , ^{19}F und ^{23}Na in den Kompositelektrolyten. [43]

		^1H	^{19}F	^{23}Na
100:0	E_a [eV]	0.4 (± 0.1)		
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)		
	$T_{1/2}$ [K]	233		
80:1	E_a [eV]	0.41 (± 0.1)	0.43 (± 0.11)	0.46 (± 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	237	241	250
80:1+	E_a [eV]	0.42 (± 0.11)	0.43 (± 0.11)	0.50 (± 0.13)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	243	241	270
20:1	E_a [eV]	0.43 (± 0.11)	0.45 (± 0.11)	0.47 (± 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	251	250	256
20:1+	E_a [eV]	0.44 (± 0.11)	0.46 (± 0.12)	0.47 (± 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	258	256	256

Die transversale Relaxationsrate R_2 der Proben mit NaSICON wurden ebenfalls gemessen, hierfür wurde im Fall der Kerne ^1H und ^{19}F genau wie bei den Proben ohne NaSICON das Hahn-Echo mit einem Refokussierungspuls von 180° verwendet. Die Ergebnisse (Abbildung 35) zeigen wie auch bei den Proben ohne NaSICON eine der Linienbreite ähnliche Temperaturabhängigkeit. Weiterhin ist bei beiden Kernen ein Plateau bei $T < 225$ K zu finden, das zwischen 60 und 70 ms^{-1} für ^1H und zwischen 12 und 16 ms^{-1} für ^{19}F liegt. Je nach Zusammensetzung der Probe erreichen die Proben spätestens bei 300 K ein unteres Plateau von unter 5 ms^{-1} (^1H) beziehungsweise 2 ms^{-1} (^{19}F). Auch hier genügt eine monoexponentielle Funktion, um die Zerfälle gut zu beschreiben. Ähnlich zur Linienbreite verschiebt sich $T_{1/2}$ der Proben mit NaSICON (20:1+ und 80:1+) gegen über den Ergebnissen der Proben ohne NaSICON (20:1 und 80:1). Die Verschiebung bei der Probe 80:1/80:1+ beträgt 6 K in ^1H und ^{19}F und bei 20:1/20:1+ 9 K (^1H) und 4 K (^{19}F) (Tabelle 16). Genau wie für die Proben ohne NaSICON wurde Gleichung 2-20 zur Modellierung verwendet. Die Aktivierungsenergien und τ_{c0} (Tabelle 16) sind hierbei allerdings im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

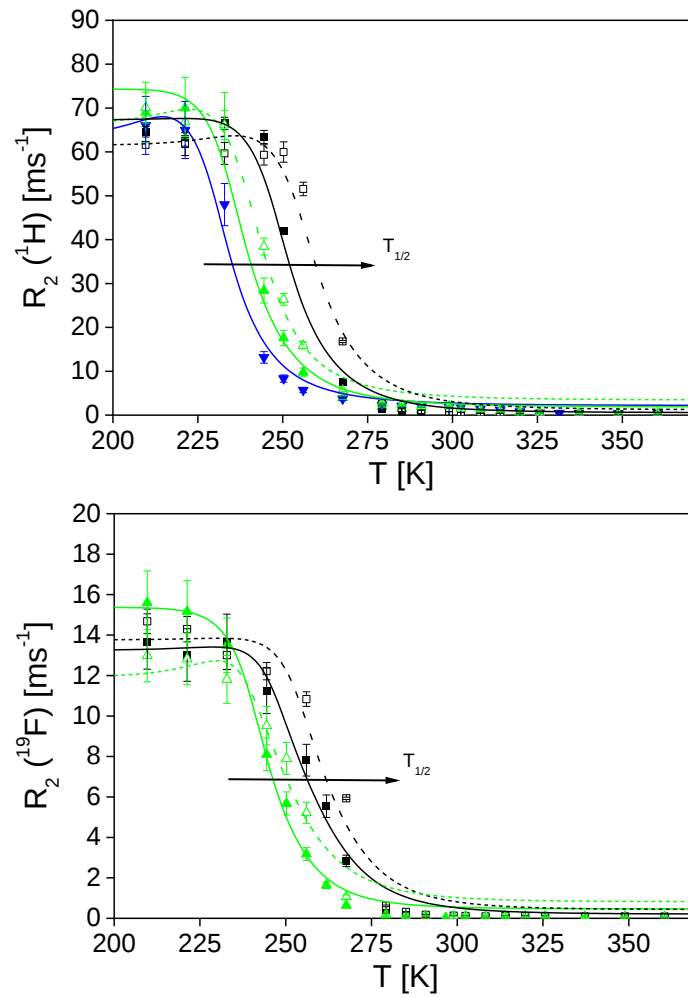


Abbildung 35 ^1H und ^{19}F R_2 als Funktion der Temperatur. ($\blacktriangledown$ 100:0 $\blacktriangle$ 80:1 $\triangle$ 80:1 + NaSICON $\blacksquare$ 20:1 $\square$ 20:1 + NaSICON) Die Linien sind einen Fit der Gleichung 2-22 an die Daten. [43]

Tabelle 16 Modellierung der transversalen Relaxation mit Gl. 2-20 in den Polymerelektrolytproben. Für ^1H und ^{19}F . [43]

		^1H	^{19}F
100:0	E_a [eV]	0.38 (± 0.10)	
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	
	$T_{1/2}$ [K]	236	
80:1	E_a [eV]	0.40 (± 0.10)	0.44 (± 0.11)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	239	246
80:1+	E_a [eV]	0.40 (± 0.10)	0.44 (± 0.11)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	245	252
20:1	E_a [eV]	0.42 (± 0.11)	0.46 (± 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	253	257
20:1+	E_a [eV]	0.43 (± 0.11)	0.46 (± 0.12)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{1/2}$ [K]	262	261

Die transversale ^{23}Na Relaxation wurde mit den Pulssequenzen Hahn-Echo, Solid-Echo und Quadrupol-Echo gemessen, um deren unterschiedlichen Refokussierungseigenschaften zu nutzen. In den meisten Fällen waren biexponentielle oder der Linearkombination von Gauß'schen und exponentiellen Gleichungen nötig, um die Zerfälle gut zu beschreiben. Ausnahmen bilden kleine Temperaturen im Hahn-Echo bei der 20:1+ Probe. Hier war, außer bei den beiden kleinsten Temperaturen ein monoexponentieller Zerfall zu beobachten.

Generell ist bei den Proben mit NaSICON 80:1+ und 20:1+ (Abbildung 36) eine schnellere Relaxation als bei den entsprechenden Proben ohne NaSICON, 80:1 und 20:1 zu beobachten, wodurch der Peak in der Relaxation weniger ausgeprägt erscheint. Dieses höhere Plateau bei kleinen Temperaturen liegt in etwa auf dem Niveau der transversalen Relaxation, die für das NaSICON ohne Polymerelektrolyt beobachtet wurde (Abbildung 19).

Im Hahn-Echo ist es nicht möglich, bei der 80:1+ Probe einen Peak zu identifizieren. Der Peak bei der 20:1+ Probe ist im Vergleich zur 20:1 Probe leicht zu größeren Temperaturen hin verschoben. Beim Solid-Echo ist die Situation anders, hier ist der Peak der 20:1+ Probe bei kleineren Temperaturen als bei der 20:1 Probe, die 80:1+ Probe zeigt hier einen Peak, der bei größeren Temperaturen als in der 80:1 Probe liegt. Im Quadrupol-Echo ist für keine der beiden Proben mit NaSICON ein ausgeprägter Peak zu beobachten. Die Lage des 20:1+ Peaks beim Solid-Echo ist womöglich der Überlagerung mit der Relaxation des NaSICON geschuldet, in dem 88 % der Na^+ -Ionen sind.

Eine Modellierung war wegen der kaum ausgeprägten Peaks nur für das Hahn-Echo und das Solid-Echo möglich (Tabelle 17). Die Modellierung liefert größere Aktivierungsenergien für die Proben mit NaSICON. Dies entspricht den Beobachtungen der Proben mit NaSICON der anderen Kerne und liegt auf dem Niveau, das für das reine NaSICON beobachtet wurde. Auch hier zeigt sich somit der immobilisierende Einfluss der NaSICON Partikeln. Dass dieser Einfluss auf alle beobachteten Kerne ähnlich ist, ist weiterhin ein Hinweis auf die Korrelation der Beweglichkeiten der Polymerketten und Ionen in der Probe.

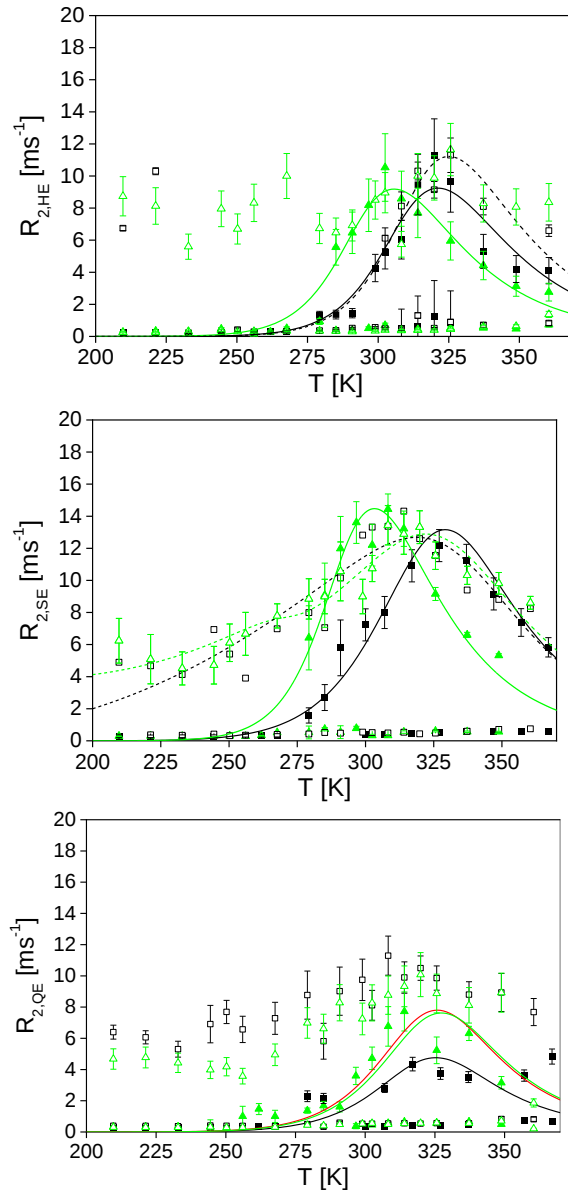


Abbildung 36 ^{23}Na transversale Relaxationsraten (von oben nach unten) Hahn-Echo, Solid-Echo und Quadrupol-Echo als Funktion der Temperatur. ($\blacktriangle$ 80:1 $\triangle$ 80:1 + NaSICON $\blacksquare$ 20:1 $\square$ 20:1 + NaSICON). Die Linien entsprechen einem Fit der Gleichung 2-22 an die Daten. [43]

Tabelle 17 Ergebnisse der Modellierung der transversalen ^{23}Na -Relaxation (Abbildung 36) mit Gl. 2-22 in den Kompositelektrolytproben. [43]

		Hahn-Echo	Solid-Echo
80:1	E_a [eV]	0.55 (± 0.15)	0.54 (± 0.14)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	306	304
80:1+	E_a [eV]	-	0.61 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	-	0.01
	$T_{\max}$ [K]	-	323
20:1	E_a [eV]	0.57 (± 0.15)	0.60 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	322	331
20:1+	E_a [eV]	0.58 (± 0.15)	0.62 (± 0.15)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.01 (± 0.005)
	$T_{\max}$ [K]	325	321

Die longitudinale Relaxation R_1 wurde für ^1H und ^{19}F gemessen. Die Modellierung des Magnetisierungsaufbaus ist auch bei den Proben mit NaSICON, 80:1+ und 20:1+ mit einer monoexponentiellen Gleichung möglich gewesen. Die Relaxationsraten (Abbildung 37) zeigen wie bei den entsprechenden Proben ohne NaSICON Partikeln, 80:1 und 20:1 einen Peak.

Im Fall von ^1H ist ein Peak bei nahezu den gleichen Temperaturen wie bei den jeweiligen Proben ohne NaSICON Partikeln, bei der 20:1 und 20:1+ Probe bei 329 K und bei der 80:1 und 80:1+ Probe bei 315 K. Die mittels longitudinaler Relaxation beobachtete, schnellere Dynamik ist im Fall des Polymergerüsts somit nicht vom NaSICON beeinflusst. Die Modellierung mittels Gleichung 2-15 liefert hier nahezu identische Aktivierungsenergien und sind primär vom Salzanteil im Polymernetzwerk abhängig.

Bei ^{19}F ist die Peaklage für 80:1 und 80:1+ sowie für 20:1 und 20:1+ ebenfalls gleich. Die Modellierung zeigt leicht kleinere Aktivierungsenergien (

Tabelle 18) für die Proben mit NaSICON. Generell zeigt sich wieder, dass die Bewegungsvorgänge, die mittels der Messung von R_1 zugänglich sind, andere sind als die, die mittels R_2 und der Linienbreite beobachtet werden.

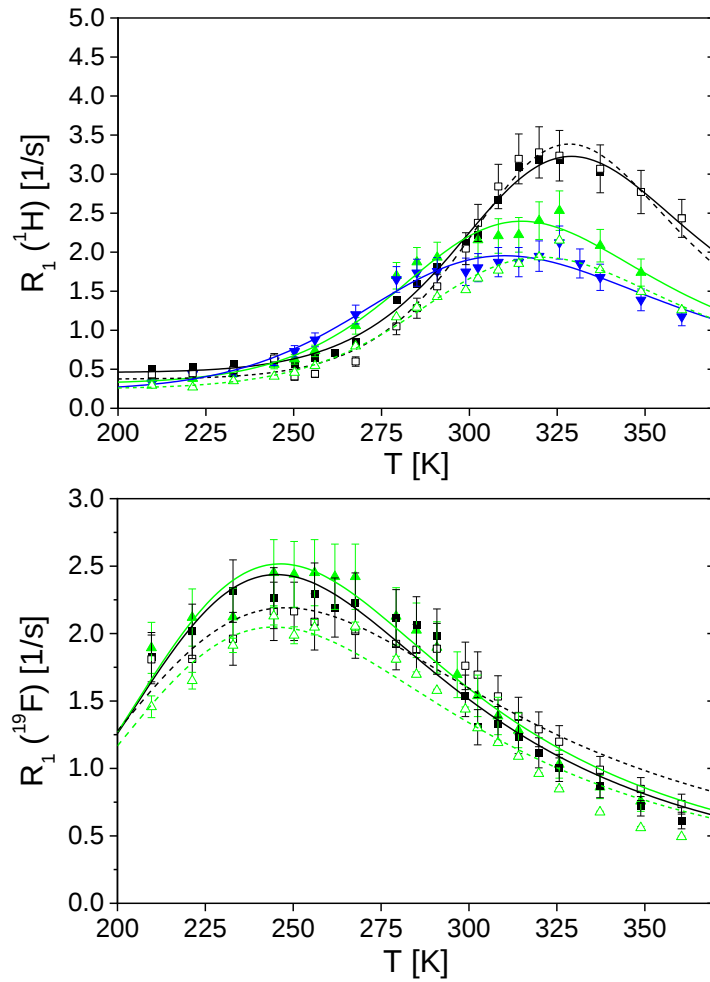


Abbildung 37 Longitudinale Relaxationsrate R_1 , gemessen mit der progressiven Sättigungserholung von ^1H (oben) und ^{19}F (unten) (▼ 100:0 (▲ 80:1 △ 80:1 + NaSICON ■ 20:1 □ 20:1 + NaSICON). Die Linien entsprechen Fits der Gleichung 2-15 an die Daten. [43]

Tabelle 18 Ergebnisse der Modellierung von R_1 (Abbildung 37) mit Gl. 2-15 in den Polymerelektrolytproben. Für ^1H und ^{19}F . [43]

		^1H	^{19}F
100:0	E_a [eV]	0.22 (± 0.05)	
	τ_{c0} [ps]	0.09 (± 0.05)	
	$T_{\max}$ [K]	310	
80:1	E_a [eV]	0.27 (± 0.07)	0.13 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.02 (± 0.01)	0.8 (± 0.4)
	$T_{\max}$ [K]	315	247
80:1+	E_a [eV]	0.28 (± 0.07)	0.12 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.02 (± 0.01)	1 (± 0.5)
	$T_{\max}$ [K]	315	244
20:1	E_a [eV]	0.32 (± 0.08)	0.13 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	0.7 (± 0.4)
	$T_{\max}$ [K]	329	245
20:1+	E_a [eV]	0.36	0.11 (± 0.03)
	τ_{c0} [ps]	0.01 (± 0.005)	2 (± 1)
	$T_{\max}$ [K]	329	247

2.5.4 Zwischenfazit zu den Messungen an Festelektrolyten für Natrium-Ionen Batterien

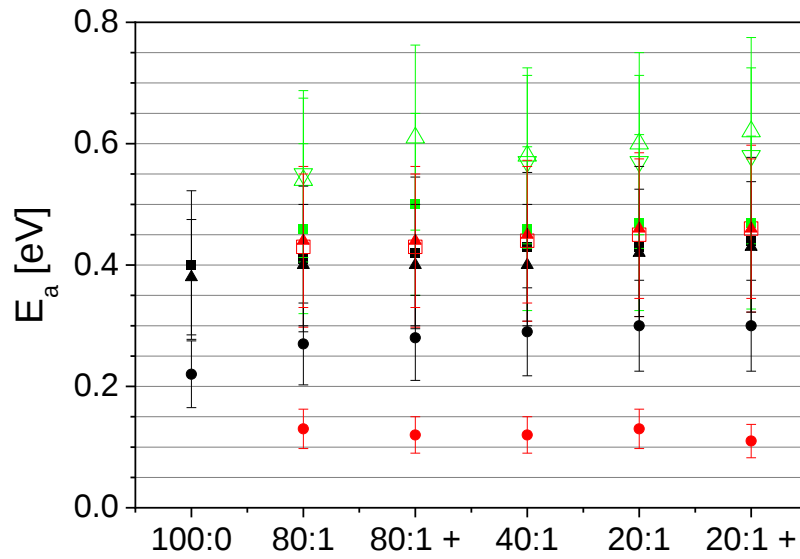
In dieser Arbeit wurden Proben von Polymerelektrolyten, bestehend aus quervernetztem Polyethylenoxid und Natrium-bis(trifluormethan)Sulfonimid mit verschiedenen Salzanteilen untersucht. Auch wurden Kompositelektrolyte, bestehend aus dem Polymerelektrolyt gemischt mit 50 % Gewichtsanteil von NaSICON Partikeln ($d_{50} = 144$ nm) ($\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$), so wie NaSICON selbst untersucht. Ziel war es, den Einfluss des Salzanteils und der NaSICON Beimischung auf die Kettenmobilität, die Anionendynamik und die Kationendynamik zu untersuchen. Mittels Messungen an den Kernspins ^1H - (Polymerkettens), ^{19}F - (Anionen) und ^{23}Na -NMR (Natriumionen in Polymerelektrolyt und NaSICON) war es möglich, die Bestandteile einzeln zu untersuchen. Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 210 und 360 K durchgeführt. Dabei wurden die Linienbreite, die transversale Relaxation wie auch die longitudinale Relaxation gemessen, dies erlaubt einen Einblick in die Dynamik sowohl im kHz Bereich mittels Linienbreite und transversaler Relaxation wie auch im MHz Bereich mittels longitudinaler Relaxation.

Die Linienbreite zeigt bei allen Kernen eine bewegungsinduzierte Linienverschmälerung. Diese verschiebt sich bei steigendem Salzanteil und mit NaSICON Partikeln hin zu größeren Temperaturen und zeigt sich auch in den zunehmenden Aktivierungsenergien (Abbildung 38). Weiterhin konnte durch einen Peak in der Linienbreite bei Temperaturen zwischen 325 und 340 K der Schmelzpunkt beobachtet werden, der ebenfalls durch Salz und NaSICON zu größeren Temperaturen verschoben wird. Dieser Peak taucht nur bei ^{23}Na auf, was vermutlich am Quadrupolmoment dieses Kerns liegt. Es ist plausibel, dass sich der Schmelzpunkt vor allem in einer Veränderung des elektrischen Feldgradienten äußert. Es ist anzumerken, dass das gemessene NaSICON eine Linienverschmälerung zeigt, die in diesem Temperaturbereich beginnt. Da ein großer Teil der Natriumkerne im NaSICON sind und sich die Linienbreite unterhalb diesen Peaks unterscheiden, ist anzunehmen, dass die Interaktionen komplex sind. Das pure Salz NaTFSI zeigt eine bei Raumtemperatur bereits abgeschlossene ^{23}Na -Linienverschmälerung. Die Linienbreite durchläuft dabei keinen Peak, dies zeigt gut den Einfluss der Umgebung durch das PEO auf das NaTFSI.

Die transversale Na-Relaxation wurde mit verschiedenen Pulssequenzen gemessen, die verschiedene Relaxationspfade unterschiedlich refokussieren. Die Relaxationsraten zeigen dabei einen Peak, diesen überlagert im Fall der Proben mit NaSICON ein Plateau bei kleinen Temperaturen. Dieses Plateau kann mit den Relaxationsraten des NaSICON in Verbindung gebracht werden. Die Ergebnisse wurden modelliert und zeigen eine größere Aktivierungsenergie bei zunehmendem Salzanteil und in Proben mit NaSICON Partikeln (Abbildung 38). Der Einfluss des Salzes zeigt sich auch in den Leitfähigkeitsmessungen (Niklas Röttgen).

Die longitudinale Relaxation zeigt in ^1H und ^{19}F ein Maximum bei $T \in [310; 329]$ K beziehungsweise $T \in [244; 247]$ K. Es liegt bei ^1H im Bereich des Schmelzpunktes des PEO und verschiebt sich mit größer werdendem Salzanteil hin zu größeren Temperaturen. Das Maximum in $R_1(^{19}\text{F})$ liegt bei kleineren Temperaturen und ist weder vom Salzanteil noch durch NaSICON beeinflusst.

Insgesamt haben die Untersuchungen gezeigt, dass sowohl der Salzanteil wie auch das Beimischen von NaSICON Partikeln im untersuchten Mengenverhältnis sich negativ auf die Beweglichkeit der Kompositelektrolyten auswirkt. Diese Beobachtung stimmt mit den Untersuchungen von Peng et al. [104] überein, diese fanden ebenfalls mittels NMR einen immobilisierenden Einfluss von LICGC-Keramik (Lithium-Ion Conducting Glass-Ceramics, dt. Lithium-Ionen leitende Glas-Keramik) Partikeln auf das Lithium in einem PEO basierten Polymerelektrolyten. Sie verwendeten Lithium Triflate als Leitsalz. Chen et Al.[105] konnten zuvor mittels quasielastischer Neutronenstreuung (QENS) feststellen, dass LICGC die Kettenbeweglichkeit in einem PEO:LiTFSI reduziert. In Experimenten mit einem zusätzlichen Film aus einer ionischen Flüssigkeit zwischen Keramikpartikeln und Polymerelektrolyt wurde die Wichtigkeit der Grenzfläche demonstriert. [106]



3 Gekoppelte Messtechnik: EIS und MRI

Mithilfe von Magnetfeldgradienten ist es möglich, die NMR auch ort aufgelöst zu messen. Dies eröffnet im Fall von Batterieuntersuchungen ein zerstörungsfreies Messen der Mikroskala und von Vorgängen während des Betriebs der Zellen. Diese Technik wird als magnetic resonance imaging (MRI) bezeichnet. [21, 27, 107-111]

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird sehr häufig zur Untersuchung von Batteriematerialien wie auch von ganzen Zellen verwendet. Sie basiert auf der Messung der Impedanz bei verschiedenen Frequenzen. Hierfür wird das Untersuchungsobjekt entweder mit einer Wechselspannung oder einem Wechselstrom beaufschlagt und der resultierende Strom beziehungsweise die resultierende Spannung gemessen. Aus Amplitude und Phasenverschiebung der Antwort gegenüber des Eingangssignals ergibt sich dann die Impedanz. Man spricht abhängig davon, ob die Spannung oder der Strom vorgegeben wird, von potentiostatischer oder galvanostatischer EIS. Die Untersuchung mit variabler Frequenz erlaubt die Unterscheidung verschiedener Vorgänge wie etwa Ionen-Übergängen oder auch Diffusion anhand der Zeitkonstanten der Prozesse. Ein Nachteil bleibt jedoch, dass die Messtechnik das Untersuchungsobjekt nur integral untersucht, was eine Zuordnung zu den Vorgängen erheblich erschweren kann. Aus diesem Grund wurde die Kopplung der EIS mit dem MRI realisiert.

Eine simultane Messung ist besonders wünschenswert, da so sichergestellt wird, dass beide Informationen sich auf eine Zelle im exakt gleichen Zustand beziehen. Dies würde auch Zyklrierexperimente erlauben, ohne dass ein Umbau und ein sich dadurch ändernder Widerstand der Verkabelung oder der Lage der Zelle in der MRI zwischen den Messpunkten ergibt.

Vorherige Untersuchungen haben bereits die Möglichkeit der simultanen Messung von EIS und der NMR-Spektroskopie gezeigt [35, 108] beziehungsweise der simultanen Messung von EIS und MRI an Festelektrolyten. [112] Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind zum Teil in [113] veröffentlicht.

3.1 EIS-Messungen an Batterien

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS ist eine Standardtechnik in der Batterieforschung. Sie ermöglicht die Beobachtung der elektrochemischen Prozesse in einer Batterie über ihre Zeitkonstante und ihren Einfluss auf die Impedanz $Z(f)$.

$$Z(f) = \frac{U_0 \exp(ift)}{I_0 \exp(ift + \varphi)} = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad 3-1$$

Zur Deutung der Ergebnisse wird oft der negative Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz aufgetragen, diese Auftragung ist als Nyquist-Diagramm bekannt. [114] In Vollzellen treten dabei bei sehr großen Frequenzen induktive Effekte auf, die primär auf den Messaufbau zurückzuführen sind und nicht ausgewertet werden. Bei kleineren Frequenzen sind Halbkreise beziehungsweise abgeflachte Halbkreise zu erwarten. Dabei wird der Halbkreis bei größeren Frequenzen mit den Vorgängen am „Solid Electrolyte Interface“ (SEI) an der Anode in Verbindung gebracht und der Halbkreis bei kleineren Frequenzen mit denen an der Kathode. Halbkreise werden meist als Ionenübergänge wie zwischen Elektrolyt und Anode interpretiert. Sie werden als die Parallelschaltung eines Kondensators und eines Widerstandes modelliert, wobei der Kondensator die Polarisierung der Ionen an der Grenzfläche beschreibt und der Widerstand den Fluss der Ionen. Da die Oberfläche der Aktivmaterialpartikeln jedoch meistens inhomogen ist, wird der Kondensator häufig durch ein „Konstant-Phasen-Element“ ersetzt. Hieraus ergibt sich ein abgeflachter Halbkreis. [115] Bei kleineren Frequenzen schließt sich eine Gerade an, die als Diffusionsast bekannt ist. Dieser wird meist mit einer Warburgimpedanz modelliert.

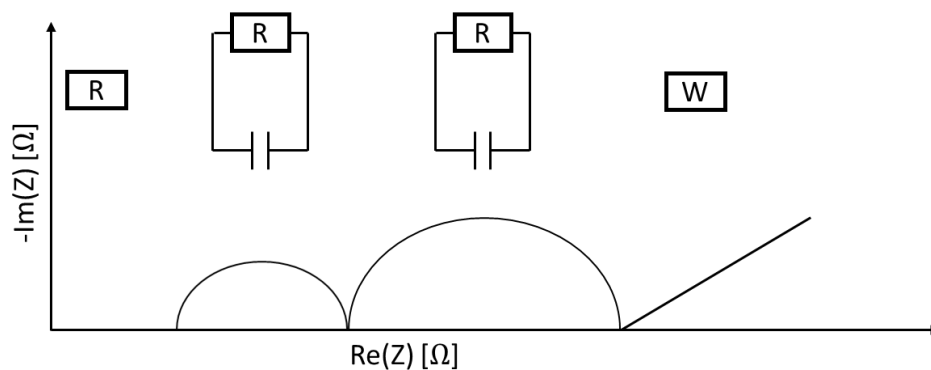


Abbildung 39 Idealisiertes Schema eines Nyquist-Diagramms einer Batteriezelle mit den beschreibenden Schaltungselementen darüber. Von links nach rechts sind der ohmsche Widerstand, das RC-Element, das die SEI beschreibt, das RC-Element, das die Kathode beschreibt, und die Warburgimpedanz, die die Festkörperdiffusion beschreibt, eingezeichnet.

Um eine gute Qualität der Messergebnisse sicherzustellen, ist auf eine stabile elektrische Verbindung der Zelle zu den verwendeten Kabeln sicherzustellen, sodass Widerstände, die von der Verkabelung herrühren, möglichst klein gehalten werden. Außerdem ist eine schlaufenfreie Kabelführung nötig, um Induktivitäten zu reduzieren. Die verwendeten Kabel werden verzwirbelt und geschirmt, dies stellt sicher, dass äußere Einflüsse durch elektrische und magnetische Felder minimiert sind. Außerdem wird die Abstrahlung minimiert, um die Wechselwirkungen mit der Umgebung zu minimieren.

Insgesamt ist durch die Vielzahl an überlagerten Vorgängen, die auch überlagernde Zeitkonstanten aufweisen, die Deutung der Ergebnisse nicht immer einfach und eindeutig.

3.2 MRI-Messungen an Lithium-Ionen-Batterien

MRI ist das bildgebende Verfahren der NMR. Es ist auch in der Humanmedizin als Magnet-Resonanz-Tomographie bekannt. Die örtliche Information wird durch Magnetfeldgradienten erreicht. Durch gepulste Gradienten ändert sich das lokale Magnetfeld, wodurch sich auch die Larmorfrequenz in dieser Zeit verändert. Drei verschiedene Anwendungsformen dieser Gradienten werden unterschieden.

- Schichtgradienten

Der Schichtgradient wird in der Pulssequenz während des Hochfrequenzpulses verwendet. Durch den Schichtgradienten werden nur die Magnetisierungselemente angeregt, die in der durch Pulsdauer, Pulsfrequenz und Gradient definierte Schicht liegen. Nicht angeregte Magnetisierungselemente geben unabhängig der folgenden Sequenz kein Signal. Nachdem der Gradient ausgeschaltet ist, ist die Larmorfrequenz der Magnetisierungselemente wieder gleich.

- Frequenzgradienten

Der Frequenzgradient wird während der Datenakquisition angewandt. Durch diesen Gradienten sind die Larmorfrequenzen der Magnetisierung ortsabhängig. Das gemessene Signal ist dann eine Überlagerung der Beiträge verschiedener Frequenzen. Der Frequenzgradient hat den Vorteil, dass dieser die Messzeit nicht vergrößert, allerdings ist er empfindlich für materialabhängige magnetische Suszeptibilitäten. An Materialübergängen und -grenzflächen ist das Magnetfeld verzerrt, dies äußert sich in Artefakten im gemessenen Bild.

- Phasengradienten

Der Phasengradient wird zwischen Anregung und Datenakquisition aktiviert, durch diesen ist zwischenzeitlich die Larmorfrequenz der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Position unterschiedlich. Da die Larmorpräzession zunächst in Phase beginnt, ändert sich diese in dem Zeitraum, in dem dieser Gradient aktiv ist. Durch wiederholte Messung mit inkrementierter Gradientenamplitude ist es möglich, die Information zur Abbildung einer Ortsdimension zu nutzen. Dieser Gradient ist weniger anfällig für Artefakte, die auf unterschiedliche Suszeptibilitäten zurückgehen. Allerdings geht eine feine Auflösung in der phasenkodierten Richtung mit langen Messzeiten einher.

Die MRI wird in der Batterieforschung für diverse Untersuchungen verwendet. Beispielsweise konnte das Wachstum von Dendriten zwischen zwei Lithium-Elektroden orts- und zeitaufgelöst gemessen werden, indem in einer Polymerzelle mit zwei Lithiumelektroden ^1H -MRI gemessen wurde, das vor allem im Elektrolyten zu finden ist. Die Dendriten erschienen somit als wachsende Bereiche mit kleinem oder keinem Signal [116]. Lithiumplating wurde auch mittels ortsauflösender Spektroskopie an einer Lithium/Lithiumzelle untersucht, hier konnte das Wachstum der Mikrostruktur mitverfolgt werden. [46] Der Zustand und die Veränderungen des Magnetfeldes von kommerziellen Batterien während des Ladens und Entladens wurde durch das Messen eines ^1H haltigen Stoffs außerhalb der Batterien realisiert und zeigt die Zustandsabhängigkeit des Magnetfeldes. [117] Auch der sich einstellende Lithiumgradient während des Ladens oder Entladens bei verschiedenen Stromstärken wurde gemessen, um Aufschlüsse zur Ionenbewegung während dieser Vorgänge zu erhalten. [21, 109] In einer vorhergehenden Arbeit in dieser Arbeitsgruppe konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass sich aus nicht formierten Kathoden paramagnetische Bestandteile lösen und in den Elektrolyten übergehen. [21]. Diese Aufzählung ist keinen Falls vollständig und soll einen Eindruck der Möglichkeiten der MRI an Batterien bieten. In dieser Arbeit wurden vor allem Messungen am Kern ^1H durchgeführt, um bei den verwendeten Zellen die Alterung in Form von Elektrolytverlust und Veränderungen der Separatoren zu beobachten.

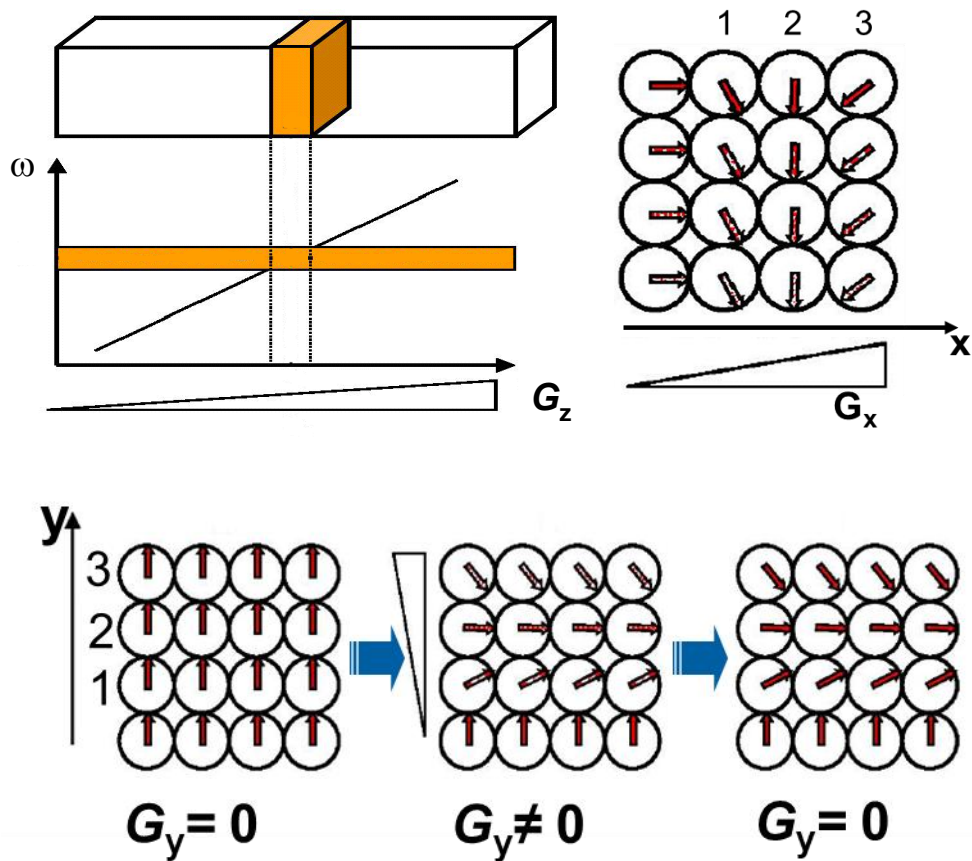


Abbildung 40 Schemata der Magnetfeldgradienten und Kodierungsmöglichkeiten. Oben links: Schichtgradient. Das orangene Volumenelement ist das angeregte Element, der orangene Querbalken die Anregungsbandbreite des Pulses, der die Magnetisierung im durch den Gradienten definierten Bereich manipuliert. [34] Oben rechts: Frequenzgradient. Die Magnetisierung entlang der x -Achse hat unterschiedliche Frequenzen während der Datenakquisition. [34, 118] Unten: Phasengradient. Die Frequenz der Magnetisierung ist nach dem Gradienten wieder dieselbe, die Phase der Drehung ist aber abhängig vom Ort y entlang des Gradienten. [34, 118]

3.2.1 Multi Slice Multi Echo: MSME

Die Multi Slice Multi Echo Pulssequenz MSME (Abbildung 41) ist ähnlich zum Hahn-Echo, hat jedoch mehrere Refokussierungspulse, nach jedem davon werden Daten akquiriert. Dabei bleibt die Phasenkodierung pro Scan die gleiche. Es ist durch die Refokussierung möglich, bei nur einem anregenden Signal mehrmals zu messen und somit bei gleichbleibender Anzahl der Anregungen mehr Signal zu akquirieren. Auch ist es möglich, die Daten nach jeder Refokussierung einzeln zu speichern und die Ergebnisse so zu nutzen, um orts aufgelöst transversale Relaxationsraten zu messen, da jedes so gemessene Bild eine andere Echozeit τ_e erfahren hat.

Als eine Spin-Echo basierte Pulssequenz ist die MSME im Vergleich zu Pulssequenzen basierend auf Gradienten-Echos basierten Pulssequenzen weniger empfindlich gegen über suszeptibilitätsbedingten Artefakten. Dies ist insbesondere bei den in dieser Arbeit untersuchten Batterien von Vorteil. Für die Messdauer eines MSME-Experiments sind R_1 und R_2 beziehungsweise ihre Kehrwerte T_1 und T_2 bestimmend. Bei langen T_2 ist es möglich, viele Echos aus einer Anregung heraus zu akquirieren. T_1 entscheidet, wie viel Zeit ($T_r > 3-5 T_1$) zwischen den einzelnen Anregungen vergehen muss. Weiterhin ist die Auflösung vor allem in Phasenrichtung entscheidend, da eine größere Anzahl an gemessenen Voxeln in diese Richtung mit mehr Inkrementen des Phasengradienten einhergeht.

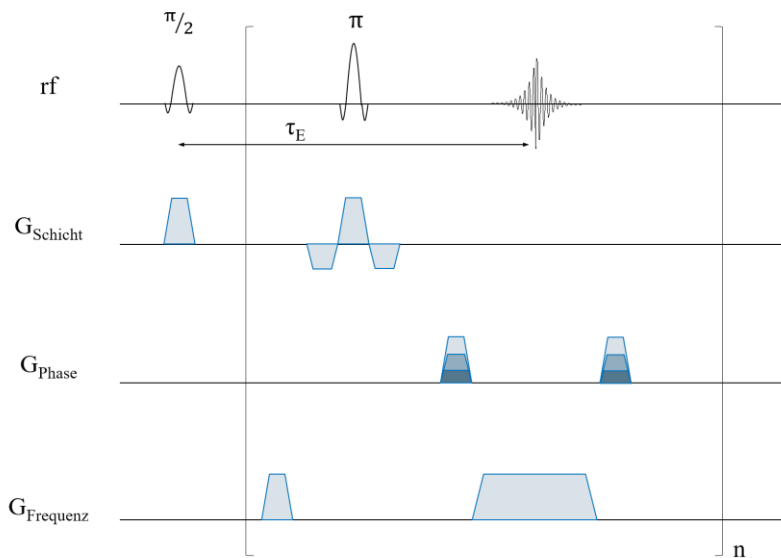


Abbildung 41 MSME Pulssequenz. Nach der Anregung wird das Signal mehrmals refokussiert und bei gleicher Phasenkodierung immer wieder gemessen. Diese Pulssequenz ermöglicht es auch, R_2 orts aufgelöst zu messen. [34]

3.2.2 Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement: RARE

Die „Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement“ (RARE) Pulssequenz [119] (Abbildung 42) ist der MSME in ihrem Aufbau sehr ähnlich. Der Hauptunterschied ist der Phasengradient: Bei der MSME wird bei den verschiedenen Refokussierungen G_P gleich gewählt. Bei der RARE wird der Phasengradient inkrementiert, um aus einer Anregung heraus mehr als einen Phasenschritt messen zu können. Dies erlaubt bei ausreichendem Signal und ausreichend kleinem R_2 eine sehr schnelle Messung. Ein kleines R_2 ist nötig, damit auch bei späteren Refokussierungen noch genug Signal vorhanden ist. Dies lässt sich durch die Signalamplitude im Messprogramm Paravision (Bruker, Ettlingen Deutschland) im Settingmodus abschätzen. Die Anzahl der genutzten Refokussierungen wird als RARE Faktor bezeichnet und führt, wenn er zu groß gewählt wird, zu reduzierter Bildqualität.

Da jeder Akquisition nach einer anderen Zeit $n \cdot \tau_E$ gemessen wird, wird in Paravision auch eine effektive Echozeit $\tau_{E,eff}$ ausgegeben. Diese ist aufgrund der Gewichtung der Phasenabfolge von der tatsächlichen Echozeit zu unterscheiden und erlaubt keine direkten Rückschlüsse auf R_2 , wie es in der MSME der Fall ist.

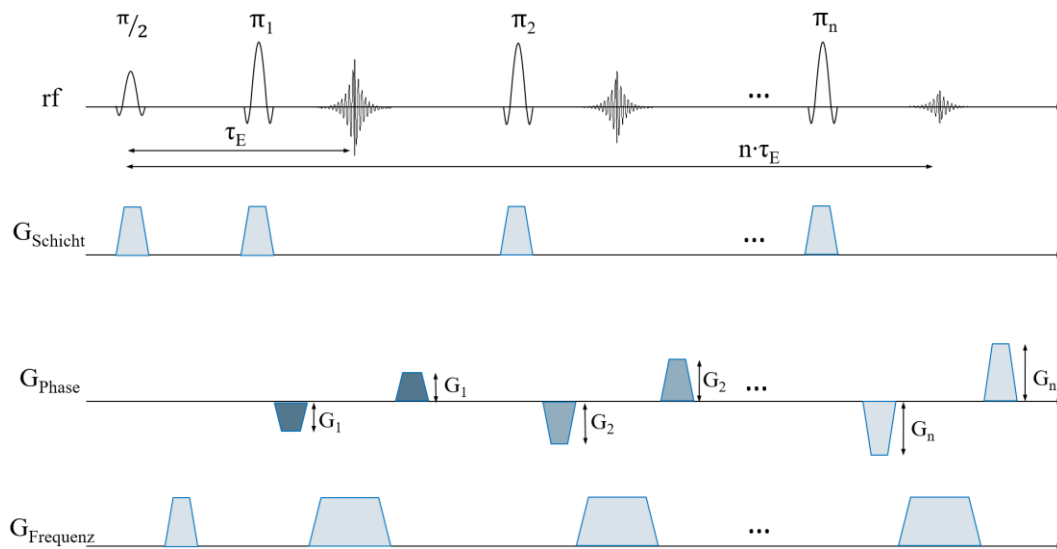


Abbildung 42 RARE Pulssequenz. [119] Nach einer Anregung wird das Signal mehrmals refokussiert und bei inkrementiertem Phasengradienten immer wieder gemessen. Diese Pulssequenz ermöglicht es, mehrere Phasenschritte aus einer Anregung heraus zu messen und ist so potenziell sehr schnell verglichen mit der MSME. [34]

3.3 Die MRI-kompatible Batteriezelle von Wyon

Eine kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie hat für gewöhnlich eine metallische Einhausung oder im Fall von Pouchzellen eine metallische Dampfsperre, um das Eindringen von Wasser aus der Umgebungsluft zu unterbinden. Solche Dampfsperren würden wegen des Skin-Effekts [107, 116, 120] sowohl das „Eindringen“ des rf-Pulses in die Probe wie auch das Austreten des NMR-Signals aus der Probe dämpfen und somit eine Messung nahezu unmöglich machen. Eine weitere Einschränkung stellen die Maße kommerzieller Zellen dar, zum einen limitieren die inneren Abmaße des verwendeten Birdcage (25 mm Innendurchmesser) und zum anderen ist der Elektrodenabstand bei ca. 20-40 μm in der Größenordnung der Auflösung der MRI bei 200 MHz mit einem 25 mm Birdcage.

Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit abgewandelte Zellen des Schweizer Batterieherstellers Wyon verwendet. Wyon stellt kleine Zellen für Implantate her und verwendet Polymergehäuse (Abbildung 43). Durch besagte Gehäuse und die planare Anordnung der Elektroden im Vergleich zu kommerziellen zylindrischen Zellen ist ein Einbau der Zellen ohne negative Beeinflussung von rf-Puls und NMR-Signal möglich. Die äußeren Abmaße der Zellen von 9 mm im Durchmesser und 5.6 mm Höhe erlauben außerdem den Einbau in den Probenkopf. [17]

Weiterhin wurde bei den Zellen, die für diese Arbeit verwendet wurden, nur ein Elektrodenpaar eingebaut. Dieses ist durch einen Stapel von fünf bis sechs Glasfaserseparatoren getrennt. Somit entsteht ein ca. 4 mm hoher Bereich, der mit Elektrolyt gefüllt ist. Dies erlaubt es auch bei einer Ortsauflösung von 80 μm noch, Aussagen zu den Vorgängen im Elektrolyten zu treffen. Die Zellen verwenden Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) Kathoden und Graphitanoden, der Elektrolyt basiert auf Carbonaten, die genaue Zusammensetzung ist jedoch Firmengeheimnis. Als Leitsalz wird 1 M LiPF_6 verwendet. Nach der Herstellung der Zellen wurden diese mit zwei Zyklen bei 0.1 C (ein vollständiges Laden oder Entladen dauerte somit zehn Stunden) formiert. Anschließend wurden die Zellen auf ihre Spannung und die Stabilität der Spannung untersucht.

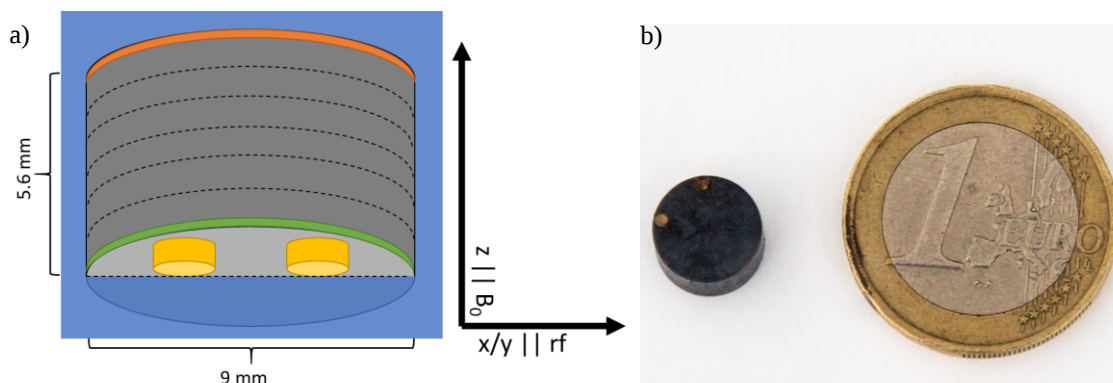


Abbildung 43 a) MRI-kompatible Batterie mit Kathode (orange) und Anode (grün). Gestrichelte Linien deuten die Grenzen der mit Elektrolyt getränkten Separatorschichten an. Das Koordinatensystem gibt die Magnetfeldrichtung an und wird in den folgenden MR-Bildern verwendet. b) Bild der Batterie mit einer ein Euro Münze als Größenvergleich. [113]

3.4 Versuchsaufbau zur simultanen Messung

Um eine simultane Messung von EIS und MRI zu erlauben, ist es für das MRI nötig, auf ferromagnetische Materialien zu verzichten und die Menge an leitfähigem Materialien möglichst klein zu halten. Hierfür wurde ein Batteriehalter aus Polyetheretherketon hergestellt (Abbildung 44), dieser wurde bereits zuvor von Raphael Kräling und Roland Balbierer entwickelt. Dieser erlaubt einen gleichbleibenden Einbau in den Probenkopf. Der Deckel des Halters ist mit Kupferfedern versehen, die eine stabile elektrische Verbindung der Batterie erlaubt. Es wurde bei den Experimenten festgestellt, dass diese Federn sehr schnell verschmutzen und sich ein Belag darauf bildet. Dieser muss vor jedem Einbau entfernt werden. Diese Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit Max Morales von der ESEO im Rahmen eines Praktikums gewonnen.

MRI Messungen wurden an einem Bruker Avance HD3 Spektrometer (Abbildung 44 f im Hintergrund) mit einem „superwide bore“ 4.7 T supraleitenden Magneten (Abbildung 44 f im Vordergrund) durchgeführt. Die Larmorfrequenz von ^1H liegt hierbei bei ca. 200 MHz. Als Gradientensystem wurde ein Micro2.5 und als Probenkopf ein MicWB40 mit einem quadratur Birdcage mit einem Innendurchmesser von 25 mm verwendet. Gesteuert wurden die Experimente mit der Software Paravision 6.0.1. (alle Bruker, Ettlingen, Deutschland). Die ^1H Bilder wurden mittels der RARE Pulssequenz (Parameter in Tabelle 19) gemessen, um eine möglichst kurze Messdauer zu realisieren.

Die Orientierung der Batterie im Batteriehalter wurde so gewählt, dass die Elektroden parallel zur x - y -Ebene liegen. Diese Orientierung erlaubt es, dass der rf-Puls und das NMR-Signal nicht gedämpft werden [120, 121]. Außerdem erlaubt diese Ausrichtung die Verwendung von Kabeln gleicher Länge für den Anschluss an den Potentiostaten.

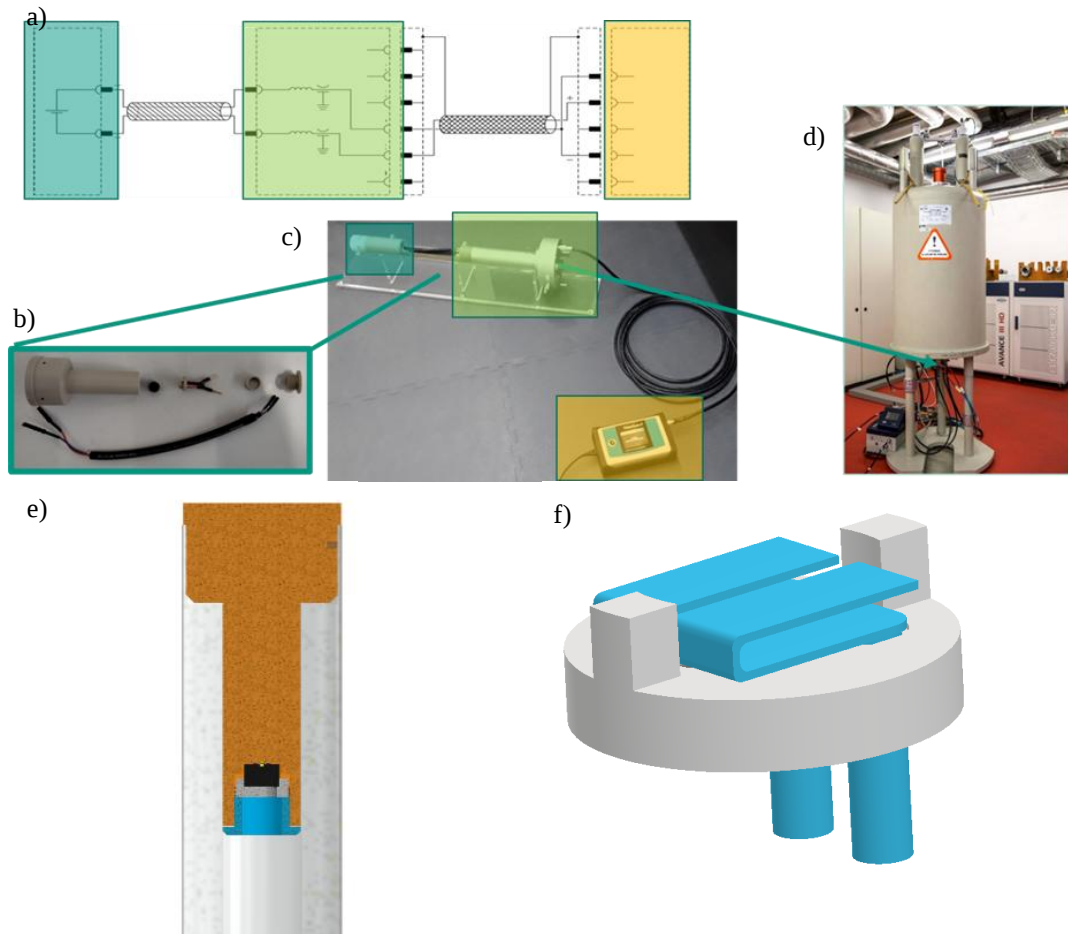


Abbildung 44 Experimenteller Aufbau für die simultane Messung. a) Gefärbte Boxen zeigen (von links nach rechts) die Batterie, die Verkabelung im Inneren des Probenkopfes und den Potentiostaten. b) Der MRI Probenkopf wurde mit dem Potentiostaten verbunden, in diesem Bild außerhalb des Magneten c) Auseinandergebauter Batteriehalter mit dem verdrehten Kabel, das die Batterie mit den Anschlüssen des Probenkopfes verbindet. d) Supraleitender Magnet mit eingebautem Probenkopf, das Spektrometer ist im Hintergrund zu sehen. e) Position der Batterie (schwarz) im Batteriehalter (braun) im MRI Probenkopf (grau). Die Batterie wird mit einem Deckel fixiert (f) die durch eine Schraube mit Durchführung für Kabel angepresst wird (blau, Mitte). [113]

Tabelle 19 Parameter der RARE MRI Experimente.

Parameter	Wert
RARE Faktor [-]	5
τ_e [ms]	2.2
T_r [s]	5
n_s [-]	16
Schichtdicke [mm]	0.5
Anzahl digitaler Punkte [- x -]	128 x 128
FoV [mm x mm]	10 x 10
Dauer der Messung [min]	25

3.5 Betrachtung der wechselseitigen Beeinflussung der Messmethoden

Die Batterien sind über Kabel im Probenkopf verbunden (Abbildung 44 c), d) und e)). Diese Kabel verlaufen parallel zum B_0 Feld und somit orthogonal zum B_1 Feld. Das bedeutet, dass diese Kabel ungewollt wie eine Antenne fungieren und ein Signal in der Frequenz der EIS-Messung abstrahlen. [53, 122] Gleichzeitig ist es möglich, dass die Magnetfelder eine Spannung in den Leitungen der EIS-Messung induziert. Die bestmögliche Orientierung der Batterie in Bezug auf B_0 und B_1 in der MRI wurde in der Literatur beschrieben und wird im Aufbau angewandt. [120]

Um die Beeinflussung der MRI auf gemessene EIS-Spektren zu „beurteilen“, wurden zwei Experimente durchgeführt. Dazu wurde ein Experiment mit dem Messaufbau durchgeführt, hierbei war der Probenkopf ausgebaut und lag außerhalb der „50 Gauß Linie“ des Streufelds des Magneten, sodass auch dieses keinen Einfluss haben konnte. Dabei wurde das gleiche Kabel für die Verbindung des Probenkopfes mit dem Potentiostaten verwendet wie für die simultane Messung. Auf eine schlaufenfreie Anordnung des Kabels wurde geachtet, sodass dieses nicht als Induktivität wirkt. Das zweite Experiment wurde mit dem Probenkopf im eingebauten Zustand durchgeführt. EIS und MRI wurden möglichst gleichzeitig gestartet.

Das Ergebnis der EIS-Messung (Abbildung 45 links) ist in Real- und negativen Imaginärteil getrennt über der Frequenz aufgetragen. Für die beiden Experimente zeigen sich über weite Bereiche keine Unterschiede. Einzig der negative Imaginärteil zeigt für Frequenzen unterhalb von 20 Hz eine sichtbare Abweichung. Das zugehörige Nyquist-Diagramm „offenbart“, dass die Frequenzen, bei denen eine Abweichung zu beobachten sind, überwiegend den Diffusionsast betreffen. Die Bereiche I-IV (Abbildung 45 rechts) heben bekannte Elemente von EIS Messungen von Batterien hervor. Bereich I, der Diffusionsast liegt in diesem Fall bei $f \in [1, 3]$ Hz und wird mit der Festkörperdiffusion der Lithiumionen assoziiert. An diesen Bereich schließt sich ein Halbkreis (Bereich II) bei mittleren Frequenzen ($f \in [3, 400]$) an. Halbkreise werden meist mit Ladungsübergängen assoziiert, in diesem Fall mit dem Ladungsübergang an den Elektroden. Anschließend ist ein weiterer Halbkreis (Bereich III) zu erkennen, dieser ist bei Frequenzen $\in [400, 10^5]$ Hz zu finden und wird mit verschiedenen Vorgängen an der SEI in Verbindung gebracht. Der Bereich IV bei $f > 10^5$ Hz beschreibt den ohmschen Widerstand der Zelle und des Messaufbaus. [114, 123] Insgesamt ist die beobachtete Beeinflussung des EIS-Signals durch das Magnetfeld klein. Wenn jedoch das Ziel einer

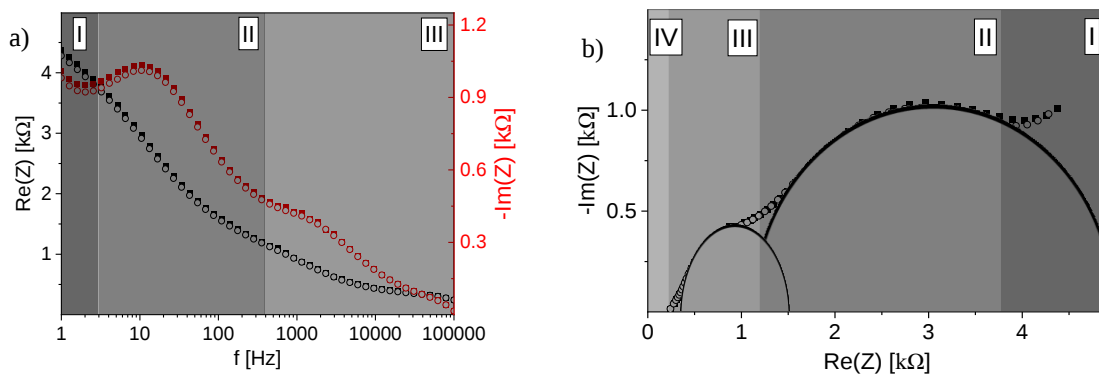


Abbildung 45 EIS an einer MRI-kompatiblen Batteriezelle innerhalb (o) und außerhalb (■) des Magneten: a) Realteil $Re(Z)$ (schwarze Symbole/links y-Achse) und negativer Imaginärteil $-Im(Z)$ (rote Symbole/rechte y-Achse) als Funktion der Frequenz f . b) Nyquist-Diagramm (volle Symbole: EIS als separates Experiment, offene Symbole: kombiniertes Experiment. Bereich I: Diffusionsast. Bereich II: „Halbkreis“ bei mittleren Frequenzen. Bereich III: „Halbkreis“ bei größeren Frequenzen. Häufig assoziiert mit Vorgängen an der „Solid electrolyte Interface (SEI)“. Bereich IV: Ohmscher Widerstand. [113]

der EIS-Untersuchung im Verständnis der Festkörperdiffusion liegt, sind diese Beeinflussungen zu beachten. [92, 124]

Außerdem muss geprüft werden, ob MRI durch EIS gestört wird. Zwar sind die beiden Drähte, die die Batterie verbinden, verdreht, doch eine Verdrehung bis zum finalen Batterieanschluss ist aufgrund starrer Steckverbindungen nicht möglich. Schlaufen und fehlerhafte Masseverbindungen sind bekannt dafür, Rauschen in MRI-Messungen zu verstärken.

In Abbildung 46 sind Messungen an derselben Wyon-Zelle zu sehen. a) wurde ohne das Verbindungskabel zwischen Potentiostat und Probenkopf gemessen, b) wurde bei einer simultan durchgeführten EIS-Messung gemessen. Die Farbachse der Bilder zeigt das Signal in jedem Voxel, das Signal hängt primär von der Anzahl der ^1H Kerne und den Relaxationsraten R_1 und R_2 im jeweiligen Voxel ab. Die Zellohülle besteht zwar aus einem ^1H haltigen Polymer, doch sind üblicherweise in harten Polymeren die R_2 Werte groß. Diese schnell relaxierenden Substanzen sind bei den gewählten Messeinstellungen im MR-Bild nicht zu sehen, da die Dephasierung während der Echozeit zu schnell ist. Die ^1H MR-Bilder zeigen folglich die Elektrolytverteilung.

Bei den gewählten MRI-Einstellungen liegt die Voxelgröße bei $78\ \mu\text{m} \times 78\ \mu\text{m}$ mit einer Schichtdicke von $0.5\ \text{mm}$. Eine Auflösung der Poren der Glasfaserseparatoren, die Größen von einigen wenigen μm haben, ist somit nicht gegeben, und die Separatorschichten erscheinen überwiegend homogen.

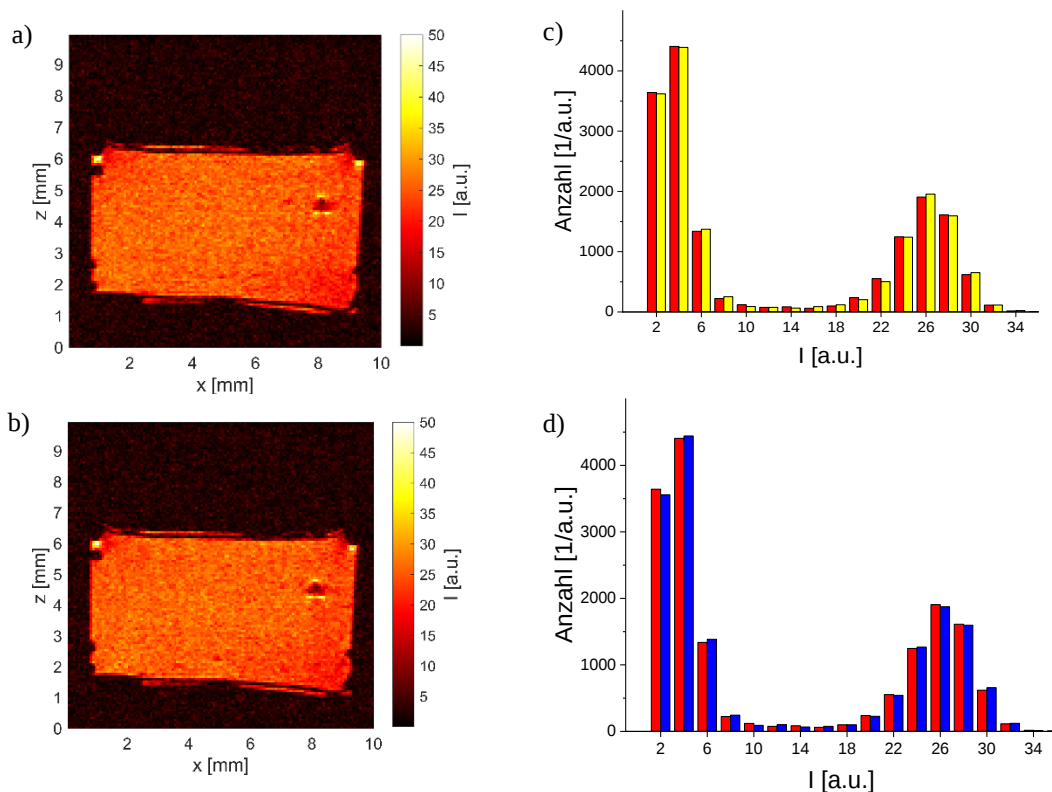


Abbildung 46 ^1H MRI Bilder in sagittaler Schnittrichtung einer MRI-kompatiblen Wyon-Zelle: a) Potentiostat nicht verbunden b) MR-Bild in selber Schnittrichtung der MRI-kompatiblen Wyon-Zelle bei simultaner EIS-Messung. Zu erkennen sind Gaseinschlüsse und Streifen ohne Signal an der Position der Elektroden. c) Histogramme der Bilder a) (rot) und b) (gelb). d) Histogramm des Bildes a) (rot) und eines anderen (nicht gezeigt, blau) Bildes, das mit gleichen Einstellungen gemessen wurde. Abweichungen zeigen die rauschbedingte Abweichung zwischen zwei MRI Messungen. [113]

Zu erkennen sind dunkle Linien bei $z = 1.5$ und 6.5 mm, die den Elektroden entsprechen. Sie zeigen kein Signal. Die untersuchte Batterie ist zu einem großen Anteil befüllt, sodass oberhalb der oberen und unterhalb der unteren Elektrode Elektrolytansammlungen zu sehen sind. Bei $(x; z) = (8; 4.5)$ mm ist eine Gasblase zu erkennen. Diese zeigt sich durch wenig Signal im Inneren, das von drei Punkten mit großer Signalintensität umgeben ist. Dieses Muster ist in der MRI bekannt bei Suszeptibilitätsartefakten um eine kugelförmig Gasblase. Weitere solche Artefakte sind bei $(x; z) = (1; 6)$ mm und $(x; z) = (9; 6)$ mm zu sehen, hervorgerufen durch die Suszeptibilitätsunterschiede an der Elektrode.

Die beschriebenen strukturellen Merkmale sind in beiden Bildern vorhanden und an der gleichen Position. Es treten keine zusätzlichen Artefakte auf. Zum genaueren Vergleich wurden die Histogramme der Bilder berechnet. Der Vergleich der Histogramme der beiden Bilder (Abbildung 46 c)) zeigt lediglich kleine Abweichungen.

Um diese Abweichungen in Kontext zu setzen, wurde ein weiteres Bild mit gleichen Einstellungen ohne EIS-Experiment gemessen. Dieses wird in d) mit dem gezeigten Bild a) verglichen und spiegelt die Reproduzierbarkeit der MRI-Messung wider. Hier sind die Abweichungen zwischen beiden Histogrammen nicht kleiner als zwischen der simultanen Messung b) und der Vergleichsmessung a). Somit ist der vernachlässigbare Einfluss der simultanen Messung von EIS und MRI auf das MRI-Ergebnis im gegenwärtigen Aufbau gezeigt. Eine simultane Messung mit beiden Messmethoden ist mit dem gezeigten Aufbau somit möglich mit leichten Einschränkungen bei kleinen Frequenzen in den EIS-Ergebnissen.

3.6 Vergleich zweier Batterien aus derselben Charge

Eine der von Wyon zur Verfügung gestellten Batterien wurde nach Erhalt mithilfe der simultanen Messmethode untersucht. Diese Zelle erfüllte die internen Tests bei Wyon in Bezug auf die Stabilität der Spannung, sie wird im Folgenden als funktionierend bezeichnet. Nach Erhalt zeigt das Nyquist-Diagramm (Abbildung 47 a)) zwei Halbkreise, wobei der letzte nicht vollständig abgebildet ist und in den Diffusionsast übergeht. Der ohmsche Widerstand liegt bei 85Ω . Zur gleichen Zeit wurde auch eine Wyon-Zelle, die die Tests von Wyon nicht bestanden hatte, mit der gleichen Methode untersucht, diese Zelle wird im Folgenden als defekt bezeichnet. Das Nyquist-Diagramm dieser Zelle unterscheidet sich deutlich (Abbildung 47 c)) hat jedoch ebenfalls die grundlegende Form von zwei „Halbkreisen“, gefolgt von einem angedeuteten Diffusionsast. Beim Betrachten der Achsen fällt auf, dass bei allen Frequenzen bedeutend größere Impedanzen $Z(f)$ gemessen werden. Im Fall der defekten Batterie ist der ohmsche Widerstand auch bedeutend größer und liegt bei 250Ω . Die Halbkreise sind ausgeprägter als beim Nyquist-Diagramm der funktionierenden Zelle, was sich besonders beim Halbkreis in Bereich II zeigt, der meistens mit dem Ladungsübertritt an den Elektroden in Verbindung gebracht wird. [125]

Mithilfe der ^1H -MR-Bilder ist es möglich, diese elektrischen Unterschiede mit Unterschieden in der Mikrostruktur der Batterien in Verbindung zu bringen. Im Fall der funktionierenden Batterie ist Elektrolyt oberhalb und unterhalb der Elektroden beziehungsweise Stromableiter zu erkennen. (Abbildung 47 b) $z = 2$ und 7 mm). Das Elektrolytvolumen zeigt einige kleinere Gaseinschlüsse (Abbildung 47 b) vor allem bei $z = 2.5$ und 4 mm , ansonsten ist das Signal vergleichsweise homogen. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, sind die Poren des Separators zu fein, sodass diese bei den gewählten Einstellungen nicht zu erkennen sind. Die beiden Halbkreise im zugehörigen Nyquist-Diagramm (Abbildung 47 a)) sind nicht gleich groß, es ist denkbar, dass der größere zweite Halbkreis auf die Gasblasen bei $z = 2 \text{ mm}$ zurückzuführen ist, da diese die für den Ladungstransfer zur Verfügung stehenden Aktivmaterialoberflächen einschränken. [114]

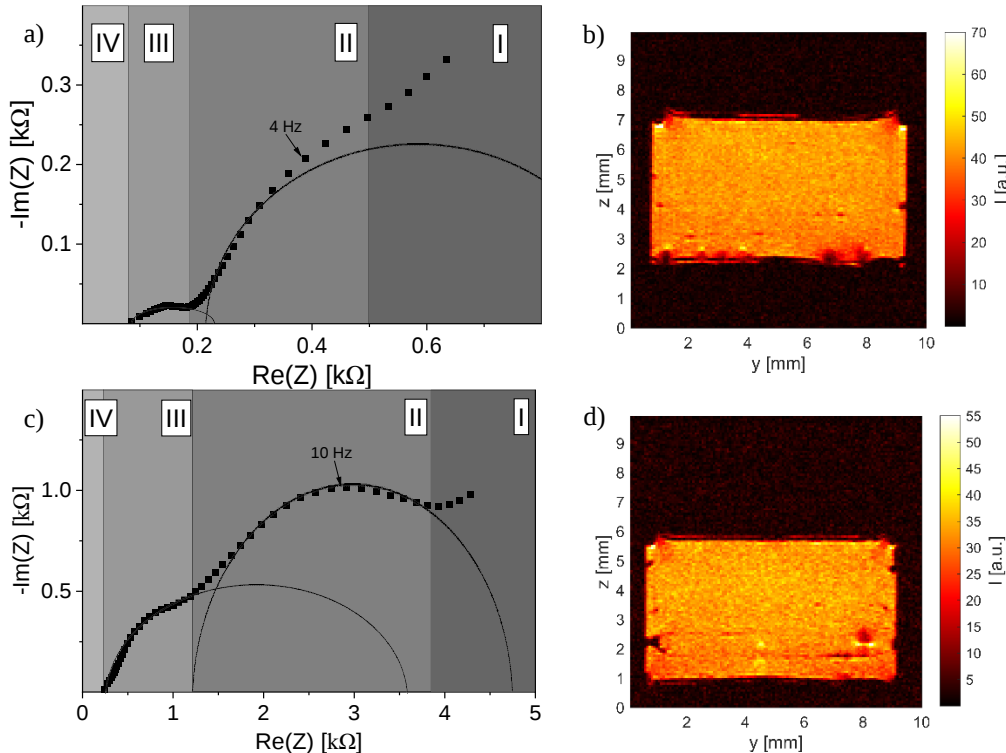


Abbildung 47 Nyquist-Diagramme und ^1H -MR-Bilder der funktionierenden Zelle (a) und b)) und der defekten Zelle (c) und d)). Die markierten Bereiche in a) und c) entsprechen denen in Abbildung 45. [113]

Das ^1H -MR-Bild der defekten Zelle zeigt weniger Signal oberhalb der oberen Elektrode ($z = 5.8 \text{ mm}$) und unterhalb der unteren Elektrode ($z = 1 \text{ mm}$) quasi keines. Diese Beobachtung könnte in Hinblick auf das Nyquist-Diagramm (Abbildung 47 c)) die größeren Halbkreise erklären. Die Interpretation ist in diesem Fall, dass die Benetzung der Elektroden unvollständiger ist im Vergleich zur funktionierenden Zelle und sich die entsprechenden Widerstände sowohl in Bereich II wie auch in Bereich III aus diesem Grund vergrößern. Bei $z = 1.5$ und 2.5 mm sind dunkle Streifen, die sich weit in das Innere des Elektrolytvolumens hineinziehen, zu erkennen. Bei $y = 1 \text{ mm}$ enden diese in einem größeren circa 0.5 mm großen gasgefüllten Volumen. Es scheint, dass bei der Produktion der zweite Glasfaserseparator (Zählrichtung entlang der z -Achse) verrutscht ist und an den Grenzen dieses Separators zumindest teilweise die Verbindung zu den darüber und darunter liegenden Separatoren fehlt. Dies bedeutet, dass der Transportpfad der Lithiumionen im Elektrolytvolumen gestört ist. Der ohmsche Widerstand (Bereich IV in Abbildung 47) wird neben sonstigen Leitungswiderständen wie der des Messaufbaus auch mit dem Widerstand, der durch diese Ionenleitung entsteht, bestimmt. Zudem ist zu erwähnen, dass bei der defekten Batterie die Trennung zwischen zweitem Halbkreis und Diffusionsast klarer zu erkennen ist. Die eingezeichneten Frequenzen zeigen die Zeitkonstante des jeweiligen Halbkreises in Bereich II.

3.7 Beobachtete kalendarische Alterung von Batterien

Messungen an den Batterien wurden nach einer Lagerung von 18 Monaten wiederholt. Zuerst soll auf die zu Beginn funktionierende Zelle eingegangen werden. Diese Zelle weist nach der Lagerung eine Restspannung von unter 0.1 V auf und ist damit nicht mehr nutzbar. Weiterhin sind grünliche bis braune Verfärbungen an einem der beiden Kontakte auf der Außenseite der Batterie zu erkennen (Abbildung 48). Versuche, die Batterie zu laden, waren erfolglos, da es beim Laden auch bei kleinen Ladeströmen ($I < 20 \mu\text{A}$) schnell zu einem großen Anstieg der Spannung kommt. Das Impedanzspektrum der Zelle wurde gemessen (Abbildung 49 a) zu Beginn, c) nach der Lagerung). Hier zeigen sich verschiedene Veränderungen. Zunächst ist festzuhalten, dass sowohl Real- wie auch Imaginärteil der Impedanz bei allen untersuchten Frequenzen um mehrere Größenordnungen größer ist. Der ohmsche Widerstand ist zudem auf 8.1 k Ω gestiegen. Außerdem ist ein „Verschmelzen der beiden Halbkreise“ nach der Lagerung zu sehen, sodass diese Prozesse nicht schwierig getrennt betrachtet werden können. Der Diffusionsast ist hingegen noch zu erkennen.

^1H -MR-Bilder fügen Informationen zur Struktur im Inneren der Batterie zur EIS-Messung hinzu und helfen bei der Interpretation der Veränderungen im Inneren der Batterie. Zunächst fällt der große Unterschied in der Intensitätsskala auf (Abbildung 49 b) verglichen mit d)). Sie erreicht nur noch etwas mehr als ein Drittel des vorherigen Wertes. Außerdem sind bei $z = 2.5, 3.3, 4, 4.7$ und 5.4 mm jeweils meist den kompletten Separatorstapel durchziehende dunkle Streifen zu erkennen. Zudem ist in der Ecke ($y; z$) = ($7 \dots 10 \text{ mm}$; $2 \dots 5 \text{ mm}$) ein noch kleineres Signal zu erkennen. Insgesamt scheint es, dass Elektrolyt verloren gegangen ist. Gründe hierfür könnten Reaktionen [11, 126] oder auch Leckage sein, letzteres liegt bei der Verfärbungen auf der Außenseite der Batterie nahe (Abbildung 48). Der übrig gebliebene Elektrolyt hat sich in das Innere der Separatorschichten „zurückgezogen“, weswegen nun die Übergänge zwischen den einzelnen Separatorschichten zu erkennen sind. Grund hierfür können Kapillarkräfte sein. Durch das Austrocknen der Grenzflächen zwischen den Separatoren entsteht ein „Hindernis“ für den Ionentransport durch das Elektrolytvolumen, dies passt zum größeren ohmschen Widerstand. Weiterhin ist an der Oberseite der Batterie eine Deformation zu erkennen. Ob dies auf einen Kontaktverlust zwischen Elektrolyt und Elektrode oder auf eine Deformation letzterer zurückzuführen ist, kann nicht definitiv festgestellt werden. Beides kann zur Veränderung der Halbkreise des Nyquist-Diagramms führen.

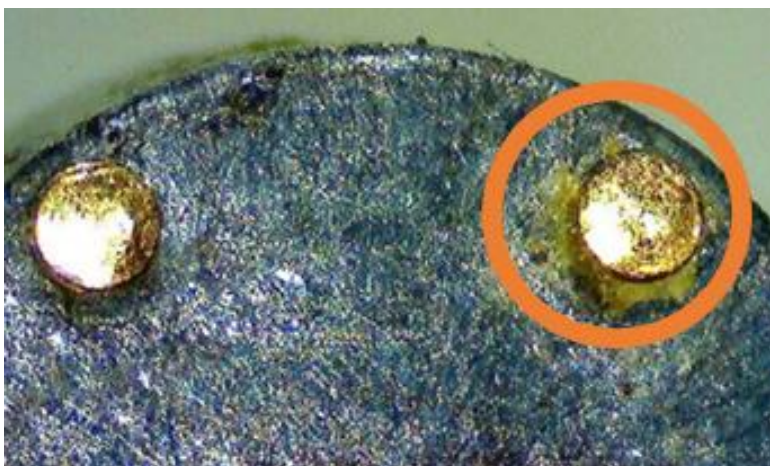


Abbildung 48 Foto der zunächst funktionierenden Batterie nach der Lagerung. Zu erkennen sind grün/braune Verfärbungen um einen der Kontakte.

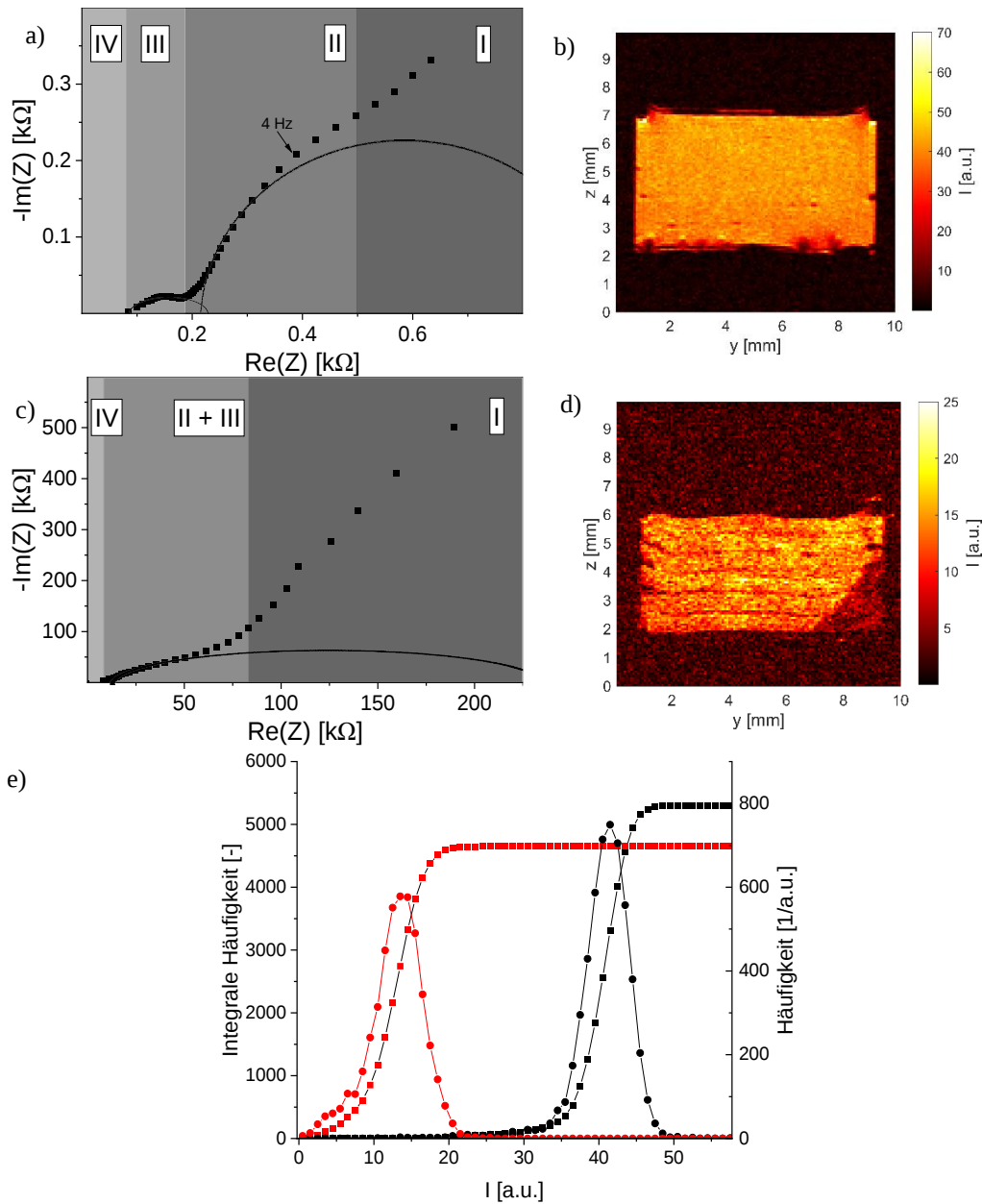


Abbildung 49 Nyquist-Diagramme und ^1H -MR-Bilder der zunächst funktionierenden Wyon-Zelle vor (a) und b)) und nach (c) und d)) der 18-monatigen Lagerung. Die markierten Bereiche in a) und c) entsprechen denen in Abbildung 45. e) Intensitätshistogramme (Kreise) und kumulative Verteilung (Quadrate) von Bild b) (hier: schwarz) und d) (hier: rot). Die Linien dienen der Orientierung. [113]

Zur besseren Einordnung der MRI-Bilder wurden außerdem die Intensitätshistogramme berechnet (Abbildung 49 e)). Hierfür wurde jeweils ein Bereich der Bilder gewählt, in dem das Elektrolytvolumen zu erkennen ist. Dieser Bereich ist bei der Zelle nach der Alterung kleiner, aufgrund dessen ist das Maximum der ebenfalls aufgeführten kumulativen Verteilung kleiner. Die Verteilung unterstreicht das größere Signal der Zelle in neuem Zustand. In diesem Zustand sind einige wenige Voxel mit kleineren Intensitäten zu finden, die auf die Gaseinschlüsse zurückzuführen sind. Das Histogramm der Zelle nach der Lagerung zeigt hingegen mehr Voxel bei kleinen Intensitäten aufgrund der Bereiche mit wenig Elektrolyt.

Zur Einordnung dieser Veränderungen wurde auch die defekte Zelle nach derselben Lagerdauer erneut untersucht, auch bei dieser liegt die messbare Spannung nach der Lagerung unter 0.1 V. Hierbei zeigen sich im EIS-Spektrum (Abbildung 50 a) vor der Lagerung und c) nach der Lagerung) dieselben Trends wie es für die zunächst funktionierenden Zelle der Fall war. Sowohl Real- wie auch Imaginärteile sind um Größenordnungen größer als vor der Lagerung, auch hier sind beide Halbkreise zu einem einzigen verschmolzen. Der ohmsche Widerstand steigt in diesem Fall auf 4.8 k Ω . Der Übergang von Bereich II zu Bereich I ist nach der Lagerung ebenfalls weniger ausgeprägt. Grund kann eine kleinere Zeitkonstante des Vorgangs in Bereich II sein oder das Ablaufen anderer elektrochemischer Prozesse. [127, 128]

Das ^1H -MR-Bild der defekten Zelle nach der Lagerung (Abbildung 50 d)) zeigt ähnliche Veränderungen wie die Bilder der funktionierenden Zelle (Abbildung 49 d) verglichen mit Abbildung 49 b)). So ist auch hier die Signalintensität bedeutend kleiner im Vergleich zum Bild der Zelle vor der Lagerung (Abbildung 50 b)). Auch bei dieser Zelle zeigen sich dunkle Streifen bei $z = 2.7, 3.4, 4.2, 5$ und 5.7 mm. Diese sind jedoch nicht so auffällig durchgehend wie bei der funktionierenden Zelle (Abbildung 49 d)) und befinden sich entweder bei $y = 1$ mm oder bei $y = 9$ mm. Das auch insgesamt kleinere Signal legt einen noch vollständigeren Elektrolytverlust nahe.

Wie bei der funktionierenden Zelle wurden auch die Bilder dieser Zelle mithilfe ihrer Histogramme untersucht (Abbildung 50 e)). Es zeigt sich die größere Signalintensität der Zelle im neuen Zustand. Im Vergleich zu Abbildung 49 e) sind bei dieser Zelle die Verteilungen der Intensitäten ähnlicher und verschieben sich nur zu kleineren Intensitäten. Dies legt einen gleichmäßigeren Elektrolytverlust nahe.

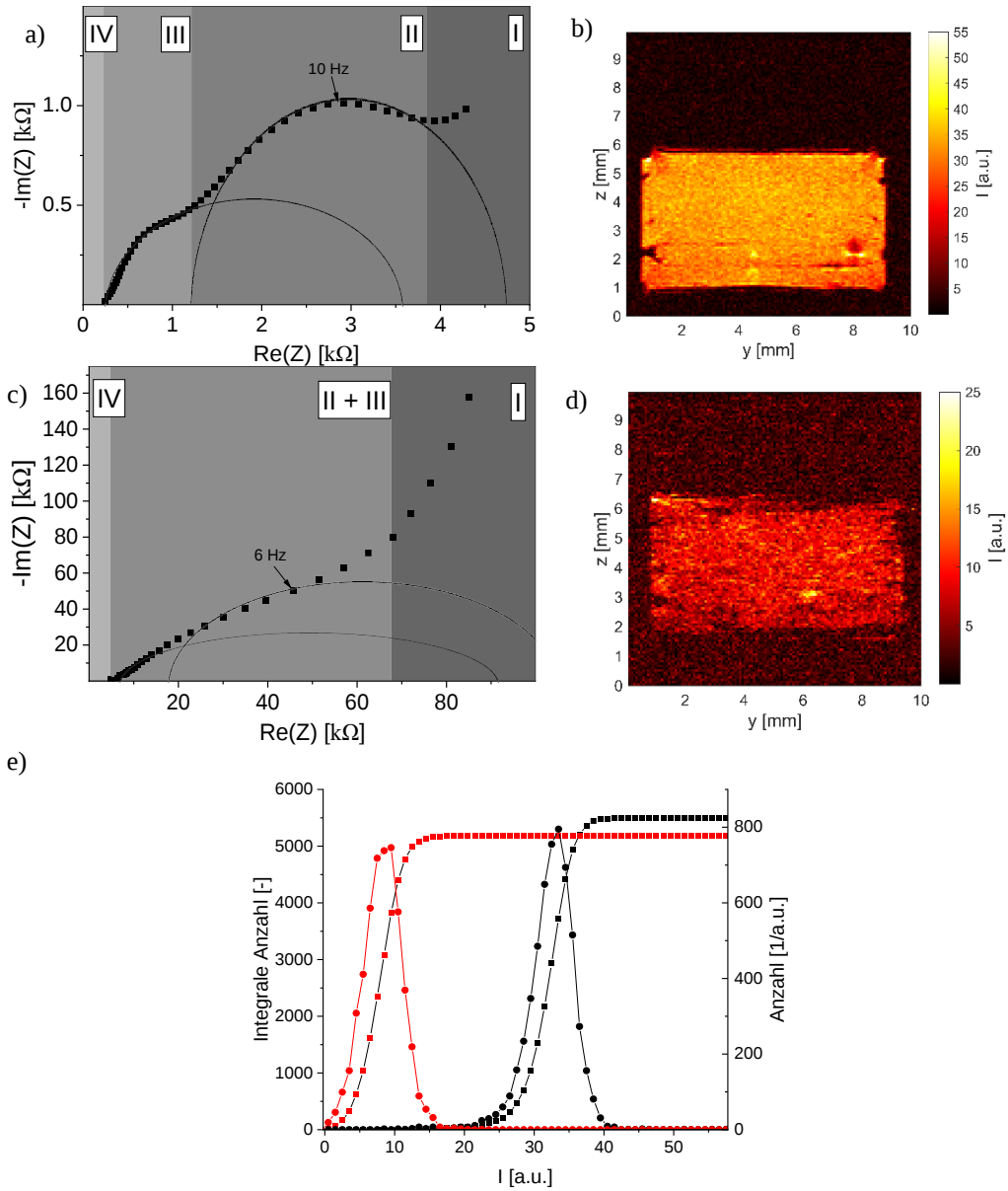


Abbildung 50 Nyquist-Diagramme und ^1H -MR-Bilder der defekten Wyon-Zelle vor (a) und b)) und nach (c) und d)) der 18 monatigen Lagerung. Die markierten Bereiche in a) und c) entsprechen denen in Abbildung 45. e) Intensitätshistogramme (Kreise) und kumulative Verteilung (Quadrate) von Bild b) (hier: schwarz) und d) (hier: rot). Die Linien dienen der Orientierung. [113]

3.8 Untersuchungen zum Recycling- Nachfüllen von frischem Standardelektrolyt

Die im vorherigen Abschnitt untersuchten MRI-kompatiblen Wyon-Zellen zeigen Degradation, die zumindest in Teilen auf den Verlust von Elektrolyt zurückzuführen ist. Um festzustellen, ob bei diesen Zellen nur der Verlust des Elektrolyten oder auch Degradation der Elektroden zum Verlust der Funktion führten, wurden Versuche durchgeführt, diese Batterien mit frischem Elektrolyten erneut zu befüllen. Ähnliche Versuche sind aus der Literatur bekannt und konnten dort die Leistungsfähigkeit von Batterien wieder verbessern. [127, 128] Untersucht wurden zwei Zellen aus derselben Charge wie die Zellen aus den vorherigen Kapiteln. Diese Zellen fallen auch unter die defekten Zellen, die bei den Tests bei Wyon eine fluktuierende Spannung aufwiesen.

3.8.1 Experimentelle Umsetzung

Die untersuchten Batterien haben eine starre Polymerhülle und eine zylindrische Form. Allerdings sind die planaren Elektroden im Unterschied zu den meisten kommerziellen zylindrischen Zellen an den flachen Stirnseiten angebracht und nicht aufgewickelt mit einer Drehachse orthogonal zu den Stirnflächen. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Zellen mittels einer Öffnung in der gewölbten Mantelseite zu befüllen.

Da gängige Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien sehr empfindlich auf Luft reagieren, wurden die Nachfüllversuche in einer mit Argon gefüllten Glovebox am IAM-ET durchgeführt. Zur besseren Handhabung wurden die Zellen in eine 3D gedruckte Halterung für die Batterien montiert. Die Batterien wurden mit einem Handbohrer mit einem Bohrerdurchmesser von 0.6 mm angebohrt, der verwendet wurde, um eine Erwärmung der Batterie zu vermeiden. Dieser Durchmesser erlaubte ausreichend stabile Bohrköpfe, um den Mantel zu durchdringen, ohne ein zu großes, nicht zu verschließendes Loch zu erzeugen. Weiterhin erlaubt der Durchmesser bei der anschließenden Befüllung die Verwendung von größeren Kanülen, die durch den kleineren Druckverlust in der Glovebox einfacher in der Handhabung sind. Anschließend wurde eine Spritze verwendet, diese wurde mit Standardelektrolyt (Ethylcarbonat (EC)/ Dimethylcarbonat (DMC) 1:1 v:v 1M LiPF₆) befüllt. Hierbei wurde die Spritze jedoch nur bis zur Hälfte aufgezogen. Die in die Batterie eingeführte Kanüle wurde zunächst weiter aufgezogen, um partiellen Unterdruck im Inneren der Zelle zu erzeugen. Sobald alle gezogenen Blasen in der Spritze aufgestiegen waren, wurde der Elektrolyt eingefüllt, sobald der Elektrolyt an der Öffnung zu sehen war, wurde die Befüllung gestoppt. Anschließend wurde die Batterie sanft geklopft und nach ca. 5 min wurde der Vorgang wiederholt. Insgesamt wurden die Batterien so in drei Iterationen befüllt.

Tabelle 20 Parameter der RARE MRI Experimente.

Parameter	Wert
RARE Faktor [-]	5
τ_e [ms]	2.2
T_r [s]	5
n_s [-]	16
Schichtdicke [mm]	0.5
Anzahl digitaler Punkte [- x -]	128 x 128
FoV [mm x mm]	10 x 10
Dauer der Messung [min]	25

Um ein weiteres Verdunsten oder Entweichen des Elektrolyten zu verhindern, wurde der Zweikomponentenkleber ARALDITE® Rapid verwendet, der elektrolytbeständig ist und schnell aushärtet. Dieser Kleber wurde bereits in der Literatur [129, 130] und in einer vorangegangenen [21] Arbeit erfolgreich zum Abdichten von Zellen gegen Batterieelektrolyten verwendet.

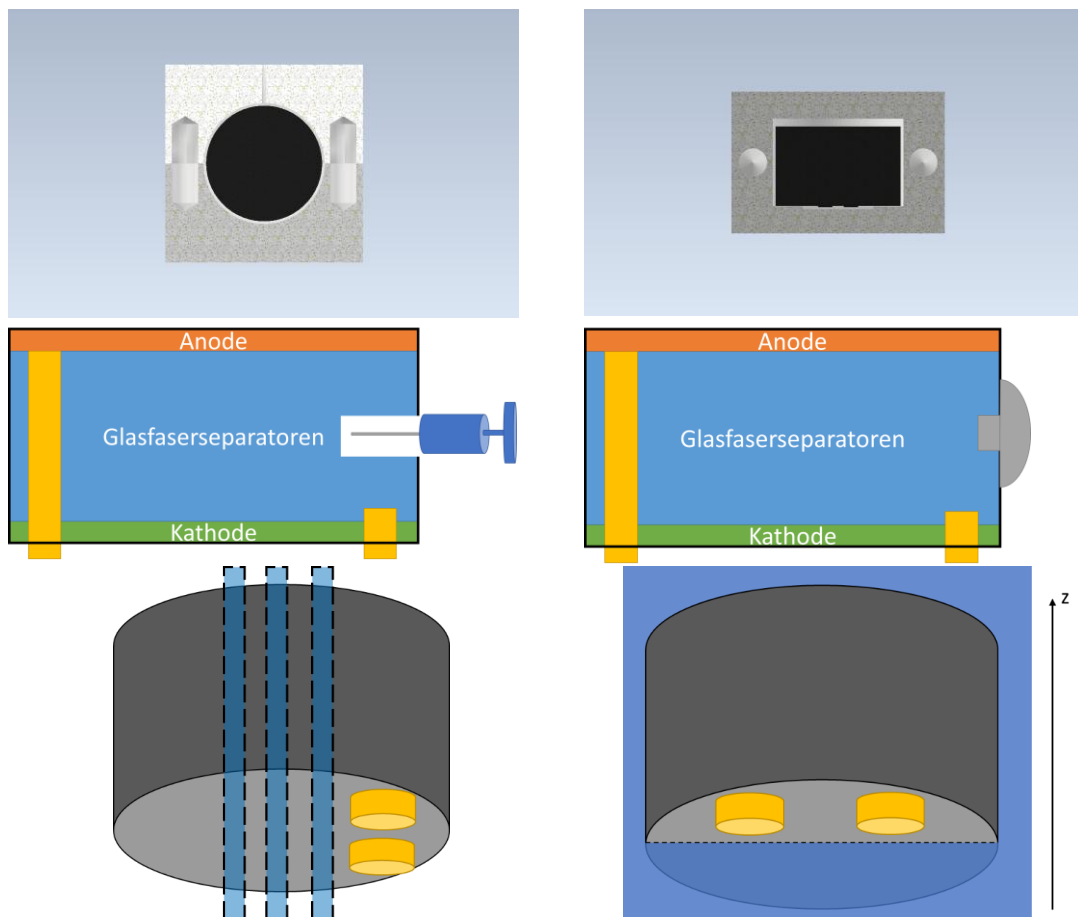


Abbildung 51 CAD-Zeichnung des 3D gedruckten Batteriehalters, der das Handling der Batterie in der Glovebox vereinfacht: Mit Batterie (schwarz) und zwei verschiedenen Baublöcken (weiß und grau) (oben). Schema des Nachfüllens der Zellen (Mitte) und der Schnittebenen der MR-Bilder (unten).

3.8.2 Ergebnisse

Die erste der wiederbefüllten Zellen, im Folgenden Zelle 1 genannt, wies vor der Wiederbefüllung eine Spannung von 0.042 V auf. Diese Spannung konnte auf 0.09 V mehr als verdoppelt werden, ist damit jedoch immer noch weit unter der Spezifikation. Von dieser Zelle wurden vor und nach der Wiederbefüllung sowohl EIS-Spektren wie auch ^1H -MR-Bilder gemessen (Abbildung 52). Analog zu den Alterungserscheinungen der zunächst funktionierenden Batterie im vorherigen Unterkapitel äußert sich der Elektrolytverlust bei dieser Zelle zunächst durch ein streifenartiges Muster, dieses Muster ist in allen gemessenen Schichten zu erkennen (Abbildung 52 a)) und bei $z \in [3,6]$ mm verortet. Auch hier findet sich der verbliebene Elektrolyt in die Poren der Separatoren. In diesem Fall ist aber weniger Elektrolyt übrig geblieben, weswegen der Anteil der Voxel mit kleinem Signal größer ist.

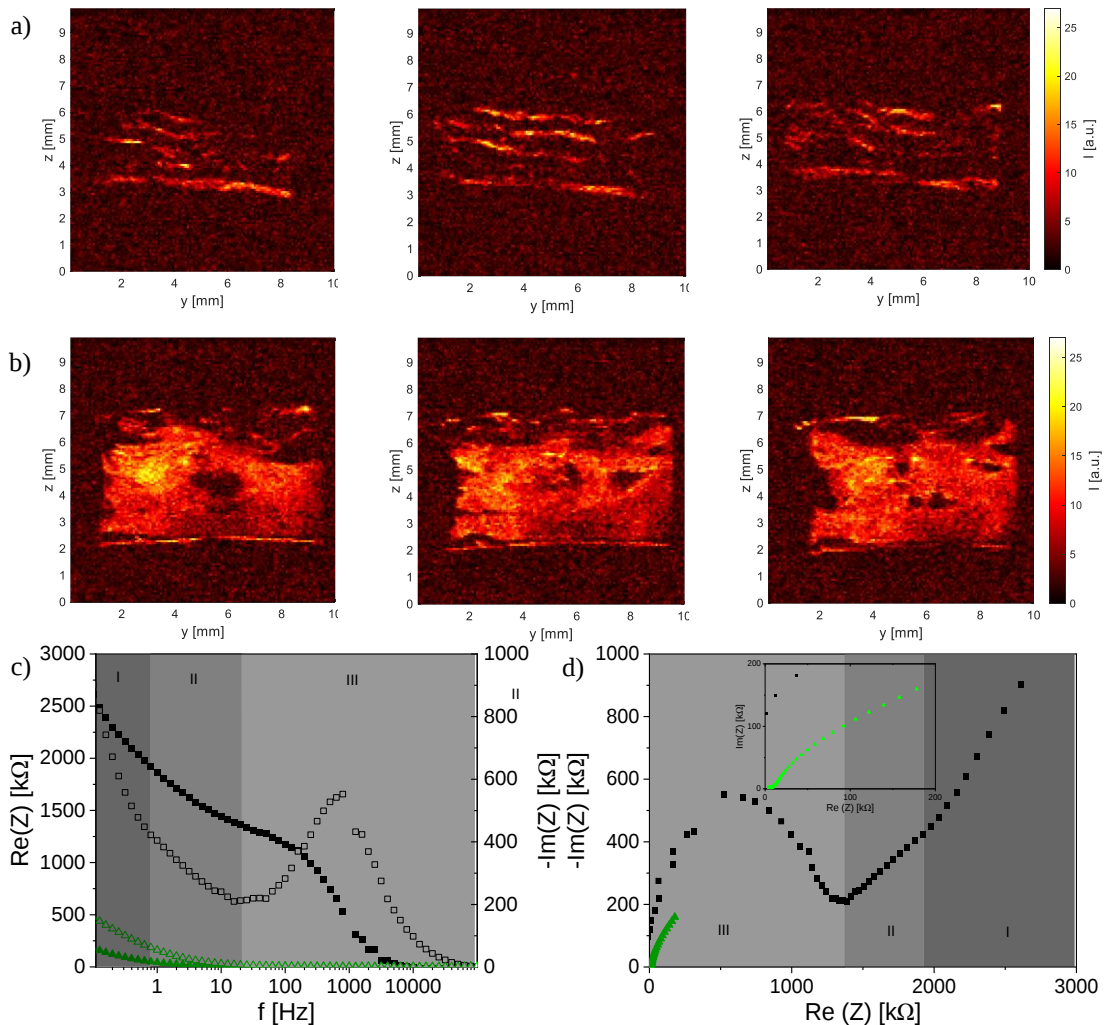


Abbildung 52 ^1H -MR-Bilder von Zelle 1 vor (a) und nach (b) dem Nachfüllen mit kommerziellem Elektrolyten. Gezeigt sind drei benachbarte Schichten der Zelle. Impedanzspektrum als Real- und Imaginärteil über der Frequenz (c) und als negativer Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz (d) der gleichen Zelle. Schwarze Vierecke: Messung vor dem Nachfüllen. Grüne Dreiecke: Messung nach dem Nachfüllen. Die ungefüllten Symbole in d) entsprechen dem Imaginärteil. Die markierten Bereiche in a) und c) entsprechen denen in Abbildung 45.

Das EIS-Spektrum zu diesem Zeitpunkt zeigt einen großen Halbkreis, gefolgt von einem angedeuteten kleineren, der in den Diffusionsast übergeht. Die Werte des Real- und Imaginärteils sind hier auch im Vergleich zu den vorher untersuchten gealterten Batterien sehr groß, diese Beobachtung entspricht der noch kleineren Menge an verbliebenem Elektrolyten und somit auch den noch weniger existenten Leitungspfaden durch das Elektrolytvolumen.

Nach der Wiederbefüllung (Abbildung 52 b)) ist die Zelle zu einem sichtlich größeren Anteil wieder mit Elektrolyt gefüllt. Es zeigen sich aber immer noch Inhomogenitäten in der Elektrolytverteilung und mehrere dunkle Stellen in der Nähe der oberen Elektrode bei $z = 7$ mm. Die Signalintensität in den Voxeln, in denen nun wieder Elektrolyt vorhanden ist, ist kleiner, als es bei den Zellen im Zustand zu Beginn der Messungen der Fall war. Insbesondere bei der ersten Schicht zeigt sich eine große Blase bei $(y; z) = (5; 4)$ mm. Diese ist vermutlich auf die Einstichstelle zurückzuführen. Interessanterweise ist bei $z = 2$ mm zu erkennen, dass etwas Elektrolyt unter die untere Elektrode gelangen konnte.

Das EIS-Spektrum, das nach der Wiederbefüllung gemessen wurde, zeigt bedeutend kleinere Real- und Imaginärteile bei allen Frequenzen, was die verbesserte Benetzung und Ionenleitung in der Zelle unterstreicht. Insgesamt konnte der Zustand der Batterie bedeutend verbessert werden, jedoch war die Wiederbefüllung noch nicht ausreichend vollständig, um diese Batterien wieder laden und nutzen zu können.

Bei einer weiteren Batterie (im Folgenden als Batterie 2 bezeichnet) konnte durch längere Wartezeiten zwischen den Befüllanläufen die Spannung von 0.031 auf 0.24 V erhöht werden. Dies ist natürlich ebenfalls noch nicht ausreichend, um diese Batterie wieder als funktionsfähig zu betrachten. Auch bei dieser Zelle wurden zur Detektion des Fortschritts bevor der Wiederbefüllung und nach der Wiederbefüllung ^1H -MR-Bilder und EIS-Spektren gemessen (Abbildung 53).

Bei den vor der Wiederbefüllung gemessenen ^1H -MR-Bildern (Abbildung 53 a)) ist zu erkennen, dass bei dieser Batterie das Elektrolytvolumen noch vergleichsweise homogen gefüllt ist. In diesem Fall ist das Signal homogen kleiner als bei einer frischen Zelle, diese Batterie zeigt also abweichend kein „Zurückziehen“ des Elektrolyten in die Separatorschichten. Die untere und die obere Elektrode sind in ebenfalls noch zu erkennen, gekennzeichnet durch Elektrolyt auf der Unterseite der unteren Elektrode und auf der Oberseite der oberen Elektrode. Dabei ist aber zu erwähnen, dass der Bereich mit kleinem Signal an der oberen Elektrode $z = 8$ mm nicht homogen „dick“ ist und der Elektrolyt nicht bis zur Elektrode reicht.

Das zu diesem Zeitpunkt gemessene EIS-Spektrum zeigt einen sehr abgeflachten, nur angedeuteten „Halbkreis“, der bereits in der Mitte in den Diffusionsast übergeht. In diesem Fall ist insbesondere der Imaginärteil sehr groß. Der ohmsche Widerstand liegt bei $3\text{ k}\Omega$. Die Vorgänge bei größeren Frequenzen als der Diffusionsast ($f > 3\text{ Hz}$) sind nicht voneinander zu trennen.

Nach der Wiederbefüllung liegt der ohmsche Widerstand noch bei $300\text{ }\Omega$. Das EIS-Spektrum zeigt nun einen sehr kleinen angedeuteten „Halbkreis“ (Inserts in Abbildung 53 c)), gefolgt von einem viel größeren „Halbkreis“. Die Stoffübergänge sind also in der wiederbefüllten Zelle inhomogen, der ohmsche Widerstand ist aber bedeutend kleiner als vor der Wiederbefüllung.

Die ^1H -MR-Bilder zeigen eine relativ vollständige Wiederbefüllung, allerdings mit ungleicher Signalverteilung. Es ist anzunehmen, dass in den Bereichen mit größerer Signalamplitude (z. B. Abbildung 53 b) dritte Schicht $(y; z) = (4\dots 8; 5\dots 6)$ mm die längere Wartezeit zu einer vollständigeren Befüllung geführt hat. Diese ist aber auch in dieser Zelle noch räumlich begrenzt und zu unvollständig, um schon zu einem zufriedenstellenden elektrochemischen Zustand zu kommen.

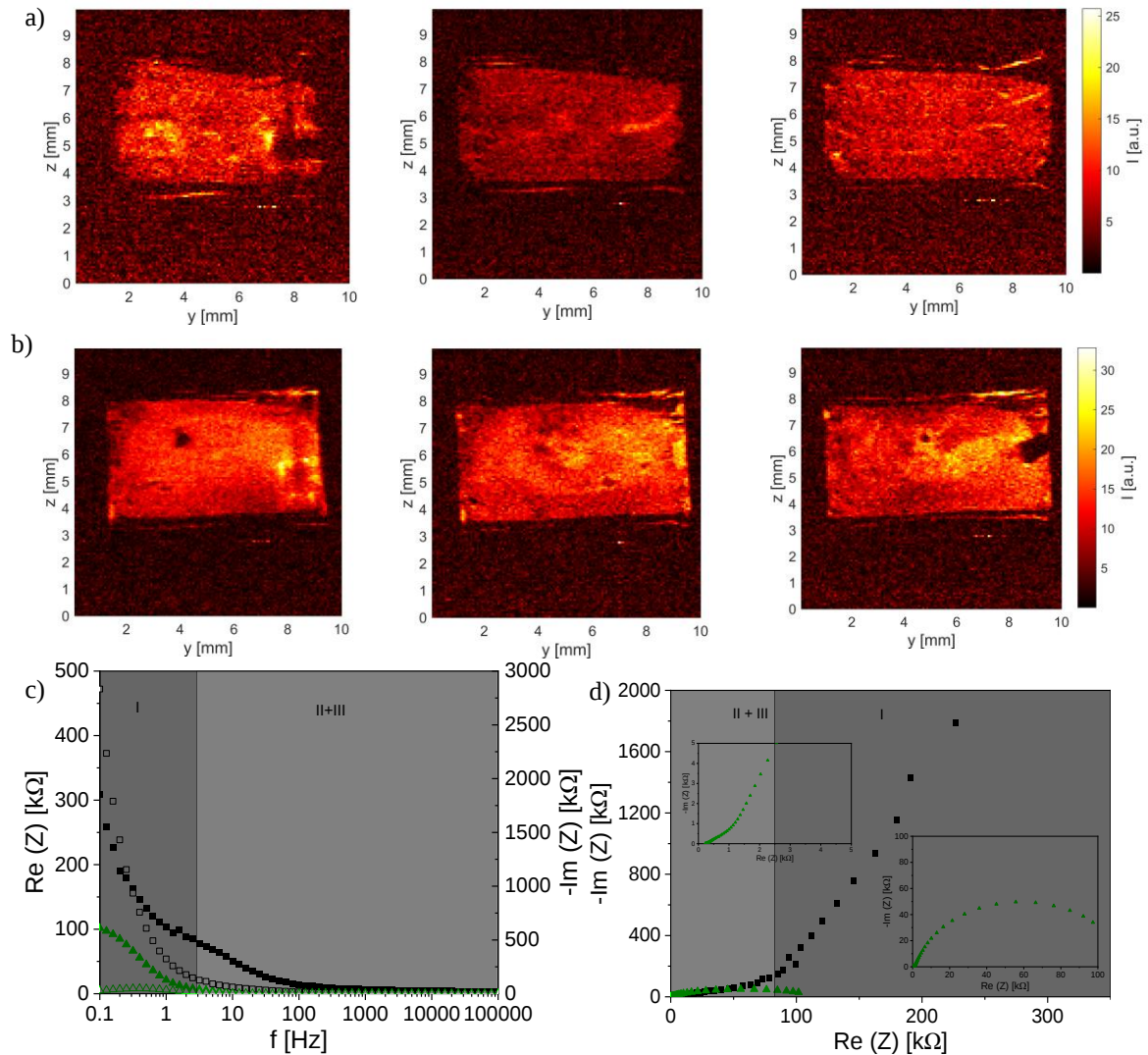


Abbildung 53 ^1H -MRI Bilder von Zelle 2 vor (a) und nach (b) dem teilweisen Nachfüllen mit kommerziellem Elektrolyten. Gezeigt sind drei benachbarte Schichten der Zelle. Impedanzspektrum als Real- und Imaginärteil über der Frequenz (c) und negativer Imaginärteil über dem Realteil der Impedanz (d) der gleichen Zelle. Schwarze Vierecke: Messung vor dem Nachfüllen. Grüne Dreiecke: Messung nach dem Nachfüllen. Die ungefüllten Symbole in d) entsprechen dem Imaginärteil. Die markierten Bereiche in a) und c) entsprechen denen in Abbildung 45.

3.9 Gegenwärtige und prinzipielle Grenzen der RARE MRI

Wyon stellte eine weitere Charge an Batterien zur Verfügung. Zwischen den verschiedenen Chargen wurde das Design der Zellen geändert, diese sind nun nicht mehr zylindrisch, sondern haben eine ovale, eiförmige Grundfläche. Die längste Seite ist hierbei um einen Millimeter länger, auf Grund der Form passte die Batterie dennoch ohne Änderungen in den existierenden Batteriehälter. Die neuen Zellen haben eine um einen Millimeter kleinere Höhe. Änderungen betreffen weiterhin die Materialien der Kontakte, diese sind nun aus Titan und haben an einer der Elektroden eine nickelhaltige Stelle. Während Titan paramagnetisch ist, ist Nickel eines der ferromagnetischen Metalle. Dies offenbart sich bei Testmessungen, bei denen eine Batterie nicht mit dem Halter, sondern mit einem offenen Glasrohr eingebaut wurde. Die Batterie blieb nach der Messung zunächst im Magneten hängen.



Abbildung 54 Vergleich der ersten Charge von Wyon-Zellen (links) mit einer der neuen Charge (Mitte) und einem Eurostück. Das Eurostück dient dem Vergleich der Größe der Zellen.

Die Menge des Nickels ist zwar so klein, dass bei Verwendung des Batteriehalters die Handhabung im Magneten und Probenkopf kein Problem darstellt, dennoch hat die ferromagnetische Eigenschaft des Nickels andere Folgen: Ferromagnetische Werkstoffe sorgen im Magnetfeld des 4.7 T Magneten für große Verzerrungen. Das lokal geänderte Magnetfeld beeinträchtigt die Zuordenbarkeit des NMR-Signals zum Ort, da die Flussdichte nun nicht mehr allein durch den Magnetfeldgradienten im MRI-Experiment bestimmt wird. Messungen mit einer Hallsonde zeigen eine Flussdichte außerhalb der Batterien von 20 μT nach Magnetisierung durch das Streufeld des 4.7 T Magneten, dies liegt unterhalb des Erdmagnetfeldes von circa 50 μT . Diese Flussdichte entspricht jedoch bei dem maximalen Magnetfeldgradienten des Systems einer Verschiebung von circa 2 mm. Die Folge sind Artefakte und Verzerrungen in den gemessenen Bildern. Abbildung 55 zeigt vier verschiedene ^1H -MR-Bilder einer Wyon-Zelle der aktuellen Charge, diese Bilder sind verschiedene sagittale Schnitte der Zelle, wobei das erste (Abbildung 55 a)) am nächsten an der nickelhaltigen Stelle ist. Auf diesem Bild ist die Verzerrung sehr ausgeprägt, es kann zwar Signal gemessen werden, das Bild zeigt jedoch nur eine zu kleinen z hin verzogene Struktur mit einem dunklen Loch bei $(y; z) = (10; 7)$ mm. Neben der Verzerrung ist auch ein sehr heller Bereich bei $(y; z) = (11; 7)$ mm zu beobachten. Beim nächsten Bild (Abbildung 55 b)) ist die Grundform der Batterie besser sichtbar. Hier zeigt sich am deutlichsten die wortwörtliche Verzerrung. Es sind zwei helle Stellen, die auf Artefakte zurückgeführt werden können, zu erkennen, diese sind bei $(y; z) = (5; 10)$ mm und $(y; z) = (10; 12)$ mm zu sehen. Darunter befindet sich wieder ein großer Bereich ohne Signal. Es zeigt sich, dass bei den verwendeten Messeinstellungen (Tabelle 20) Nickel zu einer Verzerrung in negative y Richtung und zu signalarmen Stellen führt. Bei diesem Schnitt ist auch eine der Elektroden identifizierbar durch Elektrolyt unterhalb der

unteren Elektrode. Diese ist bei $(y; z) = (12; 8)$ mm, das Abknicken dieser Linie unterstreicht ebenfalls die Verzerrung.

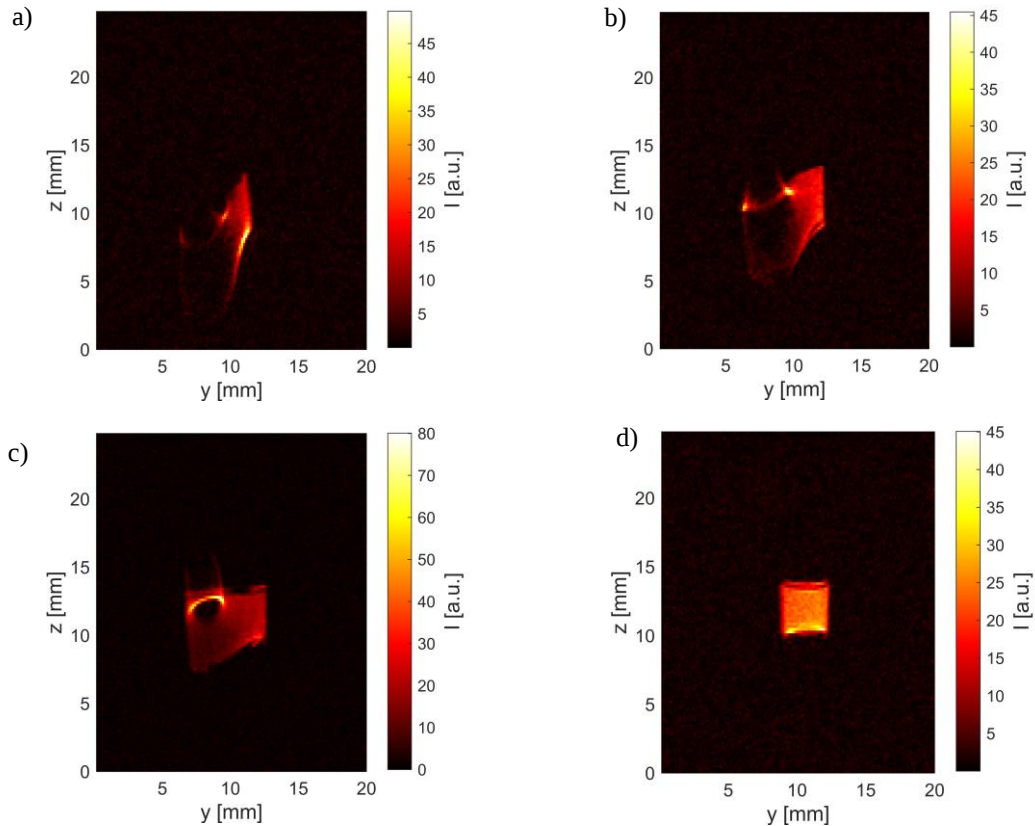


Abbildung 55 Vier sagittale Schichten einer Wyon-Zelle der aktuellen Charge. Die Bilder (von a) nach d)) zeigen Schichten, die zunächst nah an der nickelhaltigen Stelle liegen und sich anschließend entfernen.

In der nachfolgenden Schicht (Abbildung 55 c)) ist nun die ganze Zelle sichtbar. Eine Verzerrung ist aber auch hier, insbesondere im Bereich der unteren Elektrode bei $(y; z) = (6 \dots 13; 8 \dots 10)$ mm zu erkennen. Hier zeigt sich auch großer Bereich mit kleinem Signal, der von einem Bereich mit großem Signal umgeben ist. Betrachtet man die Intensitätsachse und vergleicht diese mit denen anderer Schichten, wird das besonders offensichtlich. Dieser Bereich ist bei $(y; z) = (7; 12)$ mm zu finden. Hier ist es schwer zu sagen, ob es sich noch um eine Auswirkung des ferromagnetischen Nickels oder um die Struktur der Batterie handelt. Dies zeigt deutlich die Probleme bei der Auswertung von Bildern von Objekten mit ferromagnetischen Bestandteilen.

Das letzte Bild (Abbildung 55 d)) zeigt eine Schicht der Batterie, die nun weit von den ferromagnetischen Bestandteilen entfernt ist. Hier sind kaum noch Verzerrungen und Auswirkungen zu beobachten. Die Enden des mit Elektrolyt gefüllten Bereichs ($z = 10$ mm und 14 mm) sind gut definiert. Besonders die obere Elektrode bei $z = 14$ mm ist durch Signal von Elektrolyt oberhalb der Elektrode gut erkennbar. Die untere Elektrode ist schwerer zu erkennen, dies kann mehrere Ursachen haben, die auch kombiniert vorliegen können: Zum einen ist bei der gewählten Auflösung und der Position des Bildes die Batterie schon verschmälert (Abbildung 54), weswegen der Anteil des gemessenen Bildes bei der Auflösung dieses Bildes schwer zu separieren ist. Um die vollen Auswirkungen des Nickels zu zeigen, wurden die Bilder hier mit einem Field of View von 20 mm x 25 mm gemessen und die Voxelanzahl bei 128×128 belassen, sodass Voxel hier eine Größe von $156 \mu\text{m} \times 195 \mu\text{m}$ bei 0.5 mm Schichtdicke haben.

Tabelle 21 Parameter der RARE MRI Experimente.

Parameter	Wert Abbildung 55	Wert Abbildung 56	Wert Abbildung 57
Kern	^1H	^1H	^7Li
RARE Faktor [-]	5	5	- 1D MSME
τ_e [ms]	2.2	2.2	2.78
T_r [s]	5	5	5
n_s [-]	16	16	256
Schichtdicke [mm]	0.5	0.5	3
Anzahl digitaler Punkte [- x -]	128 x 128	128 x 128	40
FoV [mm x mm]	20 x 25	10 x 10	8
Dauer der Messung [min]	25	25	20

Weiterhin ist in diesem Bereich eine Signalerhöhung zu erkennen, die auf Suszeptibilitätsunterschiede zwischen der unteren Elektrode und dem Elektrolyt zurückgeführt werden können. Hier zeigt sich, dass Messungen an diesen Zellen zwar schwieriger, aber unter Einschränkungen dennoch möglich sind. Weiterhin war zu klären, ob diese Einschränkungen für alle Zellen dieser Charge in gleichem Maße gelten. Hierfür wurden axiale Schnitte verschiedener Zellen der Charge gemessen (Abbildung 56). Die Messeinstellungen und die Geometrie waren bei allen Zellen dieselben. Die Bilder der Zellen a) bis c) sind relativ ähnlich, das eiförmige Elektrolytvolumen ist bei $(x; y) = (0 \dots 10; 2 \dots 8)$ mm gut zu erkennen. Es sind zum Großteil keine Verzerrungen zu erkennen mit Ausnahme des Bereichs der Durchführung der Kontakte bei $(x; y) = (5 \dots 10; 2 \dots 7)$ mm. In diesem Bereich ist ein dunkler Kreis zu sehen, der auf die Durchführung selbst zurückzuführen ist, die aus Metall besteht und somit kein ^1H Signal gibt. Bei $y = 6.5$ mm ist in allen drei Bildern ein helles Artefakt zu erkennen, in c) ist ein weiteres helles Artefakt bei $y = 2$ mm zu erkennen. Zusätzlich ist in allen Bildern bei $x = 5$ mm bis 7 mm ein dunkles Artefakt zu erkennen. Diese Stellen würden bei einer eindimensionalen Messung die Ergebnisse verzerren und müssen umgangen werden. Bei diesen Zellen ist allerdings eine Messung mit einem Bild Ausschnitt bei $x \in [0 \text{ mm}; 4 \text{ mm}]$ mm durchaus denkbar.

Das in Abbildung 56 d) gezeigte Bild einer Zelle zeigt eine bedeutend größere Beeinflussung durch das Nickel als bei den Zellen a)-c). Beim ^1H -Bild dieser Zelle ist ein Artefakt mit sehr großer Intensität von 225 a.u. zu erkennen, dieser Wert entspricht dem dreifachen der maximalen Intensität der anderen Zellen. Anders als bei den vorherigen Zellen befindet sich dieses Artefakt bei $(x; y) = (8; 8)$ mm. Der Rest des Elektrolytvolumens ist durch die große Intensitätsspitze kaum zu erkennen. Lediglich eine der Mondsichel ähnliche Linie, die sich von $(x; y) = (8; 8)$ mm gebogen durch $x = 4$ mm hin zu dem bereits erwähnten Artefakt zieht, ist prominent zu erkennen. Der Rest der Batterie ist schemenhaft und mit einem inhomogenen Signal lediglich angedeutet. Es kann nicht genau geschlossen werden, wieso dies der Fall ist. Um diese Zellen dennoch sinnvoll für Experimente nutzen zu können, ist eine Weiterentwicklung der Messauswertung erforderlich, die ein Rückrechnen der Artefakte erlaubt oder ist auf Schichten der Batterie beschränkt, die nicht durch die Artefakte betroffen sind.

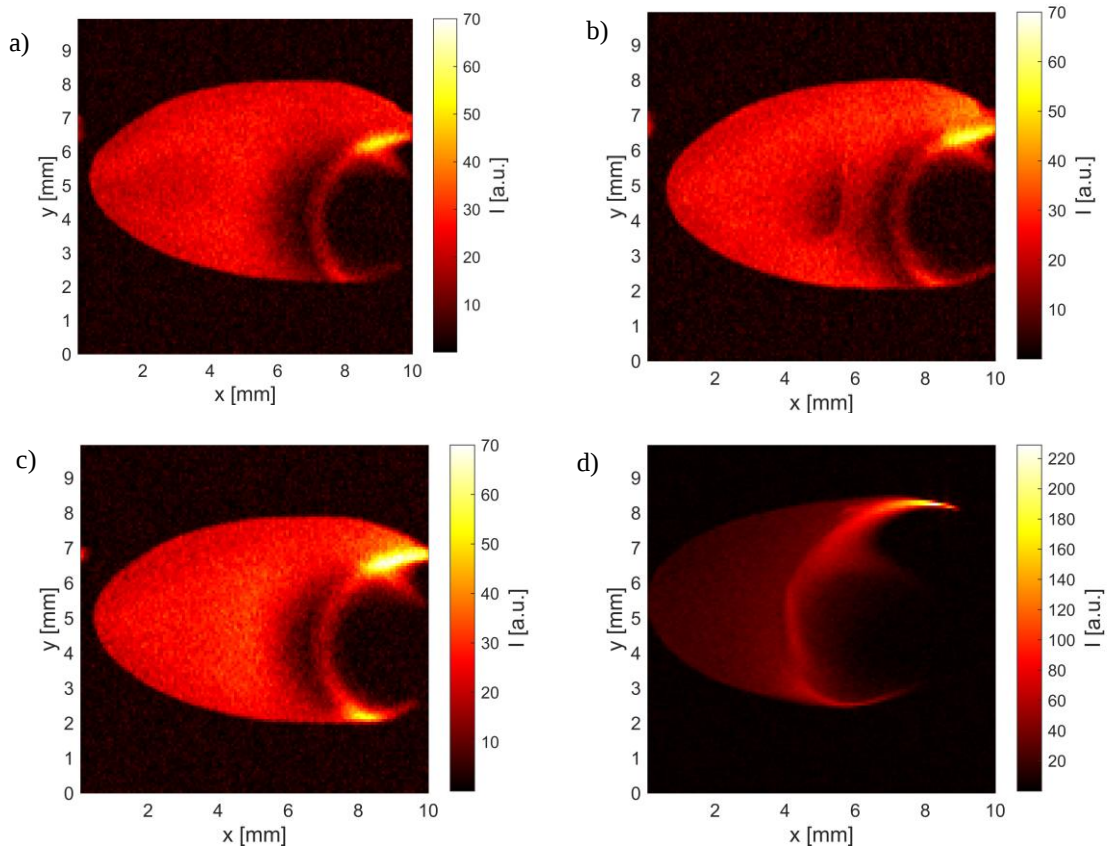


Abbildung 56 ^1H -MR-Bilder eines axialen Schnitts verschiedener Wyon-Zellen der aktuellen Charge zum Vergleich der Auswirkungen der ferromagnetischen Bestandteile in verschiedenen Zellen.

^7Li Profile einer Zelle (Abbildung 56 b)) wurden gemessen (Abbildung 57 Parameter Tabelle 21). Hierfür wurde in x Richtung eine 3 mm dicke Schicht gewählt, mit ausreichend Abstand zu den Artefakten aufweist ($x \in [1, 4]$ mm). Die Messungen wurden parallel zum Entladen der Batterie mit $I_0 = 75 \mu\text{A}$ durchgeführt (Abbildung 57). Es zeigt sich, dass mit den gewählten Einstellungen trotz des ferromagnetischen Materials in der Zelle Lithium-Gradienten gemessen werden können. Diese sind vor dem Beginn des Entladens recht flach und steigen mit t an, bis das Entladen abgebrochen wird und zu einer Ruhephase übergegangen wird. Auch mit diesen Zellen sind somit Experimente analog zu [17] möglich und könnten mit einer simultanen EIS-MRI-Messung vor und nach mehreren Lade-Entladezyklen ergänzt werden.

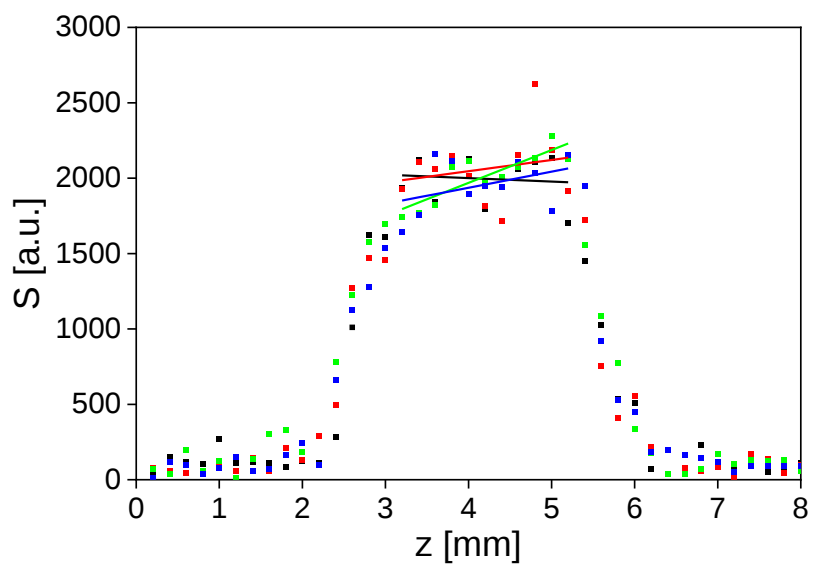


Abbildung 57 ^{7}Li Profile während des Entladens der Batterie mit $75\ \mu\text{A}$ (schwarz $t = 0$, rot $t = 40$ min, grün $t = 80$ min und blau $t = 120$ min. Bei $t = 100$ min war das Entladen abgeschlossen und eine Ruhephase wurde durchgeführt). Linien sind eine lineare Anpassung an die gemessenen Punkte.

4 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene NMR Techniken genutzt, um Einblicke in die inneren Vorgänge von Batterien und ihren Komponenten zu erhalten. Dabei waren zwei Handlungsfelder zentral. Die Messung von Relaxationsraten und Linienbreiten unter Variation der Temperatur erlaubte Einblicke in die Ionendynamik in Lithium-Ionen-Batterie Anoden und Festelektrolyten für Natrium-Ionen-Batterie. Die simultane Messung von MRI und EIS vereinfacht die Korrelation von Messergebnissen der orts aufgelösten Mikroskala und der integral gemessenen Makroskala.

Die Messung von longitudinalen Relaxationsraten und Linienbreiten für die Untersuchung von Beweglichkeiten war bereits etabliert, der Fokus in dieser Arbeit lag daher auf der Messung und Modellierung der transversalen Relaxation. Durch diesen Fokus sind langsamere Fluktuationen als mit der verbreiteteren Messung der longitudinalen Relaxation zugänglich. Ein weiterer Vorteil liegt in der Anwendbarkeit verschiedener Pulssequenzen mit verschiedenen Refokussierungseigenschaften bei den Kernen ^7Li und ^{23}Na , wodurch zusätzliche Informationen zu den Relaxationspfaden zugänglich werden. Diese Methode wurde auf zwei Materialsysteme angewandt. In der Arbeit wurde zunächst das weitgehend bekannte Materialsystem Lithium in Graphit betrachtet, das gegenwärtig den Standard für Anoden von Lithium-Ionen-Batterien bildet. Anschließend wurden feste Polymerelektrolyte und Kompositelektrolyte für Natrium-Ionen-Batterien betrachtet.

Die Lithiumbeweglichkeit in graphitbasierten Anoden wurde an fünf Proben untersucht. Diese wurden aus Laborzellen gewonnen, mit einer industriell gebräuchlichen Zellchemie. Diese Zellen wurden vor der Entnahme der Proben mit einem Formierzyklus formiert. Diese Maßnahmen sollten sicherstellen, dass das gewonnene Material möglichst dem in kommerziellen Zellen entspricht. Die Proben unterschieden sich in ihrem Ladezustand bei der Probenentnahme und decken die Bandbreite der möglichen Ladezustände ab. Die gemessenen Spektren zeigen nach einem Temperaturzyklus charakteristische Änderungen für eine Umlagerung von dichten hin zu weniger dichten Besetzungszuständen. Dies geht mit einer Verkleinerung der Signalamplitude der gemessenen Spektren einher und legt einen Verlust an Lithium in der Probe nahe. Das verlorene Lithium findet sich in einem weißen Belag, der sich in den verwendeten Probenröhrchen außerhalb des sensitiven Bereichs des NMR-Probenkopfes angesammelt hat.

Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten und der transversalen Relaxationsraten ergeben Aktivierungsenergien zwischen 0.4 und 0.52 eV und liegen damit in der Größenordnung dessen, was in vorherigen Arbeiten gefunden wurde. [15, 93] Die daraus bestimmten Festkörperdiffusionskoeffizienten ($T = 298 \text{ K}$) liegen je nach Methode und Ladezustand zwischen $3.1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für 75 % SoC, gemessen mittels des $\pi/2 - \beta$ Experiments, und $4.4 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bei 25 % SoC, gemessen mit dem Hahn-Echo. Im Vergleich mit verschiedenen Werten aus der Literatur, die mit anderen Messmethoden bestimmt wurden, sind die gefundenen Diffusionskoeffizienten im unteren Bereich anzusiedeln, diese Unterschiede können verschiedene Ursachen wie die unterschiedliche Probenpräparation oder vor allem Unterschiede zwischen den Messmethoden haben. R_2 Relaxation der Proben bei 50 %, 75 % und 100 % SoC erfolgt überwiegend über statische quadrupolare Wechselwirkungen. Der gefundene Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Ladezustand kann künftig genutzt werden, um Laderaten SoC abhängig zu optimieren und so die Schnellladefähigkeit und Zyklenstabilität von Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanoden weiter zu optimieren.

Zur Untersuchung der Festelektrolyte für Natrium-Ionen-Batterien wurden Proben zur Verfügung gestellt, darunter NaSICON, PEO mit NaTFSI und Mischungen mit NaSICON Partikeln. Im Fall der Polymerelektrolyten wurden jedoch neben ^{23}Na auch NMR-Messungen an den Kernen ^1H und ^{19}F durchgeführt, sodass

neben den Kationen auch Informationen zu den Polymerketten und den Anionen zugänglich wurden. Die Messungen der drei Bestandteile zeigen dabei in der Linienbreite wie auch in der transversalen Relaxation, dass die Beweglichkeiten korreliert sind. Weiterhin ist zu beobachten, dass eine Erhöhung des Salzgehaltes in den Proben die Aktivierungsenergien der Dynamiken von Ketten, Anionen und Kationen erhöht. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen und polaren Kettenelementen ändern sich. Dabei ist auch zu sehen, dass die ^{23}Na Linienbreite im Gegensatz zu den anderen Kernen einen Peak nach erfolgter Linienverschmälerung zeigt, der mit größerem Salzgehalt zu größeren Temperaturen verschoben wird. Dieser kann mit dem Schmelzpunkt des Elektrolyten erklärt werden. Dieser Peak in der Linienbreite verschiebt sich mit steigendem Salzanteil von 325 K hin zu 340 K. Die beobachtete Vergrößerung der Aktivierungsenergie bei steigendem Salzgehalt wird auch von Leitfähigkeitsmessungen von Niklas Röttgen vom ICT bestätigt. In der Leitfähigkeit ist zu erkennen, dass unterhalb des „Schmelzpunktes“ auch die Leitfähigkeiten bei einem kleineren Salzgehalt größer sind. Die gemessenen Leitfähigkeiten sind auch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes nicht linear mit dem Salzgehalt steigend, sodass sich diese Beobachtungen nicht widersprechen. Auch die Proben mit NaSICON zeigen im Vergleich zu den Proben ohne NaSICON größere Aktivierungsenergien in allen Kernen. Bei den für ^{19}F gemessenen longitudinalen Relaxationsraten zeigt sich eine andere Beweglichkeit. Diese zeigen ein Maximum, das in seiner Lage nicht von dem Salzgehalt abhängt, es liegt somit ein weiterer Bewegungsmodus vor. Die gewonnen Erkenntnisse zu dem Einfluss von NaSICON und Salzgehalt auf die Beweglichkeiten der Ionen können ein Anhaltspunkt für die Formulierung neuer Kompositelektrolyten sein. Insbesondere spannend sind hierbei weitere Untersuchungen von Proben mit variablem NaSICON Anteil oder auch mit NaSICON Partikeln unterschiedlicher Größe, um genauer Vorgänge an der Oberfläche der Partikeln zu untersuchen.

Der zweite Abschnitt der Arbeit betrifft das bildgebende Verfahren der NMR, die MRI, die durch die simultane Messung der elektrochemischen Impedanz erweitert wurde. Die Kombination dieser beiden Methoden erlaubt es einfacher Informationen zur Mikroskala über MRI mit integralen Informationen zu den elektrochemischen Vorgängen in Zellen zu korrelieren. Die Gleichzeitigkeit der Messungen beugt dabei zeitlichen Veränderungen in den Zellen zwischen Messungen vor. Ebenso erlaubt der Messaufbau die Durchführung von Messreihen ohne Umbau und damit einhergehenden Beeinflussungen der Ergebnisse durch etwa geänderte Kontaktierung oder Positionierung.

Der Aufbau nutzt von der Firma Wyon (Schweiz) hergestellte MRI-kompatible Batteriezellen. Diese besitzen eine Polymerhülle und haben eine zylindrische Grundform, darin ist ein Elektrodenpaar, das von einem Stapel aus mehreren Glasfaserseparatoren getrennt wird. Diese Zellen werden mit einem aus PEEK bestehenden Batteriehalter in einen kommerziellen MRI-Probenkopf eingebaut. Der Batteriehalter besitzt Kupferfedern, die eine Kontaktierung der Batterie erlauben, sodass diese an einen Potentiostaten beziehungsweise Zyklierer angeschlossen werden kann. Tests mit diesem Aufbau zeigen, dass eine simultane Messung mit beiden Messmethoden möglich ist. Bei den elektrochemischen Impedanzspektren zeigen sich nur kleine Abweichungen bei Frequenzen unterhalb von 20 Hz. MR-Bilder zeigen keine Unterschiede mit statistischer Signifikanz, die über das übliche Messrauschen bei den gewählten Messparametern hinausgehen. Am Beispiel von zwei Zellen, von denen eine die Endkontrolle des Herstellers nicht bestanden hatte, zeigte sich ein größerer ohmscher Widerstand bei der defekten Zelle. Dies kann mit einem verschobenen Separator, was im MR-Bild erkennbar ist, korreliert werden.

Die untersuchten MRI-kompatiblen Batteriezellen zeigen Degradation. Impedanzmessungen und MRI legen einen Verlust von Elektrolyt als einen der ausschlaggebenden Mechanismen nahe. So ist im MR-Bild ein kleineres Signal zu erkennen, während im Impedanzspektrum der ohmsche Widerstand höher ist. Dieser Widerstand kann durch die komplementären MR-Bilder den eingeschränkten Leitungspfaden der Ionen zugeordnet werden. Bei mehreren Zellen ist zu erkennen, dass sich der verbliebene Elektrolyt im Inneren der einzelnen Separatoren befindet. Bei diesen Zellen wurde versucht, mittels einer Bohrung Standardelektrolyt zuzuführen, um die Leistungsfähigkeit der Zellen wiederherzustellen. Die Versuche hierzu wurden

unter Argonatmosphäre durchgeführt, die Bohrung wurde anschließend mit einem elektrolytbeständigen Zweikomponentenkleber verschlossen. Diese Versuche zeigten erste Verbesserungen der Spannung der Zellen, so konnte bei einer Zelle die OCV beispielsweise von 0.031 auf 0.24 V erhöht werden. Weitere Verbesserungen des Vorgehens bei der Wiederbefüllung könnten zu größerem Erfolg führen. So wäre es denkbar, die Wiederbefüllung in mehr Schritten zu gestalten, um so dem Elektrolyten mehr Zeit zu geben, sich zu verteilen. Auch eine zweite Bohrung, in der parallel zur Befüllung kleiner Unterdruck erzeugt wird, könnte die Elektrolytbefüllung verbessern. Auch die Verwendung von Ultraschall könnte bei der schnelleren Verteilung des Elektrolyten helfen.

Versuche an einer weiteren Charge von Batterien zeigen die prinzipielle Limitierung der MRI. Bei den neuen Zellen ist an einem der Kontakte eine kleine Menge ferromagnetisches Nickel. Während die Menge so klein ist, dass die Anziehung im Magnetfeld eingeschränkt handhabbar war, so zeigten sich doch Artefakte in den MR-Bildern, die das mögliche auswertbare Messvolumen reduziert. Dennoch ist mit diesen Zellen eine komplette Alterungsreihe im MRI denkbar. Hieraus werden sich Erkenntnisse zum zeitlichen Zusammenhang von strukturellen und elektrochemischen Veränderungen der Zellen ergeben, die das Verständnis der Alterungsvorgängen in Batterien verbessern.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Kraftfahrt-Bundesamt, *Neuzulassungen von Personenkraftwagen nach ausgewählten Kraftstoffarten und Energiequellen im Januar 2026*, 20.02.2026 ed., © Kraftfahrt-Bundesamt, Flensburg, **2026**.
- [2] Bundesnetzagentur, *Stromspeicher*, 23.12.2025 ed., Bundesnetzagentur, Bundesnetzagentur, **2025**.
- [3] K. R. Ngoy, V. T. Lukong, K. O. Yoro, J. B. Makambo, N. C. Chukwuati, C. Ibegbulam, O. Eterigho-Ikelegbe, K. Ukoba und T.-C. Jen, *Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 223, 115971, **2025**.
- [4] F. Wu, K. R. Shivakumar, K. O. Konhauser und D. S. Alessi, *Lithium resources and novel strategies for their extraction and purification*, *npj Materials Sustainability*, 3, 30, **2025**.
- [5] E. Kilavuz, *Sustainable Lithium-Ion Battery Recycling: Challenges, Innovations, and Pathways to a Circular Economy*, *ACS Sustainable Resource Management*, 2, 1838, **2025**.
- [6] Y. E. Durmus, H. Zhang, F. Baakes, G. Desmaizieres, H. Hayun, L. Yang, M. Kolek, V. Küpers, J. Janek, D. Mandler, S. Passerini und Y. Ein-Eli, *Side by Side Battery Technologies with Lithium-Ion Based Batteries*, *Advanced Energy Materials*, 10, 2000089, **2020**.
- [7] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung und Y.-K. Sun, *Sodium-ion batteries: present and future*, *Chemical Society Reviews*, 46, 3529, **2017**.
- [8] A. D. Khudushkina, A. J. Butzelaar, Y. Guo, M. Hoffmann, T. Bergfeldt, M. Schaller, S. Indris, M. Wilhelm, P. Théato und F. Jeschull, *From lithium to potassium: Comparison of cations in poly(ethylene oxide)-based block copolymer electrolytes for solid-state alkali metal batteries*, *Electrochimica Acta*, 454, 142421, **2023**.
- [9] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort und L. F. Nazar, *The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage*, *Angew Chem Int Ed Engl*, 54, 3431, **2015**.
- [10] R. Sun und Y. You, *Prussian White Cathode Materials for All-Climate Sodium-Ion Batteries*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15, 44599, **2023**.
- [11] S. Wiemers-Meyer, M. Winter und S. Nowak, *Mechanistic insights into lithium ion battery electrolyte degradation – a quantitative NMR study*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 26595, **2016**.
- [12] S. Wiemers-Meyer, M. Winter und S. Nowak, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb Editor, p. 121, Academic Press, **2019**.
- [13] S. Indris, P. Heitjans, R. Uecker und B. Roling, *Li Ion Dynamics in a LiAlO₂ Single Crystal Studied by ⁷Li NMR Spectroscopy and Conductivity Measurements*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 14243, **2012**.
- [14] V. Epp und M. Wilkening, in *Handbook of Solid State Batteries*, N. J. Dudney, W. C. West und J. Nanda Editors, p. 133, WORLD SCIENTIFIC, Singapore, **2015**.
- [15] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner und M. Wilkening, *Lithium motion in the anode material LiC₆ as seen via time-domain ⁷Li NMR*, *Physical Review B*, 88, 094304, **2013**.
- [16] F. Moradipour, *NMR zur Ionenbeweglichkeit in Komponenten von Na-Festkörperbatterien*, Masterarbeit, **2023**.
- [17] R. Balbierer, *Charakterisierung von Lithium-Ionen-Batterien und deren Komponenten mittels NMR-Methoden*, Karlsruher Institut für Technologie, **2020**.
- [18] S. A. Krachkovskiy, A. D. Pauric, I. C. Halalay und G. R. Goward, *Slice-Selective NMR Diffusion Measurements: A Robust and Reliable Tool for In Situ Characterization of Ion-Transport Properties in Lithium-Ion Battery Electrolytes*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4, 3940, **2013**.
- [19] M. Kaus, M. Guin, M. Yavuz, M. Knapp, F. Tietz, O. Guillon, H. Ehrenberg und S. Indris, *Fast Na⁺ Ion Conduction in NASICON-Type Na_{3,4}Sc₂(SiO₄)_{0,4}(PO₄)_{2,6} Observed by ²³Na NMR Relaxometry*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 1449, **2017**.
- [20] K. Volgmann, V. Epp, J. Langer, B. Stanje, J. Heine, S. Nakhal, M. Lerch, M. Wilkening und P. Heitjans, *Solid-State NMR to Study Translational Li Ion Dynamics in Solids with Low-Dimensional Diffusion Pathways*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 231, 1215, **2017**.
- [21] R. Balbierer, P. Seegert, S. Herberger, T. Wetzl, H. Nirschl und G. Guthausen, *Investigation of Transverse Relaxation Rate Distribution via Magnetic Resonance Imaging: Impact of Electrode Formation*, *Energy Technology*, 2000579, **2021**.

- [22] A. J. Ilott, M. Mohammadi, H. J. Chang, C. P. Grey und A. Jerschow, *Real-time 3D imaging of microstructure growth in battery cells using indirect MRI*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 113, 10779, **2016**.
- [23] M. Weiss, *Impedanzgestützte Lebendaueranalyse von Lithium-Ionen Batterien*. Karlsruher Institut für Technologie, KIT Scientific Publishing, **2019**.
- [24] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, **1961**.
- [25] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, p. 327, Springer, Berlin, **1983**.
- [26] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*, **1978**.
- [27] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [28] P. T. Callaghan, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*, Oxford University Press on Demand, **1993**.
- [29] G. Guthausen, *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*. Habilitationsschrift, KIT Karlsruhe, Logos Berlin, **2012**.
- [30] E. Schmid, *Niederfeld-NMR-Sensor für Anwendungen in der Qualitätskontrolle*. Karlsruher Institut für Technologie, KIT scientific Publishing, **2025**.
- [31] M. Haaks, *Ion dynamics in solid-state batteries - A ^7Li NMR study*. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2018**.
- [32] J. S. Waugh und E. I. Fedin, *Determination of hindered-rotation barriers in solids*, Soviet Physics - Solid State, 4, 1633, **1963**.
- [33] J. Hendrickson und P. Bray, *A phenomenological equation for NMR motional narrowing in solids*, Journal of Magnetic Resonance (1969), 9, 341, **1973**.
- [34] Pro²NMR-Gruppe, *Werk der Pro²NMR-Gruppe*, **2020**.
- [35] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*, Phys. Rev., 73, 679, **1948**.
- [36] V. Epp, S. Nakhal, M. Lerch und M. Wilkening, *Two-dimensional diffusion in $\text{Li}_{0.7}\text{NbS}_2$ as directly probed by frequency-dependent ^7Li NMR*, J. Phys.: Condens. Matter, 25, 195402, **2013**.
- [37] G. Zimmer, *Kernspinresonanzuntersuchungen zu elektronischen und dynamischen Eigenschaften von Alkalifulleriden*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1995**.
- [38] G. Zimmer, K. F. Thier, M. Mehring, F. Rachdi und J. E. Fischer, *^{87}Rb NMR and the T' problem in Rb_3C_{60}* , Physical Review B, 53, 5620, **1996**.
- [39] G. Zimmer, M. Mehring, C. Goze und F. Rachdi, *Rotational-Dynamics of C_{60}^{4-} and Electronic Excitation in Rb_4C_{60}* , Physical Review B, 52, 13300, **1995**.
- [40] G. Zimmer, M. Helmle, M. Mehring, F. Rachdi, J. Reichenbach, L. Firlej und P. Bernier, *Analysis of ^{87}Rb and ^{13}C Hyperfine Interaction in Rb_3C_{60}* , Europhys. Lett., 24, 59, **1993**.
- [41] 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, 129, 3951, **2025**.
- [42] F. Moradipour, A. Markert, T. Rudszuck, N. Röttgen, G. Dück, M. Finsterbusch, F. Gerbig, H. Nirschl und G. Guthausen, *Na^+ Mobility in PEO-Based Composite Solid-State Electrolytes by NMR*, Journal of Energy and Power Technology, 05, 032, **2023**.
- [43] A. Markert, N. Röttgen, H. Nirschl und G. Guthausen, *Ion and polymer dynamics in solid electrolytes PEO with Na^+ salts via electrical conductivity and NMR*, Noch nicht eingereicht, **2026**.
- [44] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen und D. Bresser, *The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites*, Sustainable Energy & Fuels, 4, 5387, **2020**.
- [45] P. Adelhelm, R. Bindel, K. Brandt, F. Dallinger, C. Deuskens, R. Dorn, H. Doering, M. Eckel, F. Edler, H.-J. Faul, M. Fleischhammer, C. Graf, C. Hartnig, H. Heimes, A. von Hemdt, C.-R. Hohenthanner, J. Janek, A. Kampker, U. Koehler, R. Korthauer, P. Kritzer, P. Lamp, S. Leuthner, J. Marien, K.-C. Moeller, K. Mueller, O. Nahrwold, O. Oettinger und K.-H. Pettinger, *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, **2018**.
- [46] S. Chandrashekar, N. M. Trease, H. J. Chang, L. S. Du, C. P. Grey und A. Jerschow, *^7Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium*, Nat Mater, 11, 311, **2012**.
- [47] C. Daniel und J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley, **2012**.
- [48] L. A. Berla, S. W. Lee, I. Ryu, Y. Cui und W. D. Nix, *Robustness of amorphous silicon during the initial lithiation/delithiation cycle*, Journal of Power Sources, 258, 253, **2014**.

- [49] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J. M. Tarascon und C. P. Grey, *Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries*, Journal of the American Chemical Society, 131, 9239, **2009**.
- [50] H. J. Chang, A. J. Ilott, N. M. Trease, M. Mohammadi, A. Jerschow und C. P. Grey, *Correlating Microstructural Lithium Metal Growth with Electrolyte Salt Depletion in Lithium Batteries Using ^7Li MRI*, Journal of the American Chemical Society, 137, 15209, **2015**.
- [51] H. J. Chang, N. M. Trease, A. J. Ilott, D. L. Zeng, L. S. Du, A. Jerschow und C. P. Grey, *Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ NMR and SEM*, J Phys Chem C, 119, 16443, **2015**.
- [52] S.-Y. Ham, A. Cronk, Y. S. Meng und J. Jang, *Characterizing the critical challenges of Li-metal solid-state batteries: From micrometer to centimeter*, MRS Bulletin, 48, 1269, **2023**.
- [53] S. A. Kayser, A. Mester, A. Mertens, P. Jakes, R.-A. Eichel und J. Granwehr, *Long-run in operando NMR to investigate the evolution and degradation of battery cells*, Physical Chemistry Chemical Physics, 20, 13765, **2018**.
- [54] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler und J. Zhang, *A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries*, Journal of Power Sources, 254, 168, **2014**.
- [55] 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**.
- [56] 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**.
- [57] E. Schmid, L. Kotschak, H. Nirschl und G. Guthausen, *NMR in Battery Anode Slurries with a V-Shaped Sensor*, Sensors, 24, 3353, **2024**.
- [58] 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**.
- [59] D. D. L. Chung, *Review Graphite*, Journal of Materials Science, 37, 1475, **2002**.
- [60] M. Letellier, F. Chevallier und F. Béguin, *In situ ^7Li NMR during lithium electrochemical insertion into graphite and a carbon/carbon composite*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67, 1228, **2006**.
- [61] 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**.
- [62] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák, *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, Advanced Materials, 10, 725, **1998**.
- [63] K. Märker, C. Xu und C. P. Grey, *Operando NMR of NMC811/Graphite Lithium-Ion Batteries: Structure, Dynamics, and Lithium Metal Deposition*, Journal of the American Chemical Society, 142, 17447, **2020**.
- [64] F. Chevallier, M. Letellier, M. Morcrette, J. M. Tarascon, E. Frackowiak, J. N. Rouzaud und F. Béguin, *In Situ ^7Li -Nuclear Magnetic Resonance Observation of Reversible Lithium Insertion into Disordered Carbons*, Electrochemical and Solid-State Letters, 6, A225, **2003**.
- [65] F. Chevallier, F. Poli, B. Montigny und M. Letellier, *In situ ^7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis*, Carbon, 61, 140, **2013**.
- [66] M. Ender, *Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen*. **2014**.
- [67] J. M. Tarascon und M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature, 414, 359, **2001**.
- [68] B. S. Parimalam, A. D. MacIntosh, R. Kadam und B. L. Lucht, *Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with LiPF_6* , The Journal of Physical Chemistry C, 121, 22733, **2017**.
- [69] J. Janek und W. G. Zeier, *A solid future for battery development*, Nature Energy, 1, 16141, **2016**.
- [70] K. Hayamizu und S. Seki, *Long-range Li ion diffusion in NASICON-type $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) studied by ^7Li pulsed-gradient spin-echo NMR*, Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 23483, **2017**.
- [71] A. G. Jolley, G. Cohn, G. T. Hitz und E. D. Wachsman, *Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$* , Ionics, 21, 3031, **2015**.

- [72] L. Ladenstein, S. Lunghammer, E. Y. Wang, L. J. Miara, H. M. R. Wilkening, G. J. Redhammer und D. Rettenwander, *On the dependence of ionic transport on crystal orientation in NASICON-type solid electrolytes*, Journal of Physics: Energy, 2, 035003, **2020**.
- [73] Q. Ma, C.-L. Tsai, X.-K. Wei, M. Heggen, F. Tietz und J. T. S. Irvine, *Room temperature demonstration of a sodium superionic conductor with grain conductivity in excess of 0.01 S cm^{-1} and its primary applications in symmetric battery cells*, Journal of Materials Chemistry A, 7, 7766, **2019**.
- [74] A. Paoletta, W. Zhu, D. Campanella, S. Kaboli, Z. Feng und A. Vijn, *NASICON lithium ions conductors: Materials, composites, and batteries*, Current Opinion in Electrochemistry, 36, 101108, **2022**.
- [75] A. Sivakumaran, A. J. Samson und V. Thangadurai, *Progress in Sodium Silicates for All-Solid-State Sodium Batteries—a Review*, Energy Technology, 11, 2201323, **2023**.
- [76] L. Qiao, X. Judez, T. Rojo, M. Armand und H. Zhang, *Review—Polymer Electrolytes for Sodium Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 167, 070534, **2020**.
- [77] A. Boschini und P. Johansson, *Characterization of NaX (X: TFSI, FSI) – PEO based solid polymer electrolytes for sodium batteries*, Electrochimica Acta, 175, 124, **2015**.
- [78] P. S. Anantha und K. Hariharan, *Physical and ionic transport studies on poly(ethylene oxide)– NaNO_3 polymer electrolyte system*, Solid State Ionics, 176, 155, **2005**.
- [79] Y. Choo, D. M. Halat, I. Villaluenga, K. Timachova und N. P. Balsara, *Diffusion and migration in polymer electrolytes*, Progress in Polymer Science, 103, 101220, **2020**.
- [80] Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You und Y. Zhang, *Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries*, Polymers (Basel), 10, 1237, **2018**.
- [81] L. Meabe, T. V. Huynh, N. Lago, H. Sardon, C. Li, L. A. O'Dell, M. Armand, M. Forsyth und D. Mecerreyes, *Poly(ethylene oxide carbonates) solid polymer electrolytes for lithium batteries*, Electrochimica Acta, 264, 367, **2018**.
- [82] J. Serra Moreno, M. Armand, M. B. Berman, S. G. Greenbaum, B. Scrosati und S. Panero, *Composite PEO:NaTFSI polymer electrolyte: Preparation, thermal and electrochemical characterization*, Journal of Power Sources, 248, 695, **2014**.
- [83] G. B. Appetecchi, F. Croce, J. Hassoun, B. Scrosati, M. Salomon und F. Cassel, *Hot-pressed, dry, composite, PEO-based electrolyte membranes: I. Ionic conductivity characterization*, Journal of Power Sources, 114, 105, **2003**.
- [84] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta und M. A. Hendrickson, *Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes*, Electrochimica Acta, 46, 2457, **2001**.
- [85] Z. Zhang, Q. Zhang, C. Ren, F. Luo, Q. Ma, Y.-S. Hu, Z. Zhou, H. Li, X. Huang und L. Chen, *A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries*, Journal of Materials Chemistry A, 4, 15823, **2016**.
- [86] Y. Deng, C. Eames, L. H. B. Nguyen, O. Pecher, K. J. Griffith, M. Courty, B. Fleutot, J.-N. Chotard, C. P. Grey, M. S. Islam und C. Masquelier, *Crystal Structures, Local Atomic Environments, and Ion Diffusion Mechanisms of Scandium-Substituted Sodium Superionic Conductor (NASICON) Solid Electrolytes*, Chemistry of Materials, 30, 2618, **2018**.
- [87] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki und G. Ceder, *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 1, 1176, **2010**.
- [88] P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter und R. E. White, *Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite*, Journal of The Electrochemical Society, 146, 8, **1999**.
- [89] H.-j. Guo, X.-h. Li, X.-m. Zhang, H.-q. Wang, Z.-x. Wang und W.-j. Peng, *Diffusion coefficient of lithium in artificial graphite, mesocarbon microbeads, and disordered carbon*, New Carbon Materials, 22, 7, **2007**.
- [90] W. Cai, C. Yan, Y.-X. Yao, L. Xu, R. Xu, L.-L. Jiang, J.-Q. Huang und Q. Zhang, *Rapid Lithium Diffusion in Order@Disorder Pathways for Fast-Charging Graphite Anodes*, Small Structures, 1, 2000010, **2020**.
- [91] J. H. Park, H. Yoon, Y. Cho und C.-Y. Yoo, *Investigation of Lithium Ion Diffusion of Graphite Anode by the Galvanostatic Intermittent Titration Technique*, Materials, 14, 4683, **2021**.
- [92] M. D. Levi und D. Aurbach, *Diffusion Coefficients of Lithium Ions during Intercalation into Graphite Derived from the Simultaneous Measurements and Modeling of Electrochemical Impedance and Potentiostatic Intermittent Titration Characteristics of Thin Graphite Electrodes*, The Journal of Physical Chemistry B, 101, 4641, **1997**.

- [93] D. C. Maxwell, *NMR Studies of the Electronic Structure, Lithium-Ion Dynamics, and Prelithiation of Lithium-Ion Battery Anode Materials*. University of Chambridge, **2021**.
- [94] C. Grosu, C. Panosetti, S. Merz, P. Jakes, S. Seidlmayer, S. Matera, R.-A. Eichel, J. Granwehr und C. Scheurer, *Revisiting the Storage Capacity Limit of Graphite Battery Anodes: Spontaneous Lithium Overintercalation at Ambient Pressure*, PRX Energy, 2, 013003, **2023**.
- [95] D. Guerard und A. Herold, *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*, Carbon, 13, 337, **1975**.
- [96] Q. Ma, M. Guin, S. Naqash, C.-L. Tsai, F. Tietz und O. Guillon, *Scandium-Substituted $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ Prepared by a Solution-Assisted Solid-State Reaction Method as Sodium-Ion Conductors*, Chemistry of Materials, 28, 4821, **2016**.
- [97] S. Naqash, Q. Ma, F. Tietz und O. Guillon, *$\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid state reaction*, Solid State Ionics, 302, 83, **2017**.
- [98] V. Epp, Q. L. Ma, E. M. Hammer, F. Tietz und M. Wilkening, *Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as seen using NMR relaxometry*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 32115, **2015**.
- [99] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth und M. Wilkening, *Highly Mobile Ions: Low-Temperature NMR Directly Probes Extremely Fast Li^+ Hopping in Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$* , The Journal of Physical Chemistry Letters, 4, 2118, **2013**.
- [100] V. Epp, S. Nakhal, M. Lerch und M. Wilkening, *Two-dimensional diffusion in $\text{Li}_{0.7}\text{NbS}_2$ as directly probed by frequency-dependent ^7Li NMR*, J Phys Condens Matter, 25, 195402, **2013**.
- [101] M. Storek und R. Böhmer, *Quadrupolar transients, cosine correlation functions, and two-dimensional exchange spectra of non-selectively excited spin-3/2 nuclei: A ^7Li NMR study of the superionic conductor lithium indium phosphate*, J Magn Reson, 260, 116, **2015**.
- [102] M. Rance und R. A. Byrd, *Obtaining high-fidelity spin-1/2 powder spectra in anisotropic media: Phase-cycled Hahn echo spectroscopy*, Journal of Magnetic Resonance (1969), 52, 221, **1983**.
- [103] D. K. Maurya, R. Dhanusuraman, Z. Guo und S. Angaiah, *Composite polymer electrolytes: progress, challenges, and future outlook for sodium-ion batteries*, Advanced Composites and Hybrid Materials, 5, 2651, **2022**.
- [104] J. Peng, Y. Xiao, D. A. Clarkson, S. G. Greenbaum, T. A. Zawodzinski und X. C. Chen, *A Nuclear Magnetic Resonance Study of Cation and Anion Dynamics in Polymer–Ceramic Composite Solid Electrolytes*, ACS Applied Polymer Materials, 2, 1180, **2020**.
- [105] L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan und J. B. Goodenough, *PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”*, Nano Energy, 46, 176, **2018**.
- [106] L. Zhu, J. Chen, Y. Wang, W. Feng, Y. Zhu, S. F. H. Lambregts, Y. Wu, C. Yang, E. R. H. van Eck, L. Peng, A. P. M. Kentgens, W. Tang und Y. Xia, *Tunneling Interpenetrative Lithium Ion Conduction Channels in Polymer-in-Ceramic Composite Solid Electrolytes*, Journal of the American Chemical Society, 146, 6591, **2024**.
- [107] M. M. Britton, P. M. Bayley, P. C. Howlett, A. J. Davenport und M. Forsyth, *In Situ, Real-Time Visualization of Electrochemistry Using Magnetic Resonance Imaging*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 4, 3019, **2013**.
- [108] K. Romanenko, M. Forsyth und L. A. O'Dell, *New opportunities for quantitative and time efficient 3D MRI of liquid and solid electrochemical cell components: Sectoral Fast Spin Echo and SPRITE*, J Magn Reson, 248, 96, **2014**.
- [109] S. Klamor, K. Zick, T. Oerther, F. M. Schappacher, M. Winter und G. Brunklaus, *^7Li in situ 1D NMR imaging of a lithium ion battery*, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 4458, **2015**.
- [110] V. Küpers, M. Kolek, P. Bieker, M. Winter und G. Brunklaus, *In situ ^7Li -NMR analysis of lithium metal surface deposits with varying electrolyte compositions and concentrations*, Physical Chemistry Chemical Physics, 21, 26084, **2019**.
- [111] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [112] K. Romanenko, L. Y. Jin, P. Howlett und M. Forsyth, *In Situ MRI of Operating Solid-State Lithium Metal Cells Based on Ionic Plastic Crystal Electrolytes*, Chemistry of Materials, 28, 2844, **2016**.
- [113] A. Markert, M. Morales, C. Guntlin, H. Nirschl und G. Guthausen, *Simultaneous Electrochemical Impedance Spectroscopy and Magnetic Resonance Imaging analysis of lithium-ion batteries*, International Journal of Electrochemical Science, 20, 101129, **2025**.

- [114] L. A. Middlemiss, A. J. R. Rennie, R. Sayers und A. R. West, *Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy*, Energy Reports, 6, 232, **2020**.
- [115] P. Vadhva, J. Hu, M. J. Johnson, R. Stocker, M. Braglia, D. J. L. Brett und A. J. E. Rettie, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook*, ChemElectroChem, 8, 1930, **2021**.
- [116] A. J. Ilott, S. Chandrashekar, A. Klöckner, H. J. Chang, N. M. Trease, C. P. Grey, L. Greengard und A. Jerschow, *Visualizing skin effects in conductors with MRI: ^7Li MRI experiments and calculations*, J Magn Reson, 245, 143, **2014**.
- [117] A. J. Ilott, M. Mohammadi, C. M. Schauerman, M. J. Ganter und A. Jerschow, *Rechargeable lithium-ion cell state of charge and defect detection by in-situ inside-out magnetic resonance imaging*, Nature Communications, 9, 1776, **2018**.
- [118] L. Wachsmuth, *Einführung in die Grundlagen der medizinischen Physik*, cell biology and Biophysics,
- [119] J. Hennig, A. Nauerth und H. Friedburg, *RARE imaging: a fast imaging method for clinical MR*, Magnetic Resonance in Medicine, 3, 823, **1986**.
- [120] I. Serša und U. Mikac, *A study of MR signal reception from a model for a battery cell*, J Magn Reson, 294, 7, **2018**.
- [121] M. M. Britton, *Magnetic Resonance Imaging of Electrochemical Cells Containing Bulk Metal*, Chemphyschem, 15, 1731, **2014**.
- [122] S. C. Adediwura, N. Mathew und J. Schmedt auf der Günne, *Combining NMR and impedance spectroscopy in situ to study the dynamics of solid ion conductors*, Journal of Materials Chemistry A, 12, 15847, **2024**.
- [123] 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**.
- [124] U. Tröltzsch, O. Kanoun und H.-R. Tränkler, *Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy*, Electrochim Acta, 51, 1664, **2006**.
- [125] P. Iurilli, C. Brivio und V. Wood, *On the use of electrochemical impedance spectroscopy to characterize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review*, J Power Sources, 505, 229860, **2021**.
- [126] S. Wiemers-Meyer, S. Jeremias, M. Winter und S. Nowak, *Influence of Battery Cell Components and Water on the Thermal and Chemical Stability of LiPF_6 Based Lithium Ion Battery Electrolytes*, Electrochimica Acta, 222, 1267, **2016**.
- [127] S. M. Kuzovchikov, V. V. Zefirov, V. S. Neudachina, T. K. Zakharchenko, A. L. Zybkovets, A. A. Nikiforov, D. I. Gusak, A. Reveguk, M. S. Kondratenko, L. V. Yashina und D. M. Itkis, *Electrolyte refilling as a way to recover capacity of aged lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 601, 234257, **2024**.
- [128] X. Lai, Y. Li, R. Fang, P. Dong, Y. Zheng und Z. Li, *Experimental investigation of the influence of electrolyte loss and replenishment on the critical performances of cylindrical lithium-ion cells*, Journal of Energy Storage, 52, 104951, **2022**.
- [129] D. Manka und E. Ivers-Tiffée, *Electro-optical measurements of lithium intercalation/de-intercalation at graphite anode surfaces*, Electrochimica Acta, 186, 642, **2015**.
- [130] C. Uhlmann, P. Braun, J. Illig, A. Weber und E. Ivers-Tiffée, *Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, LLTO) solid electrolyte*, Journal of Power Sources, 307, 578, **2016**.

6 Anhang

6.1 Festkörperdiffusionskoeffizienten von Lithium in Graphitanoden als Funktion der Temperatur

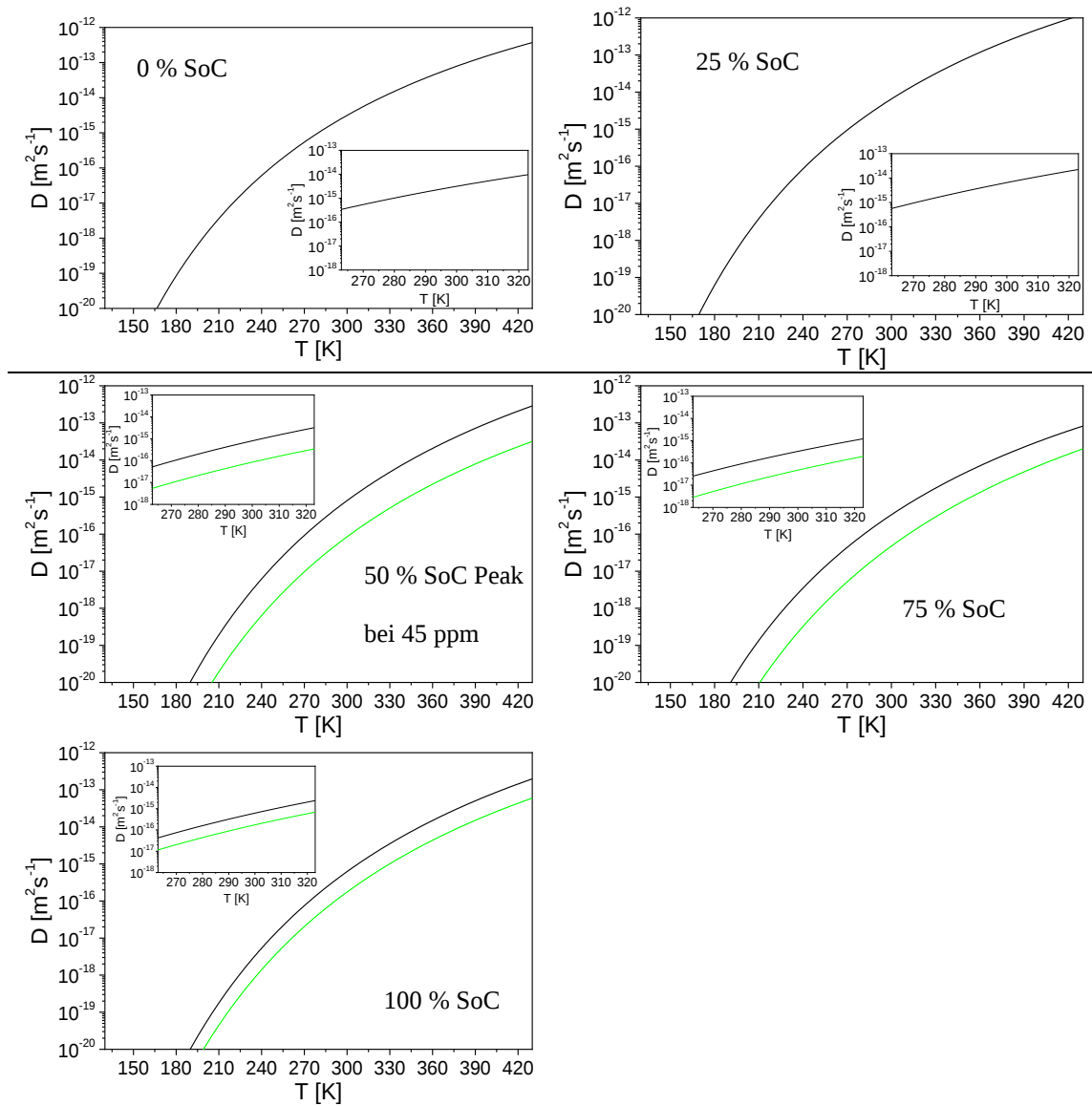


Abbildung 58 Festkörperdiffusionskoeffizienten der verschiedenen Ladezustände, ermittelt aus den Relaxationsdaten des Hahn-Echos (schwarz) und des $\pi/2$ - β Experiments (grün). Inserts zeigen einen Zoom auf die technisch relevanten Temperaturen zwischen 263 K und 323 K. Die Berechnung erfolgt mithilfe von Gleichung 2-23 unter der Annahme einer mittleren Sprungweite l von 3 Å.

6.2 Veröffentlichungen

1. F. Moradipour*, **A. Markert***, T. Rudszuck, N. Röttgen, G. Dück, M. Finsterbusch, F. Gerbig, H. Nirschl und G. Guthausen, *Na⁺ Mobility in PEO-Based Composite Solid-State Electrolytes by NMR*, Journal of Energy and Power Technology, 05, 032, **2023**.
2. **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, 129, 3951, **2025**.
3. **A. Markert**, M. Morales, C. Guntlin, H. Nirschl und G. Guthausen, *Simultaneous Electrochemical Impedance Spectroscopy and Magnetic Resonance Imaging analysis of lithium-ion batteries*, International Journal of Electrochemical Science, 20, 101129, **2025**.
4. **A. Markert**, N. Röttgen, H. Nirschl und G. Guthausen, *Ion and polymer dynamics in solid electrolytes PEO with Na⁺ salts via electrical conductivity and NMR*, Eingereicht bei The Journal of Physical Chemistry C, **2026**.

* Authors contributed equally

6.3 Poster

1. **A. Markert**, M. Gerasimov, U. Krewer, H. Nirschl, G. Guthausen, *Lithium in graphite anodes via transverse relaxation (Poster)*, 30.06.2024 – 04.07.2024, *Euromar2024*, Bilbao, Spanien

6.4 Vorträge

1. **A. Markert**, C. Guntlin, H. Nirschl, G. Guthausen, *Simultaneous Measurement of EIS and MRI of Lithium-Ion Batteries (Vortrag)*, 10.03.2025 – 12.03.2025, *ModVal2025*, Karlsruhe, Deutschland