

# **Festkörper-NMR-Spektroskopie an Batteriematerialien:**

## **Charakterisierung innovativer Feststoffelektrolyte und Hochtemperatur-MAS-NMR**

### **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Holger Kirchhain**

Augsburg, September 2020



Erster Gutachter: Prof. Dr. Leo van Wüllen

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 21.01.2021

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	1
2. Grundlagen .....	3
2.1. Kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien.....	3
2.1.1. Historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie.....	3
2.1.2. Der heutige Stand der Technik.....	5
2.1.2.1. Die Anode .....	6
2.1.2.2. Die Kathode.....	7
2.1.2.3. Der Elektrolyt.....	9
2.1.3. Ausblick .....	12
2.2. Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	14
2.2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....	14
2.2.1.1. Magnetische Abschirmung und chemische Verschiebung.....	18
2.2.1.2. Direkte magnetische Dipolwechselwirkung.....	20
2.2.1.3. Skalare Kopplung .....	22
2.2.1.4. Elektrische Quadrupolwechselwirkung.....	23
2.2.2. Spezielle Techniken der Festkörper-NMR.....	25
2.2.2.1. Magic Angle Spinning .....	25
2.2.2.2. Spinecho-NMR.....	27
2.2.2.3. Kreuzpolarisation .....	28
2.2.2.4. Entkopplungssequenzen: TPPM und FSLG.....	31
2.2.2.5. Rotational Echo DOuble Resonance (REDOR).....	34
2.2.3. Charakterisierung dynamischer Prozesse.....	37
2.2.3.1. Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Linienbreite.....	37
2.2.3.2. Aktivierungsenergie und Spin-Gitter-Relaxationszeit .....	39

3.	Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte .....	42
3.1.	Polymerfeststoffelektrolyte .....	42
3.2.	Der Elektrospinning-Prozesses .....	47
3.3.	Probenherstellung und Messdurchführung.....	51
3.4.	PEO: $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalzuordnung.....	55
3.4.1.	Charakterisierung von PEO 300000 Da .....	63
3.4.2.	Ergänzende Messungen an $^{13}\text{C}$ -angereichertem PEO 8000 Da .....	80
3.5.	PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> .....	85
3.5.1.	$^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie .....	90
3.5.2.	$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie .....	93
3.5.3.	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.....	97
3.5.4.	Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> .....	113
3.6.	PEO:SN:LiTFSI .....	116
3.6.1.	$^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie .....	120
3.6.2.	$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie .....	125
3.6.3.	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.....	129
3.6.4.	Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiTFSI.....	141
3.7.	PEO:SN:LiBOB .....	144
3.7.1.	$^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie .....	147
3.7.2.	$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie.....	150
3.7.3.	$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.....	154
3.7.4.	Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiBOB.....	164
3.8.	PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> .....	166
3.8.1.	$^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektroskopie.....	169
3.8.2.	$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie .....	174

3.8.3.	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie.....	179
3.8.4.	Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> .....	187
3.9.	Abschließende Bewertung.....	190
4.	Kristalline Ionenleiter: Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminate.....	193
4.1.	Li <sub>8</sub> SiP <sub>4</sub> .....	195
4.2.	Weitere kristalline Lithiumphosphide.....	199
4.3.	Zusammenfassung.....	206
5.	MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen.....	208
5.1.	Der Stand der Technik: Hochtemperatursysteme.....	210
5.1.1.	Probentemperierung über eine elektrische Widerstandsheizung.....	210
5.1.2.	Probentemperierung über Laser-Systeme.....	212
5.2.	Kalibration von Hochtemperatursystemen.....	215
5.2.1.	Phasenübergänge.....	215
5.2.2.	T <sub>1</sub> -Spin-Gitter-Relaxationszeiten.....	216
5.2.3.	„Chemical Shift“-Thermometer.....	217
5.3.	Induktives Heizen.....	220
5.3.1.	Entwicklung eines induktiven Heizverfahrens.....	221
5.3.2.	Durchführung von Hochtemperaturmessungen und Anwendungsbeispiele.....	229
5.4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	237
	Anhang.....	239
6.	Abschließende Bemerkungen.....	241
	Literaturverzeichnis.....	244



# 1. Einleitung

Die Energiewende stellt unsere Gesellschaft vor enorme Herausforderungen. Die zunehmende Abkehr von fossilen Brennstoffen und der Ausbau erneuerbarer Energien erfordert leistungsfähige Energiespeicher, um Energie möglichst kompakt und sicher zwischenzuspeichern. In den letzten Jahrzehnten haben sich vor allem Lithium-Ionen-Batterien<sup>1</sup> als kompakte Energiespeicher bewährt und sind aus unserem täglichen Leben kaum noch wegzudenken. Egal ob Laptop, Smartphone oder Elektrowerkzeug, in nahezu jedem Bereich der Consumer-Elektronik stellt die Lithium-Ionen-Batterie im Moment das Maß der Dinge dar. Nicht umsonst wurden die „Väter“ der Lithium-Ionen-Technologie, J. B. Goodenough, M. S. Whittingham und A. Yoshino, 2019 mit dem Chemie-Nobelpreis geehrt. Doch gerade in den Bereichen Elektromobilität und dezentraler Energiespeicherung kommt die aktuelle Generation der Lithium-Ionen-Batterien schnell an ihre Grenzen. Bei den gewaltigen Energiemengen, die in diesen Anwendungen gespeichert werden müssen, rückt zunehmend auch der Punkt der Sicherheit in den Fokus. Die flüssigen, organischen Elektrolyte die in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, stellen hierbei einen großen Schwachpunkt dieser Energiespeicher dar. Bei Beschädigung, oder (lokaler) Überhitzung, neigen diese Energiespeicher zum „thermischen Durchgehen“. D.h. die im Akkumulator gespeicherte Energie wird in kürzester Zeit in Wärme umgewandelt und entzündet den flüssigen Elektrolyten. Die Anwendung dieses Akku-Typs macht somit eine umfangreiche Sicherheitselektronik erforderlich um Tiefentladung, Überladung, thermische Überlastung und Überstrom zu verhindern. Sicherheitsventile verhindern im schlimmsten Fall den unkontrollierten Druckaufbau durch Gasentwicklung bei Zersetzung des Elektrolyten und somit die Explosion der Batterie. Doch trotz dieser Vielzahl an Sicherheitssystemen verbleibt ein nicht zu unterschätzendes Restrisiko und die enorme Verbreitung der Lithium-Ionen-Batterien wird begleitet von großen Schlagzeilen in den Medien beispielsweise über brennende Elektrofahrzeuge, Rückrufaktionen bei Smartphones und explodierende E-Zigaretten.

Große Hoffnungen werden demzufolge in Feststoffbatterien gesetzt, d.h. Batteriekonzepte ohne flüssige Bestandteile und somit mit festem Elektrolyt. Hierzu wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl an potentiellen Kandidaten entwickelt und charakterisiert. Der ideale Feststoffelektrolyt wurde jedoch bisher nicht gefunden. Die Ansätze sind in diesem Bereich aber äußerst vielfältig

---

<sup>1</sup> Wie im englischen Sprachraum üblich, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit zwischen Batterie und Akkumulator unterschieden. Mit „Lithium-Ionen-Batterie“ sind wieder aufladbare Sekundärbatterien gemeint.

## Einleitung

und erstrecken sich von Polymeren über anorganische kristalline Materialien hin zu Gläsern. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie erweist sich hierbei zunehmend als ideale Methode, um die Vielzahl an unterschiedlichen Materialien hinsichtlich Struktur und Dynamik zu charakterisieren. Die vorliegende Arbeit liefert nun einen Einblick in die Möglichkeiten, die die moderne Festkörper-NMR in diesem Bereich bietet. So vielfältig wie die Feststoffelektrolyte ist auch die Anzahl an Themen, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

Der Aufbau ist dabei wie folgt:

Kapitel 2 bildet die allgemeine Einführung in die Themengebiete dieser Arbeit. Es beginnt mit einem ausführlichen Überblick über den aktuellen Stand der Lithium-Ionen-Technologie aus materialwissenschaftlicher Perspektive. Im Anschluss werden die Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie zusammengefasst und die Techniken erläutert, die im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendet wurden.

Kapitel 3 widmet sich elektrogenesponnenen Polymerionenleitern auf Polyethylenoxid(PEO)-Basis und stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Nach einer kurzen theoretischen Einführung in das Gebiet der Polymerionenleiter und in den Elektrosponnen-Prozess folgt eine umfangreiche Charakterisierung von PEO und ausgewählten PEO-Elektrolyten mit verschiedensten Leitsalzen und dem Additiv Succinonitril (SN) mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie. Ziel ist hierbei, durch das in diesem Bereich innovative Elektrosponnen-Verfahren eine deutliche Verringerung unerwünschter kristalliner Anteile und eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolyte zu erzielen.

Kapitel 4 greift das Thema neuer, phosphidischer, kristalliner Lithium-Ionenleiter auf und fasst kurz die Ergebnisse der erstmaligen Charakterisierung verschiedener Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminat zusammen. Diese neuen Feststoffelektrolyte zeigen hierbei ionische Leitfähigkeiten, die bereits jetzt im Bereich etablierter oxidischer und sulfidischer kristalliner Ionenleiter liegen.

Das abschließende Kapitel 5 beschreibt schließlich die Entwicklung eines Hochtemperaturmesssystems für NMR-Spektrometer auf Basis des induktiven Heizens, mit Hilfe dessen sich hoch aufgelöste Spektren von Materialien bei Temperaturen von bis zu 1000 K aufnehmen lassen. Dieses System kommt gänzlich ohne teure, zusätzliche Spezialhardware aus und ist somit besonders für NMR-Labore interessant, die Hochtemperaturforschung aufgrund der damit verbundenen Kosten scheuen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien

Das nachfolgende Kapitel orientiert sich an den Fachbüchern von R. Korthauer <sup>[1]</sup> und P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier <sup>[2]</sup>.

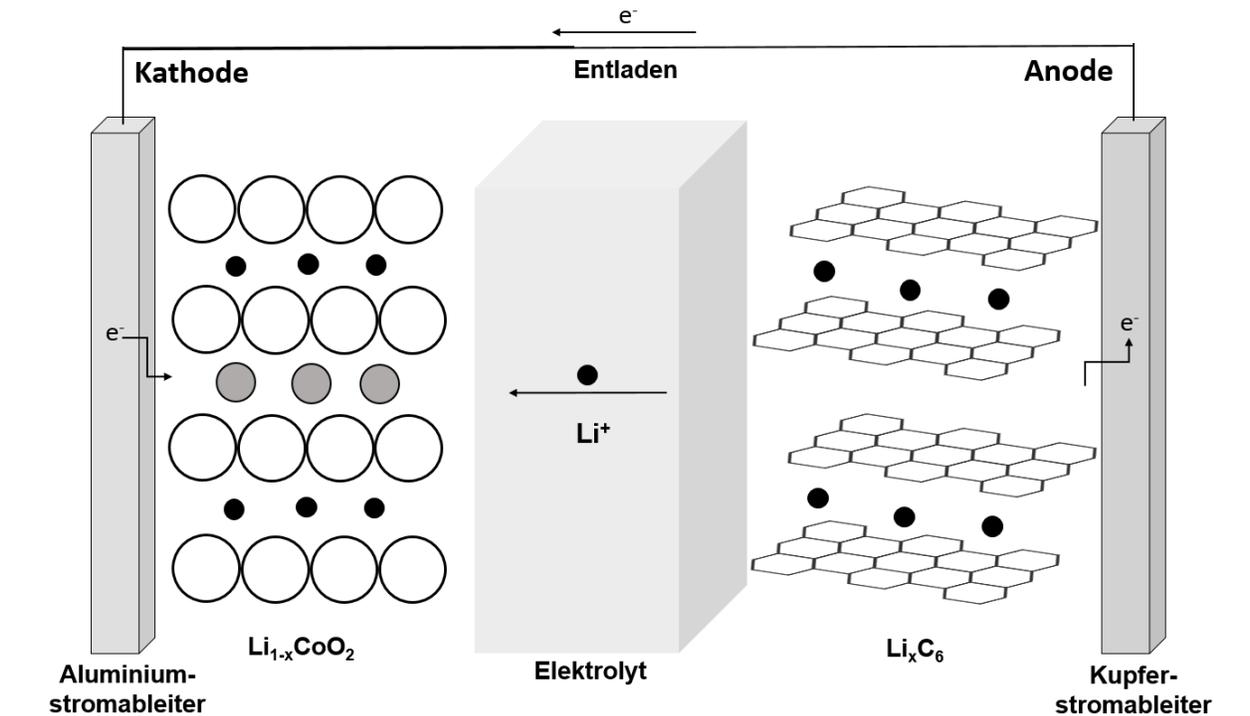
#### 2.1.1. Historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Batterien stellen noch eine verhältnismäßig „junge“ Technologie dar. Die ersten kommerziell erfolgreichen Primärbatterien, d.h. nicht wieder aufladbare Batterien, mit Lithiummetall-Anode und Mangandioxid-Kathode wurden 1972 von Sanyo eingeführt. Die erste wieder aufladbare Sekundärbatterie wurde 1985 von Moli Energy eingeführt und basierte auf einer Lithiummetall-Anode und einer Molybdänsulfid-Kathode. Metallisches Lithium stellt im Prinzip ein ideales Material für Anoden dar, mit einer spezifischen Ladung von 3862 Ah/kg. Das Redoxpotential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) liegt mit -3,05 V sehr niedrig. Dies ermöglicht spezifische Energien von 600 Wh/kg. Jedoch erlaubt das hohe Reduktionsvermögen des Lithiums nicht den Einsatz wässriger Elektrolyte, weshalb auf flüssige Elektrolyte auf Basis organischer Lösemittel zurückgegriffen wurde. Primärbatterien mit Lithiummetall-Anoden werden auch heute noch sehr erfolgreich für Nischenanwendungen, wie beispielsweise Herzschrittmacher, eingesetzt. Bei den wieder aufladbaren Batterien trat jedoch recht schnell das Problem zum Vorschein, dass das auf der Anode elektrochemisch Abgeschiedene Lithium zur Dendritenbildung neigt. Diese tannenbaumförmigen Lithiumfortsätze können im schlimmsten Fall Kathode und Anode kurzschließen und in Verbindung mit dem entflammaren Elektrolyten Brände auslösen. Ende der 1980er Jahre musste Moli energy die Akkus zurückrufen und die Einführung wieder aufladbarer Lithiummetall-Batterien war gescheitert.

Abhilfe versprach das Konzept der Interkalationselektroden, an dem seit den 1970er Jahren geforscht wurde. Die Lithium-Ionen interkalieren und deinterkalieren hier reversibel beim Laden und Entladen in und aus den Wirtsgittern. Dies wird als „Rocking Chair“ oder Schaukelstuhlprinzip bezeichnet. Das Whittingham-Konzept aus dem Jahr 1975 zu Lithium-Interkalationselektroden beschreibt die Einlagerung von Ionen oder kleineren Molekülen in Schicht- und Kanalstrukturen. Entscheidend für die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie war jedoch 1980 die Entdeckung lithierter Schichtoxide durch J. B. Goodenough als Kathodenmaterial. Lithium-Ionen-Batterien werden im Gegensatz zu Lithiummetall-Batterien im ungeladenen Zustand assembliert. Um auf

## Grundlagen

Lithiummetall auf Anodenseite verzichten zu können, musste also zunächst eine Kathode gefunden werden, die das notwendige Lithium bereits enthielt. Das von J. B. Goodenough vorgestellte Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) mit einer nutzbaren Kapazität von 140-150 Ah/kg und einem Potential von 0,8 V gegen die SHE erfüllte diese Voraussetzungen. Nach der Entwicklung von Kohlenstoff-Interkalationselektroden auf der Anodenseite durch A. Yoshino erfolgte 1991 die Markteinführung der wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie, mit kathodischen und anodischen Interkalationselektroden, durch Sony mit einer durchschnittlichen Zellspannung von 3,6 V (Abbildung 2.1). Als Kathode wurde das von J. B. Goodenough patentierte Lithiumkobaltoxid eingesetzt im Verbund mit einer auf dem Patent von A. Yoshino beruhenden amorphen Kohlenstoffanode. Der Elektrolyt bestand aus dem Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  gelöst in organischen Carbonaten. Innerhalb eines Jahrzehnts verdrängten die Lithium-Ionen-Batterien die bis dahin dominierenden Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren aus dem Bereich der Unterhaltungselektronik (Mobiltelefone, Laptops usw.) und ermöglichten die Entwicklung leistungsfähiger Elektrowerkzeuge und schließlich auch konkurrenzfähiger Elektrofahrzeuge.



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle mit  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Kathode und Kohlenstoff-Interkalationselektrode als Anode.

### 2.1.2. Der heutige Stand der Technik

Seit der Einführung der Lithium-Ionen-Batterien durch Sony im Jahr 1991 hat sich am generellen Aufbau nur wenig geändert. Kunststoffgehäuse sind in diesem Batterietyp nicht einsetzbar, da diese feuchtedurchlässig und nicht diffusionsfest gegen die eingesetzten organischen Lösungsmittel des flüssigen Elektrolyten sind. Um das Auslaufen des organischen Elektrolyten und die Hydrolyse des  $\text{LiPF}_6$ -Leitsalzes zu Fluorwasserstoff (HF) zu verhindern, besitzen alle kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Zellen metallische Gehäuse. Die sogenannten „Hardcase“-Gehäuse bestehen typischerweise aus Aluminium oder Edelstahl. Für „Softpack“-Gehäuse werden meist hochveredelte Aluminium-Verbundfolien eingesetzt. Die 1991 von Sony eingeführte Zelle des Typs 18650, die auch heutzutage noch die weitverbreitetste Bauform darstellt, ist eine zylindrische Rundzelle mit Edelstahlgehäuse.

Das namensgebende Lithium macht nur etwa 2 % der Masse der Lithium-Ionen-Zelle aus. Die verbleibenden 98 % verteilen sich auf die Masse der Elektrodenmaterialien, des Elektrolyten und der inaktiven strukturellen Bestandteile. Die Werkstoffe der Anode und Kathode liegen bei der Herstellung als Pulver vor und werden schichtartig auf die Stromableiter aufgetragen. Als kathodischer Stromableiter wird Aluminiumfolie eingesetzt, die über eine hohe elektrische Leitfähigkeit verfügt und gegenüber den an der Kathode vorliegenden hohen Potentialen stabil ist. Auf der Anodenseite wird teurere und schwerere Kupferfolie als Stromableiter verwendet, da Aluminium bei den dort vorherrschenden niedrigen Potentialen Lithium-Aluminium-Legierungen ausbildet. Beschichtet werden die Stromableiter mit einer Suspension (Englisch: „slurry“) aus Elektrodenmaterial, Bindemittel, Leitzusatz und Lösungsmittel. Leitzusätze sind Leitruß oder Leitgraphit die als elektrisches Leitadditiv in den Elektroden dienen. Das Bindemittel bindet das Elektrodenmaterial an die Leitadditive und den metallischen Stromableiter. Üblicherweise wird Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Binder eingesetzt, da es aufgrund der Ausbildung von haarähnlichen Strukturen die Beschichtung effektiv zusammenhält. Separatoren aus Polyethylen und Polypropylen trennen als poröse Membranen Anode und Kathode und werden mit einem flüssigen Elektrolyten benetzt.

Die Lithium-Ionen-Technologie unterscheidet sich zu Blei-Säure-, Nickel/Cadmium- oder Nickel/Metallhydrid-Batterien dahingehend, dass sie nicht auf einem „festen“ chemischen System beruht und im Prinzip verschiedenste Interkalationsmaterialien kombiniert werden können. Die äußere Zellspannung wird durch die Differenz des Potentials der positiven und der negativen

## Grundlagen

Elektrode bestimmt. Bei der Entwicklung der Zelle werden die Anteile von Kathode und Anode so ausbalanciert, dass die reversiblen Kapazitäten gleich sind. Die Energie der Zelle ergibt sich aus dem Produkt der Kapazität und der mittleren Entladespannung in der Einheit Wh. Als Kenngrößen der Zelle dienen so die auf die Masse bezogene spezifische Energie (Wh/kg) und die auf das Volumen bezogene Energiedichte (Wh/l).

### 2.1.2.1. Die Anode

Die Anode in Lithium-Ionen-Batterien besteht typischerweise aus Kohlenstoff und zumeist aus Graphit. Bei Graphit handelt es sich um gestapelte Graphenschichten, d.h. Schichten hexagonal verknüpfter  $sp^2$ - Kohlenstoffe. Die Stapelfolge der hexagonalen Form ist ABABAB mit einem Abstand von 0,3354 nm zwischen den Schichten. Neben dieser existiert auch die rhombohedrische Form mit der Stapelfolge ABCABC, deren Anteil durch das Mahlen von Graphit auf bis zu 20 % ansteigen kann. Die Interkalation von Lithium in die Graphit-Anode erfolgt über wohl definierte 2-Phasen-Plateaus, im Englischen als „staging“ bezeichnet. Durch die Interkalation des Lithiums wandelt sich hierbei die Struktur des Graphits in eine AAAAAA-Stapelfolge um. Die Abstände zwischen den Graphenschichten steigen um 10 % und das Lithium nimmt einen Platz in der Mitte der  $C_6$ -Ringe zwischen zwei Graphenschichten ein. Bei der Beladung der Anode mit Lithium wird in der „Stage 4“ zunächst nur jede vierte Graphitebene mit Lithium besetzt bis zur Zusammensetzung  $LiC_{36-50}$ . Dem folgt der Übergang zu „Stage 3“ in der jede dritte Graphitebene mit Lithium besetzt wird ( $LiC_{25-30}$ ). Diese geht in „Stage 2L“ über, jede zweite Graphitebene wird besetzt und die finale Zusammensetzung beträgt  $LiC_{18}$ . Dann erfolgt der Übergang in die geordnete „Stage 2“, d.h. volle Besetzung jeder zweiten Graphitlage mit der Zusammensetzung  $LiC_{12}$ . Zuletzt geht diese Phase in „Stage 1“ über, in der alle Graphitebenen voll besetzt sind mit der Zusammensetzung  $LiC_6$ . Bei gut strukturierten Graphiten und langsamer Ladegeschwindigkeit kann auch in der Praxis die theoretische reversible spezifische Kapazität von 372 Ah/kg für  $LiC_6$  annähernd erreicht werden. Neben kristallinem Graphit werden aber auch amorphe Kohlenstoffe („hard“ und „soft carbons“) als Anodenmaterial eingesetzt. Diese besitzen keine durchgehende Fernordnung und die Schichtebenabstände variieren deutlich. Sonys erste kommerzielle Lithium-Ionen-Zelle verwendete beispielsweise eine amorphe Kohlenstoffanode, die durch Karbonisierung von Polyfurfurylalkohol-Harz (PFA) hergestellt wurde. Die Interkalation von Lithium verläuft in

diesen Anoden nicht über klar definierte Stufen, sondern weitgehend kontinuierlich. Die nutzbare Kapazität ist kleiner als bei Graphiten (200 – 250 Ah/kg), jedoch erfolgt die Interkalation schneller, da der amorphe Kohlenstoff mehr Eindringpunkte für das Lithium in Bereiche mit ausgeprägter Nahordnung bietet und die Diffusionswege kürzer sind. Amorpher Kohlenstoff als Anode wird so in Anwendungen eingesetzt, die hohe Ströme erfordern.

Auch wenn die Kohlenstoff-Anoden deutlich sicherer sind als die Lithiummetall-Anoden der 80er Jahre, sind sie nicht vollkommen unproblematisch. Die Lithiumeinlagerungspotentiale der Kohlenstoff-Anoden sind nur 0,08 V positiver als das Abscheidpotential von metallischem Lithium. Bereits kleine Fehler beim Design oder dem Laden der Zelle können so zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anode und Dendritenwachstum führen. So besteht auch in diesen Zellen die Gefahr eines Kurzschlusses, der die Entzündung des flüssigen Elektrolyten bewirkt.

### **2.1.2.2. Die Kathode**

Die in kommerziellen Lithium-Ionenbatterien verwendeten Kathodenmaterialien lassen sich in drei Systemklassen einteilen: Schichtoxide, Spinelle und Phosphate. Am häufigsten werden Schichtoxide verwendet, die dem  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Typ angehören (Raumgruppe R-3m;  $\text{LiMO}_2$  mit  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Das bereits in den ersten kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte Lithiumcobaltdioxid (LCO) weist praktisch eine reversible Kapazität von 140 – 150 Ah/kg bei einer Arbeitsspannung von 3,9 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  auf. Die theoretische Kapazität von 274 Ah/kg kann nicht erreicht werden, da die lithiumarme Phase instabil wird und zur Sauerstofffreisetzung neigt, sobald mehr als die Hälfte des interkalierten Lithiums das Wirtsgitter verlassen hat. Eine Überladung der Batterie kann so zu einer heftigen Oxidation des Elektrolyten unter Flammenbildung führen. Da die freigesetzten Gase aus der Zelle nicht entweichen können, besteht bei dem thermischen Durchgehen (engl. „thermal runaway“) die Gefahr einer Explosion der Zelle. Zudem sind die Kobaltverbindungen relativ teuer und reine LCO-Kathoden werden zunehmend vom Markt verdrängt.  $\text{LiNiO}_2$  (LNO) ist kostengünstiger und besitzt eine um etwa 30 % höhere spezifische Kapazität als LCO. Das delithiierte Material bevorzugt jedoch eine Spinellstruktur. Durch eine Teilsubstitution von Nickel durch Cobalt und Aluminium kann das Gitter stabilisiert werden. Kommerziell sehr erfolgreich sind Lithium-Ionen-Batterien mit

## Grundlagen

Kathoden der Zusammensetzung  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA, Nickel Cobalt Aluminium) mit einer Kapazität von 200 Ah/kg und einer Arbeitsspannung von 3,7 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Zellen mit dieser Kathode werden beispielsweise von Panasonic hergestellt und kommen in den Elektrofahrzeugen von Tesla zur Anwendung. Kommerziell dominierend ist NMC (Nickel Mangan Cobalt), das gegenüber NCA eine höhere Zyklenstabilität aufweist. Ursprünglich wurde diese Kathode mit der Stöchiometrie  $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$  und einer Kapazität von 160 Ah/kg (Arbeitsspannung 3,7 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) eingeführt. Bei der Weiterentwicklung dieser Kathoden geht der Trend hin zur weiteren Absenkung des Cobalt und Mangan und Erhöhung des Nickelgehalts mit dem Ziel einer Kapazität von 190 Ah/kg.

Neben den Schichtoxiden ist auch der Spinell  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) als Kathodenmaterial etabliert. Dieser kristallisiert in der Raumgruppe Fd-3m, besitzt eine typische Kapazität von 100 Ah/kg und eine Arbeitsspannung von 4,1 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Verglichen mit LCO weisen Kathoden des Spinell-Typs eine bessere Umweltverträglichkeit, Temperaturstabilität, chemische Beständigkeit sowie niedrigere Kosten auf. Schwachpunkte sind jedoch Zyklenstabilität und Lagerbeständigkeit, da der Spinell nicht stabil gegenüber Säuren wie HF ist, die sich als Reaktionsprodukt des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  mit Spuren von Wasser bilden. Da LMO Hochstromentladefähig ist, wird es oft im Verbund mit NMC in sogenannten „blended cathodes“<sup>[3]</sup> für Hochleistungsanwendungen eingesetzt. Besonders interessant sind Spinelle für zukünftige 5 V Batterien. So bieten Hochvoltspinelle des Typs  $\text{LiM}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  mit  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$  maximale Arbeitsspannungen von bis zu 5,1 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Um diese jedoch als Kathodenmaterial einsetzen zu können, ist zunächst die Entwicklung neuer Elektrolyte erforderlich, da die aktuell verwendeten nur bis 4,3 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$  stabil sind. Das von J. B. Goodenough 1997 als Kathodenmaterial vorgestellte  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) kristallisiert in der Raumgruppe Pnma (Olivin-Struktur). Es besitzt eine nutzbare Kapazität von 160 Ah/kg bei einer Arbeitsspannung von 3,4 V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Die Zyklenfestigkeit von Kathoden dieses Materialtyps ist hervorragend, da die delithiierte  $\text{FePO}_4$ -Phase weitgehend stabil ist und ihr Volumen nur 6,81 % kleiner ist als das Volumen der lithiierten Phase. So kommt es beim Laden und Entladen nicht zur Ausbildung großer struktureller Verwerfungen und Spannungen im Material, die die Kathode beschädigen. LFP ist des Weiteren kostengünstig, ungiftig und ökologisch unbedenklich. Aufgrund der stark kovalenten Phosphatbindungen ist eine Sauerstofffreisetzung bei Fehlfunktion der Zelle nahezu ausgeschlossen. Die thermische Stabilität ist ebenfalls sehr gut, wie auch die Kompatibilität mit allen üblichen Elektrolyten. Es ist dazu noch das einzige Kathodenmaterial, das sowohl schnellentlade- und schnellladefähig ist. Da die

phosphatbasierten Kathoden verglichen mit den bereits diskutierten Schichtoxiden und Spinellen noch recht „neu“ sind, steht die Optimierung der Materialeigenschaften noch am Anfang. Das Eisen in der Olivin-Struktur lässt sich beispielsweise durch andere Übergangsmetalle ersetzen.  $\text{LiMnPO}_4$  (LMP) weist bei gleicher Kapazität wie LFP einer Arbeitsspannung von 4,1 V gegen  $\text{Li/Li}^+$  auf. Bei  $\text{LiCoPO}_4$  liegt die Arbeitsspannung gegen  $\text{Li/Li}^+$  bei 4,8 V, bei  $\text{LiNiPO}_4$  sogar bei 5,1 V. So sind die Olivine als Kathodenmaterial in zukünftigen 5 V-Batterien hoch interessant, wobei auch hier nochmal erwähnt werden soll, dass bisher noch kein Elektrolyt zur Verfügung steht, der bei diesen hohen Spannungen stabil ist.

### 2.1.2.3. Der Elektrolyt

Bei den heute in Lithium-Ionen-Batterien verwendeten flüssigen Elektrolyten handelt es sich um komplexe Multikomponentensysteme. Die Anforderungen, die an den Elektrolyten gestellt werden, sind dabei äußerst vielfältig. Im Idealfall sollte er eine hohe ionische Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich, d.h.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $+80\text{ }^\circ\text{C}$ , aufweisen. Er sollte mehrere tausend Zyklen überstehen, chemisch und elektrochemisch kompatibel mit den verwendeten Elektroden und Inaktivmaterialien sein und des Weiteren sicher und ökologisch als auch ökonomisch unproblematisch sein. Jedoch existiert dieser ideale Elektrolyt nicht und Verbesserungen einer Eigenschaft ziehen oft Verschlechterungen anderer Eigenschaften nach sich. Die in den Batterien eingesetzten Elektrolyte bestehen heute aus Leitsalzen, organischen Lösungsmitteln und Additiven. Meist werden zwei bis vier verschiedene Lösungsmittel miteinander kombiniert. Mischungen verschiedener Leitsalze werden nur begrenzt verwendet.

Als organische Lösungsmittel sind aprotische und hoch polare Ether und Ester geeignet. Etherhaltige Lösungsmittel bieten aufgrund der niedrigen Viskosität meist sehr hohe Leitfähigkeiten, jedoch ist ihre elektrochemische Stabilität begrenzt. Sie werden bereits bei Potentialen im Bereich von 4 V gegen  $\text{Li/Li}^+$  oxidiert und wurden so nach der Einführung von 4 V-Übergangsmetalloxiden als Kathodenmaterial der Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien vom Markt verdrängt. Heute werden fast ausschließlich Ester und vor allem organische Diester der Carbonsäure (Carbonate) verwendet. Die Lösungsmittelgemische setzen sich meist aus zyklischen Carbonaten wie Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) und offenkettigen Carbonaten wie Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC)

## Grundlagen

zusammen. Die zyklischen Carbonate weisen hohe Dipolmomente bei moderater Viskosität auf, die offenkettigen Carbonate moderate Dipolmomente bei niedriger Viskosität. EC nimmt gerade bei Verwendung kohlenstoffbasierter Anoden eine Sonderrolle ein, da es besonders geeignet ist um eine SEI („solid electrolyte interface“) auf der Anodenoberfläche aufzubauen. Die Aktivmaterialien der Lithium-Ionenzelle werden im stabilen Zustand verarbeitet. Die Zelle befindet sich deshalb direkt nach der Herstellung im ungeladenen Zustand und ist erst nach der sogenannten Formation, dem erstmaligen Laden, gebrauchsfertig. Dabei zersetzt sich etwas Elektrolyt an der Anodenoberfläche und bildet die als SEI bekannte schützende Passivierungsschicht, verbunden mit einem irreversiblen Kapazitätsverlust der Zelle von etwa 80 Ah/kg. Dieser schwer lösliche Niederschlag aus Lithiumsalzen und Polyolefinen ist elektrisch isolierend aber durchlässig für Lithium-Ionen. Die Schutzschicht verhindert das weitere Eindringen von Lösungsmittelmolekülen in das Graphitgitter, die dieses aufweiten und zersetzen würden und ist somit entscheidend für die Zyklenstabilität, Sicherheit und Lebensdauer der Zelle. Die Qualität dieser Passivierungsschicht fällt dabei in der Reihenfolge

EC >> DMC > EMC > DEC >> PC.

PC ist beispielweise 200 mV reduktionsstabiler als EC, wodurch es tief in den Graphit interkaliert werden kann und sich dort unter CO<sub>2</sub>-Bildung zersetzt. Reines EC kann jedoch nicht als Lösungsmittel verwendet werden, da es mit einem Schmelzpunkt von 36 °C bei Raumtemperatur fest vorliegt. Üblich sind deshalb Elektrolytmischungen aus 20 – 50 % EC mit offenkettigen Carbonaten niedriger Viskosität (DMC, DEC oder EMC). Additive werden eingesetzt, um Aufbau und Eigenschaften der SEI weiter zu optimieren. Diese werden bei der Formation früher als die Lösungsmittelmoleküle an der Anode reduziert. Meist wird Vinylencarbonat als Additiv eingesetzt, dass bei Spannungen von 1 – 1,1 V gegen Li/Li<sup>+</sup> reduziert wird und einen sehr dünnen Film auf der Anode bildet.

Seit der Einführung der Lithium-Ionen-Batterie dominiert LiPF<sub>6</sub> den Markt der Leitsalze für kommerzielle Batterien. Bereits in den 60er Jahren wurde dieses in Lithiummetall-Batterien verwendet und seit den 80er Jahren ist hochreines LiPF<sub>6</sub> industriell verfügbar. Es zeigt eine ionische Leitfähigkeit von 10,7 mS/cm bei Raumtemperatur in EC/DMC (1 mol/l) und ist elektrochemisch stabil bis 4,8 V gegen Li/Li<sup>+</sup>. Des Weiteren ist es recht gut verträglich mit den übrigen Zellkomponenten und korrodiert nicht den Aluminium-Stromableiter der positiven

Elektrode. Nachteilig ist vor allem die geringe thermische Stabilität. Es zersetzt sich im organischen Lösungsmittel bereits bei 70 °C zu LiF und dem stark lewissauren PF<sub>5</sub>, das im Folgenden eine Polymerisation des Elektrolyten bewirkt. Zudem ist es nicht hydrolysestabil und reagiert bereits mit Spuren von Wasser unter Bildung von Flussäure (HF).

LiBF<sub>4</sub> zeigt eine Leitfähigkeit von 4,9 mS/cm bei Raumtemperatur in EC/DMC (1 mol/l) und ist elektrochemisch stabil bis 4,7 V gegen Li/Li<sup>+</sup>. Es neigt ebenfalls zur Bildung von HF bei der Reaktion mit Wasser und führt zudem zu einer unerwünschten Passivierung der Anodenoberfläche. Bei hohen Temperaturen wird die starke Lewis-Säure BF<sub>3</sub> freigesetzt.

LiTFSI (LiC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Lithium bis(trifluoromethansulfonyl)imid) gehört zu den neueren Leitsalzen und löst LiPF<sub>6</sub> zunehmend ab. Es ist ebenfalls hoch leitfähig mit 9,0 mS/cm bei Raumtemperatur in EC/DMC (1 mol/l) und elektrochemisch stabil über 4,8 V gegen Li/Li<sup>+</sup>. Weiterhin ist es thermisch sehr stabil und auch hydrolysestabil und neigt somit nicht zur HF-Bildung in Gegenwart von Wasser. Nachteilig ist, dass es den Aluminium-Stromableiter der positiven Elektrode nicht ausreichend passiviert und die Korrosion bereits bei 3,7 V einsetzt. Auch der mehrstufige Herstellungsprozess macht es im Vergleich zu LiPF<sub>6</sub> recht teuer.

Das halogenfreie Chelato-Borat LiBOB (LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Lithium bis(oxalato)borat) gilt als umweltfreundliche Alternative zu den bestehenden Leitsalzen. Es ist elektrochemisch stabil bis 4,5 – 5 V gegen Li/Li<sup>+</sup>, thermisch stabil und gut verträglich mit den übrigen Komponenten. Nachteilig ist die vergleichsweise moderate Leitfähigkeit von 7,5 mS/cm bei Raumtemperatur in EC/DMC (1 mol/l). Seine Hydrolyseempfindlichkeit ist zunächst nachteilig, macht es aber als Additiv in LiPF<sub>6</sub>-basierten Elektrolyten interessant, da es Wasserspuren im Elektrolyten bindet und so die Zersetzung von LiPF<sub>6</sub> zu HF verringert. Des Weiteren bildet es sowohl auf Kohlenstoff-basierten Anoden als auch auf dem kathodischen Aluminium-Stromableiter passivierende Schutzschichten. Bei Verwendung von LiBOB als Lösungsmitteladditiv kann so der Anteil von EC am Elektrolyten verringert werden. Die AlBO<sub>3</sub>-Passivierungsschicht auf dem kathodischen Aluminium-Stromableiter kann Potenzialen bis 5 V widerstehen und verlängert die Lebensdauer der Zellen erheblich.

### 2.1.3. Ausblick

Die Energiedichten auf Zellebene sind mit den heute etablierten Materialien weitgehend ausgereizt. Kurzfristig sind nur auf der Anodenseite bei der Lithium-Ionen-Technologie mit flüssigem, organischem Elektrolyten noch Kapazitätsgewinne zu erwarten, beispielsweise durch Verwendung von Kohlenstoff-Silizium-Blends. Reine Silizium-Anoden besitzen zwar eine theoretische Kapazität von  $4212 \text{ Ah/kg}^{[1]}$  ( $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ), leiden aber beim Beladen mit Lithium unter einer Volumenausdehnung von etwa 300 %. Dies führt zur Zerstörung der Anode beim wiederholten Be- und Entladen. Kohlenstoff-Silizium-Anoden besitzen jedoch bereits mit nur 10 % Silizium-Anteil (bezogen auf die Masse) eine spezifische Kapazität von  $700 \text{ Ah/kg}$ , was einer Verdopplung der Kapazität gegenüber Interkalationsgraphit entspricht.

Mittelfristig kommt dem Elektrolyten für zukünftige Batteriegenerationen eine Schlüsselfunktion zu. Nicht nur, da dem Sicherheitsaspekt immer leistungsfähigerer Batterien Rechnung getragen werden muss, wodurch flüssige und brennbare organische Elektrolyte zukünftig ersetzt werden müssen. Auch für Hochvoltkathoden im 5 V-Bereich müssen neue Elektrolyte entwickelt werden. Hoffnungsträger sind hierbei Feststoffelektrolyte, ob nun Polymere, Gläser oder kristalline Keramiken. Feststoffelektrolyte können auch zu einer Renaissance der Lithium-Metallanoden führen, wenn sie das Problem des Dendriten-Wachstums zwischen Anode und Kathode erfolgreich unterbinden. Dies ist unabdingbar, um „futuristische“ Batteriekonzepte wie Lithium-Schwefel und Lithium-Luft-Batterien mit theoretischen Energiedichten von enormen  $2500 \text{ Wh/kg}$  bzw.  $11600 \text{ Wh/kg}$  (unter Vernachlässigung der Masse des Sauerstoffs) zu realisieren. Im Moment bilden kommerzielle Batterien mit „festem“ Elektrolyten trotz massivem Forschungsaufwand noch eine überschaubare Nische, wobei wohl die von der französischen Bolloré-Gruppe produzierte LMP-Batterie (Lithium-Metal-Polymer) den bekanntesten Vertreter darstellt. In dieser Zelle wird eine  $\text{LiFePO}_4$ -Kathode und eine Lithium-Metall-Anode in Verbindung mit einem Feststoffelektrolyten auf PEO-Basis mit gelöstem Lithium-Salz eingesetzt <sup>[4]</sup>. Der Polymerelektrolyt bietet hier kaum durchgehende Pfade, in denen sich Dendriten ausbilden können <sup>[1]</sup>. Mittlerweile wurden mehr als 2000 Elektrofahrzeuge mit dieser Batterie verkauft und Daimler fertigt für die Stadt Wiesbaden 41 eCitaro-Linienbusse, die mit LMP-Batterien ausgestattet sein werden <sup>[5]</sup>. Noch müssen diese „Feststoffbatterien“ jedoch bei Temperaturen von  $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , und somit über dem Schmelzpunkt von PEO, betrieben werden, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewährleisten. So ist ein zusätzliches Heizsystem erforderlich, das die Effizienz

dieser Batterien verringert. Die PEO-Elektrolyte, deren NMR-Spektroskopische Charakterisierung den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet, greifen diesen Punkt auf, mit dem Ziel, durch ein alternatives Herstellungsverfahren und SN als zusätzliches festes Additiv die Leitfähigkeiten gerade im Bereich der Raumtemperatur signifikant zu steigern.

## 2.2. Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Ausführungen in diesem Kapitel orientieren sich an ausgewählten Lehrbüchern der NMR-Spektroskopie <sup>[6]</sup>.

### 2.2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance; Kernspinresonanz) dient das magnetische Moment  $\mu$  des Atomkerns als Messsonde. Atomkerne mit gerader Neutronenzahl und ungerader Protonenzahl bzw. ungerader Neutronenzahl und gerader Protonenzahl besitzen einen halbzahligen Kernspin. Atomkerne mit ungerader Neutronen- und Protonenzahl besitzen einen ganzzahligen Kernspin. Kerne mit gerader Neutronen- und Protonenzahl sind NMR-inaktiv. In der quantenmechanischen Definition hängt dieses magnetische Moment vom Kernspinoperator  $\hat{I}$  und dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  ab.

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I} \quad (2.1)$$

Das gyromagnetische Verhältnis stellt eine kernspezifische Konstante dar, die die NMR-Spektroskopie zu einer elementselektiven Messmethode macht. Quantenmechanisch zeigt der dimensionslose Kernspinoperator, der kein Analogon in der klassischen Physik besitzt, die Eigenschaften eines Drehimpulsoperators. Für die Kommutatorrelationen des Betragsquadrats  $\hat{I}^2$  und der kartesischen Vektorkomponenten  $\hat{I}_{x,y,z}$  gilt:

$$\begin{aligned} [\hat{I}^2, \hat{I}_x] &= 0; & [\hat{I}^2, \hat{I}_y] &= 0; & [\hat{I}^2, \hat{I}_z] &= 0; \\ [\hat{I}_x, \hat{I}_y] &= i\hat{I}_z; & [\hat{I}_y, \hat{I}_z] &= i\hat{I}_x; & [\hat{I}_z, \hat{I}_x] &= i\hat{I}_y. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Nur der Betrag und eine Richtungskomponente des Kernspins können gleichzeitig exakt bestimmt werden. Für die Betrags- und Richtungsquantelung gilt des Weiteren mit der Betragsquantenzahl  $I$  und der Orientierungsquantenzahl  $m$ :

$$\begin{aligned} \text{Betragsquantelung: } \hat{I}^2 |I, m\rangle &= I(I + 1) |I, m\rangle \\ \text{mit } I &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \\ \text{Richtungsquantelung: } \hat{I}_z |I, m\rangle &= m |I, m\rangle \\ \text{mit } m &= -I, -I + 1, \dots, I - 1, I. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Der Kernspin besitzt  $2I + 1$  entartete Zustände. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kann diese Entartung aufgehoben werden. Die Aufspaltung der Energieniveaus wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet. In der klassischen Physik ergibt sich die Wechselwirkungsenergie  $E$  eines Dipols  $\boldsymbol{\mu}$  mit einem Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  nach

$$E = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_0 \quad . \quad (2.4)$$

In der quantenmechanischen Betrachtung erfolgt die Berechnung analog über den Dipoloperator  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  und den Zeeman-Operator<sup>2</sup>  $\hat{H}_z$ . In der üblichen Konvention wird die Richtung des Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  entlang der z-Achse im Laborkoordinatensystem definiert.

$$\hat{H}_z = -\frac{\hat{\boldsymbol{\mu}}}{h}\mathbf{B}_0 = -\frac{1}{2\pi}\gamma\mathbf{B}_0\hat{I}_z \quad (2.5)$$

Das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ergibt

$$\hat{H}_z|I, m\rangle = -\frac{1}{2\pi}\gamma B_0\hat{I}_z|I, m\rangle = -\frac{1}{2\pi}\gamma B_0 m|I, m\rangle \quad . \quad (2.6)$$

Für die Eigenwerte  $\frac{E_{I,m}}{h}$  des Zeeman-Operators gilt demnach

$$\frac{E_{I,m}}{h} = -\frac{1}{2\pi}\gamma B_0 m \quad . \quad (2.7)$$

Durch die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  ist die Energie für den Übergang zwischen zwei Zeeman-Niveaus durch

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (2.8)$$

gegeben. Der Übergang lässt sich durch Einstrahlen einer elektromagnetischen Welle in Resonanz gemäß der Bohrschen Frequenzbedingung  $\Delta E = \hbar\omega_0$  induzieren.

$$\frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\gamma B_0 \quad (2.9)$$

Liegen magnetische Momente nicht parallel zur z-Achse, so wirkt auf diese ein Drehmoment und sie präzedieren mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  um die Richtung des äußeren Magnetfeldes.

---

<sup>2</sup> Hamilton-Operatoren sind in dieser Arbeit in Hz angegeben

$$\frac{\omega_L}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 \quad (2.10)$$

Die in einem NMR-Experiment untersuchten Spin-Ensembles besetzen die  $2I + 1$  Zeeman-Niveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung. So folgt für zwei benachbarte Energieniveaus  $N_{+\frac{1}{2}}$  und  $N_{-\frac{1}{2}}$ :

$$\frac{N_{-\frac{1}{2}}}{N_{+\frac{1}{2}}} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T}\right] . \quad (2.11)$$

Setzt man voraus, dass  $E \ll k_B T$ , kann eine Reihenentwicklung des Exponentialterms durchgeführt werden, die nach dem linearen Term abgebrochen wird.

$$\frac{N_{-\frac{1}{2}}}{N_{+\frac{1}{2}}} \approx 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (2.12)$$

Diese „Hochtemperaturnäherung“ kann für Temperaturen oberhalb von 1 K angewendet werden. Die makroskopische Magnetisierung beträgt

$$\mathbf{M}_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I + 1)}{3 k_B T} \mathbf{B}_0 = \chi \mathbf{B}_0 \quad (2.13)$$

mit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$ . Da die makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}_0$  proportional zur Teilchenzahl  $N$  ist, stellt die NMR-Spektroskopie nicht nur eine elementselektive, sondern auch eine quantitative Messmethode dar.

Heutige NMR-Spektrometer setzen typischerweise das Impuls-Verfahren ein. Ein kurzer Radiofrequenzpuls (rf-Puls) strahlt ein breites Frequenzband ein und regt Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus an. Die vom Puls generierte, linear polarisierte elektromagnetische Welle, von der nur der magnetische Anteil in der NMR-Spektroskopie relevant ist, kann als zwei gegenläufige, zirkular polarisierte Wellen betrachtet werden. Oszilliert die eingestrahlte Welle mit der Larmorfrequenz der Spins, kann die Welle mit dem „richtigen“ Drehsinn mit diesen wechselwirken (Resonanz). Der Hamiltonian des rf-Pulses lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\hat{H}_{RF} = \frac{1}{2\pi} \gamma 2 B_1 \cos(\omega_L t) \hat{I}_x . \quad (2.14)$$

Auch die eingestrahlte magnetische Komponente des rf-Pulses, deren Nutationsfrequenz  $\omega_1 = \gamma B_1$  beträgt, übt klassisch betrachtet ein Drehmoment auf die Magnetisierung aus. Da während der Dauer des rf-Pulses somit nun zwei Präzessionsbewegungen gleichzeitig vorliegen, die Präzession der Magnetisierung mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  um  $\mathbf{B}_0$  und mit der Nutationsfrequenz  $\omega_1$  um  $\mathbf{B}_1$ , wechselt man zur einfacheren Betrachtung vom Laborkoordinatensystem  $(x,y,z)$  in das rotierende Koordinatensystem  $(x',y',z)$ . In diesem Koordinatensystem ist  $\mathbf{B}_1$  ortsfest. Wird beispielsweise die  $\mathbf{B}_1$ -Komponente entlang der  $x'$ -Achse fixiert, so rotiert die Magnetisierung um diese in der  $y'$ - $z$ -Ebene. Die Auslenkung der Magnetisierung aus der  $z$ -Richtung  $\alpha$  lässt sich über die Amplitude des rf-Pulses  $B_1$  sowie dessen Dauer  $t_p$  variieren:

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad . \quad (2.15)$$

Meist kommen in der NMR-Spektroskopie  $90^\circ$ -Pulse zum Einsatz. Der rf-Puls wird beendet, wenn sich die Magnetisierung in der  $x'$ - $y'$ -Ebene befindet. Die Magnetisierung zeigt in der  $x'$ - $y'$ -Ebene daraufhin einen exponentiellen Abfall mit der Zeitkonstanten  $T_2^*$ . Diese transversalen Relaxationsprozesse werden durch Inhomogenitäten des Magnetfelds sowie starke homonukleare Dipolkopplungen verursacht. Die Präzession der Magnetisierung in der Messspule erzeugt hierbei ein zeitabhängiges Spannungssignal, das im Empfänger mit der Anregungsfrequenz  $\omega_A$  gemischt wird. Hieraus resultiert, unter Verwendung eines low pass Filters, ein analoges Zeitsignal mit der Frequenz  $(\omega_L - \omega_A)$ , der sogenannte „Free Induction Decay“ (FID):

$$FID_{(t)} = \cos((\omega_L - \omega_A)t) \exp\left[-\frac{t}{T_2^*}\right] \quad . \quad (2.16)$$

Nach der Digitalisierung dieses Zeitsignals erfolgt schließlich eine Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne gemäß

$$S_{(\omega_L - \omega_A)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty FID_{(t)} \exp[-i(\omega_L - \omega_A)t] dt \quad . \quad (2.17)$$

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie sind neben den externen Beiträgen auch interne Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung. Diese beeinflussen die Form der resultierenden Spektren und liefern somit eine Vielzahl an Informationen zur lokalen Umgebung der betrachteten Nuklei. Der Gesamt-Hamiltonian  $\hat{H}_{ges}$  kann als Summe der Hamilton-Operatoren der verschiedenen internen und externen Beiträge formuliert werden.

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \quad (2.18)$$

In Tabelle 2.1 werden die einzelnen Beiträge kurz erläutert.

**Tabelle 2.1:** Hamilton-Operatoren sowie Kurzbeschreibung der externen ( $\hat{H}_Z$ ,  $\hat{H}_{RF}$ ) und internen ( $\hat{H}_{CS}$ ,  $\hat{H}_{DD}$ ,  $\hat{H}_J$ ,  $\hat{H}_Q$ ) Wechselwirkungen.

$\hat{H}_Z$	Zeeman-Wechselwirkung	Wechselwirkung der Spins mit dem äußeren Magnetfeld
$\hat{H}_{RF}$	Radiofrequenzfeld	Wechselwirkung der Spins mit der eingestrahlten rf-Welle
$\hat{H}_{CS}$	Chemische Verschiebung	Magnetische Abschirmung des Kernspins durch die elektronische Umgebung
$\hat{H}_{DD}$	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kernspins über den Raum
$\hat{H}_J$	Skalare Kopplung	Indirekte magn. Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kernspins über die Bindungen
$\hat{H}_Q$	Quadrupolwechselwirkung	Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments mit elektr. Feldgradienten

### 2.2.1.1. Magnetische Abschirmung und chemische Verschiebung

Die Magnetische Abschirmung kennzeichnet die Beeinflussung der Resonanzfrequenz eines Atomkerns durch seine Elektronenhülle. In dieser werden entsprechend der Lenzschen Regel Abschirmströme induziert, deren Magnetfeld das effektive Magnetfeld am Kernort abschwächen. Man bezeichnet diesen abschirmenden Effekt als diamagnetischen Beitrag. Zusätzlich können auch paramagnetische Effekte auftreten, die das effektive Magnetfeld am Kernort verstärken. Diese treten auf, wenn das äußere Magnetfeld die Elektronenverteilung im Grundzustand stört und diesem angeregte Zustände mit paramagnetischen Anteilen beimischt. Für den Hamilton-Operator der chemischen Abschirmung folgt:

$$\hat{H}_{CS} = \frac{1}{2\pi} \sum_i^{Spins} \gamma_i \hat{I}_{(i)} \vec{\sigma}_{(i)} \mathbf{B}_0 \quad (2.19)$$

Der Tensor der chemischen Verschiebung  $\vec{\sigma}_{(i)}$  wird durch eine 3x3-Matrix beschrieben. Wechselt man vom Laborachsensystem (LAS) in das Hauptachsensystem (HAS), nimmt der Tensor Diagonalgestalt an. Für die Diagonalwerte folgt nach der Haeberlen-Mehring-Spiess-Konvention  $|\sigma_{zz}^{HAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{xx}^{HAS} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{yy}^{HAS} - \sigma_{iso}|$ . Die Charakterisierung der chemischen

Abschirmung erfolgt über die isotrope Chemische Abschirmung  $\sigma_{iso}$ , den Anisotropieparameter  $\Delta$  und den Asymmetrieparameter  $\eta$ :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^{HAS} + \sigma_{yy}^{HAS} + \sigma_{zz}^{HAS}) \quad (2.20)$$

$$\Delta = \sigma_{zz}^{HAS} - \sigma_{iso} \quad (2.21)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{yy}^{HAS} - \sigma_{xx}^{HAS}}{\sigma_{zz}^{HAS} - \sigma_{iso}} \quad (2.22)$$

Die Resonanzfrequenz ist durch diese Tensoreigenschaften abhängig von der Orientierung relativ zum Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ , angegeben durch die Polarwinkel  $\theta$  und  $\phi$ .

$$\omega(\theta, \phi) = \gamma B_0 \left( 1 - \sigma_{iso} - \frac{1}{2} (\sigma_{zz}^{HAS} - \sigma_{iso}) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right) \quad (2.23)$$

In Flüssigkeiten werden die anisotropen Anteile durch die Brownsche Molekularbewegung ausgemittelt. In starren polykristallinen Festkörpern oder Gläsern sorgen die statistisch verteilten Orientierungen jedoch für eine Verteilung der Resonanzfrequenzen, wodurch ein breites "Pulverspektrum" resultiert. Die Linienform lässt sich durch Integration über alle Winkeleinstellungen angeben:

$$\int f(\omega) d\omega \propto \int \sin \theta d\theta \int d\phi \quad (2.24)$$

Um die Position der Signale in der NMR-Spektroskopie anzugeben, wird die Chemische Verschiebung  $\delta$  in der Einheit ppm angegeben. Diese ergibt sich aus Lage des Signals der Probe relativ zur Lage des Signals einer definierten Referenzsubstanz.

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (2.25)$$

Die chemische Verschiebung hängt so nicht von der Stärke des  $\mathbf{B}_0$ -Feldes ab und Spektren, die bei unterschiedlichen Feldstärken gemessen werden, können direkt miteinander verglichen werden.

### 2.2.1.2. Direkte magnetische Dipolwechselwirkung

Ein Kernspin erzeugt aufgrund seines magnetischen Moments  $\boldsymbol{\mu}_i$  bereits selbst ein schwaches Magnetfeld  $\mathbf{B}_{D(r)}$ . Er kann mit anderen Kernen in seiner Umgebung wechselwirken, wobei die Stärke dieses Magnetfelds als Funktion der Entfernung der wechselwirkenden Kerne angegeben werden kann:

$$\mathbf{B}_{D(r)} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_i}{r^3} - \frac{3\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{r}}{r^5} \right) . \quad (2.26)$$

Für die Wechselwirkungsenergie zweier Dipole mit magnetischen Momenten  $\boldsymbol{\mu}_i$  und  $\boldsymbol{\mu}_j$  im Abstand  $\mathbf{r}$  gilt

$$E_{DD(i,j)} = -\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{B}_{D(r)} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{\boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{r})}{r^5} \right) . \quad (2.27)$$

Wird über alle Spinpaare summiert, kann der Hamilton-Operator der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung formuliert werden:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \sum_i^{Spins} \sum_{j>i}^{Spins} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar}{r^3} \left( \hat{\mathbf{I}}_{(i)} \hat{\mathbf{I}}_{(j)} - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_{(i)} \mathbf{r})(\hat{\mathbf{I}}_{(j)} \mathbf{r})}{r^2} \right) . \quad (2.28)$$

Im Polarkoordinatensystem  $(r, \theta, \phi)$  lässt sich der Hamilton-Operator als

$$\hat{H}_{DD} = d(A + B + C + D + E + F) \quad (2.29)$$

formulieren, der üblicherweise als „Dipolalphabet“ bezeichnet wird. Die Dipolkopplungskonstante  $d$  in Hz ergibt sich durch

$$d = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar}{8\pi^2 r^3} . \quad (2.30)$$

Die einzelnen Terme im Dipolalphabet sind definiert durch

$$\begin{aligned}
 A &= \hat{\mathbf{I}}_{z(i)} \hat{\mathbf{I}}_{z(j)} (1 - 3\cos^2\theta) \\
 B &= -\frac{1}{4} (\hat{\mathbf{I}}_{(i)}^+ \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^- + \hat{\mathbf{I}}_{(i)}^- \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^+) (1 - 3\cos^2\theta) \\
 C &= -\frac{3}{2} (\hat{\mathbf{I}}_{(i)}^+ \hat{\mathbf{I}}_{z(j)} + \hat{\mathbf{I}}_{z(i)} \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^+) \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} \\
 D &= -\frac{3}{2} (\hat{\mathbf{I}}_{(i)}^- \hat{\mathbf{I}}_{z(j)} + \hat{\mathbf{I}}_{z(i)} \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^-) \sin\theta \cos\theta e^{+i\phi} \\
 E &= -\frac{3}{4} (\hat{\mathbf{I}}_{(i)}^+ \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^+) \sin^2\theta e^{-2i\phi} \\
 F &= -\frac{3}{4} (\hat{\mathbf{I}}_{(i)}^- \hat{\mathbf{I}}_{(j)}^-) \sin^2\theta e^{+2i\phi} .
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

Hier sind  $\hat{\mathbf{I}}^+$  und  $\hat{\mathbf{I}}^-$  die Hebe- und Senkoperatoren gemäß

$$\hat{\mathbf{I}}^+ = \hat{\mathbf{I}}_x + i\hat{\mathbf{I}}_y \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{I}}^- = \hat{\mathbf{I}}_x - i\hat{\mathbf{I}}_y . \tag{2.32}$$

Der A-Term im Dipolalphabet ist die klassische Wechselwirkung zweier Dipole  $i$  und  $j$ . Der B-Term stellt energieneutrale „flip-flop“-Übergänge im homonuklearen Fall zweier Spins mit gleicher Larmor-Frequenz dar. Diese „flip-flop“-Übergänge setzen somit eine nur geringe Dispersion der Chemischen Verschiebung voraus. C und D sowie E und F geben Einquanten- und Doppelquantenübergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  und  $\Delta m = \pm 2$  wieder.

Der Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist typischerweise deutlich kleiner als die Zeeman-Wechselwirkung. Nur die Terme A und B kommutieren mit  $\hat{H}_z$ . Über eine Störungsrechnung erster Ordnung kann somit der Hamilton-Operator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgestellt werden, der im homonuklearen Fall

$$\hat{H}_{DD,homo} = -\frac{\mu_0\gamma^2\hbar}{16\pi^2r^3} (3\cos^2\theta - 1) (3\hat{\mathbf{I}}_{z(i)}\hat{\mathbf{I}}_{z(j)} - \hat{\mathbf{I}}_{(i)}\hat{\mathbf{I}}_{(j)}) \tag{2.33}$$

ergibt. Im heteronuklearen Fall zweier ungleicher Spins I und S ist dieser als

$$\hat{H}_{DD,hetero} = -\frac{\mu_0\gamma_I\gamma_S\hbar}{8\pi^2r^3} (3\cos^2\theta - 1) \hat{\mathbf{I}}_z \hat{\mathbf{S}}_z \tag{2.34}$$

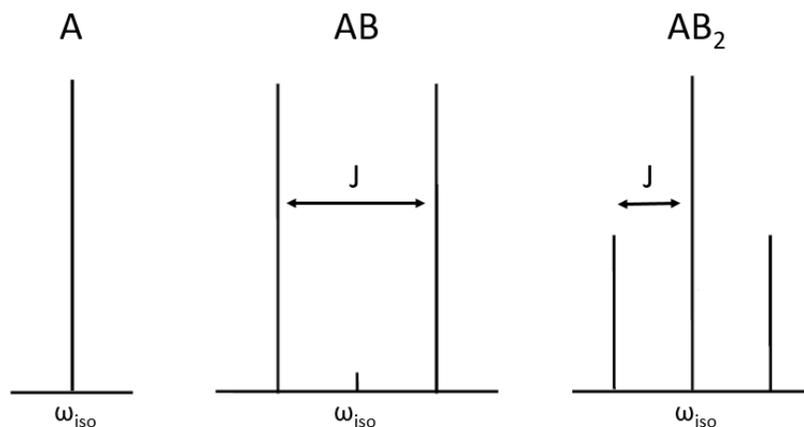
definiert.

### 2.2.1.3. Skalare Kopplung

Die skalare Kopplung oder J-Kopplung stellt eine indirekte Wechselwirkung zweier Kerne durch Polarisation der Elektronenspins zwischen diesen dar. Es handelt sich somit um eine über die chemischen Bindungen vermittelte Dipolwechselwirkung. Der Hamilton-Operator ergibt sich durch die Summation über alle Spin-Paare mit dem Tensor  $\hat{J}_{(ij)}$  der skalaren Kopplung:

$$\hat{H}_J = \sum_i^{Spins} \sum_{j>i}^{Spins} \hat{I}_{(i)} \hat{J}_{(ij)} \hat{I}_{(j)} \quad . \quad (2.35)$$

Die skalare Kopplung bewirkt eine Aufspaltung der Resonanz in Multipletts. Form und Intensitätsverteilung des Multipletts folgt im Falle der Kopplung zu einem Spin  $I = \frac{1}{2}$ -Kern dem Pascalschen Dreieck. Abbildung 2.2 stellt die Aufspaltung der Resonanz eines Kerns A infolge der Kopplung zu einem, bzw. zwei Kernen des Typs B schematisch dar.



**Abbildung 2.2:** Aufspaltung der Resonanzfrequenz eines Kerns A infolge der skalaren Kopplung zu Kern B. Für beide Kernsorten wird ein Kernspin von  $I = \frac{1}{2}$  angenommen.

Die Stärke der skalaren Kopplung kann durch die Kopplungskonstante  $J$  in Hz charakterisiert werden, die sich direkt aus dem Abstand der Resonanzen des Multipletts ergibt. Typischerweise ist die skalare Kopplung im Festkörper deutlich schwächer als die direkte Dipolwechselwirkung und kann so im Allgemeinen nicht aufgelöst werden. Wird die direkte Dipolwechselwirkung jedoch, beispielsweise infolge schneller dynamischer Prozesse, ausgemittelt, kann die skalare Kopplung auch im Festkörper die Form der Spektren dominieren.

### 2.2.1.4. Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment, das auf einer nicht sphärischen Verteilung der Kernladung beruht. Das Quadrupolmoment ist eine kernspezifische Konstante, definiert durch das Produkt aus Ladung und Fläche, und wird durch  $eQ$  repräsentiert. Über dieses kann der Kern mit elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort wechselwirken. Der EFG ist als zweite Ableitung des elektrischen Potentials definiert:

$$\vec{V}_{\alpha,\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta} \quad \text{mit} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad . \quad (2.36)$$

Im Hauptachsensystem, üblicherweise definiert durch  $|V_{zz}^{HAS}| \geq |V_{yy}^{HAS}| \geq |V_{xx}^{HAS}|$ , ist dieser spurlose Tensor diagonal. Zur Beschreibung genügt die betragsmäßig größte Komponente des EFG ( $V_{zz}^{HAS}$ ) und der Asymmetrieparameter  $\eta_Q$ .

$$V_{zz}^{HAS} = eQ \quad (2.37)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{yy}^{HAS} - V_{xx}^{HAS}}{V_{zz}^{HAS}} \quad (2.38)$$

Zur Charakterisierung der Quadrupolwechselwirkung wird zudem die Quadrupolkopplungskonstante  $C_Q$  in Hz sowie die Quadrupolkopplungsfrequenz  $\nu_Q$  in Hz verwendet.

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2.39)$$

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad (2.40)$$

Für den Hamilton-Operator der Quadrupolwechselwirkung gilt allgemein

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)h} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \hat{I}_{\alpha} \vec{V}_{\alpha,\beta} \hat{I}_{\alpha} \quad . \quad (2.41)$$

Im Fall der Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung ist die Quadrupolstörung deutlich kleiner als die Zeeman-Wechselwirkung und der Korrekturterm der Zeeman-Niveaus ergibt sich nach einer Störungsrechnung erster Ordnung durch

$$E_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} \left( (3\cos^2\theta - 1) + \eta_Q \cos(2\phi) \sin^2\theta \right) (3m^2 - I(I+1)) \quad . \quad (2.42)$$

## Grundlagen

Die Winkel  $\theta$  und  $\phi$  geben die Lage des HAS relativ zum LAS an. Hier wirkt sich die Quadrupolwechselwirkung nicht auf den Zentralübergang aus, beeinflusst aber die Satellitenübergänge. Die Orientierungsabhängigkeit skaliert mit dem 2. Legendrepolynom.

Liegt die Größe der Quadrupolwechselwirkung jedoch im Bereich der Zeeman-Wechselwirkung, wird eine Störungsrechnung 2. Ordnung nötig. Alle Übergänge werden in diesem Fall beeinflusst und die Korrektur der Energieniveaus ist

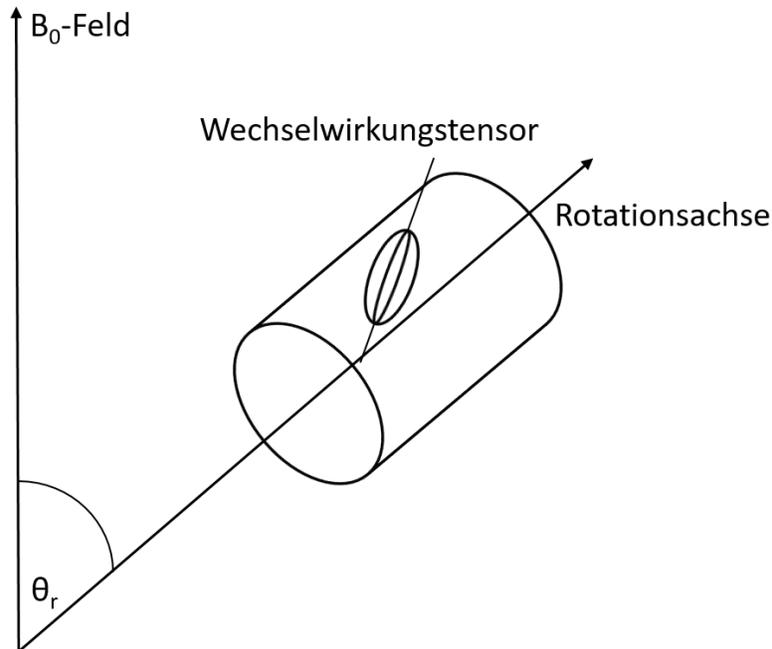
$$\begin{aligned} E_Q^{(2)} = & - \left( \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \right)^2 \frac{m}{\hbar\omega_0} \left( -\frac{1}{5} (I(I+1) - 3m^2)(3 + \eta_Q^2) \right. \\ & + \frac{1}{28} (8I(I+1) - 12m^2 - 3) \left( (\eta_Q^2 - 3)(3\cos^2\theta - 1) + 6\eta_Q \sin^2\theta \cos(2\phi) \right) \\ & + \frac{1}{8} (18I(I+1) - 34m^2 - 5) \left( \frac{1}{140} (18 + \eta_Q^2)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \right. \\ & \left. \left. + \frac{3}{7} \eta_Q \sin^2\theta (7\cos^2\theta - 1) \cos(2\phi) + \frac{1}{4} \eta_Q^2 \sin^4\theta \cos(4\phi) \right) \right) . \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die orientierungsabhängigen Terme hängen in diesem Fall sowohl vom 2. Legendrepolynom als auch vom 4. Legendrepolynom ab.

## 2.2.2. Spezielle Techniken der Festkörper-NMR

### 2.2.2.1. Magic Angle Spinning

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, werden die in der Festkörper-NMR erhaltenen Signale von einer Reihe interner Wechselwirkungen beeinflusst, die bei der NMR an Flüssigkeiten aufgrund der Brownschen Molekularbewegung keine Rolle spielen. Diese Wechselwirkungen bieten zwar eine Vielzahl an Informationen über die lokale Umgebung des betrachteten Nukleus, die resultierenden breiten Spektren, durch die sich überlagernden Beiträge, machen die Interpretation jedoch außergewöhnlich komplex. Um nun auch in Pulverproben hochaufgelöste Spektren zu erhalten, hat sich das von Andrew <sup>[7]</sup> und Lowe <sup>[8]</sup> eingeführte Magic Angle Spinning (MAS) als Standardmethode der Festkörper-NMR etabliert (Abbildung 2.3). MAS beruht auf der Abhängigkeit der meisten internen Wechselwirkungen vom 2. Legendrepolynom,  $\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ , wobei  $\theta$  den Winkel zwischen der größten Komponente des jeweiligen Wechselwirkungstensors und dem äußeren Magnetfeld  $B_0$  darstellt. Das 2. Legendrepolynom wird null bei einem Winkel von  $54,7^\circ$ , dem namensgebenden „magischen Winkel“  $\theta_r$ . Jedoch besteht eine typische Pulverprobe, im Gegensatz zu einem Einkristall, aus einer Vielzahl von Tensoren die beliebig in alle Raumrichtungen ausgerichtet sind. Durch eine schnelle Rotation der Probe lassen sich die Tensoren jedoch im zeitlichen Mittel auf die Rotationsachse projizieren. Steht die Rotationsachse nun im „magischen Winkel“ zum äußeren Magnetfeld, werden auch in Pulverproben hochaufgelöste Spektren erhalten. Hierbei wird die Anisotropie der chemischen Verschiebung, die direkte Dipolkopplung und die Quadrupolstörung erster Ordnung im Idealfall zu null ausgemittelt. Für eine komplette Unterdrückung dieser Wechselwirkungen setzt das MAS-Experiment voraus, dass die Rotationsgeschwindigkeit der Probe  $\omega_R$  größer ist als die statische Linienbreite des Signals  $\Delta\omega$ . Ist diese Bedingung nicht erfüllt, treten im Abstand von ganzzahligen Vielfachen der Rotationsgeschwindigkeit zur isotropen Resonanz weitere Signale auf, die als Rotationsseitenbanden bezeichnet werden. Die Einhüllende dieser Signale gibt die Linienform des statischen Spektrums wieder.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des MAS-Experiments. Die Probe wird in einem zylindrischen Rotor schnell um die Rotationsachse gedreht, die im „magischen Winkel“  $\theta_r$  von  $54,7^\circ$  zum  $B_0$ -Feld steht.

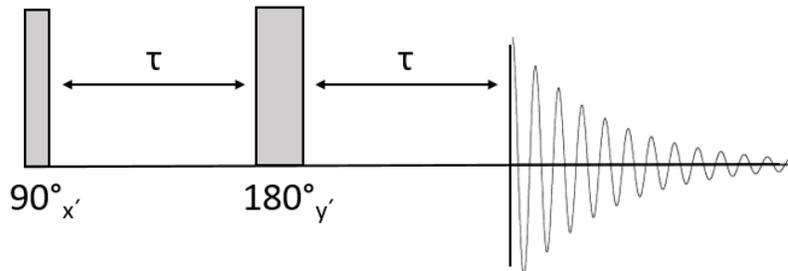
Im Falle eines durch die homonukleare Dipolkopplung dominierten Spektrums genügt MAS alleine oftmals nicht, um hochaufgelöste Spektren zu erhalten. Die homogen verbreiterten Linien setzen sich, anders als die inhomogen verbreiterten Linien, nicht aus einer Reihe von unabhängigen Linien zusammen. Somit ist die selektive Anregung einzelner Resonanzen nur für inhomogen verbreiterte Linien möglich, die zum Beispiel aus der chemischen Verschiebungsanisotropie oder der heteronuklearen Dipolwechselwirkung resultieren. Die homonukleare Dipolkopplung hingegen, hängt wie die heteronukleare Dipolkopplung vom 2. Legendre Polynom  $(3\cos^2\theta - 1)$  ab. Schnelles rotieren um den magischen Winkel unter MAS mittelt diese somit ebenfalls zu null aus. Jedoch setzt die hohe Linienbreite beispielsweise in statischen  $^1\text{H}$ -Spektren, die in vielen organischen Festkörpern im Bereich von 20-50 kHz liegt, Spinraten voraus, die diese deutlich überschreiten. Wird mit Rotationsgeschwindigkeiten deutlich unterhalb der statischen Linienbreite gearbeitet, erscheinen auch im homonuklear gekoppelten Spektrum MAS-Rotationsseitenbanden. Diese unterscheiden sich jedoch von den scharfen Linien, die in Spektren gewonnen werden, die nur durch die chemische Verschiebung oder die heteronukleare Dipolkopplung verbreitert werden. Im homonuklearen Fall sind auch die Rotationsseitenbanden breit, wodurch MAS-

Rotationsgeschwindigkeiten deutlich unterhalb der statischen Linienbreite kaum einen Effekt auf das detektierte Spektrum haben. Eine Ausmittelung einer Wechselwirkung zu null unter MAS setzt generell voraus, dass der Zustand jedes Spins im System über die Zeitperiode von einer Rotorumdrehung konstant ist. Im Falle der homonuklearen Dipolkopplung ändert sich der Zustand des Spinsystems jedoch auf der Zeitskala der Probenrotation bei moderaten Rotationsgeschwindigkeiten und ein komplettes Ausmitteln der Wechselwirkung wird verhindert. Bei noch langsameren Spinraten, d.h die Rate mit der sich das Spinsystem ändert ist viel höher als die Rotationsgeschwindigkeit, wird das NMR-Spektrum nicht durch das Rotieren beeinflusst und MAS hat keinen Einfluss auf das detektierte Spektrum. Zu berücksichtigen ist der Einfluss der homonuklearen Dipolkopplung auch, wenn man einen I-Spin beobachten will, der jedoch heteronuklear an einen S-Spin koppelt der seinerseits Teil eines stark homonuklear gekoppelten Netzwerks ist. Dies ist beispielsweise für die  $^{13}\text{C}$ -Kerne in PEO der Fall, die heteronuklear an das  $^1\text{H}$ -Netzwerk koppeln. Da hier der Zustand eines jeden Spins des S-Spinsystems zeitabhängig ist, wird auch die heteronukleare I-S-Dipolkopplung zeitabhängig. MAS kann die heteronukleare Dipolkopplung nun ebenfalls nicht effizient zu null Mitteln und auch im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wird eine starke Linienverbreiterung unter MAS beobachtet. Um nun in diesem Fall hoch aufgelöste  $^{13}\text{C}$ -Spektren zu erhalten, kann die heteronukleare  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung oder die homonukleare Kopplung des  $^1\text{H}$ -Netzwerks durch Entkopplungssequenzen aufgehoben werden.

#### 2.2.2.2. Spinecho-NMR

In heutigen NMR-Probenköpfen wird sowohl für die Erzeugung des Hochleistungs-rf-Pulses als auch zur Detektion des Signals dieselbe Spule verwendet. Im Idealfall sollte direkt nach dem Einstrahlen des Pulses mit der Aufnahme des Signals begonnen werden. Jedoch stellen die Pulse in der Realität keine idealen Rechteckpulse dar, die sofort abklingen. Eine gewisse Zeit zwischen dem Einstrahlen des Pulses und der Aufnahme des Signals muss somit gewartet werden. Dies stellt sicher, dass sich der Hochleistungspuls vollständig abgebaut hat, bevor mit der Aufnahme und Verstärkung des schwachen Messsignals begonnen wird. Diese Zeitspanne zwischen rf-Puls und Signalaufnahme wird als „Totzeit“ bezeichnet. In Flüssigkeiten mit langsam abklingenden FIDs stellt dies in der Regel kein großes Problem dar, in Festkörpern mit sehr schnell abklingenden FIDs

kann dies jedoch zu einem starken Informationsverlust führen. In diesem Fall kann man auf das von Hahn <sup>[9]</sup> entwickelte Spinecho-Verfahren zurückgreifen (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Pulssequenz des Spinecho-Experiments.

Im klassischen Vektorbild beginnt ein Hahn-Echo mit einem  $90^\circ_{x'}$ -Puls, der die Magnetisierung in die  $x'$ - $y'$ -Ebene überführt. Im Anschluss erfolgt eine Wartezeit  $\tau$ , die die Totzeit überbrückt. In dieser Zeit beginnt die Magnetisierung zu dephasieren. Der anschließende  $180^\circ_{y'}$ -Puls bewirkt eine Rotation der Spins um  $180^\circ$  um die  $y'$ -Achse. Dies führt dazu, dass die Spinpakete im nun folgenden Zeitintervall  $\tau$  wieder zusammenlaufen. Die Magnetisierung wird refokussiert und der FID kann vollständig aufgenommen werden. Refokussiert werden jedoch nur Wechselwirkungen, die linear mit  $\hat{I}_z$  kommutieren. Hierzu gehören Inhomogenitäten des Magnetfeldes sowie die Anisotropie der Chemischen Verschiebung und die heteronukleare Dipol-Dipol-Kopplung. Die homonukleare Dipol-Dipol-Kopplung und die Quadrupolstörung lassen sich über das Hahn-Echo nicht refokussieren.

### 2.2.2.3. Kreuzpolarisation

Das Kreuzpolarisationsexperiment (CP, „cross polarization“) ist ein auf der heteronuklearen Dipolkopplung basierendes Doppelresonanzexperiment. Es ermöglicht die Aufnahme von Spektren mit gutem Signal zu Rausch Verhältnis von Kernen, die über eine geringe natürliche Häufigkeit und ein niedriges gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma$  verfügen. Hierbei wird die Magnetisierung von einem Kern S mit hoher natürlicher Häufigkeit und hohem  $\gamma$  auf den zu

detektierenden Kern I mit geringer natürlicher Häufigkeit und niedrigem  $\gamma$  übertragen. Ein  $90^\circ_x$ -Puls rotiert die Magnetisierung der S-Spins auf die  $y'$ -Achse. Im Anschluss erfolgt ein sogenannter Spinlock-Puls in  $y'$ -Richtung, der eine Präzession der S-Magnetisierung um die  $y'$ -Achse gemäß  $\omega_{1S} = \gamma_S B_{1S}$  bewirkt. Zeitgleich wird ein Kontaktpuls auf dem I-Kanal eingestrahlt, der zur Präzession der I-Spins um die  $y'$ -Achse mit  $\omega_{1I} = \gamma_I B_{1I}$  führt. Rotieren beide Spinsysteme mit der gleichen Nutationsfrequenz, kann über energieneutrale „flip-flop“-Prozesse ein Magnetisierungstransfer von den S-Spins auf die I-Spins erfolgen (Unter MAS, das auch noch Energiebeiträge liefert, sind jedoch auch z. Bsp. „flip-flip“-Prozesse möglich). Die Amplituden der eingestrahlten Felder  $B_{1S}$  und  $B_{1I}$  werden somit so gewählt, dass die Hartmann-Hahn-Bedingung gemäß

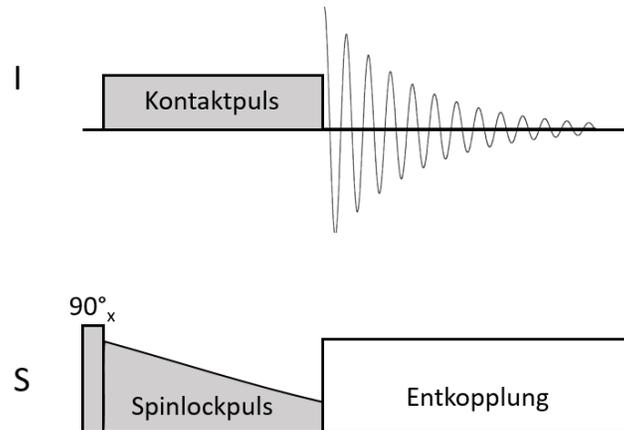
$$\gamma_S B_{1S} = \gamma_I B_{1I} \quad (2.44)$$

erfüllt ist. Ist dies der Fall, so sind die Energielücken zwischen den Spin-Zuständen des S- und I-Spins gleich, und ein Übergang, der beispielsweise Energie auf einem S-Spin absorbiert kann kompensiert werden durch einen Übergang, bei dem Energie auf einem I-Spin freigesetzt wird. So bewirkt die dipolare Kopplung zwischen den I- und S-Spins eine Umverteilung der Energie zwischen den I- und S-Spins während die Gesamtenergie des Systems bewahrt wird. Da jeder Übergang eines S-Spins kompensiert wird durch einen Übergang eines I-Spins (oder eines anderen S-Spins) in die entgegengesetzte Richtung, bleibt auch die Gesamt-Spinpolarisation des Systems erhalten. Die S-Magnetisierung in Richtung des Spinlock-Pulses wird in diesem Experiment durch einen  $90^\circ$ -Puls erzeugt, der die S-Magnetisierung aus der z-Richtung auf die x-y-Achse dreht. Da diese initiale, durch das starke  $B_0$ -Feld erzeugte, Magnetisierung viel zu groß ist, um durch das deutlich schwächere  $B_1$ -Feld erhalten zu werden, baut sich diese (am Beispiel von Spin  $1/2$ -Kernen I und S) im rotierenden Koordinatensystem durch  $\alpha^* \rightarrow \beta^*$  Übergänge auf den S-Spins ab, während zeitgleich auf den I-Spins  $\beta^* \rightarrow \alpha^*$  Übergänge erfolgen um die Energie zu erhalten. Dies führt zu einer starken Magnetisierung der I-Spins in Richtung des  $B_1$ -Feldes.

Oftmals wird ein Spinlock- oder ein Kontaktpuls mit variabler Amplitude verwendet, um die Modulation der Hartmann-Hahn-Bedingung unter MAS und Ungenauigkeiten bei der Einstellung zu kompensieren. Üblicherweise wird das I-Signal zudem unter Entkopplung der S-Kerne detektiert. Das Signal der I-Spins wird im CP-Experiment maximal um den Faktor  $\frac{\gamma_S}{\gamma_I}$  verstärkt, was bei einer Übertragung der Magnetisierung von  $^1\text{H}$  auf  $^{13}\text{C}$  etwa der vierfachen Signalintensität

## Grundlagen

im Vergleich zum Einpulsperiment entspricht. Zudem ist für die Wiederholung des Experiments die oftmals deutlich kürzere Spin-Gitter-Relaxationszeit der S-Spins und nicht die der I-Spins entscheidend. So können über das CP-Experiment in der selben Zeit viel mehr Spektren aufgenommen werden als in einem reinen Einpulsperiment.



**Abbildung 2.5:** Skizze des CP-Experiments mit variablem Spinlockpuls auf dem S-Kanal.

Neben der Verbesserung des Signal zu Rausch-Verhältnisses kann das CP-Experiment auch als dipolarer Filter angewendet werden. Da es auf der heteronuklearen Kopplung der S-Spins zu den I-Spins beruht, ist die Stärke der heteronuklearen Dipolkopplung zwischen den beiden Spezies entscheidend für die Effizienz des Magnetisierungstrfers. Die Intensität  $I(t)$  der CP-Spektren als Funktion der Kontaktzeit  $t$  kann durch

$$I(t) = \frac{I_0}{1 - T_{IS}/T_{1\rho}^S} \left[ \exp\left(-\frac{t}{T_{1\rho}^S}\right) - \exp\left(-\frac{t}{T_{IS}}\right) \right] \quad (2.45)$$

angenähert werden <sup>[10]</sup>. Die Zeitkonstante  $T_{IS}$  spiegelt die Stärke des dipolaren Kontakts wider und führt zu einem exponentiellen Anstieg der Magnetisierung mit der Kontaktzeit. Die Zeitkonstante  $T_{1\rho}^S$  hingegen ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit der S-Spins im rotierenden Koordinatensystem und führt zu einem exponentiellen Abfall der Magnetisierung zu langen Kontaktzeiten. Da sich das Kontaktzeitverhalten unterschiedlicher I-Umgebungen stark unterscheiden kann, sind die CP-Experimente in der Regel nicht quantitativ. Die Stärke der heteronuklearen Dipolkopplung skaliert

jedoch mit dem Abstand der I- und S-Kerne und erlaubt Aussagen über die Nachbarschaftsverhältnisse der untersuchten I-Umgebungen. Des Weiteren wird die heteronukleare Dipolkopplung durch dynamische Prozesse (teilweise) ausgemittelt. CP-Spektren sind somit auch äußerst hilfreich um mobile Spezies von immobilen Spezies zu trennen.

#### 2.2.2.4. Entkopplungssequenzen: TPPM und FSLG

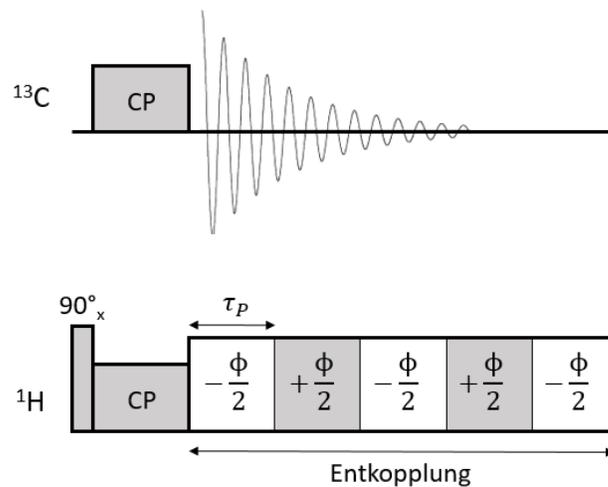
Entkopplungssequenzen werden üblicherweise verwendet, um das Spektrum eines Spins I ohne den Einfluss der direkten heteronuklearen- bzw. der indirekten J-Kopplung zu einem Spin S aufzunehmen. Im folgenden Abschnitt werden kurz die Effekte der Entkopplungssequenzen beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Für eine detaillierte Beschreibung der theoretischen Hintergründe auf Basis der „average hamiltonian theory“ siehe beispielsweise Melinda J. Duer: „Introduction to Solid-State NMR-Spectroscopy“ [6c].

Entkopplungssequenzen sind beispielsweise bei der Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -Spektren in Polymeren relevant.  $^{13}\text{C}$  besitzt mit 1,1 % nicht nur eine sehr geringe natürliche Häufigkeit. Die heteronukleare Dipolkopplung zu  $^1\text{H}$ -Wasserstoffkernen ist zudem oftmals so stark, dass MAS nicht ausreichend ist, um diese vollständig zu unterdrücken. Die daraus resultierende massive Linienverbreiterung macht eine Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums ohne Protonenentkopplung so oftmals unmöglich. Um jedoch den Effekt der heteronuklearen Dipolkopplung (und der J-Kopplung) aus dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zu entfernen, genügt es, während der Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums kontinuierlich ein rf-Feld mit hoher Leistung (100 – 1000 W; deshalb als „high power decoupling“ bezeichnet) und der Frequenz der Protonen-Resonanz einzustrahlen (cw-Entkopplung, "continuous wave"). Die dafür verwendeten Pulse müssen nicht besonders breitbandig sein. Aufgrund der homonuklearen Kopplung zwischen den  $^1\text{H}$ -Spins werden die Effekte eines Pulses, der auf einen Teil des  $^1\text{H}$ -Spektrums wirkt, auf alle gekoppelten  $^1\text{H}$ -Spins übertragen. Die rf-Strahlung, die auf die  $^1\text{H}$ -Spins angewendet wird, beeinflusst die z-Komponente der Spins jedes  $^1\text{H}$ -Kerns, dessen Resonanzfrequenz in der Nähe der rf-Strahlung liegt. Die z-Komponente der  $^1\text{H}$ -Spins beeinflusst schließlich die z-Komponente aller in der Nähe befindlichen  $^1\text{H}$ -Spins über den  $\hat{I}_+\hat{S}_- + \hat{I}_-\hat{S}_+$ -Term im Hamiltonian der homonuklearen Dipolkopplung. Der Effekt der rf-Strahlung auf einen  $^1\text{H}$ -Spin wird so durch das gekoppelte  $^1\text{H}$ -Netzwerk übertragen und die rf-Strahlung regt wiederholte  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -Übergänge der  $^1\text{H}$ -Spins mit einer Rate an, die von der rf-Amplitude bestimmt wird. Ist die Rate

## Grundlagen

dieser Übergänge schnell im Vergleich zur Stärke der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung, wird das resultierende  $^{13}\text{C}$ -Spektrum vom zeitlichen Mittel der heteronuklearen Dipolkopplung bestimmt, die in diesem Fall null ist.

Die klassische cw-Entkopplung findet heute kaum noch Verwendung. Modernere Entkopplungssequenzen, die bei gleicher rf-Leistung eine effektivere Entkopplung ermöglichen, wie TPPM ("Two Pulse Phase Modulation") werden stattdessen bevorzugt eingesetzt. TPPM basiert auf abwechselnden Pulsen mit Flipwinkel  $\theta_p$  (Pulslänge:  $\tau_p$ ), deren Phasen sich um  $\phi$  unterscheiden (Abbildung 2.6). Die optimalen Werte von  $\theta_p$  und  $\phi$  hängen von der Probe und der Rotationsgeschwindigkeit unter MAS ab. Sie sollten deshalb direkt an der Probe bei der gewünschten Rotationsgeschwindigkeit optimiert werden.  $\theta_p$  ist meist etwas kleiner als  $180^\circ$  und  $\phi$  im Bereich von  $10^\circ$ - $70^\circ$ .



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung eines  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-Experiments mit TPPM-Entkopplung.

Ein weiteres Entkopplungsschema, das im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, stellt die FSLG-Entkopplung ("frequency switched Lee-Goldburg") dar. Ziel dieses Entkopplungsschemas ist nicht die heteronukleare Dipolkopplung zwischen den  $^{13}\text{C}$ - und den  $^1\text{H}$ -Spins aufzuheben, sondern die homonukleare Dipolkopplung des  $^1\text{H}$ -Netzwerks. Diese Entkopplungssequenz mittelt dabei, im Gegensatz zur MAS-Methode, nicht die geometrischen Anteile des Hamiltonians der

homonuklearen Dipolkopplung zu null, sondern die Spinfaktoren. FSLG ist die wohl gängigste Methode um die  $^1\text{H}$ -Kerne untereinander im Spinraum zu entkoppeln. Um diese Entkopplungssequenz aufzusetzen ist es nur nötig, die  $^1\text{H}$ -Nutationsfrequenz durch Messung der  $180^\circ$ -Pulslänge,  $\tau_{180^\circ}$ , an der Probe zu bestimmen. Die Nutationsfrequenz  $\omega_1$  beträgt dann  $(2\tau_{180^\circ})^{-1}$ . Während der Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -Signals werden schließlich kontinuierlich  $360^\circ$ -Pulse auf die homonuklear gekoppelten  $^1\text{H}$ -Spins angewendet, die einen „off resonance“ rf-Hamiltonian der Form

$$H = \Delta\omega I_z + \omega_1 I_x \quad (2.46)$$

bewirken <sup>[11]</sup>, wobei der „off-resonance“ Term  $\Delta\omega$  als  $\omega_0 - \omega_{rf}$  definiert ist, mit der Larmorfrequenz der Protonen  $\omega_0$ . Der Winkel der Quantisierungsachse zum  $\mathbf{B}_0$ -Feld beträgt schließlich

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\omega_1}{\Delta\omega} \right). \quad (2.47)$$

Die Abweichung von der Resonanzfrequenz  $\Delta\omega$  ist dabei so zu wählen, dass das effektive Feld, das die  $^1\text{H}$ -Spins im rotierenden Koordinatensystem „spüren“ im magischen Winkel,  $\theta=54,7^\circ$ , relativ zum statischen  $\mathbf{B}_0$ -Feld liegt. Bei diesem Offset bewirkt der  $360^\circ$ -Impuls eine komplette Präzession der  $^1\text{H}$ -Spinmagnetisierung um diese Achse und die homonukleare Dipolkopplung zwischen den Protonen über diese Periode wird im zeitlichen Mittel somit null. Zusätzlich wird die Phase des eingestrahlten Pulses jedes Mal um  $180^\circ$  geändert, sobald eine komplette Rotation um das effektive Feld abgeschlossen ist <sup>[12]</sup>. Das alternieren der Phase der  $360^\circ$ -Pulse dient nur zur Reduzierung von Fehlern, die entstehen, da es nicht möglich ist die "off resonance"-Bedingung über die komplette Probe exakt zu setzen <sup>[6c]</sup>. Der Effekt der homonuklearen Dipolkopplung auf das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wird somit entfernt, wenn die Ausmittelung der homonuklearen Dipolkopplung mit einer signifikant höheren Rate als die Stärke der Kopplung in Hz erfolgt. Es verbleibt im Gegensatz zu dem "high power decoupling" jedoch der Einfluss der heteronuklearen Dipolkopplung. Ihre Stärke (in Hz) wird unter FSLG-Entkopplung, wie auch die Stärke der indirekten heteronuklearen J-Kopplung, um einen konstanten Faktor  $\kappa$  reduziert <sup>[12]</sup>. Unter MAS in Verbindung mit FSLG-Entkopplung liefern organische Feststoffe, in denen  $^{13}\text{C}$  heteronuklear an ein  $^1\text{H}$ -Netzwerk gebunden ist, schließlich ein durch die Stärke der heteronuklearen Dipolkopplung

dominiertes Spektrum geprägt durch eine Vielzahl von Rotationsseitenbanden um das isotrope  $^{13}\text{C}$ -Signal.

### 2.2.2.5. Rotational Echo DOuble Resonance (REDOR)

Das REDOR-Experiment ermöglicht, die unter MAS ausgemittelte heteronukleare Dipolkopplung selektiv wiedereinzuführen. Diese kann so bei hoher Auflösung quantitativ ausgewertet werden. Entwickelt wurde die REDOR-Pulssequenz von T. Gullion und J. Schaefer <sup>[13]</sup>. Der zeitabhängige Hamilton-Operator der heteronuklearen Dipolkopplung zwischen zwei Spins  $I$  und  $S$  kann durch

$$\hat{H}_{DD.hetero}(t) = -2C_{IS(\alpha,\beta,t)}\hat{\mathbf{I}}_z\hat{\mathbf{S}}_z \quad (2.48)$$

beschrieben werden. Mit der Dipolkopplungskonstanten  $d$ , der Rotationsgeschwindigkeit  $\omega_R$  und der durch die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  beschriebenen Orientierung der Probe zum äußeren Magnetfeld, ergibt sich für  $C_{IS(\alpha,\beta,t)}$ :

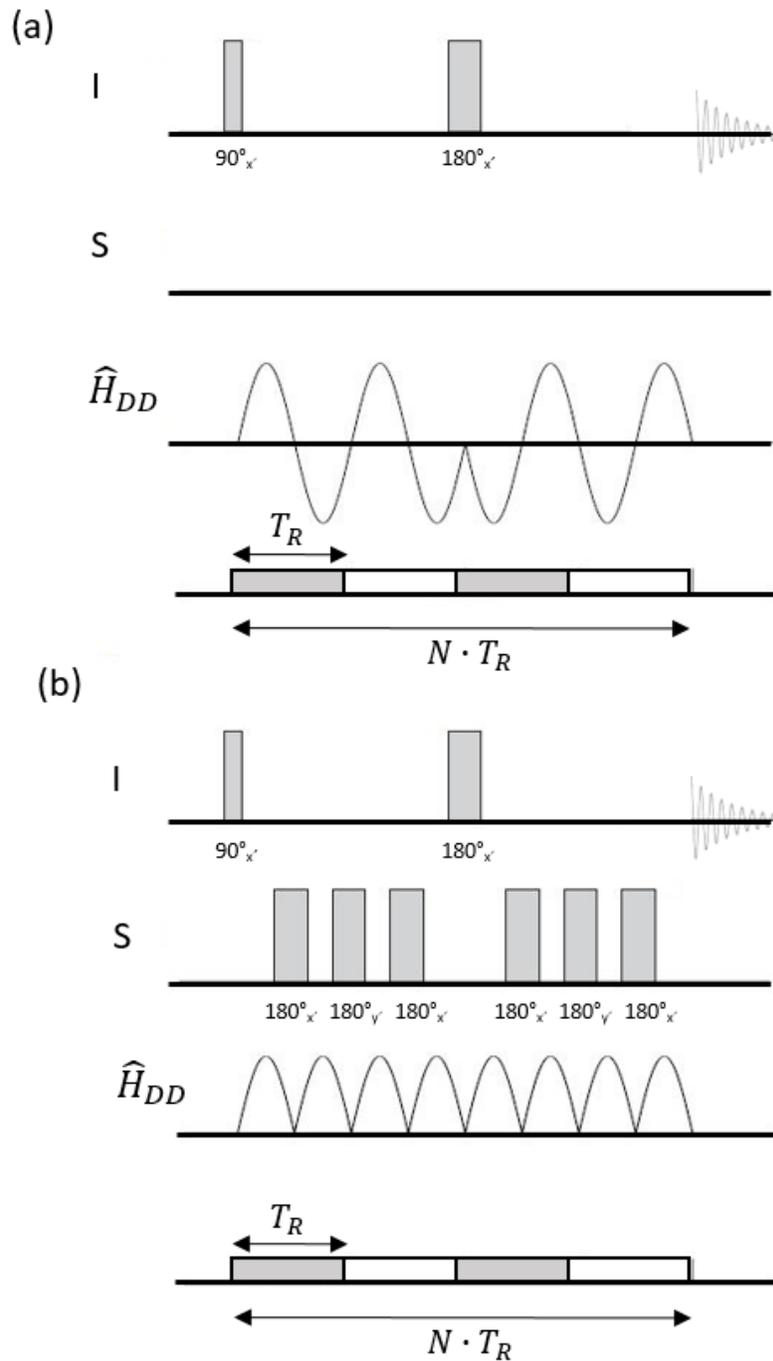
$$C_{IS(\alpha,\beta,t)} = d \left( \frac{1}{2} \sin^2 \beta \cos(2\alpha + 2\omega_R t) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\beta \cos(\alpha + \omega_R t) \right) . \quad (2.49)$$

Das REDOR-Experiment besteht aus zwei Telexperimenten (Abbildung 2.7). Zunächst wird auf dem I-Kanal unter MAS ein rotorsynchrones Spinecho-Experiment durchgeführt. Der zeitliche Mittelwert des Hamilton-Operators nimmt über eine Rotorperiode aufgrund seiner Periodizität den Wert null ein:

$$\langle \hat{H}_{DD.hetero} \rangle = \frac{1}{T_R} \left( \int_0^{T_R} \hat{H}_{DD.hetero}(t) dt \right) . \quad (2.50)$$

Die gemessene Signalintensität wird durch die transversale Relaxation bestimmt und ergibt über  $N$  Rotorperioden  $T_R$ :

$$S_0 = S_i \cdot \exp \left[ -\frac{N \cdot T_R}{t} \right] . \quad (2.51)$$



**Abbildung 2.7:** Das zweiteilige REDOR-Experiment für vier Rotorperioden: (a) Referenzexperiment ohne dipolare Dephasierungspulse auf dem S-Kanal. (b) Spinecho-Experiment mit dipolaren Dephasierungspulsen auf dem S-Kanal.

## Grundlagen

Das zweite Teilexperiment stellt eine Wiederholung des ersten dar, mit zusätzlichen  $180^\circ$ -Pulsen auf dem S-Kanal nach jeder halben Rotorperiode. Nur während des Refokussierungspulses auf dem I-Kanal wird kein Puls auf den S-Kanal gegeben. Diese  $180^\circ$ -Pulse bewirken, dass sich das Vorzeichen des Hamilton-Operators der heteronuklearen Dipolkopplung ändert. Der zeitliche Mittelwert über eine volle Rotorperiode ist nun von null verschieden:

$$\langle \hat{H}_{DD.hetero} \rangle = \frac{1}{T_R} \left( \int_0^{T_R} \hat{H}_{DD.hetero}(t) dt - \int_{\frac{T_R}{2}}^{T_R} \hat{H}_{DD.hetero}(t) dt \right) . \quad (2.52)$$

Die gemessene Signalintensität wird in diesem Fall durch die transversale Relaxation und das dipolare Dephasieren  $\Delta\phi$  bestimmt und ergibt über  $N$  Rotorperioden  $T_R$ :

$$S = S_i \cdot \exp \left[ -\frac{N \cdot T_R}{t} \right] \cdot \cos(\Delta\phi) , \quad (2.53)$$

mit

$$\Delta\phi = \frac{N T_R d}{\pi} \sqrt{2} \sin 2\beta \sin \alpha . \quad (2.54)$$

Der als REDOR-Effekt bezeichnete Intensitätsunterschied der Signale in beiden Teilexperimenten wird üblicherweise mit  $\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S}{S_0}$  als Funktion der Evolutionszeit  $N \cdot T_R$  angegeben. Unter der Voraussetzung einer ausreichenden Signalqualität, kann aus dieser REDOR-Kurve die Dipolkopplungskonstante  $d$  ermittelt und die internuklearen Abstände der I- und S-Kerne berechnet werden.

### 2.2.3. Charakterisierung dynamischer Prozesse

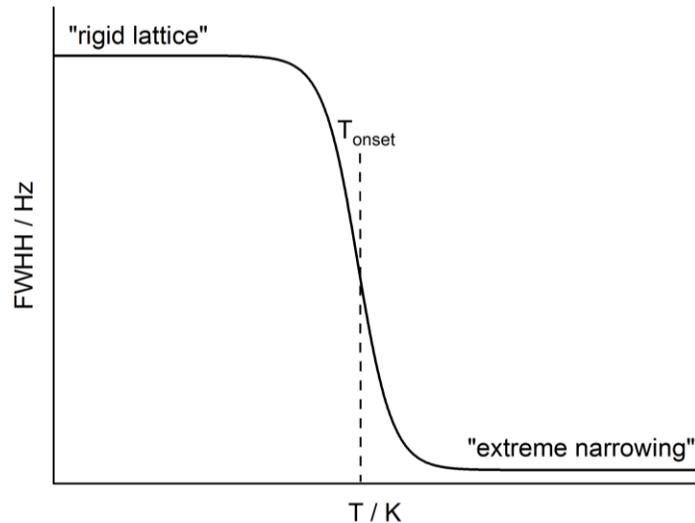
Neben der strukturellen Charakterisierung bietet die Festkörper-NMR ein breites Repertoire an Techniken, um dynamische Prozesse auf einer weiten Zeitskala zu studieren. Langsame Prozesse, deren Korrelationszeiten im Bereich von Sekunden bis Millisekunden liegen, sind über Austauschexperimente zugänglich. Prozesse mit Korrelationszeiten im Bereich von  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s beeinflussen die internen Wechselwirkungen und somit die Linienform der Spektren. Schnelle Prozessen im Bereich der Larmorfrequenz ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  s) lassen sich über Spin-Gitter-Relaxationszeiten studieren. Zur Charakterisierung dynamischer Prozesse in Ionenleitern bietet sich vor allem die temperaturabhängige Betrachtung der Linienbreite der NMR-Signale an. Diese Methode bildet den Schwerpunkt, um die Ionendynamik der in dieser Arbeit untersuchten Feststoffelektrolyte zu charakterisieren und erlaubt eine Abschätzung der Aktivierungsenergien. Die exakte Bestimmung der Aktivierungsenergie für langreichweitige Diffusionsprozesse erfordert jedoch Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei sehr hohen Temperaturen, die mit der kommerziell erhältlichen Standardhardware oftmals nicht durchführbar sind. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, kostengünstige Hochtemperatur-System, siehe Kapitel 5, greift diesen Punkt auf und ermöglicht Hochtemperatur- $T_1$ -Messungen ohne zusätzliche, teure Spezialausrüstung. Der folgende Abschnitt stellt beide Methoden, sowohl die Abschätzung der Aktivierungsenergie aus der temperaturabhängigen Änderung der Linienbreite, als auch die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Hochtemperatur- $T_1$ -Messungen, kurz vor.

#### 2.2.3.1. Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Linienbreite

Die Dynamik in Ionenleitern lässt sich durch die Aufnahme einfacher statischer Einpuls- oder Spinecho-Spektren über einen weiten Temperaturbereich charakterisieren. Ist bei tiefen Temperaturen die Ionendynamik eingefroren, so wird die Linienform und –breite der Spektren dominiert von den vorherrschenden internen Wechselwirkungen. Die Sprungrate der Ionen  $\tau^{-1}$  ist zu langsam um die Spektren auf der NMR-Zeitskala zu beeinflussen. Die Linienbreiten der Signale werden typischerweise von der homonuklearen und heteronuklearen Dipol-Dipol-Kopplung bestimmt. In diesem Bereich ist die Linienbreite unabhängig von der Temperatur und man spricht vom „rigid lattice regime“. Bei steigender Temperatur nimmt jedoch die Sprungrate der Ionen zu und die lokalen magnetischen Felder beginnen sich durch die Ionenbewegung auszumitteln. Die

## Grundlagen

transversalen Relaxationsprozesse werden verlangsamt und die Linienbreiten zunehmend schmaler. In diesem Temperaturbereich entspricht die Sprungrate der Ionen  $\tau^{-1}$  der Linienbreite des NMR-Signals  $\Delta\nu$  ( $\sim 10^4$  Hz). Bei noch höheren Temperaturen wird das „regime of extreme narrowing“ erreicht. Die Linienbreite des NMR-Signals nimmt hier wieder einen konstanten Wert ein, der durch die Inhomogenität des externen Magnetfelds  $\mathbf{B}_0$  bestimmt wird.



**Abbildung 2.8:** Bestimmung der Onset-Temperatur aus der temperaturabhängigen Entwicklung der Linienbreite.

Können sowohl das „rigid lattice“- als auch das „extreme narrowing“-Plateau erreicht werden, lässt sich aus einer Auftragung der Linienbreite (FWHH, „full width at half height“) des Signals gegen die Temperatur die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses abschätzen (Abbildung 2.8). Gemäß der empirischen Waugh-Fedin-Relation <sup>[14]</sup> beträgt die Aktivierungsenergie

$$E_A \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] = 0,156 \cdot T_{\text{onset}} [\text{K}] \quad . \quad (2.55)$$

Als Onset-Temperatur  $T_{\text{onset}}$  wird in dieser Arbeit die Temperatur definiert, bei der die Linienbreite im Übergangsbereich

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\nu_{\text{rigid lattice}} - \Delta\nu_{\text{extreme narrowing}}}{2} + \Delta\nu_{\text{extreme narrowing}} \quad (2.56)$$

beträgt.

### 2.2.3.2. Aktivierungsenergie und Spin-Gitter-Relaxationszeit

Schnelle dynamische Prozesse im Bereich der Larmorfrequenz können durch temperaturabhängige Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  charakterisiert werden. Die Observable in einem NMR-Experiment ist die Magnetisierung  $\mathbf{M}$ , die proportional zur Summe der magnetischen Kernmomente ist. Im thermischen Gleichgewicht ist  $\mathbf{M}$  parallel zum äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$ . Direkt nach der Anregung durch einen rf-Puls in Resonanz, beginnt das Spin-System in den Zustand des thermischen Gleichgewichts zurück zu relaxieren. Im einfachsten Fall folgt diese Spin-Gitter-Relaxation einer Exponentialfunktion:

$$M(t) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right] . \quad (2.57)$$

$T_1$  ist hier die Spin-Gitter-Relaxationszeit,  $1/T_1$  die Spin-Gitter-Relaxationsrate. Dieser Relaxationsprozess wird unter anderem induziert von internen fluktuierenden Feldern aufgrund der temperaturabhängigen Bewegung der Kerne. Im BPP-Modell (Bloembergen Purcell Pound)<sup>[15]</sup> können Fluktuationen eines Feldes mit einer Korrelationsfunktion  $G(t)$  beschrieben werden. Diese wird als einfache Exponentialfunktion mit der Korrelationszeit  $\tau_c$  angenommen:

$$G(t) = G(0) \exp\left(\frac{-|t|}{\tau_c}\right) . \quad (2.58)$$

Die Fouriertransformierte von  $G(t)$  ist die Spektrale-Dichte-Funktion  $J(\omega_0)$  und ein Maß für die Verteilung der Fluktuationen. Eine effektive Spin-Gitter-Relaxation ist vorhanden wenn  $J(\omega_0)$  Intensität bei der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  aufweist:

$$J(\omega_0) = G(0) \frac{2\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} . \quad (2.59)$$

Für die Relaxation zweier identischer Kerne aufgrund ihrer homonuklearen dipolaren Kopplung gilt beispielsweise

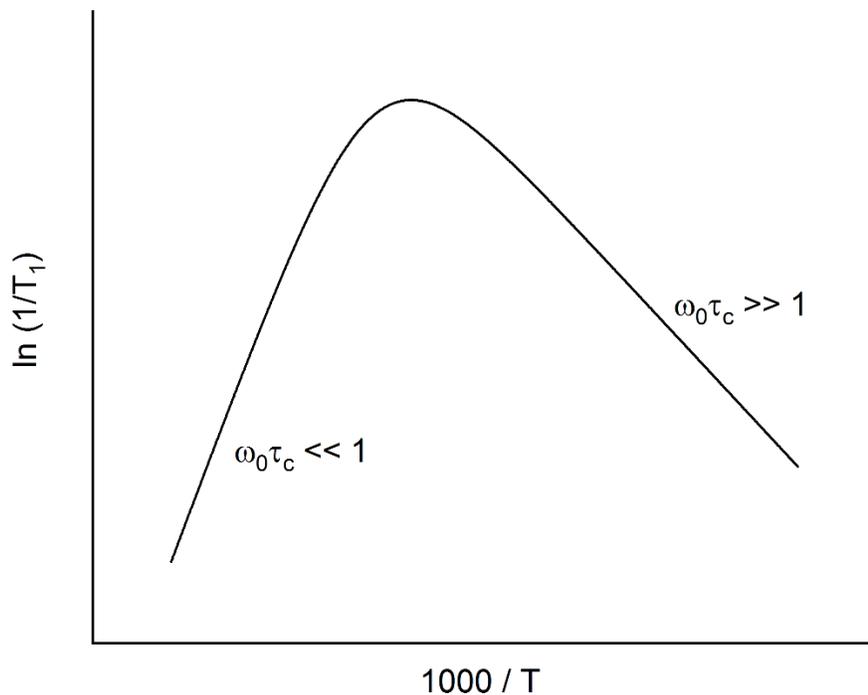
$$\frac{1}{T_1^{DD}} \propto \{J(\omega_0) + 4J(2\omega_0)\} \quad (2.60)$$

und explizit:

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \left(\frac{2}{5}\right) \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} I(I+1) \left\{ \frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \right\} . \quad (2.61)$$

## Grundlagen

In diesem Fall besitzt  $T_1^{DD}$  ein Minimum bei  $\omega_0\tau_c = 0,616$  - Für Gleichungen, die die Relaxation eines Nukleus über die heteronukleare Dipolkopplung beschreiben oder die Relaxation eines quadrupolaren Nukleus, der mit einem EFG wechselwirkt, siehe Referenz <sup>[16]</sup>.



**Abbildung 2.9:** Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationsrate ( $1/T_1$ ) als Funktion der inversen Temperatur ( $1000/T$ ) in semilogarithmischer Darstellung.

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  ist temperaturabhängig und folgt typischerweise einem Arrhenius-Gesetz:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) . \quad (2.62)$$

Somit gilt für  $\omega_0\tau_c \gg 1$ , also bei Temperaturen deutlich unterhalb des  $T_1$ -Minimums,

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\tau_c} \propto \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2.63)$$

und für  $\omega_0\tau_c \ll 1$  und dementsprechend Temperaturen weit oberhalb des  $T_1$ -Minimums,

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_c \propto \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.64)$$

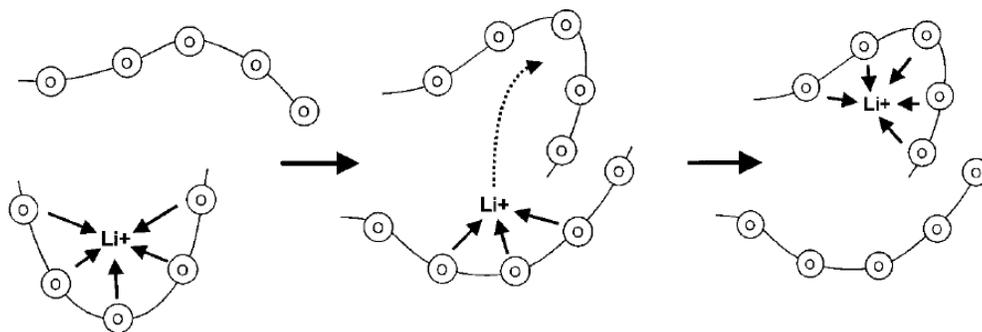
Die semilogarithmische Auftragung von  $1/T_1$  gegen  $1/T$  ermöglicht die Aktivierungsenergie des dynamischen Prozesses aus der Steigung der Hochtemperaturflanke und der Tieftemperaturflanke zu bestimmen. Jedoch ist im Gegensatz zur Vorhersage der BPP-Theorie in realen Materialien der Verlauf von  $\ln(1/T_1)$  gegen  $(1/T)$  üblicherweise asymmetrisch, d.h. die Steigung der Hochtemperaturflanke ist größer als die Steigung der Tieftemperaturflanke (Abbildung 2.9). In der aus der Tieftemperaturflanke erhaltenen Aktivierungsenergie spiegeln sich kurzreichweitige Diffusionsprozesse wieder, die von Korrelationseffekten, wie beispielsweise der Coulomb-Wechselwirkung der sich bewegenden Teilchen, beeinflusst werden. Aus der Steigung der Hochtemperaturflanke, bei der mehrere „Sprünge“ während einer Spinpräzession aufgezeichnet werden, lässt sich die Aktivierungsenergie der langreichweitigen Diffusion ermitteln.

### 3. Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

#### 3.1. Polymerfeststoffelektrolyte

Die ionische Leitfähigkeit von Komplexen aus Polyethylenoxid (PEO) und Alkalimetallsalzen wurde erstmals im Jahr 1973 von P. V. Wright, J. M. Parker und D. E. Fenton beschrieben <sup>[17]</sup>. Um diese Pionierarbeit der Gruppe um Wright in den richtigen Kontext zu rücken, muss berücksichtigt werden, dass während Oligoether zwar zu dieser Zeit schon ausführlich im Bereich der organischen Chemie studiert wurden und ihre Eigenschaft, Salze zu komplexieren bereits bekannt war, PEO mit hohem Molekulargewicht jedoch noch ein recht "neues" Material darstellte. Bis dato wurden keine Versuche unternommen, die Eigenschaften fester Lösungen von Alkalimetallsalzen in festen Polymeren zu untersuchen. Die niedrigen gemessenen Leitfähigkeiten in diesen Komplexen wurden meist auf elektronische Beiträge zurückgeführt <sup>[18]</sup>. Der Nachweis der ionischen Leitfähigkeit in PEO komplexiert mit Natrium-, Kaliumcyanaten und Natriumiodid stellte somit einen neuen Ansatz dar und erst 1978 wurde durch die Arbeiten von M. B. Armand die Relevanz dieser Entdeckung für den Batteriebereich erkannt <sup>[18]</sup>. Zu Beginn wurde noch angenommen, dass die kristallinen Bereiche für den Ionentransport verantwortlich sind, und sich Lithiumkationen in diesen entlang der PEO-Helices bewegen. Es hat sich jedoch schnell die Erkenntnis, gewonnen durch NMR-Spektroskopische Untersuchungen der Arbeitsgruppen um C. Berthier und M. B. Armand <sup>[19]</sup>, durchgesetzt, dass alleinig die amorphe PEO:Salz-Phase für die hohen ionischen Leitfähigkeiten verantwortlich ist. Dieses Bild, dass ionische Leitfähigkeit nur in der amorphen Phase über der Glastemperatur  $T_g$  vorhanden ist, während die kristallinen Polymer-Salz-Komplexe Isolatoren sind, hatte im Anschluss etwa 30 Jahre lang Bestand. Erst die Arbeitsgruppe um P. G. Bruce konnte um die Jahrtausendwende auch ionische Leitfähigkeiten in einigen ausgewählten kristallinen PEO:Salz-Komplexen nachweisen <sup>[20]</sup>. So bilden im kristallinen PEO:LiAsF<sub>6</sub> (6:1) zwei PEO-Ketten einen nicht helikalen Hohlzylinder, in dem sich die Li-Kationen befinden. Die Kationen bewegen sich durch diesen Tunnel durch Sprünge entlang fester Pfade, definiert über die Koordinationsplätze in einer starren Polymermatrix, ähnlich dem aus keramischen Elektrolyten, wie beispielsweise Na-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bekannten "ion hopping" <sup>[20b,20c]</sup>. Dabei werden sie, im Gegensatz zu den PEO:Salz (3:1)-Komplexen, nicht durch die Anionen komplexiert <sup>[20a]</sup>. Die kristallinen, isostrukturellen (6:1)-Komplexe PEO<sub>6</sub>:LiXF<sub>6</sub> (mit X = As, Sb, P) sind somit "single ion conductors", d.h. das Verhältnis des Ladungstransports der Kationen am Gesamtladungstransport (Anionen + Kationen) beträgt etwa 1 und sie besitzen somit die optimale Kationen-Transferzahl.

Die ionische Leitfähigkeit beträgt jedoch bei Raumtemperatur auch nur etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  S/cm <sup>[21]</sup>, was für eine sinnvolle Anwendung als Batterieelektrolyt zu gering ist. 2009 konnten auch in kristallinen PEO:Salz (8:1)-Komplexen mit NaAsF<sub>6</sub>, NaPF<sub>6</sub>, KAsF<sub>6</sub> sowie RbAsF<sub>6</sub> ionische Leitfähigkeiten zwischen  $1 \cdot 10^{-8}$  S/cm bis  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei Raumtemperatur nachgewiesen werden <sup>[20c]</sup>.



**Abbildung 3.1:** Schaubild des Li-Ladungstransportmechanismus in amorphem PEO. Abgedruckt aus Referenz <sup>[22]</sup>

In amorphen Feststoff-Polymerelektrolyten beteiligen sich üblicherweise sowohl Kationen als auch Anionen am Ladungstransport. Es existieren zwar Elektrolyte mit an der Polymerkette fixierten Anionen, in denen nur die Kationen die mobile Spezies bilden, jedoch erreichen diese Systeme nur etwa 1 % der Leitfähigkeit der konventionellen Feststoff-Polymerelektrolyte <sup>[22]</sup>. Für einen Überblick über diese Systeme siehe Takeoka et al. <sup>[23]</sup>. Die geringe Leitfähigkeit dieser Systeme wird der mangelhaften Dissoziation des Lithium-Kations zugeschrieben, und bisher existiert kein amorpher "single ion conductor" der für die Anwendung sinnvolle Leitfähigkeiten erreicht.

Betrachtet man die amorphe Phase typischer Polymerelektrolyte, so hängt die ionische Leitfähigkeit eng mit der Segmentbewegung der Polymerketten zusammen. Abbildung 3.1 stellt den Ladungstransportmechanismus der Lithiumkationen in PEO schematisch dar. Das Li-Kation wird hierbei von durchschnittlich fünf Ethersauerstoffen der PEO-Kette in einer sogenannten "Koordinationsstasche" in einer Kronenether-ähnlichen Umgebung koordiniert (linkes Bild) <sup>[24]</sup>. Durch die Eigenbewegung der Polymerkette öffnet sich diese Tasche, während in der Umgebung eine neue Koordinationstasche gebildet wird (mittleres Bild), in die das Lithiumkation springen kann und nun dort wieder durch fünf Ethersauerstoffe dieser PEO-Kette koordiniert wird (rechtes Bild).

Bei der Suche nach amorphen Materialkompositionen mit möglichst hoher Leitfähigkeit bei Raumtemperatur empfehlen sich demnach besonders "low  $T_g$ "-Materialien, die den Glasübergang bei sehr niedrigen Temperaturen aufweisen <sup>[22]</sup>. Vernetzte Polymere beispielsweise kristallisieren nicht und haben zudem noch den Vorteil einer guten mechanischen Stabilität, wodurch sie sehr vielversprechend für den Einsatz als Dünnschichten und Membranen im Batteriebereich sind <sup>[22,25]</sup>. Da sich  $T_g$  jedoch mit der Vernetzungsdichte erhöht und auch hier die Ionendynamik mit der Segmentbewegung skaliert, sind die Leitfähigkeiten dieser in der Segmentdynamik eingeschränkten Polymersysteme typischerweise mehrere Dekaden niedriger als die Leitfähigkeiten äquivalenter nicht-verlinkter System <sup>[26]</sup>.

Die Dissoziation der anorganischen Salze in Polymeren wird sowohl durch eine niedrige Gitterenergie des Salzes sowie eine hohe dielektrische Konstante des Polymers begünstigt. Leitfähigkeiten von amorphen Polypropylenoxid(PPO):LiSalz-Mischungen sind beispielsweise wesentlich geringer als die Leitfähigkeiten von entsprechenden PEO:LiSalz-Mischungen, einerseits aufgrund der zu amorphem PEO niedrigeren dielektrischen Konstante von  $\epsilon$  (PPO) = 5,5 im Vergleich zu  $\epsilon$  (PEO) = 8 <sup>[23]</sup>, und andererseits durch die Methylgruppe, die die Komplexbildung des Li-Kations behindert <sup>[22]</sup>. Ein besseres Maß für die Tendenz, Salze in Polymeren zu solvatisieren ist die Gutmann Donatorzahl der funktionellen Gruppen <sup>[27]</sup>. Dielektrische Konstanten in organischen Lösungsmitteln steigen in der Reihe Ether < Acetate < Nitrile, die Reihenfolge der Donatorzahlen ist jedoch umgekehrt <sup>[28]</sup>. Das Donator-Akzeptor-Konzept, entwickelt von Victor Gutmann <sup>[29]</sup>, ist hierbei ein quantitatives Maß für die Tendenz, Elektronenpaare an Akzeptoren, die lewis-sauren Kationen, abzugeben. Für lewis-basische Polymere fällt die Gutmann Donatorzahl in der Reihenfolge:



Oligoether sind so meist die Voraussetzung für die gute Löslichkeit der Alkalisalze und die üblichen Polymerelektrolyte besitzen Ethergruppen entweder in der Haupt- oder der Nebenkette <sup>[22]</sup>. Stark koordinierende Wirtsmaterialien wie PEO erhöhen damit den Dissoziationsgrad der eingesetzten Salze, wodurch mehr freie Ladungsträger zu Verfügung stehen. Jedoch wird dieser positive Effekt oft durch niedrigere Kationentransferzahlen erkauft, da Gruppen mit hohen Donatorzahlen die Kationenbewegung im Gegensatz zur Anionenbewegung verlangsamen <sup>[28b]</sup>.

Bei der Entwicklung neuer Anionen werden typischerweise zwei Strategien verfolgt, um die Dissoziation des Salzes im Polymerwirt zu erhöhen. Zum einen wird eine weitgehende Delokalisierung der negativen Ladung vom hoch elektronegativen Zentrum angestrebt und zum anderen "sanfte" Zentren wie Kohlenstoff oder Stickstoff an die ladungstragenden Einheit gebunden, die aufgrund ihrer hohen Valenz die Möglichkeit bieten, Bindungen zu weiteren elektronenziehenden Gruppen aufzubauen<sup>[30]</sup>. Moderne Anionen wie Bis-(trifluoromethansulfonyl)imid (TFSI) folgen diesem Schema und ersetzen auch in Flüssigelektrolyten zunehmend das instabile  $\text{LiPF}_6$ .

Der Grad der Dissoziation des im Polymerwirt gelösten Salzes hängt zuletzt auch von der Konzentration des Salzes in der Polymermatrix ab. Oft wird in PEO-Polymerelektrolyten ein Maximum des Anteils der "freien" Ionen bei einem O:Li-Verhältnis von etwa 25:1 beobachtet<sup>[22]</sup>. Steigende Salzkonzentrationen jenseits eines optimalen Bereichs führen zur Bildung von Ionenpaaren und Clustern<sup>[31]</sup>, die dem Ladungstransport dann trotz Erhöhung der Salzkonzentration nicht zur Verfügung stehen. Des Weiteren erhöht sich mit zunehmender Salzkonzentration auch die Steifigkeit des Polymers, die in einem Anstieg der Glasübergangstemperatur  $T_g$  beobachtet wird.

Weichmacher hingegen dienen als Schmiermittel des Polymernetzwerks und erniedrigen  $T_g$ , was wiederum zu einer Steigerung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur führt<sup>[32]</sup>. Oftmals wird jedoch festgestellt, dass diese nur effektiv sind, wenn ein hoher Gewichtsanteil des Polyerelektrolyts aus diesen Additiven, wie beispielsweise Tetraethylenglycoldimethylether (TEGDME), Propylencarbonat (PC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylencarbonat (EC), besteht<sup>[22,33]</sup>. Zusätzlich bieten auch die Weichmacher Koordinationsmöglichkeiten für die Li-Kationen, und ihre Funktion im Polyerelektrolyten hängt somit auch stark vom verwendeten Wirtspolymer ab.

Eine interessante Alternative für die Anwendung in Feststoffelektrolyten zu Mischungen der genannten, typischen Weichmacher, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, stellt Succinonitril (SN) dar. Reines SN ist bei Raumtemperatur ein nicht ionischer, hoch polarer, plastik-kristalliner Feststoff, dessen plastik-kristalline Phase zwischen 238 K bis zum Schmelzpunkt bei 335 K vorliegt<sup>[34]</sup>. Die in der plastik-kristallinen Phase vorhandene strukturelle Unordnung in SN:Salz Elektrolyten, in denen SN die Matrix bildet, sorgt für eine höhere Plastizität sowie verbesserte Diffusivität verglichen mit "normalen" Kristallen<sup>[35]</sup>. Die hohe Polarität mit einer dielektrischen Konstante  $\epsilon(\text{SN}) = 55$  bei Raumtemperatur sorgt hierbei für das gute Dissoziationsvermögen<sup>[34b]</sup>. Die ionischen Leitfähigkeiten typischer SN:LiSalz Feststoffelektrolyte betragen zwischen

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

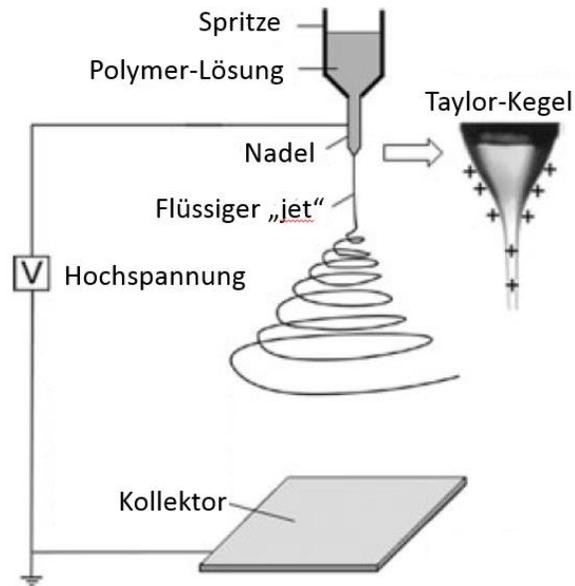
$10^{-3}$  S/cm und  $10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur <sup>[34b,36]</sup>. Jedoch weisen diese binären SN:Salz Elektrolyte eine schlechte mechanische Stabilität auf und verflüssigen beispielsweise unter Druck <sup>[36c]</sup>. In ternären Polymer:SN:Salz Elektrolyten kann SN jedoch, in Abhängigkeit von der Fähigkeit des Polymers Salze zu lösen, auf zwei verschiedene Arten die Ionenleitfähigkeit verbessern. In Kombination mit einem schwächer koordinierenden Wirtspolymer bildet sich eine gut leitfähige SN:Salz Phase, während das Polymer die nötige mechanische Stabilität liefert. Die mobilen Lithium-Ionen liefert somit eine flüssigkeitsähnliche SN:Salz-Phase während das Wirtspolymer als Matrix dient, ähnlich PAN-basierten Gel-Polymerelektrolyten mit DMSO (Dimethylsulfoxid) statt SN <sup>[37]</sup> oder hybrid Ionogelen mit ionischen Flüssigkeiten statt SN <sup>[38]</sup> in einer Polymermatrix. In moderat koordinierenden Polymeren, wie beispielsweise Methacrylat-basierten Co-Polymeren mit Oligoether- und Benzylseitenketten, besitzen EC und DMC-Moleküle die Doppelfunktion einerseits Li-Kationen zu solvatisieren und somit den Kationentransport durch mobile Li-Carbonatkomplexe zu steuern und andererseits durch den plastizierenden Effekt die Kettenmobilität des Co-Polymers zu verstärken <sup>[39]</sup>.

Im stark koordinierenden Wirtspolymer PEO wirkt SN als Schmiermittel. Die Gutmann Donatorzahl der Nitrilgruppe des SN beträgt nur 15 verglichen mit 22 für die Ethergruppen des PEO, weshalb es somit eine niedrigere Tendenz aufweist, Salze zu solvatisieren als das Wirtspolymer <sup>[40]</sup>. Es unterstützt hier die PEO-Kettendynamik in ternären PEO:SN:Salz-Phasen <sup>[34a]</sup>. Der weichmachende Effekt senkt zudem die Kristallinität des PEOs und reduziert die Bildung kristalliner PEO:Salz-Komplexe <sup>[34a,41]</sup>. Jedoch konnten N. Voigt und L. van Wüllen <sup>[34a]</sup> in über Lösungsgießen gewonnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Elektrolyten eine komplette Unterdrückung des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Komplexes nur in Proben erzielen, in denen der molare Anteil des SN den PEO-Anteil überstieg, d.h in Proben der Stöchiometrie PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (9:12:1), (9:15:1) und (9:30:1). Letztere Probe erreichte bei 300 K eine Leitfähigkeit von  $1,1 \cdot 10^{-3}$  S/cm, während eine (9:9:1)-Probe immerhin noch eine Leitfähigkeit von  $2,8 \cdot 10^{-5}$  S/cm aufwies. Dies stellt somit eine massive Steigerung der Ionenmobilität gegenüber binären, amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phasen dar, deren Leitfähigkeiten eher im Bereich von  $10^{-7}$  S/cm anzusetzen sind. Ziel dieser Arbeit ist somit, die Übertragbarkeit dieser positiven Ergebnisse, gewonnen aus dem konventionellen Herstellungsverfahren über Lösungsgießen, auf ein in diesem Bereich innovatives Herstellungsverfahren zu überprüfen. Im nachfolgenden soll dazu das Konzept des Elektrospinnens von Polymeren kurz vorgestellt werden.

### 3.2. Der Elektrosponning-Prozesses

Das Elektrosponnen stellt im eigentlichen Sinne kein besonders "neues" oder "modernes" Verfahren zur Herstellung von Fasern dar. Ausgehend von den Arbeiten von G. M. Bose, der 1745 Aerosole, erzeugt unter Anwendung hoher elektrischer Potentiale auf Flüssigkeitstropfen, beschrieb<sup>[42]</sup>, über Lord Rayleighs Arbeiten 1882 zur Anzahl an Ladungen, die benötigt werden um die Oberflächenspannung eines Tropfens zu überwinden<sup>[43]</sup>, folgten 1902 und 1903 erste Patente von J. F. Cooley und W. J. Morton zum Versprühen von Flüssigkeiten mit Hilfe elektrischer Ladungen<sup>[44]</sup>. 1929 patentierte K. Hagiwara die Herstellung künstlicher Seide durch Einwirkung elektrischer Ladungen<sup>[45]</sup>. Das erste Patent zum Elektrosponnen von Kunststoffen von A. Formhals geht auf das Jahr 1934 zurück<sup>[46]</sup>. 1972 patentierten Simm et al. schließlich die Bildung von Fasern mit Durchmessern unter einem  $\mu\text{m}$ <sup>[47]</sup>. Ein kommerzieller Erfolg blieb dieser Methode jedoch lange Zeit verwehrt. Erst in den 1990er Jahren begann das Elektrosponnen in den wissenschaftlichen Fokus zu rücken, wobei besonders die Arbeiten von Reneker et al. hervorzuheben sind<sup>[48]</sup>. Während vor dem Jahrtausendwechsel die Anzahl der jährlichen Publikationen zu diesem Thema im niedrigen ein- bzw. zweistelligen Bereich lagen, finden sich alleine im Jahr 2006 über 700 Veröffentlichungen und Patente mit dem Stichwort "electrospinning"<sup>[47]</sup>. So existiert mittlerweile eine Reihe von Übersichtsartikeln, die die neuesten Entwicklungen in diesem Forschungsbereich und zugehörigen Teilbereichen zusammenfassen<sup>[49]</sup>. Eine übersichtliche Darstellung über die aktuellen Forschungsgebiete, die historische Entwicklung sowie die grundsätzliche Funktionsweise des Elektrosponning-Prozesses liefern beispielsweise A. Greiner und J. H. Wendorff<sup>[47]</sup>.

Der sprunghafte Anstieg des Interesses am Elektrosponnen ist eng verknüpft mit dem „Boom“ im Bereich der Nanomaterialien. Das Elektrosponnen stellt gegenwärtig die einzige Technik dar, mit der sich aus Lösungen und Schmelzen kontinuierliche Fasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern herstellen lassen<sup>[47]</sup>. Die Methode ist dabei äußerst vielseitig, auch wenn sie hauptsächlich im Polymerbereich angewendet wird. So lassen sich beispielsweise synthetische sowie natürliche Polymere herstellen. Des Weiteren können die Polymere auch mit Additiven wie Chromophoren, Nanoteilchen oder Wirkstoffen beladen werden. Nanofasern aus Metallen und Keramiken sind ebenso darstellbar wie komplexere Strukturen, zum Beispiel Kern-Schale-Fasern oder Hohlfasern (über koaxiales Elektrosponnen<sup>[50]</sup>).



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Elektrospinning Prozesses. Adaptiert nach Li et al.<sup>[49c]</sup>.

Grundsätzlich besteht die Elektrospinning-Apparatur aus einer Düse mit oftmals nur wenigen 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser, durch die die zu spinnende Lösung oder Schmelze gepumpt wird. Diese Düse dient zugleich als (positive) Elektrode der Hochspannung. Der Kollektor, üblicherweise im Abstand von 10 bis 25 cm zur Düse, stellt die Gegenelektrode dar. An der Düse bildet sich ein Flüssigkeitstropfen, der durch die elektrische Spannung konusförmig verformt wird (Taylor-Cone<sup>[51]</sup>). Aus diesem Tropfen tritt ein dünner, flüssiger Strahl aus, der sogenannte "jet". Dieser bewegt sich mit hoher Geschwindigkeit im Bereich von m/s auf die Gegenelektrode zu. Das Lösungsmittel verdunstet, bzw. die Schmelze erstarrt, auf dem Weg zur Gegenelektrode und Fasern mit einem Durchmesser von wenigen Mikro- bis Nanometern werden auf dem Kollektor abgeschieden. Der Flüssigkeitsstrahl folgt nur zu Beginn einer geradlinigen Bahn zwischen Düse und Kollektor, wird dann jedoch seitlich ausgelenkt und bildet horizontale Schleifen auf dem Weg zur Gegenelektrode (Biegeinstabilität), wobei der Strahl stark verjüngt wird<sup>[48c,52]</sup>. Die Morphologie der Fasern ist dabei sowohl von den Prozessbedingungen als auch von den physikalischen Eigenschaften der zu spinnenden Lösung abhängig. Dazu gehören beispielsweise das Molekulargewicht sowie die

Molekulargewichtsverteilung des zu spinnenden Polymers und der Glaspunkt, die Löslichkeit und Konzentration im Lösungsmittel, Viskosität und Viskoelastizität der Lösung, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit und der Dampfdruck des Lösungsmittels. Ebenso haben die Vorschubgeschwindigkeit der Lösung, Feldstärke und Elektrodengeometrie, Umgebungstemperatur und relative Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf das Endprodukt. Je nach Einstellung der Parameter können Tropfen statt Fasern gebildet werden, Fasern mit perlenschnurartig aufgereihten Tropfen, flache Bänder oder Fasern mit einer breiten Durchmesser- und Formverteilung. Auch wenn zunehmend theoretische Modelle vorhanden sind, um die Abmessungen und Formen der resultierenden Fasern vorherzusagen, stützt sich der elektrosponning Prozess weitgehend auf empirisch gewonnene Daten <sup>[47]</sup>. Doch gerade diese Variabilität in den Prozessparametern bietet die Möglichkeit, neuartige Materialien mit komplexem chemischem Aufbau zu entwickeln. Die Faser legt den Weg als flüssiger Strahl von der Spindüse bis zum kompletten Erstarren am Kollektor typischerweise in weniger als 0,1 s zurück. Für die Strukturbildung aus der Lösung/Schmelze bleibt nur sehr wenig Zeit. Somit ist für kristallisierfähige Polymere zu erwarten, dass die entstehenden Kristallite klein und defektbehaftet sind und der Kristallisationsgrad herabgesetzt wird, mit sehr feinen Morphologien <sup>[48a]</sup> und niedrigeren Schmelzpunkten und Schmelzwärmen als Folge <sup>[47,53]</sup>.

Anwendung finden elektrosponnene Fasern in Filtern und Textilien, der Katalyse, der Materialverstärkung durch Nanofasern, Medizinischen Anwendungen wie Gewebezüchtung und Wundheilung sowie Transport und Freisetzung von Wirkstoffen <sup>[47]</sup>. Ein weiterer Bereich, in dem nanoskalige Fasern gerade ihren kommerziellen Durchbruch erleben, ist der Bereich der Lithium-Ionen-Batterien. Als Separator zeigen sie hier aufgrund ihrer großen Oberfläche und der Porosität der Membranen hervorragende Eigenschaften in Gel-Polymerelektrolyten. DuPont führte 2012 unter dem Markennamen Energain einen Nanofaser-Separator auf Polyimidbasis für Lithium-Ionen-Batterien ein <sup>[49e,54]</sup>. Toshiba hat des Weiteren am 4. Juni 2018 in einer Pressemitteilung die baldige Markteinführung einer "separatorfreien" Lithium-Ionen-Batterie angekündigt, bei der eine nur wenige Nanometer dicke Membran im Elektrosponning-Verfahren direkt auf die Elektroden aufgebracht wird <sup>[55]</sup>. Trotz dieses massiven Interesses von Seiten der Industrie, Membranen mit nanoskaligen Faserdurchmessern als Elektrolyte in Feststoffbatterien zu etablieren, existieren bisher kaum umfangreiche Studien an elektrosponnenen Elektrolytmembranen. Hierbei bietet gerade die Festkörper-NMR-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode die Möglichkeit, interessante Einblicke in die Struktur und die dynamischen Prozesse auf mikroskopischer Ebene

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

dieser stark heterogenen, semikristallinen Systeme zu erhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Charakterisierung PEO-basierter, elektrogesponnener Elektrolytmembranen mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie soll somit einen Beitrag leisten, um diese Lücke zu schließen.

### 3.3. Probenherstellung und Messdurchführung

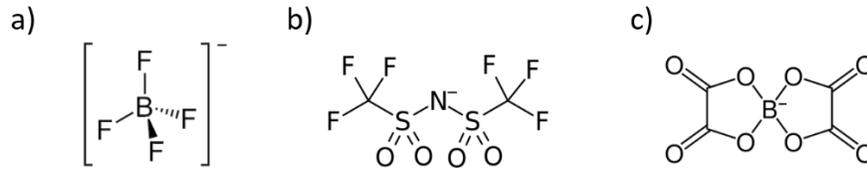
Die im Rahmen dieser Arbeit mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisierten Proben wurden an der TU München im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Nilges von K. M. Freitag und P. Walke synthetisiert <sup>[56]</sup>. Die für die Synthese der elektrogenesponnenen Elektrolytmembranen verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Das eingesetzte PEO, SN sowie die Leitsalze LiBF<sub>4</sub>, LiTFSI, LiBOB und NaBF<sub>4</sub> (Abbildung 3.3) wurden bei 333 K und einem Druck von weniger als  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar für drei Tage getrocknet. Einwaage und Herstellung der Elektrolytlösungen erfolgte unter Wasser- und Luftausschluss in einer Argon-Glovebox des Typs MBraun, Model MB200B. Das Abwiegen der Edukte erfolgte mit einer Analysewaage der Firma Kern (Modell AEJ 220-4M, Genauigkeit 0,1 mg). Im ersten Schritt wird das eingesetzte PEO (7,95 mmol, 0,35 g) in 5 mL Acetonitril in einem zuvor ausgeheizten 50mL-Schlenkkolben unter Rühren gelöst. Anschließend erfolgt die Hinzugabe des Leitsalzes sowie des SNs gemäß den Angaben aus Tabelle 3.2, und die Homogenisierung der Lösung über Nacht unter Argonatmosphäre. Das PEO:Leitsalz-Verhältnis von 18:1 stellte sich als die maximal spinnbare Salzkonzentration dar. Bei höheren Salzkonzentrationen bildet sich beim Spinnen kein stabiler Faden und die Elektrolytlösung wird oft nur versprüht.

**Tabelle 3.1:** Für die Synthese der elektrogenesponnenen Elektrolytmembranen verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Form	Reinheitsgrad (Herstellerangaben)
PEO ( $M_w = 300\ 000$ Da)	Sigma-Aldrich	Pulver	keine Angaben
SN	Sigma-Aldrich	kristallines Harz	99%
LiBF <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	> 99,99 %
LiTFSI	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	99,95 %
LiBOB	Sigma-Aldrich	kristallines Pulver	keine Angaben
NaBF <sub>4</sub>	Alfa Aesar	kristallines Pulver	98%
Acetonitril	VWR	Flüssigkeit	> 99,8 %

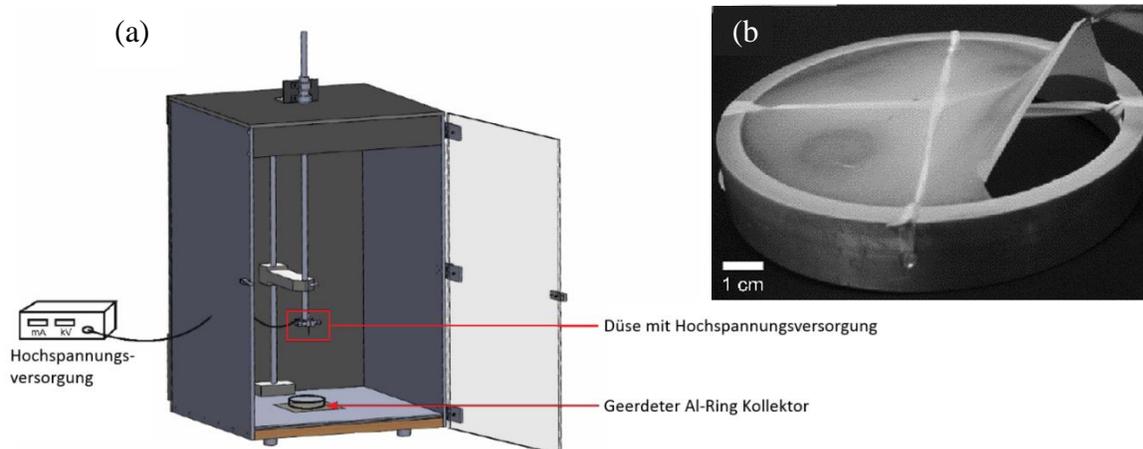
**Tabelle 3.2:** Zusammensetzung und Einwaage der elektrogewonnenen Polymerelektrolyte. Proben, die zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt wurden sind mit ✓ gekennzeichnet.

Zusammensetzung		Einwaage		NMR-Charakterisierung
<b>PEO:SN:LiBF<sub>4</sub></b>	<b>PEO</b>	<b>SN</b>	<b>LiBF<sub>4</sub></b>	
<b>18:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0413 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>18:3:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1057 g</b> (1,32 mmol)	<b>0,0413 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>36:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0207 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>36:8:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1414 g</b> (1,76 mmol)	<b>0,0207 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>36:14:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,2475 g</b> (3,10 mmol)	<b>0,0207 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>PEO:SN:LiTFSI</b>	<b>PEO</b>	<b>SN</b>	<b>LiTFSI</b>	
<b>18:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,1266 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>18:3:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1057 g</b> (1,32 mmol)	<b>0,1266 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>36:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0633 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>36:8:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1414 g</b> (1,76 mmol)	<b>0,0633 g</b> (0,22 mmol)	✓
<b>PEO:SN:LiBOB</b>	<b>PEO</b>	<b>SN</b>	<b>LiBOB</b>	
<b>18:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0853 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>18:3:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1057 g</b> (1,32 mmol)	<b>0,0853 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>36:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0427 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>36:8:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1414 g</b> (1,76 mmol)	<b>0,0427 g</b> (0,22 mmol)	✓
<b>PEO:SN:NaBF<sub>4</sub></b>	<b>PEO</b>	<b>SN</b>	<b>NaBF<sub>4</sub></b>	
<b>18:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0484 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>18:3:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1057 g</b> (1,32 mmol)	<b>0,0484 g</b> (0,44 mmol)	✓
<b>36:0:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	-	<b>0,0242 g</b> (0,22 mmol)	✗
<b>36:8:1</b>	<b>0,35 g</b> (7,95 mmol)	<b>0,1414 g</b> (1,76 mmol)	<b>0,0242 g</b> (0,22 mmol)	✓



**Abbildung 3.3:** Strukturformeln der Anionen der verwendeten Li/Na-Salze. a)  $\text{BF}_4^-$ , b)  $\text{TFSI}^-$ , c)  $\text{BOB}^-$ .

Der Aufbau der von Dr. Katharina M. Freitag <sup>[56]</sup> konstruierten elektrosinning Apparatur ist in Abbildung 3.4 (a) skizziert. Die Metalldüse besitzt einen Durchmesser von 0,9 mm und ist über einen Silikonschlauch (Innendurchmesser 0,2 cm, Länge 40 cm) mit einer Spritzenpumpe des Typs TSE-Systems, Model 540060, verbunden. Diese pumpt die Elektrolytlösung mit einer definierten Flussrate von 2-3 ml/h durch den Silikonschlauch. Die Hochspannungsversorgung an der Metalldüse wird von einem Hochspannungsgenerator des Typs Heinzinger, Model LNC 30000-2pas, geliefert. Der Abstand zwischen der geladenen Düse und dem geerdeten Kollektor betrug 12 cm. Die Spannung typischerweise 17 kV. Die über den elektrosinning Prozess gewonnen Polymermembranen besitzen einen Durchmesser im Bereich von 100  $\mu\text{m}$ , Abbildung 3.4 (b), wobei sich dieser durch die Wahl der Spinningdauer variieren lässt. Die Membranen werden gebildet aus versponnenen Fasern, deren Faserdicken im Bereich von 0,5 – 3  $\mu\text{m}$  liegen.



**Abbildung 3.4:** (a) Skizze der für die Probenherstellung verwendeten Elektrosinning Apparatur. (b) Fotografie einer elektrosponnenen Polymermembran. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

Die für die Charakterisierung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie ausgewählten elektrogesponnenen Elektrolytmembranen, siehe Tabelle 3.2, wurden bis zu Messung unter Argon gelagert. Da die NMR-Charakterisierung mehrere temperaturabhängige Messreihen erfordert und sichergestellt werden muss, dass sich die Probeneigenschaften während dieser Messungen nicht irreversibel ändern, wurden die Membranen in mehrere Stücke geschnitten und für jede Messreihe ein frisches Stück der Elektrolytmembran verwendet. Die Messungen fanden an einem 7 T Bruker Avance III Spektrometer, ausgerüstet mit einem 4 mm WVT-Probenkopf statt. Die Charakterisierung der Kationendynamik mittels statischer  $^7\text{Li}$ - und  $^{23}\text{Na}$ -Messungen fand typischerweise im Temperaturbereich zwischen 160 K und 300 K mit 4 Wiederholungen ( $^{23}\text{Na}$ : 128 Wiederholungen) und Repetitionszeiten zwischen 120 s und 1 s statt. Zur Charakterisierung der Anionendynamik wurden statische  $^{19}\text{F}$ -Messungen für die  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaBF}_4$  und  $\text{LiTFSI}$ -haltigen Membranen durchgeführt. Diese  $^{19}\text{F}$ -Einpuls- und  $^{19}\text{F}$ -Spinecho- $(90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ)$ -Messungen wurden mit mindestens 4 bzw. 16 Wiederholungen und Repetitionszeiten zwischen 10 s und 2 s im Temperaturbereich von 179 K bis 300 K durchgeführt. Zur Charakterisierung der Anionendynamik des PEO:(SN):LiBOB-Systems steht der  $^{11}\text{B}$ -Nukleus zur Verfügung. Statische  $^{11}\text{B}$ -Einpuls-Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 160 K und 300 K mit einer Repetitionszeit von 10 s und 16 Wiederholungen durchgeführt. Um das temperaturabhängige Verhalten der amorphen PEO-Phasen zu studieren, wurden  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 4 kHz zwischen 212 K und 300 K mit einer Relaxationszeit von 10 s und 64 Wiederholungen aufgenommen.  $^{13}\text{C}$ -MAS-Messungen unter Protonenentkopplung bei Raumtemperatur, um die Anteile von mobilen und immobilen PEO-Phasen zu quantifizieren, fanden mit Relaxationszeiten von mindestens 90 s und mindestens 512 Wiederholungen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 7 kHz statt.  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen bei Raumtemperatur wurden mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 7 kHz aufgenommen, einer Relaxationszeit von 5 s und typischerweise 512 Wiederholungen. Die Kontaktzeit im CP-Schritt wurde zwischen 0,1 ms und 8 ms variiert. Die Resonanzfrequenzen der studierten Kerne betragen bei einer Feldstärke von 7 T 79,4 MHz für  $^{23}\text{Na}$ , 116,5 MHz für  $^7\text{Li}$ , 282,4 MHz für  $^{19}\text{F}$ , 96,3 MHz für  $^{11}\text{B}$  und 75,3 MHz für  $^{13}\text{C}$ . Referenziert wurden die Spektren zu  $\text{NaCl}$  (1 molar) für  $^{23}\text{Na}$ ,  $\text{LiCl}$  (9,7 molar) für  $^7\text{Li}$ ,  $\text{CFCl}_3$  für  $^{19}\text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  für  $^{11}\text{B}$  und TMS für  $^{13}\text{C}$  unter Verwendung von Adamantan als externer  $^{13}\text{C}$ -Referenz. Die Temperaturkalibration wurde mit Hilfe der temperaturabhängigen chemischen Verschiebung des  $^{207}\text{Pb}$ -Signals von Bleinitrat ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) durchgeführt [57].

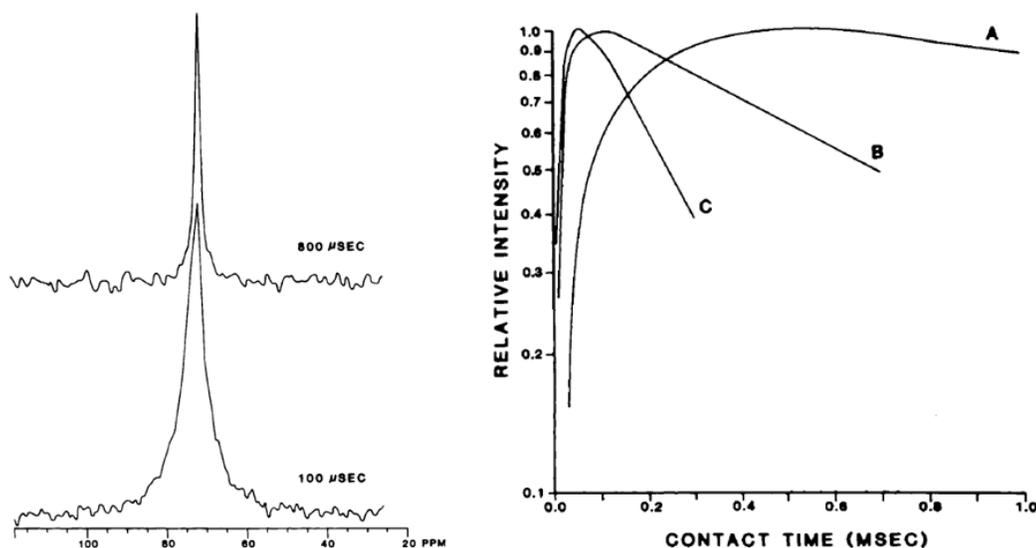
### 3.4. PEO: $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalzuordnung

Bevor in den folgenden Abschnitten mit der Charakterisierung auf PEO basierender Elektrolytmembranen eingegangen wird, soll in diesem Unterkapitel zunächst die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffsignale zu den verschiedenen PEO-Phasen diskutiert werden. Obwohl PEO, wenn man die Valenzformel betrachtet, chemisch einfach wirkt, bietet gerade diese einfache Komposition, ähnlich wie in Polyethylen (PE), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyoxymethylen (POM), die Möglichkeit, wohldefinierte kristalline Bereiche zu bilden <sup>[58]</sup>. Amorphe und kristalline Bereiche unterscheiden sich hierbei NMR-Spektroskopisch in ihrem Relaxationsverhalten. Während die Charakterisierung des reinen PEOs somit zunächst trivial erscheinen mag, wurde die Zuordnung der Signale zu kristalliner und amorpher PEO-Phase in den letzten Jahrzehnten in der Literatur kontrovers diskutiert und mehrmals revidiert.

Bereits 1969 wurde von T. M. Connor und A. Hartland<sup>[58]</sup> die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $^1\text{H-T}_{1\rho}$  der Protonen im rotierenden Koordinatensystem für PEO mit verschiedenen Molekulargewichten untersucht. Zusätzlich wurde der Grad der Kristallinität von PEO 550 Da, PEO 6000 Da und PEO  $2,8 \cdot 10^6$  Da mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt. Während das kurzkettige PEO 550 sich als Glasbildner erwies, wurde für PEO 6000 ein Grad der Kristallinität von 80 % ermittelt und für PEO  $2,8 \cdot 10^6$  ein Grad der Kristallinität von 61 %. In der folgenden NMR-spektroskopischen Charakterisierung zeigte sich ein nichtexponentieller Abfall der  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Kurven für PEO 6000 und PEO  $2,8 \cdot 10^6$ , aus dem sich zwei verschiedene PEO-Phasen mit unterschiedlichen Relaxationsraten ergaben. Diese wurden kristallinem PEO sowie amorphen PEO zugeordnet, wobei die Signalkomponente mit der kurzen  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Relaxationszeit dem amorphen PEO zugeordnet wurde und die mit der längeren  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Relaxationszeit dem kristallinen PEO. Jedoch geben die Autoren selbst an, dass eine definitive Zuordnung der beiden Signale zu der kristallinen und amorphen Phase auf Basis dieser Daten zunächst willkürlich ist.

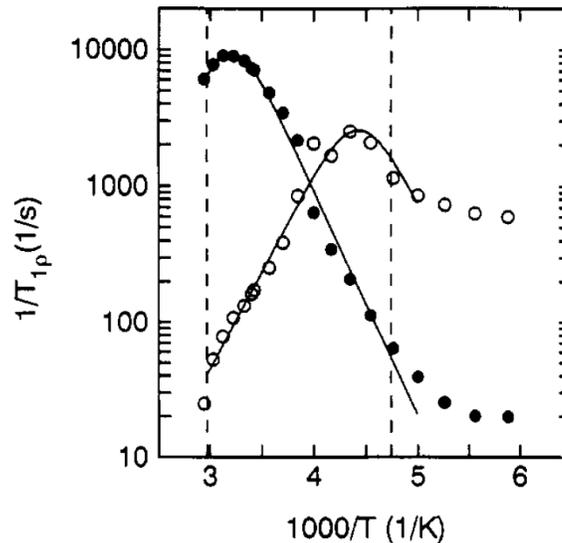
1985 wurde die Signalzuordnung von PEO von J. Dechter<sup>[59]</sup> erneut aufgegriffen und revidiert. Basis dieser Studie bildeten  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen, die mit verschiedenen Kontaktzeiten durchgeführt wurden. Hierbei wurde auf PEO-Proben mit Molekulargewichten von 4000 Da, 20000 Da und 600000 Da zurückgegriffen. Die ersten beiden Proben lagen somit mit einer Kettenlänge im Bereich von  $10^4$  nahe an der maximalen Kristallinität von PEO. Für alle drei Proben wurde in den  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen ein breites  $^{13}\text{C}$ -Signal detektiert, dessen  $^1\text{H-T}_{1\rho}$  bei Raumtemperatur in einem tiefen Minimum liegt und kristallinem PEO zugeordnet wird <sup>[58]</sup>. Um

diese breite Komponente detektieren zu können waren deshalb Kontaktzeiten von nur wenigen hundert Mikrosekunden im CP-Schritt erforderlich. Längere Kontaktzeiten bewirken, dass der Großteil der Magnetisierung bereits relaxiert, bevor eine nennenswerte Kreuzpolarisation auf die  $^{13}\text{C}$ -Kerne stattgefunden hat <sup>[59]</sup>.



**Abbildung 3.5** links:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren von PEO 600000 Da, aufgenommen mit Kontaktzeiten von 100  $\mu\text{s}$  und 800  $\mu\text{s}$ . Die Variation der Kontaktzeiten offenbart ein heterogenes Signal bestehend aus einer breiten Signalkomponente, die bei kurzen Kontaktzeiten dominiert und kristallinem PEO zugeordnet wird, sowie einer schmalen Signalkomponente, die bei langen Kontaktzeiten dominiert und amorphem PEO zugeordnet wird. Rechts: Verlauf der relativen Intensitäten als Funktion der Kontaktzeit der schmalen Komponente des  $^{13}\text{C}$ -Signals von PEO 600000 (A) und der breiten Komponente des  $^{13}\text{C}$ -Signals von PEO 600000 (B) sowie des breiten  $^{13}\text{C}$ -Signals von PEO 4000 (C). Abdruck aus Referenz <sup>[59]</sup>.

Für das langkettige PEO 600000, das einen geringeren Grad der Kristallinität als PEO 4000 und PEO 20000 aufweisen sollte, wurde zudem noch eine zweite, schmale Signalkomponente mit deutlich längerer  $^1\text{H}$ - $T_{1\rho}$ -Zeit in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen detektiert (Abbildung 3.5). Dieses schmale  $^{13}\text{C}$ -Signal mit langer  $^1\text{H}$ - $T_{1\rho}$ -Relaxationszeit wurde, gegensätzlich zur Zuordnung von T. M. Connor und A. Hartland<sup>[58]</sup>, demzufolge der amorphen Phase zugerechnet. Des Weiteren konnten in dieser Studie noch  $^{13}\text{C}$ - $T_1$ -Relaxationszeiten des heterogenen PEO 600000 ermittelt werden. Diese betragen 16 s für die breite Signalkomponente sowie nur 260 ms für die schmale Signalkomponente. Für die breiten  $^{13}\text{C}$ -Signale der homogenen PEO 4000 und PEO 20000 Proben, die weitgehend kristallin vorliegen sollten, wurden  $^{13}\text{C}$ - $T_1$ -Relaxationszeiten von 14 s bzw. 15 s ermittelt.



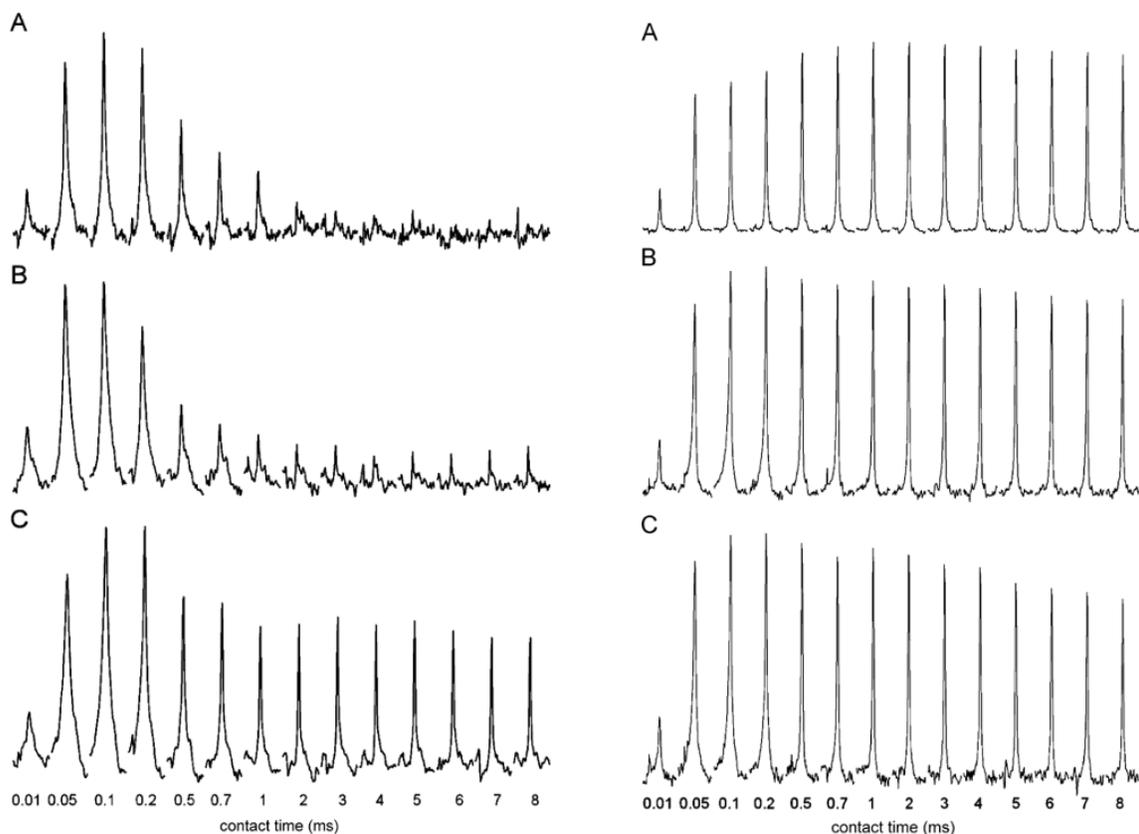
**Abbildung 3.6:** Arrheniusauftragung der  $^1\text{H}$ - $T_{1\rho}$ -Relaxationsrate von PEO  $4 \cdot 10^6$  Da. Volle Kreise sind kristallinem PEO zugeordnet, leere Kreise amorphem PEO. Abdruck aus Referenz<sup>[60]</sup>.

1991 führten Tegenfeldt et al.<sup>[60,61]</sup> eine Festkörper-NMR-Studie an PEO mit einem Molekulargewicht von  $4 \cdot 10^6$  Da durch. Hierbei wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen und auch  $^1\text{H}$ - $T_{1\rho}$  Daten über einen weiten Temperaturbereich, sowie  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur und Kontaktzeiten zwischen 0,01 ms und 5 ms aufgenommen. Sowohl die  $^1\text{H}$  als auch die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren lieferten hier bei Raumtemperatur ein breites Signal, zugeordnet zu kristallinem PEO, überlagert durch eine deutlich schmalere Resonanz, zugeordnet zu amorphem PEO. Das schmale Signal ist hierbei in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren gegenüber

dem breiten Signal um 0,8 ppm hochfeld verschoben. Des Weiteren konnten die Autoren zeigen, dass das breite Signal bei 310 K durch das  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Minimum läuft und so kristallines PEO bei 310 K die maximale Relaxationsrate zeigt, während die bei Raumtemperatur schmale Signalkomponente der amorphen Phase das  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Minimum bereits bei 230 K durchläuft <sup>[61]</sup> (Abbildung 3.6). Wird die  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Relaxationsrate der beiden PEO-Phasen in einem Arrheniusplot gegen die inverse Temperatur aufgetragen ( $\log \frac{1}{T_{1\rho}}$  gegen  $\frac{1000}{T}$ ), so kreuzen sich die Relaxationsraten von amorphem und kristallinem PEO bei 250 K <sup>[60]</sup>. Bei Raumtemperatur liegt also kristallines PEO nahe am  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Minimum und die Protonen im rotierenden Koordinatensystem relaxieren schneller als in amorphem PEO. Unterhalb von 250 K relaxieren jedoch die Protonen im rotierenden Koordinatensystem in der amorphen Phase schneller. Durch die gewonnenen  $^1\text{H-T}_{1\rho}$ -Relaxationsraten konnten zudem noch die Korrelationszeiten von amorphem und kristallinem PEO bestimmt werden, wobei die Dynamik der kristallinen Phase, mit einer Korrelationszeit von  $9 \cdot 10^{-6}$  s bei Raumtemperatur, etwa um den Faktor 100 niedriger ist als die Dynamik der amorphen Phase. In der Zuordnung der Signale schlossen sich die Autoren der Arbeit von J. Dechter <sup>[59]</sup> an, d.h. die breite Signalkomponente sowohl in den  $^1\text{H}$  als auch in den  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur stammt von kristallinem PEO. Die aufgrund der hohen Polymer-Segmentdynamik bei Raumtemperatur schmale Komponente des Signals ist amorphem PEO zuzuweisen.

2007 wurde jedoch die Signalzuordnung in einer Arbeit von Wickham et al. <sup>[62]</sup> erneut revidiert. In dieser umfangreichen Festkörper-NMR-Studie griffen die Autoren auf reines PEO, einen PEO:LiTf-Elektrolyten (LiTf = Lithiumtrifluoromethansulfonat,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) der Zusammensetzung (20:1), und eine Probe der Zusammensetzung PEO:LiTf (3:1) zurück. Letztere stellt einen kristallinen PEO:Salzkomplex mit bekannter Kristallstruktur dar <sup>[63]</sup>. In dieser Studie kamen sowohl  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS- als auch  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP- $\{^7\text{Li}\}$ -REDOR-Experimente zum Einsatz.

Begonnen wurde mit purem PEO des Molekulargewichts 100000 Da. Untersucht wurden drei Proben mittels kontaktzeitabhängiger  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektroskopie. Die erste Probe war PEO-Pulver, wie vom Hersteller bezogen. Eine zweite PEO-Pulver-Probe wurde bei einer Temperatur von 60 °C nahe am Schmelzpunkt von PEO ausgeheizt und langsam in 5 °C Schritten abgekühlt, wobei die Temperatur zwischen den Schritten für 5 Stunden konstant gehalten wurde. Die dritte Probe wurde als PEO-Dünnschicht über Lösungsgießen hergestellt (Abbildung 3.7 links).



**Abbildung 3.7** links:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren von PEO 100000 Da bei Raumtemperatur als Funktion der Kontaktzeit von PEO-Pulver (A), nach Heizen auf  $60^\circ\text{C}$  (B) und als dünner Film aus einer Acetonitril-Lösung (C). Rechts:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur als Funktion der Kontaktzeit von kristallinem PEO:LiTF (3:1) (PEO 2000 Da) (A) sowie einem PEO:LiTF (20:1)-Elektrolyten mit PEO-Molekulargewicht von 4000 Da (B) und 100000 Da (C). Abgedruckt aus Referenz <sup>[62]</sup>.

In den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren des bezogenen PEO-Pulvers ließ sich nur ein breites PEO-Signal erkennen (Linienbreite 974 Hz), das vor allem bei kurzen Kontaktzeiten detektiert werden kann. Die über Lösungsgießen hergestellte und die bei  $60^\circ\text{C}$  ausgelagerte Probe wies hingegen Signale zweier PEO-Phasen auf, mit einem zusätzlichen schmalen Signal (135 Hz), das zu längeren Kontaktzeiten dominant wird. Dieses war in der über Lösungsgießen erhaltenen Dünnschichtprobe deutlich präsenter als in der getemperten Probe. Der kristalline PEO:LiTF (3:1)-Komplex weist in  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experimenten nur ein 264 Hz breites Signal auf, dessen Intensität als Funktion der Kontaktzeit einen ähnlichen Verlauf wie das schmale Signal dieser

beiden PEO-Proben zeigt (Abbildung 3.7 rechts, A). Aufgrund dieser Ähnlichkeit im Kontaktzeitverhalten des schmalen Signals der PEO-Proben zu dem 264 Hz breiten Signals des kristallinen PEO:LiTF (3:1)-Komplexes wurde es in den reinen PEO-Proben dem kristallinen PEO zugeordnet und, dem folgend, das breite PEO Signal dem amorphen Anteil. Somit wurde das gelieferte PEO-Ausgangspulver als weitgehend amorph beschrieben, während durch das Auslagern bei erhöhter Temperatur gefolgt von langsamen Abkühlen und bei der Herstellung aus Lösung aufgrund der erhöhten Kettendynamik von einem Anstieg des kristallinen Anteils in den reinen PEO-Proben ausgegangen wurde.

Um diese Signalzuordnung zu untermauern, folgte die Untersuchung eines PEO:LiTf (20:1)-Elektrolyten mittels  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-CP}\{-^7\text{Li}\}\text{-REDOR}$ . Drei Signale verschiedener PEO-Phasen sind hier möglich (amorphes PEO in PEO:LiTf-Elektrolyten wurde auf Basis von IR/Raman-Studien ausgeschlossen):

- kristallines PEO:LiTF
- kristallines PEO
- amorphes PEO:LiTf

Die etwa 1000 Hz breite Signalkomponente, die zuvor in einfachen  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-CP-MAS}$ -Experimenten detektiert und amorphem PEO:LiTf zugeordnet wurde (Abbildung 3.7 rechts, B und C bei kurzen Kontaktzeiten), konnte im REDOR-Experiment nicht detektiert werden. Jedoch wurde gezeigt, dass der verbliebene schmale Signalanteil aus zwei Komponenten besteht von denen nur eine einen REDOR-Effekt, und damit eine räumliche Nähe zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^7\text{Li}$  aufweist – siehe Referenz <sup>[62]</sup>. Dieses Signal wurde dem kristallinen PEO:LiTf (3:1)-Komplex zugeordnet. Der Signalanteil, der keinen REDOR-Effekt zeigt, wurde kristallinem PEO zugeordnet.

Die Autoren kommen somit zu dem Schluss, dass die ursprünglich von Connor und Hartland <sup>[58]</sup> durchgeführte PEO-Signalzuordnung korrekt ist und Arbeiten, die auf der PEO-Signalzuordnung nach Dechter <sup>[59]</sup> basieren, revidiert werden müssen.

Auch wenn die Argumentationskette von Wickham et al. stimmig und geschlossen ist, müssen hier einige Punkte diskutiert werden:

- 1) Die Argumentation, dass das Auslagern bei erhöhter Temperatur die Kristallinität erhöht ist nur zutreffend, wenn dabei der Schmelzpunkt nicht überschritten wurde. Gerade semikristalline Polymere weisen jedoch stark konkave, ausgedehnte Schmelzereignisse auf, da die Schmelztemperatur von der Dicke der kristallinen Lamellen und damit ihrer Größenverteilung abhängt <sup>[64]</sup>. Wird die Probe jedoch (teilweise) geschmolzen, so kann sich die Kristallinität durch das Auslagern bei erhöhter Temperatur auch verringern, wenn man davon ausgeht, dass der Ausgangszustand bereits hoch kristallin war. Einfach aufklären ließe sich diese Fragestellung, wenn das Ausgangsmaterial geschmolzen und unterschiedlichen Abkühlraten ausgesetzt worden wäre. Hier sollte das langsame Kühlen zu einer klaren Steigerung der Kristallinität gegenüber einer schnell abgekühlten Probe führen.
- 2) Die Zuordnung des 135 Hz breiten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals von reinem PEO zur kristallinen PEO-Phase erfolgte anhand der Ähnlichkeit der Kontaktzeitabhängigkeit im CP-Experiment zum kristallinen PEO:LiTf (3:1)-Komplex. Dies kann logischerweise nur erfolgen, wenn sich kristallines PEO bei Raumtemperatur in der NMR-Spektroskopie auch ähnlich wie kristallines PEO:LiTF (3:1) verhält. Dies wurde jedoch ohne Beweis angenommen und Bedarf einer Überprüfung.
- 3) Nicht nur reines, kristallines PEO zeigt im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP- $\{^7\text{Li}\}$ -REDOR-Experiment keinen REDOR-Effekt. Dieses Experiment beruht auf der dipolaren Kopplung zwischen Kohlenstoff und Lithium. Durch Bewegung wird diese ausgemittelt, und Phasen mit guter Ionendynamik weisen bei Raumtemperatur ebenfalls keinen REDOR-Effekt auf. Die Abwesenheit des REDOR-Effekts der 135 Hz schmalen Komponente des  $^{13}\text{C}$ -Signals in PEO:LiTf (20:1) bei Raumtemperatur schließt somit nicht aus, dass es sich um die amorphe PEO:LiTF-Phase handelt. Die Abwesenheit eines REDOR-Effekts als Ausschlusskriterium für eine räumliche Nähe zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^7\text{Li}$  setzt in diesem Fall also voraus, dass das Experiment bei einer Temperatur erfolgt, bei der die dynamischen Prozesse eingefroren sind.

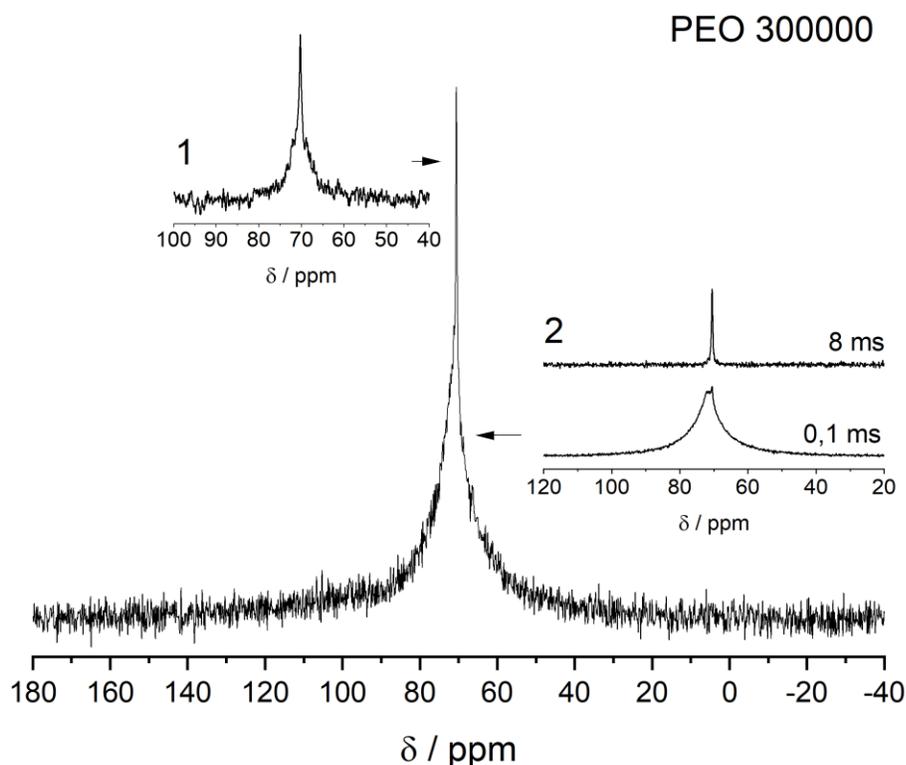
Somit sind in der Literatur bis heute zwei gegensätzliche Signalzuordnungen zu finden. Da in der Regel jedoch die amorphe Phase in PEO-basierten Elektrolyten die hoch leitfähige darstellt <sup>[19,65]</sup>, und damit ein Ziel der Optimierung der Batteriematerialien eine weitgehende Unterdrückung immobilisierter kristalliner Anteile darstellt, ist zunächst sicher zu stellen, dass die  $^{13}\text{C}$ -Signale der

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

Elektrolyte auch sinnvoll den verschiedenen Phasen zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der in diesem Kapitel durchgeführten Studie an reinem PEO bilden hierfür die Grundlage.

### 3.4.1. Charakterisierung von PEO 300000 Da

Für die Synthese aller in den späteren Abschnitten charakterisierten, elektrogenannten Elektrolytmembranen wurde PEO mit einem Molekulargewicht von 300000 Da verwendet. Die NMR-Spektroskopische Charakterisierung dieses Ausgangsmaterials bildet somit die Basis für die folgende Charakterisierung dieser Membranen und die Beurteilung des Einflusses des Elektrosponning-Prozesses auf die Materialeigenschaften.



**Abbildung 3.8:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum einer PEO-Pulverprobe. Inset 1 zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum ohne Protonenentkopplung. Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,1 ms und 8 ms. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

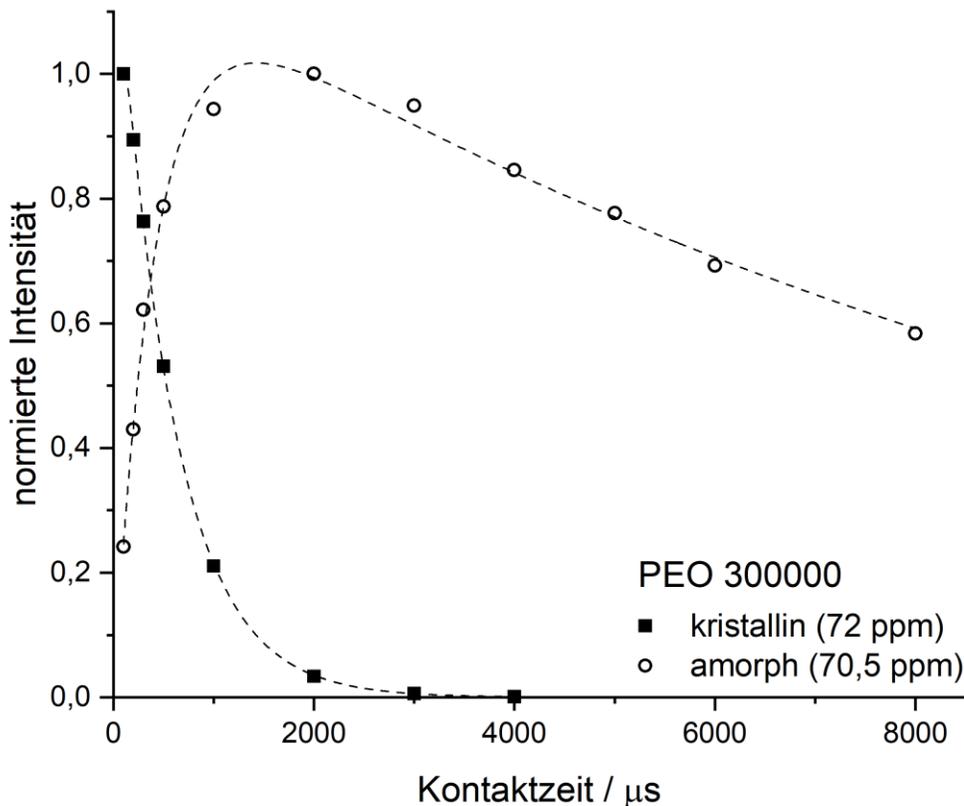
In Abbildung 3.8 wird ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung des vom Hersteller bezogenen PEO-Pulvers bei Raumtemperatur dargestellt. Ein Spektrum ohne Protonenentkopplung

ist in Inset 1 aufgeführt und  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren, aufgenommen mit einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms und einer langen Kontaktzeit von 8 ms, in Inset 2. Betrachtet man das unter Protonenentkopplung aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, so erkennt man zwei sich überlagernde Signale mit leicht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Bei 70,5 ppm zeigt sich ein schmales Signal mit einer Linienbreite von 33 Hz, das mit einer Gauß-/Lorentzfunktion angepasst werden kann. Wird bei der Signalaufnahme auf die Protonenentkopplung verzichtet (Inset 1), kann einzig dieses schmale Signal bei 70,5 ppm detektiert werden. Des Weiteren zeigt dieses ohne Protonenentkopplung eine schwach ausgeprägte Triplettaufspaltung durch die J-Kopplung zu den Methylen-Wasserstoffen mit einer Kopplungskonstanten von 142 Hz. Generell würde man in diesem Polymer auf Grund der starken heteronuklearen direkten Dipolkopplung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne zu dem Protonennetzwerk und der damit verbundenen massiven Linienverbreiterung kein Signal ohne Protonenentkopplung in diesem Experiment erwarten. Die direkte heteronukleare Dipolkopplung dominiert immer das Spektrum, es sein denn, wenn sie in Folge einer hohen Segmentdynamik der Polymerketten ausgemittelt wird. Folglich stammt dieses Signal von einer PEO-Phase mit einer ausgesprochen hohen Mobilität. Die Ausmittlung der direkten heteronuklearen  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -Dipolkopplung hat zur Folge, dass nur die viel schwächere indirekte  $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -J-Kopplung als Wechselwirkung verbleibt, und die Triplettaufspaltung durch die indirekte Dipolkopplung dominiert das Spektrum. Es lässt sich somit festhalten, dass sich das 33 Hz schmale Signal bei 70,5 ppm der PEO-Phase mit der höchsten Polymerdynamik zuordnen lässt und im Folgenden einer amorphen Phase zugeordnet wird. Tieffeldverschoben, bei 72 ppm, zeigt sich in Abbildung 3.8 noch ein 755 Hz breites, heterogenes Signal, in dem sich das kristalline PEO wiederfindet<sup>3</sup>. Diese erste Signalzuweisung folgt somit der Zuordnung von Dechter<sup>[59]</sup>.

---

<sup>3</sup> An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, dass sich in der Literatur einzelne Arbeiten finden lassen, die das heterogene Signal bei 72 ppm in zwei Komponenten zerlegen<sup>[66]</sup>. Eine Studie zu diesem Thema wurde von Brus et al.<sup>[66a]</sup> durchgeführt (PEO 600000 Da), in der das Signal einer kristallinen Majoritätsphase sowie einer weiteren amorphen Minoritätsphase (Mesophase) zugeordnet wird, die das Verbindungsglied zwischen den kristallinen Bezirken bzw. zwischen kristallinen Bezirken und der hoch dynamischen amorphen Phase bildet. Das Modell der Zerlegung des breiten PEO-Signals in kristalline Majoritätsphase und amorphe Minoritäts-Mesophase stellt jedoch keine allgemein akzeptierte Interpretation des Signals dar.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten des schmalen Hochfeldsignals bei 70,5 ppm und des breiten Tieffeldsignals bei 72 ppm in Abbildung 3.8 lassen sich in der PEO 300000 Da-Pulverprobe nur 6 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität der dynamischen amorphen Phase zuordnen. Studien von Brus et al. an PEO 600000 Da <sup>[66a]</sup> und Zhou et al. an PEO 100000 Da <sup>[66b]</sup> beziffern den Anteil der hoch dynamischen amorphen Phase mit 6 % bzw. 7 %, in Übereinstimmung mit dem hier erzielten Ergebnis.



**Abbildung 3.9:** Normierte Intensität des  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt der kristallinen und amorphen Phase von PEO 300000 Da bei Raumtemperatur.

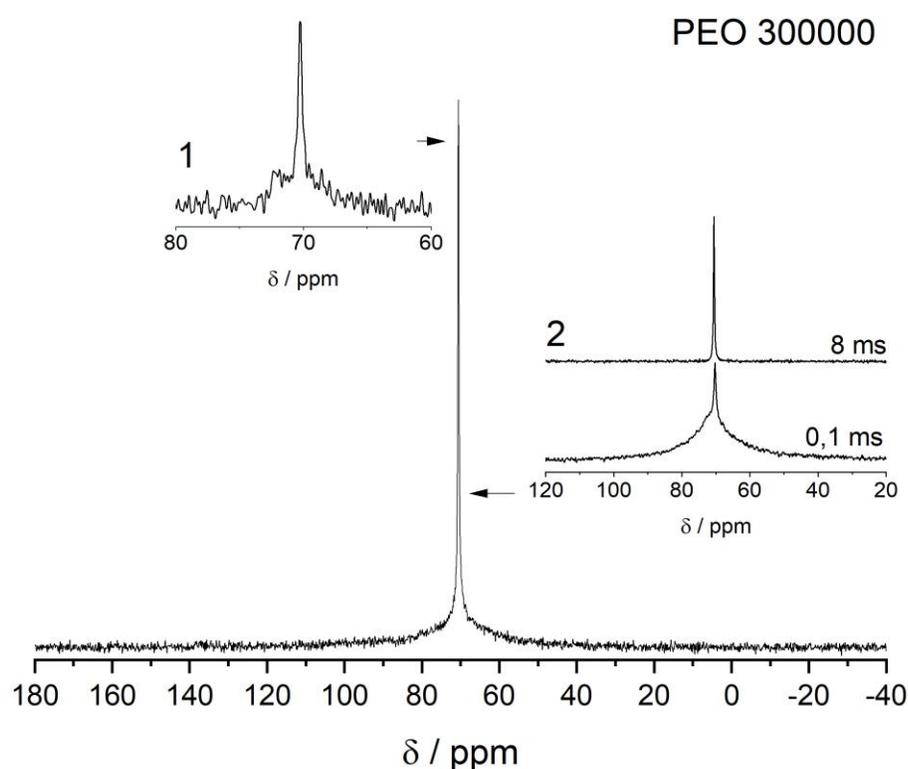
Abbildung 3.9 zeigt das Kontaktzeitverhalten der zwei verschiedenen PEO-Phasen der Pulverprobe im CP-Experiment. Für das 33 Hz schmale Signal, das dem amorphen PEO zugeordnet wurde, erfolgt zunächst ein langsamer Anstieg der Magnetisierung auf Grund der durch die hohe Polymerdynamik geschwächten dipolaren Kopplung zwischen dem Kohlenstoff und dem

Wasserstoff. Die relative Intensität erreicht hier ihr Maximum bei einer Kontaktzeit von 2 ms. Bei längeren Kontaktzeiten kommt es zu einem stetigen Verlust der Signalintensität. Das 755 Hz breite Signal des kristallinen PEOs zeigt hingegen bereits bei der kürzesten verwendeten Kontaktzeit von 100  $\mu$ s die maximale relative Signalintensität mit einer nahezu exponentiellen Abnahme der Signalintensität bei Verwendung längerer Kontaktzeiten. Der Verlauf der Signalintensität lässt sich hier einerseits auf den guten dipolaren Kontakt zwischen den Protonen und den Kohlenstoffkernen zurückführen, wodurch bereits kurze Kontaktzeiten ausreichen um Magnetisierung effizient vom Wasserstoff auf den Kohlenstoff zu übertragen. Die starke Abnahme der Signalintensität bei längeren Kontaktzeiten lässt sich andererseits auf die sehr kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit der Protonen im rotierenden Koordinatensystem  $^1\text{H-T}_{1\rho}$  zurückführen <sup>[60,61]</sup>. Dadurch wird ein großer Teil der Magnetisierung bereits während des Kontaktschritts verloren.

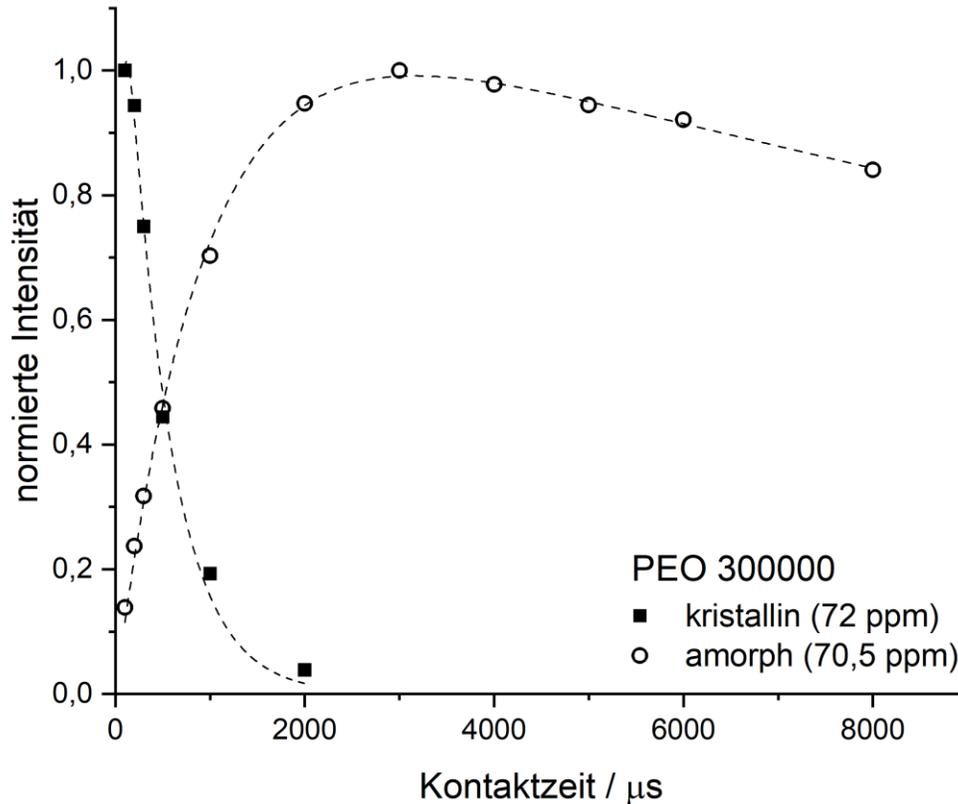
Die in diesen Experimenten bisher gewonnenen Daten stehen somit im Einklang mit der Signalzuordnung nach Dechter <sup>[59]</sup>. Amorphes PEO liefert aufgrund der hohen Segmentdynamik bereits in  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren ohne Protonenentkopplung ein schmales Signal bei 70,5 ppm, das sich in den CP-MAS-Spektren aufgrund der schwachen heteronuklearen  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung langsam aufbaut und durch die lange  $^1\text{H}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem auch bei längeren Kontaktzeiten detektiert werden kann. Kristallines PEO findet sich im bei 72 ppm detektierten breiten Signal wieder. Hier führt der starke dipolare Kontakt zwischen dem Kohlenstoff und den Protonen dazu, dass dieses Signal aufgrund der hohen Linienbreite im  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum ohne Protonenentkopplung nicht detektiert werden kann. Jedoch ermöglicht gerade dieser starke dipolare Kontakt eine effiziente Übertragung der  $^1\text{H}$  auf die  $^{13}\text{C}$ -Magnetisierung. Der schnelle exponentielle Abfall der Signalintensität bei längeren Kontaktzeiten beruht auf der kurzen  $^1\text{H}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem in dieser Phase. Die außergewöhnlich hohe Linienbreite des kristallinen PEOs bei Raumtemperatur unter Protonenentkopplung wird durch einen dynamischen Effekt verursacht, auf den in Abschnitt 3.4.2 noch ausführlich eingegangen wird

Um die bisher vorgenommene Signalzuweisung auf ihre Sinnhaftigkeit zu überprüfen wurde in zwei Experimenten eine PEO 300000 Da-Pulver-Probe im Spektrometer über den Schmelzpunkt des Polymers hinaus erhitzt und im Anschluss  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen analog zu den bereits diskutierten durchgeführt. Dabei wurde im ersten Experiment die Probenschmelze schnell durch einen kalten Stickstoffstrom von 354 K auf 214 K „gequenched“, während im zweiten Experiment der Versuch mit einer langsamen Abkühlrate von 0,2 K/min von 354 K zur Raumtemperatur

wiederholt wurde. Die Grundidee dahinter ist, dass bei schnellem Abkühlen der Schmelze (Abbildung 3.10) ein größerer Anteil des Polymers in der amorphen Phase vorliegen sollte als bei dem Kontrollversuch mit langsamer Abkühlgeschwindigkeit, die die Kristallisation begünstigt (Abbildung 3.12). Dass das PEO-Ausgangspulver auch tatsächlich über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wurde, wurde verifiziert durch Betrachtung des Probenmaterials im Anschluss an die Experimente.



**Abbildung 3.10:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum einer PEO 300000 Da Probe, die nach dem Schmelzen bei 354 K rapide auf 214 K abgekühlt wurde. Die Temperatur von 354 K wurde für 20 min gehalten. Die Messungen im Anschluss erfolgten bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der Probe ohne Protonenentkopplung. Inset 2  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren unter Verwendung einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms und einer langen Kontaktzeit von 8 ms im CP-Schritt.



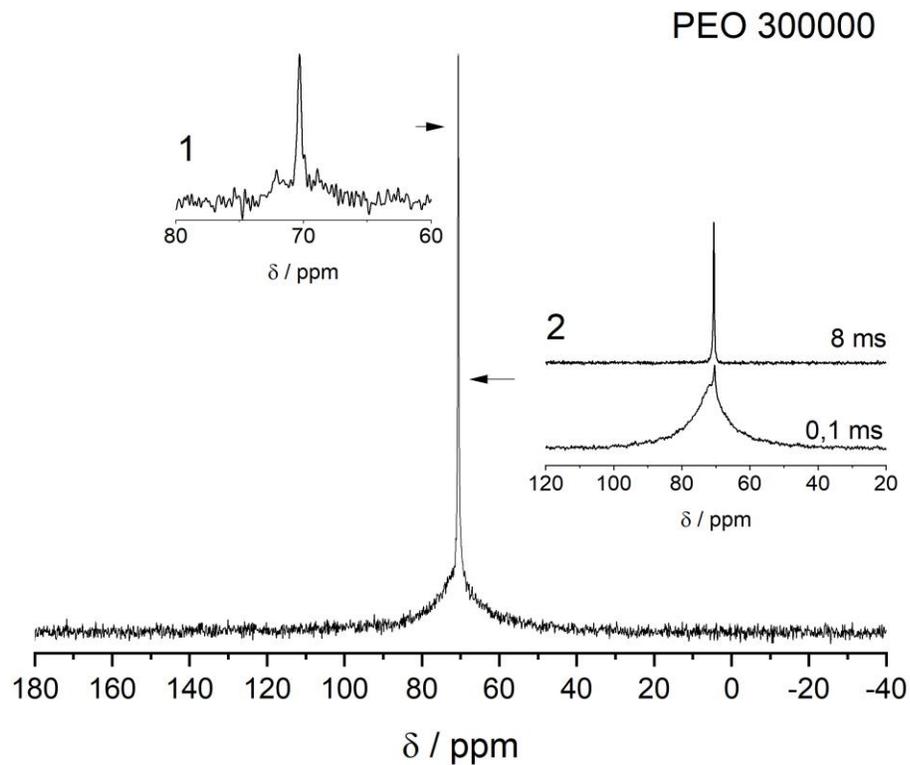
**Abbildung 3.11:** Verlauf der normierten Intensität des  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt für kristallines PEO und amorphes PEO der nach dem Schmelzen bei 354 K rapide abgekühlten PEO 300000 Da-Probe. Die Messungen erfolgten im Anschluss bei Raumtemperatur.

Die in Abbildung 3.10 unter Protonenentkopplung durchgeführten  $^{13}\text{C}$ -MAS-Messungen zeigen deutlich die Abnahme der Intensität des 945 Hz breiten PEO-Signals bei 72 ppm und eine Zunahme des 26 Hz schmalen PEO-Signals bei 70,5 ppm im Vergleich zur PEO-Pulverprobe (Abbildung 3.8). Noch intensiver zeigt sich der Anstieg des schmalen Signals an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität im direkten Vergleich der CP-MAS-Messungen bei kurzen Kontaktzeiten von 0,1 ms der Proben vor dem Schmelzen (Abbildung 3.8, Inset 2) und nach dem Schmelzen (Abbildung 3.10, Inset 2). Auch nach dem Schmelzen ist das schmale Signal in der  $^{13}\text{C}$ -Messung

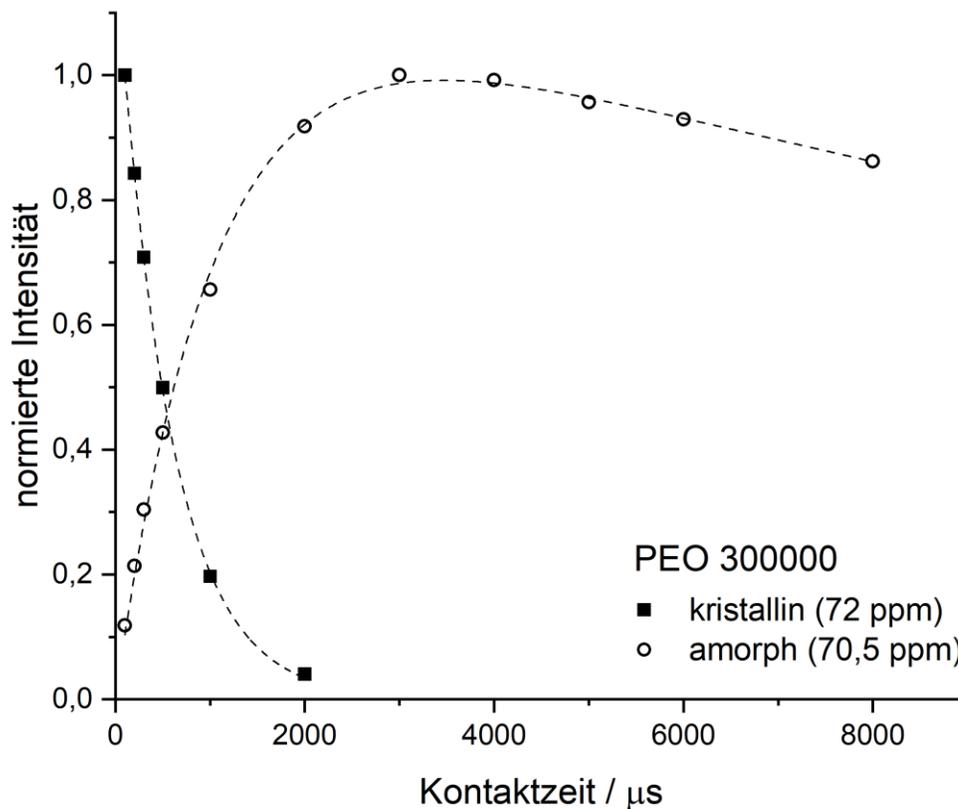
ohne Protonenentkopplung durch eine Tripletform gekennzeichnet, die auf die flüssigkeitsähnliche Dynamik dieser Phase hinweist (Abbildung 3.10, Inset 1). Da das rapide „quenchen“ aus der Schmelze allgemein die amorphen Anteile betonen sollte, lässt sich das 26 Hz schmale PEO-Signal somit auch hier wieder der amorphen PEO-Phase zuweisen. Das schmale Signal der amorphen Phase weist nun einen Anteil von 28 % an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -PEO-Signalintensität auf, gegenüber von nur 6 % im vom Hersteller bezogenen PEO-Pulver. Die Auswertung der kontaktzeitabhängigen CP-MAS-Spektren (Abbildung 3.11) liefert generell ein ähnliches Bild wie die Daten des PEO-Ausgangspulvers. Die kristallinen Anteile des Polymers weisen bei Raumtemperatur ein Maximum der relativen Intensität bei sehr kurzen Kontaktzeiten auf und fallen zu längeren Kontaktzeiten exponentiell ab, während die amorphe Phase erst bei einer Kontaktzeit von 3 ms ihr Maximum zeigt. Das im Vergleich zur PEO-Pulverprobe das Maximum der relativen Signalintensität der amorphen Phase erst bei etwas längeren Kontaktzeiten erreicht wird, lässt sich durch eine gesteigerte Polymerdynamik und damit einhergehend einen nochmals schwächeren dipolaren Kontakt zwischen den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Kernen begründen. Wie erwartet nimmt also nach Einschmelzen des Probenpulvers gefolgt von schnellem Abkühlen der amorphe Anteil stark zu.

Die Spektren der zweiten Messreihen, in der die geschmolzene PEO-Pulverprobe durch das langsame Abkühlen von 354 K auf Raumtemperatur günstigeren Kristallisationsbedingungen ausgesetzt war, unterscheiden sich generell nur unwesentlich von den Spektren der „gequenchten“ Probe. In Abbildung 3.12 werden diese zusammengefasst. Auch hier zeigt sich wieder ein breites PEO Signal (871 Hz) bei 72 ppm und ein 26 Hz schmales PEO-Signal bei 70,5 ppm. Das schmale Signal liefert wieder ein durch die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -J-Kopplung verursachtes Triplet als Resultat der Ausmittelung der direkten  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Dipolkopplung durch die schnelle Polymerdynamik, wenn das  $^{13}\text{C}$ -Signal ohne Protonenentkopplung aufgenommen wird (Abbildung 3.12, Inset 1). Im direkten Vergleich der Signalintensitäten der verschiedenen PEO-Phasen im  $^{13}\text{C}$ -Spektrums der langsam abgekühlten Probe mit dem Ausgangspulver und der „gequenchten“-Probe ist ersichtlich, dass auch in dieser Probe der Anteil der amorphen Phase gegenüber dem Ausgangsmaterial deutlich erhöht ist. Jedoch ist der Anteil der amorphen Phase geringer als in der rapide abgekühlten Probe. Auch im Vergleich des CP-MAS-Spektrums, aufgenommen bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms, der langsam abgekühlten Probe (Abbildung 3.12, Inset 2) mit den entsprechenden Messungen an dem Ausgangspulver und der der „gequenchten“-Probe zeigt sich dies deutlich. Die bei Raumtemperatur gemessene normierte Signalintensität als Funktion der Kontaktzeit im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -

CP-MAS-Experiment der langsam aus der Schmelze abgekühlten Probe ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Kontaktzeitkurven der langsam aus der Schmelze abgekühlten PEO-Probe (Abbildung 3.13) stimmen mit den Kontaktzeitkurven der rapide gequenchten Probe (Abbildung 3.11) überein. Insgesamt beträgt der Anteil der amorphen Phase an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität in der langsam abgekühlten Probe 20 %.



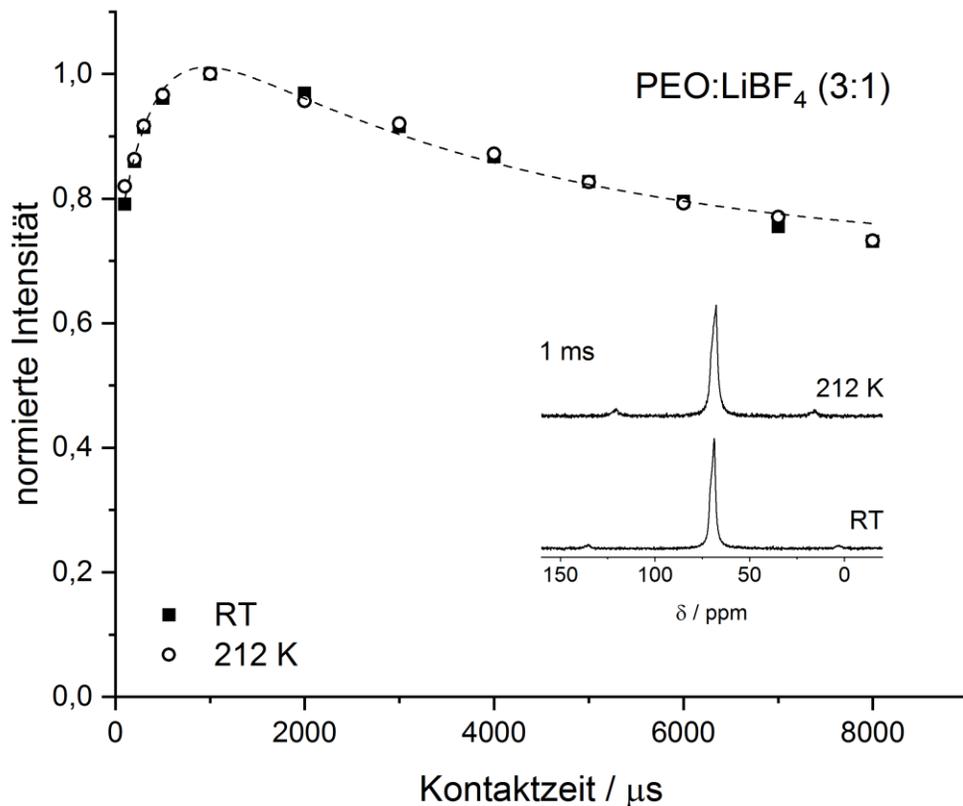
**Abbildung 3.12:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum von PEO 300000 Da, das nach dem Schmelzen bei 354 K mit einer langsamen Rate von 0,2 K/min auf Raumtemperatur gekühlt wurde. Die Temperatur von 354 K wurde für 20 min gehalten. Die Messungen erfolgten im Anschluss bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum ohne Protonenentkopplung. Inset 2  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren mit einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms und einer langen Kontaktzeit von 8 ms.



**Abbildung 3.13:** Verlauf der normierten Intensität des  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt für kristallines PEO und amorphes PEO der nach dem Schmelzen bei 354 K mit 0,2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlten PEO 300000 Da-Probe. Die Messungen erfolgten im Anschluss ebenfalls bei Raumtemperatur.

Die Ergebnisse dieser Messreihe lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Das schmale  $^{13}\text{C}$ -Signal des PEO-Ausgangspulvers macht nur 6 % der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität aus. Durch das Schmelzen und rapide Abkühlen, und somit Bedingungen die den amorphen Anteil fördern, lässt sich der Anteil dieses Signals an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität auf 28 % erhöhen. Wird die Probe hingegen nach dem Schmelzen langsam abgekühlt, unter Bedingungen die die Kristallisation begünstigen, beträgt der Anteil dieses Signals an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität 20 %. Hierbei ist anzumerken, dass bei langsamen Abkühlen des PEO-Pulvers aus der Schmelze auf Raumtemperatur mit 0,2 K/min nicht erwartet werden kann, den Ausgangszustand des PEO-Pulvers wieder zu erreichen, da die Vergrößerung und Spherulitbildung in diesen semikristallinen

Polymeren über Monate bei Raumtemperatur weiterläuft bis der maximale Anteil der Kristallinität erreicht wird. Die Ergebnisse lassen sich somit nur schlüssig interpretieren, wenn das schmale PEO-Signal, der Zuordnung von J. Dechter <sup>[59]</sup> folgend, von amorphem PEO stammt. Eine sinnvolle Interpretation dieser Daten nach Wickham et al. <sup>[62]</sup>, die das schmale PEO-Signal dem kristallinen PEO zuweist, ist auf Basis dieser Ergebnisse nicht möglich.

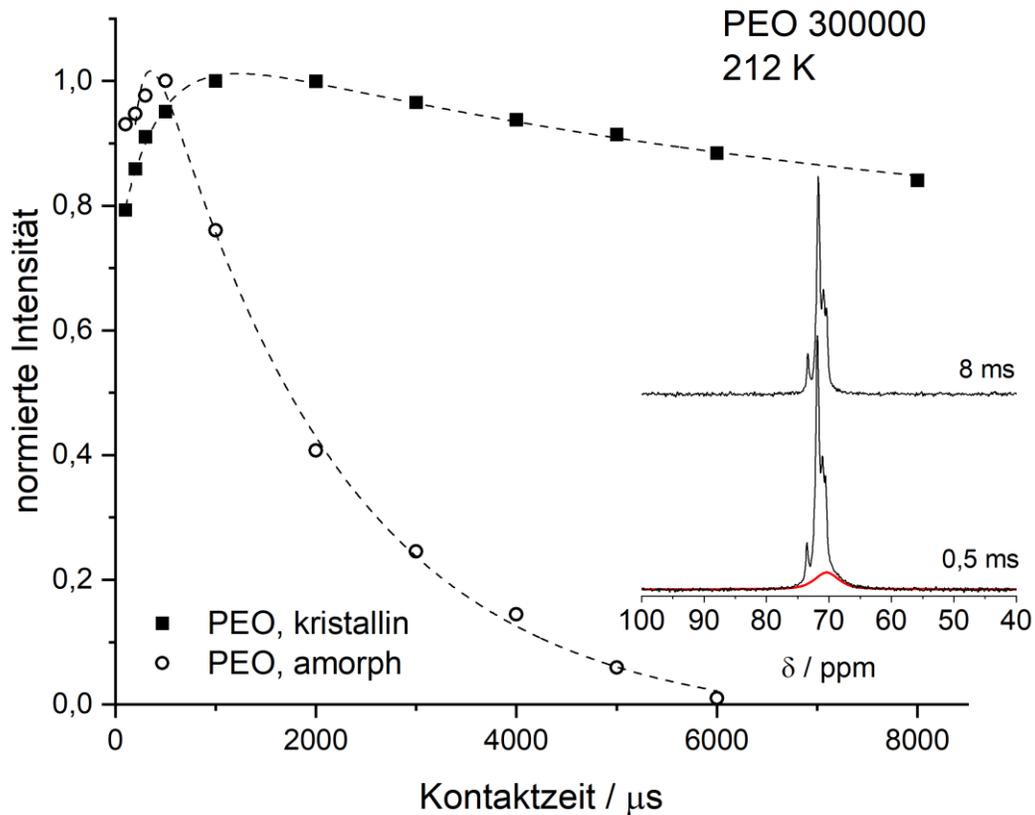


**Abbildung 3.14:** Verlauf der normierten Intensität des <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt für den kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex bei Raumtemperatur (RT) und 212 K. Das Inset zeigt <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Spektren aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 1 ms bei 212 K und Raumtemperatur.

So bleibt noch zu diskutieren, ob direkt aus den Kontaktzeitkurven im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Experiment eine Zuordnung der Signale zu kristallinem und amorphem PEO vorgenommen werden kann. Dies stellte eine der Grundannahmen der Signalzuordnung nach Wickham et al. <sup>[62]</sup>

dar. Das Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEOs im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experiment sollte dieser Argumentation folgend somit dem der kristallinen PEO:Salzkomplexe entsprechen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden Tieftemperatur  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen an reinem PEO sowie Tieftemperatur und Raumtemperatur  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen an einem kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist das Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes, Abbildung 3.14, identisch zu vergleichbaren PEO:Salz-Komplexen wie beispielsweise PEO:LiTF (3:1) <sup>[67]</sup>. Ebenso zeigt der PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex bei 212 K dasselbe Kontaktzeitverhalten wie bei Raumtemperatur mit einem Maximum der relativen Signalintensität bei einer Kontaktzeit von 1 ms und auch die Spektren selbst unterscheiden sich temperaturabhängig nur unwesentlich (Abbildung 3.14, Inset). Bei reinem PEO hingegen sind jedoch starke Unterschiede zwischen den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur (zum Beispiel Abbildung 3.11) und bei 212 K (Abbildung 3.15) ersichtlich. Bei tiefen Temperaturen fächert das Tieffeldsignal in mehrere schmale Signale mit Linienbreiten von etwa 20 Hz auf, die sich stark überlagern und nicht eindeutig trennen lassen. Diese geben die verschiedenen Kohlenstoffpositionen in der  $7_2$  Helix des kristallinen Materials wieder <sup>[68]</sup> und sind im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experiment bei 212 K und einer Kontaktzeit von 8 ms deutlich erkennbar (Abbildung 3.15, Inset). Das Hochfeldsignal bei 70,5 ppm hingegen, das dem amorphen PEO zugewiesen wurde, verbreitert beim Abkühlen aufgrund der nachlassenden Polymerdynamik stark und ist bei tiefen Temperaturen nur bei kurzen Kontaktzeiten, zum Beispiel im abgebildeten  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektrum mit einer Kontaktzeit von 0,5 ms (Abbildung 3.15, Inset) messbar. Die hohe Breite dieses Signals von 350 Hz geht bei diesen tiefen Temperaturen auf die übliche Dispersion der chemischen Verschiebungen in amorphen Systemen zurück. Das schnelle dephasieren bei 212 K kann auf die hohe  $^1\text{H}$ - $T_{1\rho}$ -Relaxationsrate von amorphem PEO bei dieser Temperatur zurückgeführt werden <sup>[60]</sup>.

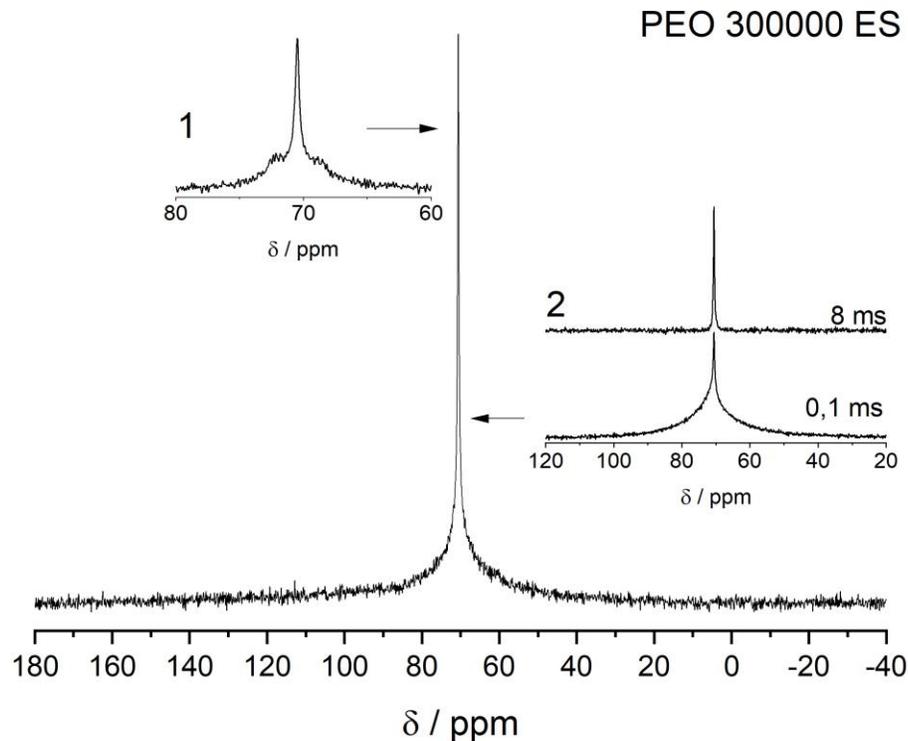
Aus der Auftragung der normierten Intensitäten als Funktion der Kontaktzeit im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experiment bei 212 K ist erkennbar, dass das Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEOs bei dieser Temperatur dem der kristallinen PEO:Salz-Komplexe entspricht. Bei Raumtemperatur hingegen ist dies nicht der Fall. Ursache für das sich temperaturabhängig ändernde Kontaktzeitverhalten von kristallinem PEO ist ein Relaxationsmechanismus, der bei tiefen Temperatur eingefroren und bei den typischen kristallinen PEO:Salz-Komplexen nicht vorhanden ist.



**Abbildung 3.15:** Verlauf der normierten Intensität des  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt für PEO 300000 Da bei 212 K. Hier wurde auf die Probe zurückgegriffen, die nach dem Schmelzen des PEO-Pulvers rapide auf 212 K gequench wurde. Aufgrund des höheren Anteils der amorphen Phase konnte eine bessere Auflösung dieser erzielt werden. Das Inset zeigt  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren dieser Probe aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,5 ms und 8 ms bei 212K. Die amorphe Phase ist in Rot hervorgehoben.

Im Gegensatz zu den kristallinen PEO:Salz-Komplexen stellt kristallines PEO bei Raumtemperatur keineswegs eine „immobiler“-Phase dar. Die Dynamik mag zwar viel schwächer als die der amorphen Phase bei Raumtemperatur sein, dennoch ist kristallines PEO dafür bekannt, bei Raumtemperatur helikale, symmetrienerhaltende Sprünge durchzuführen <sup>[69]</sup>, siehe Kapitel 3.4.2. Dieser dynamische Prozess, der dazu führt, dass die Korrelationszeiten der Protonen des kristallinen PEOs bei Raumtemperatur im Bereich von  $10^{-6}$  s liegen, führt zu einem raschen Abbau der  $^1\text{H}$ -Magnetisierung aufgrund zufälliger Fluktuationen in der  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ -Dipolkopplung <sup>[60]</sup>. Dadurch zeigt

kristallines PEO bei Raumtemperatur ein anders Kontaktzeitverhalten als die immobilen PEO:Salz-Komplexe. Die von Wickham et al. [62] vorgenommene Zuordnung der kristallinen PEO-Phase anhand des CP-Kontaktzeitverhaltens unter der Annahme, dass diese dem Kontaktzeitverhalten kristalliner PEO:Salz-Komplexe gleichen muss, macht so nur Sinn, wenn die Dynamik im reinen PEO eingefroren ist. Dies ist hier bei 212 K der Fall. Dann gleicht das Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEOs tatsächlich dem einer kristallinen PEO:Salz-Phase. Die Schar an schmalen Signalen um 72 ppm ist somit hier dem kristallinen PEO zuzuordnen. Das breite Signal bei 70,5 ppm stammt von amorphem PEO. Auch die Tieftemperaturdaten stützen somit die Signalzuordnung von Dechter [59].



**Abbildung 3.16:** Unter Protonenkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum einer elektrogesponnene PEO-Membran. Inset 1 zeigt ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum ohne Protonenkopplung. Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-Spektren aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,1 ms und 8 ms

Mit der aus den diskutierten Experimenten gewonnenen Sicherheit bezüglich der Signalzuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu den verschiedenen PEO-Phasen kann nun auch eine über den elektrospinning Prozess hergestellte PEO-Membran charakterisiert werden. Abbildung 3.16 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum einer aus PEO 300000 Da elektrogesponnenen PEO-Membran unter Protonenentkopplung. Auch hier besteht das  $^{13}\text{C}$ -Signal aus einer 29 Hz schmalen Komponente bei 70,5 ppm, die amorphem PEO zuzuordnen ist und einem 1042 Hz breiten heterogenen Signal bei 72 ppm. Im Vergleich zum pulverförmigen PEO-Ausgangsmaterial ist hier eine deutliche Steigerung des Anteils des amorphen PEOs erkennbar. Im  $^{13}\text{C}$ -Signal das ohne Protonenentkopplung aufgenommen wurde (Abbildung 3.16, Inset 1) ist auch die Tripletform des  $^{13}\text{C}$ -Signals, die die hohe Dynamik der amorphen Phase kennzeichnet, ersichtlich. Die breite Signalkomponente bei 72 ppm ist aufgrund der starken heteronuklearen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Dipolkopplung, und der damit verbundenen hohen Linienbreite, ohne Protonenentkopplung im  $^{13}\text{C}$ -MAS-Experiment nicht messbar. Auch in den CP-MAS-Spektren ist bei langen Kontaktzeiten, wie in Abbildung 3.16 Inset 2 für eine Kontaktzeit von 8 ms dargestellt, nur die amorphe Komponente detektierbar. Unter Verwendung von kurzen Kontaktzeiten, wie den hier abgebildeten 0,1 ms, wird das Spektrum von dem breiten, heterogenen Signal bei 72 ppm dominiert.

In Abbildung 3.17 sind die normierten Intensitäten von kristallinem PEO und amorphem PEO als Funktion der Kontaktzeit im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experiment bei Raumtemperatur dargestellt. Eine Dekonvolution des unter Protonenentkopplung aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrums liefert 19 % amorphes PEO. Für das für die Herstellung verwendete PEO-Pulver wurde der Anteil des amorphen PEOs mit 6 % beziffert. Die Ergebnisse der Dekonvolution des  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrums wirkt durchaus plausibel, da davon ausgegangen werden kann, dass sich aufgrund der hohen Geschwindigkeit, mit der das Material im elektrospinning Prozess aus der Schmelze erstarrt nur kleine, defektbehaftete kristalline Ausscheidungen bilden können. Demzufolge sollte der Anteil der dynamischen amorphen Phase am Material, wie für Elektrolyte gewünscht, deutlich steigen.

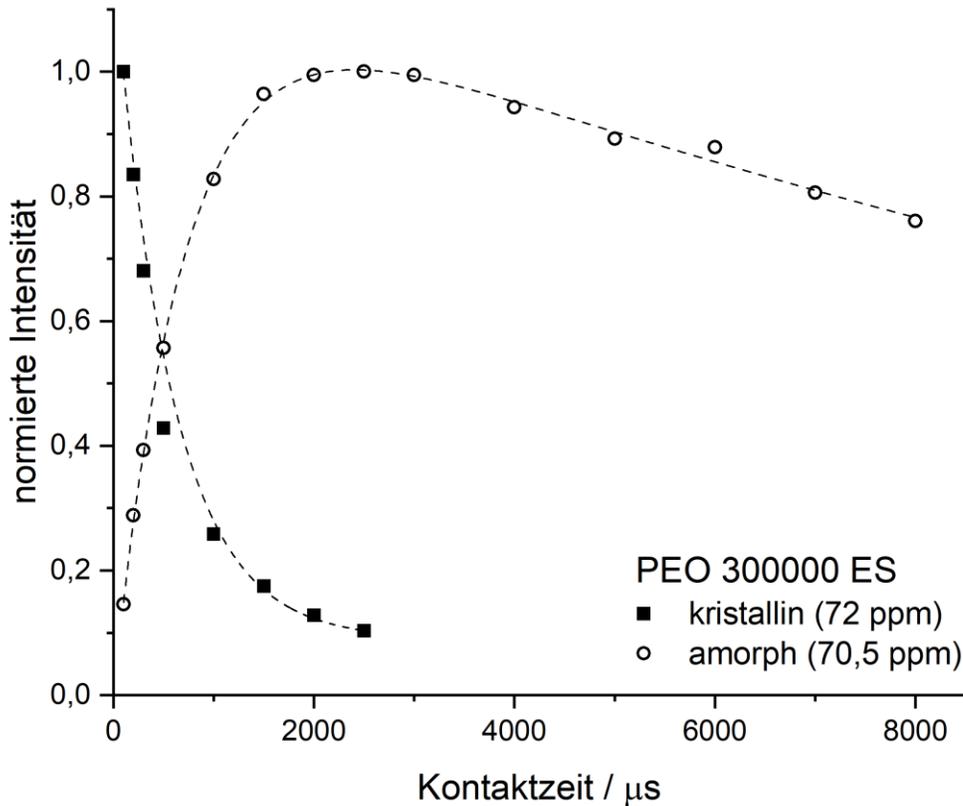
Dennoch ist überraschend, dass der Anteil dieser amorphen Phase in der elektrogesponnenen Membran nur 19 % der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität beträgt, besonders im Kontext mit den von dem Material gewonnenen Röntgenpulverdiffraktogrammen (Siehe Abbildung 3.21 und Referenz [56]). Das elektrogesponnene PEO zeigt, im Gegensatz zum PEO-Pulver, keine Röntgenreflexe der kristallinen PEO-Phase. Die XRD-Ergebnisse legen somit nahe, dass es sich bei elektrogesponnenem PEO um ein homogenes, nahezu vollständig amorphes Material handelt. Die NMR-Studien belegen jedoch eindeutig, dass es sich auch bei elektrogesponnenem PEO um ein

zutiefst heterogenes System handelt und die breite Signalkomponente, auf die der Großteil der Signalintensität entfällt, die typischen Charakteristika von kristallinem PEO aufweist (Chemische Verschiebung, Kontaktzeitverhalten). Die Röntgendiffraktion, die auf der Beugung der Röntgenstrahlung an Kristallebenen beruht, setzt wohlgeordnete kristalline Bereiche und eine ausgeprägte Fernordnung voraus. Die NMR-Spektroskopie hingegen, gibt die Struktur motive auf lokaler Ebene wieder. So mögen die beim Elektrosponnen gebildeten Strukturen augenscheinlich zu klein, bzw. zu stark fehlgeordnet, sein, um über die Röntgendiffraktion eindeutig nachgewiesen werden zu können. Hinsichtlich der Beurteilung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, gerade auch bei den im folgenden Kapiteln diskutierten elektrosponnenen Elektrolytmembranen, greift eine einseitige Betrachtung der Struktur über Röntgendiffraktogramme aber offensichtlich zu kurz und muss durch komplementäre Messmethoden, wie eben die Festkörper-NMR-Spektroskopie, ergänzt werden um ein umfassendes Bild zu erhalten.

Die NMR-Daten weisen auch darauf hin, dass der Anteil des amorphen PEOs einer direkt nach dem „in situ“-Schmelzen und -Quenchen gemessenen PEO-Probe (29 %) den Anteil des amorphen PEOs in der elektrosponnenen Membran noch übersteigt (19 %). Es muss bei dieser jedoch davon ausgegangen werden, dass der amorphe Anteil durch die Alterung des Materials bei Raumtemperatur deutlich sinkt. Zum Alterungsverhalten des elektrosponnenen PEOs liegen noch keine Daten vor. Zu diesem Gesichtspunkt wäre zukünftig eine Langzeitstudie empfehlenswert, die das Alterungsverhalten von PEO-Proben aus verschiedenen Herstellungsmethoden („melt quenching“, „hot pressing“, „solution casting“ sowie „electrospinning“) systematisch mittels XRD, DSC und NMR-Spektroskopie untersucht und Unterschiede herausarbeitet.

Nicht geklärt werden konnte auf Basis der gewonnenen Daten, ob, wie von Brus et al. beschrieben <sup>[66a]</sup>, die kristalline PEO-Majoritätsphase noch von einer zusätzlichen, in ihrer Dynamik stark eingeschränkten, amorphen PEO-Minoritäts-Mesophase begleitet wird, die sich in der Heterogenität des kristallinen PEO-Signals bei Raumtemperatur widerspiegelt (Siehe Fußnote, Seite 64). Dieses zusätzliche starre amorphe Material würde die Diskrepanz zwischen dem Grad der Kristallinität von 80-85 %, der für PEO-Pulver üblicherweise aus XRD und DSC gewonnen wird, und dem aus der NMR-Spektroskopie ermittelten Anteils der dynamischen amorphen Phase

von nur 6 % an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität erklären.



**Abbildung 3.17:** Normierte Intensität des  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-Signals als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt der kristallinen und amorphen Phase von elektrogesponnenem PEO 300000 Da bei Raumtemperatur.

Durch die geschickte Wahl unterschiedlicher Kontaktzeiten in den CP-MAS-Experimenten lässt sich dennoch die dynamische amorphe PEO-Phase von den immobileren PEO-Anteilen effizient trennen. In der Folge können aus den CP-MAS-Daten Modellparameter für die quantitative Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrums unter Protonenentkopplung auch bei einer vergleichsweise schlechten Auflösung erhalten werden. Der Anteil des  $^{13}\text{C}$ -Signals der dynamischen amorphen Phasen, die in den elektrogesponnenen Elektrolyten die für die Ionenleitfähigkeit relevanten Phasen darstellen, an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität kann nach diesem Schema bestimmt und quantifiziert werden. Tabelle 3.3 fasst schließlich noch die Anpassungsparameter der vorgestellten PEO-Proben zusammen. Linienbreite (FWHH) und Signalposition wurden aus den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-

MAS-Spektren mit 0,1 ms (kristalline Phase) und 8 ms (dynamische amorphe Phase) entnommen, die das beste Signal zu Rausch Verhältnis bieten und eine weitgehende Trennung der beiden Signalkomponenten erlauben. Doch auch mit Hilfe der CP-Daten ist gerade bei der Anpassung der kristallinen Signalkomponente der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung mit einem erheblichen Fehler zu rechnen. Bereits kleine Änderungen der Phase des Signals können Signalposition und Intensität beeinflussen. Für die Bestimmung der relativen Intensität der amorphen Phase ist so, abhängig von der Menge und damit Signalintensität des kristallinen Materials, wohl ein Fehler von etwa  $\pm 1\%$  (PEO-Pulver) bis  $\pm 4\%$  (PEO nach schmelzen und schnellem abkühlen) anzusetzen. Die so im Rahmen dieses Kapitels zur Charakterisierung von PEO entwickelte Systematik kann im Folgenden auf die Charakterisierung der verschiedenen PEO:(SN):Salz-Systeme angewendet werden, wobei durchaus zu erwarten ist, dass sich die verschiedenen amorphen Phasen der Elektrolyte vom Reinstoff PEO hinsichtlich ihrer Eigenschaften unterscheiden.

**Tabelle 3.3:** Linienbreiten (FWHH) und Signalpositionen der beiden Signalkomponenten von reinem PEO bei Raumtemperatur, die aus den  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -CP-MAS-Spektren mit 0,1 ms und 8 ms Kontaktzeit gewonnen wurden. Die Abschätzung des Anteils der dynamischen amorphen Phase wurde durch eine Anpassung der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung unter Zuhilfenahme der aus den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren gewonnenen Daten für Linienbreite und Signalposition durchgeführt.

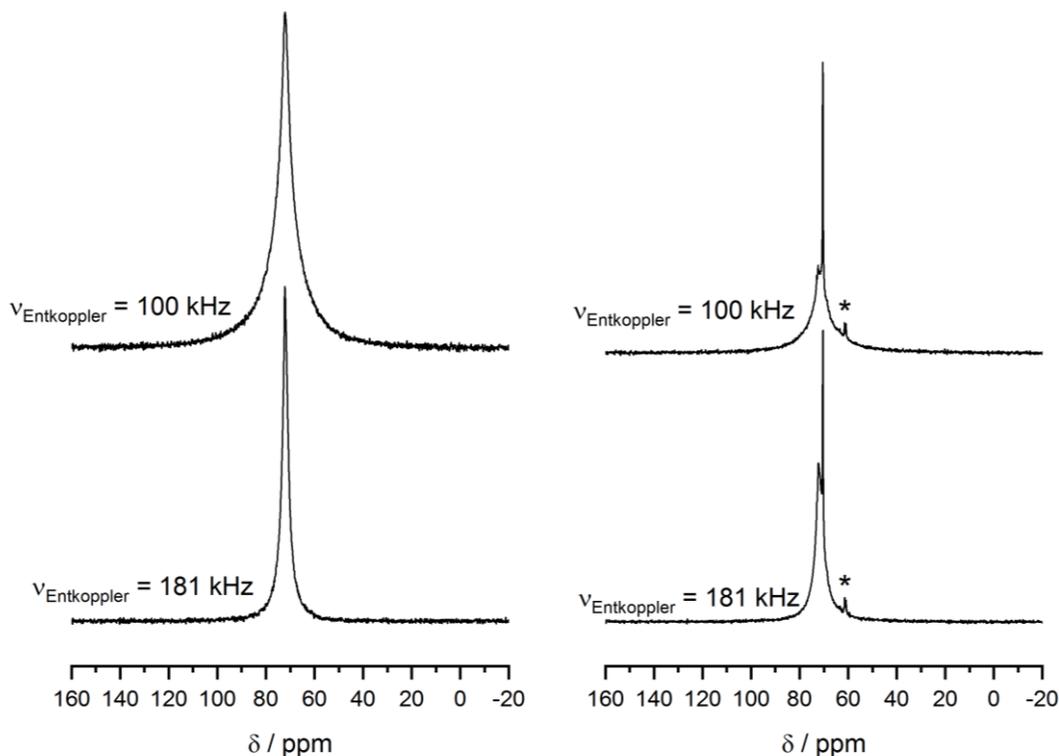
	kristallines PEO		amorphes PEO		Anteil amorpher Phase (%)
	Position (ppm)	Linienbreite (Hz)	Position (ppm)	Linienbreite (Hz)	
PEO-Pulver, 300000 Da	72	755	70,5	33	6
PEO nach schmelzen und schnellem abkühlen	72	945	70,5	26	29
PEO nach schmelzen und langsamem abkühlen	72	871	70,5	26	20
elektrogesponnenes PEO	72	1042	70,5	29	19

### 3.4.2. Ergänzende Messungen an $^{13}\text{C}$ -angereichertem PEO 8000 Da

Bereits 1981 haben D. L. van der Hart, W. L. Earl und A. N. Garroway in ihrer umfangreichen Publikation zur Auflösung von  $^{13}\text{C}$ -Spektren in organischen Feststoffen unter Protonenentkopplung und MAS ausführlich die verschiedenen Mechanismen diskutiert, die zu einer Linienverbreiterung in den detektierten Spektren führen können <sup>[70]</sup>. PEO wurde hier als Beispiel behandelt für eine durch molekulare Bewegung im Bereich der Entkopplerfrequenz verursachte Linienverbreiterung. So wurden sowohl  $^{13}\text{C}$ -Einpulsspektren unter Protonenentkopplung als auch  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren unter Protonenentkopplung mit Entkopplerfrequenzen von 29 kHz und 83 kHz aufgenommen und ein starker Einfluss der Entkopplerfrequenz auf die Linienbreite der breiten Komponente des PEO-Signals festgestellt. Eine Zuordnung dieser Dynamik der breiten Signalkomponente zu kristallinem PEO nahmen die Autoren jedoch noch nicht vor. Mittlerweile ist jedoch bekannt, dass kristallines PEO helikale Sprünge zeigt <sup>[69]</sup>. Die  $7_2$ -Helix führt hierbei eine  $2/7 \cdot 360^\circ$ -Rotation mit einer Translation um eine Wiederholungseinheit durch <sup>[65]</sup>. Anfangs- und Endzustand dieser Bewegung sind kristallografisch äquivalent. Als typisches Beispiel für helikale Sprünge in einer kristallinen Polymerphase wird PEO heute auch in der NMR-Standardliteratur verwendet <sup>[71]</sup>.

Im Rahmen der Untersuchungen der Signalzuordnung von PEO in dieser Arbeit wurden die Messungen mit den Möglichkeiten, die die aktuelle Generation von Festkörper-NMR-Spektrometern bietet, erneut aufgegriffen. Moderne Probenköpfe erlauben Entkopplungsfrequenzen von 100-200 kHz, wobei die hohen Entkopplerfrequenzen nur mit kleinen Spulendurchmessern möglich sind <sup>[6c]</sup>. Die Durchführung der Messreihe erfolgte mit einem 1,3 mm Probenkopf der Firma Bruker bei einer MAS-Rotationsgeschwindigkeit von 30 kHz. Es wurden sowohl  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-Spektren mit einer Kontaktzeit von 100  $\mu\text{s}$  (Abbildung 3.18, links) als auch  $^{13}\text{C}$ -Einpulsspektren unter Protonenentkopplung (Abbildung 3.18, rechts) aufgenommen. Die verwendeten Entkopplerfrequenzen betragen 100 kHz ( $^1\text{H}_{180^\circ}$  Pulslänge 5  $\mu\text{s}$  bei 8,4 W Leistung) sowie 181 kHz ( $^1\text{H}_{180^\circ}$  Pulslänge 2,75  $\mu\text{s}$  bei 30 W Leistung). Da die im Experiment mit der höheren Entkopplerfrequenz verwendete Pulsleistung deutlich über den Spezifikationen des Probenkopfs lag, wurde auf zu 100 % mit  $^{13}\text{C}$  angereichertes PEO 8000 Da als Modellsubstanz zurückgegriffen, um ein möglichst gutes Signal zu Rausch-Verhältnis mit möglichst wenigen Messungen zu erreichen. PEO mit einem Molekulargewicht von 8000 Da liegt im Bereich der

maximalen Kristallinität <sup>[58]</sup> und weist typischerweise einen Grad der Kristallinität von etwa 85 % auf <sup>[72]</sup>.

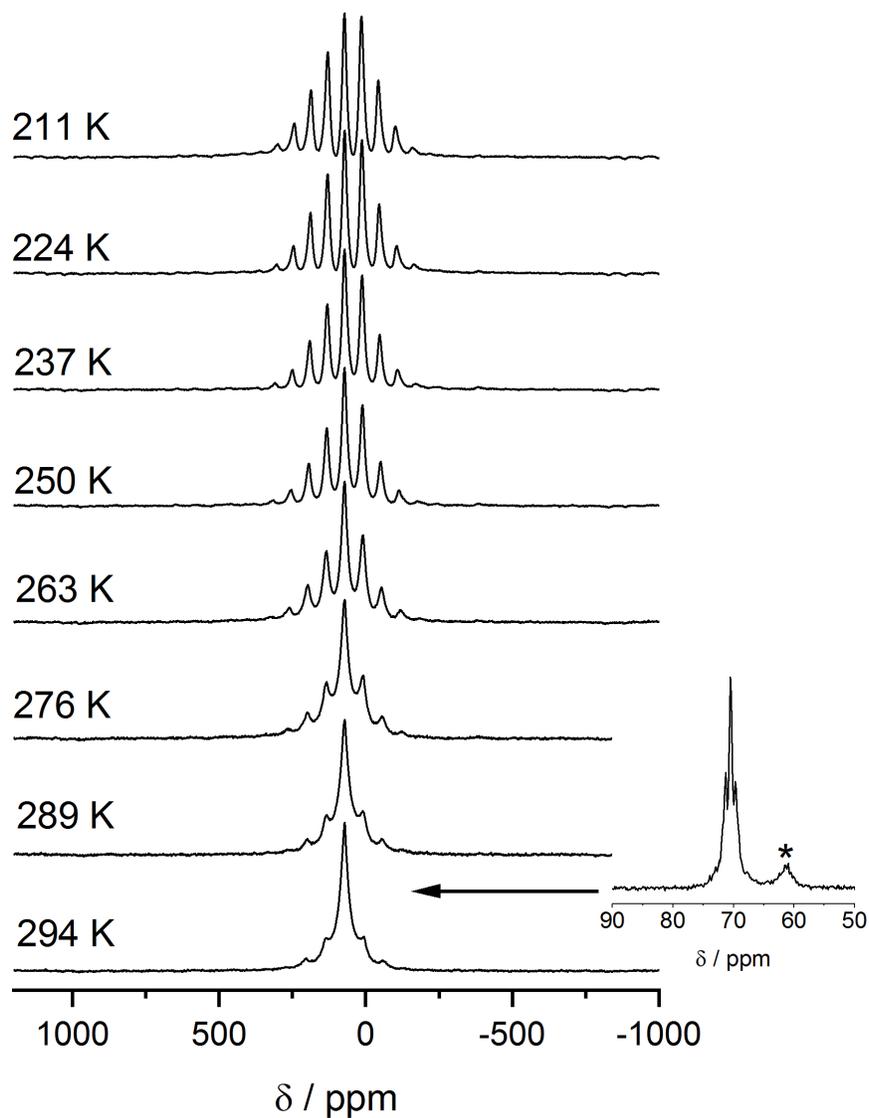


**Abbildung 3.18:**  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren sowie  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung bei Raumtemperatur von PEO 8000 Da. Links:  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren mit einer Kontaktzeit von 0,1 ms für zwei verschiedene Entkopplerfrequenzen. Rechts:  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung für zwei verschiedene Entkopplerfrequenzen. Mit \* ist das Signal terminaler H-O-CH<sub>2</sub>-R-Gruppen gekennzeichnet <sup>[73]</sup>.

Wie bereits von van der Hart, Earl und Garroway <sup>[70]</sup> beschrieben, reagiert die breite Signalkomponente von PEO bei 72 ppm, die im CP-MAS-Experiment bei kurzen Kontaktzeiten ohne Einfluss der schmalen Signalkomponente bei 70,5 ppm detektiert werden kann, sehr sensibel auf die verwendete Entkopplerleistung. Die Linienbreite des Signals fällt von 450 Hz bei einer Entkopplerfrequenz von 100 kHz auf 200 Hz bei einer Entkopplerfrequenz von 181 kHz

(Abbildung 3.18, links). Die Entkopplerfrequenz zeigt jedoch keinen Einfluss auf die nur 20 Hz breite Komponente des PEO-Signals bei 70,5 ppm, zu sehen in den  $^{13}\text{C}$ -Einpulsspektren unter Protonenentkopplung (Abbildung 3.18, rechts). Dementsprechend erscheint die Interpretation der Daten dahingehend, dass kristallines PEO bei Raumtemperatur dynamische Prozesse im Bereich der Entkopplerfrequenz durchführt, stimmig. Um effizient den Einfluss der dipolaren  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Wechselwirkung aus dem Spektrum entfernen zu können, sind Entkopplerfrequenzen nötig, die die Stärke dieser dipolaren Wechselwirkung deutlich überschreiten. Das amorphe PEO mittelt die direkte dipolare  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Wechselwirkung jedoch bereits aufgrund der noch höheren Eigendynamik effizient aus und die Linienbreite des Signals wird (abseits von der indirekten  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -J-Kopplung) nicht durch die Wahl der Entkopplerfrequenz beeinflusst.

Jedoch können nicht nur dynamische Effekte eine Linienverbreiterung unter Protonenentkopplung bewirken. Auch eine ungenügende Entkopplerleistung würde eine Linienverbreiterung bewirken, ohne dass dynamische Effekte eine Rolle spielen<sup>[70]</sup>. Ein definitiver Nachweis der Dynamik in der kristallinen PEO-Phase kann jedoch mit Hilfe von temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Messungen unter FSLG-Entkopplung erfolgen ("frequency switched Lee-Goldburg"), Abbildung 3.19. Die Messreihe erfolgte an mit 100 %  $^{13}\text{C}$ -Angereichertem PEO 8000 Da bei einer MAS-Rotationsgeschwindigkeit von 5 kHz und einer Entkopplerfrequenz von 50 kHz in einem 4 mm Rotor mit einer Kontaktzeit von 0,1 ms im Bereich der Raumtemperatur, um die kristalline PEO-Phase zu betonen. Auf dieses angereicherte PEO 8000 Da als Modellsubstanz musste zurückgegriffen werden, da das PEO 300000 Da mit natürlicher  $^{13}\text{C}$ -Häufigkeit nicht die benötigte Signalqualität bei dieser Messreihe lieferte. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von 211 K zeigt sich ein 1,0 kHz breites isotropes  $^{13}\text{C}$ -Signal bei 72 ppm, dessen Rotationsseitenbanden sich über eine Breite von 35 kHz erstrecken und die Linienbreite des statischen Signals widerspiegeln. Wird die Probe nun erwärmt, zeigt sich über 263 K deutlich das Kollabieren der vorher voneinander getrennten Rotationsseitenbanden und des Weiteren eine starke Zunahme der Linienbreite des isotropen Signals. Bei Raumtemperatur, bei der unter dieser kurzen Kontaktzeit nur die kristalline PEO-Komponente im CP-Experiment detektiert wird, beträgt die Linienbreite des isotropen Signals schließlich 2,7 kHz und das Seitenbandenmuster, und damit die Breite des statischen Signals, erstreckt sich nur noch über einen Bereich von 20 kHz.



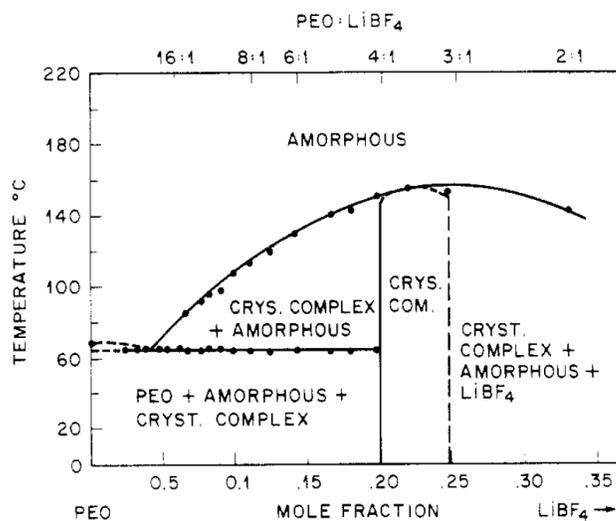
**Abbildung 3.19:** Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren unter FSLG-Entkopplung von PEO 8000 aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,1 ms um das temperaturabhängige Verhalten der kristallinen PEO-Phase zu charakterisieren. Das Inset zeigt ein  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektrum unter FSLG-Entkopplung von PEO 8000 aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 8 ms bei Raumtemperatur und stellt die amorphe PEO-Phase dar. Mit \* ist hier ein weiteres  $^{13}\text{C}$ -Signal gekennzeichnet, das durch seine chemische Verschiebung von 61 ppm auf terminale  $\text{H-OCH}_2\text{-R}$ -Gruppen zurückzuführen ist <sup>[73,74]</sup>.

Linienverschmälerungen des statischen Signals sind immer dann zu beobachten, wenn dynamische Effekte im Bereich der Linienbreite des statischen Signals vorliegen. Somit zeigt sich hier eindeutig, dass kristallines PEO bei Raumtemperatur eine Dynamik in der Größenordnung von  $10^4$  Hz aufweist. Da diese Dynamik jedoch gerade bei Raumtemperatur im Bereich der verwendeten Entkopplerfrequenz liegt, wird das Entkoppeln selbst ineffizient und die Linienbreite des isotropen Signals nimmt, im Gegensatz zur Linienbreite des statischen Signals, zu. Die Schlussfolgerung von van der Hart <sup>[70]</sup>, der die Linienverbreiterung der unter Entkopplung gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Signale des kristallinen PEOs mit der Dynamik bei Raumtemperatur in Verbindung setzt, lässt sich somit in dieser Messreihe eindeutig bestätigen. Im Inset ist zur Vollständigkeit noch bei 70,5 ppm das nur 150 Hz breite Multiplett-Signal der amorphen PEO-Phase bei Raumtemperatur gezeigt. Die Messung erfolgte hierbei bei einer Kontaktzeit von 8 ms, wodurch eine komplette Unterdrückung des Signals des kristallinen PEOs erfolgen kann. Wie bei PEO 300000 Da, zeigt auch in PEO 8000 Da die amorphe PEO-Phase eine noch deutlich höhere Dynamik als die kristalline Phase, da die direkte heteronukleare Dipolkopplung bei Raumtemperatur komplett durch die Eigendynamik ausgemittelt ist und das Spektrum nur noch von der indirekten  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -J-Kopplung beeinflusst wird.

### 3.5. PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>

Teile des folgenden Kapitels wurden veröffentlicht in Referenz <sup>[75]</sup>. Die Abdruckgenehmigung für Textpassagen als auch für Abbildungen wurde eingeholt (Reprinted (adapted) with permission from K. M. Freitag, H. Kirchhain, L. van Wüllen, T. Nilges, *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 2100–2107. Copyright (2017) American Chemical Society).

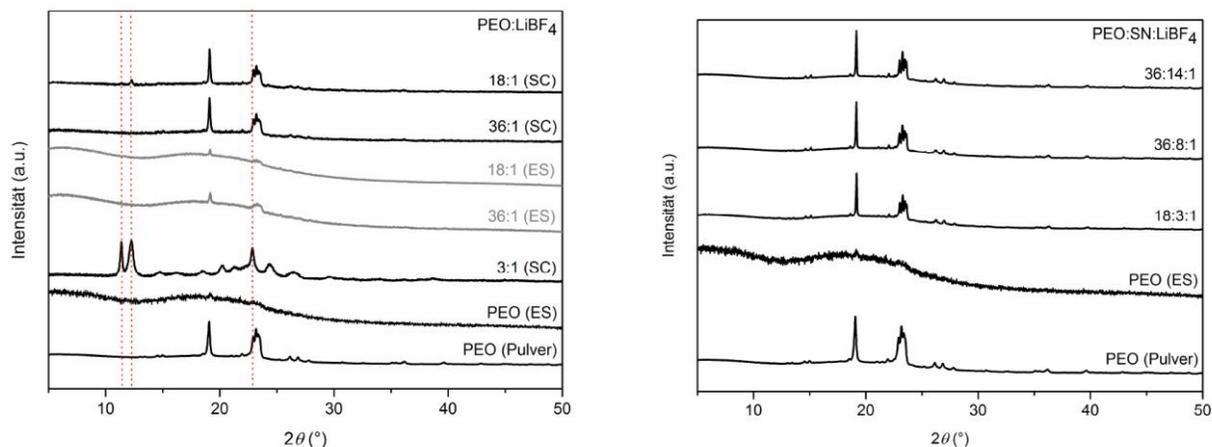
Die Grundcharakterisierung der elektrogesponnenen Proben aus dem System PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> mittels, unter anderem, Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Dynamischer Differenzkalorimetrie („differential scanning calorimetry“, DSC) sowie Impedanzspektroskopie wurden im Rahmen der Dissertation von K. M. Freitag in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tom Nilges an der Technischen Universität München durchgeführt. Im Zuge der im Rahmen dieser Arbeit neu hinzugewonnenen NMR-spektroskopischen Ergebnisse, beginnt dieses Kapitel mit einer erneuten Diskussion der XRD- und DSC-Daten. Hierfür wurden die entsprechenden Abbildungen aus der Dissertation von K. M. Freitag entnommen <sup>[56]</sup>. Für eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Experimente siehe <sup>[56]</sup> und <sup>[75]</sup>.



**Abbildung 3.20:** Abdruck des Phasendiagramms von PEO:LiBF<sub>4</sub> von Zahurak et al. <sup>[76]</sup>. Im Bereich der synthetisierten Elektrolytmembranen der Zusammensetzungen PEO:LiBF<sub>4</sub> (18:1) und (36:1) koexistieren bei Raumtemperatur kristallines PEO, kristallines PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1) sowie eine amorphe PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase.

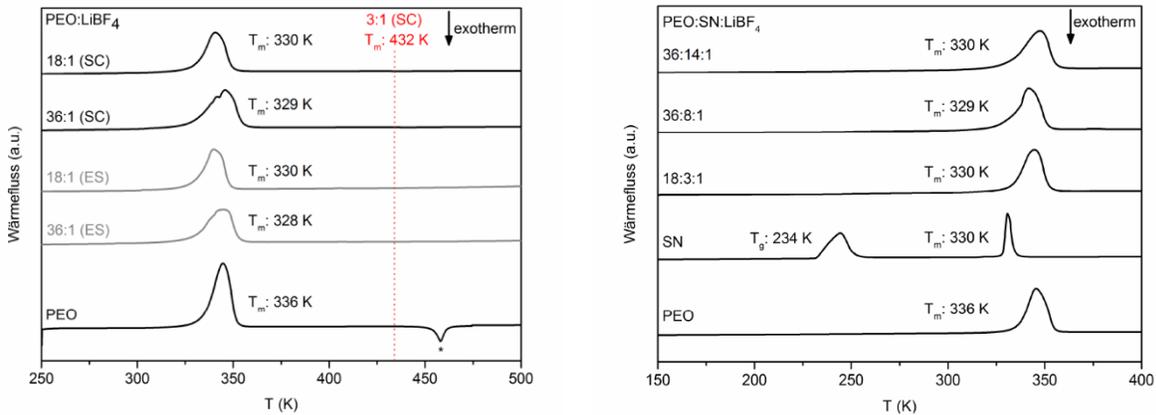
Ausgehend vom Phasendiagramm von Zahurak et al. <sup>[76]</sup> für das System PEO:LiBF<sub>4</sub> (Abbildung 3.20), sollten Proben der Zusammensetzung (18:1) und (36:1) neben der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase auch kristallines PEO sowie einen kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Komplex aufweisen. Die Röntgendiffraktogramme der SN-freien PEO:LiBF<sub>4</sub>-Proben sind in Abbildung 3.20 links zusammengefasst. Zusätzlich zu den elektrogesponnenen (ES) und über konventionelles Lösungsgießen (SC) synthetisierten binären PEO:LiBF<sub>4</sub>-Elektrolyten sind des Weiteren noch die Diffraktogramme einer über Lösungsgießen hergestellten, weitgehend kristallinen, PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Probe, sowie die Diffraktogramme des PEO-Ausgangsmaterials und einer reinen elektrogesponnenen PEO-Membran ohne Additive aufgeführt. In letzterer sind die typischen Reflexe der kristallinen PEO-Phase kaum nachweisbar, was vermuten lässt, dass die reine elektrogesponnene PEO-Membran hochgradig amorph und homogen ist. Wie in dieser Arbeit unter Einbeziehung der NMR-Spektroskopischen Ergebnisse bereits deutlich wurde, greift diese Interpretation der Messdaten jedoch zu kurz – siehe Kapitel 3.4.1. Die konventionellen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Proben der Zusammensetzung (18:1) (SC) und (36:1) (SC) weisen deutlich erkennbar die Reflexe einer kristallinen, reinen PEO-Phase auf. Reflexe des kristallinen PEOs sind hier auch in den elektrogesponnenen (18:1) (ES)- und (36:1) (ES)-Proben nachweisbar, jedoch mit im Vergleich zu den konventionellen Proben deutlich geringerer Intensität. Über das Elektrospinning-Verfahren kann die Ausbildung großer, kristalliner PEO-Ausscheidungen somit deutlich reduziert werden. Zusätzlich sind in den binären SC-Probe noch kleinere Reflexe auffindbar, die dem kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex zugeordnet werden können <sup>[77]</sup>. In den korrespondierenden ES-Proben sind diese Reflexe nicht nachweisbar.

Dies gilt auch für die elektrogesponnenen ternären PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen (Abbildung 3.20, rechts). In den Proben der Zusammensetzung (18:3:1), (36:8:1) und (36:14:1) lassen sich keine Reflexe des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes nachweisen, was diese Proben deutlich von durch konventionelles Lösungsgießen hergestellten Proben unterscheidet. Bei letzteren gelingt eine vollkommene Unterdrückung des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes nur wenn der molare SN-Anteil den PEO-Anteil übersteigt, d.h.  $\text{PEO:SN} < 1$  <sup>[34a]</sup>. Jedoch zeigen die ternären ES-Membranen auch das Vorhandensein einer reinen, kristallinen PEO-Phase. Die Reflexe sind hierbei deutlich intensiver wahrnehmbar als in den binären elektrogesponnenen Proben.



**Abbildung 3.21:** Links: Röntgendiffraktogramme von über Lösungsgießen (SC) hergestellten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen der Zusammensetzung (18:1) und (36:1) sowie der über elektrospinning (ES) hergestellten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Membranen der Zusammensetzung (18:1) und (36:1). Zum Vergleich sind Röntgendiffraktogramme einer kristallinen Probe der Zusammensetzung PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1) sowie die Röntgendiffraktogramme einer reinen PEO-ES-Membran und die Röntgendiffraktogramme des zur Synthese verwendeten PEO-Pulvers eingefügt. Rechts: Röntgendiffraktogramme der über ES hergestellten Proben der Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (36:14:1), (36:8:1) und (18:3:1). Beigefügt ist auch hier das Röntgendiffraktogramm einer elektrogesponnenen PEO-Membran sowie des PEO-Pulvers. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

Die DSC-Thermogramme der binären PEO:LiBF<sub>4</sub> (SC) und (ES) Proben sowie der ternären PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Proben sind in Abbildung 3.21 zusammengefasst. Zusätzlich wurden noch die DSC-Kurven des PEO-Ausgangspulvers sowie von reinem SN dargestellt. Letzteres weist bei 330 K seinen Schmelzpunkt auf sowie bei 234 K den plastikkristallinen Übergang. In keiner der hergestellten Proben konnten endotherme Ereignisse festgestellt werden, die sich mit den Phasenübergängen einer reinen SN-Phase in Verbindung setzen lassen. Das SN scheint vollkommen in den Elektrolytproben gelöst zu sein. Auch Schmelzpunkte des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Komplexes bei 432 K konnten nicht detektiert werden.



**Abbildung 3.22:** Links: DSC-Thermogramme der über konventionelles Lösungsgießen (SC) gewonnenen Proben PEO:LiBF<sub>4</sub> (18:1) und (36:1) sowie der elektrogesponnenen Proben (ES) derselben Zusammensetzung. Zum Vergleich ist ein DSC-Thermogramm von reinem PEO-Pulver beigefügt. Rechts: DSC-Thermogramme der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Proben der Zusammensetzung (36:14:1), (36:8:1) und (18:3:1). Des Weiteren sind DSC-Thermogramme von Succinonitril (SN) und des PEO-Pulvers beigefügt. Abdruck aus Referenz [56].

Generell zeigen alle Proben nur ein endothermes Ereignis, dass sich mit dem Schmelzpunkt von kristallinem PEO in Verbindung bringen lässt. Die Schmelzpunkte, hier bestimmt aus den Onset-Temperaturen, fallen dabei geringer aus als im reinen PEO-Pulver [78]. Dies lässt sich auf zwei Effekte zurückführen:

1. Bei den PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Proben handelt es sich um feste Salzlösungen. Hier ist gegenüber dem Schmelzpunkt des Reinstoffs PEO generell eine Schmelzpunktniedrigung zu erwarten. Bereits 1988 wurde diese Schmelzpunktniedrigung von Zahurak et al. [76] im System PEO:LiBF<sub>4</sub> nachgewiesen.
2. Semikristalline Polymere weisen meist ausgedehnte, stark konkave DSC-Kurven auf. Deshalb ist es durchaus auch üblich, in diesen Materialien, im Gegensatz zu anderen Reinstoffen mit nahezu gerader Peak-Flanke, Schmelzereignisse anhand der maximalen Peaktemperatur statt der Onset-Temperatur zu charakterisieren [79]. In semikristallinen Polymeren, wie beispielsweise PEO, ist der Schmelzpunkt der kristallinen Domänen von der Kristallitgrößenverteilung, d.h. von der Dicke der kristallinen Lamellen, abhängig [64,80]. Eine Verteilung in der Größe der Kristallite begünstigt somit die konkave Linienform und

breite Schmelzpeaks. Da die Vergrößerung in semikristallinen Polymeren im Anschluss an die Synthese über Wochen und Monate voranschreitet <sup>[62,81]</sup>, ist somit durchaus zu erwarten, dass die frisch synthetisierten Elektrolytproben deutlich niedrigere Schmelztemperaturen als das PEO-Ausgangspulver aufweisen, verbunden mit einer konkaven Flanke zu tiefen Temperaturen.

Die impedanzspektroskopische Analyse der elektrogewonnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Proben wurde von K. M. Freitag im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 328 K durchgeführt, siehe Referenz <sup>[56]</sup>. Bei Raumtemperatur erreicht die binäre PEO:LiBF<sub>4</sub> (18:1) ES-Probe eine ionische Leitfähigkeit von  $1,5 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Durch Hinzugabe von SN lassen sich die Leitfähigkeiten deutlich steigern. Die ternäre (18:3:1) ES-Membran liegt bei Raumtemperatur bei  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Die Probe der Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (36:8:1) ES weist mit  $2 \cdot 10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur eine um mehr als zwei Dekaden höhere Leitfähigkeit als die binären Proben auf. Eine weitere Steigerung des SN-Anteils in der Probe der Zusammensetzung (36:14:1) führt jedoch zu keiner weiteren Steigerung der ionischen Leitfähigkeit.

Für die folgende NMR-Spektroskopische Charakterisierung wurden die elektrogewonnenen Proben der Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) und (18:3:1) sowie eine über Lösungsgießen hergestellte Probe der Zusammensetzung (18:0:1) ausgewählt. Die Proben mit höherem SN-Anteil, d.h. (36:8:1) und (36:14:1), ließen sich nicht in größerer Menge für eine umfangreiche NMR-Charakterisierung reproduzierbar herstellen, weshalb die NMR-Daten bei diesen beiden Zusammensetzungen zu unvollständig sind. Ursächlich hierfür ist der Elektrospinning-Prozess selbst, der im jetzigen Versuchsaufbau noch an Raumluft stattfindet und somit stark von den Umgebungsparametern wie Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur abhängt. Besonders die Synthese der (36:14:1)-Membran schlägt oft fehl und es bildet sich beim Spinnen kein Faden. Die Lösung wird oft nur versprüht. Eine überarbeitete Elektrospinning-Apparatur, die das Spinnen unter Argonatmosphäre zulässt, befindet sich in der Entwicklung.

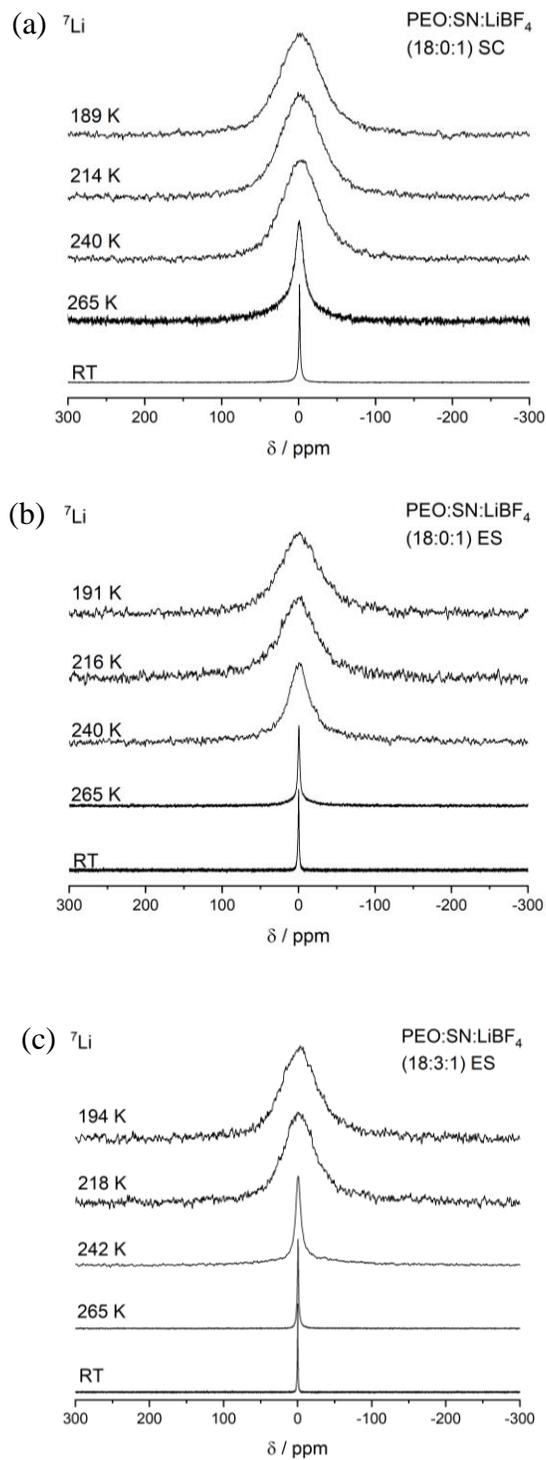
### 3.5.1. $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie

Da es sich bei den in diesem Kapitel untersuchten PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Membranen um Li-Feststoffelektrolyte für Batterieanwendungen handelt, ist die Charakterisierung der Lithiumdynamik von besonderer Bedeutung. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie eignet sich aufgrund ihrer Elementselektivität hervorragend, um Informationen über den Lithium-Transport gezielt zu gewinnen. Dies kann beispielsweise durch Messung temperaturabhängiger, statischer  $^7\text{Li}$  spin echo,  $^7\text{Li}$  solid echo oder, wie im Folgenden gezeigt, auch einfache  $^7\text{Li}$ -Einpuls-Anregungsspektren erfolgen.

Eine Auswahl der temperaturabhängigen statischen  $^7\text{Li}$ -Spektren der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1)-Probe, die über Lösungsgießen (SC) hergestellt wurde, und die der elektrogesponnenen Proben (ES) PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) und PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) sind in Abbildung 3.23 zusammengetragen. Bei Raumtemperatur ist das statische  $^7\text{Li}$ -Signal aller Proben durch ein schmales, lorentzförmiges Signal mit Linienbreiten zwischen 170 Hz und 220 Hz gekennzeichnet, siehe Tabelle 3.4. Beim Abkühlen zeigt sich rasch eine Verbreiterung des Signals durch die abnehmende Ionendynamik und die damit erfolgende einsetzende dipolare Kopplung. Im Bereich des Tieftemperatur Plateaus liegen die Linienbreiten des nun gaußförmigeren Signals der verschiedenen Proben zwischen 7,0 und 7,5 kHz.

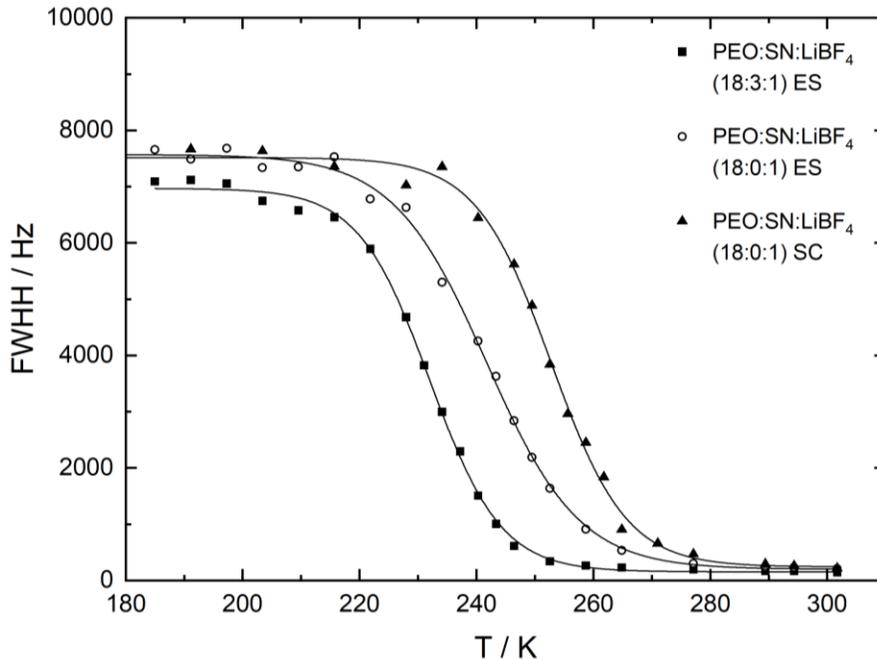
**Tabelle 3.4:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) SC sowie der elektrogesponnenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES und (18:3:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport verzeichnet.

	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{Li})$ (kJ/mol)
<b>18:0:1 (SC)</b>	-1,0	189	7,2	253	39
<b>18:0:1 (ES)</b>	-0,9	220	7,5	242	38
<b>18:3:1 (ES)</b>	-0,3	170	7,0	232	36



**Abbildung 3.23:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen <sup>7</sup>Li-Signals einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- Probe, (18:0:1), die mittels konventionellem Lösunggießen (SC) hergestellt wurde (a), sowie der elektrogenesponnenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) (b) und (18:3:1) (c).

Um eine Abschätzung der Aktivierungsenergie nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> vorzunehmen, wurden die <sup>7</sup>Li-Linienbreiten (FWHH, "full width at half height") der drei charakterisierten Proben als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.24 aufgetragen. Als Onset-Temperatur wurde hier die Temperatur gewählt bei der die Linienbreite des Signals auf die Hälfte der Differenz zwischen "rigid lattice" und "motional narrowing" Plateau abgefallen ist.



**Abbildung 3.24:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen <sup>7</sup>Li-Linienbreiten (FWHH) der PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Probenserie als Funktion der Temperatur.

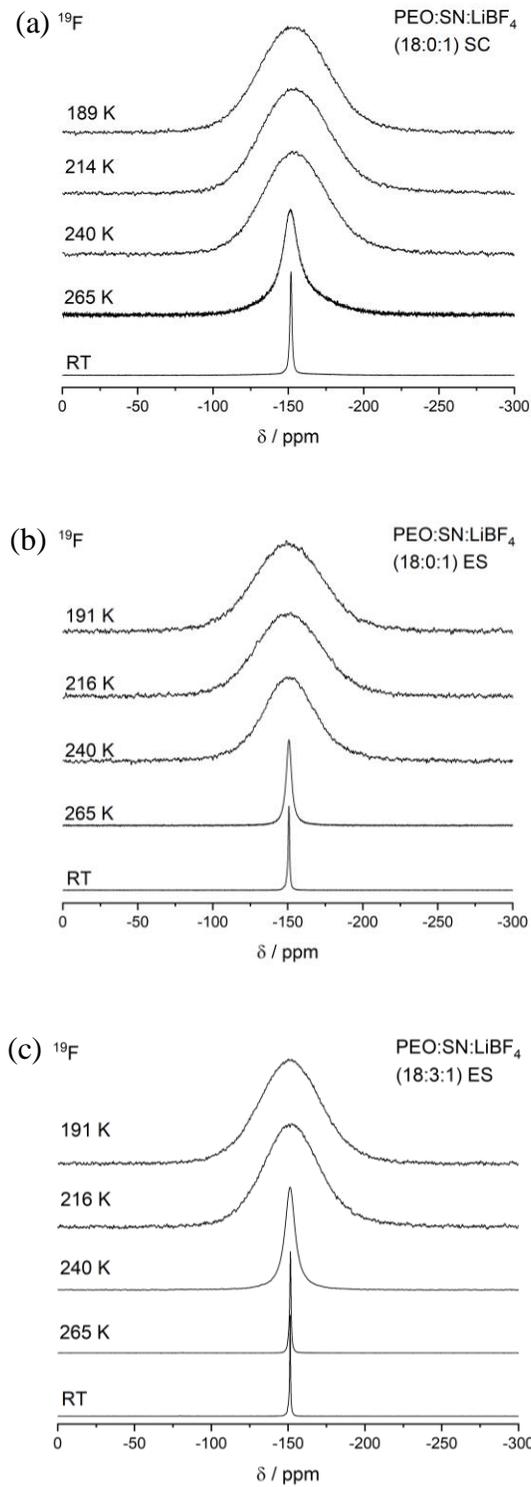
Über  $E_A$  (kJ/mol) = 0,156 · T<sub>onset</sub> (K) lässt sich die Aktivierungsenergie abschätzen. Daraus ergibt sich für die SN-freie (18:0:1) SC Probe eine Onset-Temperatur von 253 K und somit eine Aktivierungsenergie von 39 kJ/mol. Die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran weist eine Onset-Temperatur von 242 K und eine Aktivierungsenergie von 38 kJ/mol auf. Die niedrigste Aktivierungsenergie zeigt die mit SN-versetzte ES-Membran der Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1). T<sub>onset</sub> beträgt bei dieser Probe 232 K und die Aktivierungsenergie für den <sup>7</sup>Li-Transport 36 kJ/mol. Somit zeigen die <sup>7</sup>Li-Messungen an diesen Proben eine Verbesserung der Li-Ionendynamik bei Herstellung über das Elektrosponning-Verfahren, die sich durch Hinzufügen des Weichmachers SN noch steigern lässt.

### 3.5.2. <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie

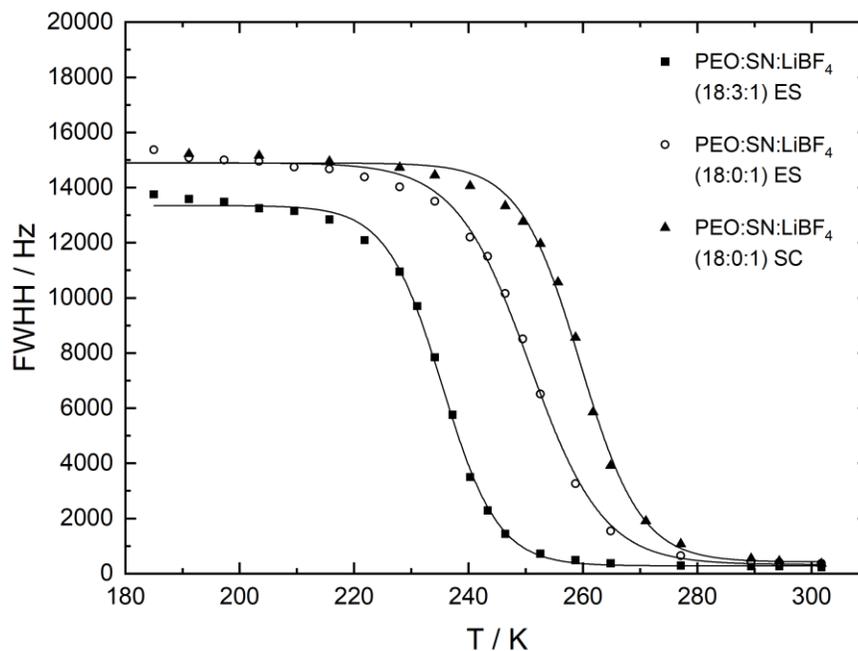
Um neben der Kationendynamik auch die Anionendynamik zu charakterisieren, wurden von den drei LiBF<sub>4</sub>-haltigen Proben temperaturabhängige statische <sup>19</sup>F Spektren aufgenommen. Abbildung 3.25 zeigt ausgewählte Spektren der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) SC Probe im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 189 K, und zwischen Raumtemperatur und 191 K der beiden elektrogenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES und PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES. Während bei Raumtemperatur das statische <sup>19</sup>F-Signal aller Proben durch eine schmale, lorentzförmige Resonanz bei -152 bzw. -151 ppm gekennzeichnet ist, die den BF<sub>4</sub>-Anionen in einer amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase zugeordnet werden kann <sup>[34a]</sup>, zeigt sich im „rigid lattice“-Bereich eine breite, gaußförmige Resonanz. Tabelle 3.5 fasst die ermittelten Linienbreiten bei Raumtemperatur und im „rigid lattice“-Bereich zusammen.

**Tabelle 3.5:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) der statischen <sup>19</sup>F-Signale der Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) SC, sowie der elektrogenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES und (18:3:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien der Anionen verzeichnet.

	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{BF}_4^-)$ (kJ/mol)
<b>18:0:1 (SC)</b>	-152	447	15,2	259	40
<b>18:0:1 (ES)</b>	-151	400	15,1	251	39
<b>18:3:1 (ES)</b>	-151	262	13,0	235	37

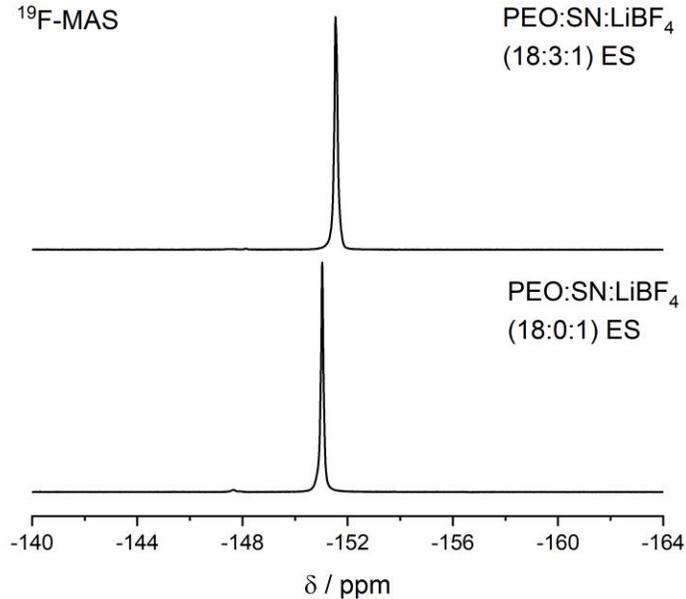


**Abbildung 3.25:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  $^{19}\text{F}$ -Signals einer PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>- Probe, (18:0:1), die mittels konventionellem "solution casting" hergestellt wurde (a), sowie der elektrogesponnenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) (b) und (18:3:1) (c).



**Abbildung 3.26:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen <sup>19</sup>F-Linienbreiten (FWHH) der PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Probenserie als Funktion der Temperatur.

Über die Auftragung der statischen <sup>19</sup>F-Linienbreiten der drei Proben als Funktion der Temperatur lässt sich nun eine Abschätzung der Aktivierungsenergie der Anionen nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> vornehmen. Wie bereits bei den korrespondierenden <sup>7</sup>Li-Messungen wird auch hier erneut die Onset-Temperatur als die Temperatur definiert, bei der die Linienbreite auf die Hälfte des Wertes zwischen "rigid lattice"- und "extreme narrowing"-Plateau abgefallen ist. Dies ergibt für die über Lösungsgießen hergestellte PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1)-Probe eine Onset-Temperatur von 259 K und damit einer Aktivierungsenergie von 40 kJ/mol. Die elektrogespinnene Probe zeigt eine Onset-Temperatur von 251 K und somit eine Aktivierungsenergie von 39 kJ/mol. Für die SN-haltige PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran ergibt sich eine Onset-Temperatur von 235 K und daraus folgend eine Aktivierungsenergie von 37 kJ/mol. Damit zeigen die zur Charakterisierung der Anionendynamik herangezogenen <sup>19</sup>F-Daten der drei Proben denselben Trend, der schon bei der Charakterisierung der Lithiumdynamik beobachtet wurde: Das Elektrosponnen führt in der SN-freien Probe zu einer Steigerung der Anionendynamik, die durch den Weichmacher SN noch weiter unterstützt wird.



**Abbildung 3.27:**  $^{19}\text{F}$ -MAS-Spektren bei Raumtemperatur von PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES unter 6 kHz-MAS und PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES unter 8 kHz-MAS.

Die bisher gezeigten statischen  $^{19}\text{F}$ -Daten geben Aufschluss über das temperaturabhängige dynamische Verhalten der  $\text{BF}_4$ -Anionen in der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase. Um die  $\text{BF}_4$ -Anionen in einem möglicherweise vorhandenen kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex identifizieren zu können, empfehlen sich  $^{19}\text{F}$ -MAS-Spektren bei Raumtemperatur. Typischerweise liefert der (3:1)-Komplex unter MAS ein 870 - 950 Hz breites  $^{19}\text{F}$ -Signal bei -156 ppm, das sich gut von dem Signal der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase trennen lässt<sup>[34a]</sup>. Jedoch stand die  $^{19}\text{F}$ -MAS-Option während des Untersuchungszeitraums der Proben aufgrund eines technischen Defekts für mehrere Monate nicht zur Verfügung. Somit fehlen diese Daten für die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) SC-Probe. Die elektrogesponnenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES und PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES zeigen jedoch nur ein schmales  $^{19}\text{F}$ -MAS-Signal bei -151,0 ppm bzw. -151,5 ppm mit einer Linienbreite von 30 und 36 Hz (Abbildung 3.27). Das charakteristische  $^{19}\text{F}$ -MAS-Signal des kristallinen (3:1)-Komplexes bei -156 ppm war für beide ES-Proben nicht nachweisbar.

### 3.5.3. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

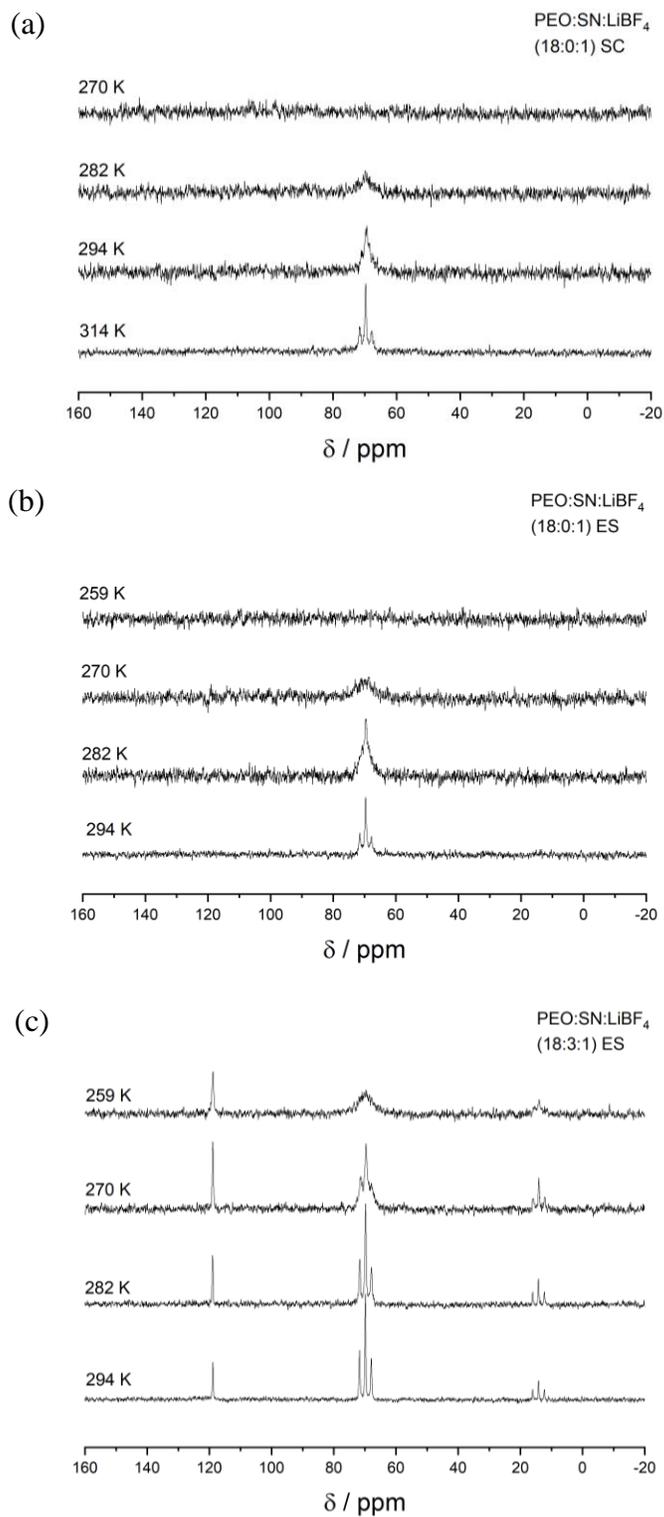
Über einfache, temperaturabhängige <sup>13</sup>C-MAS-Einpuls-Anregungsspektren ohne Protonenentkopplung lässt sich in diesem System nun auch qualitativ die Segmentdynamik des Polymers in der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase studieren (Abbildung 3.28). Generell ist aufgrund der starken heteronuklearen Kopplung des Kohlenstoffs zu dem Protonennetzwerk nicht zu erwarten, in diesem einfachen Experiment ein Kohlenstoffsignal zu erhalten. Die <sup>13</sup>C-Resonanz wird durch die direkte dipolare Kopplung üblicherweise so stark verbreitert, dass das Signal in Abwesenheit von dynamischen Effekten im Hintergrundrauschen verschwindet.

Dies ist für die über SC hergestellte PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1)-Probe bei 270 K der Fall. Durch die Zunahme der Segmentbewegung beim Aufheizen folgt eine Ausmittelung der direkten heteronuklearen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Dipolkopplung und es entwickelt sich ein Triplet, das die J-Kopplung des Kohlenstoffs zu den beiden Methylenwasserstoffen des PEOs wiedergibt. Während bei Raumtemperatur (294 K) dieses Triplet nur angedeutet ist, ist es bei 314 K klar zu erkennen. Die Kopplungskonstante beträgt 142 Hz.

Die elektrogessponnene Probe identischer Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1), zeigt bereits bei Raumtemperatur ein klares Triplet. Auch hier „schmiert“ dieses Triplet unterhalb von Raumtemperatur aus und ist bei 259 K nicht mehr detektierbar. Im direkten Vergleich der Spektren bei gleichen Temperaturen zur SC-Probe lässt sich deutlich die durch den geänderten Herstellungsprozess verbesserte Segmentdynamik erkennen. Diese führt somit durch den an die Segmentbewegung gekoppelten Ionentransport zur bereits beschriebenen Verbesserung der Kationen- und Anionendynamik der ES-Probe im Vergleich zur konventionellen SC-Probe.

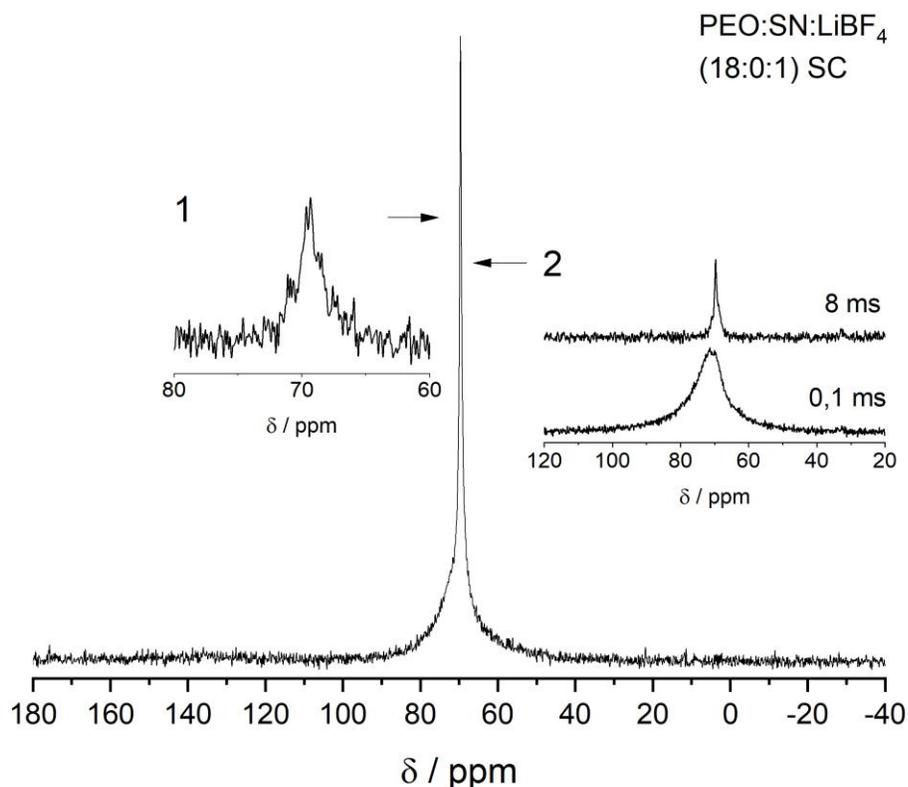
Die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran zeigt eine weitere Steigerung der Polymerdynamik im Vergleich zur SN-freien Probe. Hier ist auch bei 270 K noch deutlich die Tripletform des PEO-Kohlenstoffs in der amorphen Phase zu erkennen. Selbst bei 259 K ist in dieser Messreihe noch eine Restintensität des PEO-Signals erkennbar. Des Weiteren sind in dieser Probe noch zwei Signale zu erkennen, die der Nitrilgruppe (119 ppm, Singulett) und der Methylengruppe (14 ppm, Triplet) des SNs zugeordnet werden können. Die schmalen Signale des SNs spiegeln hierbei die hohe Eigendynamik der SN-Moleküle wider. Sie zeigen dabei ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten wie das <sup>13</sup>C-Signal des PEOs, d.h. nachlassende Signalintensität durch die abnehmende Dynamik beim Abkühlen und das damit verbundene wieder Einsetzen der direkten <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Dipolkopplung. Jedoch beginnen bei 259 K die beiden SN-Signale erst zu verschmieren,

# Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte



**Abbildung 3.28:** <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren der über SC hergestellten Probe PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) bei verschiedenen Temperaturen (a), sowie der elektrogesponnenen Proben PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) (b) und (18:3:1) (c).

während das PEO-Signal bereits die typische Tripletttaufspaltung verloren hat. Dies legt nahe, dass das polare SN-Molekül zuerst mobil wird und durch seine Eigendynamik die Dynamik des Polymers anregt und damit verbunden auch die Dynamik der Kationen und Anionen motiviert.



**Abbildung 3.29:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der konventionellen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1)-SC-Probe bei Raumtemperatur. Die Triplettform der CH<sub>2</sub> Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung (Inset 1) ist bei Raumtemperatur nur angedeutet. Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Um einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung dieser heterogenen PEO:(SN):LiSalz-Systeme zu erhalten, wurden die drei Proben einer Messreihe unter Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Einpuls Spektren mit und ohne Protonenentkopplung sowie kontaktzeitabhängigen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur unterzogen. In Abbildung 3.29 werden die Spektren für die

konventionelle PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) SC-Probe zusammengefasst. Das <sup>13</sup>C-Spektrum, aufgenommen unter Protonenentkopplung, zeigt hierbei eine Überlagerung mehrerer verschiedener PEO-Phasen:

- Über das in Inset 1 gezeigte Einpulsspektrum ohne Protonenentkopplung lässt sich zuerst die hoch dynamische amorphe PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase bei 69,7 ppm identifizieren und dem schmalen Anteil des Signals in der Messung unter Protonenentkopplung zuordnen.
- In den CP-MAS-Spektren unter Protonenentkopplung lassen sich die verschiedenen PEO-haltigen Phasen aufgrund des unterschiedlichen Kontaktzeitverhaltens meist gut voneinander trennen (Inset 2).
- Im Anschluss kann schließlich versucht werden, den Anteil der für den Ionentransport interessanten amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase über das <sup>13</sup>C-Spektrum unter Protonenentkopplung zu quantifizieren.

Inset 2 zeigt hier ein CP-MAS-Spektrum aufgenommen mit einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms. Dieses Spektrum wird dominiert von reinem, kristallinem PEO bei 72 ppm mit einer Linienbreite von 786 Hz. Des Weiteren ist in Inset 2 noch ein CP-MAS-Spektrum bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms dargestellt. Das Spektrum wirkt, verglichen zu dem in Abbildung 3.31 gezeigten Spektrum der ES-Probe, deutlich heterogen. Da bei der langen Kontaktzeit keine Restintensität des reinen, kristallinen PEOs zu erwarten ist, wird das schmale Signal bei 69,7 ppm mit einer Linienbreite von 43 Hz der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase zugewiesen. Dieses wird in diesem Spektrum noch von einem weiteren Signal bei 69,5 ppm mit einer Linienbreite von 230 Hz begleitet, das dem kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex zugewiesen werden kann. Signalposition, Signalform, Linienbreite und Kontaktzeitverhalten des Komplexes sind aus den in Abbildung 3.14 gezeigten Daten bekannt und erlauben so hier, auch bei der vergleichsweise schlechten Auflösung, die Identifikation dieser Phase. Weiterhin ließen sich in den Röntgendiffraktogrammen der SC-Probe die Reflexe der kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Phase identifizieren. Somit lassen sich in der über Lösungsgießen gewonnenen Probe kristallines PEO, der kristalline PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex sowie amorphes PEO:LiBF<sub>4</sub> identifizieren. Das Kontaktzeitverhalten dieser drei Phasen ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

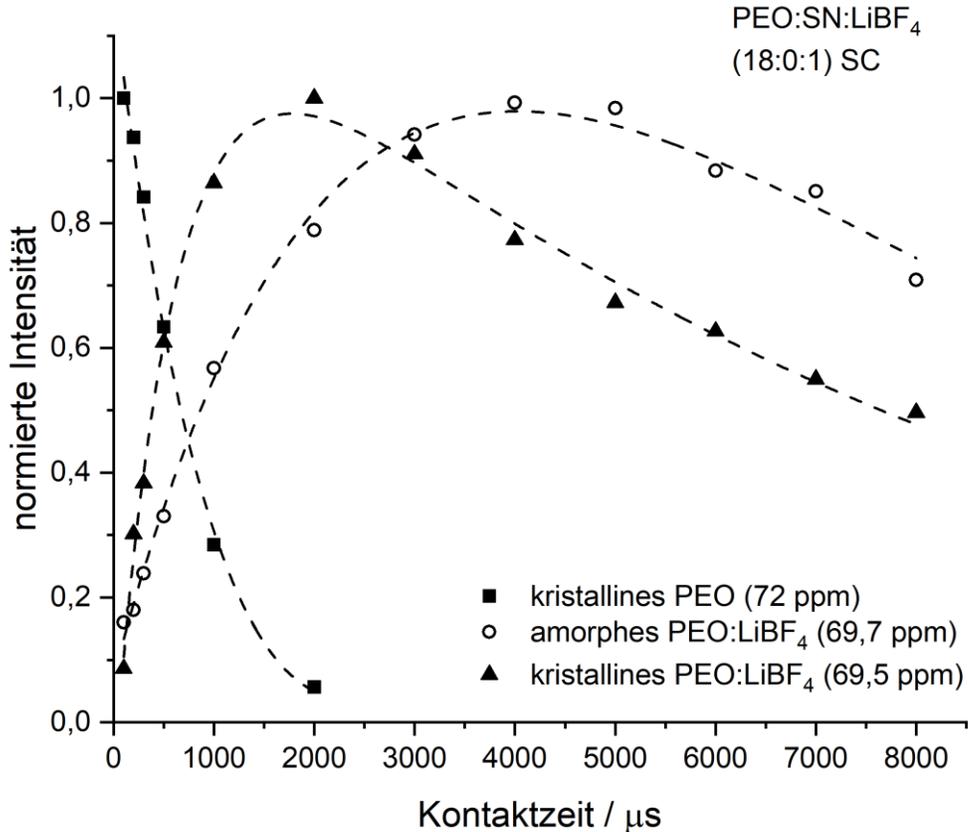
Wie bereits in dem einleitenden Kapitel 3.4 beschrieben, zeigt das kristalline PEO bei kurzen Kontaktzeiten sein Maximum der relativen Intensität gefolgt von einem schnellen exponentiellen

Abfall zu längeren Kontaktzeiten. Gerade bei den kürzesten verwendeten Kontaktzeiten dominiert dieses breite Signal die CP-MAS-Spektren und lässt sich dort anpassen. Bereits bei einer Kontaktzeit von 3 ms ist dieses Signal schließlich nicht mehr detektierbar.

Die amorphe PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase, gekennzeichnet durch ein schmales, lorentzförmiges Signal bei langen Kontaktzeiten, zeigt den typischen langsamen Aufbau der Signalintensität aufgrund des schwachen dipolaren Kontakts und erreicht in dieser Probe bei 4 ms ihr Maximum. Im Anschluss erfolgt ein stetiger Abfall der normierten Intensität.

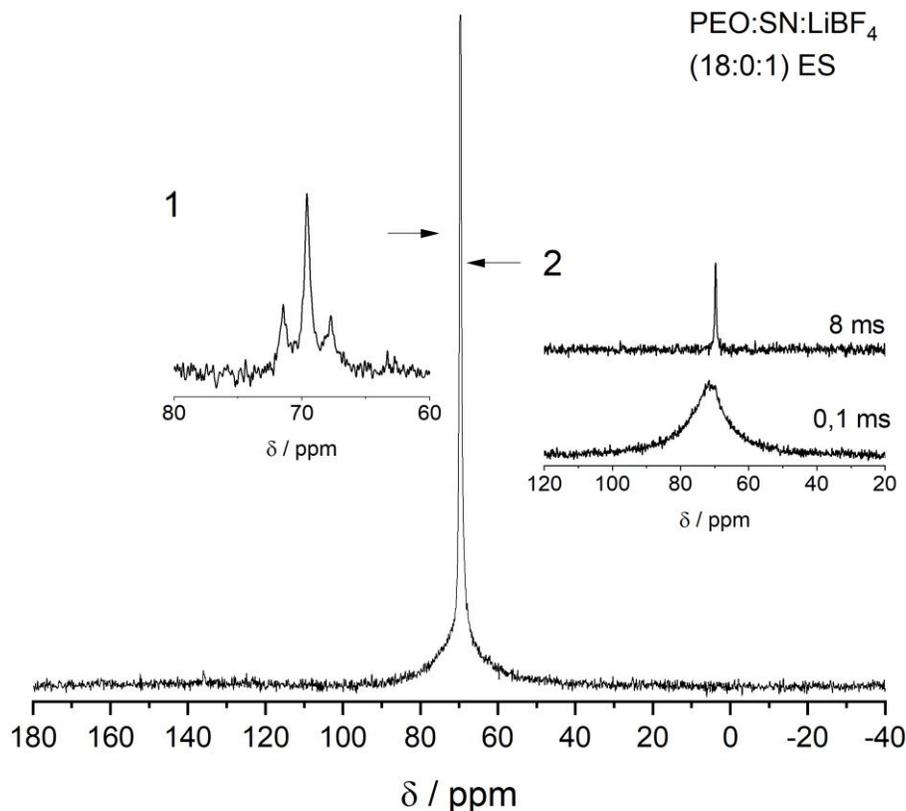
Das Signal des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes nimmt in dieser Darstellung eine Zwischenstellung zwischen diesen beiden Phasen ein. Hier gestaltet sich die Anpassung schwierig und dementsprechend mit einem großen Fehler verbunden. Während bei den langen Kontaktzeiten diese Phase auch mit bloßem Auge deutlich zu erkennen ist, überlagert sie sich gerade bei kurzen Kontaktzeiten unterhalb von 2 ms stark mit dem Signal des kristallinen PEOs. Das Kontaktzeitverhalten ist vergleichbar mit der im vorherigen Kapitel gezeigten PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Probe, d.h. aufgrund des guten dipolaren Kontakts der Protonen zu den Kohlenstoffen erfolgt ein rascher Magnetisierungstransfer mit einem Maximum bei 2 ms, gefolgt von einer stetigen Abnahme der Signalintensität. Die Abweichungen vom Verhalten der PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1) Referenzprobe (Maximale Signalintensität bei 1 ms Kontaktzeit) ist hier auf das schwache Signal zu Rausch Verhältnis dieser Phase und der Überlagerung mit dem Signal des kristallinen PEOs zurückzuführen.

Wertet man das quantitative <sup>13</sup>C-Spektrum unter Protonenentkopplung nun aus, so lassen sich 24 % der Signalintensität der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase zuschreiben. Eine Zerlegung der Verbleibenden 76 %-Intensität in kristallines PEO und kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex ist jedoch selbst mit Hilfe der CP-MAS-Spektren nicht möglich. Prinzipiell ließe sich der Anteil der BF<sub>4</sub>-Anionen in der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase und im amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex an dieser Stelle über <sup>19</sup>F-MAS-Messungen bei Raumtemperatur auch einfach quantifizieren. Jedoch stand ein <sup>19</sup>F-MAS-fähiger Probenkopf während des Untersuchungszeitraums der Probe, wie bereits erwähnt, aufgrund eines technischen Defekts für mehrere Monate nicht zur Verfügung.



**Abbildung 3.30:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm), amorphem PEO:LiBF<sub>4</sub> (69,7 ppm) sowie kristallinem PEO:LiBF<sub>4</sub> (69,5 ppm) als Funktion der im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Experiment verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

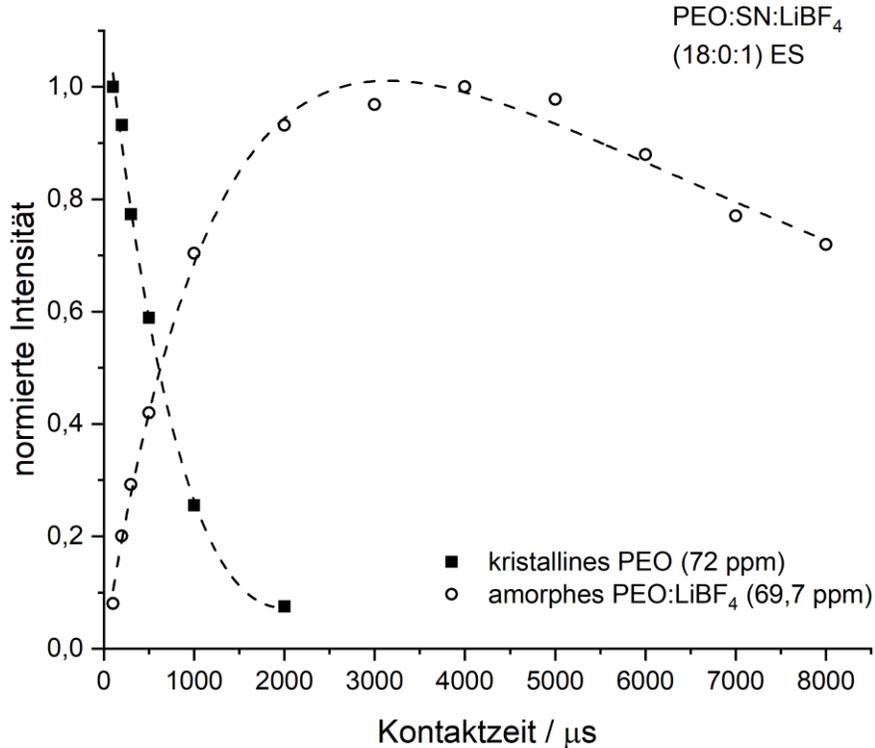
Nach demselben Schema wurde nun die PEO:LiBF<sub>4</sub> (18:1) ES-Probe untersucht (Abbildung 3.31). Auch hier zeigt Inset 1 das Triplet der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase bei 69,7 ppm. Auch das CP-MAS-Spektrum in Inset 2 gemessen bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms gleicht dem der SC-Probe und wird von kristallinem PEO dominiert. Im Gegensatz zur SC-Probe zeigt die ES-Probe jedoch nur ein schmales lorentzförmiges Signal unter Verwendung langer Kontaktzeiten (8 ms). Der kristalline PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex ist in der elektrogesponnenen Probe nicht nachweisbar. Dies entspricht den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie, in der die charakteristischen Reflexe der kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Phase abwesend sind, sowie den Ergebnissen der <sup>19</sup>F-MAS-Spektroskopie.



**Abbildung 3.31:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der CH<sub>2</sub> Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung. Inset 2  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Die CP-Kontaktzeitkurven sind in Abbildung 3.32 dargestellt. Die Auswertung gestaltet sich in der elektrogesponnenen Probe einfacher als in der SC-Probe, da nur Signale der kristallinen PEO-Phase und der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase vorhanden sind. Für beide Phasen entspricht das Kontaktzeitverhalten und die Signalposition dem der Phasen der bereits diskutierten SC-Probe. Mit den aus den CP-MAS-Spektren erhaltenen Daten zu Linienbreite und Position der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase lässt sich nun der relative Anteil dieser Phase in dem  $^{13}\text{C}$ -Spektrum unter Protonenentkopplung quantifizieren. Demnach gehen 40 % der Signalintensität auf die amorphe PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase zurück und 60 % können kristallinem PEO zugeschrieben werden. Die Verbesserung von Ionendynamik und Leitfähigkeit im Vergleich zur konventionellen SC-Probe

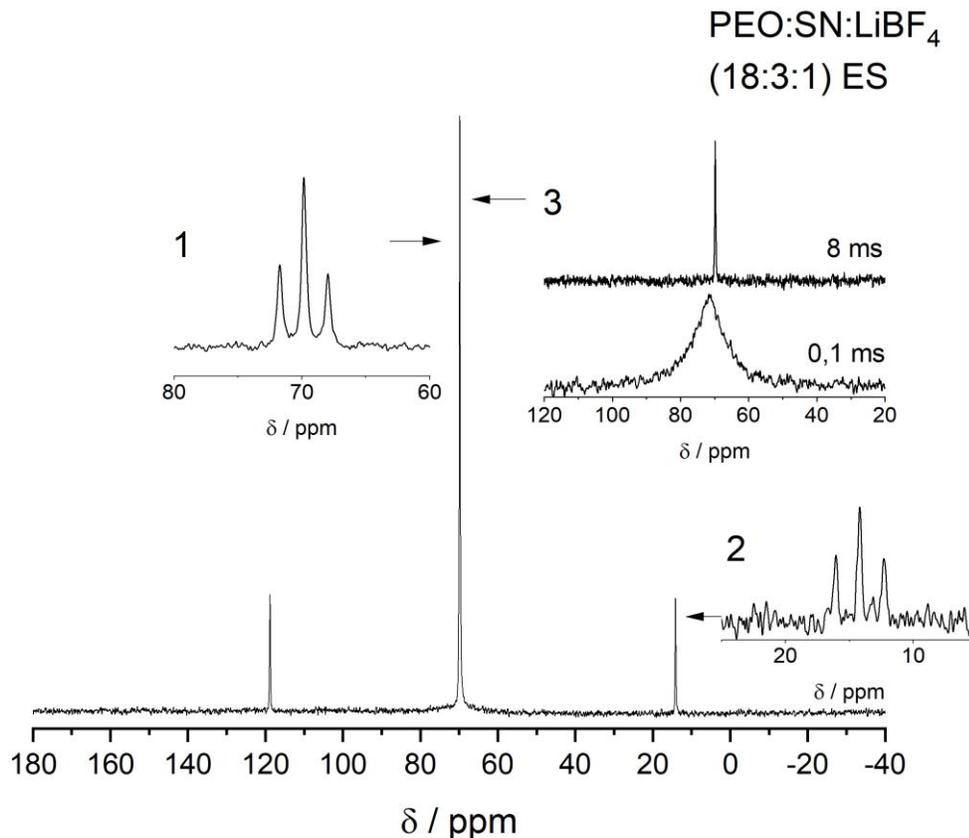
gleicher Zusammensetzung lässt sich somit auf die Abwesenheit des immobilen kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes sowie auf die deutliche Steigerung des Anteils der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase von 24 % auf 40 % zurückführen. Im Prinzip ließe sich aus dem Anteil der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase nun auch deren Zusammensetzung bestimmen. Ausgehend von einem gesamten PEO:LiBF<sub>4</sub>-Verhältnis nach Einwaage von 18:1 beträgt diese dann 7,2:1. Dies setzt jedoch voraus, dass die Stöchiometrie der fertigen, elektrogesponnenen Membran auch mit der Stöchiometrie der Elektrolytlösung übereinstimmt. Für LiBF<sub>4</sub> lässt sich dies jedoch, im Gegensatz zu den später folgenden, kohlenstoffhaltigen LiTFSI- und LiBOB-Salzen, experimentell nicht mit Hilfe der <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektroskopie verifizieren und steht somit auf tönernen Füßen.



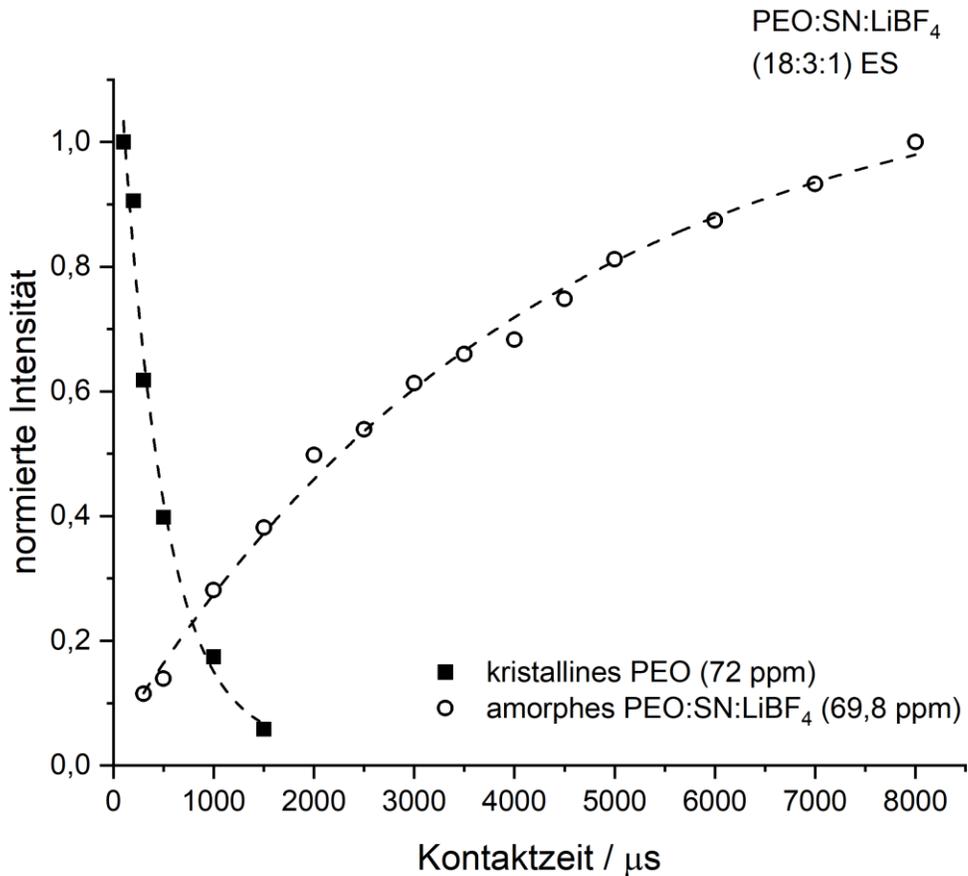
**Abbildung 3.32:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:LiBF<sub>4</sub> (69,7 ppm) als Funktion der im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Experiment verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

In Abbildung 3.33 ist schließlich noch das <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum unter Protonenkopplung der SN-haltigen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran dargestellt. Hier werden neben den typischen

Signalen der PEO-haltigen Phasen im Bereich von 70 ppm noch zwei weitere Signale detektiert, die der Nitrilgruppe des SN bei 119 ppm sowie den Methylenkohlenstoffen des SN bei 14 ppm zugeordnet werden können. Bei Aufnahme des <sup>13</sup>C-Spektrums ohne Protonenentkopplung zeigt sich hier erneut die typische Tripletform der amorphen PEO-Phase bei 69,8 ppm, Inset 1, sowie das Triplet der Methylenkohlenstoffe des SN bei 14 ppm, Inset 2. In Inset 3 sind wieder CP-MAS-Spektren, aufgenommen bei verschiedenen Kontaktzeiten, dargestellt. Bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms ist das Signal des kristallinen PEOs bei 72 ppm erkennbar, bei langer Kontaktzeit von 8 ms wird ausschließlich die Resonanz der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase detektiert.



**Abbildung 3.33:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 und 2 zeigen die Triplettaufspaltung der CH<sub>2</sub> Gruppen von PEO und SN bei Messung ohne Protonenentkopplung. Inset 3 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.



**Abbildung 3.34:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (69,8 ppm) als Funktion der im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Experiment verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Das in Abbildung 3.34 gezeigte Kontaktzeitverhalten der kristallinen PEO-Phase zeigt, wie erwartet, keinen signifikanten Unterschied zu dem Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEOs in den SN-freien Proben. Interessant ist jedoch das Kontaktzeitverhalten der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase. Während die SN-freien Proben bei etwa 4 ms ein Maximum der normierten Intensität, gefolgt von einem stetigen Abfall, aufweisen, zeigt die SN-haltige ES-Membran eine stetige Zunahme der Signalintensität bis zur längsten gemessenen Kontaktzeit von 8 ms. Hier spiegelt sich der im Vergleich zu den SN-freien Proben deutlich schwächere dipolare Kontakt zwischen den Protonen und Kohlenstoffen aufgrund der höheren Polymerdynamik in der SN-aktivierten Phase wider. Somit sind längere Kontaktzeiten erforderlich um die Magnetisierung von den Protonen auf den Kohlenstoff zu transferieren und das Maximum der relativen Intensität

verschiebt sich zu längeren Kontaktzeiten.

Bei Vergleich der <sup>13</sup>C-Spektren unter Protonenentkopplung der SN-haltigen ES-Membran in Abbildung 3.33 und der SN-freien ES-Membran in Abbildung 3.31 ist die starke Verringerung des Anteils des kristallinen PEOs deutlich erkennbar. Durch Hinzufügen des Weichmachers SN lässt sich der Anteil der amorphen PEO-Phase auf 74 % erhöhen gegenüber den 40 % der SN-freien ES-Membran. Jedoch zeigen die Röntgendiffraktogramme der ternären Probe (18:3:1) ES deutlich stärkere Reflexe der kristallinen PEO-Phase als die binäre PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran. Somit erwecken die Röntgendiffraktogramme den Anschein, dass das Hinzufügen des Weichmachers SN die Kristallisation des PEOs sogar fördert. Die NMR-Spektroskopischen Daten hingegen lassen den gegenteiligen Schluss zu, dass der Weichmacher insgesamt eine Verringerung der kristallinen PEO-Anteile bewirkt. Möglicherweise ist dieser scheinbare Widerspruch der Daten in der Größe der kristallinen Ausscheidungen, die sich beim Elektrosponningprozess bilden, begründet. So ist zu vermuten, dass der Weichmacher SN als „Schmiermittel“ der Polymerketten dazu führt, dass sich bei der Synthese der plastifizierten Membran vereinzelte und dafür größere kristalline Ausscheidungen bilden können als in der SN-freien Vergleichsprobe. Dies hätte intensivere Röntgenreflexe zur Folge als in der SN-freien Probe, bei der sich die kleinen, lokalen, kristallinen PEO-Struktur motive über Beugungsexperimente nicht nachweisen lassen, obwohl sie einen größeren Teil der Probenkomposition bilden.

Zieht man zusätzlich noch die <sup>13</sup>C-Signale der SN-Kohlenstoffe zur Auswertung hinzu, lässt sich auch der Anteil des SNs in der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum unter Protonenentkopplung quantifizieren. Unter der Annahme, dass das SN komplett in der amorphen Phase gelöst ist, ergibt sich ein PEO zu SN-Verhältnis innerhalb der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase von 20 zu 3. Somit liegt im Vergleich zur Einwaage von 18:3 ein PEO-Überschuss in dieser vor. Bezieht man die Menge an reinem kristallinen PEO in diese Berechnung mit ein, so ergibt sich für die gesamte Membran ein PEO<sub>ges</sub> zu SN-Verhältnis von 27:3. Über die Abweichung des ermittelten SN-Gehalts der finalen, gesponnenen Membran von der Einwaage der Elektrolytlösung kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. So wird aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Tom Nilges beispielsweise berichtet, dass die Düse der Elektrosponning-Apparatur vor allem bei Proben mit hohem SN-Gehalt zum Verkleben neigt und die Anlage häufig gereinigt werden muss. Hier sollte noch eine Untersuchung dieser „Materialreste“ durchgeführt werden.

Tabelle 3.6 fasst die für die drei untersuchten PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Proben aus den <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur ermittelten Daten zu Linienbreite (FWHH) und chemischer

Verschiebung ( $\delta_{iso}$ ) der identifizierten verschiedenen PEO-Phasen übersichtlich zusammen. Bei der Abschätzung des Anteils der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase ist hierbei aufgrund der Breite und vergleichsweise schlechten Auflösung des Signal der kristallinen PEO-Phase im <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung wohl ein Fehler von mindestens  $\pm 3$  % anzusetzen ( $\pm 5$  % für (18:3:1) ES).

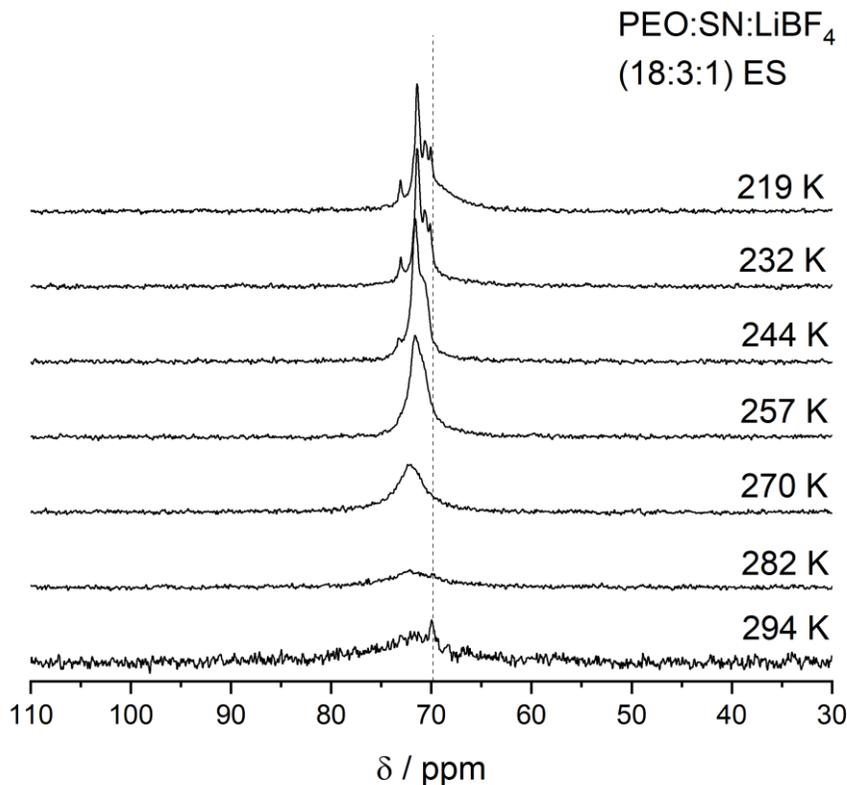
**Tabelle 3.6:** Linienbreiten (FWHH) und Signalpositionen  $\delta_{iso}$  der PEO-Phasen der untersuchten PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Proben bei Raumtemperatur, die aus den <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren mit 0,1 ms und 8 ms Kontaktzeit gewonnen wurden. Die Abschätzung des Anteils der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase wurde durch eine Anpassung der <sup>13</sup>C-MAS-Spektren unter Protonenentkopplung unter Zuhilfenahme der aus den <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren gewonnenen Daten für Linienbreiten und Signalpositionen durchgeführt.

Probe	kristallines PEO		kristalline PEO:LiBF <sub>4</sub> (3:1)-Phase		amorphes PEO:(SN):LiBF <sub>4</sub>		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	Anteil der amorphen Phase (%)
(18:0:1) SC	72	786	69,5	230	69,7	43	24
(18:0:1) ES	72	927	-	-	69,7	39	40
(18:3:1) ES	72	802	-	-	69,8	18	74

Abbildung 3.35 zeigt schließlich die Entwicklung der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Signale der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen Raumtemperatur und 219 K, aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,5 ms. Die Position der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase bei Raumtemperatur ist als senkrechter Strich angedeutet. Wie bereits im einleitenden Kapitel über PEO beschrieben, führt kristallines PEO bei Raumtemperatur helikale Sprünge im Bereich der Entkopplerfrequenz ( $\sim 50$  kHz) aus. Bei Raumtemperatur führen diese dynamischen Effekte zu einer ineffektiven Protonenentkopplung und damit verbunden zu einer deutlichen Verbreiterung des Signals des kristallinen PEOs. Beim Abkühlen jedoch nimmt die Dynamik in der kristallinen PEO-Phase stark ab und das Signal wird rasch schärfer bis die typische Signal-Schar der einzelnen <sup>13</sup>C-Positionen in der kristallinen PEO-Helix bei 219 K zu erkennen ist.

Dieser Effekt der Linienverbreiterung aufgrund von dynamischen Prozessen im Bereich der

Entkopplerfrequenz findet sich auch in der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase wieder. Bei Raumtemperatur ist die Dynamik in der amorphen Phase viel höher als in der kristallinen. Die Linienverbreiterung, aufgrund der starken heteronuklearen Dipolkopplung zwischen Kohlenstoff und Protonen, ist durch die Eigendynamik des Polymers ausgemittelt. Beim Abkühlen nimmt auch hier die Dynamik stark ab und erreicht rasch Bereiche in der Nähe der Entkopplerfrequenz. Durch die nun folgende starke Linienverbreiterung unter Protonenentkopplung verschwindet das Signal der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase im Untergrund. Erst wenn die Eigendynamik langsam genug ist, um eine effiziente Protonenentkopplung zuzulassen, ist das Signal der amorphen Phase wieder detektierbar, hier bei 219 K.

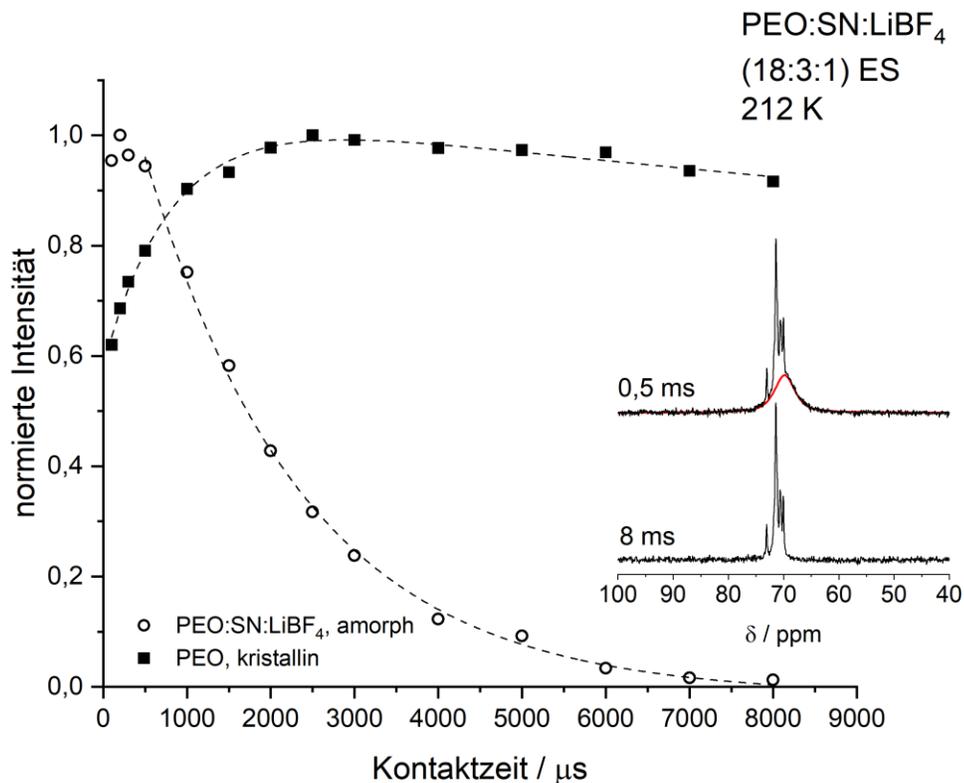


**Abbildung 3.35:** Temperaturabhängige <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP-MAS-Spektren der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran, aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 0,5 ms.

In Abbildung 3.36 ist die normierte Intensität des kristallinen PEOs sowie der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase als Funktion der Kontaktzeit im CP-MAS-Experiment bei 212 K

aufgetragen. Das Inset zeigt hier ein CP-Spektrum aufgenommen mit einer Kontaktzeit von 8 ms, in dem nur die kristalline PEO-Phase zu erkennen ist, sowie das  $^{13}\text{C}$ -Signal eines CP-Experiments mit einer kurzen Kontaktzeit von 0,5 ms. In letzterem zeigen sich sowohl die schmalen Signale des kristallinen PEOs als auch das breite Signal der amorphen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase, die in rot hervorgehoben wurde. Unter Abwesenheit dynamischer Effekte zeigt das kristalline PEO hier, wie auch am "reinen" PEO-Ausgangsmaterial im vorherigen Kapitel beobachtet, einen raschen Aufbau der Intensität mit einem Maximum bei etwa 2,5 ms gefolgt von einem langsamen stetigen Abfall. Die amorphe Phase besitzt ihr Maximum bei kurzen Kontaktzeiten zwischen 0,1 und 0,5 ms, gefolgt von einem raschen exponentiellen Abfall.

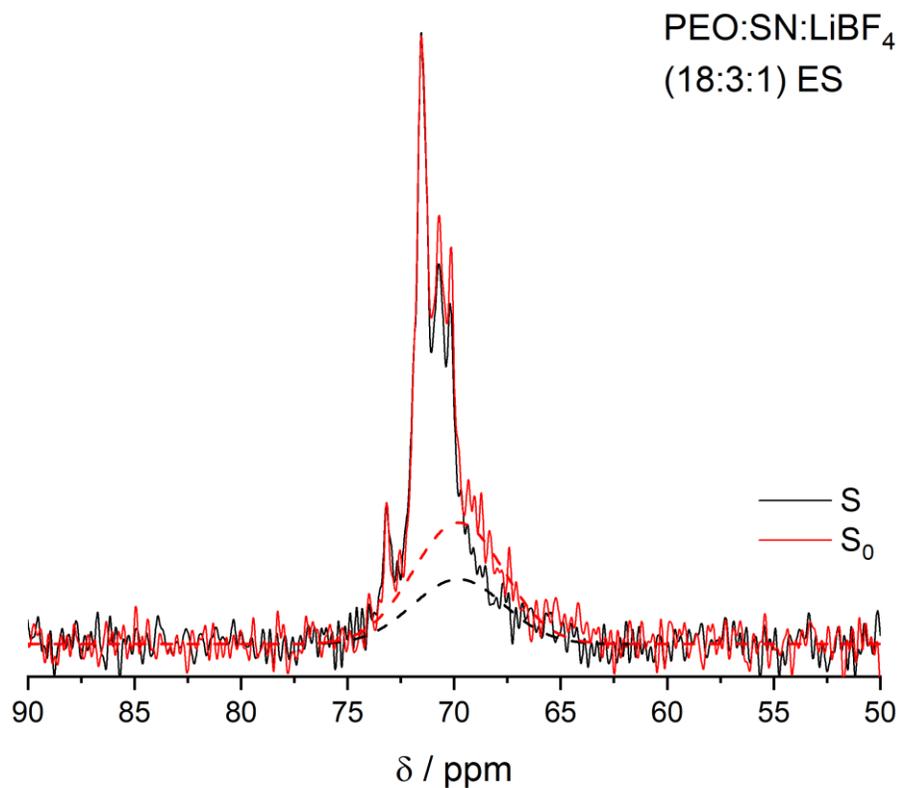
Weitere Phasen neben kristallinem PEO und amorphem PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> konnten bei diesen tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden.



**Abbildung 3.36:** Auftragung der normierten Intensität als Funktion der Kontaktzeit der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Experiment bei 212 K. Das Inset zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren, aufgenommen mit 0,5 ms und 8 ms Kontaktzeit. Die amorphe PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-Phase ist dort in Rot hervorgehoben.

Um schließlich noch den definitiven Beweis zu erbringen, dass es sich bei der amorphen Phase um die lithiumhaltige Phase handelt, eignet sich ein  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-CP-}^7\text{Li-REDOR}$ -Experiment. Da dieses Experiment jedoch auf der Messung der heteronuklearen Kopplung zwischen Kohlenstoff und Lithium beruht, die bei Raumtemperatur in diesen Elektrolyten aufgrund dynamischer Effekte weitgehend ausgemittelt ist, muss die Dynamik der Probe zunächst eingefroren und das Experiment bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Die Durchführung dieses Experiments wurde jedoch durch die zur Verfügung stehende Hardware erschwert. Während das tieftemperaturfähige Bruker Avance III 7 T-Spektrometer in unserem Labor nur über zwei Kanäle verfügt, steht unserem Labor für Raumtemperaturmessungen noch ein drei Kanal Varian 12 T-Spektrometer zur Verfügung. Ein dritter Kanal ist für die erfolgreiche Durchführung des Experiments unerlässlich, da neben den Pulsen auf dem  $^{13}\text{C}$ - und dem  $^7\text{Li}$ -Kanal auch noch über einen CP-Schritt der Magnetisierungstransfer von Wasserstoff auf Kohlenstoff erfolgen muss und bei der Signalaufnahme die Protonen über den  $^1\text{H}$ -Kanal entkoppelt werden müssen. Umgesetzt wurde die Messung schließlich, in dem das Varian Spektrometer an den Bruker Magneten angeschlossen wurde. Hierzu wurden die Spannungen, die das Bruker Spektrometer auf dem  $^7\text{Li}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kanal abgibt über einen 30 dB Dummy auf ein Oszilloskop gegeben, um die Leistung der Pulse zu messen und im Anschluss die Pulsleistung der Varian-Konsole für diese beiden Kanäle entsprechend anzupassen. Die Entkopplung der Protonen erfolgte über den in der Bruker-Konsole verbauten 300 W Verstärker, gesteuert über die Varian-Konsole. Dies war nötig, da der im Varian verbaute Protonenverstärker über eine zu geringe Leistung zur Entkopplung verfügt. Damit die Steuerung des Bruker-Verstärkers über die Varian-Konsole funktioniert muss jedoch auf der Bruker Konsole zusätzlich noch ein Dummy-Experiment laufen, das einen blanking-Puls an den 300 W Verstärker abgibt und diesen somit schaltet.

Aufgrund der bei tiefen Temperaturen begrenzten Messzeit und des schlechten Signal zu Rausch Verhältnisses ist leider keine quantitative Bestimmung der  $^{13}\text{C}\text{-}^7\text{Li}$ -Dipolkopplung möglich. Die Überlagerung des REDOR- und des Referenzspektrums liefert dennoch ein eindeutiges Ergebnis. Die Schar an schmalen Signalen zeigt keinerlei REDOR-Effekt und kann so eindeutig reinem kristallinem PEO zugeordnet werden. Das breite Signal der amorphen Phase weist jedoch im REDOR-Experiment einen deutlichen Verlust an Signalintensität gegenüber dem Referenzexperiment aufgrund der heteronuklearen  $^{13}\text{C}\text{-}^7\text{Li}$ -Dipolkopplung auf. Dies belegt die räumliche Nähe der amorphen PEO-Phase und der Lithium-Kationen und damit, dass sich die Lithium-Kationen in der amorphen Phase des PEOs befinden.



**Abbildung 3.37:**  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}\text{-CP-}^7\text{Li}$ -REDOR der PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran bei 212 K. Das Referenzexperiment S<sub>0</sub> ist in Rot abgebildet, das REDOR-Experiment S in schwarz (10 Rotorperioden). Die gestrichelten Linien deuten die amorphe Phase an, die im Gegensatz zur kristallinen Phase einen starken REDOR-Effekt zeigt.

### 3.5.4. Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>

In diesem Kapitel wurden drei Proben aus dem System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> mit den Mitteln der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Bei diesen handelt es sich um eine konventionelle über Lösungsgießen hergestellte Elektrolytmembran der Zusammensetzung PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1), sowie eine über das in diesem Bereich innovative Elektrosponning-Verfahren synthetisierte Probe derselben Zusammensetzung. Zusätzlich wurde eine weitere, mit dem plastikkristallinen Weichmacher SN elektrogessponnene PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Membran charakterisiert. Die aus der <sup>7</sup>Li und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten zeigen hierbei eine Steigerung der Kationen- und Anionendynamik beim Wechsel des Syntheseverfahrens. So wurden über die empirische Waugh-Fedin-Relation für die konventionelle über Lösungsgießen dargestellte (18:0:1)-Membran Aktivierungsenergien von 39 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 253$  K) für die Kationendynamik und 40 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 259$  K) für die Anionendynamik ermittelt. Bei Synthese über elektrosponning reduzieren sich diese auf 38 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 242$  K) für die Kationendynamik bzw. 39 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 251$  K) für die Anionendynamik. Eine weitere Steigerung der Dynamik wurde durch das Hinzufügen von SN als festes Schmiermittel erzielt. Die ternäre (18:3:1) ES-Membran zeigte eine Reduktion der Aktivierungsenergien gegenüber der binären (18:0:1)-Membran auf 36 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 232$  K) für die Kationendynamik sowie 37 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 235$  K) für die Anionendynamik.

Zusätzlich zeigten die <sup>19</sup>F-MAS-Spektren bei Raumtemperatur der elektrogessponnenen Proben, im Gegensatz zu SC-Proben ähnlicher Zusammensetzung <sup>[34a]</sup>, keine Signale, die dem kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex zugewiesen werden konnten und bestätigen somit die Resultate aus den Röntgendiffraktogrammen dieser Proben. Bei dem Syntheseweg der PEO:LiBF<sub>4</sub>-Elektrolyte über das Elektrosponning-Verfahren lässt sich somit zumindest in diesem PEO:(SN):Salz-System die Ausbildung unerwünschter kristalliner Komplexe, die nicht zum Ladungstransport beitragen, unterdrücken.

Über temperaturabhängige <sup>13</sup>C-MAS-Spektren konnte qualitativ gezeigt werden, dass sich die Anionen- und Kationendynamik der verschiedenen Proben auch in der temperaturabhängigen Entwicklung der <sup>13</sup>C-Signale widerspiegelt. Sowohl die Anionen- als auch die Kationendynamik sind eng mit der Segmentdynamik der Polymerketten in der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase korreliert. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die temperaturabhängige Entwicklung des <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Signals der Succinonitril-Moleküle in der ternären PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Probe eng

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

der Entwicklung des  $^{13}\text{C}$ -MAS-Signals des PEOs folgt. Dieses gekoppelte Verhalten in der Temperaturentwicklung lässt darauf schließen, dass SN in der amorphen PEO-Phase gelöst vorliegt und durch seine Eigendynamik zusätzlich die Segmentdynamik des Polymers motiviert.

Auch in den  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren konnten, im Gegensatz zu der über Lösungsgießen hergestellten Referenzprobe, keine Anzeichen des kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes in den elektrogesponnenen Elektrolytmembranen nachgewiesen werden. In beiden elektrogesponnenen Membranen konnten nur  $^{13}\text{C}$ -Signale der amorphen PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-Phase sowie das Signal von reinem, kristallinem PEO detektiert werden. Durch das an der ternären (18:3:1)-Membran durchgeführte Tieftemperatur- $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP- $^7\text{Li}$ -REDOR-Experiment wurde eindeutig bewiesen, dass die Lithium-Kationen nur in der amorphen Phase vorliegen und die kristalline Phase, die keinen REDOR-Effekt, und damit keine räumliche Nähe zu den Lithium-Kationen, zeigt, von reinem PEO stammt.

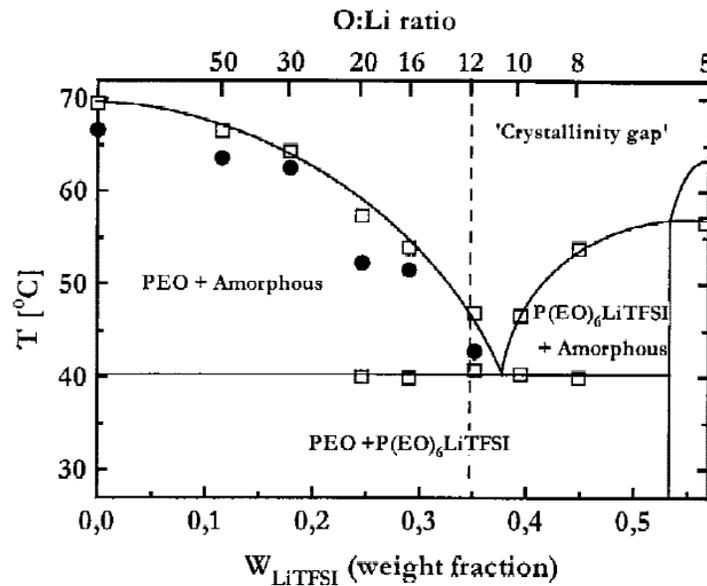
Über die quantitative Auswertung der Protonen-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren ließ sich der Anteil der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität in der binären, elektrogesponnenen (18:0:1)-Membran auf 40 % beziffern. In der konventionellen über Lösungsgießen gewonnenen Probe können nur 24 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität der amorphen PEO:LiBF<sub>4</sub>-Phase zugeschrieben werden. Die ternäre PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran übertraf die beiden binären Systeme hier deutlich. 74 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität gehen hier auf amorphes PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> zurück. Diese deutliche Steigerung der für den Ionentransport relevanten amorphen Phasen und die weitgehende Unterdrückung der kristallinen Anteile zeigen das Potential, dass Elektrosponnen für die Herstellung von Feststoff-Batterieelektrolyten bietet.

Interessant ist dieses Resultat aber auch im Hinblick auf die von den Proben aufgenommenen Röntgendiffraktogramme, die für die ternären Elektrolytmembranen generell intensivere Reflexe von kristallinem PEO liefern als für die binären Kompositionen. Dies erweckt den Anschein, dass die ternären Systeme durch Hinzufügen des Weichmachers SN kristalliner sind als die binären. Die NMR-Spektroskopischen Ergebnisse deuten jedoch an, dass das Hinzufügen des Weichmachers den Anteil der kristallinen PEO-Phase senkt. Ebenso konnten in einer reinen, elektrogesponnenen PEO-Membran kaum Röntgenreflexe von kristallinem PEO festgestellt werden, was eine hochgradig amorphe und homogene Membran vermuten lässt. Die NMR-Spektroskopischen Untersuchungen - Kapitel 3.4.1 - zeigen jedoch eindeutig, dass es sich auch bei der reinen elektrogesponnenen PEO-Membran um ein zutiefst heterogenes System handelt, bei dem der Anteil, der dynamischen, amorphen PEO-Phase auf nur 19 % beziffert wurde. Dieser Widerspruch

in der Intensität der Röntgenreflexe des kristallinen PEO zu den NMR-Ergebnissen ist wohl mehr auf die Größe der kristallinen PEO-Ausscheidungen, die sich während des Elektrosponningprozesses bilden können, zurückzuführen als auf ihren Anteil an der Probenkomposition. Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie, die auf das Vorhandensein von Beugungsebenen ausgedehnter, kristalliner Bereich angewiesen ist, studiert die Festkörper-NMR-Spektroskopie lokale Struktur motive. Es hat den Anschein, dass diese feinen, über elektrosponning erzielten Strukturen mittels Röntgendiffraktion oft nicht nachweisbar sind. Die intensiveren PEO-Reflexe der ternären elektrosponnenen Membranen lassen sich dann so interpretieren, dass durch die gesteigerte Polymer-Segmentflexibilität in den SN-haltigen Proben die Polymerketten sich leichter ordnen können und größere kristalline Ausscheidungen bilden, auch wenn insgesamt der Anteil des kristallinen Materials durch Hinzufügen des Weichmachers sinkt.

### 3.6. PEO:SN:LiTFSI

Teile des folgenden Kapitels wurden veröffentlicht in Referenz <sup>[82]</sup>. Die Abdruckgenehmigung für Textpassagen als auch für Abbildungen wurde eingeholt (Reprinted (adapted) with permission from P. Walke, K. M. Freitag, H. Kirrhain, M. Kaiser, L. van Wüllen, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1863–1874, Copyright (2018) John Wiley and Sons).

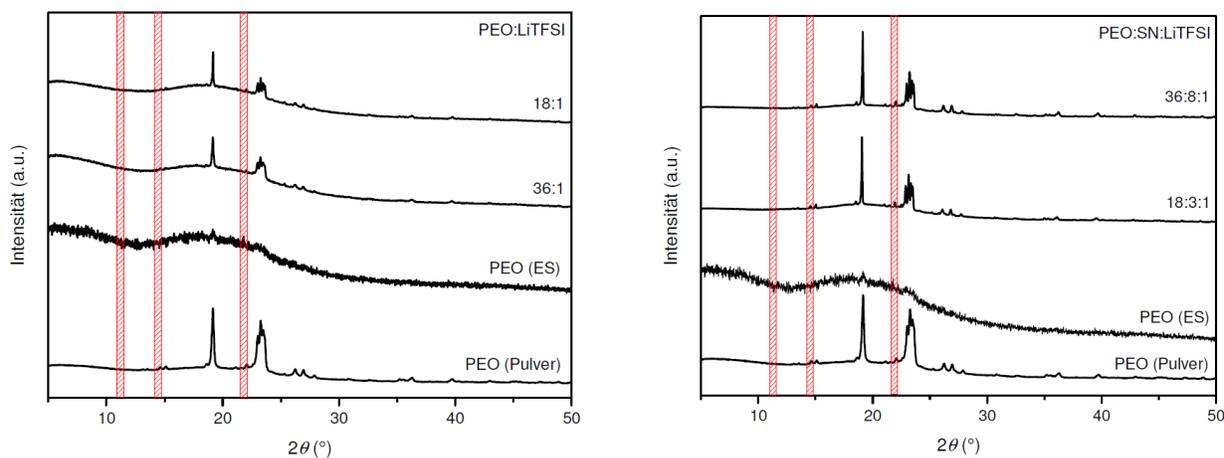


**Abbildung 3.38:** Phasendiagramm von PEO:LiTFSI für PEO mit einer Kettenlänge von  $5 \cdot 10^6$  Da. Abdruck aus Referenz <sup>[83]</sup>.

Für das System PEO:LiTFSI wurden mehrere Phasendiagramme publiziert. Bei PEO mit hohem Molekulargewicht zeigen diese typischerweise in dem Bereich, in dem die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Probenzusammensetzungen liegen (O:Li-Verhältnis von 18:1 oder 36:1), eine Eutektikale. Die eutektische Phase besteht dabei aus kristallinem PEO und einem kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplex. Das Eutektikum wurde beobachtet für PEO:LiTFSI-Elektrolyte bei Verwendung von PEO mit einer Kettenlänge von  $5 \cdot 10^6$  Da (Abbildung 3.38) <sup>[83,84]</sup>,  $4 \cdot 10^6$  Da <sup>[80]</sup> und  $9 \cdot 10^5$  Da <sup>[85]</sup>. Für kurzketziges PEO mit einer Kettenlänge von  $4 \cdot 10^3$  Da finden sich jedoch auch Phasendiagramme, die eine Kristallisationslücke im Bereich  $6 < O:Li < 12$  beschreiben und für verdünnte Elektrolyte mit einem O:Li-Verhältnis größer als 12 ein Phasengemisch aus kristallinem

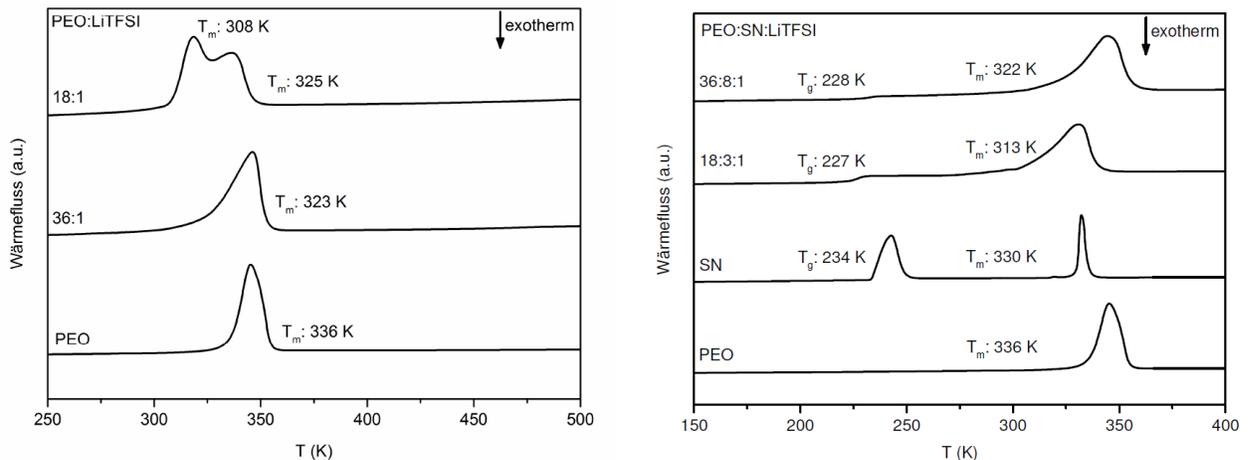
PEO und amorphem PEO:LiTFSI diskutieren <sup>[86]</sup>. Es ist jedoch noch nicht abschließend geklärt, ob diese "Kristallisationslücke" möglicherweise auch einfach als Folge der sehr langsamen Kristallisationskinetik zu interpretieren ist <sup>[83]</sup>.

Entsprechend der Proben aus dem System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub> wurde auch für die Proben des Systems PEO:(SN):LiTFSI eine Grundcharakterisierung an der Technischen Universität München in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Nilges im Rahmen der Dissertation von K. M. Freitag vorgenommen. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktion und DSC werden an dieser Stelle nochmals aufgegriffen und im Hinblick auf die neu gewonnenen Ergebnisse aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie kurz diskutiert. Dafür erfolgte ein Abdruck der Abbildungen aus der Dissertation von K.M. Freitag. Für eine ausführliche Beschreibung aller durchgeführten Messungen siehe <sup>[56]</sup> und <sup>[82]</sup>.



**Abbildung 3.39:** Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der binären elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) und (36:0:1), sowie einer reinen elektrogesponnenen PEO-Membran und einer Probe des für die Synthese verwendeten PEO-Pulvers. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramme der ternären, elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) und (18:3:1). Zum Vergleich sind auch hier die Röntgendiffraktogramme einer reinen elektrogesponnenen PEO-Membran sowie von PEO-Pulver beigefügt. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>. Rot schraffierte Bereiche kennzeichnen die Lage der Hauptreflexe des kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes

In Abbildung 3.39 sind die Röntgendiffraktogramme der SN-freien, binären, elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) und (36:0:1) dargestellt (links), sowie die Röntgendiffraktogramme der SN-haltigen ternären elektrogesponnenen PEO:SN:LiTFSI-Membranen der Zusammensetzung (18:3:1) und (36:8:1) (rechts). Zum Vergleich mit den Elektrolytmembranen sind zusätzlich noch die Diffraktogramme des reinen PEO-Ausgangspulvers sowie einer elektrogesponnenen, reinen PEO-Membran dargestellt. Alle elektrogesponnenen Proben zeigen Reflexe einer kristallinen PEO-Phase, wobei die SN-haltigen Proben, wie auch schon im PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-System beobachtet, intensiverer Röntgenreflexe liefern als die SN-freien. Reflexe von kristallinen PEO:LiTFSI-Komplexen lassen sich in keiner der elektrogesponnenen Proben feststellen.



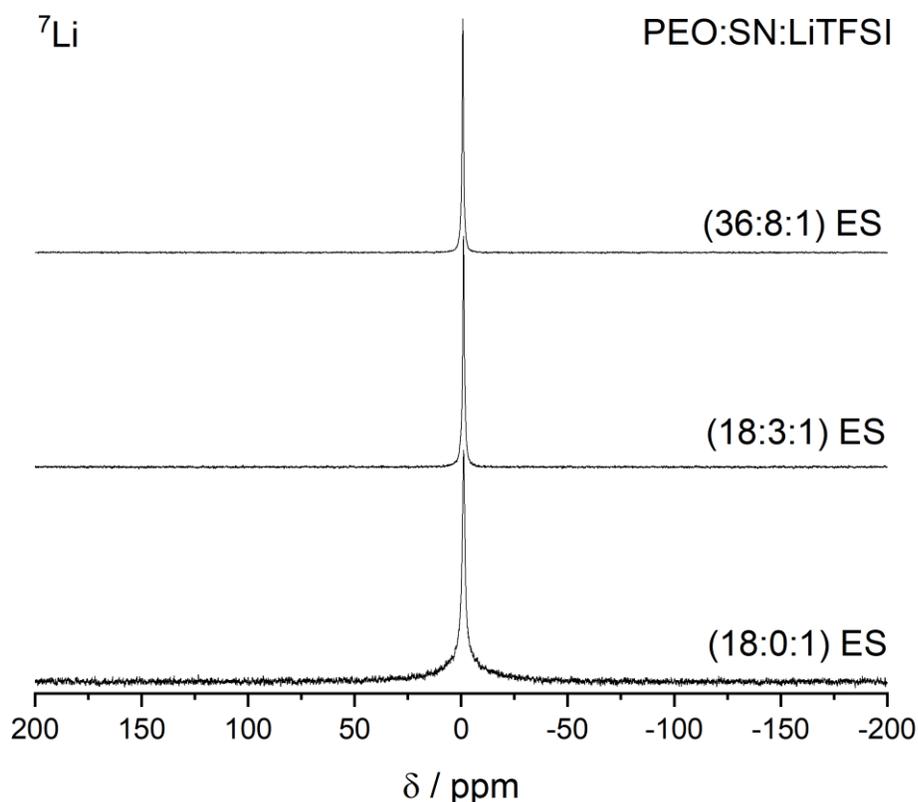
**Abbildung 3.40:** Links: DSC-Thermogramme der elektrogesponnenen, binären PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) und (36:0:1) Membranen sowie des PEO-Pulvers. Rechts: DSC-Thermogramme der ternären, elektrogesponnenen Membranen PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) und (18:3:1) sowie von reinem SN und von PEO-Pulver. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

Im Gegensatz dazu zeigen die DSC-Thermogramme der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-Membran eindeutig zwei Schmelzereignisse mit Onset-Temperaturen von 308 K und 325 K. Der tieferliegende Schmelzpeak bei 308 K kann hierbei, wie die späteren NMR-Messungen bestätigen werden, dem Schmelzpunkt des Eutektikums, bestehend aus kristallinem PEO und kristallinem PEO:LiTFSI (6:1)-Komplex, zugeordnet werden. Das keine Röntgenreflexe des kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes nachweisbar waren mag hier erneut ein Resultat der durch das

Elektrospinnen erhaltenen, feinen kristallinen Ausscheidungen sein. Neben dem Schmelzpunkt des Eutektikums werden alle Proben durch Schmelzpunkte von kristallinem PEO geprägt, die eine stark konkave Form, sowie gegenüber der Reinsubstanz niedrigere Schmelztemperaturen zeigen. Wie schon im PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-System beschrieben, lässt sich dies einerseits einer typischen Schmelzpunkterniedrigung in Salzlösungen zuschreiben, sowie andererseits der Abhängigkeit der Schmelztemperatur semikristalliner Polymere von der Dicke der lamellaren Kristallite. In den SN-haltigen, ternären Proben konnten zusätzlich noch die Glasübergangstemperaturen bestimmt werden. Diese betragen 227 K bzw. 228 K für die Proben PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) und (36:8:1). Die ionischen Leitfähigkeiten der elektrogesponnenen PEO:(SN):LiTFSI-Membranen wurden von K. M. Freitag <sup>[56]</sup> im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 328 K gemessen. Hierbei zeigt die SN-freie PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-ES-Membran bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $9,8 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Durch Hinzufügen von SN zur Probenzusammensetzung (PEO:SN:LiTFSI (18:3:1)) ließ sich im PEO:(SN):LiTFSI-System, im Gegensatz zum PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-System, keine signifikante Steigerung der Leitfähigkeit erzielen. Die ternäre (18:3:1) ES-Probe erreicht mit einer Leitfähigkeit von  $8,6 \cdot 10^{-6}$  S/cm bei Raumtemperatur eine zur SN-freien nahezu identische Leitfähigkeit. Die höchste Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wurde mit  $1,9 \cdot 10^{-5}$  S/cm für die Probe der Zusammensetzung PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES erzielt. Zur weiteren NMR-Spektroskopischen Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit wurden schließlich die elektrogesponnenen Proben der Zusammensetzung PEO:SN:LiTFSI (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1) ausgewählt.

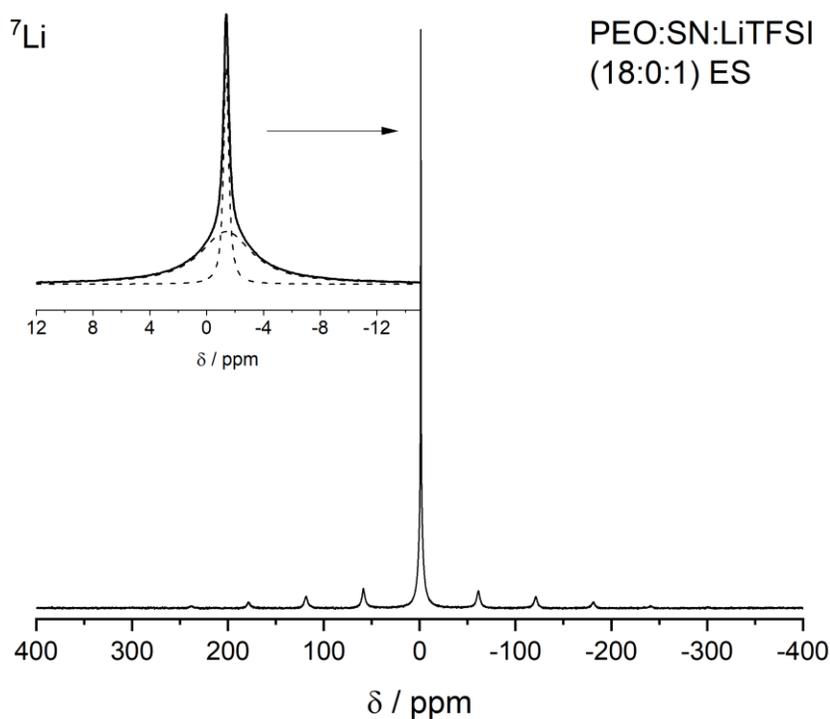
### 3.6.1. $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie

In Abbildung 3.41 sind statische  $^7\text{Li}$ -Raumtemperaturspektren der elektrogesponnenen PEO:SN:LiTFSI-Proben mit den Zusammensetzungen (18:0:1), (18:3:1) sowie (36:8:1) dargestellt. Die chemische Verschiebung des  $^7\text{Li}$  Signals beträgt hier -1,2 ppm für die (18:0:1) und (18:3:1)-Probe sowie -0,9 ppm für die (36:8:1) Probe. Die Linienbreiten auf halber Höhe betragen 190 Hz für die SN-freie Zusammensetzung, sowie 90 Hz für die beiden SN-haltigen Membranen. Im Gegensatz zu letzteren, die eine homogene, lorentzförmige Signalform aufweisen, erscheint das statische  $^7\text{Li}$ -Signal der SN-freien Membran bei Raumtemperatur deutlich heterogen.

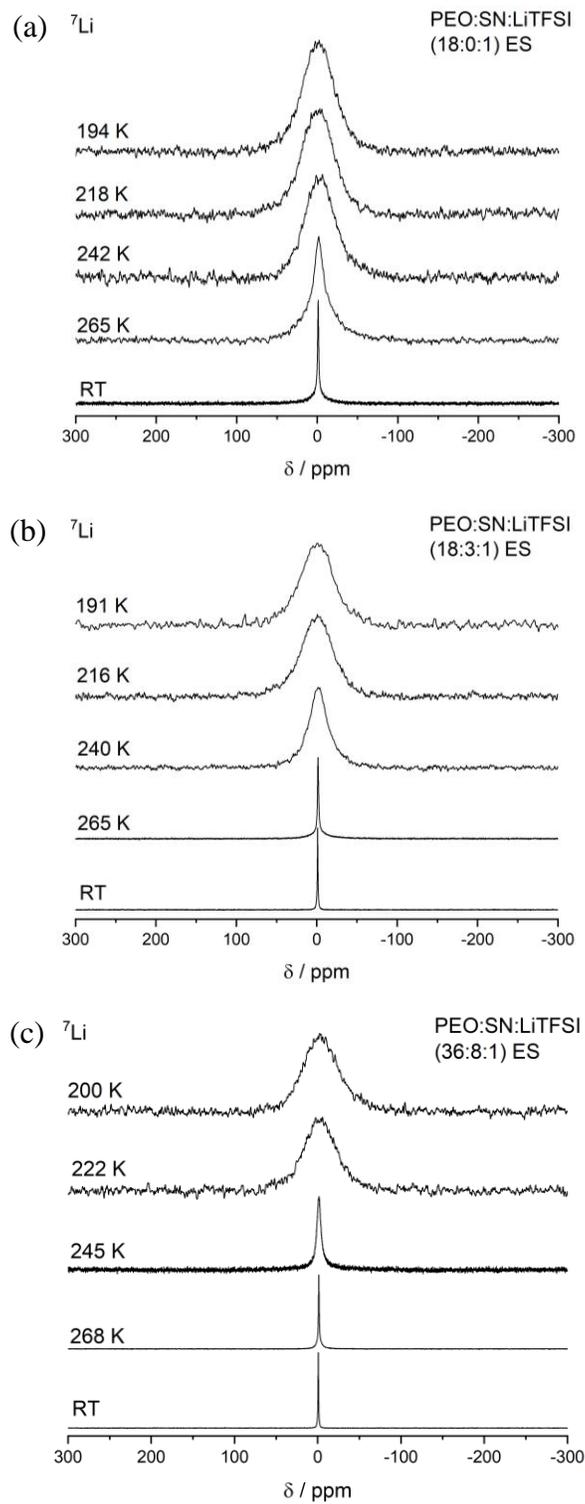


**Abbildung 3.41:** Statische  $^7\text{Li}$ -Spektren der PEO:(SN):LiTFSI ES-Membranen mit den Zusammensetzungen (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1) bei Raumtemperatur.

Zusätzlich durchgeführte  $^7\text{Li}$ -Messungen unter MAS bestätigen diese Heterogenität (Abbildung 3.42). Das Signal lässt sich hier in eine schmale Resonanz mit einer Linienbreite von 52 Hz, sowie eine breite Resonanz mit einer Linienbreite von 524 Hz, die von deutlich erkennbaren Rotationsseitenbanden der quadrupolaren Satelliten begleitet wird, zerlegen. Daraus folgt, dass in dieser Probe zwei verschiedene Lithiumumgebungen koexistieren, wobei sich die schmale Signalkomponente der amorphen PEO:LiTFSI-Phase zuordnen lässt, während die breite Signalkomponente von immobilen Lithium-Ionen in einer kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Phase herrührt. Diese Signalzuordnung steht im Einklang mit den an dieser Probe vorgenommenen DSC-Messungen und wird im späteren Verlauf dieser Arbeit auch durch  $^{13}\text{C}$ -Messungen bestätigt. Eine quantitative Auswertung des  $^7\text{Li}$ -MAS-Spektrums zeigt, dass sich in der SN-freien Probe nur 20 % der  $^7\text{Li}$ -Signalintensität der amorphen PEO:LiTFSI-Phase zuordnen lässt, während 80 % der  $^7\text{Li}$ -Signalintensität bei Raumtemperatur von einem kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplex stammt.



**Abbildung 3.42:**  $^7\text{Li}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES-Membran bei Raumtemperatur. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des Zentralübergangs, Fits der verschiedenen Lithiumumgebungen werden durch gestrichelte Linien dargestellt.



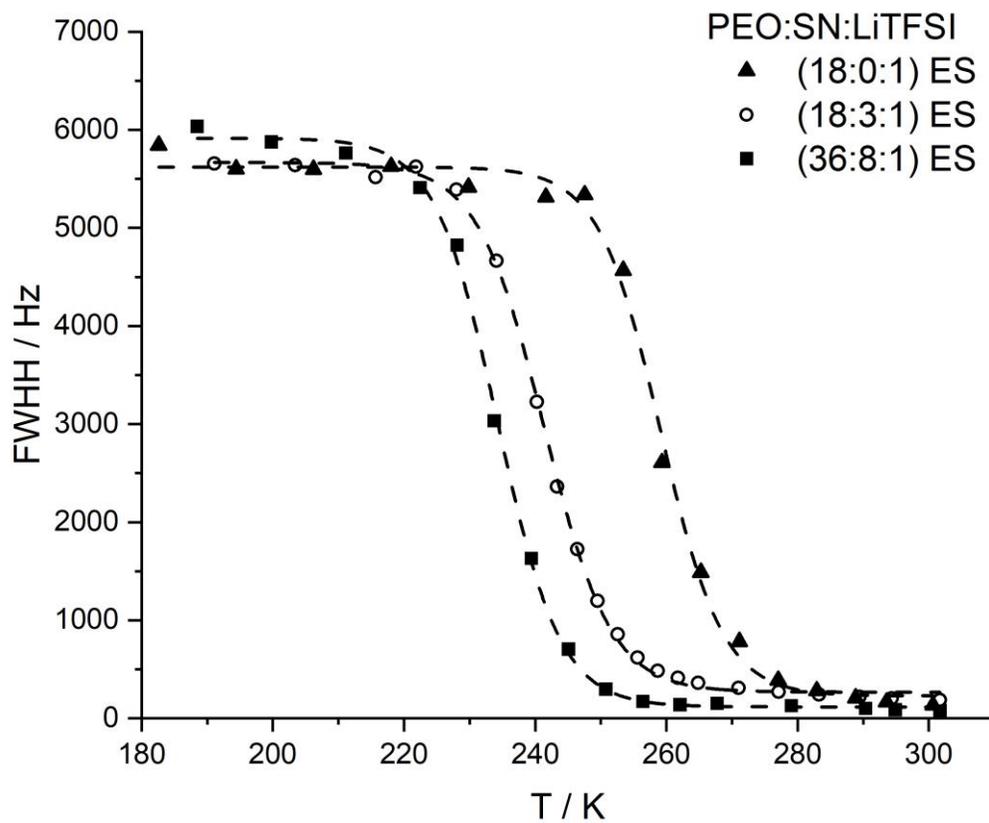
**Abbildung 3.43:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  ${}^7\text{Li}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES (a), PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) ES (b) und PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES (c).

Auch in den temperaturabhängigen statischen Lithiumspektren, Abbildung 3.43, ist die dynamische Heterogenität des  $^7\text{Li}$ -Signals der (18:0:1)-Probe beim Abkühlen zunächst deutlich erkennbar, wie beispielsweise bei 265 K. Unterhalb von 242 K ist das Signal durch eine breite Resonanz geprägt, die das Einfrieren der Dynamik in der amorphen PEO:LiTFSI-Phase kennzeichnet. Die temperaturabhängigen Spektren der SN-haltigen (18:3:1)-Membran zeigen hingegen eine homogene Signalentwicklung, die einer SN-haltigen amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase zugeordnet wird. Das temperaturabhängige Verhalten der (36:8:1)-Probe unterscheidet sich qualitativ nur geringfügig von dem der (18:3:1)-Membran. Auch hier ist im gesamten gemessenen Temperaturbereich das Signal wieder durch eine homogene Resonanz geprägt, die auf eine SN-haltige PEO:SN:LiTFSI-Phase zurückgeführt werden. Die Linienbreiten bei Raumtemperatur und im „rigid lattice“-Bereich werden in Tabelle 3.7 kurz zusammengefasst.

**Tabelle 3.7:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport verzeichnet.

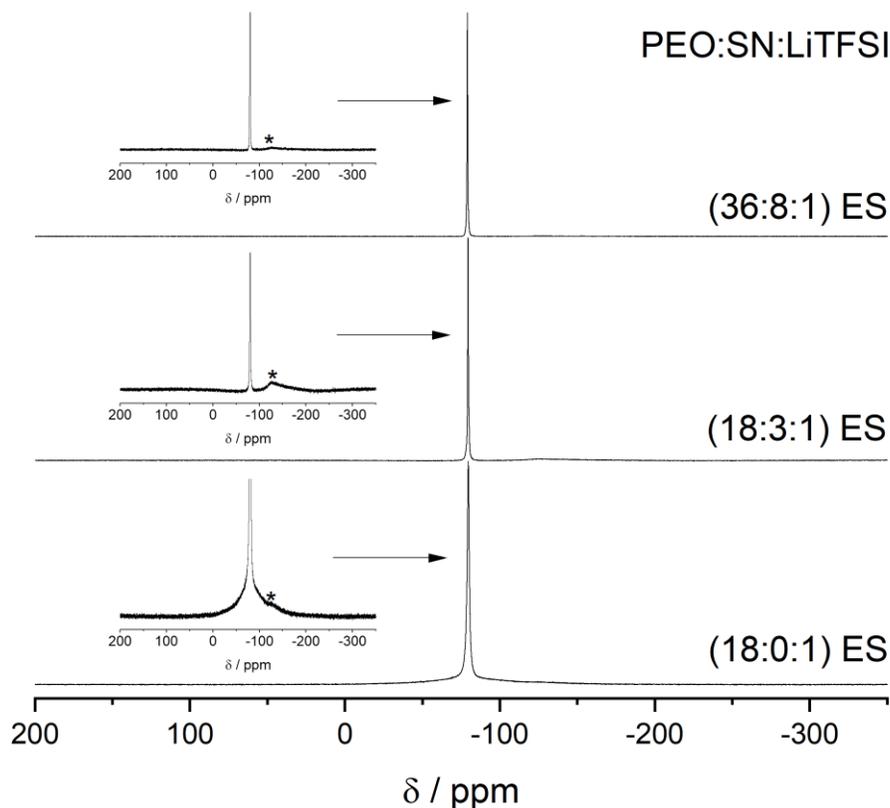
	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{Li})$ (kJ/mol)
<b>(18:0:1) ES</b>	-1,3	166	5,8	259	40
<b>(18:3:1) ES</b>	-1,2	204	5,6	240	38
<b>(36:8:1) ES</b>	-0,9	88	6,0	233	36

Um die Aktivierungsenergie der Lithium-Ionen abzuschätzen, wurden die ermittelten Linienbreiten der  $^7\text{Li}$ -Resonanzen der drei untersuchten Proben in Abbildung 3.44 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das Diagramm zeigt hier die Entwicklung der Linienbreite der amorphen Phasen, die im gemessenen Temperaturbereich klare Linienverschmälerungen aufweisen. Die Linienbreite der immobilen, kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Phase, die keine signifikanten, dynamischen Effekte unterhalb der Raumtemperatur zeigt, wurde in diesem Bild zur Klarheit nicht dargestellt. Die Auswertung nach Waugh und Fedin ergibt Onset-Temperaturen von 259 K, 240 K und 233 K, sowie Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport von 40 kJ/mol, 38 kJ/mol und 36 kJ/mol der (18:0:1)-, (18:3:1)- sowie (36:8:1)-Membran.



**Abbildung 3.44:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen  $^7\text{Li}$ -Linienbreiten (FWHH) der amorphen Phasen der PEO:(SN):LiTFSI-Probenserie als Funktion der Temperatur.

### 3.6.2. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie



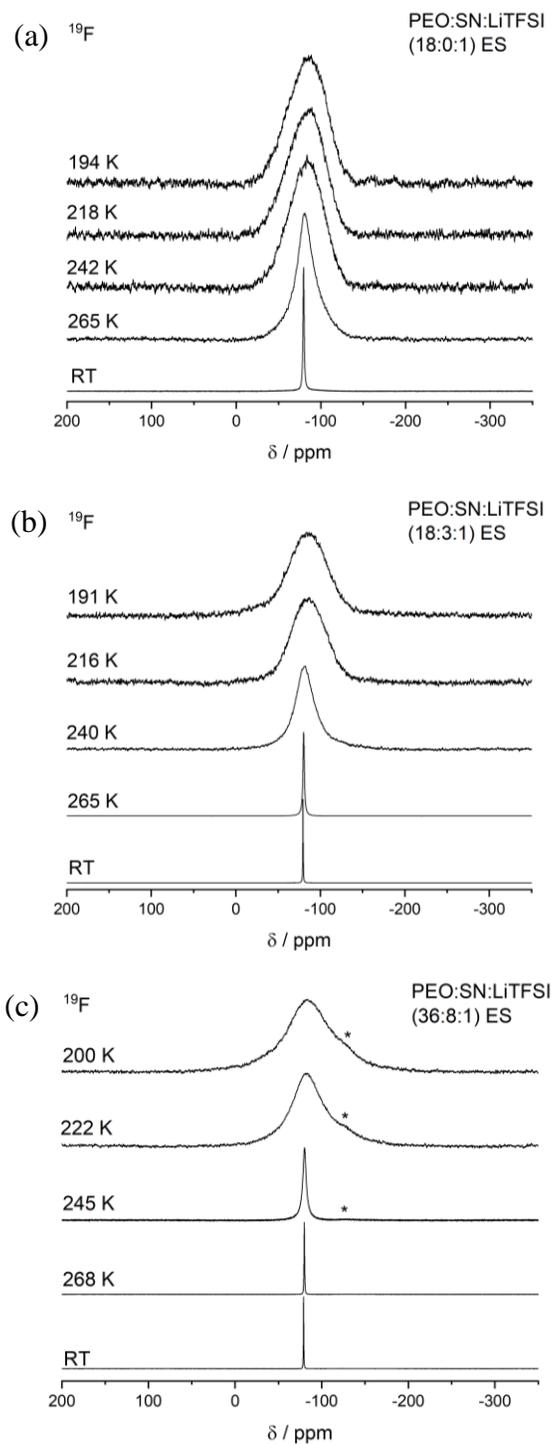
**Abbildung 3.45:** Statische  $^{19}\text{F}$ -Einpulsspektren der elektrogesponnenen PEO:(SN):LiTFSI-Proben bei Raumtemperatur. Die Insetts zeigen eine Vergrößerung der Resonanz. Teflon-Eigensignale des Messaufbaus werden durch einen Stern markiert.

Zur Charakterisierung der Anionendynamik bieten sich in dem PEO:(SN):LiTFSI-System statische  $^{19}\text{F}$ -Spektren an. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Eimpuls-Spektren der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-, (18:3:1)- sowie (36:8:1)-ES-Membranen sind in Abbildung 3.45 dargestellt. Die Insetts zeigen eine Vergrößerung der Grundlinie. Auffällig ist hierbei, dass bei beiden SN-haltigen Membranen das Signal der Probe nur eine einzelne, lorentzförmige Resonanz zeigt, während die SN-freie Probe, ähnlich wie bei den bereits diskutierten  $^7\text{Li}$ -Messungen, zwei sich überlagernde  $^{19}\text{F}$ -Signale aufweist. Dies zeigt, dass in den SN-haltigen Proben nur eine, hoch dynamische TFSI-haltige Phase vorliegt, während die SN-freie Probe zwei verschiedene  $^{19}\text{F}$ -Umgebungen mit deutlich unterschiedlicher Dynamik aufweist. Eine quantitative Auswertung des Spektrums wird

hier jedoch durch das Teflon-Eigensignal bei -120 ppm, das sich mit der breiten Signalkomponente der Probe überlagert, erschwert. Für die  $^{19}\text{F}$ -Signale der beiden SN-haltigen Proben ergeben sich bei Raumtemperatur Linienbreiten von 160 Hz der (18:3:1)-Probe und 120 Hz der (36:8:1)-Probe jeweils bei -79 ppm. Für die beiden  $^{19}\text{F}$ -Umgebungen der SN-freien Probe ergeben sich Linienbreiten von 439 Hz (-80 ppm) sowie 13 kHz (-82 ppm), wobei hier auf  $^{19}\text{F}$ -Spinecho-Messungen zurückgegriffen wurde, in denen das Teflon-Eigensignal des Probenkopfs weitgehend unterdrückt ist.

Eine Auswahl der temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ -Spinecho-Messungen der elektrogesponnenen PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-Membran sind in Abbildung 3.46 zusammengefasst. Ähnlich dem  $^7\text{Li}$ -Signal zeigt sich auch hier das Einfrieren der Anionendynamik in der amorphen Phase bereits bei einer Temperatur von 242 K. Unterhalb dieser Temperatur wird der "rigid lattice"-Bereich erreicht und die Linienbreite bleibt bei weiterer Temperaturabsenkung annähernd konstant im Bereich von 15 kHz. Die Signale der kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Phase und des amorphen PEO:LiTFSI lassen sich in diesem Bereich nicht mehr unterscheiden. Das homogene  $^{19}\text{F}$ -Spinecho-Signal der PEO:SN:LiTFSI (18:3:1)-Membran weist hingegen erst unterhalb von 265 K eine deutliche Linienverbreiterung auf und geht bei 216 K in den "rigid lattice"-Bereich über. Das temperaturabhängige Verhalten der (36:8:1)-Probe zeigt auch in den  $^{19}\text{F}$ -Messungen wieder eine niedrigere Onset-Temperatur. Tabelle 3.8 fasst die Linienbreiten bei Raumtemperatur und im „rigid lattice“-Bereich der drei Proben zusammen. Wie auch schon bei der Kationendynamik ist somit auch bei der Anionendynamik eine deutliche Verbesserung der Anionenmobilität bei Zugabe von SN zur Probenkomposition zu beobachten.

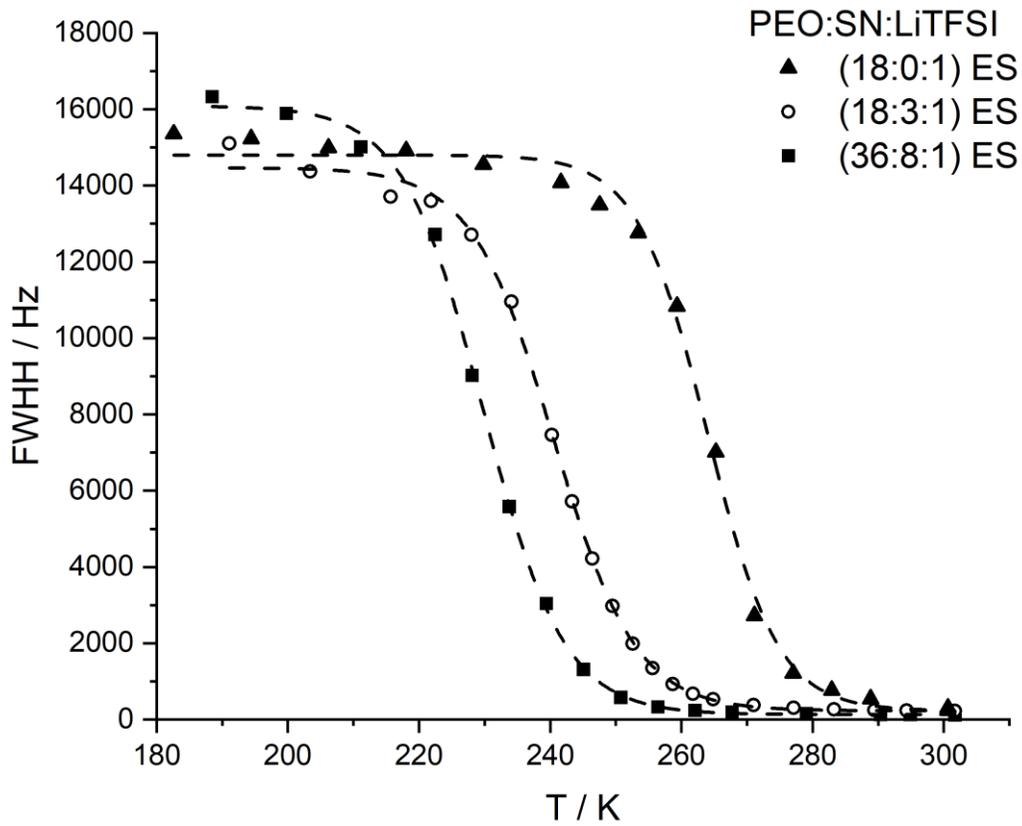
Die temperaturabhängigen  $^{19}\text{F}$ -Linienbreiten der drei untersuchten PEO:(SN):LiTFSI-Proben sind in Abbildung 3.47 dargestellt. Zur Klarheit wurde auch hier wieder auf die Darstellung der breiten Signalkomponente der (18:0:1)-Probe, die im gemessenen Temperaturbereich keine signifikante Änderung der Linienbreite zeigt, verzichtet. Die Auswertung nach Waugh und Fedin<sup>[14]</sup> ergibt für die amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phasen der (18:3:1) und (36:8:1)-Membranen Onset-Temperaturen der Anionendynamik von 241 K und 230 K und somit Aktivierungsenergien von 38 kJ/mol bzw. 36 kJ/mol. Der Anionentransport in der SN-freien, amorphen PEO:LiTFSI-Phase der (18:0:1)-Membran weist hingegen eine Onset-Temperatur von 264 K und dementsprechend eine Aktivierungsenergie von 41 kJ/mol auf.



**Abbildung 3.46:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  $^{19}\text{F}$ -Spin-echo-Signals der Proben PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES (a), PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) ES (b), sowie Einpuls-Anregungsspektren bei PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES (c). Teflon-Eigensignale des Messaufbaus sind hier durch einen Stern markiert.

**Tabelle 3.8:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) des statischen  $^{19}\text{F}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien der Anionen verzeichnet.

	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{TFSI}^-)$ (kJ/mol)
(18:0:1) ES	-79,7	307	15,4	264	41
(18:3:1) ES	-79,6	238	15,1	241	38
(36:8:1) ES	-79,1	133	16,3	230	36

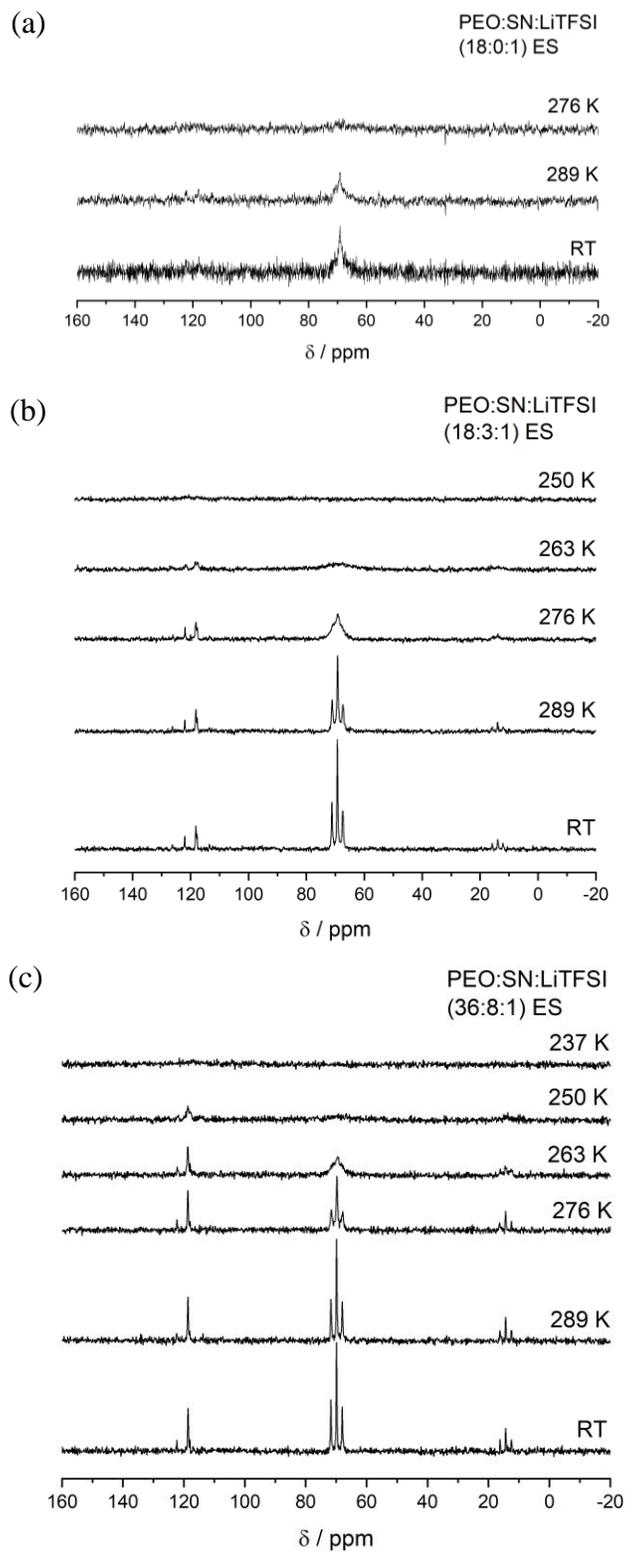


**Abbildung 3.47:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen  $^{19}\text{F}$ -Linienbreiten (FWHH) der PEO:(SN):LiTFSI-Probenserie als Funktion der Temperatur.

### 3.6.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

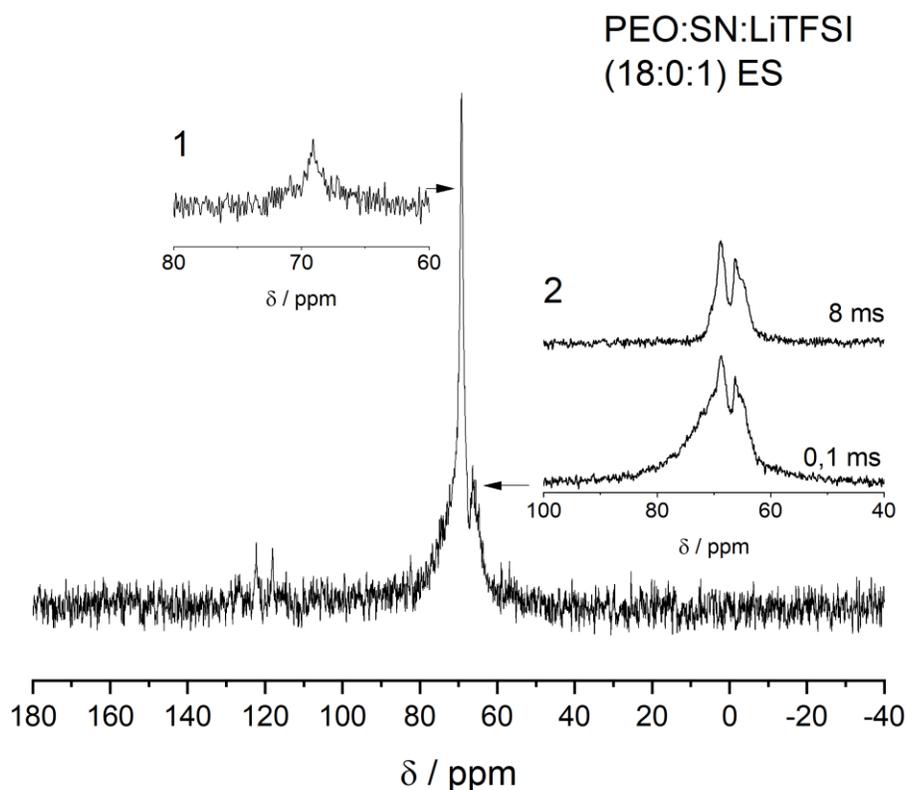
Die in Abbildung 3.48 gezeigten, temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren der SN-freien PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-Membran ergeben bei Raumtemperatur nur ein schwaches Signal bei 70 ppm, in dem die Triplettaufspaltung des Signals aufgrund der  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -J-Kopplung kaum zu erkennen ist. Ein Aufheizen der Probe über Raumtemperatur ist bei dieser Probe jedoch nicht empfehlenswert, da bei 308 K die Eutektikale erwartet wird und somit ein mögliches Überschießen des Temperaturreglers selbst bei Messungen zwischen Raumtemperatur und 308 K starke Änderungen der Mikrostruktur und damit eine mögliche Änderung der Probeneigenschaften zur Folge haben kann. Beim Abkühlen der Probe ist bereits bei 276 K das Probensignal kaum noch wahrnehmbar. Dies lässt auf eine generell eher schwache Segmentdynamik der Polymerketten innerhalb der amorphen Phase dieser Probe schließen und steht im Einklang mit den ermittelten hohen Werten der Onset-Temperaturen für die Kationen- und Anionendynamik im Vergleich zu den SN-haltigen Vergleichsproben.

Die SN-haltigen PEO:SN:LiTFSI (18:3:1)- und (36:8:1)-Membranen weisen hingegen bei Raumtemperatur ein deutlich ausgeprägtes Triplett der PEO- $\text{CH}_2$ -Gruppen bei 69 ppm auf. Dieses wird begleitet von einem weiteren Triplett der SN-Methylengruppen bei 14 ppm sowie dem Singulett der Nitrilgruppen bei 118 ppm. Dazu kommt noch ein Quartett der  $\text{CF}_3$ -Gruppen des TFSI-Anions bei 120 ppm. Erst bei 276 K verliert das PEO-Signal der (18:3:1)-Probe seine Triplettform und ist bei 250 K nicht mehr detektierbar. Die Signale des SNs und des TFSI-Anions folgen diesem Verhalten in ihrer Temperaturabhängigkeit eng, was auch in dieser Probenzusammensetzung wieder ein deutlicher Hinweis darauf ist, dass eine ternäre PEO:SN:LiTFSI-Phase vorliegt, bei der SN sowie TFSI gelöst in der Polymermatrix vorliegen. Die Spektren der (36:8:1) ES-Membran zeigen selbst bei 276 K noch ein deutlich erkennbares PEO-Triplett und noch bei 250 K eine geringe Restdynamik des SN. In den Proben spiegeln sich in den  $^{13}\text{C}$ -Messungen somit die bereits aus den  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$ -Messungen erhaltenen Trends wieder. Die Probe der Zusammensetzung (36:8:1) zeigt eine etwas bessere Polymersegmentdynamik als die (18:3:1)-Probe, die SN-freie Probe (18:0:1) weist hingegen eine deutlich schlechtere Polymerdynamik auf.



**Abbildung 3.48:**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Proben PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES (a), PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) ES (b) und PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES (c) bei verschiedenen Temperaturen.

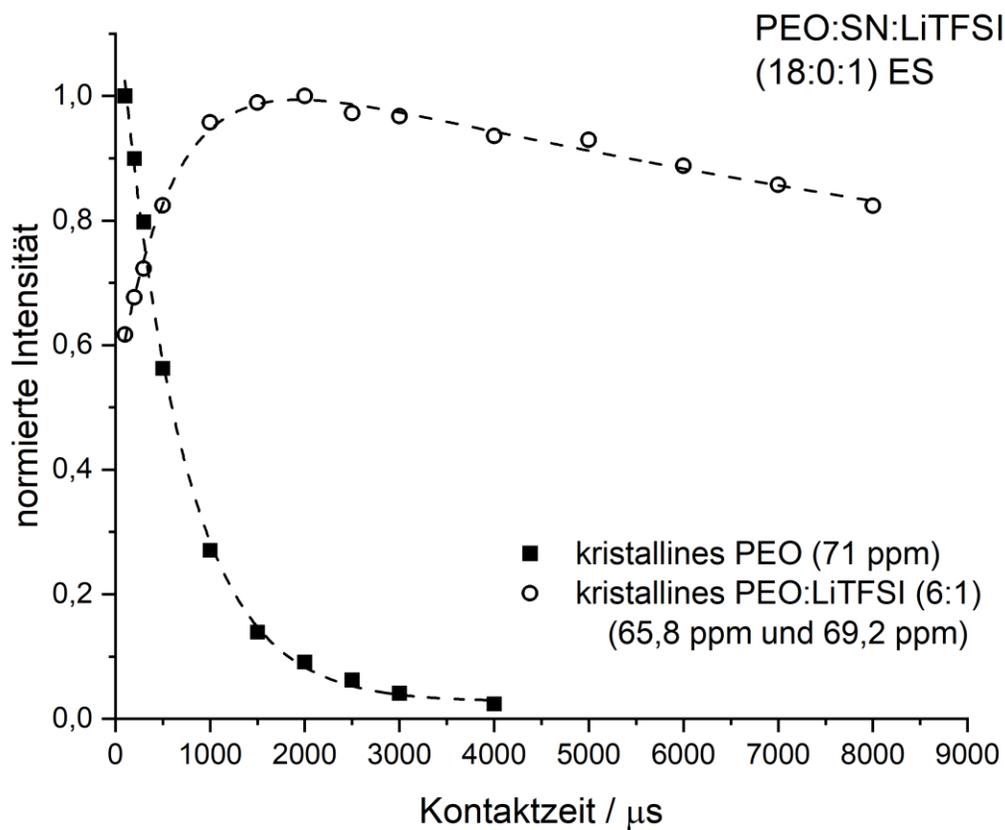
Zusätzlich zu den bisher diskutierten temperaturabhängigen Daten wurden alle drei Proben noch einer weiterführenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Charakterisierung bei Raumtemperatur unterzogen, wobei neben  $^{13}\text{C}$ -MAS-Einpulsspektren auch  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenkopplung sowie kontaktzeitabhängige  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren verwendet wurden. In Abbildung 3.49 ist das  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) Membran unter Protonenkopplung dargestellt. Das Quartett der  $\text{CF}_3$ -Gruppen aufgrund der skalaren  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplung der TFSI-Anionen bei 120 ppm bleibt bei dieser Messmethode erhalten, da Protonen und Fluor nicht gleichzeitig entkoppelt werden können. Die generell schlechte Signal zu Rausch Qualität ist ein Resultat der bei dieser Probe deutlich längeren verwendeten Relaxationszeit von 300 s, um der möglicherweise deutlich langsamerem Spin-Gitter-Relaxation der kristallinen PEO:LiTFSI (6:1) Phase Rechnung zu tragen. Hier zeigt sich ein schmales 80 Hz breites Signal bei 69,2 ppm, das anhand der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Einpulsspektren (Inset 1) der amorphen PEO:LiTFSI-Phase zugeordnet werden kann. Jedoch überlagern sich in diesem Bereich noch weitere  $^{13}\text{C}$ -Signale. Um diese besser trennen zu können, wurden  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei verschiedenen Kontaktzeiten aufgenommen, wobei die bei einer Kontaktzeit von 0,1 ms und 8 ms gemessenen in Inset 2 dargestellt sind. Das bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms erhaltene Signal entspricht hierbei in Bezug auf Position und Signalform dem bereits von T. Köster und L. van Wüllen <sup>[87]</sup> erhaltenen Signal einer PEO:LiTFSI (6:1)-Probe. Dieses besteht aus mehreren sich überlagernden  $^{13}\text{C}$ -Signalen bei 65,8 ppm und 69,2 ppm. Bei kurzen Kontaktzeiten, z. B. 0,1 ms, zeigt sich das 819 Hz breite Signal des kristallinen PEOs bei 71 ppm zusätzlich zu diesem kristallinen 6:1-Komplex. Nicht eindeutig detektierbar ist in den CP-MAS-Spektren jedoch das Signal der amorphen PEO:LiTFSI-Phase. Generell ist von dieser Phase in CP-MAS-Spektren nur ein schwaches CP-Signal zu erwarten, da die direkte dipolare  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Kopplung durch die hohe Segmentdynamik stark geschwächt ist. Dementsprechend werden die CP-MAS-Spektren bei kurzen Kontaktzeiten von dem Signal des kristallinen PEOs dominiert, während längere Kontaktzeiten das Signal des PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes stark betonen.



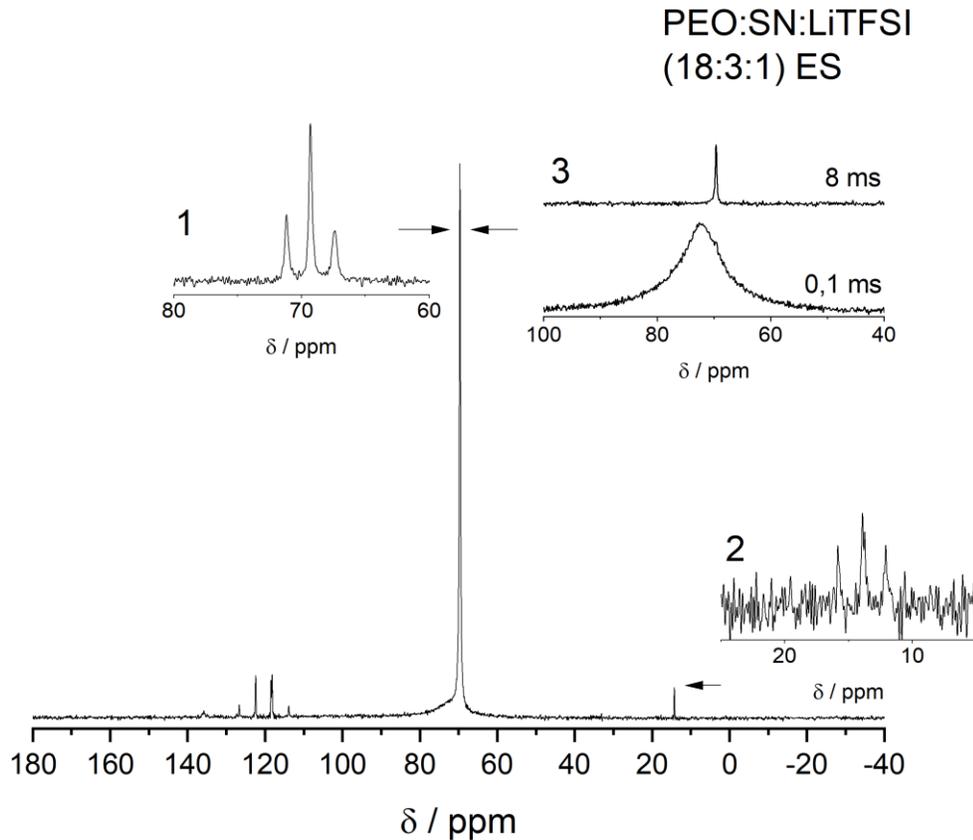
**Abbildung 3.49:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES-Probe bei Raumtemperatur. Die Tripletform der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung (Inset 1) ist bei Raumtemperatur nur angedeutet. Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

In Abbildung 3.50 ist die normierte Intensität im CP-MAS-Spektrum der kristallinen PEO-Phase sowie der kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Phase aufgetragen. Das Kontaktzeitverhalten des kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes zeigt hier das für immobile PEO:Salz-Komplexe übliche Kontaktzeitverhalten, wie es auch im kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplex vorgefunden wurde (Abbildung 3.14). Aufgrund des guten dipolaren Kontakts zwischen den Protonen und Kohlenstoffkernen baut sich die Magnetisierung zunächst rasch auf, zeigt bei einer Kontaktzeit von 1,5 ms ein Maximum, und nimmt danach stetig ab. Das Signal des kristallinen PEOs hingegen besitzt bereits bei der kürzesten verwendeten Kontaktzeit von 0,1 ms sein Maximum und fällt zu

längeren Kontaktzeiten rasch exponentiell ab, bis es ab einer Kontaktzeit von 4 ms nicht mehr detektierbar ist.



**Abbildung 3.50:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (71 ppm) und kristalliner PEO:LiTFSI (6:1)-Phase (65,8 und 69,2 ppm) der PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

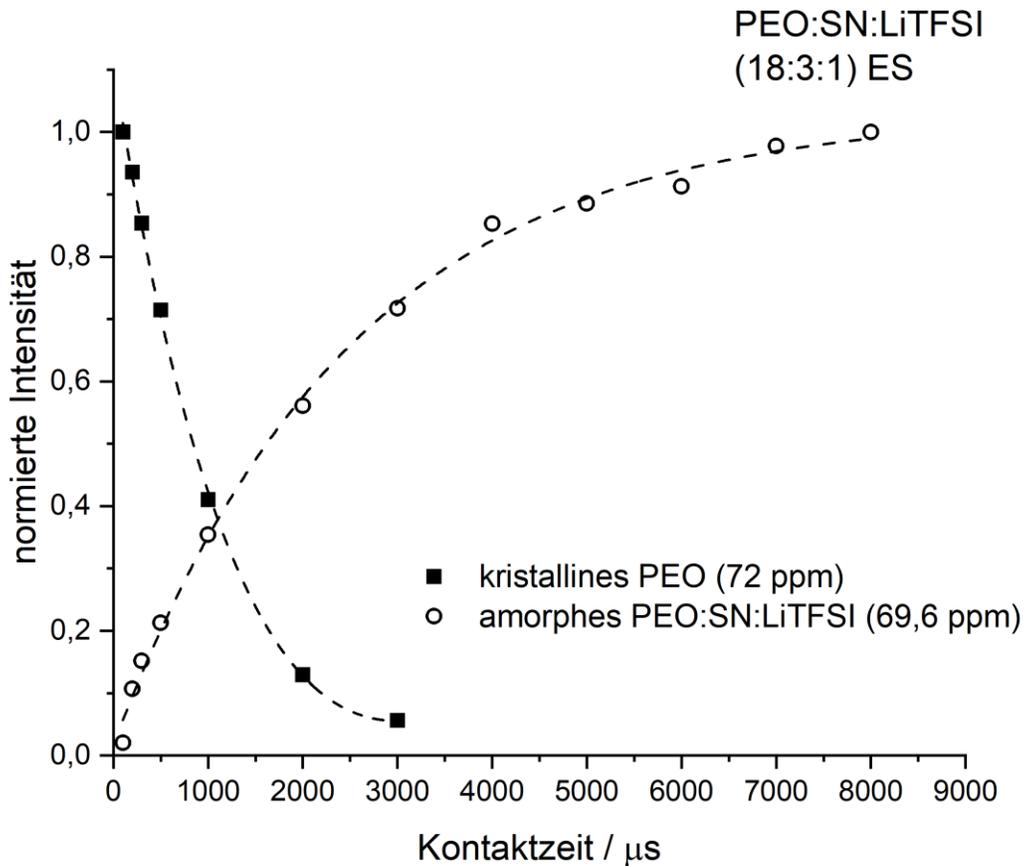


**Abbildung 3.51:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiTFSI (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung, Inset 2 das Triplett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SN. Inset 3 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Die Diskussion der  $^{13}\text{C}$ -Messungen der PEO:SN:LiTFSI (18:3:1)-Membran gestaltet sich, im Vergleich zur SN-freien Membran, deutlich einfacher, da sie weitgehend dasselbe Verhalten wie die PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Membran zeigt. In Abbildung 3.51 ist ein unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum dargestellt. Das 24 Hz schmale Signal bei 69,6 ppm lässt sich der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase zuordnen. Ohne Protonenentkopplung, Inset 1, zeigt diese Phase deutlich die Triplettform der  $\text{CH}_2$ -Methylengruppen des PEOs, was wiederum auf eine flüssigkeitsähnliche Dynamik der PEO-Ketten in dieser Phase schließen lässt. Des Weiteren sind bei 14 ppm noch das Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SNs zu beobachten, dass ohne

Protonenentkopplung ebenfalls eine Tripletform annimmt (Inset 2), sowie das Nitrilsingulett des SNs bei 118 ppm und das CF<sub>3</sub>-Quartett der TFSI-Anionen bei 120 ppm. Schließlich wird noch eine 659 Hz breite <sup>13</sup>C-Resonanz bei 72 ppm detektiert, die sich kristallinem PEO zuordnen lässt (Tabelle 3.9). In <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren dominiert diese breite Resonanz das Spektrum bei kurzen Kontaktzeiten, während bei langen Kontaktzeiten nur die Resonanz der amorphen PEO:SN:LiTFSI Phase detektiert werden kann (Inset 3). Anzeichen eines kristallinen PEO:Salz-Komplexes wurden hier, im Gegensatz zur SN-freien Probe, nicht detektiert. Trägt man die normierte Intensität der beiden Phasen als Funktion der Kontaktzeit auf, Abbildung 3.52, so zeigt das Signal des kristallinen PEOs bei einer Kontaktzeit von 0,1 ms sein Maximum und fällt danach rasch exponentiell ab. Das Signal der amorphen PEO:SN:LiTFSI Phase hingegen nimmt zu längeren Kontaktzeiten stetig zu und erreicht bei der höchsten verwendeten Kontaktzeit von 8 ms die maximale Intensität.

Mit den aus den CP-MAS-Experimenten und der <sup>13</sup>C-MAS-Messung zusätzlich gewonnenen Daten bezüglich Linienform und Position der verschiedenen <sup>13</sup>C-Signale kann nun das Protonen entkoppelte <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum (Abbildung 3.51) quantitativ ausgewertet werden. Demnach lassen sich 54,5 % der Signalintensität PEO in einer amorphen PEO:SN:LiTFSI Phase zuordnen und 37,2 % der Signalintensität entfallen auf reines kristallines PEO. Die <sup>13</sup>C-Kerne des TFSI-Anions ergeben 6,2 % der Signalintensität. Auf die Methylen und Nitrilgruppen des SNs entfallen schließlich nur 2,1 % der gemessenen <sup>13</sup>C-Signalintensität. TFSI besitzt zwei Kohlenstoffatome in der Valenzformel, PEO besitzt ebenso zwei Kohlenstoffatome pro Monomer. Aus dem Verhältnis der Intensitäten des TFSI-<sup>13</sup>C-Signals zu den PEO-Signalen der beiden Phasen ergibt sich somit ein Verhältnis PEO<sub>gesamt</sub>/TFSI von 14,8:1. Die elektrogewonnene Membran weist somit einen leichten Salz-Überschuss auf (nominelle Einwaage der Edukte: PEO:LiTFSI = 18:1). Betrachtet man das Intensitätsverhältnis des TFSI-<sup>13</sup>C-Signals zum <sup>13</sup>C-Signal der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase, so ergibt sich innerhalb der amorphen, salzhaltigen Phase ein PEO zu Salz Verhältnis von 8,8:1, siehe auch Tabelle 3.10 im abschließenden Teil dieses Kapitels.



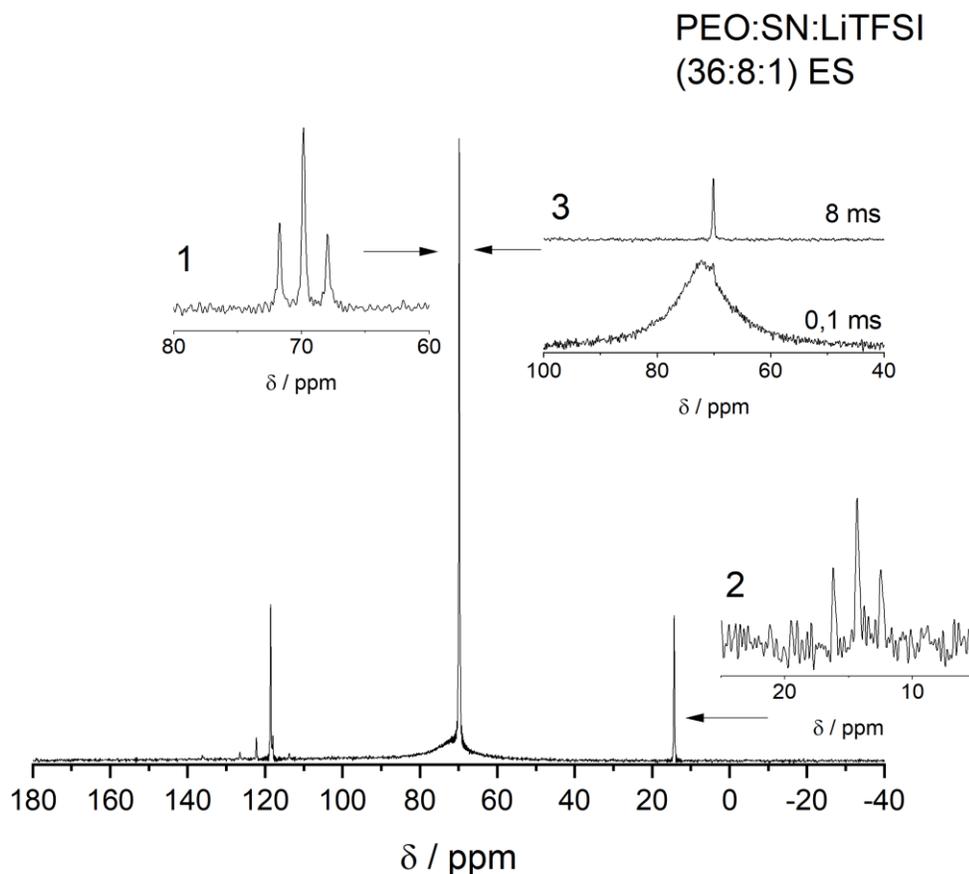
**Abbildung 3.52:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:LiTFSI (69,6 ppm) der PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Interessanterweise ergibt sich ebenso für die amorphe PEO:SN:LiTFSI Phase nur ein PEO:SN Verhältnis von 51,9:1, sowie für das Verhältnis  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu SN nur 87,3:1. Dies weicht extrem von dem eingewogenen Verhältnis PEO:SN von 6:1 ab. Da 37 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität reinem kristallinem PEO zugeordnet werden können, wäre zu erwarten gewesen, dass das PEO:SN Verhältnis in der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase einen deutlichen SN-Überschuss im Vergleich zur Einwaage aufweist. Insgesamt ergibt sich somit aus der Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren eine Zusammensetzung der Lithiumsalz und SN haltigen amorphen Phase PEO:SN:LiTFSI von 8,8:0,2:1. Selbst wenn SN in den elektrogesponnenen Proben als reines, plastikkristallines SN in großem Stil ausfällt, sollten sich die resultierenden Signale dennoch über  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren einfach identifizieren und quantifizieren lassen <sup>[37]</sup>. Es muss somit davon ausgegangen werden,

dass der SN-Anteil in der elektrogesponnenen Probe tatsächlich massiv geringer ausfällt als erwartet. Um ein besseres Verständnis für die Vorgänge beim Elektrosponnen zu erhalten, ist somit auch hier, und wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, erforderlich, ebenfalls die beim Spinnen in der Apparatur zurückbleibenden Materialreste hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu charakterisieren. Erfreulich hingegen ist, dass sich trotz dieses nur geringen Anteils des SNs die Kristallisation des PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes soweit unterdrücken ließ, dass er mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht mehr wahrnehmbar ist.

In Abbildung 3.53 ist schließlich das unter Protonenentkopplung gemessene  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiTFSI (36:8:1)-Membran dargestellt. Die nur 23 Hz breite Signalkomponente bei 70,0 ppm, die bei Messung ohne Protonenentkopplung eine Tripletform aufweist (Inset 1) wird den PEO-CH<sub>2</sub>-Gruppen in einer amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase zugeordnet. Das Signal bei 14 ppm, das ohne Protonenentkopplung ebenfalls eine Tripletform aufweist, kann den SN-CH<sub>2</sub>-Gruppen in dieser Phase zugeordnet werden, das Signal bei 118 ppm den SN-CN-Gruppen sowie das Quartett bei 120 ppm der CF<sub>3</sub>-Gruppe des TFSI-Anions. Die 788 Hz breite  $^{13}\text{C}$ -Resonanz bei 72 ppm ist dem kristallinen PEO zuzuordnen. Die kontaktzeitabhängigen  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren, Inset 3, bestätigen diese Zuordnung. Bei kurzen Kontaktzeiten, z. B. 0,1 ms, wird das Signal durch die Resonanz des kristallinen PEOs dominiert. Bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms wird nur das PEO-Signal der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase erhalten.

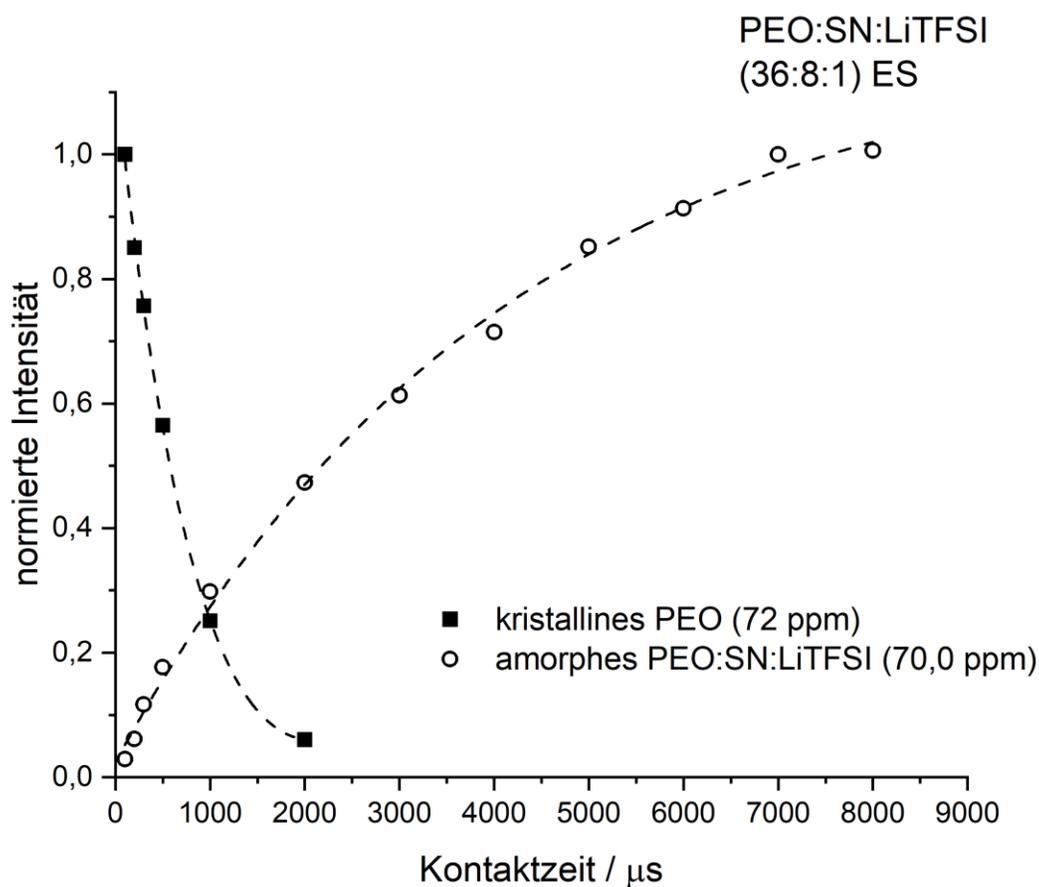
Die Auftragung der normierten Intensitäten als Funktion der Kontaktzeit im CP-Schritt, Abbildung 3.54, zeigen dasselbe Verhalten, das auch schon in der PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) Probe beobachtet wurde. Kristallines PEO bei 72 ppm fällt von kurzen Kontaktzeiten kommend rasch exponentiell ab, während sich die Magnetisierung in der hoch dynamischen amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase nur langsam aufbaut und bis zur höchsten verwendeten Kontaktzeit stetig anwächst.



**Abbildung 3.53:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiTFSI (36:8:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung, Inset 2 das Triplett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SN. Inset 3 zeigt  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Somit lassen sich in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren der Probe PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) erneut nur zwei PEO-haltige Phasen mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR nachweisen, kristallines, reines PEO sowie amorphes, hoch dynamisches PEO:SN:LiTFSI. Auf kristallines PEO entfallen 47,2 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität, auf das PEO der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase 35,6 % der Signalintensität. Den  $\text{CF}_3$ -Gruppen des TFSI-Anions können 3,2 % der Signalintensität zugeordnet werden, den Methylen- und Nitril-Kohlenstoffen des SNs zusammen 14,0 % der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität. Analog zu der im vorherigen Abschnitt diskutierten (18:3:1)-Probe kann nun auch hier wieder eine Abschätzung der Probenzusammensetzung vorgenommen werden. Das Verhältnis der TFSI- $^{13}\text{C}$ -Signalintensität zur

gesamten PEO-Signalintensität ergibt  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}:\text{TFSI}$  von 25,9:1. Auch in dieser Probe liegt wieder ein deutlicher Salzüberschuss vor. Innerhalb der amorphen Phase, die hauptsächlich für den Ladungstransport verantwortlich ist, ergibt sich ein PEO zu TFSI-Verhältnis von 11,1:1. Das Verhältnis  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu SN lässt sich mit 11,8:1 beziffern. Aus der Einwaage wird für die gesamte Probe ein PEO:SN-Verhältnis von 4,5:1 erwartet und auch in dieser Probe lässt sich insgesamt ein deutliches SN-Defizit feststellen. Innerhalb der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase jedoch beträgt das PEO zu SN-Verhältnis 5,0:1.



**Abbildung 3.54:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:LiTFSI (70,0 ppm) der PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

**Tabelle 3.9:** Linienbreiten (FWHH) und Signalpositionen  $\delta_{iso}$  der PEO-Phasen der untersuchten PEO:(SN):LiTFSI-Proben bei Raumtemperatur. Die Abschätzung des Anteils der amorphen PEO:(SN):LiTFSI-Phase der (18:3:1) und (36:8:1)-Probe wurde durch eine Anpassung der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung unter Zuhilfenahme der aus den  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren gewonnenen Daten für Linienbreiten und Signalpositionen durchgeführt. Für die binäre (18:0:1)-Probe war eine klare Trennung der Phasen zur Abschätzung des amorphen Anteils auch mit Hilfe der  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren nicht möglich.

Probe	kristallines PEO		kristalline PEO:LiTFSI (6:1)-Phase		amorphes PEO:(SN):LiTFSI		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	Anteil der amorphen Phase (%)
(18:0:1) ES	71	819	65,8 - 69,2	460	69,2	80	
(18:3:1) ES	72	659	-	-	69,6	24	59
(36:8:1) ES	72	788	-	-	70,0	23	43

### 3.6.4. Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiTFSI

In diesem Kapitel wurden elektrogewebene Membranen aus dem System PEO:(SN):LiTFSI mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Untersucht wurden eine binäre Membran der Zusammensetzung (18:0:1) sowie zwei ternäre Membranen der Zusammensetzung (18:3:1) und (36:8:1). Auffällig hierbei ist eine deutliche Heterogenität des  $^7\text{Li}$ -Signals in MAS-Spektren bei Raumtemperatur sowie in temperaturabhängigen statischen  $^7\text{Li}$ -Spektren in der binären (18:0:1)-Membran. Auch in den statischen  $^{19}\text{F}$ -Spektren ist das Signal heterogen. In der SN-freien Probe liegen demzufolge zwei verschiedene salzhaltige Phasen vor, wobei nur eine dieser Phasen eine signifikante Linienverschmälerung und damit Dynamik im Temperaturbereich zwischen 180 K und Raumtemperatur zeigt. Demgegenüber sind die  $^7\text{Li}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Signale der SN-haltigen ternären Membranen über den gesamten gemessenen Temperaturbereich durchweg homogen und zeigen eine deutliche Linienverschmälerung zwischen 180 K und Raumtemperatur. Eine Auswertung der temperaturabhängigen Linienbreite der statischen  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$ -Signale für die dynamische Phase nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> liefert für die binäre (18:0:1)-Membran Aktivierungsenergien von 40 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 259$  K) für  $^7\text{Li}$  und 41 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 264$  K) für  $^{19}\text{F}$ . Die ternäre (18:3:1)-Membran zeigt, wie auch schon im System PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>, niedrigere Aktivierungsenergien als die binäre (18:0:1)-Membran mit 38 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 240$  K) für  $^7\text{Li}$  und ebenfalls 38 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 241$  K) für  $^{19}\text{F}$ . Die niedrigsten Aktivierungsenergien für die Kationen und Anionendynamik wurden für die ternäre Membran der Zusammensetzung (36:8:1) ermittelt. Sie betragen 36 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 233$  K) für  $^7\text{Li}$  und 36 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 230$  K) für  $^{19}\text{F}$ . Die temperaturabhängige Entwicklung der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Signale spiegelt auch in dieser Probenserie das dynamische Verhalten der Anionen und Kationen wider, weshalb auch hier auf eine kooperative Bewegung geschlossen werden kann, bei der die Segmentdynamik des Polymers der entscheidende Faktor für die Anionen- und Kationendynamik ist. Das Salz, und das SN in den ternären Proben, liegt gelöst innerhalb dieser amorphen Phase vor. In der binären (18:0:1)-Membran konnte über  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren, in Übereinstimmung mit den Daten der DSC, zusätzlich das Vorliegen eines immobilen, kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes nachgewiesen werden. Da mit TFSI in dieser Probenserie ein kohlenstoffhaltiges Anion vorliegt, kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie prinzipiell auch die reale Zusammensetzung sowohl der für den Ionentransport relevanten amorphen Phase als auch der gesamten Elektrolytmembran abgeschätzt werden. In der binären PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-Membran liegen jedoch drei PEO-haltige Phasen vor –

kristallines PEO, kristallines PEO:LiTFSI (6:1) sowie amorphes PEO:LiTFSI – deren Signale sich auch unter Zuhilfenahme der  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei verschiedenen Kontaktzeiten nicht klar trennen lassen. An dieser Probe konnte eine Analyse der Stöchiometrie somit nicht durchgeführt werden. In den ternären elektrogesponnenen Membranen jedoch, in denen nur kristallines PEO und amorphes PEO:SN:LiTFSI vorliegen, konnten die Signale in den  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren durch Variation der Kontaktzeit effizient getrennt werden und aus den über diese Messreihe erhaltenen Modellparametern für Signalposition und Signalform eine quantitative Auswertung der protonenentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren vorgenommen werden. Die Ergebnisse für die Proben PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) und (36:8:1) sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Für erstere wurde aus den Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -Signale eine Zusammensetzung der Membran von PEO:SN:LiTFSI 14,8:0,2:1 errechnet. Gegenüber der Einwaage von 18:3:1 liegt somit einerseits ein deutlicher Salzüberschuss vor, andererseits jedoch auch ein massives SN-Defizit. Überraschend ist hierbei, dass bereits diese geringe Menge an SN, die in der Probe real vorliegt, zu genügen scheint, um die Ausbildung des immobilen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes zu unterdrücken. Da des Weiteren 41 % der  $^{13}\text{C}$ -PEO-Signalintensität reinem, kristallinen PEO zuzuordnen sind, ergibt sich für die Zusammensetzung der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase 8,8:0,2:1.

Für die Probe PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ergibt sich eine Zusammensetzung von 25,9:2,2:1. Auch hier zeigt sich wieder ein Salzüberschuss und ein SN-Defizit. Da in dieser Probe 57 % der  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität dem kristallinen PEO zuzuordnen sind, ergibt sich für die Zusammensetzung der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase 11,1:2,2:1.

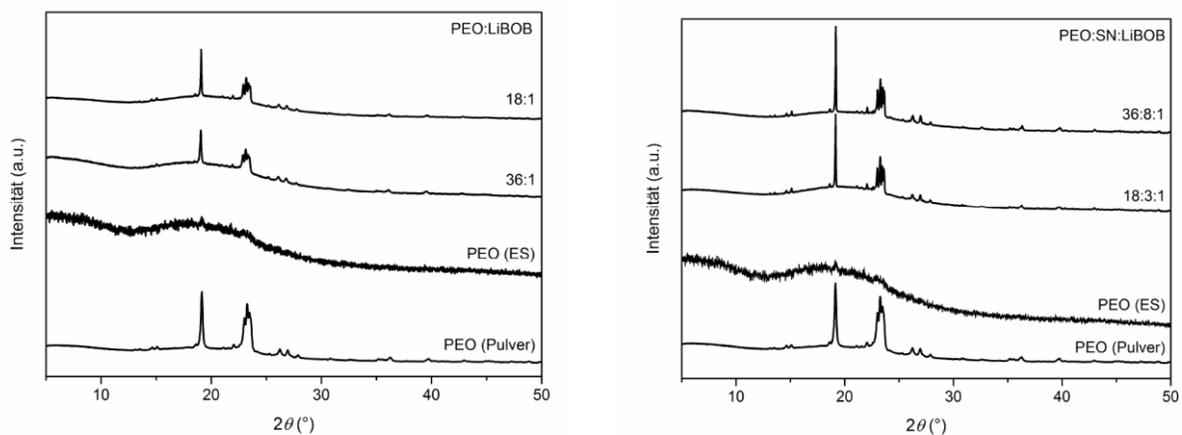
Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass sich die Stöchiometrie der elektrogesponnenen Membranen stark von der Einwaage der Syntheselösung unterscheidet. Beide ternären Proben zeigen gegenüber der Einwaage einen Salzüberschuss sowie ein erhebliches SN-Defizit. Wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, neigen gerade SN-haltige Elektrolytlösungen dazu, die Düse der Elektrosponning-Apparatur zu verkleben und machen die häufige Reinigung der Anlage erforderlich. Um ein detailliertes Bild der Vorgänge während des Spinning-Prozesses zu erhalten, ist es somit erforderlich, auch diese Materialrückstände hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu charakterisieren. Nur so lassen sich Lösungsstrategien erarbeiten, um die Spinning-Bedingungen hinsichtlich einer besseren Reproduzierbarkeit der Zusammensetzungen der verschiedenen PEO:SN:LiTFSI-Proben zu optimieren.

**Tabelle 3.10:** Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung der elektrogenen PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) und (36:8:1)-Membran. Angegeben werden die aus den Verhältnissen der Signalintensität errechnete Stöchiometrie der gesamten elektrogenen Membran unter Einbeziehung von kristallinem PEO sowie der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase. Weiterhin ist der prozentuale Anteil der kristallinen PEO-Phase bzw. der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase an der Membranzusammensetzung angegeben.

PEO:SN:LiTFSI		18:3:1	36:8:1
<b>Stöchiometrie</b>			
	<b>nach Einwaage:</b>	18:3:1	36:8:1
	<b>der Membran:</b>	14,8:0,2:1	25,9:2,2:1
	<b>der amorphen Phase:</b>	8,8:0,2:1	11,1:2,2:1
<b>Anteil</b>			
	<b>des kristallinen PEOs:</b>	41 %	57 %
	<b>der amorphen PEO:SN:LiTFSI-Phase:</b>	59 %	43 %

### 3.7. PEO:SN:LiBOB

Eine Grundcharakterisierung der elektrogesponnenen Proben des Systems PEO:SN:LiBOB wurde auch hier an der Technischen Universität München im Rahmen der Dissertation von K. M. Freitag vorgenommen. An dieser Stelle werden kurz die wichtigsten Ergebnisse der Röntgendiffraktions-, und DSC-Messungen erneut diskutiert. Die Abbildungen hierfür wurden der Dissertation von K. M. Freitag entnommen. Für eine ausführliche Beschreibung aller im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Nilges vorgenommenen Untersuchungen siehe <sup>[56]</sup>.

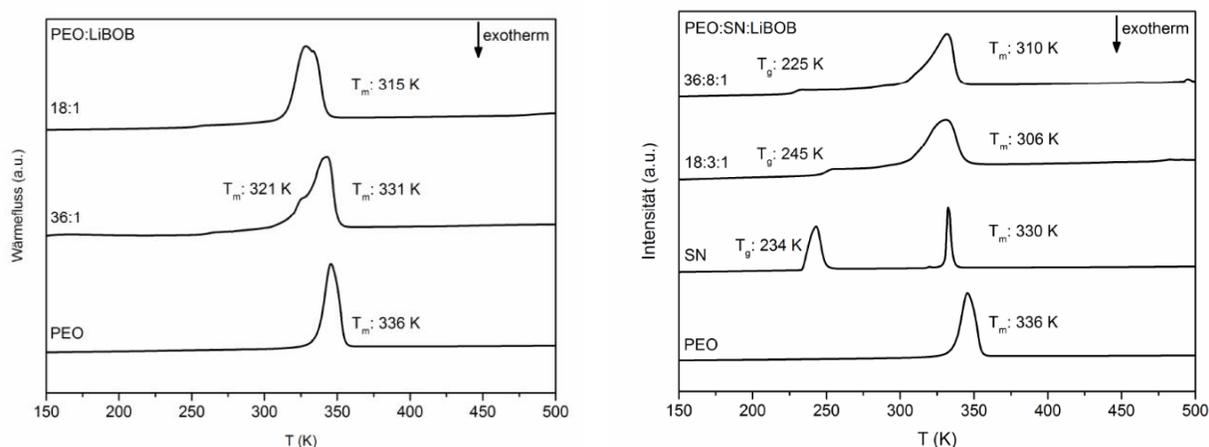


**Abbildung 3.55:** Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der binären, elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (18:0:1)- und (36:0:1)-Membranen. Zum Vergleich sind Diffraktogramme einer elektrogesponnenen PEO-Membran sowie von PEO-Pulver beigelegt. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramme der ternären, elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (36:8:1) und (18:3:1)-Membranen. Auch hier sind zum Vergleich die Diffraktogramme einer reinen elektrogesponnenen PEO-Membran sowie von PEO-Pulver dargestellt. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben des Systems PEO:SN:LiBOB sind in Abbildung 3.55 dargestellt. Sowohl die binären elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:0:1) und (36:0:1) als auch die ternären elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:3:1) und (36:8:1) weisen nur Röntgenreflexe von kristallinem PEO auf. Zur Vergleichbarkeit sind zudem noch die Röntgendiffraktogramme von purem PEO-Pulver, sowie einer PEO-ES Membran ohne Leitsalz oder SN-Zusatz in Abbildung 3.55 dargestellt. Zusätzliche Reflexe kristalliner  $\text{PEO}_x\text{:LiBOB}$ -Komplexe, wie sie beispielsweise in heißgepressten Proben der Zusammensetzung PEO:LiBOB (20:1) und (35:1) anhand eines

zusätzlichen Röntgenreflexes bei  $23^\circ$  von Scrosati et al. [88] beobachtet wurden, sind in den elektrogenesponnenen Membranen nicht nachweisbar.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen der elektrogenesponnenen Proben sind in Abbildung 3.56 zusammengefasst. In allen Proben sind hier Schmelzpunkte erkennbar, die kristallinem PEO zugeordnet werden können. Diese Schmelzpeaks zeigen wieder deutlich niedrigere Onset-Temperaturen als das PEO-Pulver und stark konkave Linienformen, was, analog zur Diskussion der Thermogramme im System PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>, einerseits auf die Schmelzpunktniedrigung in Salzlösungen und andererseits auf die Abhängigkeit der Schmelzpunkte semikristalliner Polymer von der Dicke der lamellaren Kristallite zurückzuführen ist. Nur in der Probe der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (36:0:1) ist noch ein zweites Schmelzereignis bei 321 K beobachtbar, das mit dem Schmelzereignis der von Scrosati et al. [88] beobachteten, kristallinen PEO<sub>x</sub>:LiBOB-Phase übereinstimmt. In den SN-haltigen, ternären Proben der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:3:1) und (36:8:1) lassen sich zudem noch die Glasübergangstemperaturen der amorphen Phasen mit 245 K bzw. 225 K bestimmen.



**Abbildung 3.56** Links: DSC-Thermogramme der elektrogenesponnenen, binären PEO:SN:LiBOB (18:0:1)- und (36:0:1)-Membran sowie von PEO-Pulver. Rechts: DSC-Thermogramme der ternären, elektrogenesponnenen PEO:SN:LiBOB (36:8:1)- und (18:3:1)-Membranen sowie von reinem SN und PEO-Pulver. Abdruck aus Referenz [56].

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

Die binäre Membran der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES zeigt bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Die Probe der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (36:0:1) ES  $7 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Die elektrogesponnenen Membranen weisen somit Leitfähigkeiten auf, die denen konventioneller über Lösungsgießen und Heißpressen hergestellten Elektrolyte ähnlicher Zusammensetzung weitgehend entspricht <sup>[89][88]</sup>. Die Leitfähigkeiten der ternären elektrogesponnenen Membranen betragen bei Raumtemperatur  $9 \cdot 10^{-6}$  S/cm für PEO:SN:LiBOB (18:3:1) ES sowie  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm für PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES. Sie sind damit im Bereich der Leitfähigkeit die auch in konventionellen Proben vergleichbarer Zusammensetzung erzielt werden <sup>[89]</sup>.

Zur folgenden NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurden schließlich die elektrogesponnenen Proben der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1) ausgewählt.

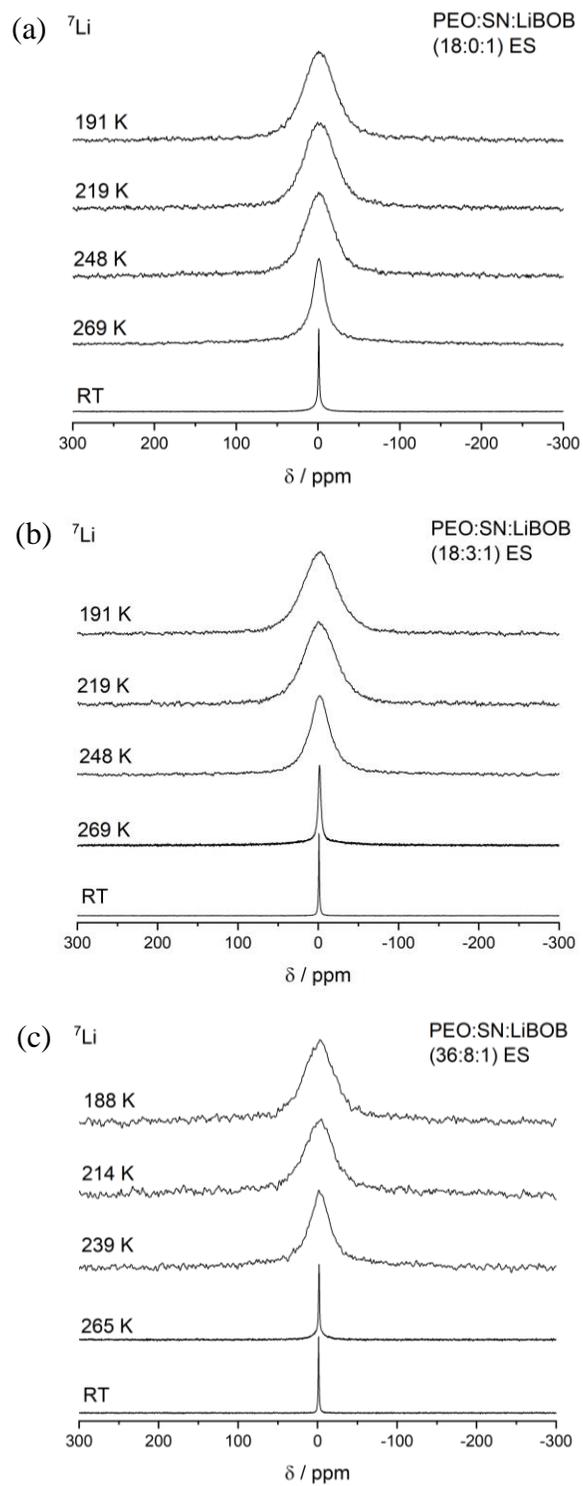
### 3.7.1. $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie

Auch dieses Kapitel beginnt mit einer Betrachtung der Kationendynamik über statische, temperaturabhängige  $^7\text{Li}$ -Spektren. In Abbildung 3.57 ist eine Auswahl dieser  $^7\text{Li}$ -Spektren der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES dargestellt. Bei Raumtemperatur ist eine homogene, lorentzförmige Resonanz in allen Proben zu erkennen. Beim Abkühlen führt die nachlassende Dynamik und das damit verbundene Einsetzen der Dipolkopplung zu einer raschen Verbreiterung des Signals, bis der „rigid lattice“-Bereich mit gaußförmigem Signal und Linienbreiten zwischen 5,2 kHz und 6,0 kHz erreicht wird. Tabelle 3.11 fasst die Daten für die Linienbreiten bei Raumtemperatur und im „rigid lattice“-Bereich der drei Proben übersichtlich zusammen.

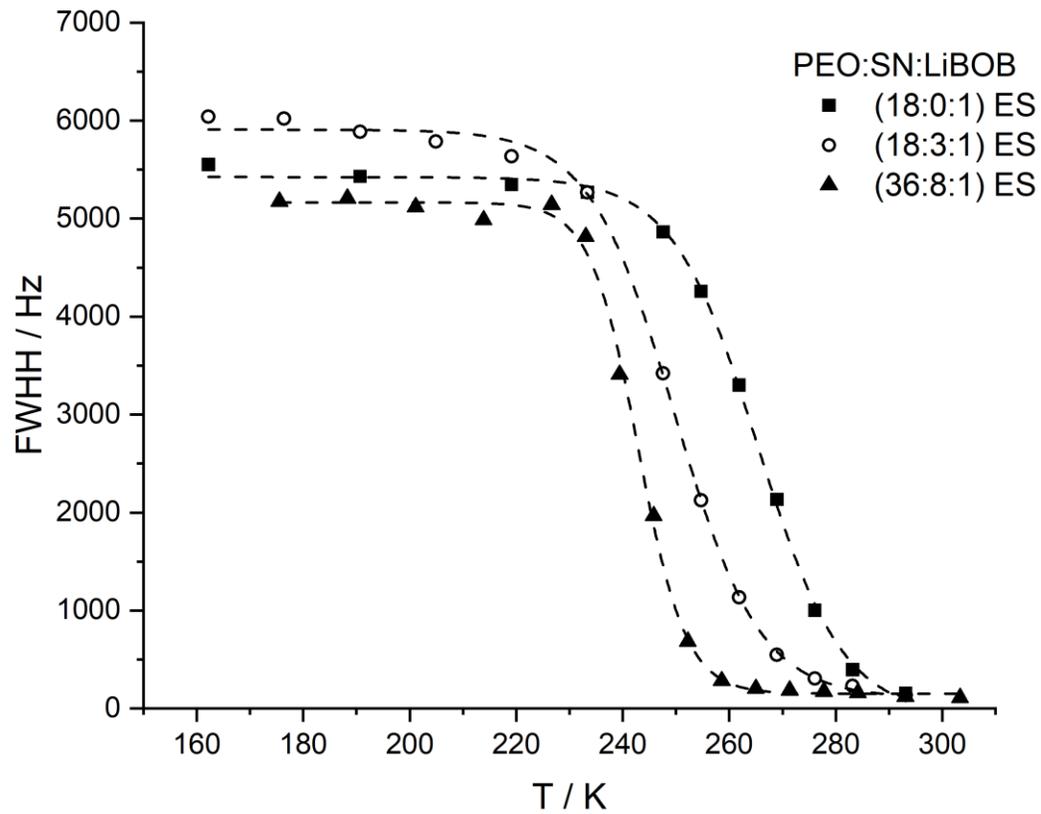
**Tabelle 3.11:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport verzeichnet.

	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{Li})$ (kJ/mol)
(18:0:1) ES	-1,1	157	5,5	264	41
(18:3:1) ES	-1,1	134	6,0	250	39
(36:8:1) ES	-1,4	121	5,2	243	38

Über eine Auftragung der Linienbreiten der  $^7\text{Li}$ -Spektren als Funktion der Temperatur lässt sich die Aktivierungsenergie für den Lithiumtransport nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup>, entsprechend dem für PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> beschriebenen Verfahren, abschätzen (Abbildung 3.58). Dies resultiert in Onset-Temperaturen von 264 K, 250 K und 243 K und somit Aktivierungsenergien von 41 kJ/mol, 39 kJ/mol und 38 kJ/mol für PEO:SN:LiBOB (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1). Hier zeigt sich erneut, dass der Zusatz von SN zur Probenkomposition auch in der LiBOB-haltigen Probenserie zu einer Steigerung der Lithiumdynamik führt. Die Zusammensetzung (36:8:1) zeigt hierbei, ähnlich wie im PEO:SN:LiTFSI-System, wieder eine leicht gesteigerte Kationendynamik im Vergleich zur salzreicheren (18:3:1)-Zusammensetzung.



**Abbildung 3.57:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  ${}^7\text{Li}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES (a), (18:3:1) ES (b) und (36:8:1) ES (c).



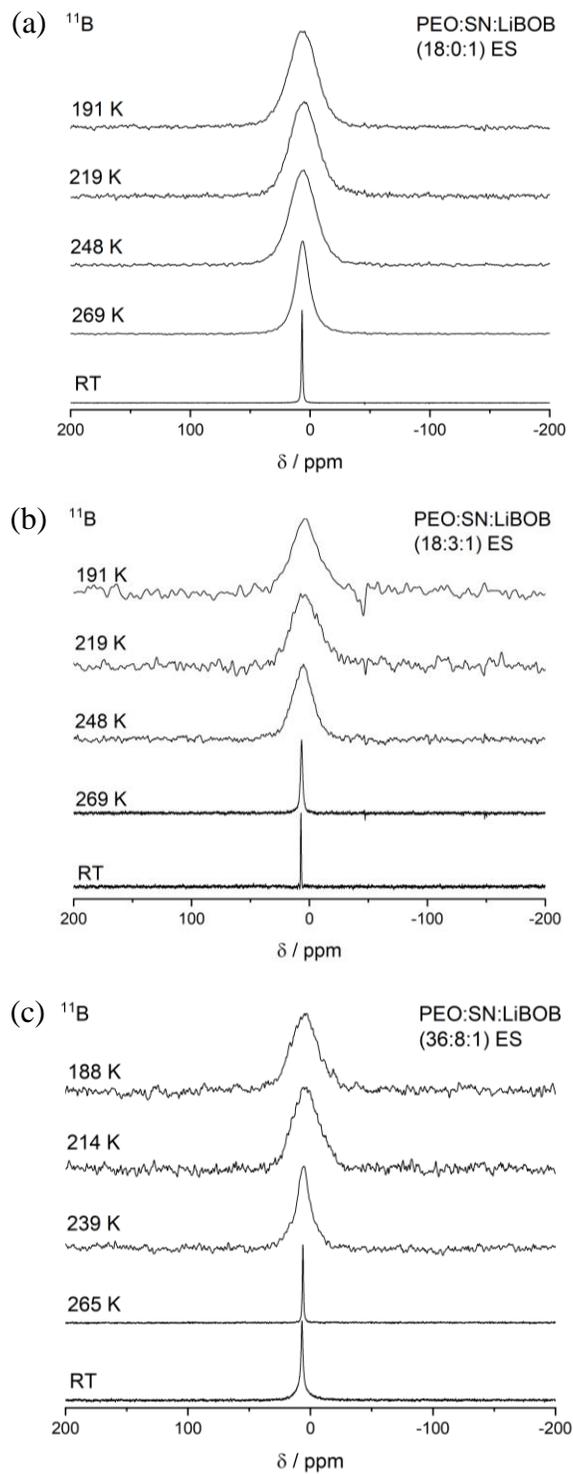
**Abbildung 3.58:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen  ${}^7\text{Li}$ -Linienbreiten (FWHH) der PEO:(SN):LiBOB-Probenserie als Funktion der Temperatur.

### 3.7.2. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Ionendynamik des  $\text{BOB}^-$ -Anions kann in diesen Proben auf den  $^{11}\text{B}$ -Nukleus als Sonde zurückgegriffen werden. Die temperaturabhängigen, statischen  $^{11}\text{B}$ -Spektren der elektrogesponnenen Membranen mit der Zusammensetzung PEO:SN:LiBOB (18:0:1), (18:3:1) und 36:8:1) sind in Abbildung 3.59 dargestellt. Die Linienbreiten bei Raumtemperatur und im „rigid lattice“-Bereich sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst. Ähnlich den  $^7\text{Li}$ -Daten zeigen die Proben auch hier bei Raumtemperatur eine schmale  $^{11}\text{B}$ -Resonanz, die beim Abkühlen schnell breiter wird und im "rigid lattice"-Bereich Linienbreiten von 2,5 - 2,7 kHz mit gaußförmiger Linienform besitzt. Da die temperaturabhängigen Linienbreiten des  $^{11}\text{B}$ -Signals der Proben dieselben Trends aufweisen wie die  $^7\text{Li}$ -Spektren und die temperaturabhängige Signalentwicklung der im folgenden Abschnitt dargestellten  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren, ist zu vermuten, dass es sich bei der Linienverschmälerung des  $^{11}\text{B}$ -Signals um einen translatorischen Prozess handelt, der an die Polymersegmentbewegung gekoppelt ist, und nicht um eine schnelle Rotationsdiffusion des  $\text{BOB}^-$ -Anions. Experimentell lässt sich dies jedoch nur durch die Messung der Diffusionskoeffizienten über PFG-NMR-Experimente eindeutig beweisen, die am NMR-Labor der Universität Augsburg nicht durchgeführt werden können.

**Tabelle 3.12:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) des statischen  $^{11}\text{B}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES. Zusätzlich sind die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich sowie die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Anionentransport verzeichnet.

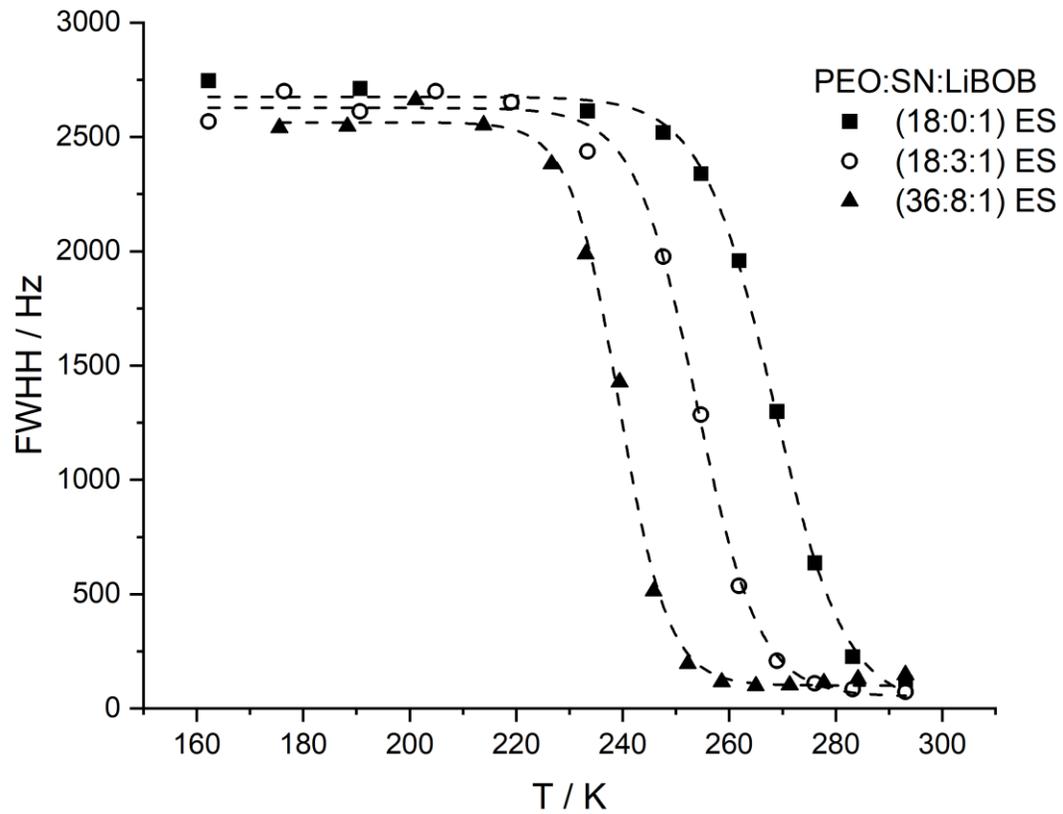
	$\delta$ (ppm)	FWHH bei Raumtemperatur (Hz)	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{BOB}^-)$ (kJ/mol)
(18:0:1) ES	6,6	110	2,7	269	42
(18:3:1) ES	7,1	73	2,6	254	40
(36:8:1) ES	6,9	138	2,5	239	37



**Abbildung 3.59:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  $^{11}\text{B}$ -Signals der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES (a), PEO:SN:LiBOB (18:3:1) ES (b) und PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES (c).

Im Unterschied zur (18:3:1)-Probe, zeigen die  $^{11}\text{B}$ -Spektren der PEO:SN:LiBOB (36:8:1)-Membran bei 265 K ein deutlich schmaleres Signal mit einer Linienbreite von 90 Hz als bei Raumtemperatur (138 Hz). Dies kann auf die stark quadrupolaren Eigenschaften des  $^{11}\text{B}$ -Nukleus ( $I = 3/2$ ) und die im Vergleich zur (18:3:1)-Probe gesteigerte Anionendynamik der (36:8:1) Probe zurückgeführt werden. Ähnlich der dipolaren Kopplung, bei der eine Linienverschmälerung beobachtet wird, sobald die dynamischen Prozesse die Größenordnung der Dipolkopplung (Kilohertzbereich) erreichen, zeigen auch quadrupolaren Satelliten dynamische Effekte, wenn die dynamischen Prozesse die Größenordnung der quadrupolaren Kopplung überschreiten. Bei einem Kern wie  $^{11}\text{B}$  kann die quadrupolare Kopplungskonstante durchaus Größenordnungen von mehreren 100 kHz bis in den MHz-Bereich erreichen. In einem stark fehlgeordneten bzw. amorphen System sind die Satellitenübergänge aufgrund ihrer schieren Breite in Abwesenheit schneller dynamischer Effekte oftmals nicht detektierbar. Im Falle einer hohen Dynamik jedoch, können diese Übergänge kollabieren und in den Zentralübergang wandern. Dies kann bei Erhöhung der Temperatur zu einer höheren Linienbreite der Zentralresonanz führen, trotz gesteigerter Dynamik. Bei der Probe PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES im Bereich zwischen 265 K und Raumtemperatur scheint sich dieser Effekt zu zeigen.

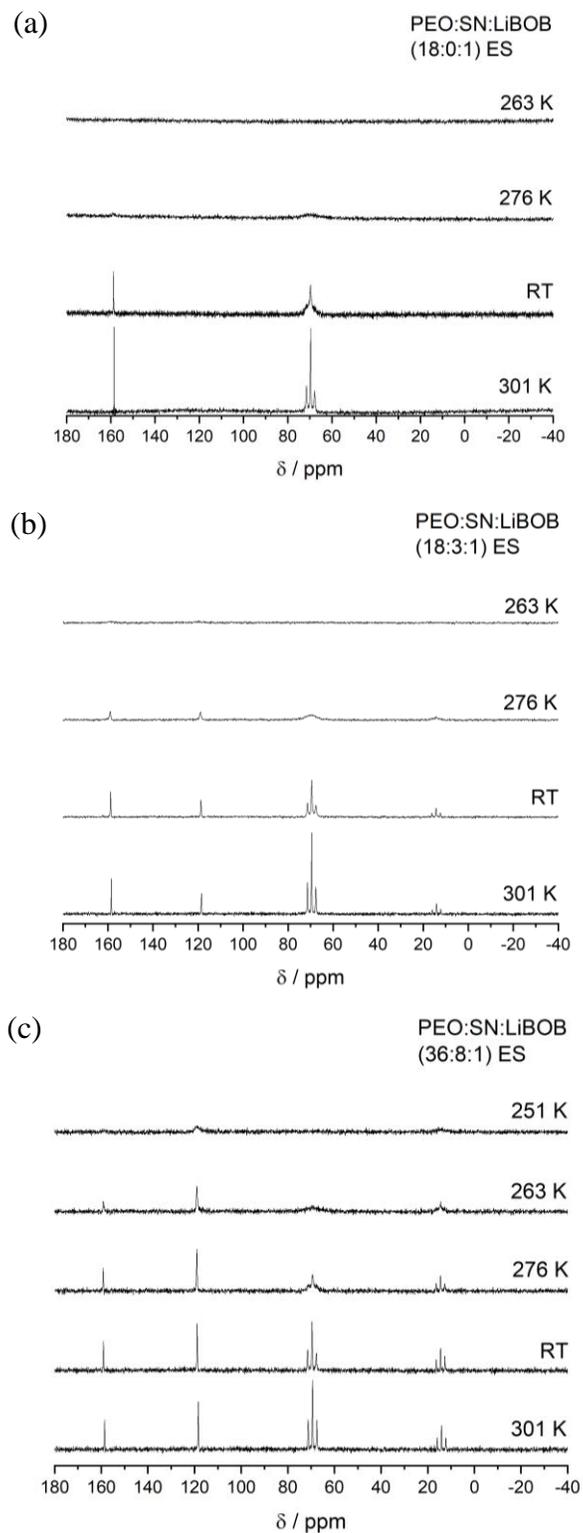
Über die Auftragung der Linienbreite der  $^{11}\text{B}$ -Signale als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.60 kann nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> die Aktivierungsenergie für die BOB-Anionen abgeschätzt werden. Die höchste Onset-Temperatur zeigt die SN-freie PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES-Membran mit 269 K, was sich in eine Aktivierungsenergie von 42 kJ/mol übersetzen lässt. Dem folgt die PEO:SN:LiBOB (18:3:1) Membran mit einer Onset-Temperatur von 254 K und dementsprechend einer Aktivierungsenergie von 40 kJ/mol. Die niedrigste Onset-Temperatur liefert in dieser Probenreihe die Zusammensetzung (36:8:1) mit einer Onset-Temperatur von 239 K ( $E_A = 37$  kJ/mol). Somit bewirkt der Zusatz von SN zur Probenkomposition eine Steigerung der Anionendynamik im PEO:SN:LiBOB-System. Die Zusammensetzung (36:8:1) zeigt auch in Bezug auf die Anionen wieder eine leicht gesteigerte Dynamik im Vergleich zur salzreicheren (18:3:1)-Zusammensetzung, wie sie auch schon für die Kationen beobachtet wurde.



**Abbildung 3.60:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen  $^{11}\text{B}$ -Linienbreiten (FWHH) der PEO:(SN):LiBOB-Probenserie als Funktion der Temperatur.

### 3.7.3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Qualitativ kann die Polymer-Segmentdynamik der verschiedenen Probenzusammensetzungen in der PEO:SN:LiBOB-Serie durch temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -MAS-Einpulsspektren studiert werden. Abbildung 3.61 zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der  $^{13}\text{C}$ -Signale der PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES-Membran zwischen 301 K und 263 K. Bei der höchsten gemessenen Temperatur von 301 K zeigt sich ein PEO-Signal bei 69,7 ppm mit deutlich wahrnehmbarer Triplettform, die auf die skalare  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung der PEO-Methylengruppen zurückzuführen ist. Bei 159 ppm ist des Weiteren noch ein Singulett zu erkennen, das sich den Oxalat-Kohlenstoffen des BOB-Anions zuordnen lässt. Beim Abkühlen der Probe erfolgt durch die sinkende Dynamik ein wieder Einsetzen der direkten dipolaren  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung und somit eine starke Verbreiterung der Signale. Bereits bei Raumtemperatur ist die Triplettform des PEO-Signals nur noch schemenhaft zu erkennen. Unterhalb von 276 K ist die Linienbreite schließlich so groß, dass das Signal im Untergrund verschwindet. Das temperaturabhängige Signal der BOB-Oxalatgruppen folgt eng der Entwicklung des PEO-Signals. Aus dem nahezu identischen temperaturabhängigen Verhalten der beiden Signale lässt sich so wieder schließen, dass beide Komponenten in einer Phase vorliegen. Die Signale werden somit auf eine amorphe, dynamische PEO:LiBOB-Phase zurückgeführt. In den temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -MAS-Einpulsspektren der SN-haltigen Proben lassen sich neben dem PEO-Signal bei 69,7 ppm sowie dem BOB-Signal bei 159 ppm noch ein Triplett der SN-Methylengruppen bei 14 ppm sowie ein Singulett der SN-Nitrilgruppen bei 119 ppm erkennen. Hier ist im Gegensatz zur binären PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Membran bei Raumtemperatur die PEO-Triplettform noch deutlich zu erkennen. Die identische Temperaturabhängigkeit der Entwicklung der vier gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen in beiden SN-haltigen Proben legt nahe, dass eine dynamische PEO:SN:LiBOB-Phase vorliegt, in der sowohl das Lithiumsalz als auch das SN in der PEO-Polymermatrix gelöst sind. Die PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES-Membran weist auch hier gegenüber der (18:3:1)-Probe eine verbesserte Polymer-Segmentdynamik auf.



**Abbildung 3.61:**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Proben PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES (a), PEO:SN:LiBOB (18:3:1) ES (b) und PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES (c) bei verschiedenen Temperaturen.

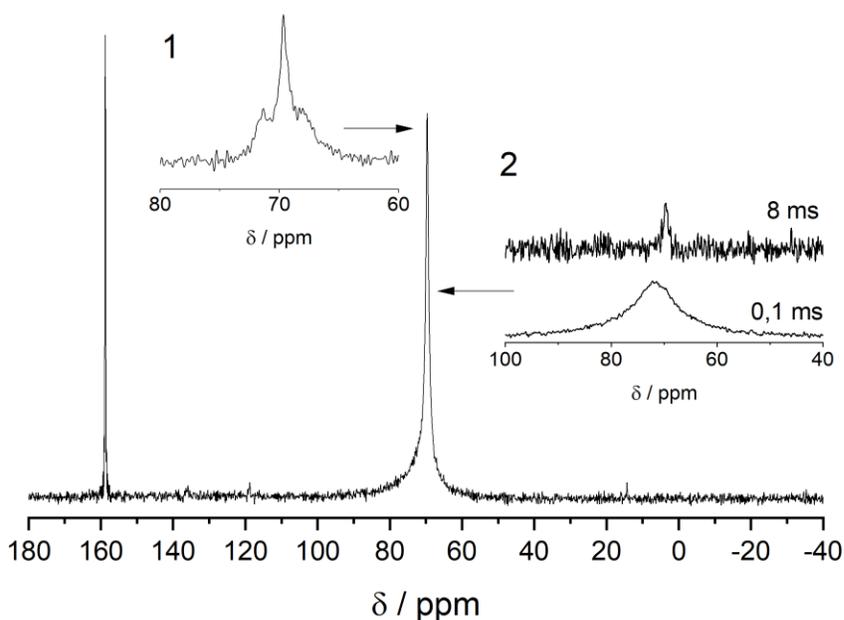
Um nun noch einen vertiefenden Einblick in die Struktur der Polymermembranen zu erhalten wurden  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung sowie kontaktzeitabhängige  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Abbildung 3.62 zeigt das Protonen entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Probe. Das schmale, 72 Hz breite Signal bei 69,7 ppm geht auf PEO in einer amorphen PEO:LiBOB-Phase zurück und zeigt bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Segmentdynamik ohne Protonenentkopplung (Inset 1) eine Triplettform, die auf die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -J-Kopplung der Methylengruppen zurückzuführen ist. Das 14 Hz breite Signal bei 159 ppm wird den Oxalatgruppen des BOB-Anions in der amorphen PEO:LiBOB-Phase zugeordnet. Des Weiteren ist bei 72 ppm noch ein 700 Hz breites PEO-Signal erkennbar, dass auf reines, kristallines PEO zurückgeführt werden kann. Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren (Inset 2) lässt sich dieses Signal bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,1 ms deutlich betonen. Bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms wird nur ein Signal der amorphen PEO:LiBOB-Phase erhalten. Die Kontaktzeitabhängigkeit dieser beiden PEO-Phasen ist in Abbildung 3.63 dargestellt. Die kristalline PEO-Phase zeigt hier den typischen schnellen exponentiellen Abfall der normierten Intensität zu längeren Kontaktzeiten. Die normierte Intensität der amorphen PEO:LiBOB-Phase hingegen, nimmt zunächst bis zu einer Kontaktzeit von 2 ms stetig zu und fällt danach rasch ab. Bei der längsten verwendeten Kontaktzeit von 8 ms erreicht das Signal der amorphen Phase nur noch 40 % seiner maximalen Intensität.

Greift man nun auf die aus den CP-MAS-Spektren gewonnenen Informationen zu Signalform und Position zurück, lässt sich das quantitative  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung auswerten. Auf das  $^{13}\text{C}$ -Signal des PEOs in der amorphen PEO:LiBOB-Phase entfallen 42,8 % der Signalintensität, auf das  $^{13}\text{C}$ -Signal des kristallinen PEOs 44,7 %. Die verbleibenden 12,5 % gehen auf das Signal der vier Kohlenstoffatome des Bisoxalatoborats zurück. Demnach lässt sich für die Stöchiometrie der elektrogesponnenen Probe ein  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu BOB $^-$ -Verhältnis von 14,0:1 errechnen. Die elektrogesponnene Membran weist somit gegenüber der Einwaage von PEO:LiBOB 18:1 einen Salzüberschuss auf. Betrachtet man nur die amorphe Phase in der das BOB-Anion sitzt, so ergibt sich hier ein PEO zu BOB $^-$ -Verhältnis von 6,8:1. Weitere Phasen neben kristallinem PEO und amorphem PEO:LiBOB konnten NMR-Spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Tabelle 3.13 fasst die Daten bezüglich Signalposition und Linienbreite der PEO-Signale für alle drei Proben übersichtlich zusammen. In Tabelle 3.14 in der abschließenden Diskussion werden auch die ermittelten Stöchiometrien nochmals dargestellt.

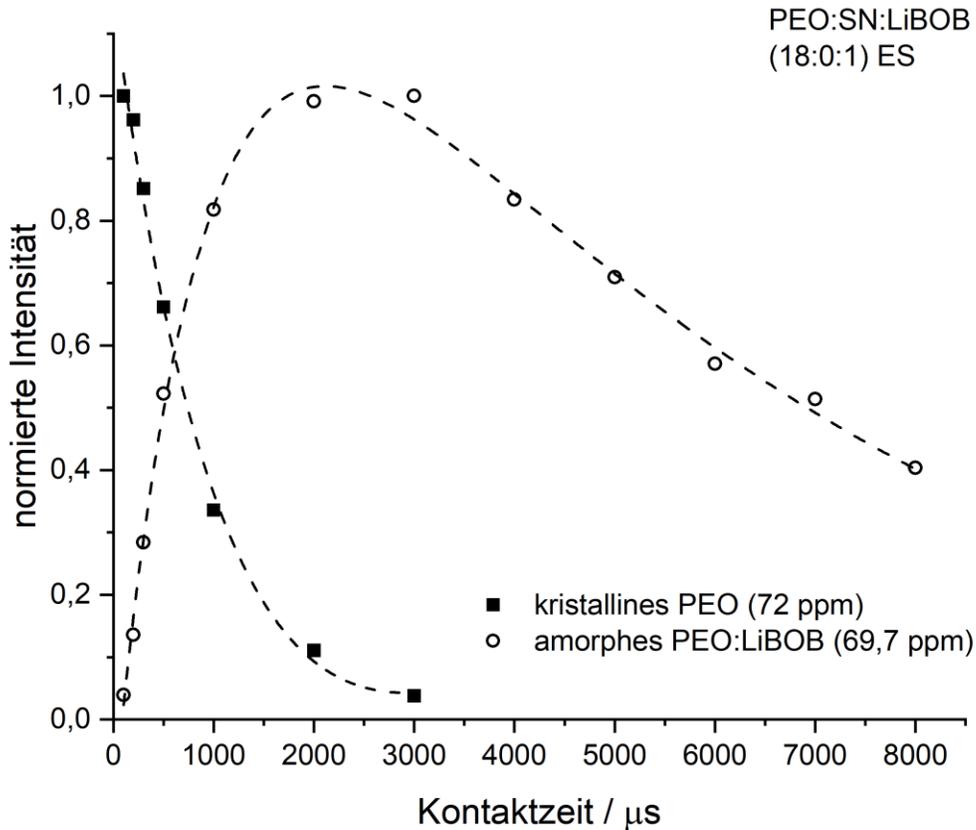
**Tabelle 3.13:** Linienbreiten (FWHH) und Signalpositionen  $\delta_{iso}$  der PEO-Phasen der untersuchten PEO:(SN):LiBOB-Proben bei Raumtemperatur. Die Abschätzung des Anteils der amorphen PEO:(SN):LiBOB-Phase der Proben wurde durch eine Anpassung der  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren unter Protonenentkopplung unter Zuhilfenahme der aus den  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren gewonnenen Daten für Linienbreiten und Signalpositionen durchgeführt.

Probe	kristallines PEO		amorphes PEO:(SN):LiBOB		
	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	$\delta_{iso}$ (ppm)	FWHH (Hz)	Anteil der amorphen Phase (%)
(18:0:1) ES	72	700	69,7	72	49
(18:3:1) ES	72	720	69,7	40	61
(36:8:1) ES	72	690	69,7	20	43

PEO:SN:LiBOB  
(18:0:1) ES

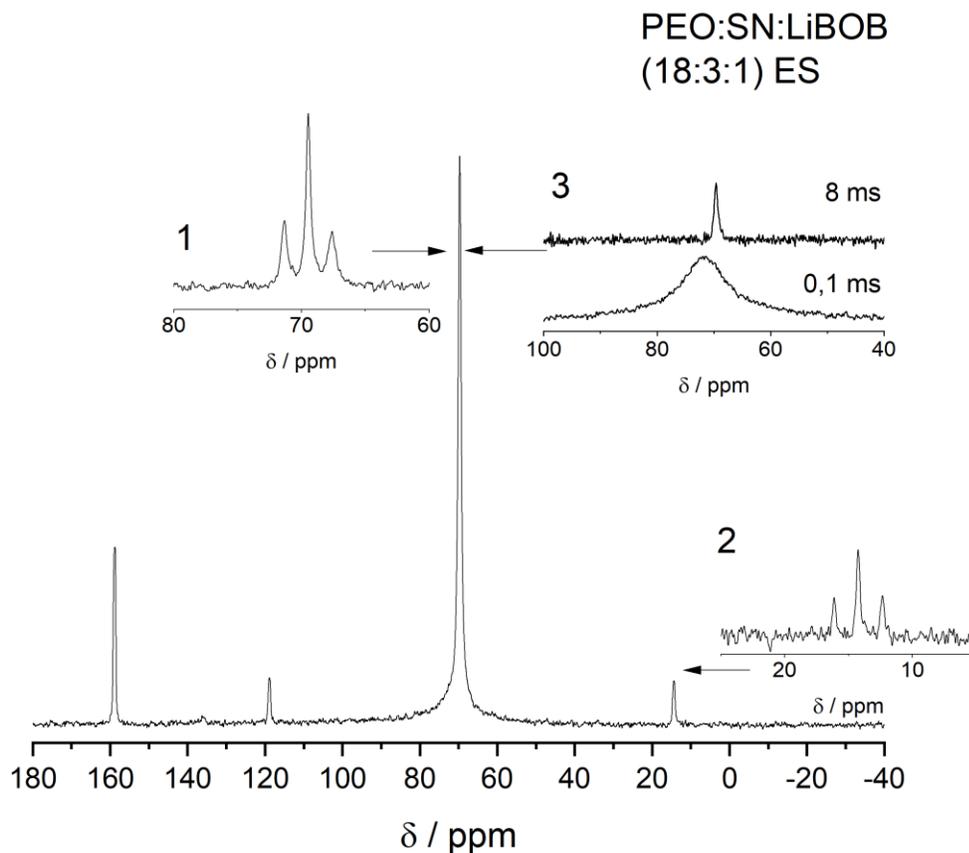


**Abbildung 3.62:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung, Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.



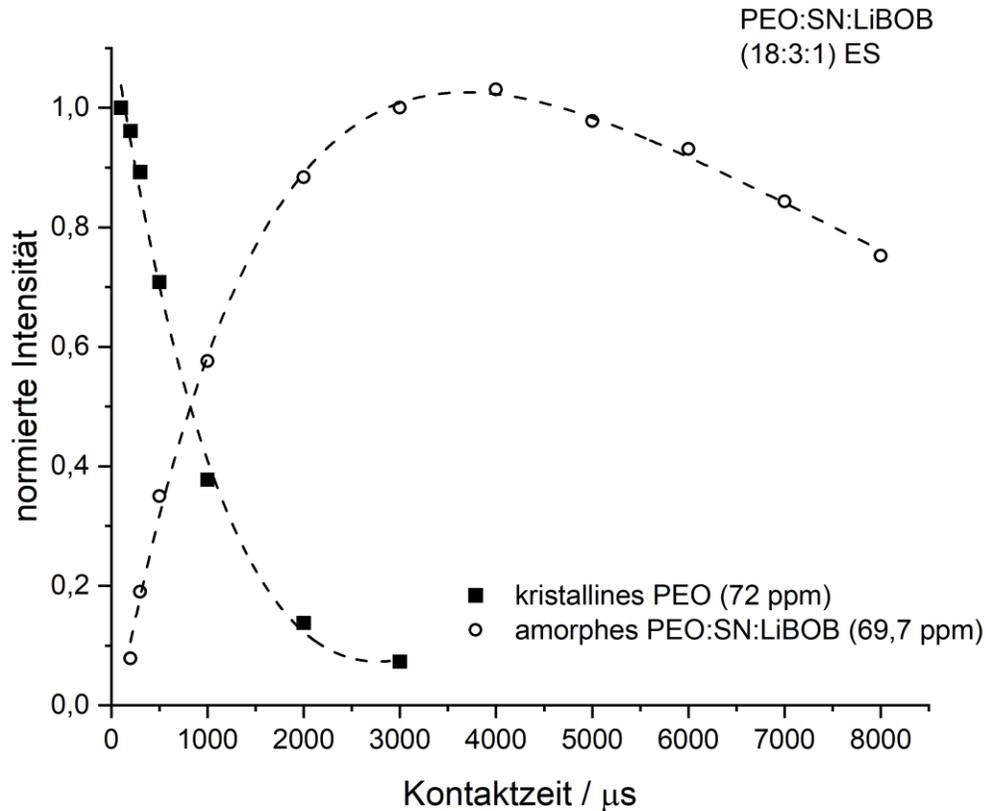
**Abbildung 3.63:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:LiBOB (69,7 ppm) der PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Analog lässt sich das unter Protonenentkopplung aufgenommene  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der SN-haltigen PEO:SN:LiBOB-Proben, auswerten (Abbildung 3.64 und Abbildung 3.66). Bei diesen kommen noch die beiden Signale des SN hinzu, mit einem Signal bei 14 ppm der Methylengruppen des SN (Tripletform ohne Protonenentkopplung) sowie einem Signal bei 119 ppm der Nitrilgruppen des SN. Die Signalkomponente bei 72 ppm lässt sich wieder auf kristallines PEO zurückführen und in den CP-MAS-Spektrum bei einer Kontaktzeit von 0,1 ms betonen. Bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms ist nur das Signal der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phasen zu erkennen, die ein klares Triplet bei Raumtemperatur im  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum ohne Protonenentkopplung liefert.



**Abbildung 3.64:** Unter Protonenkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenkopplung, Inset 2 das Triplet der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SN. Inset 3 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

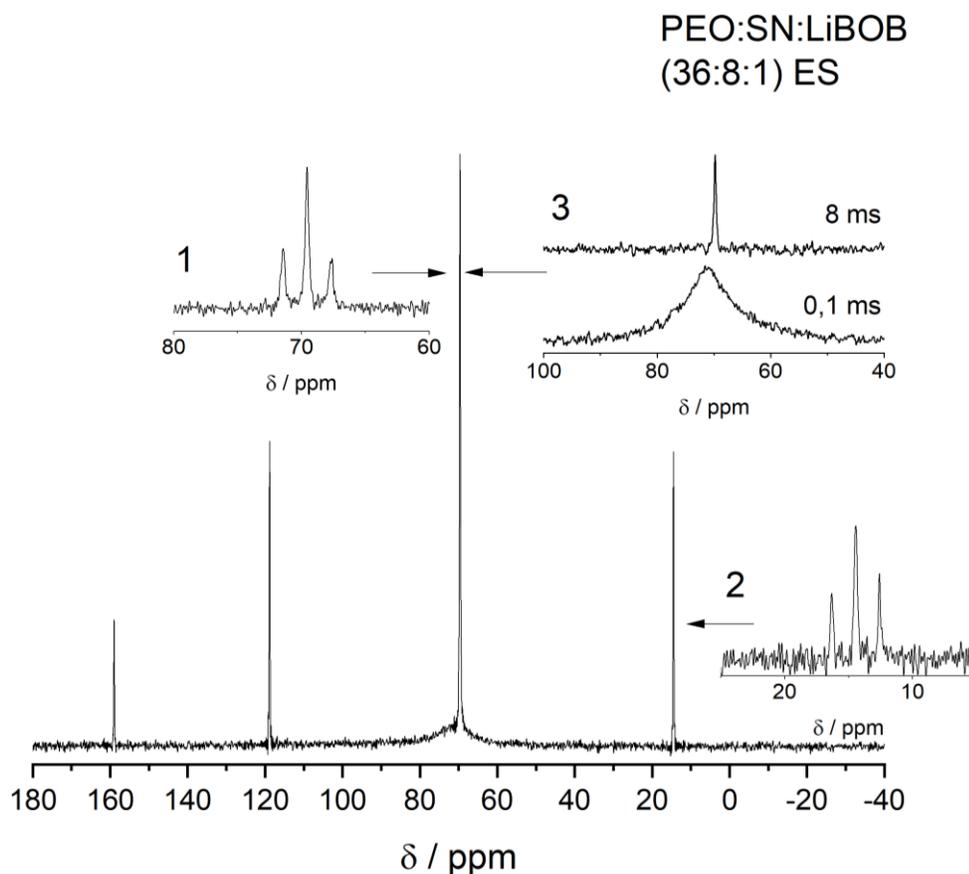
Die Auftragung der normierten Intensitäten als Funktion der Kontaktzeit für die (18:3:1)-Probe in Abbildung 3.65 bestätigt das Vorhandensein von kristallinem PEO mit dem typischen schnellen exponentiellen Abfall zu längeren Kontaktzeiten. Das Maximum der normierten Intensität als Funktion der Kontaktzeit der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase ist gegenüber der SN-freien Phase jedoch zu höheren Kontaktzeiten verschoben. Die SN-haltige Phase weist ihr Maximum erst bei einer Kontaktzeit von 4 ms auf, was auf die gesteigerte Segmentdynamik und damit den deutlich langsameren Magnetisierungstransfer von den Protonen auf den Kohlenstoff gegenüber der SN-freien Probe zurückgeführt werden kann.



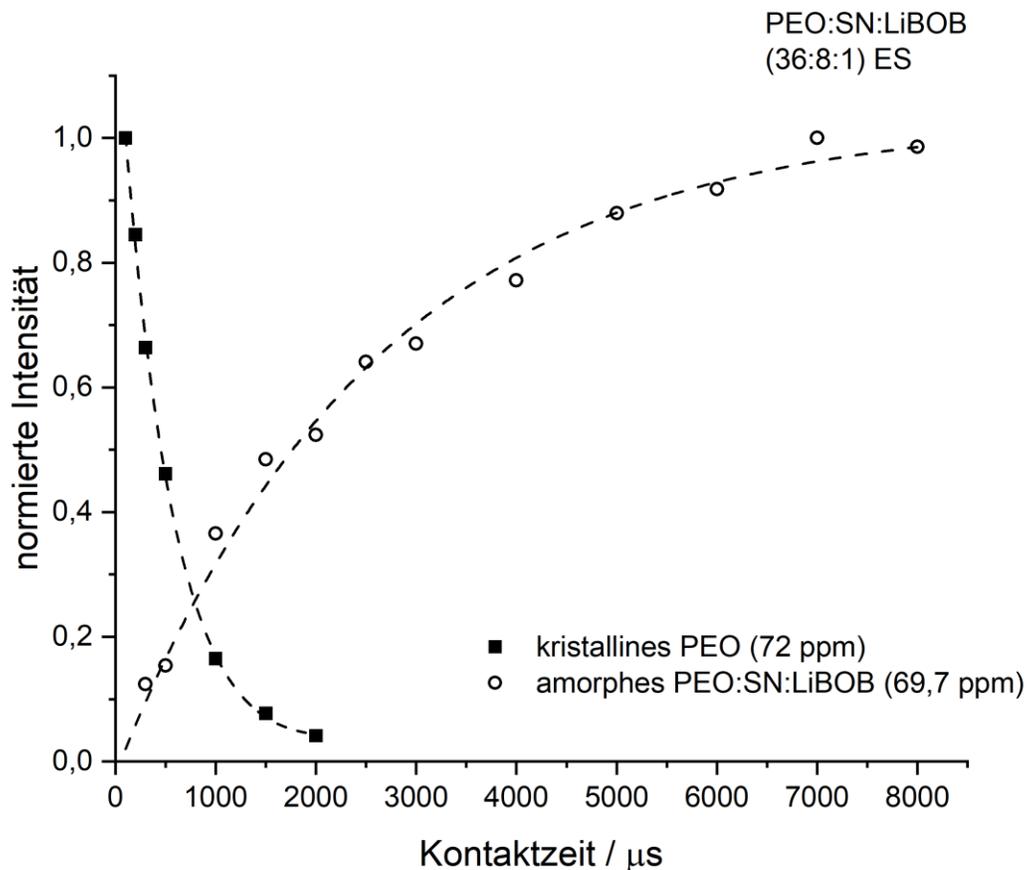
**Abbildung 3.65:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:LiBOB (69,7 ppm) der PEO:SN:LiBOB (18:3:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Somit liegen auch in der SN-haltigen PEO:SN:LiBOB (18:3:1)-Probe wohl nur zwei PEO-Phasen vor, kristallines PEO und amorphes PEO:SN:LiBOB. Auf kristallines PEO entfällt 32,8 % der Signalintensität. Auf amorphes PEO in der PEO:SN:LiBOB-Phase 51,8 %. Weitere 10,3 % der Signalintensität entfallen auf das BOB-Anion, sowie 5,1 % auf die beiden Resonanzen der SN-Kohlenstoffe. Das Verhältnis  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu  $\text{BOB}^-$  der elektrogesponnenen Probe beträgt somit 16,4:1. Gegenüber der Einwaage von 18:1 zeigt sich erneut ein leichter Salzüberschuss. Innerhalb der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase beträgt das PEO zu BOB-Verhältnis 10,1:1. Betrachtet man das  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu SN-Verhältnis, so ergibt sich für die elektrogesponnene Probe ein Verhältnis von 33,2:1. Dies weicht deutlich von der Einwaage ab, bei der das PEO zu SN Verhältnis 6:1 betragen sollte. Innerhalb der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase beträgt das PEO zu SN-Verhältnis 20,3:1. Damit ergibt sich für die Zusammensetzung der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase 10,1:0,5:1.

Das Protonen entkoppelte  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES-Membran ist schließlich in Abbildung 3.66 dargestellt. In der Auftragung der normierten Signalintensitäten im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-Experiment als Funktion der Kontaktzeit in Abbildung 3.67 gelingt wieder der Nachweis von kristallinem PEO mit dem starken, exponentiellen Abfall zu längeren Kontaktzeiten. Das Signal der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase baut sich hingegen gegenüber der (18:3:1)-Probe nochmals deutlich langsamer auf und erreicht erst im Bereich der höchsten verwendeten Kontaktzeit von 8 ms seine maximale Intensität. Hier spiegelt sich die gegenüber der (18:3:1)-Probe nochmals gesteigerte Polymerdynamik, und damit der weniger effiziente Magnetisierungstransfer von den Protonen auf die Kohlenstoffkerne, wider.



**Abbildung 3.66:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (36:8:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der  $\text{CH}_2$  Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenentkopplung, Inset 2 das Triplett der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des SN. Inset 3 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.



**Abbildung 3.67:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:LiBOB (69,7 ppm) der PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES-Membran als Funktion der im  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Die Anpassung des  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrums unter Protonenentkopplung liefert für den Anteil des kristallinen PEOs an der gesamten  $^{13}\text{C}$ -Signalintensität 41,5 %. Der Anteil der Signalintensität des PEOs in der amorphen Phase ergibt 31,7 %. Auf das Signal der BOB-Anionen entfällt 4,4 % der Signalintensität, auf die beiden Resonanzen des SN insgesamt 22,4 %. Rechnerisch beträgt somit das  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu BOB-Verhältnis in der elektrogesponnenen Membran 33,3:1. Ein leichter Salzüberschuss gegenüber der Einwaage von 38:1 ist somit auch hier wieder nachweisbar. Innerhalb der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase beträgt das PEO zu Salz-Verhältnis 14,4:1. Für das  $\text{PEO}_{\text{gesamt}}$  zu SN Verhältnis ergibt sich 6,5:1. Gegenüber dem eingewogenen PEO zu SN-Verhältnis von 4,5:1 zeigt die fertig gesponnene Membran somit erneut ein SN-Defizit, auch wenn dieses deutlich weniger drastisch ausfällt als in der (18:3:1)-Membran. Innerhalb der amorphen

PEO:SN:LiBOB-Phase beträgt das PEO zu SN-Verhältnis schließlich 2,8:1. Aus diesen Daten lässt sich schließlich die Zusammensetzung der amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase mit 14,4:5,1:1 angeben.

### 3.7.4. Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:LiBOB

In diesem Kapitel wurden drei elektrogesponnene Membranen aus dem System PEO:(SN):LiBOB mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Sowohl die binäre PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Membran als auch die ternären (18:3:1)- und (36:8:1)-Membranen zeigen in den temperaturabhängigen statischen  $^7\text{Li}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Spektren eine homogene Signalentwicklung, was auf das Vorhandensein nur einer salzhaltigen Phase hindeutet. Über die empirische Waugh-Fedin-Relation <sup>[14]</sup> lassen sich die Aktivierungsenergien für die Kationen- und Anionendynamik bestimmen. Für die binäre PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Membran ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 41 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 264 \text{ K}$ ) für  $^7\text{Li}$ , sowie 42 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 269 \text{ K}$ ) für  $^{11}\text{B}$ . Wird zu dieser Probenzusammensetzung SN hinzugefügt, zeigt sich eine Verbesserung der Anionen und Kationendynamik. Für die ternäre PEO:SN:LiBOB (18:3:1)-Membran werden Aktivierungsenergien von 39 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 250 \text{ K}$ ) für  $^7\text{Li}$  und 40 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 254 \text{ K}$ ) für  $^{11}\text{B}$  ermittelt. Analog zum PEO:SN:LiTFSI-System zeigt auch im PEO:SN:LiBOB-System die ES-Membran mit der Zusammensetzung (36:8:1) die niedrigsten Aktivierungsenergien. Diese betragen 38 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 264 \text{ K}$ ) für  $^7\text{Li}$  und 37 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 264 \text{ K}$ ) für  $^{11}\text{B}$ . Die  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren werden bei Raumtemperatur durch eine PEO-Resonanz mit klar erkennbarer Triplett-Form geprägt, die auf eine hoch dynamische PEO-Phase schließen lässt, deren temperaturabhängige Entwicklung die Trends in den Aktivierungsenergien ebenfalls widerspiegelt. So kann auf einen kooperativen dynamischen Prozess einer Lithiumsalz-haltigen amorphen PEO-Phase geschlossen werden, in der Anionen- und Kationendynamik durch die Polymer-Segmentbewegung motiviert wird. Da die Signalentwicklung des SN in den temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren dieselbe Temperaturabhängigkeit wie das PEO-Signal aufweist, kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass in den ternären Proben das SN in dieser Phase gelöst vorliegt. Anzeichen eines immobilen  $\text{PEO}_x\text{:LiBOB}$ -Komplexes wurden weder in den ternären elektrogesponnenen Membranen noch in der binären elektrogesponnenen Membran vorgefunden. Die Membranen werden wohl gebildet aus einer reinen kristallinen PEO-Phase sowie im Fall der binären (18:0:1)-Membran einer amorphen PEO:LiBOB-Phase und im Fall der ternären (18:3:1) und (36:8:1)-Membran einer amorphen PEO:SN:LiBOB-Phase. Über  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei Raumtemperatur unter Variation der Kontaktzeit lassen sich die Phasen in den drei Proben effizient trennen und so Daten zu Signalform und -position gewinnen. Mit Hilfe dieser Modellparameter ist schließlich die quantitative Auswertung der unter Protonenkopplung

gewonnen  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektren, und daraus die Abschätzung der realen Stöchiometrie der elektrogesponnenen Proben, möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Hierbei zeigen alle drei elektrogesponnenen Membranen gegenüber der Einwaage einen Salzüberschuss. Da neben der amorphen PEO:(SN):LiBOB-Phase kristallines, reines PEO einen nicht unerheblichen Teil der Materialzusammensetzung ausmacht, ist der Salzanteil in der amorphen Phase nochmals deutlich gesteigert. Im Gegensatz dazu weisen die ternären elektrogesponnenen Proben auch im PEO:SN:LiBOB-System ein SN-Defizit gegenüber der Einwaage auf. Besonders drastisch fällt dies, wie auch schon im PEO:SN:LiTFSI-System, bei der Zusammensetzung 18:3:1 aus. Auch in dem PEO:SN:LiBOB-System zeigt sich somit, dass die systematische Untersuchung des Einflusses der Spinning-Parameter auf die Zusammensetzung der elektrogesponnenen Elektrolytmembranen und die Optimierung dieser für eine großtechnische Anwendung als Batteriematerial erforderlich ist.

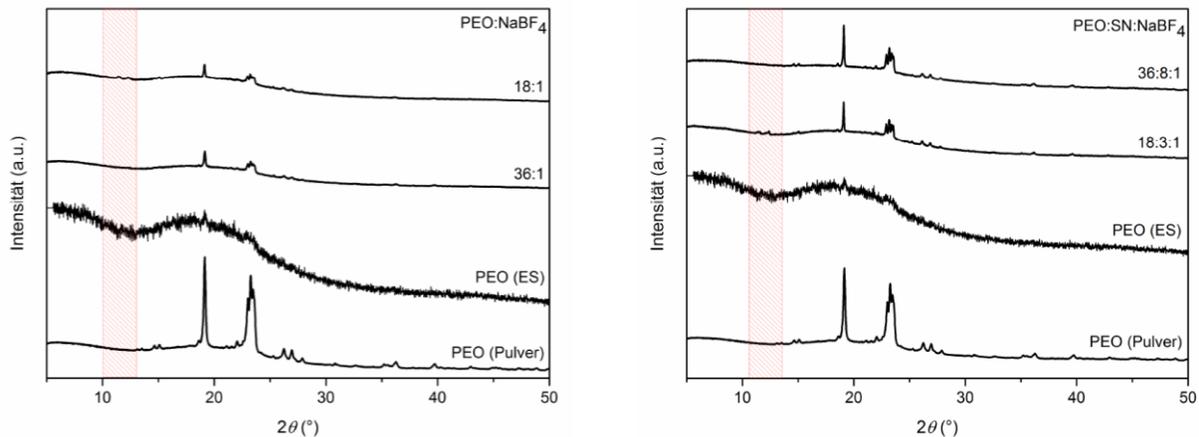
**Tabelle 3.14:** Mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung der elektrogesponnenen PEO:SN:LiBOB (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1)-Membran. Angegeben werden die aus den Verhältnissen der Signalintensität errechnete Stöchiometrie der gesamten elektrogesponnenen Membran unter Einbeziehung von kristallinem PEO sowie der amorphen PEO:(SN):LiBOB-Phase. Weiterhin ist der prozentuale Anteil der kristallinen PEO-Phase bzw. der amorphen PEO:(SN):LiBOB-Phase an der Membranzusammensetzung angegeben.

PEO:SN:LiBOB		18:0:1	18:3:1	36:8:1
<b>Stöchiometrie</b>				
	<b>nach Einwaage:</b>	18:0:1	18:3:1	36:8:1
	<b>der Membran:</b>	14,0:0:1	16,4:0,5:1	33,3:5,1:1
	<b>der amorphen Phase:</b>	6,8:0:1	10,1:0,5:1	14,4:5,1:1
<b>Anteil</b>				
	<b>des kristallinen PEOs:</b>	51 %	39 %	57 %
	<b>der amorphen PEO:(SN):LiBOB-Phase:</b>	49 %	61 %	43 %

### 3.8. PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>

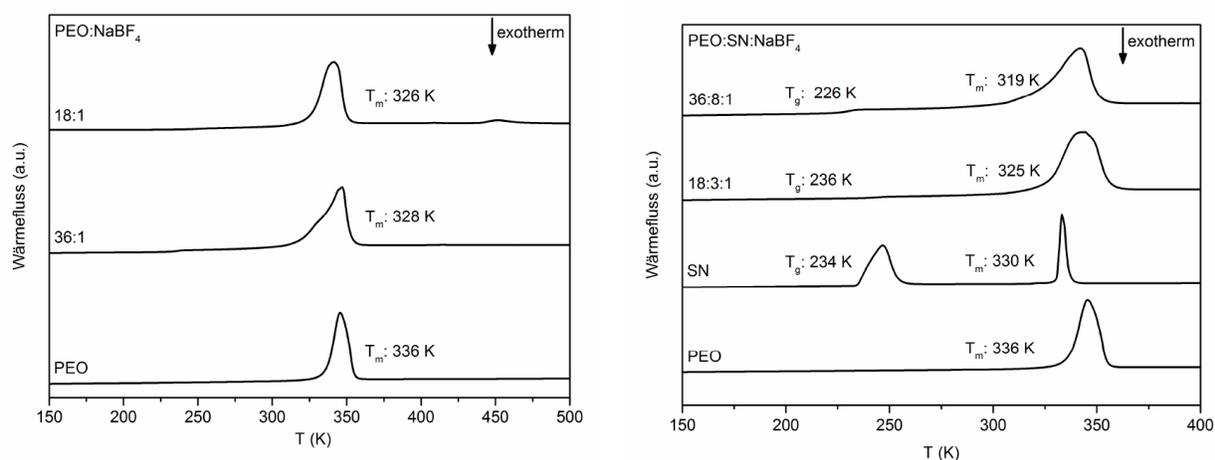
Teile des folgenden Kapitels wurden veröffentlicht in Referenz <sup>[90]</sup>. Die Abdruckgenehmigung für Textpassagen als auch für Abbildungen wurde eingeholt (Reprinted (adapted) with permission from K. M. Freitag, P. Walke, T. Nilges, H. Kirchhain, R. J. Spranger, L. van Wüllen, *Journal of Power Sources* **2018**, 378, 610–617, Copyright (2018) Elsevier).

Abschließend wurde mit PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub> noch ein System aus der Klasse der Natriumionenleiter über Elektrospinning hergestellt und wird in diesem Kapitel NMR-Spektroskopisch charakterisiert. Auch in diesem System fand eine Grundcharakterisierung der Materialeigenschaften unter anderem mittels Röntgendiffraktion, DSC und Impedanzspektroskopie an der Technischen Universität München im Rahmen der Dissertation von K. M. Freitag statt. Zur Vorbereitung der NMR-spektroskopischen Charakterisierung werden die Röntgendiffraktions- und DSC-Ergebnisse an dieser Stelle nochmals kurz diskutiert. Hierfür erfolgte ein Abdruck der zugehörigen Abbildungen aus der Dissertation von K. M. Freitag. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Untersuchungen siehe <sup>[56]</sup> und <sup>[90]</sup>.



**Abbildung 3.68:** Links: Röntgenpulverdiffraktogramme der binären, elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) und (36:0:1). Zusätzlich sind die Diffraktogramme einer elektrogesponnenen PEO-Membran und von PEO-Pulver eingefügt. Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramme der ternären, elektrogesponnenen Membranen der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) und (36:8:1), sowie zum Vergleich die Diffraktogramme einer elektrogesponnenen PEO-Membran und von PEO-Pulver. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

Die Röntgendiffraktogramme der elektrogenesponnenen Proben aus dem System PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub> sind in Abbildung 3.68 dargestellt. Zusätzlich sind noch die Röntgendiffraktogramme des reinen, pulverförmigen PEO-Ausgangsmaterials sowie einer elektrogenesponnenen PEO-Membran abgebildet. In allen elektrogenesponnenen Proben zeigen sich Reflexe von kristallinem PEO, wobei diese in den ternären Proben der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) und (36:8:1) deutlich intensiver zu erkennen sind als in den binären Proben der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) und (36:0:1). Zusätzlich sind sowohl für die binäre (18:0:1)-Membran als auch für die ternäre (18:3:1)-Membran kleine Reflexe eines kristallinen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Komplexes erkennbar (rot schraffierter Bereich) <sup>[91]</sup>.



**Abbildung 3.69:** Links: DSC-Thermogramme der elektrogenesponnenen, binären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1)- und (36:0:1)-Membran sowie von PEO-Pulver. Rechts: DSC-Thermogramme der ternären, elektrogenesponnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1)- und (18:3:1)-Membranen sowie von reinem SN und PEO-Pulver. Abdruck aus Referenz <sup>[56]</sup>.

In den DSC-Messungen, Abbildung 3.69, zeigen sich auch in der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Probenserie deutliche Schmelzereignisse, die auf die kristalline PEO-Phase zurückzuführen sind. Diese sind gegenüber dem pulverförmigen PEO-Ausgangsmaterial zu tieferen Temperaturen verschoben, einerseits durch die Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Dicke der lamellaren Kristallite in semikristallinen Polymeren und andererseits der üblichen Schmelzpunktniedrigung in Salzlösungen gegenüber dem Reinstoff. Schmelzpunkte kristalliner PEO:NaBF<sub>4</sub>-Komplexe wurden jedoch, als Folge der geringen Menge dieser in dem elektrogenesponnenen Material, nicht

## Elektrogesponnene PEO-Feststoffelektrolyte

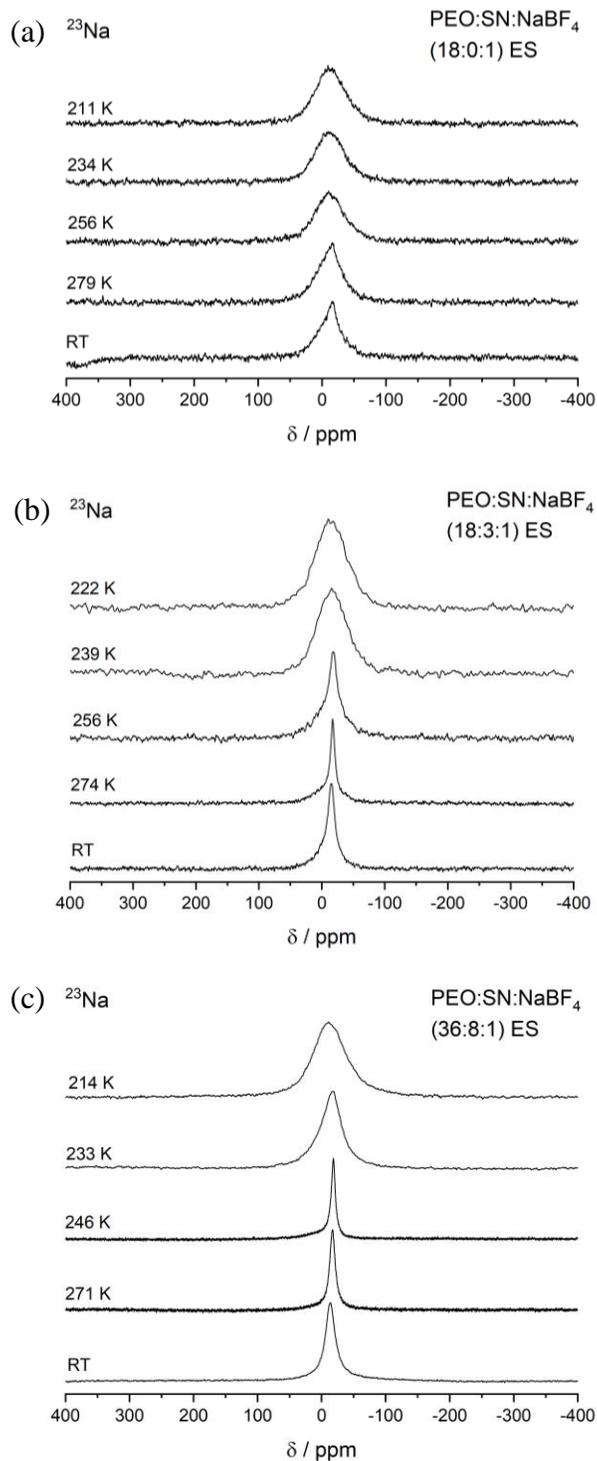
detektiert <sup>[56]</sup>. Des Weiteren lassen sich in den ternären Proben der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) und (36:8:1) noch Glasübergangstemperaturen bei 236 K bzw. 226 K erkennen.

Ionische Leitfähigkeiten wurden im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 328 K mittels Impedanzspektroskopie ermittelt. Für die binäre elektrogesponnene Membran der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) wurde bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-5}$  S/cm ermittelt. In den SN-haltigen ternären Proben der Zusammensetzung PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) bzw. (36:8:1) betrug diese  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm bzw.  $5 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Eine markante Steigerung der ionischen Leitfähigkeit durch Zugabe des Weichmachers SN konnte somit bei Raumtemperatur nicht erzielt werden. Die elektrogesponnenen Membranen weisen jedoch deutlich höhere Leitfähigkeiten auf als die über Lösungsgießen hergestellte PEO:NaBF<sub>4</sub>-Probe von Papke et al. der Zusammensetzung PEO:NaBF<sub>4</sub> (4,5:1), die aufgrund der Bildung immobiler kristalliner PEO:NaBF<sub>4</sub>-Komplexe nur eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-7}$  S/cm bei Raumtemperatur erzielte <sup>[91]</sup>.

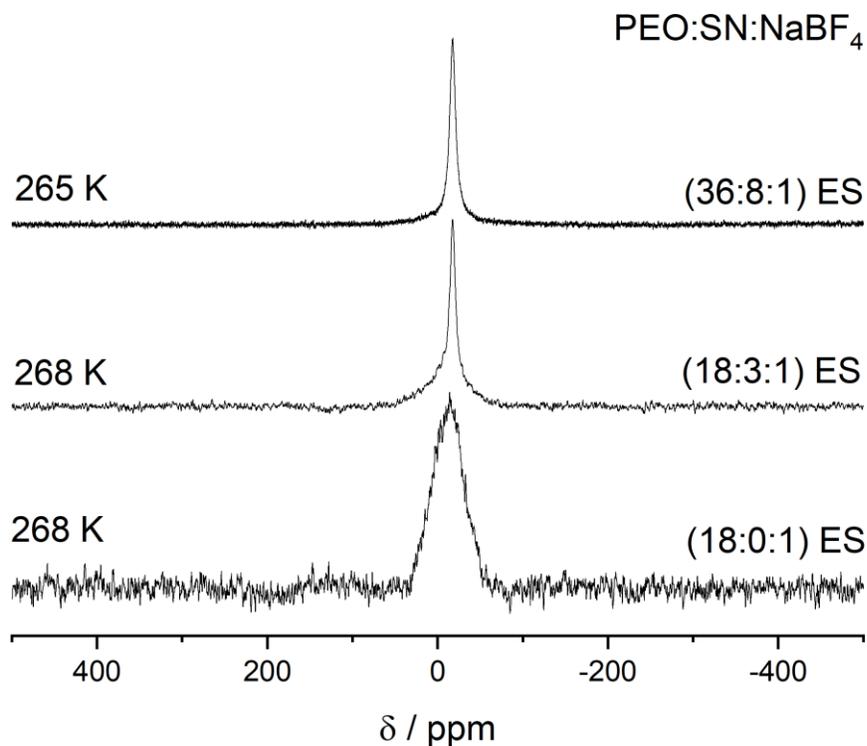
Die binäre Probe PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) und die ternären Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) und (36:8:1) wurden im Anschluss für eine weiterführende NMR-Spektroskopische Charakterisierung im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt wird.

### 3.8.1. <sup>23</sup>Na-NMR-Spektroskopie

Wie bei den Lithiumsalz-haltigen, elektrogenen PEO-Elektrolyten beginnt auch dieses Kapitel mit einer Charakterisierung der Kationendynamik der Proben, in diesem Fall über temperaturabhängige, statische <sup>23</sup>Na-Spektren. Die Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) Membran zwischen 211 K und Raumtemperatur sind in Abbildung 3.70 (a) dargestellt. Bis 256 K zeigt sich hier ein breites Signal, das die Abwesenheit schneller dynamischer Prozesse kennzeichnet. Erst bei 279 K entwickelt sich eine Heterogenität, gekennzeichnet durch eine schmale Spitze, die aus dem breiten Signal heraus zu wachsen beginnt. Nur ein kleiner Teil der <sup>23</sup>Na-Kationen zeigt somit bei Raumtemperatur eine Dynamik, die schnell genug ist, um die dipolare Verbreiterung (und auch quadrupolare Anteile) auszumitteln. In der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Membran hingegen ist bereits bei 256 K ein deutlich heterogenes Signal zu erkennen (Abbildung 3.70 (b)). Diese Heterogenität bleibt auch bei Raumtemperatur erhalten, wobei die Verhältnisse der Signalintensitäten des breiten, tieffeldverschobenen Signals und des schmalen, hochfeldverschobenen Signals etwa 50:50 betragen. In der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1)-Probe setzen bereits bei 233 K deutliche "line narrowing"-Effekte ein (Abbildung 3.70 (c)). Das Signal bleibt dann bei weiterer Temperaturerhöhung weitgehend homogen. Zusätzlich ist noch zu erkennen, dass bei 246 K das Spektrum die schmalste Linienbreite aufweist und zu höheren Temperaturen wieder breiter wird. Dies kann, analog zu den <sup>11</sup>B-Messung im vorherigen Abschnitt im System PEO:SN:LiBOB, den quadrupolaren Eigenschaften des <sup>23</sup>Na-Kerns zugeschrieben werden ( $I = 3/2$ ). Bei Temperaturen über 250 K beginnen hier die quadrupolaren Satelliten in den Zentralübergang zu rutschen und verursachen dadurch eine scheinbare Verbreiterung der Zentralresonanz.



**Abbildung 3.70:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen  $^{23}\text{Na}$ -Signals der elektrogesponnenen Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES (a), (18:3:1) ES (b) und (36:8:1) ES (c).



**Abbildung 3.71:** Vergleich der statischen  $^{23}\text{Na}$ -Einpuls-Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> ES-Probenserie bei 268 K (36:8:1 bei 265 K).

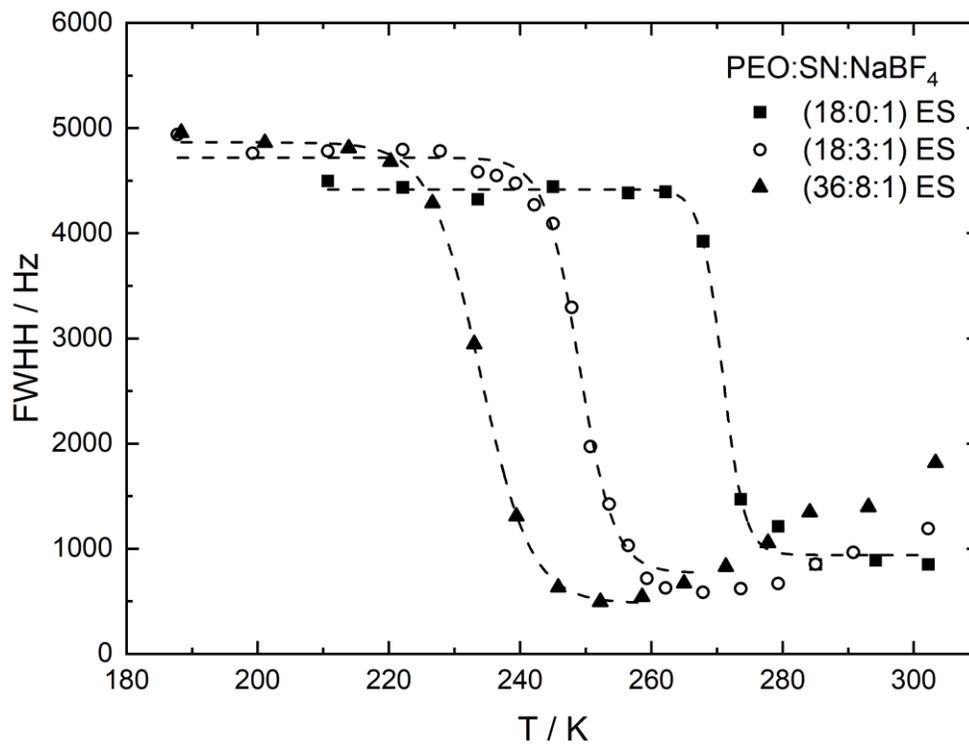
In Abbildung 3.71 sind statische  $^{23}\text{Na}$ -Einpulspektren der Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1) bei 268 K (265 K für 36:8:1) nochmals nebeneinander dargestellt. Hier zeigt die SN-freie PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran ein 4 kHz breites Signal bei -12 ppm. In der (18:3:1)-Probe ist dieses Signal ebenfalls vorhanden, wird jedoch von einem zweiten, nur 600 Hz schmalen Signal bei -17,7 ppm überlagert. In der (36:8:1)-Probe ist wiederum nur das 640 Hz schmale Signal bei -17,7 ppm zu erkennen. Dies lässt den Schluss zu, dass, während in der binären (18:0:1)-Membran und in der ternären (36:8:1)-Membran jeweils nur eine Natriumumgebung vorhanden ist, und sich diese beiden Umgebungen grundlegend voneinander unterscheiden, in der (18:3:1)-Probe beide Natriumumgebungen zu koexistieren scheinen. Das  $^{23}\text{Na}$ -Signal der (18:0:1)-Probe wird somit Na-Ionen in einer binären PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase zugeschrieben. Das  $^{23}\text{Na}$ -Signal der (36:8:1)-Probe Na-Ionen in einer ternären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase. In der salzreicheren (18:3:1)-

Zusammensetzung liegen diese beiden Phasen wohl gemeinsam vor. Tabelle 3.15 fasst dies übersichtlich zusammen. Auch die im folgenden Abschnitt diskutierten  $^{19}\text{F}$ -Messungen unterstützen diese Zuordnung.

Analog zu den bisher diskutierten Li-Salz haltigen PEO-Membranen, lässt sich auch in dem PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-System die Aktivierungsenergie für die Kationendynamik aus einer Auftragung der temperaturabhängigen Linienbreite des  $^{23}\text{Na}$ -Signals abschätzen. Zur Übersichtlichkeit zeigt Abbildung 3.72 nur die Anteile des  $^{23}\text{Na}$ -Signal, die im gemessenen Temperaturbereich dynamische Effekte gezeigt haben. In der SN-freien (18:0:1) ES-Membran lässt sich so eine Onset-Temperatur von 271 K ermitteln, was nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> einer Aktivierungsenergie von 42 kJ/mol entspricht. Jedoch zeigt nur ein kleiner Anteil der Kationen diese Dynamik, während der Großteil auch bei Raumtemperatur immobil bleibt. In der Probe der Zusammensetzung (18:3:1) kann für die mobilen Anteile eine Onset-Temperatur von 250 K und somit einer Aktivierungsenergie von 39 kJ/mol bestimmt werden. Die niedrigste Onset-Temperatur und Aktivierungsenergie zeigt die (36:8:1) ES-Membran mit 233 K und 36 kJ/mol.

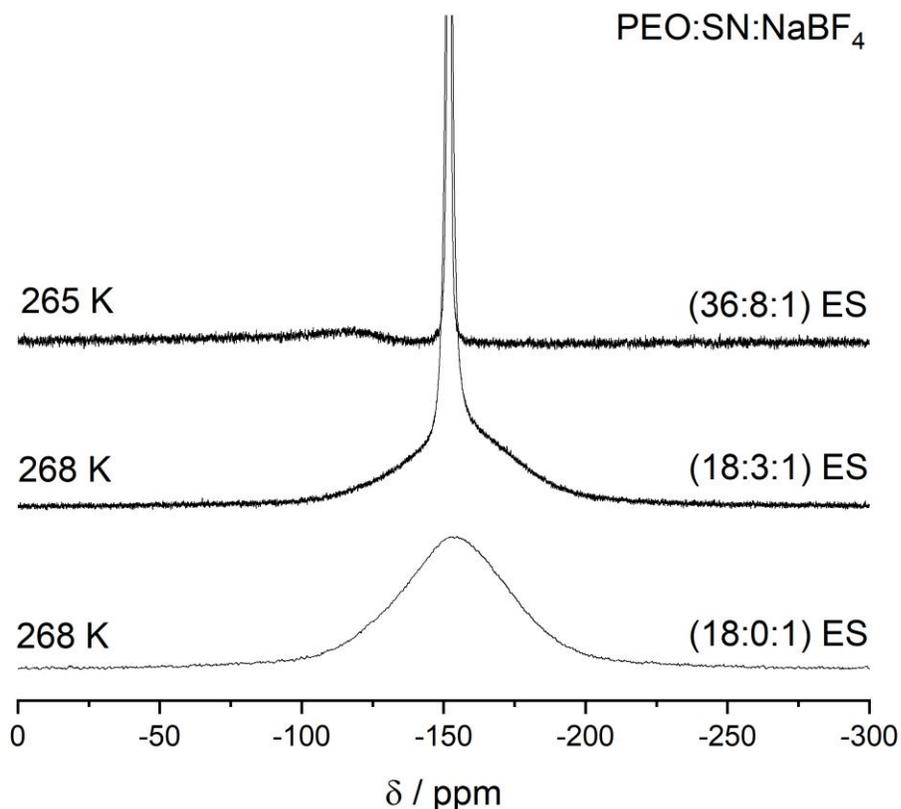
**Tabelle 3.15:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) der statischen  $^{23}\text{Na}$ -Signale der Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES bei 268 K (265 K für 36:8:1). Zusätzlich sind die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Natriumtransport verzeichnet.

	PEO:NaBF <sub>4</sub>		PEO:SN:NaBF <sub>4</sub>		$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{Na})$ (kJ/mol)
	$\delta$ (ppm)	FWHH (kHz)	$\delta$ (ppm)	FWHH (Hz)		
(18:0:1) ES	-12	4	-	-	271	42
(18:3:1) ES	-12	4	-17,7	600	250	39
(36:8:1) ES	-	-	-17,7	640	233	36



**Abbildung 3.72:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen <sup>23</sup>Na-Linienbreiten (FWHH) der mobilen Anteile der PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>-Probenserie als Funktion der Temperatur.

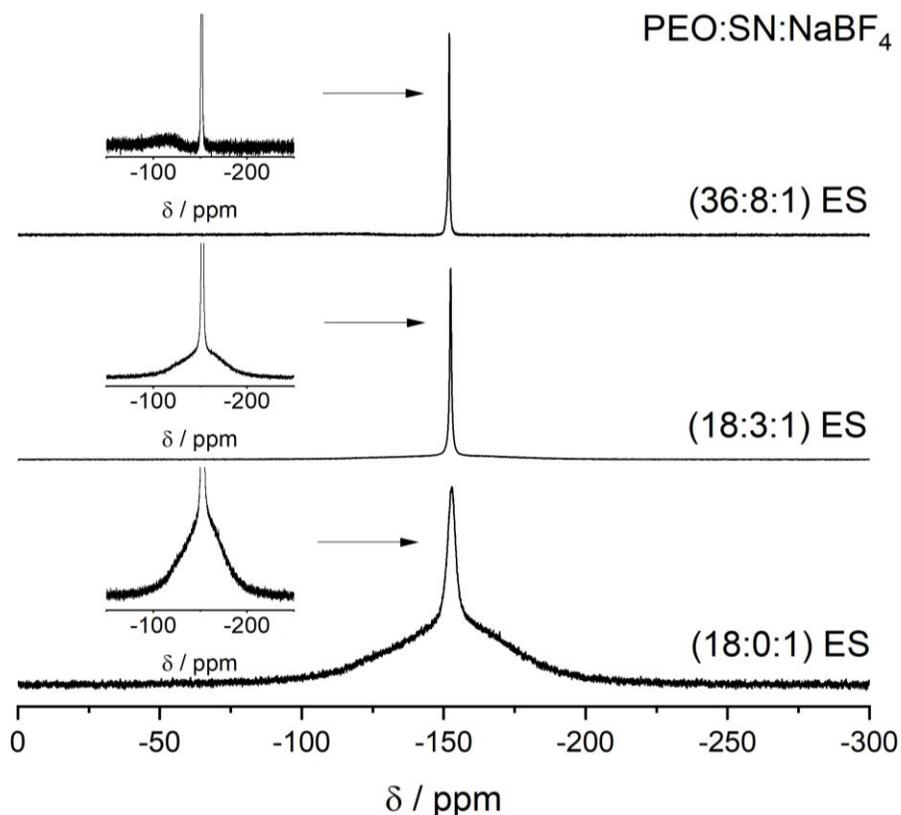
### 3.8.2. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie



**Abbildung 3.73:** Ausschnitt der statischen  $^{19}\text{F}$ -Einpuls-Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Probenserie bei 268 K (36:8:1 bei 265 K). Gezeigt ist eine Vergrößerung der Grundlinie. Die Spektren der (36:8:1)- und (18:3:1)-Probe wurden abgeschnitten um die breiten Signalanteile zu betonen.

In Abbildung 3.73 sind, entsprechend den bisher diskutierten  $^{23}\text{Na}$ -Spektren, die  $^{19}\text{F}$ -Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> ES-Membranen bei 268 K (36:8:1 bei 265 K) dargestellt. Die (18:0:1)-Probe zeigt bei dieser Temperatur ein 14 kHz breites, gaußförmiges  $^{19}\text{F}$ -Signal bei -154 ppm. Die Anionendynamik ist eingefroren. Probe (18:3:1) weist erneut eine dynamische Heterogenität auf. Neben dem 14 kHz breiten Signal findet sich hier noch ein schmaleres Signal bei -152 ppm (Linienbreite 450 Hz). Das Signal der 36:8:1-Probe hingegen ist homogen, schmal (220 Hz) und liegt ebenfalls bei -152 ppm. Die  $^{19}\text{F}$ -Daten lassen somit auf dieselben Ergebnisse schließen wie die  $^{23}\text{Na}$ -Daten. In Probe (18:0:1) liegen die BF<sub>4</sub>-Anionen in einer binären PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase. In Probe (36:8:1) hingegen liegt eine hoch dynamische, ternäre PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase vor. In der

Probe der Zusammensetzung (18:3:1) hingegen koexistieren beide Fluorumgebungen und somit eine binäre PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase mit einer ternären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase (siehe Tabelle 3.16).



**Abbildung 3.74:** Vergleich der statischen <sup>19</sup>F-Einpuls-Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Probenserie bei Raumtemperatur. Die Insets zeigen eine Vergrößerung der Basis der jeweiligen Signale.

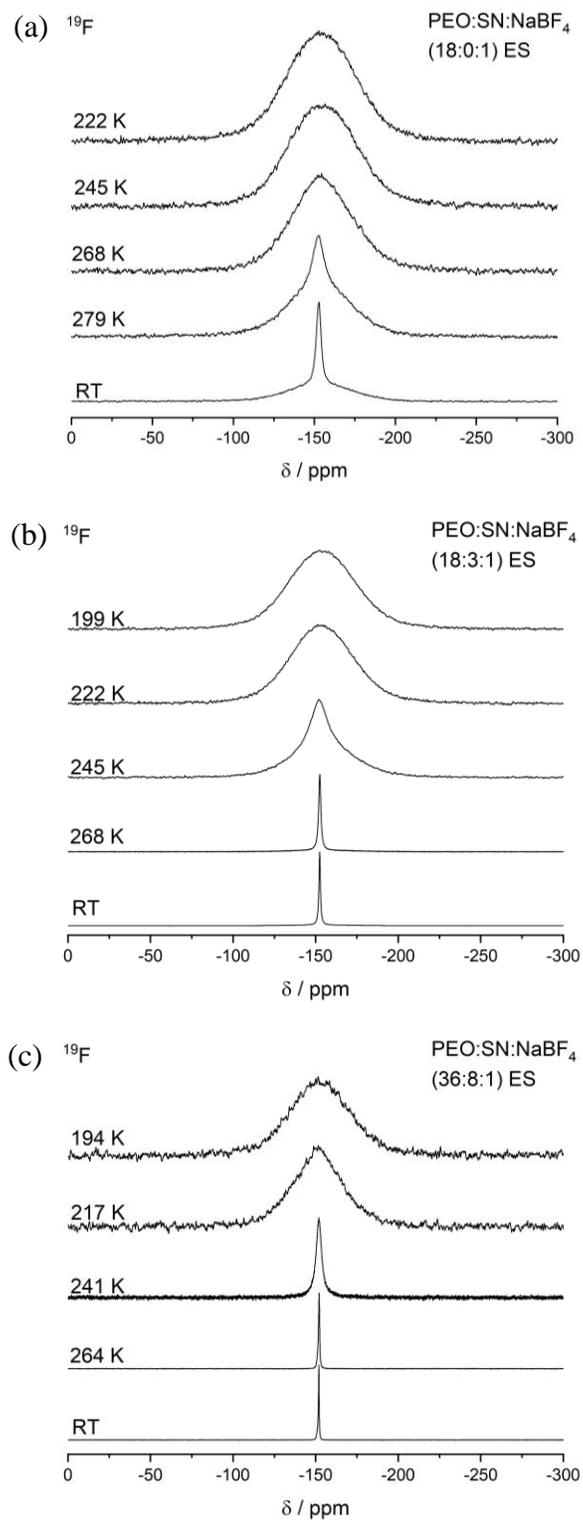
Diese Interpretation wird weiter gefestigt, wenn man die Raumtemperatur-<sup>19</sup>F-Spektren der drei Proben betrachtet (Abbildung 3.74). Als Spin ½ Kern ist <sup>19</sup>F nicht quadrupolar. Dementsprechend existieren auch keine quadrupolaren Satelliten, die in Anwesenheit einer hohen Dynamik in den Zentralübergang rutschen und die Auswertung erschweren können. In der (18:0:1)-Probe lassen sich 85 % der Signalintensität in einer breiten Resonanz wiederfinden, die von einer schmalen Resonanz überlagert wird, die 15 % der Signalintensität darstellt. Nur ein kleiner Teil der BF<sub>4</sub>-Anionen zeigt somit bei Raumtemperatur eine hohe Ionendynamik. In der (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur macht das schmale Signal der mobilen Anionen 50 % der gesamten Signalintensität aus. Erst bei einer Vergrößerung der Grundlinie, siehe Inset, wird deutlich, dass noch eine zweite Fluorumgebung existiert. In der (36:8:1) Probe ist nur eine Fluorumgebung

vorhanden, die bei Raumtemperatur eine sehr hohe Dynamik aufweist. In dieser Probe sind somit alle Anionen bei Raumtemperatur mobil, und da Anionen und Kationendynamik in den PEO-Elektrolyten üblicherweise über die Dynamik der Polymerketten gekoppelt sind, stellt gerade die Probe dieser Zusammensetzung einen hervorragenden Kandidaten für Batterieanwendungen dar.

**Tabelle 3.16:** Chemische Verschiebung ( $\delta$ ) und Linienbreite (FWHH) der statischen  $^{19}\text{F}$ -Signale der Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES, (18:3:1) ES und (36:8:1) ES bei 268 K (265 K für 36:8:1). Zusätzlich sind die nach Waugh und Fedin ermittelten Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  und Aktivierungsenergien für den Anionentransport verzeichnet, sowie der Anteil der Anionen, die bei Raumtemperatur eine hohe Dynamik aufweisen.

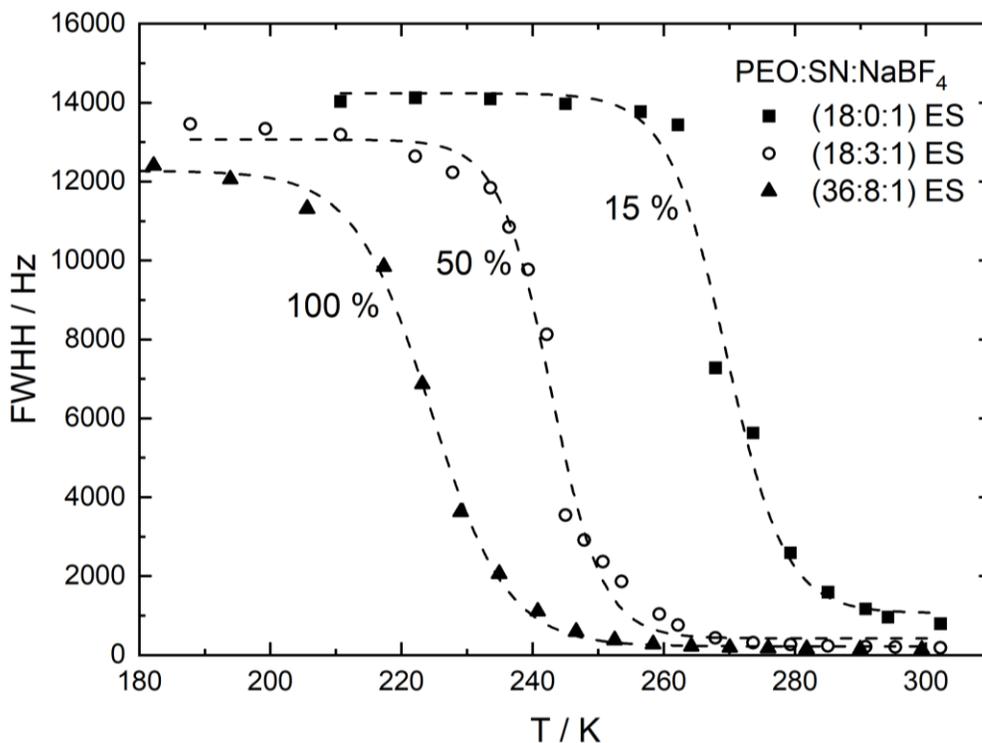
	PEO:NaBF <sub>4</sub>		PEO:SN:NaBF <sub>4</sub>		$T_{\text{onset}}$ (K)	$E_A^{\text{NMR}}(\text{BF}_4^-)$ (kJ/mol)	mobiles BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> bei Raumtemperatur (%)
	$\delta$ (ppm)	FWHH (kHz)	$\delta$ (ppm)	FWHH (Hz)			
(18:0:1) ES	-154	14	-	-	269	42	15
(18:3:1) ES	-154	14	-152	450	243	38	50
(36:8:1) ES	-	-	-152	220	224	35	100

Abbildung 3.75 (a) stellt schließlich die temperaturabhängige Entwicklung des  $^{19}\text{F}$ -Signals der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran dar. Unterhalb von 268 K ist die Anionendynamik eingefroren und die Linienbreite des Signals nimmt einen nahezu konstanten Wert von 14 kHz an. Ab 268 K entwickelt sich eine dynamische Heterogenität. Der Großteil der BF<sub>4</sub>-Ionen bleibt bis Raumtemperatur immobil (Linienbreite 14 kHz). Die (18:3:1)-Verbindung hingegen verlässt bereits bei 245 K den "rigid lattice" Bereich (Abbildung 3.75 (b)). Hier beginnt ein Teil des 14 kHz breiten Signals deutlich schmaler und heterogen zu werden. Bei Raumtemperatur besitzt diese schmale Signalkomponente der mobilen BF<sub>4</sub>-Spezies eine Linienbreite von 206 Hz. In der Probe (36:8:1) lässt sich eine weitere Steigerung der Anionendynamik feststellen (Abbildung 3.75 (c)). Hier beginnt das  $^{19}\text{F}$ -Signal bereits oberhalb von 217 K schmaler zu werden und geht beim Aufwärmen von einem gaußförmigen, 12 kHz breiten Signal in ein lorentzförmiges Signal mit einer Linienbreite von nur 148 Hz bei Raumtemperatur über.



**Abbildung 3.75:** Temperaturabhängige Entwicklung des statischen <sup>19</sup>F-Signals der elektrogesponnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Probe, (18:0:1) ES (a), (18:3:1) ES (b) und (36:8:1) ES (c).

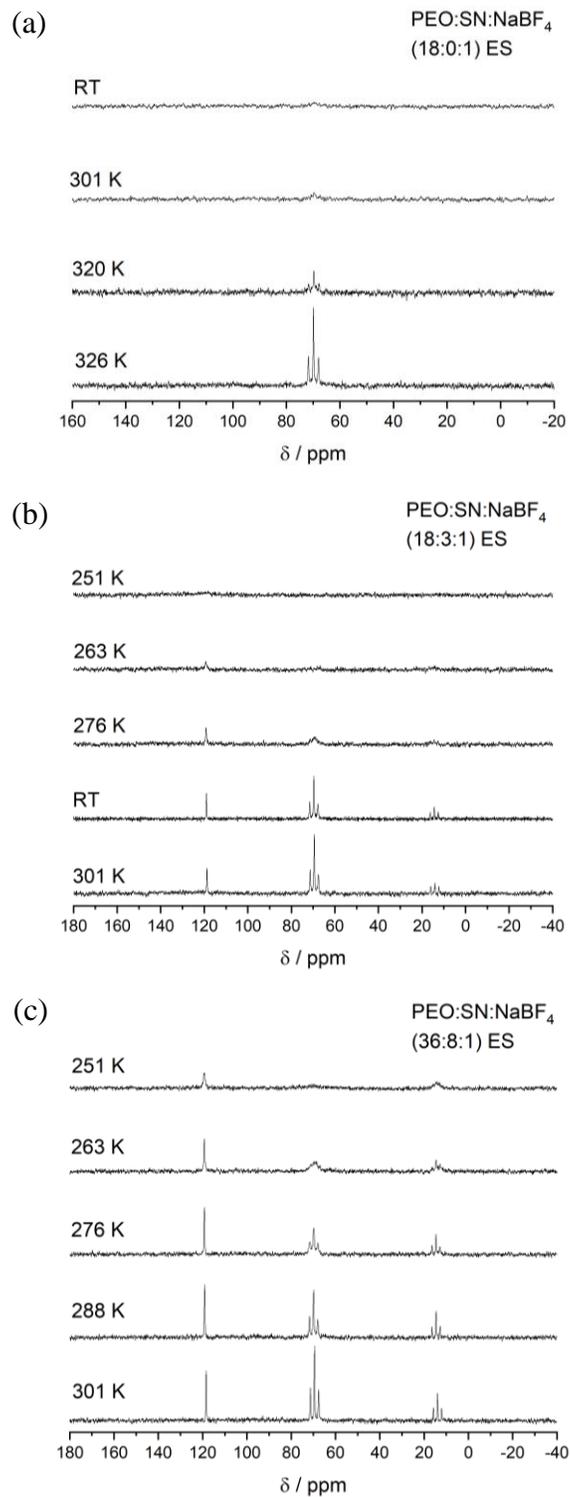
Die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Anionendynamik erfolgt durch eine Auftragung der Linienbreite als Funktion der Temperatur in Abbildung 3.76. Im gemessenen Temperaturbereich immobile Fluorumgebungen der (18:0:1)- und (18:3:1)-Probe, die keine Linienverschmälerung zeigen, wurden zur Übersichtlichkeit im Bild nicht dargestellt. Für die PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran konnte so nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> eine Onset-Temperatur und eine Aktivierungsenergie von 269 K und 42 kJ/mol ermittelt werden. Deutlich besser sind die Eigenschaften der SN-haltigen (18:3:1)-Membran. Die BF<sub>4</sub>-Anionen in der dynamischen, ternären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase weisen bei Raumtemperatur eine Onset-Temperatur von 243 K und eine Aktivierungsenergie von 38 kJ/mol auf. Nur in der Probe der Zusammensetzung (36:8:1) sind alle BF<sub>4</sub>-Anionen bei Raumtemperatur mobil. Die Onset-Temperatur und die Aktivierungsenergie für den Anionentransport beträgt 224 K und 35 kJ/mol.



**Abbildung 3.76:** Auftragung der temperaturabhängigen, statischen <sup>19</sup>F-Linienbreiten (FWHH) des mobilen Anteils der PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>-Probenserie als Funktion der Temperatur. Die Prozentzahlen geben den Anteil des Signals der mobilen Anionen bei Raumtemperatur am gesamten <sup>19</sup>F-Signal an.

### 3.8.3. <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Um nun auch die Polymer-Segmentdynamik zu charakterisieren, wurde auf temperaturabhängige <sup>13</sup>C-MAS-Spektren zurückgegriffen. Unter den gewählten Aufnahmebedingungen werden in dieser Messreihe typischerweise nur Signale von hoch dynamischen PEO-Phasen detektiert, bei denen die Polymerdynamik zur Ausmittlung der direkten dipolaren <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplung führt. Das temperaturabhängige Verhalten der für den Ionentransport relevanten amorphen PEO:(SN):Salz-Phasen kann somit ohne den störenden Einfluss immobilere Phasen wie kristallinem PEO oder kristallinen PEO:Salz-Komplexen beobachtet werden, die ohne Protonenkopplung aufgrund ihrer hohen Linienbreite kein Signal liefern. Bei Raumtemperatur, gezeigt in Abbildung 3.77 (a), wird von der binären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) ES-Membran unter den in dieser Arbeit verwendeten Messbedingungen ein kaum wahrnehmbares Signal bei 69,7 ppm erhalten. Erst beim Aufheizen der Probe nimmt die Signalintensität als Folge der Steigerung der Segmentdynamik zu, bis bei 326 K klar die Tripletform des Signals zu erkennen ist. Dieses Signal wird der amorphen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase zugeordnet. Die ternäre SN-haltige PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) ES-Membran weist hingegen bereits bei Raumtemperatur ein deutliches PEO-Signal bei 69,6 ppm auf (Abbildung 3.77 (b)). Das Vorliegen der Tripletform zeigt auch hier wieder die schnelle Segmentdynamik, die eine Ausmittlung der direkten <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Dipolkopplung kennzeichnet. Es verbleibt nur die schwächere indirekte skalare Kopplung, die durch dynamische Effekte nicht beeinflusst wird. Ebenso ist auch für die Methylengruppen des SN bei 14 ppm ein Triplet zu erkennen, sowie das Singulett der Nitrilgruppen bei 119 ppm. Das Abkühlen der Probe führt zum Einsetzen der direkten <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Dipolkopplung aufgrund der nachlassenden Dynamik und damit zu einer starken Linienverbreiterung. Bei 276 K überwiegt die direkte Kopplung bereits die skalare Kopplung und die Tripletform des Signals ist weder im PEO-Signal bei 69,6 ppm noch im SN-Signal bei 14 ppm zu erkennen. Bei weiterem Abkühlen verschwinden die Signale schließlich vollständig. Auch hier zeigen sowohl das Signal des PEOs, sowie die Signale des SNs, die gleiche Temperaturabhängigkeit. Somit ist naheliegend, dass die <sup>13</sup>C-Resonanzen auf eine PEO- und SN-haltige Phase zurückzuführen sind.



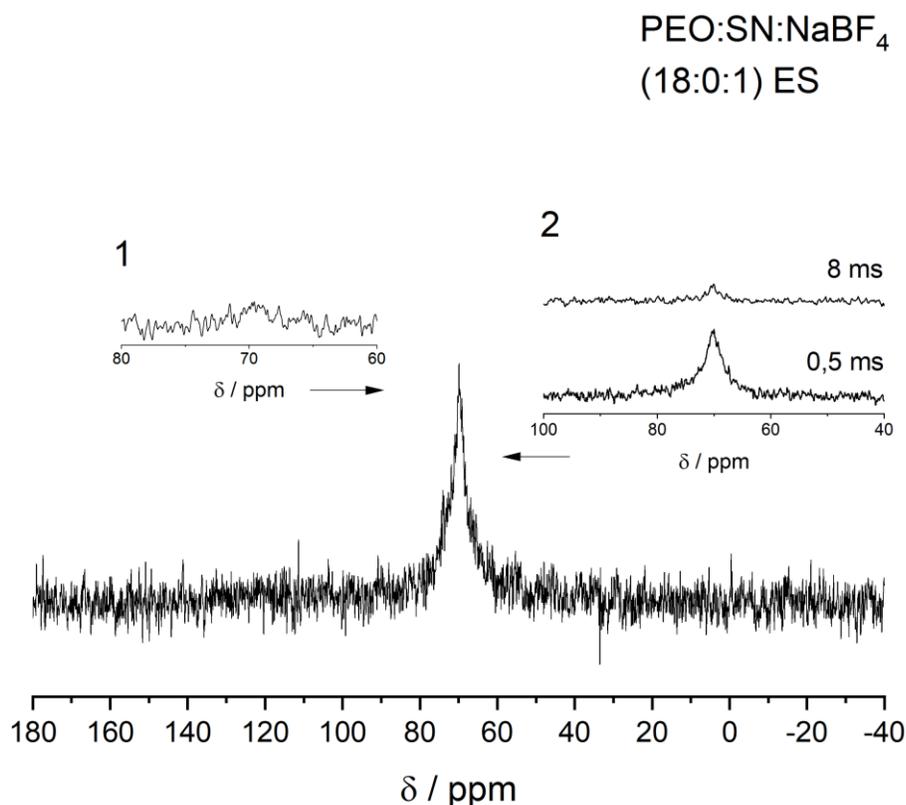
**Abbildung 3.77:** <sup>13</sup>C-MAS-NMR-Spektren der über ES hergestellten Proben PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) (a), (18:3:1) (b) und (36:8:1) (c) bei verschiedenen Temperaturen.

Die temperaturabhängigen <sup>13</sup>C-MAS-Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1) ES-Membran (Abbildung 3.77 (c)) zeigen ebenfalls im Bereich um die Raumtemperatur das Triplett-Signal der PEO- und SN-Methylengruppen sowie das Singulett der SN-Nitrilgruppen. Auch hier führt das Abkühlen der Probe wieder zu einer kollektiven Verbreiterung der <sup>13</sup>C-Signale, was erneut ein deutlicher Hinweis dafür ist, dass hier eine hoch dynamische PEO und SN-haltige Phase beobachtet wird. Im Vergleich zur (18:3:1)-Probe ist jedoch die Segmentdynamik nochmals gesteigert. Erst bei 251 K verschwindet das PEO-Signal vollständig. Die SN-Signale sind bei dieser Temperatur noch schwach wahrnehmbar und deuten somit noch eine gewisse Restdynamik der SN-Moleküle in der Polymermatrix an.

Die temperaturabhängigen Kohlenstoffspektren der Proben zeigen somit denselben Trend, der auch für die Kationen- und Anionendynamik in den <sup>23</sup>Na bzw. <sup>19</sup>F Messungen beobachtet wurde. In der amorphen binären PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase ist die Dynamik bei Raumtemperatur noch stark eingeschränkt. Nur die SN-haltige, ternäre PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase der (18:3:1)- und (36:8:1)-Proben zeigt bei Raumtemperatur eine hohe Dynamik, gekennzeichnet durch die deutlich wahrnehmbare Triplettaufspaltung der an Protonen gebundenen Kohlenstoffe des PEOs und SNs in dieser Phase.

Um die Charakterisierung der Polymerelektrolyte fortzuführen, wurden des Weiteren von allen Proben bei Raumtemperatur quantitative <sup>13</sup>C-MAS-Einpulsspektren unter Protonenentkopplung sowie <sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren mit verschiedenen Kontaktzeiten aufgenommen. Abbildung 3.78 zeigt das unter Protonenentkopplung aufgenommene Spektrum der binären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:0:1) Membran. Hier zeigt sich bei Raumtemperatur nur ein breites, undefiniertes und heterogenes Signal bei 70,5 ppm. Wie in Inset 1 nochmal gezeigt, ergibt eine Messung ohne Protonenentkopplung bei dieser Probe kein Messsignal. Die CP-MAS-Spektren in Inset 2 liefern bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,5 ms ebenfalls ein breites, heterogenes Signal, während bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms nur noch ein geringes Restsignal mit einer Linienbreite von etwa 200 Hz detektiert wird. Dieses Signal bei langen Kontaktzeiten kann nicht kristallinem PEO zugeordnet werden, da dieses bei Raumtemperatur einen schnellen exponentiellen Abfall zu langen Kontaktzeiten zeigt und somit hier nicht mehr detektierbar ist. Diese Resonanz gibt das Signal der amorphen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase wieder. Bei kurzen Kontaktzeiten überlagern sich die Signale von amorphem PEO:NaBF<sub>4</sub> und kristallinem PEO. Die bisher untersuchten Membranen haben gezeigt, dass das Maximum der relativen Intensität der amorphen PEO:(SN):Salz-Phasen typischerweise zu kurzen Kontaktzeiten verschiebt, umso schwächer die Dynamik in dieser Phase ist. Aus den

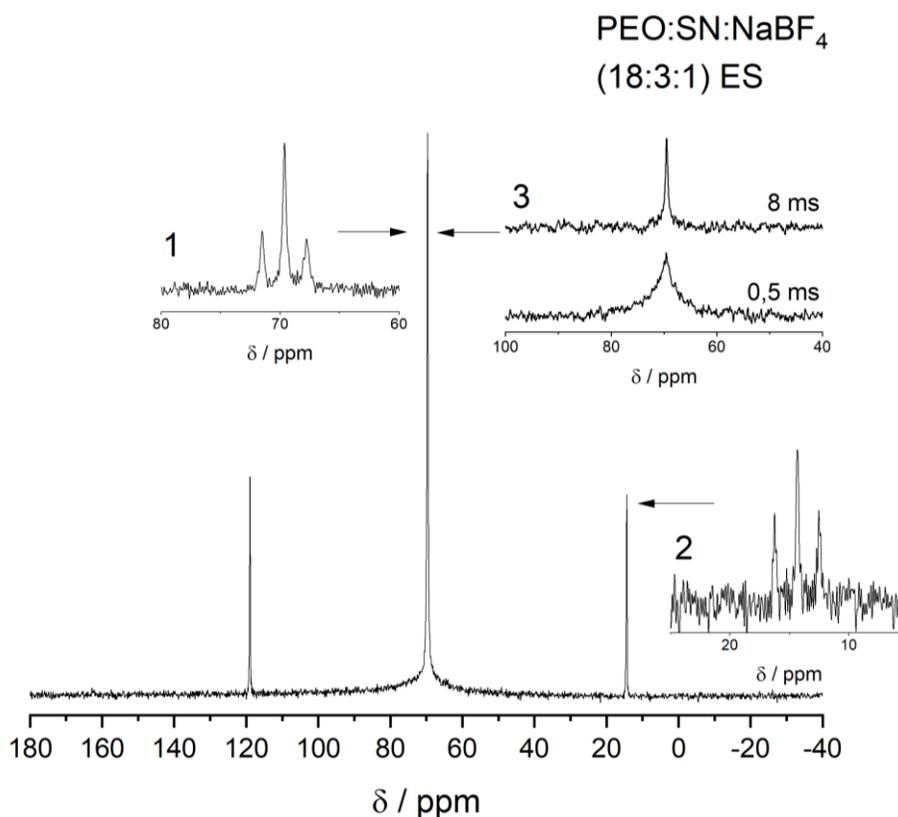
$^{13}\text{C}$ -Messungen ohne Protonenentkopplung ist bei dieser Probe bereits deutlich geworden, dass die Polymerdynamik der amorphen PEO:Salz-Phase bei Raumtemperatur stark eingeschränkt ist. Somit lassen sich in dieser Probe die Signale des kristallinen PEOs und der amorphen PEO: $\text{NaBF}_4$ -Phase nicht klar voneinander trennen.



**Abbildung 3.78:** Unter Protonenentkopplung aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN: $\text{NaBF}_4$  (18:0:1)-Probe bei Raumtemperatur. Ohne Protonenentkopplung wird bei dieser Probe kein Signal erhalten (Inset 1). Inset 2 zeigt  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,5 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Analog zur binären PEO:SN: $\text{NaBF}_4$  (18:0:1) ES-Membran wurde auch von der ternären PEO:SN: $\text{NaBF}_4$  (18:3:1) ES-Membran ein  $^{13}\text{C}$ -MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung bei Raumtemperatur aufgenommen, das in Abbildung 3.79 gezeigt wird. Hier zeigt sich ein schmales, nur 27 Hz breites, Signal bei 69,6 ppm, das in der SN-freien Probe nicht vorhanden ist und ohne Protonenentkopplung ein deutliches Triplett liefert (Inset 1). Des Weiteren zeigt ebenfalls das Signal der SN-Methylengruppen bei 14 ppm eine Triplettform ohne Protonenentkopplung (Inset 2)

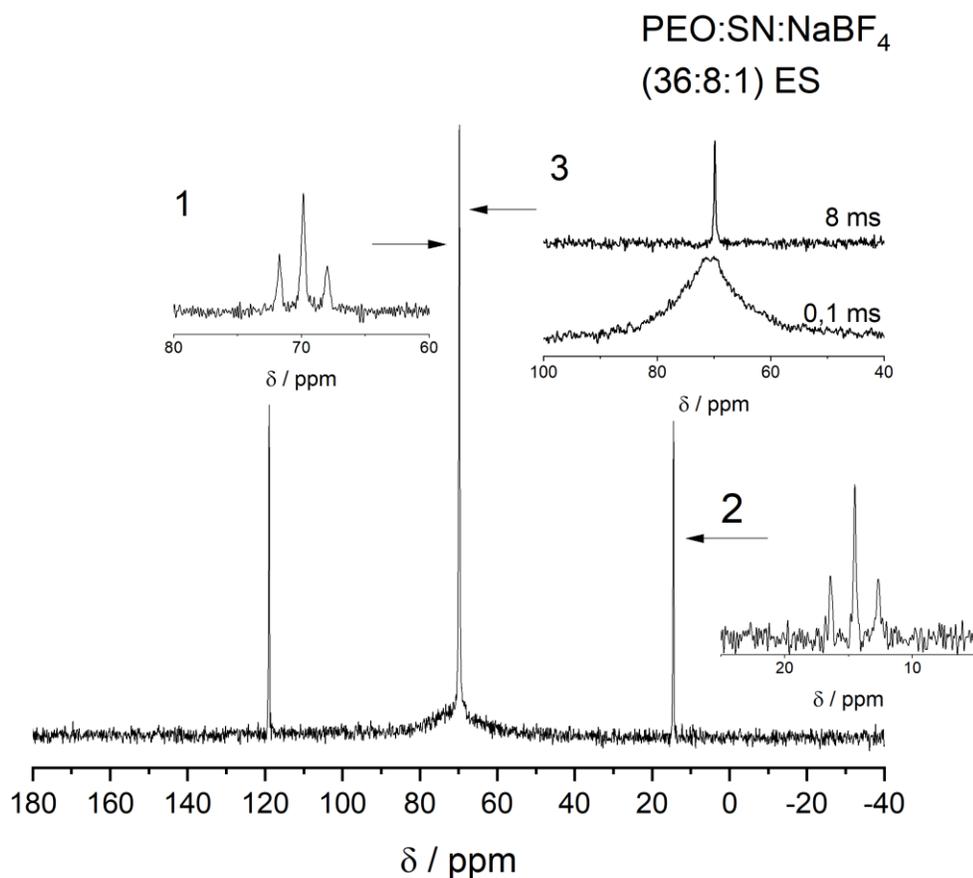
und das SN-Nitrilsingulett ist bei 119 ppm deutlich erkennbar. Diese drei Signale können somit anhand der bisher gewonnenen Daten einer SN-haltigen PEO-Phase zugeordnet werden. Auch im CP-MAS-Spektrum bei einer Kontaktzeit von 8 ms ist das Signal dieser Phase deutlich zu erkennen, während bei einer kurzen Kontaktzeit von 0,5 ms mehrere sich überlagernde PEO:Signale detektiert werden. Da aus den <sup>23</sup>Na und <sup>19</sup>F-Messungen geschlossen werden kann, dass in dieser Probe zwei verschiedene Natrium und Fluorumgebungen vorhanden sind, lässt sich das bei einer kurzen Kontaktzeiten von 0,5 ms aufgenommene Signal kristallinem PEO, amorphem PEO:NaBF<sub>4</sub> sowie amorphem PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> zuordnen, während das Signal bei einer langen Kontaktzeit von 8 ms von amorphem PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> dominiert wird.



**Abbildung 3.79:** Unter Protonenkopplung aufgenommenes <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum der elektrogewonnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der CH<sub>2</sub> Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenkopplung, Inset 2 das Triplet der CH<sub>2</sub>-Gruppen des SN. Inset 3 zeigt <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,5 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

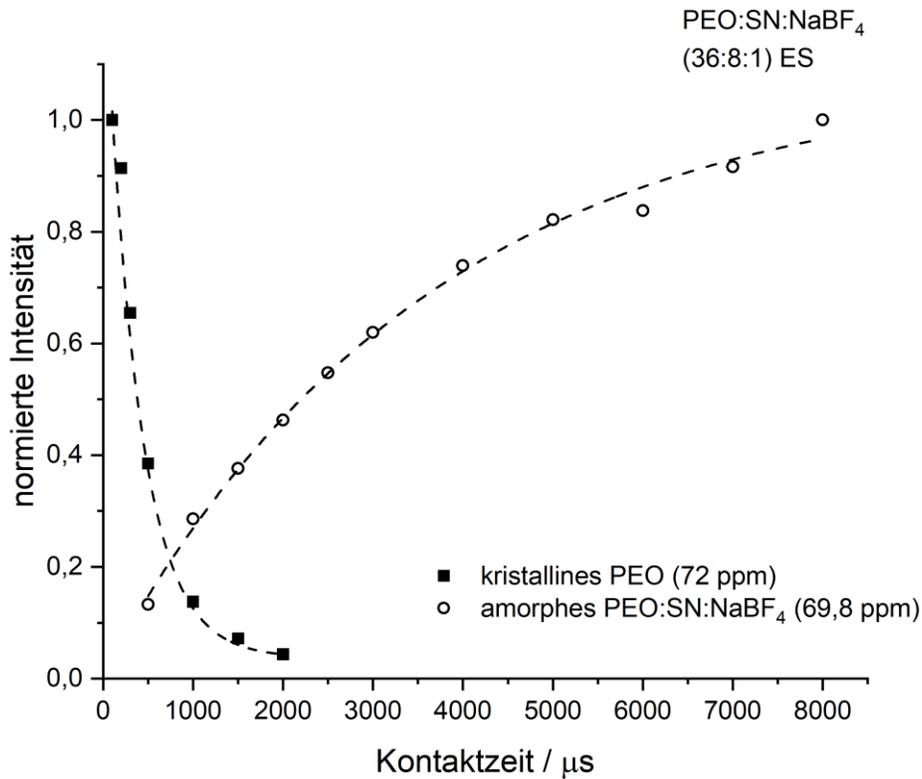
Auch in dieser Probe lassen sich die Signale des kristallinen PEOs und des amorphen PEO:NaBF<sub>4</sub> aufgrund des ähnlichen Kontaktzeitverhaltens und der hohen Linienbreite nicht voneinander trennen. Jedoch ist es möglich den Anteil der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase an der gesamten gemessenen <sup>13</sup>C-Signalintensität abzuschätzen. Die Auswertung der <sup>13</sup>C-MAS-Messung unter Protonenentkopplung liefert dabei 30,6 % der gesamten <sup>13</sup>C-Signalintensität für das PEO in der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase. Kristallinem PEO und amorphem PEO:NaBF<sub>4</sub> können zusammen 56,1 % der Signalintensität zugeordnet werden. Weitere 13,3 % der <sup>13</sup>C-Signalintensität gehen auf die zwei Kohlenstoffsignale des SNs zurück. Hieraus ergibt sich ein Verhältnis der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase an der gesamten PEO-Signalintensität von 35 %. Für das PEO zu SN Verhältnis innerhalb der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase folgt 13,8 zu 3 (bzw. 4,6:1). Betrachtet man das PEO zu SN Verhältnis der gesamten Probe ergibt sich hierbei 39:3 (bzw. 13:1). Es liegt somit nach dem elektrospinning ein starkes SN-Defizit im Vergleich zur Einwaage von 18:3 vor, wie es auch schon für die Proben ähnlicher Zusammensetzung des PEO:SN:LiTFSI und des PEO:SN:LiBOB-Systems beobachtet wurde.

Die Auswertung der <sup>13</sup>C-Spektren der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1) ES-Membran gestaltet sich hingegen deutlich einfacher, da hier aus der <sup>23</sup>Na- und <sup>19</sup>F-Messungen bereits ersichtlich wurde, dass nur eine salzhaltige PEO-Phase vorhanden ist. Im <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung in Abbildung 3.80 sind nur die Signale der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase sowie des kristallinen PEOs erkennbar. Das PEO in der amorphen, ternären Phase besitzt eine Linienbreite von nur 26 Hz bei 69,8 ppm und liefert ein Triplett bei Messung ohne Protonenentkopplung (Inset 1). Die Signale des SNs zeigen sich wieder bei 119 ppm (Singulett), sowie 14 ppm (Triplett ohne Protonenentkopplung, Inset 2). In den CP-MAS-Spektren bei verschiedenen Kontaktzeiten lassen sich weiterhin die Signale der amorphen, ternären Phase sowie des kristallinen PEOs deutlich trennen (Inset 3). Bei einer Kontaktzeit von 8 ms liefert dieses Experiment ausschließlich das Signal der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase. Bei kurzen Kontaktzeiten hingegen dominiert das kristalline PEO mit einer Linienbreite von etwa 700 Hz bei 72 ppm das Spektrum.



**Abbildung 3.80:** Unter Protonenkopplung aufgenommenes <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum der elektrogesponnenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1)-Probe bei Raumtemperatur. Inset 1 zeigt die Triplettaufspaltung der CH<sub>2</sub> Gruppen von PEO bei Messung ohne Protonenkopplung, Inset 2 das Triplett der CH<sub>2</sub>-Gruppen des SN. Inset 3 zeigt <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H}-CP-MAS-Spektren bei einer kurzen (0,1 ms) und einer langen (8 ms) Kontaktzeit.

Da sich das Kontaktzeitverhalten der beiden PEO-Phasen somit in dieser Probe wieder deutlich unterscheidet, lassen sich hier die CP-Spektren anpassen und die normierte Intensität der beiden PEO-Umgebungen als Funktion der Kontaktzeit darstellen (Abbildung 3.81). Das kristalline PEO zeigt einen exponentiellen Abfall und ist bei Kontaktzeiten über 2 ms nicht mehr detektierbar. Das Signal der amorphen, ternären Phase hingegen nimmt zu längeren Kontaktzeiten stetig zu. Das Maximum wurde nicht erreicht.



**Abbildung 3.81:** Normierte Intensität von kristallinem PEO (72 ppm) und amorphem PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (69,8 ppm) der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (36:8:1) ES-Membran als Funktion der im <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-CP verwendeten Kontaktzeit bei Raumtemperatur.

Betrachtet man nun erneut das <sup>13</sup>C-MAS-Spektrum unter Protonenentkopplung, so lassen sich 50 % der <sup>13</sup>C-Signalintensität kristallinem PEO zuordnen, 28,5 % dem PEO der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase sowie 21,5 % den beiden SN-Signalen. Somit bilden 36 % des PEOs die amorphe PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase während 64 % des PEOs in der kristallinen, reinen PEO-Phase vorliegen. Zieht man noch die Intensität der SN-Signale hinzu, so ergibt sich ein PEO zu SN-Verhältnis innerhalb der PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase von 21,2:8 (bzw. 2,7:1). Für das Verhältnis des gesamten PEOs zu SN ergibt sich hier 58,4:8 (bzw. 7,3:1). Die Einwaage vor dem Elektrospinnen betrug 36:8. Somit liegt auch in dieser Probe nach dem Elektrospinning ein SN-Defizit vor. Aufgrund des hohen Anteils von kristallinem reinen PEO ist die amorphe ternäre Phase jedoch stark an SN angereichert. Die Steigerung der Polymerdynamik in der ternären Phase der (36:8:1)-Probe gegenüber der ternären Phase der (18:3:1)-Probe kann somit eine Folge des deutlich höheren SN-Anteils in dieser Phase sein.

### 3.8.4. Zusammenfassende Diskussion: PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>

Den Abschluss dieses Kapitels bildet mit PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub> ein System aus der Klasse der Natrium-Ionenleiter. Untersucht wurden mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie elektrogenesponnene Membranen der Zusammensetzung PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub> (18:0:1), (18:3:1) und (36:8:1). Aus den gewonnenen <sup>23</sup>Na und <sup>19</sup>F-Daten der (18:0:1)-Probe wird deutlich, dass die binäre, amorphe PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase bis Raumtemperatur stark in ihrer Dynamik eingeschränkt ist. So zeigt nur ein kleiner Anteil der Anionen (etwa 15 %) bei Raumtemperatur eine signifikante Linienverschmälerung, während der überwiegende Teil der Anionen bis Raumtemperatur immobil bleibt. Die temperaturabhängigen <sup>23</sup>Na-Spektren, die die Kationendynamik charakterisieren, spiegeln dies ebenfalls wieder. Anionen- und Kationendynamik sind auch in diesem System wieder an die Segmentbewegung des Polymers gekoppelt. Demzufolge liefern <sup>13</sup>C-MAS-Experimente bei Raumtemperatur hier kein Signal, da die Segmentbewegung des Polymers nicht schnell genug ist, um die direkte <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Dipolkopplung effizient auszumitteln. Der geringe Anteil der bei Raumtemperatur mobilen Kationen und Anionen ist möglicherweise auf eine gewisse Restfeuchtigkeit des Probenmaterials zurückzuführen, da Wasser wie SN die Segmentdynamik des Polymers motiviert <sup>[92]</sup>. Dementsprechend einfacher gestaltet sich die Diskussion der Daten der Probe der Zusammensetzung (36:8:1). Hier liefern sowohl die <sup>23</sup>Na als auch die <sup>19</sup>F-Spektren bei Raumtemperatur schmale, homogene Signale, die zeigen, dass nur eine natrium- und fluorhaltige Umgebung vorliegt. Die <sup>13</sup>C-MAS-Spektren zeigen eine hohe Polymersegmentdynamik bei Raumtemperatur und über die temperaturabhängige Entwicklung der <sup>13</sup>C-Signale, dass das SN in der Polymermatrix gelöst ist. Hier liegt eine hoch dynamische PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase vor. Deutlich komplexer hingegen ist die Zusammensetzung der (18:3:1)-Probe. Die temperaturabhängigen <sup>19</sup>F und <sup>23</sup>Na-Spektren zeigen das Vorhandensein von zwei verschiedenen natrium- und fluorhaltigen Umgebungen. Aus dem Vergleich der Spektren dieser Probe mit denen der Proben (18:0:1) und (36:8:1) ist ersichtlich, dass die binäre PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase und die ternäre PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase in der (18:3:1)-Probe zu koexistieren scheinen.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Kationen und Anionendynamik nach Waugh und Fedin <sup>[14]</sup> liefert für den geringen Anteil der bei Raumtemperatur mobilen Ionen der (18:0:1)-Probe eine Aktivierungsenergie von 42 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 271 \text{ K}$ ) für die Kationendynamik und ebenfalls 42 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 269 \text{ K}$ ) für die Anionendynamik. Das Hinzufügen von SN zur Probenzusammensetzung führt zu einer deutlichen Verringerung der Aktivierungsenergien. Für die

ternäre, amorphe PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase der (18:3:1)-Probe wurden Aktivierungsenergien von 39 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 250$  K) für die Kationendynamik und 38 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 243$  K) für die Anionendynamik ermittelt. In der ternären, amorphen Phase der (36:8:1)-Probe liegen die Aktivierungsenergien bei 36 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 233$  K) bzw. 35 kJ/mol ( $T_{\text{onset}} = 224$  K) für Kationen und Anionen.

Da neben den binären und ternären amorphen Phasen auch noch reines, kristallines PEO in den Proben vorliegt, und sich gerade die Signale der binären, amorphen PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase und dieses kristallinen PEOs nicht effizient trennen lassen, gestaltet sich eine Quantifizierung der Anteile aller Phasen schwierig. Für die Probe der Zusammensetzung (18:3:1) kann zumindest der Anteil der ternären PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase an der gesamten PEO-<sup>13</sup>C-Signalintensität ermittelt werden, der 35 % beträgt. In der Probe (36:8:1), in der neben der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase nur kristallines PEO vorliegt, beträgt der Anteil der ternären, amorphen Phase 36 %. Die höhere Dynamik in der ternären Phase der (36:8:1)-Probe gegenüber der (18:3:1)-Probe lässt sich hier mit einem höheren SN-Anteil in dieser Phase in Verbindung bringen. Das PEO zu SN-Verhältnis beträgt 4,6:1 (oder 13,8:3) für die ternäre Phase der (18:3:1)-Probe bzw. 2,7:1 (oder 21,2:8) für die ternäre Phase der (36:8:1)-Probe. Innerhalb der ternären amorphen Phasen beider Proben ist der SN-Anteil folglich deutlich höher als es die Einwaage vermuten lässt. Vergleicht man abschließend noch das Verhältnis der <sup>13</sup>C-Signalintensitäten des SN zur Signalintensität aller PEO-Resonanzen, lässt sich auch in dieser Probenserie insgesamt wieder ein SN-Defizit gegenüber der Einwaage bestimmen. So beträgt in der, laut Einwaage, PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1)-Probe das tatsächliche PEO zu SN-Verhältnis 39:3. In der Probe der Zusammensetzung (36:8:1) beträgt das PEO zu SN-Verhältnis 58:8, siehe Tabelle 3.17. Über das PEO zu NaBF<sub>4</sub>-Verhältnis in den elektrogesponnenen Proben kann, wie bereits im PEO:SN:LiBF<sub>4</sub>-System beschrieben, über die <sup>13</sup>C-NMR-Studien keine experimentell verifizierbare Aussage getroffen werden, da das Anion im Gegensatz zu BOB<sup>-</sup> und TFSI keinen Kohlenstoff enthält.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der XRD- und DSC-Messungen<sup>[56]</sup> konnten auch in der NMR-Spektroskopischen Charakterisierung der elektrogesponnenen PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>-Membranen keine Hinweise auf größere Mengen immobilisierter, kristalliner PEO:NaBF<sub>4</sub>-Komplexe gefunden werden. Die NMR-Spektroskopischen Ergebnisse legen aber auch nahe, dass, für eine erfolgreiche Anwendung als Feststoffelektrolyt in einer Batterie, die binäre, amorphe PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase ebenfalls eine zu geringe Dynamik bei Raumtemperatur aufweist. Die ternäre PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase zeigt jedoch eine hervorragende Dynamik auch deutlich unter der

Raumtemperatur. Besonders die (36:8:1) ES Membran, bei der alle Ionen bei Raumtemperatur mobil vorliegen, nur die ternäre PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase (neben kristallinem PEO) nachweisbar war, und die Aktivierungsenergien von 36 kJ/mol für die Kationen bzw. 35 kJ/mol für die Anionen besitzt, stellt einen vielversprechenden Kandidaten als Feststoffelektrolyt in Natriumbatterien dar.

**Tabelle 3.17:** Mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ermittelte PEO zu SN-Verhältnisse der elektrogenen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> (18:3:1) und (36:8:1)-Membran. Weiterhin ist der prozentuale Anteil der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase an der Membranzusammensetzung angegeben.

PEO:SN:NaBF <sub>4</sub>		(18:3:1)	(36:8:1)
	<b>Einwaage</b>	18:3:1	36:8:1
	<b>Verhältnis PEO<sub>ges</sub> zu SN</b>	39:3	58:8
	<b>Verhältnis PEO zu SN in der ternären amorphen Phase</b>	13,8:3	21,2:8
<b>Anteil</b>			
	<b>der amorphen PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase:</b>	35 %	36 %

### 3.9. Abschließende Bewertung

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene NMR-Spektroskopische Charakterisierung stellt die erste umfangreiche Studie dieser Art an elektrogesponnenen Polymerelektrolyten dar. Um eine gewisse Vergleichbarkeit der Eigenschaften der untersuchten Proben zu erhalten, wurden für den elektrospinning Prozess Ausgangslösungen mit identischer PEO:(SN):Salz-Stöchiometrie hergestellt. Beim Elektrospinnen besitzt man im Vergleich zur Herstellung von Polymerelektrolyten über Lösungsgießen nicht die gleichen Freiheiten hinsichtlich der Zusammensetzung der Ausgangslösung. Das PEO zu Salz-Verhältnis von (18:1) stellt hier die maximale spinnbare Salzkonzentration dar. Demzufolge wurden für alle verwendeten Salze Proben dieser Zusammensetzung hergestellt und charakterisiert. In einer weiteren Probenserie, den PEO:SN:Salz (18:3:1)-Membranen, wurde versucht bei maximaler Salzkonzentration noch zusätzlich SN in das Material einzubringen. Des Weiteren wurden Ausgangslösungen mit doppeltem PEO:Salz-Verhältnis und nochmals höherem SN-Anteil (Stöchiometrie PEO:SN:Salz (36:8:1)) gesponnen und charakterisiert.

Die durchgeführten Untersuchungen der Proben mittels  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{19}\text{F}$  bzw.  $^{11}\text{B}$  NMR-Spektroskopie sowie  $^{13}\text{C}$ -MAS,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS und  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -CP- $^7\text{Li}$ -REDOR lieferten hierbei einen interessanten Einblick in die Struktur und die dynamischen Prozesse in diesen zutiefst heterogenen Systemen. Generell liegt in diesen elektrogesponnenen Membranen neben reinem kristallinen PEO mindestens eine salzhaltige amorphe PEO-Phase vor. Die amorphen Phasen stellen auch in den elektrogesponnenen Systemen die ionenleitenden Phasen dar und die NMR-Spektroskopischen Ergebnisse zeigen deutlich, dass Anionen und Kationendynamik eng mit der Segmentbewegung der Polymerketten in der jeweiligen amorphen Phase verknüpft sind. Ebenso konnte gezeigt werden, dass das in den amorphen PEO:Salz-Phasen gelöste SN die Dynamik der Polymerketten motiviert. Es zeigt sich allgemein, dass bei Zusatz von SN als „Schmiermittel“ durch den gekoppelten Ladungstransportmechanismus auch die Anionen und Kationendynamik bereits bei deutlich tieferen Temperaturen gegenüber SN-freien Proben einsetzt. Dies ist vor allem für Anwendungen interessant, bei denen die Batterien auch Umgebungstemperaturen deutlich unterhalb von Raumtemperatur ausgesetzt sind, beispielsweise im Bereich der Elektromobilität.

Neben diesen allgemeinen Trends konnten in den verschiedenen untersuchten Systemen jedoch auch deutlich Unterschiede unter Verwendung der verschiedenen Alkalimetallsalze festgestellt werden. So genügte im PEO:(SN):LiBF<sub>4</sub>-System der elektrospinning Prozess alleine schon, um die

Ausbildung des unerwünschten, kristallinen PEO:LiBF<sub>4</sub> (3:1)-Komplexes in der elektrogewonnenen PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> (18:0:1) Membran im Vergleich zu einer über Lösungsgießen hergestellten Vergleichsprobe zu unterdrücken. Die resultierende Membran stellte sich als Phasengemisch aus kristallinem PEO und amorphem PEO:LiBF<sub>4</sub> dar. Bei Hinzugabe von SN zur Ausgangslösung, Probe (18:3:1), entstand eine aus kristallinem PEO und amorphem PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> aufgebaute ES-Membran mit nochmals deutlich verbesserter Kationen- und Anionendynamik, siehe Tabelle 3.18.

Im PEO:(SN):LiTFSI-System konnten jedoch in der elektrogewonnenen binären PEO:SN:LiTFSI (18:0:1)-Membran eindeutig Anteile des unerwünschten kristallinen PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes identifiziert werden. Die Membran ist hier ein Phasengemisch aus kristallinem PEO, kristallinem PEO:LiTFSI (6:1) sowie amorphem PEO:LiTFSI. Erst durch Hinzufügen von SN zur Ausgangslösung gelang die Unterdrückung des PEO:LiTFSI (6:1)-Komplexes und es konnten in den ternären PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) und (36:8:1)-Membranen nur noch Anteile von amorphem PEO:SN:LiTFSI sowie kristallinem PEO beobachtet werden.

Die binäre über ES hergestellte PEO:SN:LiBOB (18:0:1)-Probe wies wiederum keine Hinweise auf immobile, kristalline PEO:LiBOB-Komplexe auf. Diese Probe stellt sich als Phasengemisch aus kristallinem PEO und amorphem PEO:LiBOB dar. Hinzufügen von SN in den ternären PEO:SN:LiBOB (18:3:1)- und (36:8:1)-Proben erzeugt aus kristallinem PEO und amorphem PEO:SN:LiBOB aufgebaute Membranen.

Als besonders interessant erweist sich das System PEO:(SN):NaBF<sub>4</sub>. Während hier die binäre (18:0:1) ES-Membran aus amorphem PEO:NaBF<sub>4</sub> und kristallinem PEO aufgebaut ist, weist die (36:8:1)-Membran nur Anteile von kristallinem PEO und amorphem PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> auf. In der (18:3:1) scheinen neben kristallinem PEO jedoch sowohl amorphes PEO:NaBF<sub>4</sub> als auch amorphes PEO:SN:NaBF<sub>4</sub> gemeinsam vorzuliegen. In der (18:0:1)-Membran ist nur ein kleiner Teil der Ionen (15 %) bei Raumtemperatur mobil, während der Großteil immobil bleibt. Durch die ternäre, amorphe PEO:SN:NaBF<sub>4</sub>-Phase steigt der Anteil der mobilen Ionen in der (18:3:1)-Probe bei Raumtemperatur auf 50 %. Nur in der (36:8:1)-Probe sind alle Ionen bei Raumtemperatur hoch mobil. Um dieses System zu optimieren und eine möglichst hohe Dynamik aller Ionen zu erzielen, muss die Zusammensetzung aus PEO, SN und NaBF<sub>4</sub> so gewählt werden, dass auch die amorphe, binäre PEO:NaBF<sub>4</sub>-Phase weitgehend unterdrückt wird.

Abschließend muss unter diesem Gesichtspunkt jedoch auch festgestellt werden, dass die Stöchiometrie der Einwaage von der der resultierenden Membranen, gerade in Bezug auf das

Additiv SN, oftmals drastisch abweicht. Gerade bei hohen SN-Konzentrationen hat sich auch gezeigt, dass eine erfolgreiche Herstellung der Membranen oft fehlschlägt. So wurden beispielsweise zu Beginn dieser Arbeit im System PEO:SN:LiBF<sub>4</sub> auch Membranen mit der Einwaage (36:8:1) und (36:14:1) grob charakterisiert und Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport von nur 35 kJ/mol bzw. 34 kJ/mol ermittelt. Im späteren Verlauf dieser Arbeit konnten jedoch diese Zusammensetzungen nicht in ausreichender Menge mit denselben Eigenschaften für eine ausführlichere NMR-Spektroskopische Charakterisierung reproduziert werden. Um zumindest den Einfluss äußerer Umgebungsfaktoren wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit zu minimieren, laufen im Moment Vorbereitungen um das Elektrospinning in einer Argonbox durchzuführen. Doch bereits jetzt zeigen die elektrogesponnenen Membranen ionische Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien, die die Eigenschaften der über klassisches Lösungsgießen hergestellten Elektrolyte zum Teil übertreffen. Durch eine Optimierung des Syntheseverfahrens ist von einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften auszugehen. Gerade durch die Möglichkeit, Anoden und Kathoden über Elektrospinning direkt mit einem dünnen Elektrolyt-Film zu beschichten, um beispielsweise Stöße und Vibrationen abzufedern oder Volumenänderungen beim Be- und Entladen der Elektroden abzufangen <sup>[1]</sup>, bietet diese Technik ein hohes Potential für den Einsatz in Feststoffbatterien verschiedenster Zellkompositionen.

**Tabelle 3.18:** Überblick über die Aktivierungsenergien für den Kationen- und Anionentransport in den amorphen, binären bzw. ternären Phasen aller im Rahmen dieser Arbeit mittels der Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisierten PEO:SN:Salz-Elektrolyte.

Probe	$E_A(\text{Kation})$ kJ/mol	$E_A(\text{Anion})$ kJ/mol
PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> (18:0:1) SC	39	40
PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> (18:0:1) ES	38	39
PEO:SN:LiBF <sub>4</sub> (18:3:1) ES	36	37
PEO:SN:LiTFSI (18:0:1) ES	40	41
PEO:SN:LiTFSI (18:3:1) ES	38	38
PEO:SN:LiTFSI (36:8:1) ES	36	36
PEO:SN:LiBOB (18:0:1) ES	41	42
PEO:SN:LiBOB (18:3:1) ES	39	40
PEO:SN:LiBOB (36:8:1) ES	38	37
PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> (18:0:1) ES	42	42
PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> (18:3:1) ES	39	38
PEO:SN:NaBF <sub>4</sub> (36:8:1) ES	36	35

## 4. Kristalline Ionenleiter: Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminat

In den meisten ionischen Festkörpern sind die Ionen auf ihren Gitterplätzen gefangen. Sie vibrieren dort zwar kontinuierlich mit Frequenzen im Infrarotbereich, besitzen jedoch nur selten genug thermische Energie um auf benachbarte Gitterplätze zu wandern. Ionenleitfähigkeit in anorganischen Kristallen ist, besonders bei Temperaturen im Bereich um die Raumtemperatur, somit eine recht seltene Eigenschaft. Die Anforderungen für gute kationische Leitfähigkeiten in diesen Ionenleitern sind <sup>[93]</sup>

1. eine große Zahl mobiler Ionen,
2. viele freie Gitterplätze, in die die Ionen springen können,
3. niedrige Aktivierungsenergien für Sprünge zwischen benachbarten Gitterplätzen,
4. offene Kanäle in der Kristallstruktur, durch die die mobilen Ionen migrieren können,
5. hoch polarisierbare Anionen als Strukturgerüst.

In den letzten Dekaden wurden dennoch verschiedenste kristalline Lithium-Ionenleiter entdeckt und charakterisiert. Hierzu gehören Perowskite <sup>[94]</sup>, Granate <sup>[95]</sup>, Strukturen des "lithium superionic conductor"-(LISICON)-Typs <sup>[96]</sup>, des thio-LISICON-Typs und Thiophosphate <sup>[97]</sup>, "sodium superionic conductor"-(NASICON)-Strukturen <sup>[98]</sup>, Lithium-Argyrodite <sup>[99]</sup>, Lithium-Borohydride <sup>[100]</sup>, Lithium-Nitride <sup>[101]</sup>, Lithium-Hydride <sup>[102]</sup> und Lithium-Halide <sup>[103]</sup>. Meist lässt sich durch Steigerung der Ladungsträgerdichte, Änderung der Diffusionspfade, Erzeugung von Leerstellen oder Erhöhung struktureller Defekte die ionische Leitfähigkeit weiter optimieren <sup>[104]</sup>. Zu den besten Lithium-Ionenleitern gehören dementsprechend recht komplexe Systeme wie  $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$  und  $\text{Li}_{6+x}\text{M}_x\text{Sb}_{1-x}\text{S}_5\text{I}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ). Diese weisen ionische Leitfähigkeiten von 25 und 24 mS/cm bei Raumtemperatur auf und übertreffen sogar die ionischen Leitfähigkeiten von flüssigen Elektrolyten <sup>[105]</sup>.

Eine Methode, um die Ladungsträgerdichte zu erhöhen, stellt die aliovalente Substitution dar. So erlaubt prinzipiell die formale Substitution von  $\text{S}^{2-}$  durch  $\text{P}^{3-}$  deutlich mehr Lithium in die Strukturen einzubringen. Die Grundidee ist hierbei, die  $[\text{TtS}_4]^{4-}$  Tetraeder ( $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), die den Grundbaustein in sulfidischen Feststoffelektrolyten bilden, durch die höher geladenen  $[\text{TtP}_4]^{8-}$  Tetraeder zu ersetzen. Die höhere negative Ladung der Komplex-Anionen führt demzufolge zu

## Kristalline Ionenleiter: Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminat

einem Einbau von mehr Lithium-Ionen pro Formeleinheit in die Struktur um die negative Ladung auszugleichen. Zudem ist das negativer geladene  $P^{3-}$  stärker polarisierbar als  $S^{2-}$ .

Am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der TU München gelang kürzlich die Synthese von  $Li_8SiP_4$  sowie  $\alpha$ -/ $\beta$ - $Li_8GeP_4$  und des bis jetzt lithiumreichsten Phosphidosilikats  $Li_{14}SiP_6$ . Durch die formale Substitution von  $Si^{4+}$  durch  $Al^{3+}$ , und somit der Bildung von  $[AlP_4]^{9-}$  statt  $[SiP_4]^{8-}$  Tetraedern, konnte des Weiteren das bis dato lithiumreichste Phosphidoaluminat  $Li_9AlP_4$  synthetisiert werden. Die Darstellung erfolgt durch Mahlen der Elemente in einer Kugelmühle unter Argon und anschließender Wärmebehandlung. Im Rahmen der Kooperation mit der Universität Augsburg fand die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen als Teil dieser Arbeit statt. Da es sich bei den Strukturen um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen handelt, die besonders bei Kontakt mit Wasser heftig reagieren und dabei giftiges und brennbares Phosphan freisetzen, wurden die Proben in Glasampullen eingeschmolzen und auf MAS-Messungen weitgehend verzichtet. Eine Ausnahme stellt der Aristotyp  $Li_8SiP_4$  dar, für den zusätzlich zu statischen  $^7Li$ -Messungen auch  $^{31}P$ -MAS- und  $^{29}Si$ -MAS-Messungen in konventionellen Rotoren im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

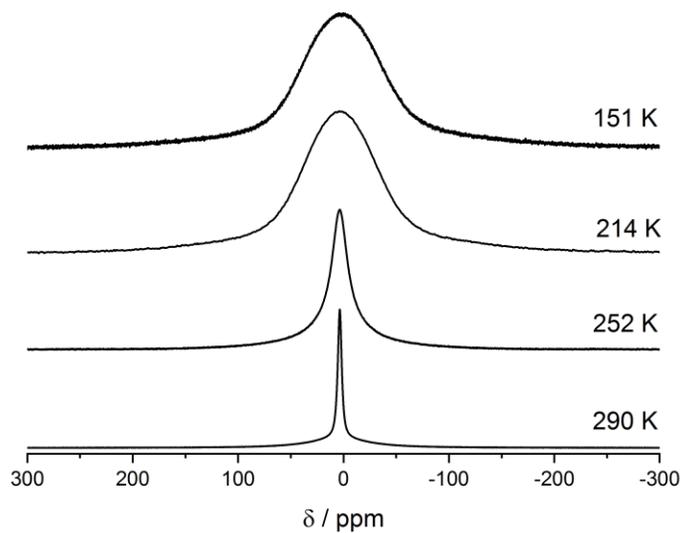
Die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. F. Fässler am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der TU München. Die Messung der ionischen Leitfähigkeiten erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. A. Gasteiger am Lehrstuhl für Technische Elektrochemie der TU München. So beschränkt sich das folgende Kapitel weitgehend auf die Darstellung der Ergebnisse der NMR-Spektroskopie. Für weiterführende Informationen bezüglich Röntgenstrukturanalyse und Impedanzspektroskopie wird auf die zugehörigen Publikationen verwiesen.

#### 4.1. Li<sub>8</sub>SiP<sub>4</sub>

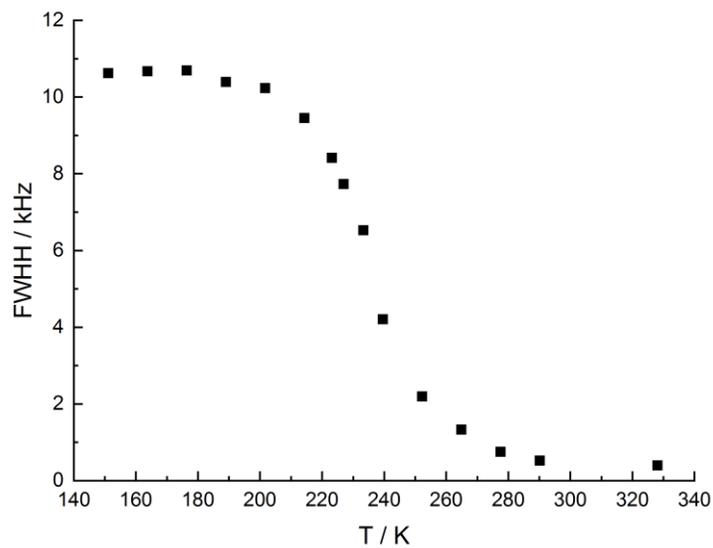
Die Abdruckgenehmigung für das folgende Kapitel, sowohl für die Textpassagen als auch für die Abbildungen wurde eingeholt (Reprinted (adapted) with permission from L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17635, Copyright (2016) John Wiley and Sons)<sup>[106]</sup>.

Li<sub>8</sub>SiP<sub>4</sub> (Raumgruppe  $Pa\bar{3}$ , no. 205) besitzt acht kristallographisch unabhängige Atompositionen (Li1-5, P1, P2, Si). Die Phosphoratome bilden eine verzerrte, kubisch flächenzentrierte Packung, die durch eine Verschiebung der Phosphoratome aus ihren idealen Positionen zu den Silizium-Atomen hin verursacht wird. 1/8 der Tetraederlücken wird durch die Siliziumatome besetzt. Die verbleibenden Tetraederlücken werden durch die Lithiumatome Li1, Li2 und Li3 besetzt. Li4 und Li5 besetzen die größeren Oktaederlücken. Gemäß der Kristallstruktur liegen die Oktaederlücken auf Punktlagen mit den Wyckoff-Positionen 4a, 4b und 24d. Die 4a Lage ist vollständig durch Lithium besetzt. Die 24d Lage ist mit einem Besetzungsfaktor von 1/6 teilbesetzt. Die 4b Lage wird nicht besetzt. Die Struktur besteht so aus isolierten [SiP<sub>4</sub>]<sup>8-</sup>-Tetraedern, deren negative Ladung durch Li<sup>+</sup>-Ionen ausgeglichen wird.

Die temperaturabhängigen statischen <sup>7</sup>Li-Spektren (Abbildung 4.1) zeigen bei Raumtemperatur eine lorentzförmige, schmale Resonanz mit einer Linienbreite von 520 Hz bei 3,3 ppm. Die Probe befindet sich bei dieser Temperatur im „extreme narrowing“-Bereich und die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des <sup>7</sup>Li mit den umgebenden Kernen werden durch die hohe Lithiumdynamik auf der NMR-Zeitskala ausgemittelt. Im „rigid lattice“-Bereich unterhalb von 220 K ist die Resonanz aufgrund der homonuklearen <sup>7</sup>Li-<sup>7</sup>Li- und der heteronuklearen <sup>7</sup>Li-<sup>31</sup>P-Dipolkopplung stark verbreitert (10,7 kHz) und gaußförmig. Aus der Auftragung der statischen Linienbreite als Funktion der Temperatur (Abbildung 4.2) kann nach Waugh und Fedin<sup>[14]</sup> die Aktivierungsenergie für die Lithiumdiffusion abgeschätzt werden. Mit  $E_A^{NMR} = 0,156 \cdot T_{onset}$  und einer Onset-Temperatur von 233 K folgt somit eine Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol.



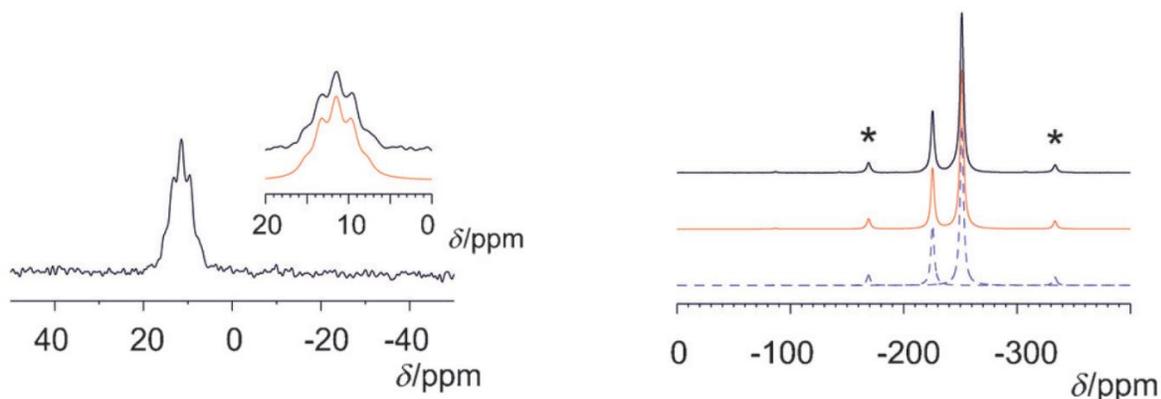
**Abbildung 4.1:** Auswahl statischer  $^7\text{Li}$ -Spektrn von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  zwischen 151 K und 290 K.



**Abbildung 4.2:** Entwicklung der Linienbreite (FWHH) der  $^7\text{Li}$ -Resonanz als Funktion der Temperatur von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ .

<sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren bei Raumtemperatur zeigen eine Siliziumresonanz bei 11,5 ppm (Abbildung 4.3, links). Dieses Signal spaltet in ein Quintett aufgrund der J-Kopplung zu vier <sup>31</sup>P-Kernen (Spin ½) auf mit einer Kopplungskonstante von 111 Hz.

<sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur zwei <sup>31</sup>P-Resonanzen bei -225,3 ppm und -251,3 ppm, wobei nur letztere von Rotationsseitenbanden begleitet wird (Abbildung 4.3, rechts). Eine Anpassung der Signalintensitäten unter Einbeziehung der Seitenbanden liefert ein Intensitätsverhältnis von 1:3 für die beiden Phosphorresonanzen, entsprechend dem aus der Multiplizität der beiden kristallographischen Phosphorpositionen erwarteten Verhältnis. Somit kann das Signal bei -225,3 ppm der P1-Position und das Signal bei -251,3 ppm der P2-Position zugeordnet werden.



**Abbildung 4.3** links: <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von Li<sub>8</sub>SiP<sub>4</sub> bei Raumtemperatur. Das Inset zeigt eine Simulation der Multipllett-Struktur der <sup>29</sup>Si-Resonanz mit einer <sup>29</sup>Si-<sup>31</sup>P-J-Kopplungskonstanten von 111 Hz. Rechts: <sup>31</sup>P-MAS-Spektrum von Li<sub>8</sub>SiP<sub>4</sub> bei Raumtemperatur. Rotationsseitenbanden werden durch \* gekennzeichnet. Die Simulationen zeigen ein relatives Intensitätsverhältnis der beiden <sup>31</sup>P-Resonanzen bei -225,3 ppm und -251,3 ppm von 1:3.

Eine Beteiligung der Anionen an der Kationendynamik, beispielsweise über einen Drehtürmechanismus durch die Rotation der Anionen, kann durch temperaturabhängige <sup>31</sup>P-MAS-Spektren ausgeschlossen werden. Das 1:3-Intensitätsverhältnis sowie die relativen Intensitäten der Rotationsseitenbanden der P2-Atome ändern sich nicht signifikant zwischen 203 K und 508 K <sup>[106]</sup>. Eine Rotation der [SiP<sub>4</sub>]<sup>8-</sup>-Tetraeder um eine der Phosphor-Silizium-Bindungen würde entweder

Kristalline Ionenleiter: Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminat

die effektive Anisotropie der chemischen Verschiebung und damit die Seitenbanden-Intensität beeinflussen (Rotation um die P1-Si-Achse), oder zu einer Koaleszenz der beiden  $^{31}\text{P}$ -Signale führen (Rotation um die P2-Si-Achse). Beide Effekte konnten nicht beobachtet werden.

## 4.2. Weitere kristalline Lithiumphosphide

Ausgehend von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  ließen sich in der Folge, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ ,  $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$  und  $\text{Li}_9\text{AlP}_4$ , eine Reihe weiterer kristalliner Lithiumphosphide erfolgreich darstellen. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung beschränkte sich bei diesen Proben auf temperaturabhängige, statische  $^7\text{Li}$ -Messung. Da die Auswertung dieser NMR-Daten nach demselben Schema wie bei  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  erfolgte, werden die Ergebnisse kurz in Tabelle 4.1 zusammengefasst und auf die zugehörigen Publikationen verwiesen.

**Tabelle 4.1:** Überblick über Raumgruppen, aus der Impedanzspektroskopie (PEIS) bestimmte ionische Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur, sowie aus Impedanzspektroskopie und NMR-Spektroskopie bestimmte Aktivierungsenergien von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ ,  $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$  und  $\text{Li}_9\text{AlP}_4$ .

	Raumgruppe	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{PEIS}}$ bei RT (S/cm)	$E_A^{\text{PEIS}}$ (kJ/mol)	$E_A^{\text{NMR}}$ (kJ/mol)	Publikation
$\text{Li}_8\text{SiP}_4$	$Pa\bar{3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	39	36	[106,107]
$\alpha$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$	$Pa\bar{3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	42	32	[107]
$\beta$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$	$P\bar{4}3n$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	38	31	[107]
$\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$	$Fm\bar{3}m$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	32,2	30	[108]
$\text{Li}_9\text{AlP}_4$	$P\bar{4}3n$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	28,5	25	[109]

Als potentielle Lithiumelektrolyte für Feststoffbatterien ist, neben der Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Lithiumtransport, die Ermittlung von Transportparametern wie Diffusionskoeffizienten von grundlegendem Interesse. Der folgende Abschnitt soll hier noch aufzeigen, welche Möglichkeiten die moderne NMR-Spektroskopie als komplementäre Messmethode zu beispielsweise der Impedanzspektroskopie (PEIS), bietet. Üblicherweise lassen sich die Diffusionskoeffizienten über „Pulsed Field Gradient“(PFG)-NMR-Experimente direkt bestimmen, die jedoch an der Universität Augsburg nicht durchgeführt werden können. Jedoch ist eine grobe Abschätzung der Diffusionskoeffizienten auch aus den temperaturabhängigen, statischen  $^7\text{Li}$ -Spektren möglich. So sind die Korrelationszeiten der Lithiumionen  $\tau$  bei der Onset-Temperatur des „motional narrowing“ bestimmbar, mit

Kristalline Ionenleiter: Lithium-Phosphidosilikate, -germanate und -aluminat

$$1/\tau = \nu_{rl} \cdot 2\pi. \quad (4.1)$$

Hier ist  $\nu_{rl}$  die statische Linienbreite der  $^7\text{Li}$ -Resonanz im „rigid lattice“-Bereich. Über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung lässt sich nun der Diffusionskoeffizient bei der Onset-Temperatur ermitteln, wobei der Faktor  $a$  die Sprunglänge der Lithiumionen, beispielsweise für Sprünge zwischen Oktaeder- und benachbarten Tetraederlücken, angibt:

$$D = \frac{a^2}{6\tau}. \quad (4.2)$$

Da der Diffusionskoeffizient typischerweise einem Arrheniusverhalten nach

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (4.3)$$

folgt, lässt sich somit mit bekannter Aktivierungsenergie schließlich auch der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur abschätzen. Tabelle 4.3 fasst die aus den NMR-spektroskopischen Daten zu Linienbreite, Onset-Temperatur und Aktivierungsenergie ermittelten Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur der untersuchten Proben zusammen. Die Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur erstrecken sich hier von  $3,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  für  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  bis  $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  für  $\text{Li}_9\text{AlP}_4$ .

**Tabelle 4.2:** Überblick über die Linienbreiten im „rigid lattice“-Bereich (FWHH), die aus der NMR-Spektroskopie nach Waugh und Fedin bestimmten Aktivierungsenergien  $E_A^{NMR}$  und Onset-Temperaturen  $T_{\text{onset}}$  des „motional narrowing“. Daraus lassen sich die Diffusionskoeffizienten bei der Onset-Temperatur abschätzen, wobei Sprunglängen von  $2,5 \text{ \AA}$  für Sprünge zwischen Tetraeder- und Oktaederlücken angenommen werden. Des Weiteren werden die rechnerisch ermittelten Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur (RT) angegeben.

	FWHH „rigid lattice“ (kHz)	$E_A^{NMR}$ (kJ/mol)	$T_{\text{onset}}$ (K)	$D$ bei $T_{\text{onset}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D$ bei RT ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\text{Li}_8\text{SiP}_4$	10,7	36	233	$7,0 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
$\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	10,1	32	224	$6,6 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$
$\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	9,6	31	219	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$	10,2	30	190	$6,7 \cdot 10^{-16}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{Li}_9\text{AlP}_4$	10,3	25	160	$6,7 \cdot 10^{-16}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$

Die Nernst-Einstein-Gleichung stellt schließlich noch eine Beziehung zwischen der Lithium-Leitfähigkeit  $\sigma_{Li^+}$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  her <sup>[106]</sup>:

$$\sigma_{Li^+} = \frac{z^2 e^2 c}{k_B T} D. \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $z$  die Ladung der Lithiumkationen (+1),  $e$  die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Die Ladungsträgerkonzentration  $c$  lässt sich über

$$c = \frac{N_c}{V} \quad (4.5)$$

aus der Anzahl der Lithiumionen pro Elementarzelle  $N_c$  und dem Volumen der Elementarzelle  $V$  bestimmen. Tabelle 4.3 fasst die aus den Röntgenstrukturdaten entnommenen Volumina der Elementarzellen und Anzahl der Lithiumionen pro Elementarzelle, sowie die aus der NMR-Spektroskopie gewonnenen Diffusionskoeffizienten, und die aus diesen Daten ermittelten ionischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur zusammen. Ebenfalls werden die aus der Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur aufgeführt.

**Tabelle 4.3:** Überblick über die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Volumina der Elementarzelle  $V$  und Anzahl der Lithiumionen pro Elementarzelle  $N_c$ .  $D$  ist der Diffusionskoeffizient der Lithiumionen bei Raumtemperatur, der über die temperaturabhängigen, statischen  $^7\text{Li}$ -NMR-Daten ermittelt wurde.  $\sigma_{Li^+}$  gibt die daraus errechnete ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur an,  $\sigma_{Li^+}^{PEIS}$  die aus der Impedanzspektroskopie bestimmte ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur.

	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$N_c$	$D$ bei RT (m <sup>2</sup> /s)	$\sigma_{Li^+}$ bei RT (S/cm)	$\sigma_{Li^+}^{PEIS}$ bei RT (S/cm)
<b>Li<sub>8</sub>SiP<sub>4</sub></b>	1606	64	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
<b><math>\alpha</math>-Li<sub>8</sub>GeP<sub>4</sub></b>	1644	64	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
<b><math>\beta</math>-Li<sub>8</sub>GeP<sub>4</sub></b>	1632	64	$4,8 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
<b>Li<sub>14</sub>SiP<sub>6</sub></b>	207	9,32	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
<b>Li<sub>9</sub>AlP<sub>4</sub></b>	1674	69,6	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

Bei dieser Methode handelt es sich natürlich um einen groben Ansatz, um die ionische Leitfähigkeit einer Probe zu bestimmen. So ist bereits die Methode der Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Waugh und Fedin eine recht ungenaue Abschätzung der Aktivierungsenergie. Eine exakte Bestimmung der Aktivierungsenergie für langreichweitige Diffusionsprozesse ist NMR-spektroskopisch nur über Hochtemperatur-Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten möglich, siehe Kapitel 5. Des Weiteren konnten zudem auch in den impedanzspektroskopischen Daten die Beiträge von Korn- und Korngrenze zur ionischen Leitfähigkeit nicht getrennt werden und nur die Gesamtleitfähigkeit gemessen werden. Dennoch spiegeln die aus der Kombination von Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie ermittelten ionischen Leitfähigkeiten dieselben Größenordnungen und Trends, die auch aus der Impedanzspektroskopie ermittelt werden, wieder. Der Ansatz der Abschätzung der ionischen Leitfähigkeit über die NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturdaten bestätigt so nochmals die mittels Impedanzspektroskopie gewonnen Ergebnisse.

Neben dem Waugh-Fedin-Ansatz kennt die Festkörper-NMR-Spektroskopie jedoch noch weitere Methoden, um die Aktivierungsenergie aus dem „motional narrowing“ abzuschätzen. Diese sollen im Folgenden, im Sinne der Vollständigkeit, ebenfalls kurz vorgestellt werden.

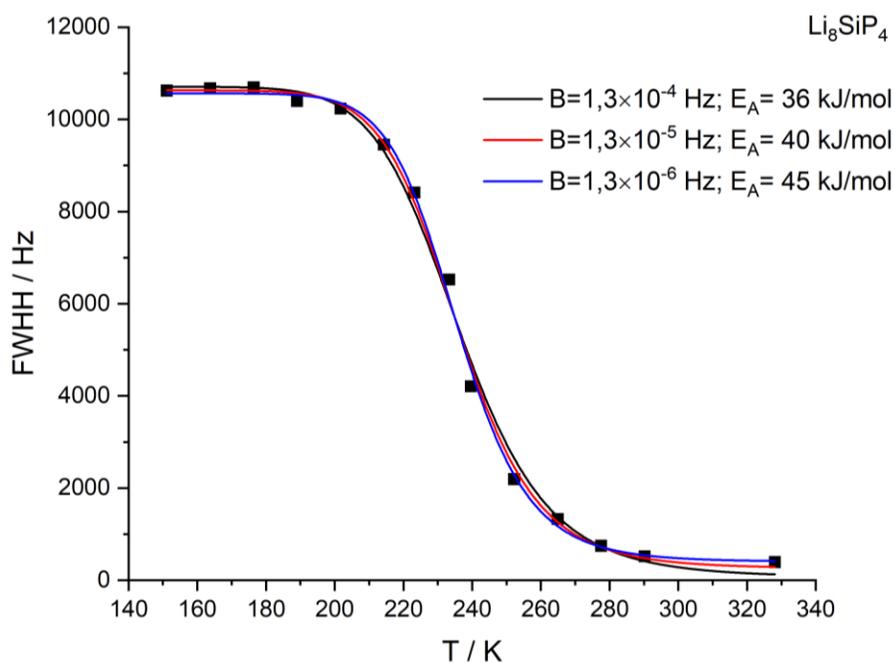
Nach Hendrickson und Bray <sup>[110]</sup> folgt die temperaturabhängige Linienbreite  $\nu(T)$

$$\nu(T) = \nu_{rl} \left( 1 + \left\{ \frac{\nu_{rl}}{B} - 1 \right\} \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\} \right)^{-1} + \nu_{en}. \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $\nu_{rl}$  die Linienbreite im „rigid lattice“-Bereich,  $\nu_{en}$  die Linienbreite im „extreme narrowing“-Bereich,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $E_A$  die Aktivierungsenergie. Der Parameter  $B$  gibt die Linienbreite der „thermisch aktivierten Ionen“ wieder. Dieser Parameter stellt den Schwachpunkt in der Methode nach Hendrickson und Bray dar, da er nicht klar definiert wird. So erstreckt sich die Größenordnung von  $B$  beispielsweise von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Hz für  $\text{LiNbO}_3$  <sup>[111]</sup> bis zu  $2,07 \cdot 10^{-9}$  Hz für  $\text{Li}_3\text{N}$  <sup>[110]</sup>. Wird der Parameter  $B$  auf  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Hz gesetzt, um die Daten der in dieser Arbeit untersuchten Proben nach Hendrickson und Bray anzupassen, lassen sich die Ergebnisse der Waugh-Fedin-Relation gut reproduzieren, siehe Tabelle 4.4.

**Tabelle 4.4:** Überblick über die Aktivierungsenergien  $E_A^{NMR}$  nach Waugh und Fedin sowie nach Hendrickson und Bray. Bei der Anpassung der Daten nach Hendrickson und Bray wurde der Faktor B auf  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Hz gesetzt.

	$E_A^{NMR}$ nach Hendrickson-Bray (kJ/mol)	$E_A^{NMR}$ nach Waugh-Fedin (kJ/mol)
$\text{Li}_8\text{SiP}_4$	36	36
$\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	34	32
$\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	33	31
$\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$	29	30
$\text{Li}_9\text{AlP}_4$	25	25



**Abbildung 4.4:** Linienbreite des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  als Funktion der Temperatur. Gezeigt sind drei Fits der Messdaten nach Hendrickson und Bray, wobei der Parameter B über drei Dekaden variiert wurde. Dies resultiert in Aktivierungsenergien  $E_A$  von 36, 40 und 45 kJ/mol.

Jedoch kann der Parameter  $B$  über mehrere Dekaden variiert werden, ohne dass die Qualität des Fits stark beeinträchtigt wird. Abbildung 4.4 stellt hier nochmals die temperaturabhängigen Linienbreiten der statischen  $^7\text{Li}$ -Messungen von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  dar. Die drei in dieser Abbildung

gezeigten Fits nach Hendrickson und Bray geben den Verlauf der Daten recht exakt wieder, die resultierenden Aktivierungsenergien erstrecken sich jedoch von 36 kJ/mol bis hin zu 45 kJ/mol. Die Methode nach Hendrickson und Bray setzt somit eine sehr hohe Datenqualität voraus und bereits kleine Messfehler können die Ergebnisse empfindlich beeinflussen <sup>[112]</sup>.

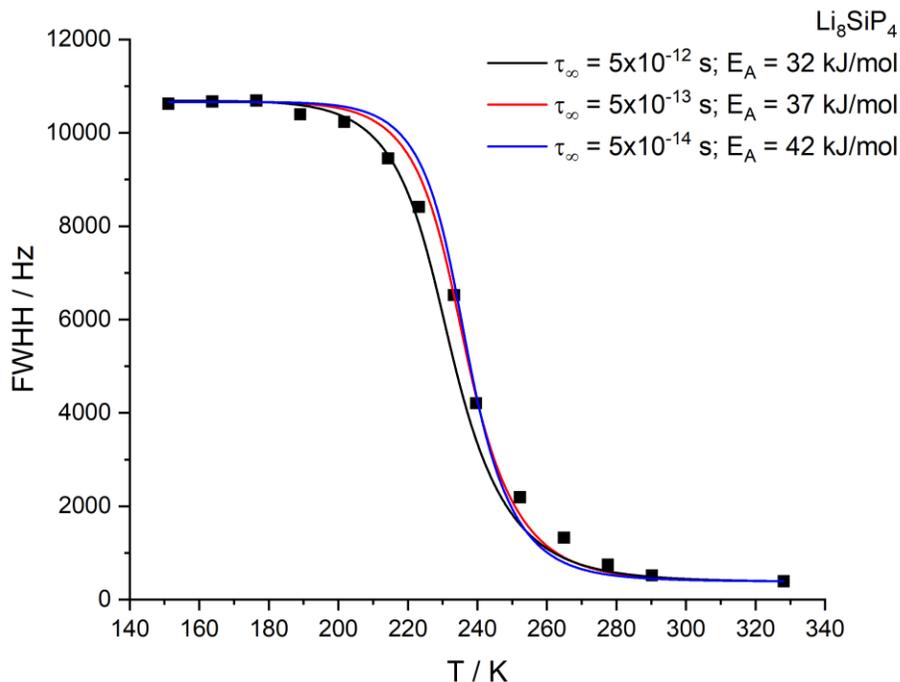
Eine weitere Möglichkeit, die Aktivierungsenergien aus den temperaturabhängigen Linienbreiten zu ermitteln, bietet der ad hoc Formalismus von Abragam <sup>[6d]</sup>:

$$v(T) = \sqrt{v_{rl}^2 \frac{2}{\pi} \arctan\left(v(T)\tau_{\infty} \exp\left\{\frac{E_A}{RT}\right\}\right) + v_{en}^2}. \quad (4.7)$$

In dieser Gleichung stellt  $\tau_{\infty}$  den prä-exponentiellen Faktor des Arrhenius-Ausdrucks dar, der für die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit geschätzt werden muss <sup>[111]</sup>. Tabelle 4.5 fasst die nach Abragam und Waugh-Fedin ermittelten Aktivierungsenergien zusammen, wobei der prä-exponentielle Faktor auf  $5 \cdot 10^{-13}$  s gesetzt wurde. Hierdurch leidet der Formalismus nach Abragam unter demselben Problem wie auch schon die Anpassungsfunktion nach Hendrickson und Bray. Auch dieser Ansatz stellt sehr hohe Anforderungen an die Datenqualität, da bereits kleine Fehler das Fitergebnis stark beeinflussen können <sup>[112]</sup>. Abbildung 4.5 verdeutlicht dies nochmals am Beispiel von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  durch drei Fits, die sich in der Wahl des präexponentiellen Faktors unterscheiden. Für  $\tau_{\infty}$  wurden hier  $5 \cdot 10^{-12}$  s,  $5 \cdot 10^{-13}$  s und  $5 \cdot 10^{-14}$  s angenommen. Dies resultiert in Aktivierungsenergien von 32, 37 und 42 kJ/mol.

**Tabelle 4.5:** Überblick über die nach Abragam und Waugh-Fedin bestimmten Aktivierungsenergien  $E_A^{NMR}$ . Bei der Anpassung der Daten nach Abragam wurde der Faktor  $\tau_{\infty}$  auf  $5 \cdot 10^{-13}$  s gesetzt.

	$E_A^{NMR}$ nach Abragam (kJ/mol)	$E_A^{NMR}$ nach Waugh-Fedin (kJ/mol)
$\text{Li}_8\text{SiP}_4$	37	36
$\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	35	32
$\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$	35	31
$\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$	30	30
$\text{Li}_9\text{AlP}_4$	26	25



**Abbildung 4.5:** Linienbreite des statischen  $^7\text{Li}$ -Signals von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  als Funktion der Temperatur. Gezeigt sind drei Fits der Messdaten nach Abragam, wobei der Parameter  $\tau_{\infty}$  über drei Dekaden variiert wurde. Dies resultiert in Aktivierungsenergien  $E_A$  von 32, 37 und 42 kJ/mol.

Aufgrund dieser Unsicherheiten in der Definition des Faktors B in der Hendrickson-Bray-Gleichung und des Faktors  $\tau_{\infty}$  im Abragam-Ausdruck, liefern diese beiden Modelle auch keine zuverlässigeren Ergebnisse bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie als die simple Waugh-Fedin-Relation. Wenn somit keine Hochtemperatur-NMR-Daten verfügbar sind, um aus der Hochtemperaturflanke der Spin-Gitterrelaxationszeit die Aktivierungsenergie exakt zu bestimmen, stellt die Methode nach Waugh und Fedin noch immer einen bewährten Ansatz dar, um diese zumindest abzuschätzen.

### 4.3. Zusammenfassung

Trotz der enormen Bestrebungen zur Entwicklung und Optimierung kristalliner Ionenleiter blieb das ternäre System Li-Si-P bis vor wenigen Jahren weitgehend unerforscht. Bisher war nur die Verbindung  $\text{Li}_5\text{SiP}_3$  bekannt, die bereits 1954 von R. Juza und W. Schulz charakterisiert wurde [113]. Erst kürzlich geriet dieses System wieder in den Fokus. Federführend sind hierbei die nahezu zeitgleichen Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. D. Johrendt an der LMU München ( $\text{Li}_2\text{SiP}_2$  und  $\text{LiSiP}_3$ ) [114] sowie die Arbeiten der Arbeitsgruppe von T. F. Fässler an der TU München ( $\text{Li}_2\text{SiP}_2$  und  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ ) [106]. Für  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  ließ sich aus der Impedanzspektroskopie eine ionische Leitfähigkeit von  $4,5 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei Raumtemperatur ermitteln. Die NMR-Spektroskopische Charakterisierung, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, bestätigt die hohe Lithiumdynamik mit einer Aktivierungsenergie von 36 kJ/mol.

Des Weiteren gelang durch isovalente Substitution des Tetrel-Elements Si durch Ge die Darstellung zweier Li-Ge-P Modifikationen,  $\alpha\text{-Li}_8\text{GeP}_4$  und  $\beta\text{-Li}_8\text{GeP}_4$  [107]. Die Charakterisierung dieser beiden Modifikationen durch die Impedanzspektroskopie liefert ionische Leitfähigkeiten von  $1,8 \cdot 10^{-5}$  S/cm und  $8,6 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei Raumtemperatur. Die Aktivierungsenergien für den Lithiumtransport, ermittelt aus temperaturabhängigen  $^7\text{Li}$ -NMR-Messungen, konnten mit 32 kJ/mol und 31 kJ/mol beziffert werden.

Das bis dato lithiumreichste Phosphidosilikat stellt  $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$  dar [108]. Mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $1,09 \cdot 10^{-3}$  S/cm bei Raumtemperatur zeigt dieser Verbindung Leitfähigkeiten in der Größenordnung der etablierten Ionenleiter. Aus der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie konnte eine Aktivierungsenergie von 30 kJ/mol ermittelt werden.

Noch höhere ionische Leitfähigkeiten lassen sich, ausgehend von  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ , durch aliovalente Substitution von Si durch Al erzielen.  $\text{Li}_9\text{AlP}_4$  weist bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von  $3,03 \cdot 10^{-3}$  S/cm auf [109]. Die Aktivierungsenergie für die Lithiumdiffusion ließ sich aus der NMR-Spektroskopie mit 25 kJ/mol beziffern, wobei diese den Maximalwert der Abschätzung nach Waugh und Fedin darstellt, da das Tieftemperaturplateau der statischen  $^7\text{Li}$ -Linienbreite experimentell nicht erreicht werden konnte. So stellt gerade diese Verbindung einen hervorragenden Kandidaten für die Anwendung als Elektrolyt in Feststoffbatterien dar. Noch müssen Daten bezüglich der elektrochemischen Stabilität dieser neuen Verbindungen gewonnen werden, um ihre Einsatzmöglichkeit in Feststoffbatterien bewerten zu können. Aufgrund der

vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten in  $\text{Li}_{9-x}\text{Tr}_{1-x}\text{Tt}_x\text{P}_4$  (Tr = Triel-Element; Tt = Tetrel-Element) lassen sich die Materialeigenschaften jedoch wohl noch deutlich optimieren.

## 5. MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

Die Abdruckgenehmigung für das folgende Kapitel, sowohl für die Textpassagen als auch für die Abbildungen wurde eingeholt (Reprinted (adapted) with permission from H. Kirchhain, L. van Wüllen, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2019**, 114-115, 71–85, Copyright (2019) Elsevier) <sup>[115]</sup>

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer unverzichtbaren Methode zur Charakterisierung von Struktur und dynamischen Prozessen in Feststoffen entwickelt. Speziell die Entwicklung des „Magic Angle Spinnings (MAS)“, die hoch aufgelöste Spektren erlaubt und so die Analyse der lokalen Umgebung des beobachteten Nukleus auf einer Längenskala von 1-2 Å ermöglicht, führte zu einem enormen Popularitätsgewinn dieser Form der Spektroskopie. Durch die Kombination von schnellem MAS mit dipolaren Experimenten wurde die Analyse von Strukturmotiven auf Längenskalen von 2-6 Å möglich über das Studium der homo- und heteronuklearen Dipolkopplungen und J-Kopplungen zwischen den Nuklei. Heute existiert eine Vielzahl von experimentellen Ansätzen, um diese Kopplungen zu analysieren und quantitativ zu bestimmen. Neben den strukturellen Informationen, die diese Techniken liefern, sind auch Informationen zu dynamischen Prozessen aufgrund der Orientierungsabhängigkeit der internen Wechselwirkungen (Tensor der chemischen Verschiebung, Dipolare Kopplung und Quadrupolare Kopplung) die, mit Ausnahme der Quadrupolkopplung 2. Ordnung, alle mit dem 2. Legendrepolynom skalieren, zugänglich. Dynamische Effekte mit Korrelationszeiten zwischen  $10^1$  s bis  $10^{-9}$  s lassen sich so beispielsweise über Studien der temperaturabhängigen Spin-Gitter-Relaxation ( $T_1$ ), der Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}$ ), der Linienform, oder durch 2D-Austauschexperimente untersuchen. Diese Methoden wurden auf eine Vielzahl verschiedenster Materialien erfolgreich angewandt, wie beispielsweise Gläser, Zeolithe, Ionenleiter usw. <sup>[116]</sup>. Jedoch beschränkt die üblicherweise in einem NMR-Labor vorhandene Hardware diese Studien auf den Temperaturbereich zwischen 150 K und 523 K. Dieser Temperaturbereich mag ausreichend sein, um beispielsweise temperaturabhängige Änderungen von Struktur und Dynamik in organischen Materialien zu untersuchen, oder um spezifische Fragestellungen im Bereich der Biophysik und Biochemie zu behandeln. Für Studien an oxidischen oder nitridischen Gläsern oder Keramiken machen Studien der wichtigen temperaturabhängigen Prozesse, wie Phasenübergänge, Kristallisationsprozesse aus amorphen Phasen, Phasentrennungen

oder strukturelle Relaxationsprozesse, viel höhere Temperaturen erforderlich und sind bisher einigen wenigen spezialisierten Laboren mit entsprechender Ausrüstung vorbehalten. Oftmals wird hierbei auf Eigenkonstruktionen zurückgegriffen. Einen hervorragenden Übersichtsartikel über frühe Hochtemperatur-NMR-Experimente lieferte J. F. Stebbins <sup>[117]</sup>, der NMR-Studien an Systemen wie Kohle, fossilen Brennstoffen, Pech, Silikaten und Oxiden, Gläsern, Ionenleitern, Defekten in ionische Kristallen, Phasenübergänge sowie Salzschnmelzen, Metalle und Halbmetalle behandelt.

Dieses Kapitel gliedert sich nun wie folgt: Zunächst wird ein Überblick über die aktuell kommerziell erhältlichen Hochtemperatur-MAS-Systeme gegeben. Als Hochtemperatur wird in diesem Zusammenhang der Bereich über 550 K bezeichnet, der mit der „normalen“ NMR-Standardhardware nicht mehr erreichbar ist. Dem folgt ein Abschnitt über Temperaturkalibrationen in NMR-Spektrometern mit Hilfe von KBr, da gewisse Kenntnisse in diesem Bereich erforderlich sind, um die in Abschnitt 5.3 folgenden Kenndaten der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Induktionsheizung nachzuvollziehen. Kapitel 5.3 dokumentiert schließlich die Entwicklung dieses induktiven Heizsystems, von der Herstellung hin zur Messdurchführung mit Anwendungsbeispielen. Den Abschluss bildet eine kurze Zusammenfassung des Standes dieses Projekts und ein Ausblick, wie dieses Projekt mit dem Ziel der erfolgreichen Kommerzialisierung fortgeführt werden kann.

## **5.1. Der Stand der Technik: Hochtemperatursysteme**

Jede Form der Hochtemperatur-NMR stellt aufgrund der Abhängigkeit der Magnetisierung vom Curie-Gesetz einen Kompromiss zwischen Signal zu Rausch-Verhältnis und der erreichbaren Temperatur dar, wobei das thermische Rauschen in der rf-Spule durch die Reduktion des Qualitätsfaktors zusätzlich die Signalqualität mindert. Glücklicherweise wird die Reduktion des Signal zu Rausch-Verhältnisses zumindest zum Teil durch reduzierte Linienbreiten und kürzere Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen kompensiert. Die in den vergangenen Jahrzehnten entwickelten und erfolgreich kommerzialisierten HT-MAS-Systeme lassen sich entsprechend der verwendeten Heizmethode generell in zwei Kategorien einteilen: Hochtemperatur über einen temperierten Gasstrom, der über eine elektrische Widerstandsheizung geführt wird, und Hochtemperatur über Lasersysteme.

### **5.1.1. Proben temperierung über eine elektrische Widerstandsheizung**

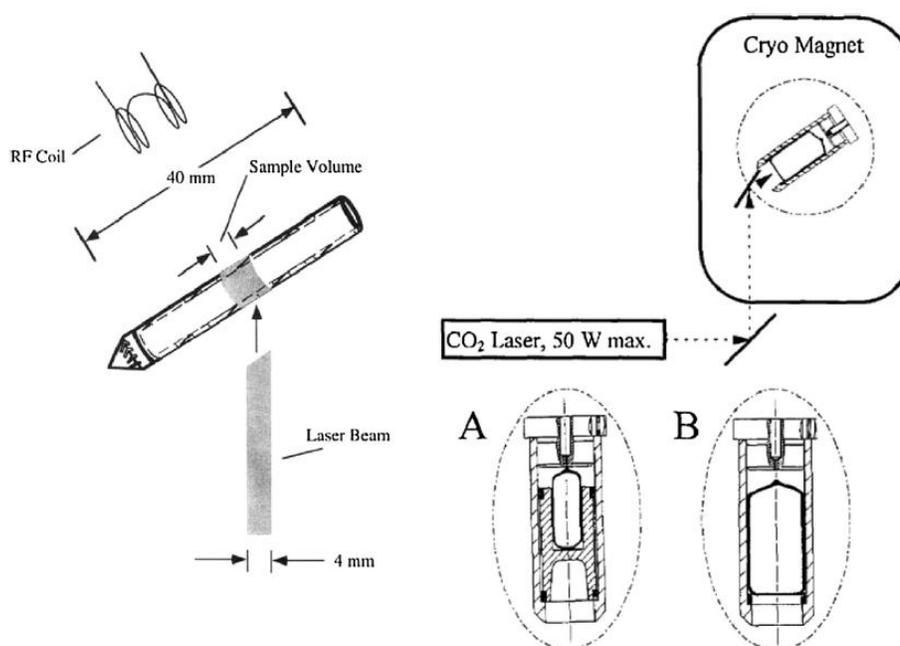
Die Konstruktion von Hochtemperaturprobenköpfen, die MAS mit einer elektrischen Widerstandsheizung verbinden, um bei hohen Temperaturen auch hoch aufgelöste Spektren zu erhalten, stellt eine besondere Herausforderung dar. Schließlich wird die MAS-Rotation pneumatisch über einen temperierten Gasstrom erzeugt. So befindet sich die komplette MAS-Einheit innerhalb der beheizten Zone. Alle Komponenten, wie beispielsweise Schrauben, Metallverbindungen, Spule usw., werden thermisch beansprucht und die Reduktion des Qualitätsfaktors der Spule bei hohen Temperaturen führt zu einer Verschlechterung der Signalqualität und der erreichbaren rf-Feldstärken. Ein kommerziell erhältliches Hochtemperatur-MAS-System wurde von Doty Sci. entwickelt <sup>[118]</sup> (Abbildung 5.1). MAS Stator, MAS Rotor und rf-Spule befinden sich innerhalb eines Dewars. Sowohl die MAS-Rotation als auch die Beheizung der Probe werden über einen Stickstoffstrom bewerkstelligt, der über ein Heizelement geführt wird. Ein Raumtemperatur-Luftstrom kühlt den thermisch isolierten rf-Schaltkreis. Dieses System erlaubt MAS-NMR-Experimente bei Temperaturen von bis zu 973 K und Rotationsgeschwindigkeiten von etwa 6 kHz. Das System leidet jedoch unter der mangelhaften Stabilität der Rotation, wodurch rotorsynchrone Messungen erschwert werden, sowie den vergleichsweise niedrigen Rotationsgeschwindigkeiten.



**Abbildung 5.1** links: Hochtemperatur MAS-Probenkopf von Doty Sci <sup>[118]</sup>. Rechts: Stator des Probenkopfes.

### 5.1.2. Probentemperaturierung über Laser-Systeme

Die Beheizung der Probe über ein Laser-System im NMR-Bereich wurde erstmals von Taulelle et al. <sup>[119]</sup> auf Basis eines modifizierten kommerziellen Bruker-Probenkopfs vorgestellt. Diese Autoren führten einen von einem CO<sub>2</sub>-Laser erzeugten Laserstrahl vom Boden des Magneten über geeignete Spiegel zur Probe innerhalb des Magneten. Der Laserstrahl wird mittels ZnSe-Linsen fokussiert. Ein zweiter He-Ne Laser (Rotlicht), kolinear mit dem Hauptlaser, dient zum Justieren des Strahlengangs.

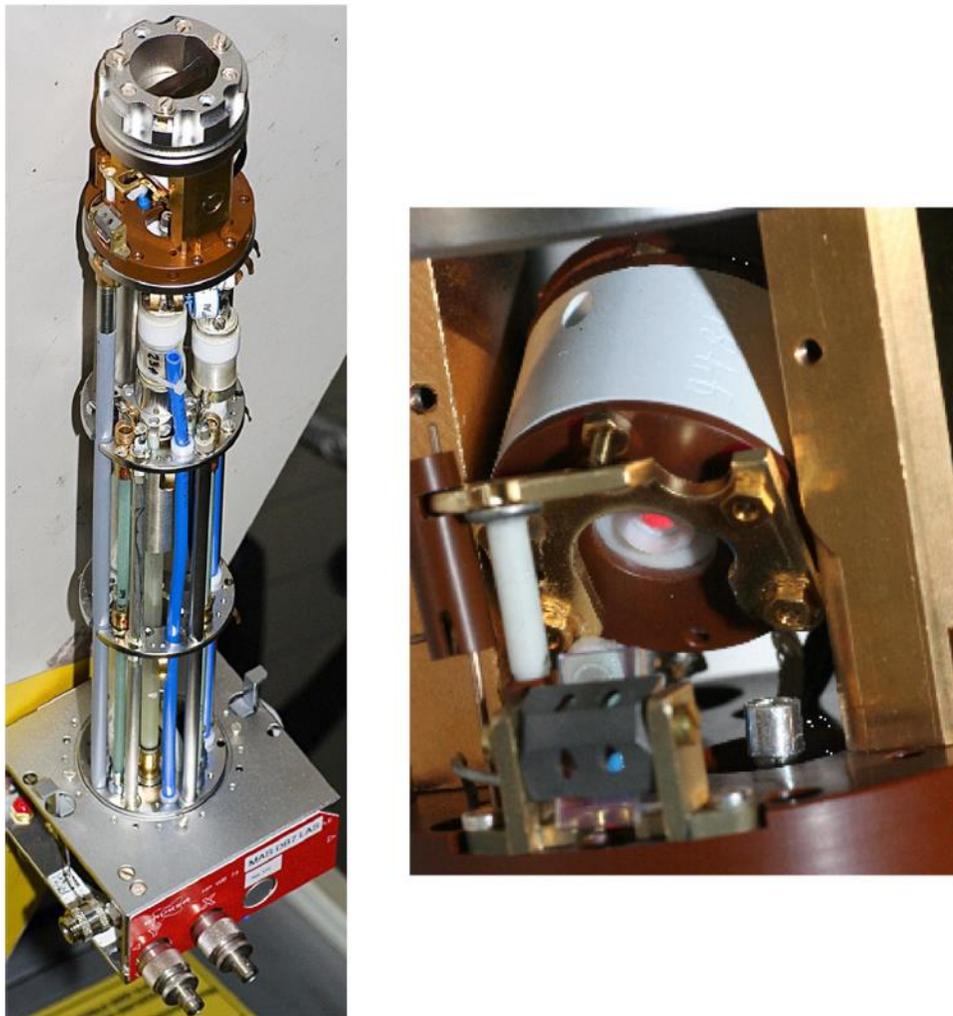


**Abbildung 5.2** links: Skizze des über einen Laser beheizten MAS-Rotors von Haw et al. Abgedruckt aus Referenz <sup>[120]</sup>. Der Laser trifft den Rotor in der Mitte. Nur der markierte Bereich ist mit Probe gefüllt um Temperaturgradienten zu minimieren. Die rf-Spule ist versetzt abgebildet. Rechts: Skizze des Laser-MAS-Aufbaus von Ernst et al., abgedruckt aus Referenz <sup>[121]</sup>. In Aufbau A befindet sich eine 3 mm Quarz-Glasampulle innerhalb eines Bornitrid (BN)-Einsatzes im MAS-Rotor. In Aufbau B befindet sich eine 5 mm Quarz-Glasampulle ohne BN-Behälter im MAS-Rotor. Der Laserstrahl trifft den BN-Behälter (A) oder die Quarz-Ampulle (B) am Boden des dort offenen MAS-Rotors.

Der generelle Vorteil von Lasersystemen liegt neben der hohen Energieeffizienz im lokalen Beheizen der Probe. Da nur Probe und Probencontainer thermisch beansprucht werden, kann bei

der Konstruktion des Probenkopfs auf Standardkomponenten zurückgegriffen werden. Diese werden nur geringfügig erwärmt durch die anfallende Abwärme der Probe. Die rf-Spule kann über einen Stickstoffstrom leicht auf Raumtemperatur gehalten werden. Ein großer Nachteil des lokalen Beheizens über einen Laserstrahl sind jedoch starke Temperaturgradienten die sich über die Länge der Probe entwickeln ( $>\pm 50$  K). Haw et al. [120,122] und Ernst et al. [121,123] kombinierten Laserheizung über einen CO<sub>2</sub>-Laser und MAS, wobei ersterer eine Rotationsgeschwindigkeit von 4-5 kHz erreichte und letzterer 1-3 kHz. Im von Haw verwendeten Aufbau trifft der Laserstrahl den Rotor radial von der Seite (Abbildung 5.2, links) und beheizt somit das Rotormaterial. Im von Ernst et al. verwendeten Aufbau wird der Laserstrahl axial in einen Zirkoniumoxid-Rotor ohne Bodenplatte geführt und trifft eine Quarzampulle, die die Probe enthält (Abbildung 5.2, rechts). In späteren Versionen befindet sich die Probe in einem BN-Container innerhalb des offenen Zirkoniumoxid-Rotors. Dieses System wurde von Bruker Biospin kommerzialisiert.

In einer Kooperation zwischen Bruker und der van Wüllen-Gruppe wurden dieses System weiterentwickelt. Der Laserstrahl wird nun über eine optische Faser zur Probe transportiert (Abbildung 5.3). Der CO<sub>2</sub>-Laser, dessen 10,6  $\mu\text{m}$ -Strahlung nicht durch Glasfasern geführt werden kann, wurde durch einen kompakten Diodenlaser (Wellenlänge: 980 nm, Modell: LIMO 200-F400-DL980, class 4) ersetzt. Die Glasfaser endet 1-2 cm von einem Bragg-Spiegel entfernt der den Laserstrahl zur Probe führt, die sich innerhalb eines Aluminiumnitrid (AlN)-Containers in dem Zirkoniumoxid Rotor ohne Bodenplatte befindet. AlN, das eine geringere Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit aufweist, erwies sich als deutlich leistungsfähiger als BN. Container aus BN neigten dazu, bei Temperaturen um 800 K zu zerbrechen. Die optische Faser wird von einer Metallhülse geschützt, die an einem Ende am Lasergehäuse und am anderen Ende am Probenkopf befestigt ist. Dies erlaubt eine sichere Benutzung des Lasersystems. Da auch der Pilotlaser (Rotlicht) durch die Glasfaser geführt wird, gestaltet sich das justieren des Laserstrahls auf die Probe einfach. Der Bragg-Spiegel wird auf einer Temperatur unter 325 K über einen unabhängigen, kalten Gasstrom gehalten um einen Ausfall des Systems durch Schmelzen des Klebers zu verhindern. Ein großes Problem des gewählten Designs stellt immer noch der starke Temperaturgradient dar, der sich innerhalb der Probe durch den Laserbeschuss von einer Seite bildet und mit über 60 K beziffert werden muss.



**Abbildung 5.3** links: Das 7 mm Laser-MAS-System von Bruker. Rechts: Stator des Laser-MAS-Systems. Zu erkennen ist der rote Pilotlaser, der über einen Spiegel gelenkt wird und den Rotoreinsatz am Boden trifft.

Generell skaliert bei allen Lasersystemen die erreichte Temperatur linear mit der aufgewendeten Laserleistung. Da es sich hier jedoch um eine lokale Heizmethode handelt, ist es bei diesen Lasersystemen - wie auch bei den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in Kapitel 5.3 vorgestellten Hochtemperatureinsätzen für induktives Heizen - nicht möglich die Temperatur der Probe direkt über einen Temperatursensor zu messen. Eine sorgfältige Kalibration der Temperatur als Funktion der Laserleistung muss somit indirekt unter Verwendung geeigneter Testsubstanzen erfolgen, deren NMR-Parameter sich temperaturabhängig ändern.

## 5.2. Kalibration von Hochtemperatursystemen

Eine sorgfältige und präzise Messung der Proben­temperatur stellt die Grundvoraussetzung dar für die erfolgreiche Durchführung von Hochtemperaturrexperimenten und die Auswertung der resultierenden Daten. Kommerziell erhältliche MAS-NMR-Probenköpfe sind von Haus aus mit mindestens einem Temperatursensor ausgestattet, üblicherweise Thermoelementen wie Typ T (Kupfer-Konstantan) in Bruker VT MAS Probenköpfen oder Typ K (Chromel-Alumel) in dem DOTY Hochtemperatur MAS Probenkopf. Da der Sensor jedoch in einem Abstand von der rf-Spule platziert werden muss, um Interferenzen zu verhindern <sup>[124]</sup>, ist automatisch ein systematischer Fehler zwischen den Temperaturwerten, die der Sensor liefert mit der realen Proben­temperatur verbunden. Zusätzliche Effekte, wie die Wärmeaufnahme der Probe aufgrund der rf-Strahlung, besonders in metallischen Proben oder Proben mit starkem dielektrischen Verlust <sup>[125]</sup>, Reibungshitze des spinnenden Rotors und die Kühlung des Rotors durch die Expansion des umgebenden Gases, addieren sich zusätzlich zu diesem systematischen Messfehler. So beobachteten Bielecki und Burum in einem 7 mm-Rotorsystem ein Ansteigen der Proben­temperatur bei moderaten MAS-Rotationsgeschwindigkeiten von 3,8 K <sup>[57]</sup> nachdem die Rotationsgeschwindigkeit von 2,5 kHz auf 5 kHz gesteigert wurde. Unter schnellen MAS-Rotationsgeschwindigkeiten, zum Beispiel 35 kHz in einem 2,5 mm Rotorsystem, wurde eine Erhöhung der Proben­temperatur um 55 K allein durch die Rotation beobachtet <sup>[126]</sup>. Die exakte Proben­temperatur hängt somit stark von externen Parametern wie den für das Spinnen des Rotors verwendeten Gasdrücken <sup>[127]</sup> oder der MAS-Frequenz ab, und eine gründliche Temperaturkalibration als Funktion dieser Parameter wird notwendig. Die typischen Strategien zur Temperaturkalibration beruhen auf der Messung temperaturabhängiger NMR-Parameter, wie der isotropen chemischen Verschiebung, quadrupolaren Kopplungskonstanten oder Spin-Gitter-Relaxationszeiten an geeigneten Testsubstanzen.

### 5.2.1. Phasenübergänge

Ein etablierter Ansatz zur Temperaturkalibration ist die Messung von Testsubstanzen, die Phasenübergänge im relevanten Temperaturbereich zeigen. Die strukturellen Änderungen, die mit den Phasenübergängen bei bekannten Temperaturen, zum Beispiel bestimmt durch Kalorimetrie, einhergehen, wirken sich auf NMR-Parameter wie Signalposition (isotrope chemische Verschiebung) oder Linienform (Quadrupolare Wechselwirkungen) aus. Fest-Fest-

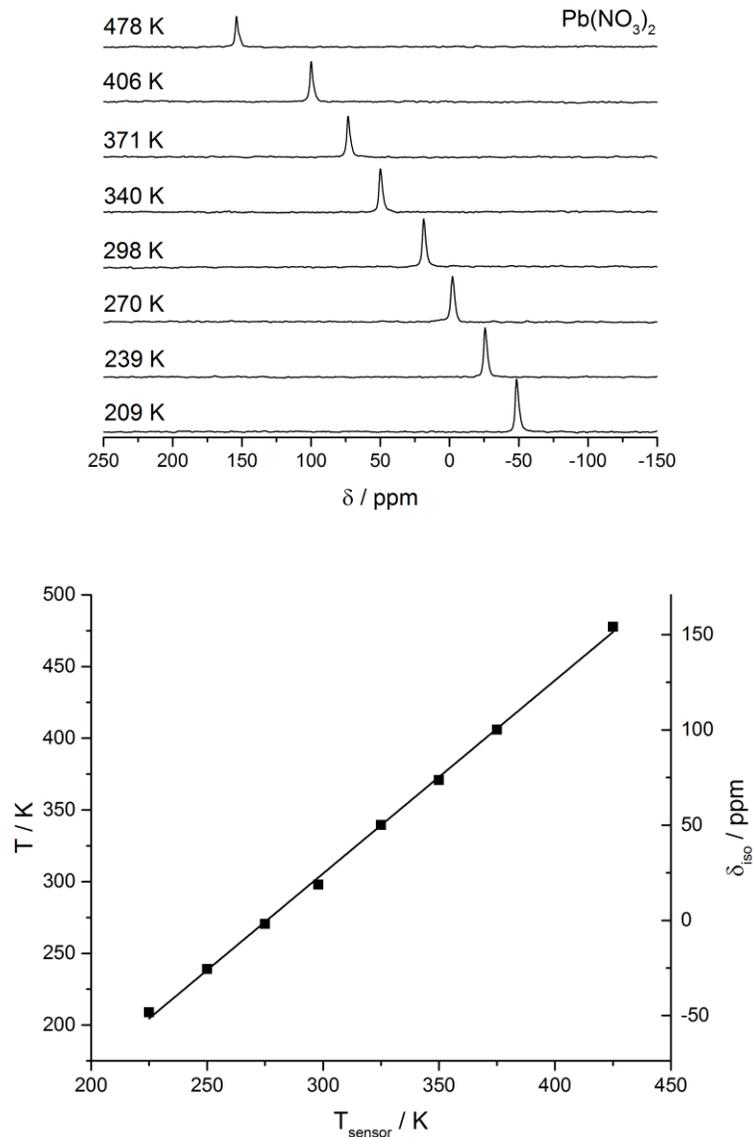
Phasenübergänge werden bevorzugt, auch wenn auch Schmelzpunkte prinzipiell verwendet werden können. Das Schmelzen einer Testsubstanz unter MAS sollte jedoch nach Möglichkeit vermieden werden. Testsubstanzen, bei denen die Schmelzpunkte verwendet werden können, sind beispielsweise Natriummetavanadat ( $\text{NaVO}_3$ : 903 K;  $^{23}\text{Na}$  oder  $^{51}\text{V}$ )<sup>[128]</sup>, Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ : 1038 K;  $^{23}\text{Na}$ )<sup>[128]</sup>, Natriumiodid ( $\text{NaI}$ : 933 K;  $^{23}\text{Na}$ ), Natriumtetrafluoroborat ( $\text{NaBF}_4$ : 657 K;  $^{23}\text{Na}$ )<sup>[128]</sup> und Lithiumtetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : 1191 K,  $^7\text{Li}$ )<sup>[129]</sup>. Fest-Fest-Phasenübergänge die für die Temperaturkalibration in Hochtemperatur-NMR-Experimenten verwendet wurden finden sich bei  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (838 K, monoklin zu kubisch<sup>[130]</sup>) und  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (691 K, hexagonal zu rhombisch<sup>[131]</sup>). Besonders geeignet sind Testsubstanzen, die mehrere mittels NMR beobachtbare Phasenübergänge im relevanten Temperaturbereich zeigen. Eine ideale Testsubstanz sollte hierbei schmale Linien zeigen, das Signal sollte schnell gemessen werden können und die Substanz sollte eine ausreichende chemische Stabilität aufweisen.  $\text{CuBr}$  und  $\text{CuI}$ <sup>[124]</sup> zeigen beide zwei Fest-Fest-Phasenübergänge im Temperaturbereich zwischen 600 K und 800 K, und haben Schmelzpunkte bei 771 K ( $\text{CuBr}$ ) bzw. 878 K ( $\text{CuI}$ ).  $\text{NaNbO}_3$  ist orthorhombisch bei Raumtemperatur<sup>[132]</sup> und mehrere Phasenübergänge treten bei Erhöhung der Temperatur auf, wobei der Übergang von tetragonal zu kubisch bei 913 K<sup>[124,133]</sup> am sinnvollsten zum Zweck der Temperaturkalibration verwendet werden kann. Dort ändert sich die quadrupolare Kopplungskonstante, die in der tetragonalen Modifikation stark ausgedehnte Rotationsseitenbanden bewirkt, verglichen mit der kubischen Hochtemperaturmodifikation mit stark verringerter Seitenbandenintensität.

### 5.2.2. $T_1$ -Spin-Gitter-Relaxationszeiten

Eine weitere Möglichkeit, eine Temperaturkalibration vorzunehmen, stellt die Verwendung der Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  einer bekannten Testsubstanz dar. Unter der Annahme, dass die Entwicklung der  $T_1$ -Daten unabhängig von der Probenrotation ist, kann diese aus statischen NMR-Experimenten gewonnen werden, um sie später als Referenz für die Proben temperatur im MAS-Experiment zu verwenden. Die Hochtemperaturflanke der  $T_1$ -Daten wird hierzu als Spin-Gitter-Relaxationsrate  $1/T_1$  als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Eine kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit im relevanten Temperaturbereich ist somit natürlich von Vorteil, um eine schnelle Temperaturkalibration zu ermöglichen. Die  $^7\text{Li}$   $T_1$ -Daten von  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  wurden beispielsweise hierfür verwendet<sup>[134]</sup>. Die  $T_1$ -Temperaturabhängigkeit von  $^7\text{Li}$  in diesem schnellen Ionenleiter ist weitgehend linear in der Auftragung  $\log 1/T_1$  gegen  $1/T$

bis 1200 K, entsprechend dem BPP-Modell <sup>[135]</sup>, und Relaxationszeiten zwischen Sekunden und Millisekunden erlauben eine schnelle Aufnahme der T<sub>1</sub>-Datenpunkte.

### 5.2.3. „Chemical Shift“-Thermometer

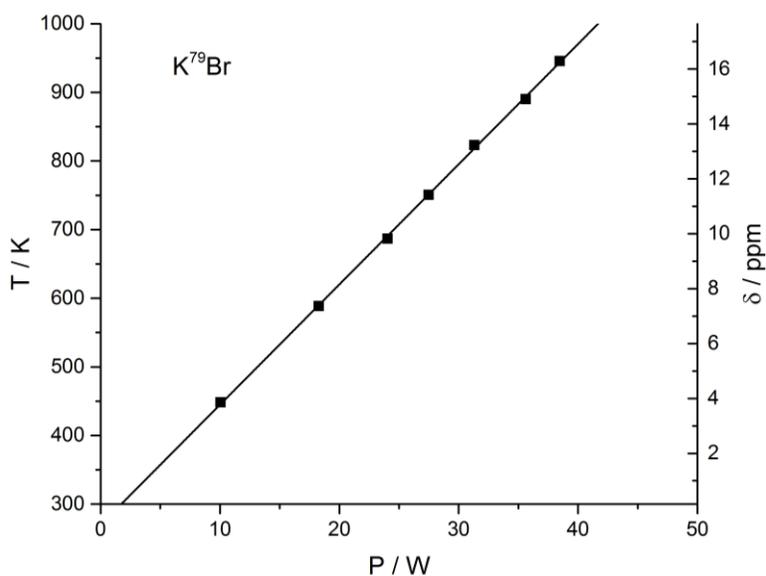
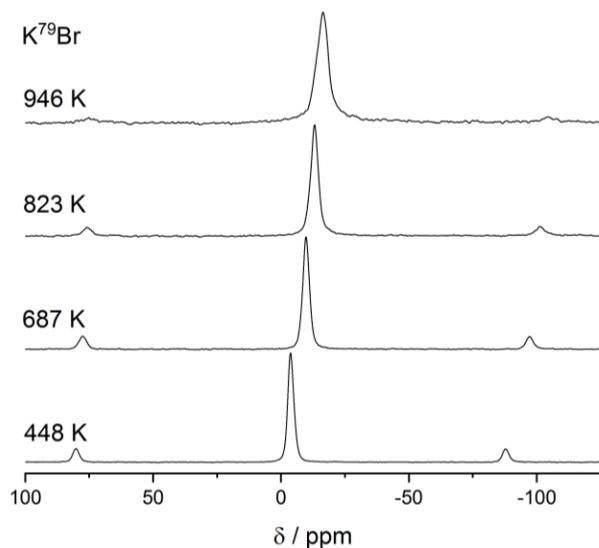


**Abbildung 5.4** oben: Temperaturabhängige <sup>207</sup>Pb-Spektren von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, aufgenommen mit einem konventionellen 4 mm MAS-Bruker-WVT-Probenkopf bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 10 kHz. Unten: Linearer Zusammenhang zwischen der über den Temperatursensor gewonnenen Temperatur (x-Achse) mit der realen Proben temperatur (linke y-Achse) die aus der Chemischen Verschiebung der isotropen <sup>207</sup>Pb-Resonanz gewonnen wurde (rechte y-Achse).

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

Verglichen mit den zwei bisher diskutierten Ansätzen Temperaturkalibrationen vorzunehmen, stellen „Chemical Shift“-Thermometer eine komfortable Möglichkeit dar, die Proben temperatur in Hochtemperatur-MAS-Experimenten zu beobachten. Die Schlüsseleigenschaften sind hier ein großer Temperaturbereich in dem die Testsubstanz verwendet werden kann und eine ausreichende chemische Stabilität dieser, gepaart mit einem beträchtlichen Gradienten der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur. Das  $^{207}\text{Pb}$ -Signal von Bleinitrat,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , hat sich als ideales Thermometer für Temperaturen bis zu 673 K, limitiert durch den Schmelzpunkt (Zersetzung), etabliert <sup>[57,136]</sup>. Wie von Dmitrenko et al. <sup>[137]</sup> beschrieben, folgt der Verlauf der chemischen Verschiebung eng der temperaturabhängigen Gitterexpansion. Mit einem Gradienten von 0,753 ppm/K (Abbildung 5.4), einer Anisotropie der chemischen Verschiebung von nur 52,5 ppm und Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  von 20 s bei Raumtemperatur <sup>[57]</sup>, stellt diese Verbindung den idealen Temperaturstandard für mittlere Temperaturen dar. Für Temperaturen über 423 K sollte eine quadratische Korrektur nach  $T = 5,2 \cdot 10^{-4} \delta^2 + 1,3 \delta + 30,1$  verwendet werden um die Daten anzupassen <sup>[136]</sup>. In dieser wurde die Signalposition des  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Signals auf 0 ppm bei 303 K gesetzt.

Da der Einsatzbereich von Bleinitrat durch die Zersetzungstemperatur von 743 K <sup>[128]</sup> beschränkt wird, verbleibt KBr-Pulver als vielseitigstes Chemical Shift-Thermometer für Temperaturen zwischen Raumtemperatur und seinem Schmelzpunkt bei 1007 K <sup>[128]</sup>. Die Beobachtung der linearen temperaturabhängigen Entwicklung der chemischen Verschiebung in Alkalibromiden und -iodiden geht auf die Arbeiten von Ngai zurück <sup>[138]</sup>. Thurber et al. <sup>[127]</sup> schlugen schließlich  $^{79}\text{Br}$ -Messungen von KBr als „Chemical Shift“-Thermometer vor. Linienbreite und Spin-Gitter-Relaxationszeiten erlauben eine schnelle Datenaufnahme und somit eine schnelle Temperaturkalibration. Mit einer Steigung von -0,025 ppm/K (Abbildung 5.5) ist KBr weit weniger empfindlich für Änderungen der Temperatur als Bleinitrat, aber immer noch empfindlich genug für regelmäßige Temperaturkalibrationen in der Vorbereitung von Hochtemperaturexperimenten. Durch den hohen Schmelzpunkt, die gute Signalqualität aufgrund der geringen Linienbreite verbunden mit weitläufigen Seitenbanden und kurzen Aufnahmezeiten, erwies sich KBr als ideale Testsubstanz zur Entwicklung eines induktiven Heizverfahrens für Hochtemperatur-NMR-Experimente, das im folgenden Kapitel vorgestellt wird. Schlüsseldaten zur Optimierung der Induktionsheizung, wie erreichte Temperaturen, erreichte Rotationsgeschwindigkeiten, Absorption der eingestrahlten rf-Welle und Temperaturstabilität dieser, können direkt aus Position und Signalqualität des  $^{79}\text{Br}$ -Signals gewonnen werden.



**Abbildung 5.5** oben: Temperaturabhängige  $^{79}\text{Br}$ -Spektren von KBr aufgenommen bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 6-7 kHz mit einem 4 mm Bruker-WVT-Probenkopf. Dieser wurde mit einem in dieser Arbeit entwickelten Hochtemperatureinsatz für induktives Heizen ausgerüstet. Unten: Linearer Zusammenhang zwischen der für das induktive Heizen verwendeten rf-Leistung (x-Achse) und der Proben temperatur (linke y-Achse), berechnet aus der chemischen Verschiebung des isotropen  $^{79}\text{Br}$ -Signals (rechte y-Achse).

### 5.3. Induktives Heizen

Neben den bisher diskutierten Hochtemperatursystemen, d.h. Heizen über eine elektrische Widerstandsheizung oder über Laser-Systeme, stellt induktives Heizen einen dritten Ansatz dar, um sehr hohe Temperaturen in der NMR-Spektroskopie zu erzeugen. Eingeführt wurde dieses Konzept im Bereich der NMR-Spektroskopie bereits 1990 von Maresch, Kendrick und Yannoni <sup>[139]</sup>. Diese lackierten ein Glasröhrchen mit einer Platinsuspension das im Anschluss für 1,5 min bei 830 K getempert wurde. Bei der Messung wurde schließlich eine zur Messspule zusätzliche Heizspule verwendet um eine kontinuierliche rf-Welle zu erzeugen. Die rf-Strahlung induziert Wirbelströme in der Platinschicht. Durch den ohmschen Widerstand der Metallschicht wird diese rf-Leistung in Wärme umgewandelt und die Wärmeleitung von der Platinschicht in das Innere des Probenröhrchens heizt die dort befindliche Probe. Die frequenzabhängige Eindringtiefe  $\delta$  der rf-Strahlung in einen metallischen Leiter ist hierbei durch

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\mu_r\mu_0\omega}} \quad (5.1)$$

gegeben, mit dem spezifischen Widerstands des Leiters  $\rho$ , der relativen Permeabilität  $\mu_r$ , der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$  sowie der Kreisfrequenz der rf-Welle  $\omega$ .

Mit diesem Ansatz erreichten Kendrick und Yannoni Temperaturen von bis zu 730 K in statischen NMR-Experimenten. Da es sich bei der induktiven Heizmethode, ähnlich dem Heizen über ein Lasersystem, um eine lokale Heizmethode handelt, werden weder die sensiblen Komponenten des Probenkopfes noch der Magnet selbst thermisch stark beansprucht. Die zum Heizen benötigte rf-Strahlung kann in modernen Mehrkanalspektrometern auch einfach über einen bereits vorhandenen zweiten Kanal erzeugt werden. Heutzutage ist hierfür keine Modifikation des Probenkopfes mehr notwendig und es kann auf die in einem NMR-Labor ohnehin vorhandene Ausrüstung zurückgegriffen werden. Haw et al. <sup>[120]</sup> haben 1995 die induktive Heizmethode mit MAS kombiniert. Dafür wurde ein Quarz- oder Zirkonium-MAS-Rotor mit Platin beschichtet und ein kommerzieller MAS-Probenkopf verwendet. Mit diesem Aufbau erreichten sie Temperaturen bis zu 800 K bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4-5 kHz und 25 W cw-rf-Leistung zum Beheizen der Probe. Interessanterweise geriet diese Heizmethode danach etwas in Vergessenheit und es lassen sich in den letzten Jahrzehnten keine Publikationen finden, in denen dieser Ansatz weiterentwickelt wurde. Dabei liegen die Vorteile auf der Hand:

- Nur die Probe und der Probenbehälter werden hohen Temperaturen ausgesetzt. Im Vergleich zu Heizverfahren über einen heißen Stickstoffstrom ist hier kein ausgefeiltes Kühlsystem oder gute thermische Isolation der Probenkammer notwendig.
- Es kann die vorhandene NMR-Ausrüstung ohne Modifikationen verwendet werden. Die Anschaffung teurer, spezialisierter, Hochtemperaturausrüstung entfällt.
- Typische MAS-Probenköpfe erreichen Rotationsgeschwindigkeiten von deutlich über 10 kHz (4 mm System), während die beiden kommerziell erhältlichen spezialisierten Hochtemperatur-MAS-Systeme (Bruker LaserMAS und DOTY) auf Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 4 und 6 kHz beschränkt sind. Durch Kombination eines unmodifizierten 4 mm MAS-Probenkopfs mit der induktiven Heizmethode ist eine starke Verbesserung der Auflösung der gemessenen Spektren bei hohen Temperaturen erreichbar.

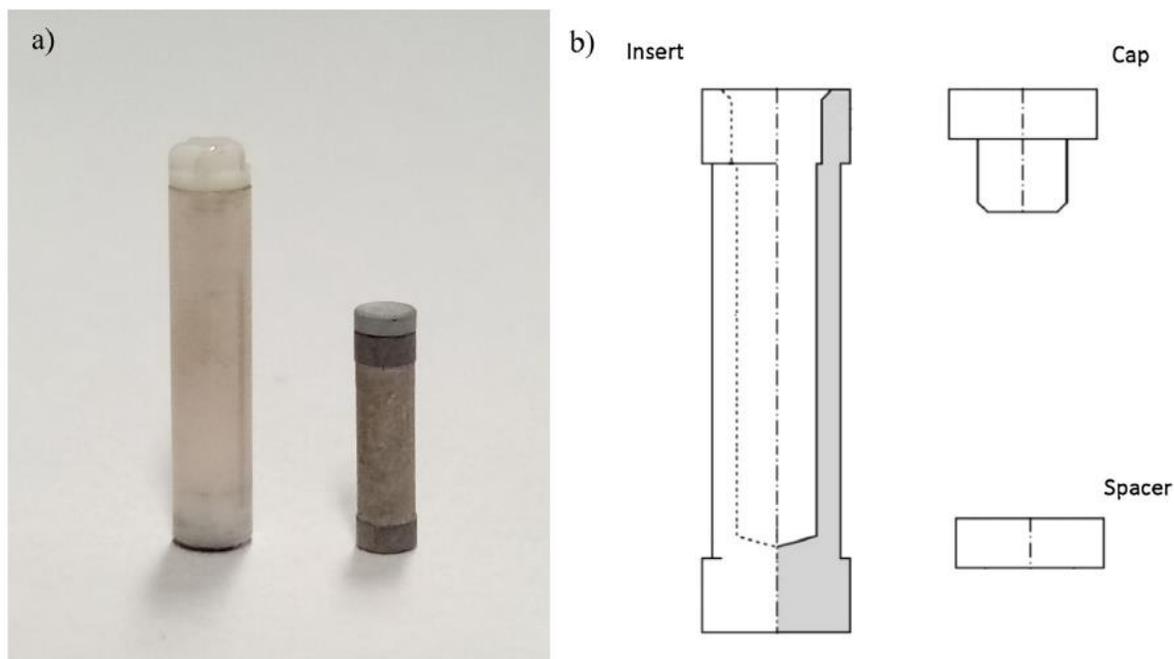
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept des induktiven Heizens wieder aufgegriffen und weiterentwickelt. Hierfür wurden kommerzielle Bruker 4 mm-MAS-Doppel- und Tripelresonanzprobenköpfe verwendet, unter Verwendung des  $^1\text{H}$ -Kanals für das induktive Heizen. Für die typischen 4 mm-Zirkoniumoxid-Rotoren wurden metallisch beschichtete Einsätze hergestellt, die im Rahmen des Projekts sukzessiv weiterentwickelt und optimiert wurden. Der folgende Abschnitt fasst das Ergebnis dieses Entwicklungsprozesses zusammen und stützt sich auf empirischen Daten, die bei der Herstellung von 133 Einsätzen gewonnen wurden.

### **5.3.1. Entwicklung eines induktiven Heizverfahrens**

Die für das induktive Heizen hergestellten Rotoreinsätze werden aus einer Bornitridkeramik (HeBoSint 120, Hersteller: Henze BNP) produziert. Gegenüber reinem, hexagonalem BN enthält diese geringe Zusätze an  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiC}$  um die mechanische Stabilität zu erhöhen, sie wird jedoch ohne Zugabe von Bindern wie  $\text{B}_2\text{O}_3$  gefertigt. Dieses Material kann bei Temperaturen von bis zu 1173 K verwendet werden (in inerter Atmosphäre bis 2073 K) und besitzt die für BN typische hohe thermische Leitfähigkeit. Abbildung 5.6 zeigt ein Insert aus der aktuellen Produktionscharge. Die Einsätze haben eine "Hantelform", die verhindert, dass die metallische Beschichtung an der Außenwand des Rotoreinsatzes direkten Kontakt mit dem Rotormaterial hat. Zusätzlich zu dem

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

zylindrischen Rotoreinsatz gehört noch ein Deckel, um das Probenmaterial im inneren des hohlen Einsatzes sicher zu verschließen, sowie eine Unterlegscheibe. Letztere verhindert, dass sich der Einsatz bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten und Temperaturen im  $ZrO_2$ -Rotor festfrisst und sorgt dafür, dass sich der Einsatz im Anschluss an die Messung leicht wieder aus diesem entfernen lässt.



**Abbildung 5.6:** (a) Ein üblicher 4 mm MAS- $ZrO_2$ -Rotor (links) und der Rotoreinsatz (rechts). (b) Zeichnung des Rotoreinsatzes mit Kappe und Unterlegscheibe.

Für die metallische Beschichtung der Rotoreinsätze wird Platin verwendet, da dieses sich durch einen sehr hohen Schmelzpunkt von 2041 K auszeichnet. Um die Rotoreinsätze nun metallisch zu beschichten, wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Achim Wixforth ein Zwei-Schritt-Verfahren entwickelt. Im ersten Schritt wird am Lehrstuhl Experimentalphysik I der Universität Augsburg eine 100 nm dicke Grundschicht aus Platin mittels physikalischer Gasphasenabscheidung erzeugt (Elektronenstrahlverdampfen; BOC Edwards Auto 500). Die Einsätze rotieren während des Bedampfungsprozesses kontinuierlich um die lange Achse, um eine möglichst homogene Abscheidung der Metallschicht zu erzielen. Eine Bedampfungsmaske stellt sicher, dass nur der dünnere, innere Zylinder des Einsatzes bedampft wird, während die breiteren Auflageflächen am Kopf und Boden unbeschichtet bleiben. Die über einen Schwingquarz

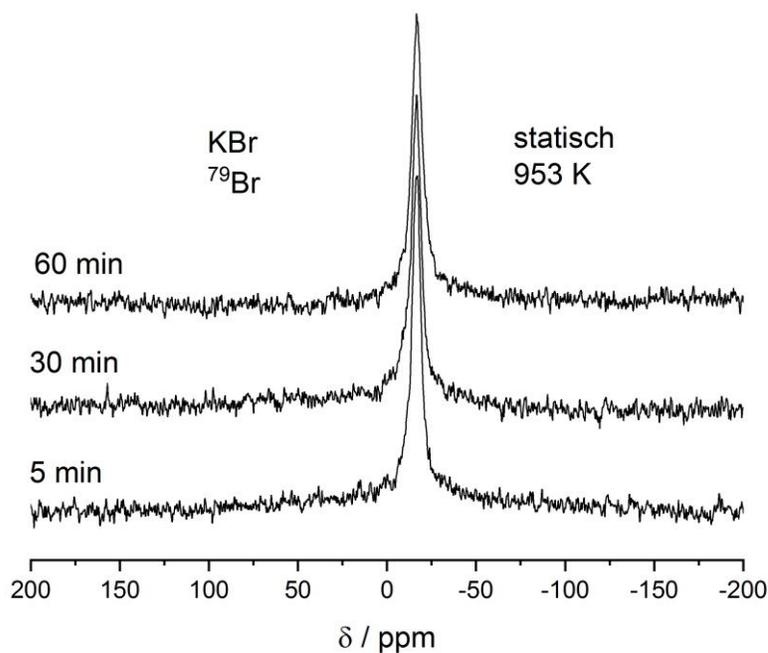
bestimmte Abscheidungsrate des Platins beträgt 6 nm/min. Diese erste metallische Schicht dient nur der Erzeugung einer leitfähigen Grundsicht. Somit sind im Prinzip alle gängigen Beschichtungsverfahren verwendbar, zum Beispiel auch Sputtern. Die Funktionalisierung der Metallschicht erfolgt erst im zweiten Schritt über einen Galvanisierungsprozess, für den die bedampfte Metallschicht die Kathode bildet.

Für diesen Galvanisierungsschritt genügt eine einfache Titan-MOX-Becherglasanode, ein DC-Netzteil und eine kommerziell erhältliche Platinelektrolytlösung. Für die Galvanisierung der Rotoreinsätze wurde Platinum DNS von METAKEM verwendet, mit einer Platinkonzentration von 6 g/l. Die Arbeitstemperatur des Platinbads beträgt 328 K. Zu Beginn des Projekts wurden die Einsätze noch mit Leitsilber kontaktiert und an einem mit Leitsilber aufgeklebten Kupferdraht in das Galvanisierungsbad gehängt<sup>[140]</sup>. Diese Form der Kontaktierung erwies sich jedoch auf Dauer als zu störungsanfällig, da die aufgeklebten Kontakte leicht rissen. Aktuell wird der Boden des Einsatzes mit Leitsilber kontaktiert, um eine leitfähige Verbindung zur aufgedampften Platinkathode herzustellen. Eine metallische Klammer greift den versilberten Boden des Einsatzes und schließt über ein Kabel den Stromkreis. Die Einsätze können so mit dem Boden nach oben im Galvanisierungsbad aufgehängt und justiert werden. Nach erfolgreicher Galvanisierung lassen sich die Leitsilberkontakte am Boden des Einsatzes mittels Aceton im Ultraschallbad restlos entfernen und es verbleibt nur noch die galvanisierte Platinschicht.

Während zu Beginn des Projekts noch ein unregelmäßiges Netzteil für die Galvanisierung verwendet wurde, wird in der aktuellen Charge ein geregeltes Labornetzteil mit Timerfunktion verwendet, dass die sekundengenaue Steuerung des Galvanisierungsprozesses erlaubt. Die Galvanisierungszeit beträgt hierbei 130 s im "Constant Current"-Modus mit einer Stromstärke von 28 mA. Die Galvanisierungszeit stellt hierbei den Schlüsselparameter dar, über den die Dicke der abgeschiedenen Platinschicht gesteuert werden kann und kann, bzw. muss, den Erfordernissen entsprechend angepasst werden. So wurde die Schichtdicke der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Hochtemperatureinsätze auf das an der Universität Augsburg vorhandene 7 T System und damit eine Protonenresonanzfrequenz von 300 MHz optimiert. Generell stellt die optimale Schichtdicke einen Kompromiss aus möglichst hoher Heizleistung einerseits und möglichst hoher Rotationsgeschwindigkeit sowie möglichst gutem Signal zu Rausch-Verhältnis andererseits dar. Umso dicker die Platinschicht gewählt wird, umso effizienter wird die rf-Strahlung des Protonenkanals absorbiert. Dicker beschichtete Einsätze erreichen so höhere Temperaturen bei gleicher Heizleistung als dünner beschichtete. Jedoch wird auch die rf-Strahlung des X-Kanals

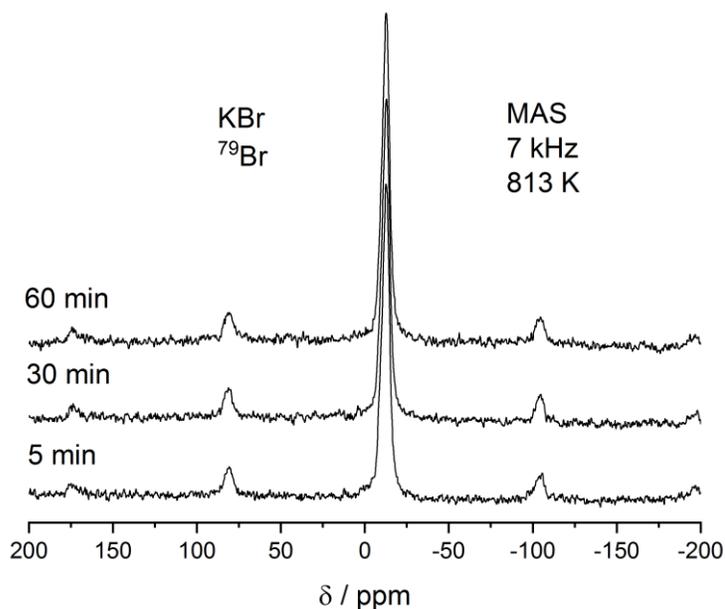
## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

gedämpft, was sich in einer verminderten Signalqualität des Messsignals und deutlich größeren Pulsängen gegenüber Standardrotoren ohne Einsatz äußert. Des Weiteren rotieren dicker beschichtete Einsätze deutlich langsamer bei gleichen Einstellungen für den Gasdruck als dünner beschichtete Einsätze. Der beschichtete Einsatz stellt hier einen metallischen Leiter dar, der in einem Magnetfeld rotiert und die durch die Lenzsche Regel induzierten Kräfte bremsen den Rotor umso stärker, umso dicker der Einsatz beschichtet wurde. Als generelle Faustregel weisen Einsätze typischerweise dann einen guten Kompromiss aus Heizleistung, Rotationsgeschwindigkeit und Signal zu Rausch-Verhältnis auf, wenn sich die 90°-Pulslänge im Vergleich zu einem Standardrotor ohne Einsatz etwa verdoppelt (siehe Abbildung A 1 im Anhang). Rotoren mit Hochtemperatureinsätzen, die diese Bedingung erfüllen, erreichen Temperaturen von über 900 K bei Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 10 kHz.



**Abbildung 5.7:** Statische <sup>79</sup>Br-Spektren von KBr gemessen bei 30 W Heizleistung. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer konstanten Temperatur von 953 K gehalten, Spektren wurden alle 5 min aufgezeichnet. Die Abbildung zeigt Spektren die nach 5 min, 30 min und 60 min gemessen wurden.

Den Abschluss des Herstellungsprozesses bildet schließlich ein statischer Testlauf bei hohen Temperaturen mit KBr als Testsubstanz. Die ursprünglich dunkle Platinbeschichtung nimmt nach der ersten Hochtemperaturmessung eine silbrige Farbe an, siehe Abbildung 5.6. In Abbildung 5.7 sind statische  $^{79}\text{Br}$ -Spektren dargestellt die während des Testlaufs aufgezeichnet werden. Die Heizleistung über den Protonenkanal betrug 30 W und die Spektren nach 5, 30 und 60 min sind dargestellt - Aufnahmeparameter: 64 Wiederholungen mit einer Repetitionszeit von 1 s. Die konstante Signalposition zeigt, dass die Temperatur von 953 K während dieses Testlaufes konstant gehalten wurde und Einsatz sowie Platinbeschichtung den Testlauf unbeschadet überstanden haben.

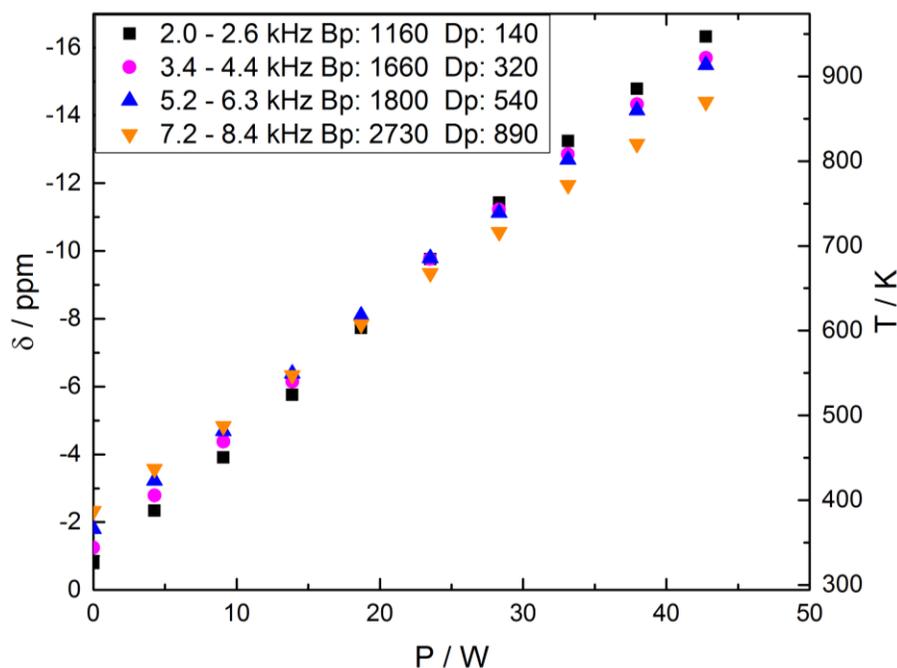


**Abbildung 5.8:**  $^{79}\text{Br}$ -MAS-Spektren von KBr gemessen bei 30 W Heizleistung und einer Rotationsgeschwindigkeit von 7 kHz. Die Probe wurde für eine Stunde bei einer konstanten Temperatur von 813 K gehalten, Spektren wurden alle 5 min aufgezeichnet. Die Abbildung zeigt Spektren die nach 5 min, 30 min und 60 min gemessen wurden.

Nachdem dieser Testlauf erfolgreich absolviert wurde, steht der Rotoreinsatz für MAS-Messungen zu Verfügung. Abbildung 5.8 stellt schließlich die Wiederholung dieses Experiments mit dem fertigen Einsatz unter MAS mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 7 kHz dar. Auch hier betrug

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

die Heizleistung über den Protonenkanal 30 W und über die Dauer des Experiments von 60 min wurde die Probe auf einer konstanten Temperatur von 813 K gehalten. Generell erreichen die Hochtemperatureinsätze unter MAS bei gleicher Heizleistung geringere Temperaturen als in statischen Experimenten. Ursache hierfür sind die hohen Gasdrücke, die verwendet werden, um den Rotor in Rotation zu versetzen und kühlend wirken. Abbildung 5.9 stellt diesen Zusammenhang zwischen Heizleistung über den Protonenkanal und Temperatur für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten zusammenfassend dar.



**Abbildung 5.9:** Chemische Verschiebung der isotropen  $^{79}\text{Br}$ -Resonanz von KBr (linke y-Achse), und die daraus errechnete Proben­temperatur (rechte y-Achse) als Funktion der Heizleistung (x-Achse) bei verschiedenen Kombinationen von "drive" (Dp)- und "bearing pressure" (Bp) in mbar. Die Minimal- und Maximalwerte der Rotationsgeschwindigkeiten, d.h. die Rotationsgeschwindigkeiten bei 0 W und 43 W Heizleistung, sind in der Legende verzeichnet.

Die angelegten Gasdrücke in mbar (Bp = "bearing pressure"; Dp = "drive pressure") sowie die Rotationsgeschwindigkeiten sind in der Legende angegeben. Die Temperatur, gemessen über die chemische Verschiebung des  $^{79}\text{Br}$ -Signals von KBr, hängt immer linear von der verwendeten Heizleistung ab. Die Steigung dieser Kalibrationsgeraden wird jedoch mit zunehmenden Gasdrücken flacher. Es ist auch zu beachten, dass bereits die Rotation des metallisch beschichteten

Einsatzes im Magnetfeld Abschirmströme bewirkt, die zu einer Wärmeentwicklung führen. Dieser Temperaturbeitrag skaliert mit der Rotationsgeschwindigkeit. Bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten kann sich die Probe so bereits ohne eingestrahlte rf-Leistung um bis zu 100 K über Raumtemperatur erwärmen.

Eine Eigenheit der Induktionsheizung zeigt sich, wenn man unter MAS die Rotationsgeschwindigkeiten als Funktion der eingestrahlten rf-Leistung betrachtet. Wie bereits erwähnt wurde, induziert der mit einem Hochtemperatureinsatz ausgerüstete Rotor durch die Rotation unter MAS bereits Abschirmströme, die der Änderung des magnetischen Flusses entgegenwirken. Die so aufgrund der Lenzschen Regel erzeugte Kraft hat eine abbremsende Wirkung und der Rotor rotiert verglichen mit einem "normalen" Rotor ohne Hochtemperatureinsatz deutlich langsamer. Das Einstrahlen der rf-Leistung wirkt dieser "Bremswirkung" entgegen und der Rotor beschleunigt mit zunehmender rf-Leistung von Temperaturschritt zu Temperaturschritt. Dies lässt sich auf den mit der Temperatur steigenden spezifischen Widerstandes der Platin-Schicht zurückführen, der mit

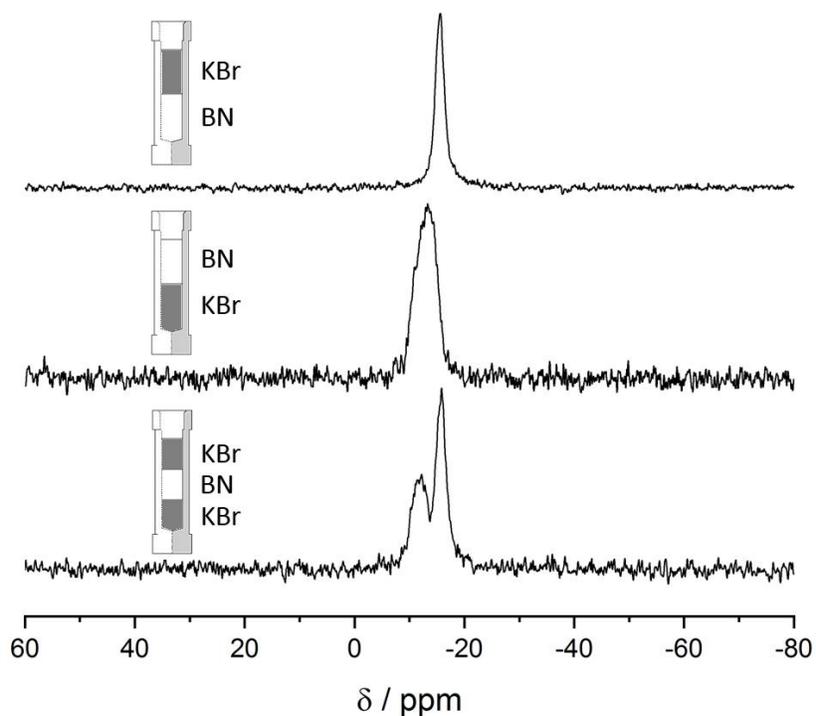
$$\rho(\theta) = \rho_0(1 + \alpha\Delta\theta) \quad (5.2)$$

angegeben werden kann <sup>[141]</sup>.  $\rho$  und  $\rho_0$  sind die spezifischen Widerstände bei den Temperaturen  $\theta$  und  $\theta_0$ ,  $\Delta\theta$  die Temperaturänderung und  $\alpha$  der positive Temperaturkoeffizient. Wird die eingestrahlte rf-Leistung konstant gehalten, rotiert der Rotor jedoch mit einer konstanten Geschwindigkeit ( $\pm 2$  Hz). Die Legende in Abbildung 5.9 gibt hierbei die Rotationsgeschwindigkeiten ohne rf-Leistung sowie die Rotationsgeschwindigkeiten bei einer Heizleistung von 43 W an.

Leider zeigen die Einsätze in der aktuellen Bauform noch einen deutlichen axialen Temperaturgradienten bei hohen Temperaturen innerhalb der Probenkammer. Abbildung 5.10 dokumentiert diesen. Hierbei wurden drei Messungen bei einer rf-Heizleistung von 36 W durchgeführt. Abbildung 5.10, unten zeigt das Signal der <sup>79</sup>Br-Resonanz von KBr in einem Insert, bei dem der Boden mit 2 mm KBr gefüllt wurde, gefolgt von einer Schicht aus 2 mm BN und einer weiteren Schicht aus 2 mm KBr. Ebenso gezeigt ist eine Messung, bei der der Boden des Inserts mit 3 mm KBr gefüllt wurde gefolgt von einer 3 mm BN-Schicht (Abbildung 5.10, mitte), sowie eine Messung, bei der der Boden mit 3 mm BN-gefüllt wurde gefolgt von einer 3 mm KBr-Schicht (Abbildung 5.10, oben). Hier lässt sich deutlich erkennen, dass die untere Hälfte der Probenkammer kälter ist als die obere Hälfte (813 K im der unteren Hälfte der Probenkammer

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

gegenüber 913 K in der oberen Hälfte). Zudem bewirkt in der unteren Hälfte der Probenkammer ein deutlicher Temperaturgradient die Verbreiterung des Messsignals (360 Hz, 4,8 ppm). In der oberen Hälfte ist die Linie mit einer Breite von nur 139 Hz (1,84 ppm) hingegen sehr schmal, was auf einen sehr geringen Temperaturgradienten hinweist. Aktuell lässt sich der Temperaturgradient minimieren, indem der Boden der Probenkammer bei Messungen mit inertem Füllmaterial wie BN-Pulver befüllt wird. Zukünftig ist möglicherweise eine Änderung der Bauform der Einsätze erforderlich, bei der die Tiefe der Probenkammer deutlich reduziert wird. Vorher sollte jedoch geklärt werden, ob sich dieser Effekt beispielsweise auf eine Inhomogenität des rf-Feldes der Spule des verwendeten Probenkopfes zurückführen lässt. Ebenso muss hier nochmal ein Blick auf das Galvanisierungsverfahren geworfen werden, um zu prüfen, ob sich durch eine geänderte Kontaktierung und Justierung der Einsätze im Galvanisierungsbad dieser Effekt reduzieren lässt.



**Abbildung 5.10:**  $^{79}\text{Br}$ -MAS-Signal von KBr bei einer rf-Heizleistung von 36 Watt und einer Rotationsgeschwindigkeit von 8,6 kHz. Die Zeichnungen geben an, wie die Probe im HT-Einsatz präpariert wurde.

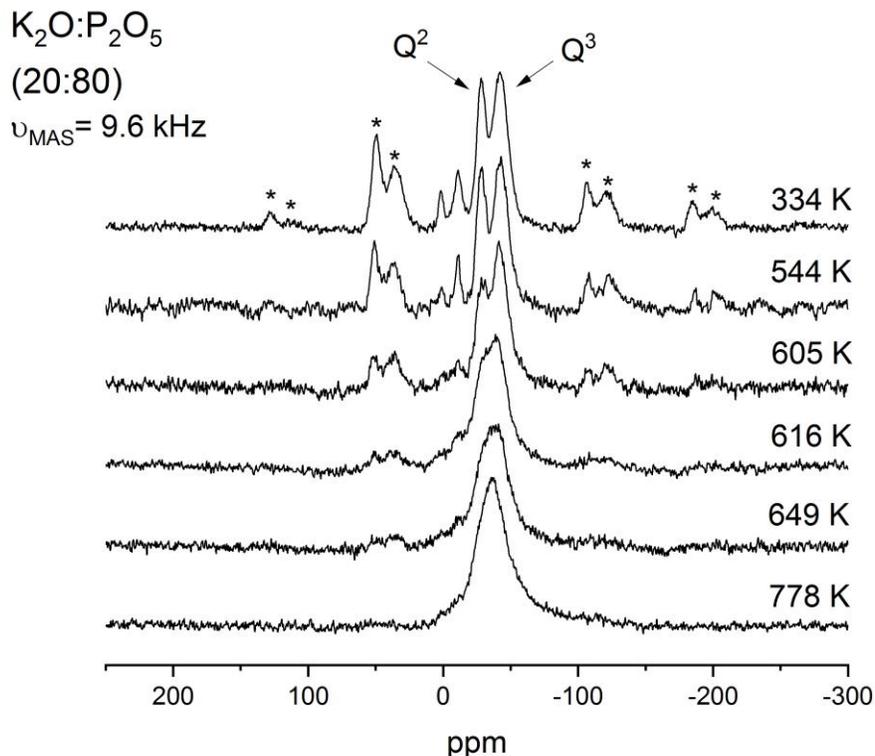
### 5.3.2. Durchführung von Hochtemperaturmessungen und Anwendungsbeispiele

Im Folgenden wird die vielfältige Anwendbarkeit der Hochtemperatureinsätze an einigen Beispielen gezeigt. Im Prinzip ist die Verwendung der Hochtemperatureinsätze recht einfach. Für jede Messreihe wird zunächst eine Temperaturkalibration mit Hilfe von KBr im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 1000 K vorgenommen. Dazu wird der Rotor mit einem mit KBr gefüllten Einsatz ausgerüstet und mehrere Datenpunkte bei unterschiedlicher rf-Heizleistung aufgenommen. Die Einstellung der MAS-Rotation über die Gasdrücke muss aufgrund der bremsenden Wirkung des Einsatzes und der Änderung der Rotationsgeschwindigkeit bei Einstrahlung der rf-Leistung manuell erfolgen. Eine Verwendung der automatischen Steuerung ist nicht möglich. Aus der linearen Verschiebung des  $^{79}\text{Br}$ -Signals kann nun die Temperatur als lineare Funktion der rf-Leistung des Protonenkanals gewonnen werden. Im Anschluss wird das KBr aus dem Hochtemperatureinsatz entfernt und durch die zu untersuchende Probe ersetzt. Die Messung der Probe erfolgt im Anschluss mit derselben Rotationsgeschwindigkeit (gleiche Gasdrücke) wie in der vorhergehenden Temperaturkalibration. Da der Verlauf der Temperatur als Funktion der rf-Heizleistung aus der Kalibration errechnet werden kann, können die gewünschten Temperaturen gezielt angesteuert werden.

In der aktuellen Glasforschung ist die Dynamik oxidischer Gläser oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Belang. Das Beobachten des Brechens und Knüpfens von Bindungen sowie die Ermittlung von Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur erfordert jedoch eine klare Trennung der isotropen Signale der verschiedenen Baugruppen von den Rotationsseitenbanden. Bisher erhältliche Hochtemperatursysteme scheitern hier meist an den zu niedrigen erreichbaren Rotationsgeschwindigkeiten. Bei der Messdurchführung bieten die Hochtemperatureinsätze nun verschiedene Möglichkeiten, um die für das Heizen benötigte rf-Leistung auf dem Protonenkanal zu generieren und die Temperatur zu steuern. Soll auf jegliche zusätzliche Hardware verzichtet werde, so kann die rf-Heizleistung über das Pulsprogramm geregelt werden. Hierfür kann beispielsweise ein Pulsprogramm für die Messung des X-Nukleus unter Protonenentkopplung so modifiziert werden, dass eine cw-Entkopplung nicht nur während der Signalaufnahme, sondern über die gesamte Dauer des Experiments erfolgt. Nach dem Start des Messprogramms wird somit sofort der Entkoppler mit der im Pulsprogramm eingestellten Leistung aktiviert, und die Probe beginnt sich zu erwärmen. Um die Zeit zu überbrücken, bis die Temperatur

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

der Probe konstant ist, bieten sich „Dummy Scans“, d.h. Messungen, deren Daten nicht gespeichert werden, an.

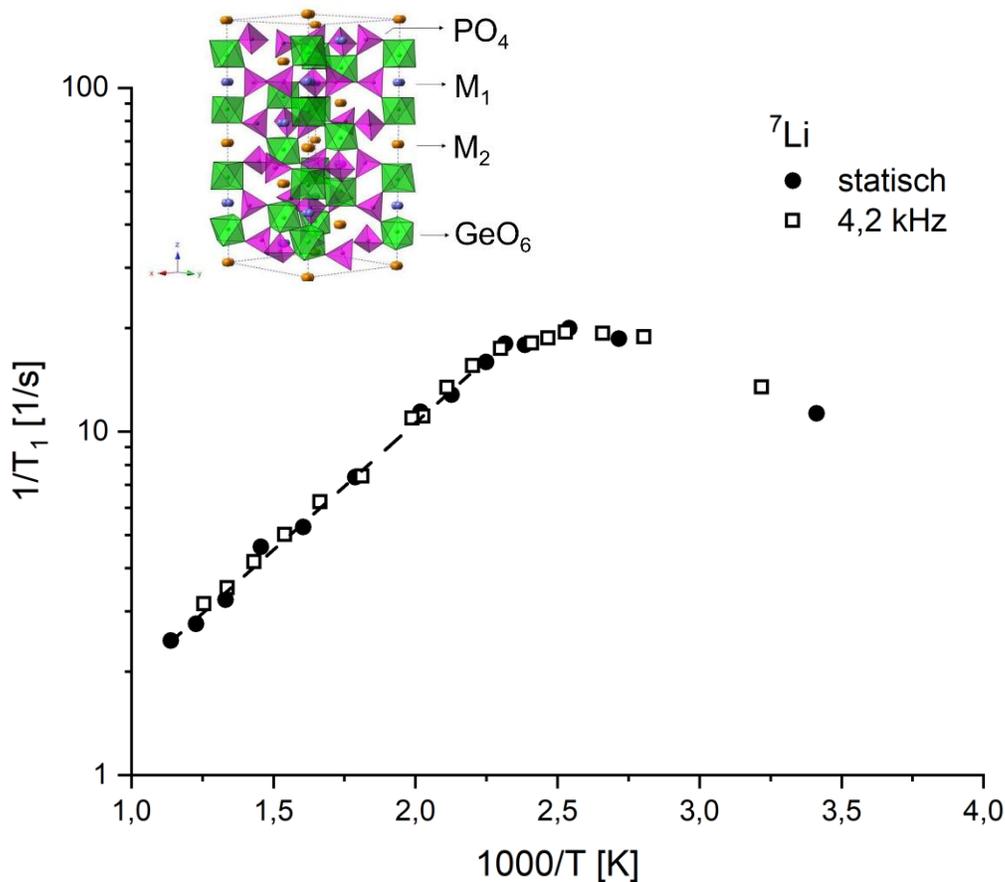


**Abbildung 5.11:** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren des Glases  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  (20:80). Aufnahmebedingungen:  $D1 = 10\text{s}$ ,  $p1 = 6 \mu\text{s}$ ,  $ns = 64$ , Dummy Scans = 16. Die  $\text{Q}^2$  und  $\text{Q}^3$ -Gruppen liegen bei  $-28 \text{ ppm}$  und  $-44 \text{ ppm}$ . Zwei kleinere Signale bei  $1,5 \text{ ppm}$  und  $-10,8 \text{ ppm}$  zeigen Verunreinigungen durch  $\text{Q}^0$  und  $\text{Q}^1$ -Gruppen, entstanden durch die Reaktion der Probe mit der Luftfeuchtigkeit. Adaptiert aus Referenz <sup>[140]</sup>.

Die in Abbildung 5.11 gezeigten Hochtemperaturmessungen eines  $\text{K}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$  (20:80)-Glases wurden mit dieser Methode durchgeführt. In diesem System bildet das saure  $\text{P}_2\text{O}_5$  ein Netzwerk aus P-O-P-Bindungen. Der basische Netzwerkwandler  $\text{K}_2\text{O}$  bricht P-O-P-Bindungen auf und reduziert den Verknüpfungsgrad. In dieser Zusammensetzung von 20:80 entsteht ein binäres Glas aus  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^2$ -Struktureinheiten, wobei die Ziffer die Anzahl an Phosphoratome angibt, die über ein Sauerstoffatom an ein weiteres Phosphoratom gebunden sind. Da die Q-Gruppen in  $^{31}\text{P}$ -Spektren unterschiedliche isotrope chemische Verschiebungen besitzen, lassen sie sich im Prinzip unter MAS eindeutig voneinander unterscheiden. Jedoch werden sie von Seitenbanden begleitet,

die bei den langsamen Rotationsgeschwindigkeiten, die die kommerziell erhältlichen Hochtemperatursysteme bieten, häufig zu Überlagerungen der Signale führen <sup>[142]</sup>. Bei der hier verwendeten Rotationsgeschwindigkeit von 9,6 kHz sind die isotropen Signale und die Seitenbanden jedoch deutlich getrennt und die Auflösung gegenüber den kommerziell erhältlichen Hochtemperatursystemen wird drastisch erhöht. Über 610 K ist in Abbildung 5.11 klar die Koaleszenz zu erkennen, die das schnelle Brechen und Neu-Knüpfen der P-O-P-Bindungen kennzeichnet.

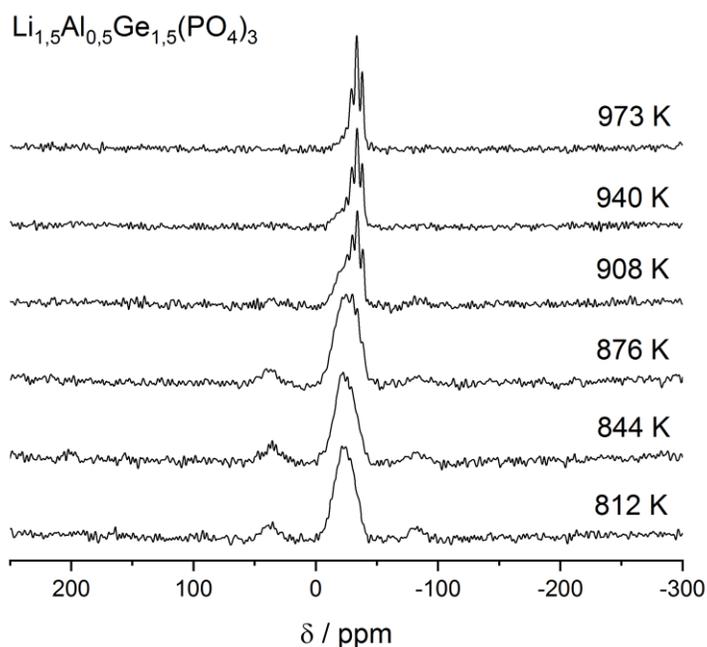
Natürlich können auch andere Pulsprogramme modifiziert werden, um sie in Verbindung mit der Induktionsheizung zu verwenden. Hierzu zählt die Ermittlung der Aktivierungsenergien über die temperaturabhängige Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Prinzipiell erlaubt dies, die Aktivierungsenergie der langreichweitigen Lithiumdiffusion in anorganischen Feststoffelektrolyten zu charakterisieren. Jedoch muss die  $T_1$ -Hochtemperaturflanke aufgenommen werden und die hierfür benötigten Temperaturen können mit der konventionellen Spektrometerhardware nicht realisiert werden. Die im Zuge dieser Arbeit entwickelten Hochtemperatureinsätze erweitern den mit konventioneller Hardware untersuchbaren Temperaturbereich signifikant und erlauben die einfache Bestimmung von Aktivierungsenergien ohne die Anschaffung teurer Spezialhardware. Für die in Abbildung 5.12 gezeigten  $T_1$ -Messungen wurde ein  $T_1$ -Inversion-Recovery-Pulsprogramm so modifiziert, dass hier ebenfalls während des gesamten Experiments eine cw-Entkopplung des Protonenkanals durchgeführt wird. Bei diesem Pseudo-2D-Experiment, bei dem in der indirekten Dimension eine Liste von variablen Delays durchlaufen wird, empfiehlt es sich nicht mit Dummy Scans vor jeder Messung in der direkten Dimension zu arbeiten, da dies die Messdauer signifikant erhöht. Stattdessen wurde eine "warm up"-Zeit von 120 s, die zur Stabilisation der Proben temperatur dient, direkt fest an den Anfang des Pulsprogramms geschrieben. Mit diesem Programm wurde die temperaturabhängige Spin-Gitter-Relaxationszeit des  $^7\text{Li}$ -Nukleus in  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) bestimmt. LAGP ist ein Lithium-Ionenleiter des NASICON-Typs in dem die Lithium-Ionen die Positionen M1 und M2 im Kristallgitter besetzen (Abbildung 5.12, Inset). Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten wurden sowohl statisch als auch unter MAS mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 4,2 kHz durchgeführt. Aus der Steigung der linearen Hochtemperaturflanke in der Arrhenius-Auftragung kann die Aktivierungsenergie für den langreichweitigen Lithiumtransport bestimmt werden. Über die Hochtemperaturmessungen konnte hier eine Aktivierungsenergie von 14 kJ/mol ermittelt werden.



**Abbildung 5.12:** Messungen der  $^7\text{Li}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeit von  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  unter statischen Bedingungen und unter MAS mit 4,2 kHz über ein modifiziertes  $T_1$ -Inversion-Recovery-Pulsprogramm. Aufnahmebedingungen:  $D1 = 8$  s,  $p1 = 6$   $\mu\text{s}$ ,  $ns = 16$ . Das Inset zeigt die Elementarzelle von LAGP mit den von Lithium besetzten  $M_1$  und  $M_2$ -Positionen. Abdruck aus Referenz <sup>[143]</sup>.

Ein Problem, das sich aus der Steuerung der Temperatur über das Pulsprogramm jedoch ergibt, ist, dass der Entkoppler deaktiviert wird sobald das Pulsprogramm durchgelaufen ist und die Heizung demzufolge nach jeder Messung automatisch abgestellt wird. Selbst wenn Hochtemperaturmessungen kurz hintereinander durchgeführt werden sollen, kühlt die Probe in der kurzen Zeit zwischen der Beendigung einer Hochtemperaturmessung und dem Start der folgenden Hochtemperaturmessungen signifikant ab. Diese Programme können somit nicht für Messungen verwendet werden, bei denen die Temperatursprünge eine irreversible Änderung der Probeneigenschaften bewirken können. Soll dennoch die Steuerung der Induktionsheizung über

das Pulsprogramm erfolgen, kann ein 1D-Pulsprogramm zu einem Pseudo-2D-Pulsprogramm modifiziert werden, wobei in der indirekten Dimension die Entkopplerleistung definiert wird. D.h. eine Liste mit Entkopplerleistungen, die das Messprogramm sukzessive durchlaufen soll, wird angelegt. Nachdem in der direkten Dimension die Messung mit einer bestimmten Entkopplerleistung durchgelaufen ist, springt das Programm zum nächsten Listeneintrag in der indirekten Dimension und startet die nächste Messung mit der entsprechenden Entkopplerleistung ohne dass der Entkoppler dazwischen deaktiviert wird. Nach Durchlauf dieses Programmes können die 1D-Spektren aus der Pseudo-2D-Messung extrahiert werden.



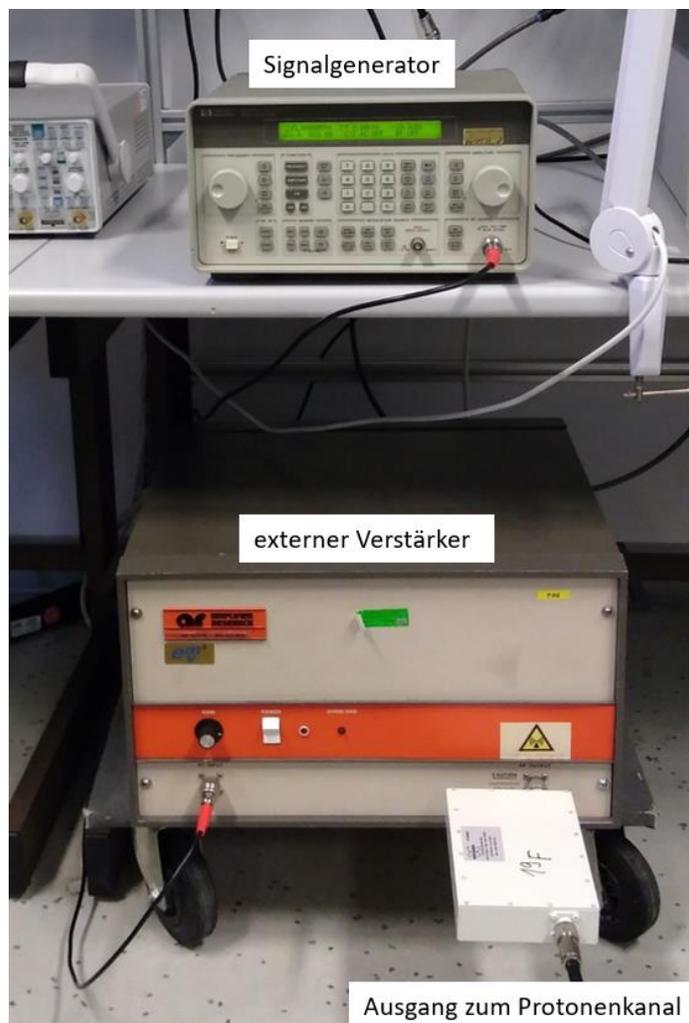
**Abbildung 5.13:** Kristallisation von LAGP aus dem Glas. Gezeigt sind temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren bei 7,2 kHz. Aufnahmebedingungen:  $D1 = 30$  s,  $p1 = 6$   $\mu\text{s}$ ,  $ns = 32$ , Dummy Scans = 6. Die rf-Leistung des Protonenkanals wurde entsprechend der zu Beginn der Messreihe im Pulsprogramm definierten Liste schrittweise erhöht: 29 W (812 K), 31 W (844 K), 33 W (876 K), 35 W (908 K), 37 W (940 K), 39 W (973 K).

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

Mit dieser Variante ließ sich die Kristallisation der NASICON-Phase von LAGP aus der Glasmatrix unter in situ Bedingungen verfolgen. In Abbildung 5.13 sind  $^{31}\text{P}$ -Spektren gezeigt, die die Kristallisation von LAGP aus dem Glas dokumentieren. Die rf-Leistung auf dem Protonenkanal wurde von Messung zu Messung gemäß der vorgegebenen Liste schrittweise erhöht. Das unerwünschte plötzliche Einbrechen der Temperatur zwischen den Messungen wird verhindert. Erste deutliche Signale der kristallinen LAGP-Phase werden ab 900 K erhalten. Dass die Kristallisation bei dieser Temperatur nicht vollständig erfolgt, ist wohl auf einen Temperaturgradienten im HT-Einsatz zurückzuführen.

Die Steuerung der Induktionsheizung über das Pulsprogramm ermöglicht somit, wie gezeigt, erfolgreiche Hochtemperaturstudien ohne Verwendung zusätzlicher Hardware durchzuführen, unterliegt aber auch einigen Einschränkungen. 1D-Pulsprogramme lassen zwar die Aufnahme von Hochtemperaturdaten in kurzer Zeit zu, führen jedoch auch zu starken Temperatursprüngen zwischen den Messungen. Das zeitaufwändigere Pseudo-2D-Pulsprogramm erfordert eine gute Kenntnis der Messbedingungen, da die zu messenden Temperaturen (rf-Leistungen) fest in das Pulsprogramm geschrieben werden, und sich nach dem Start des Messprogramms die Aufnahmeparameter nachträglich nicht mehr ändern lassen. Ideal wäre somit die Steuerung der Induktionsheizung vom Pulsprogramm zu trennen.

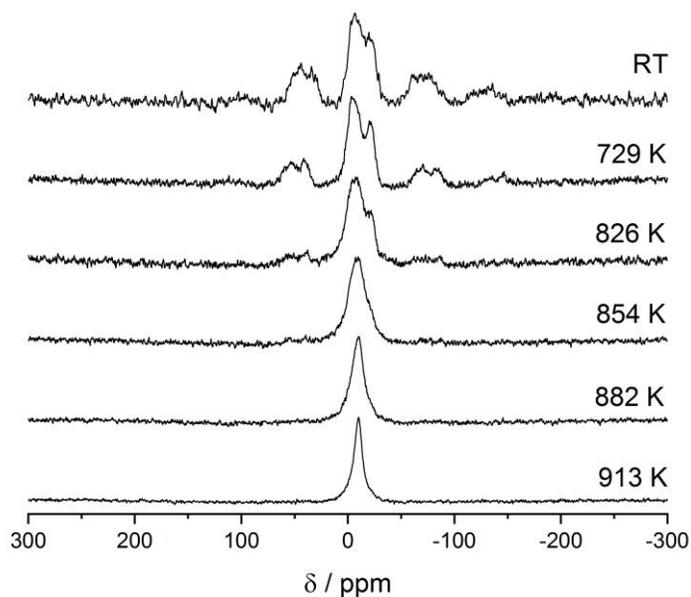
Dies lässt sich leicht durch Verwendung eines Signalgenerators und eines externen Verstärkers realisieren, die an den Protonenkanal des Probenkopfs angeschlossen werden (Abbildung 5.14). Die einzige Voraussetzung ist, dass beide Geräte cw-Signale im Bereich der Protonen-Resonanzfrequenz erlauben. Die rf-Leistung, und damit die Proben temperatur, werden in diesem Fall durch den externen Signalgenerator gesteuert. Am Spektrometer können normale Pulsprogramme ohne Modifikationen zur Messung auf dem X-Kanal verwendet werden. Die Aufnahmeparameter des X-Kanals (Pulsängen, Relaxationsdelays) können wie gewohnt auch bei hohen Temperaturen optimiert werden.



**Abbildung 5.14:** Signalgenerator und externer Verstärker zur vom Pulsprogramm unabhängigen Steuerung der Induktionsheizung.

Abbildung 5.15 zeigt  $^{31}\text{P}$ -MAS-Hochtemperaturspektren des Lithium-Oxynitrid-(LiPON)-Glases  $\text{LiPO}_{2,37}\text{N}_{0,42}$ , die unter Verwendung eines externen Signalgenerators gemessen wurden. LiPON-Gläser sind als Batteriematerialien interessant, da sie elektrochemisch stabil zwischen 0 V und 5,5 V sind und bei Raumtemperatur ionische Leitfähigkeiten von bis zu  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  aufweisen<sup>[144]</sup>. Als dünne Filme werden sie somit als Schutzschichten für die Elektroden diskutiert<sup>[145]</sup>. Das Glasnetzwerk besteht aus  $\text{PO}_2\text{N}_2^-$ ,  $\text{PO}_3\text{N}^-$  und  $\text{PO}_4$ -Struktureinheiten. Aus Raumtemperaturmessungen ist bekannt, dass die Positionen der isotropen Signale bei -5,31 ppm, -11,92 ppm und -20,96 ppm liegen. Bei Temperaturen über 850 K zeigt sich deutlich der schnelle Austausch der drei Spezies durch den Übergang in ein einzelnes Messsignal ohne Seitenbanden.

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen



**Abbildung 5.15:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren des Oxynitrid-Glases  $\text{LiPO}_{2.37}\text{N}_{0.42}$ , aufgenommen bei den angegebenen Temperaturen. Aufnahmeparameter:  $D_1 = 100$  s (RT) – 1 s (973 K),  $p_1 = 7,5$   $\mu\text{s}$ ,  $n_s = 16$  (RT) - 512 (913 K);  $v_{\text{rot}} = 6,7$  kHz (RT) - 7,7 kHz (913 K).

Von den drei diskutierten Möglichkeiten um Hochtemperaturmessungen durchzuführen, ist die Verwendung des Setups mit externem Signalgenerator und Verstärker eindeutig zu bevorzugen. Die Möglichkeit, Temperaturen über den Signalgenerator zu steuern und die Messbedingungen unter Verwendung von Standard-Pulsprogrammen zu optimieren, führt zu einem starken Gewinn an Flexibilität bei der Messdurchführung und erlaubt die Durchführung von Messungen auch ohne spezialisierte Kenntnisse. Da Signalgeneratoren und Verstärker üblicherweise zu den Ausrüstungsgegenständen gehören, die in naturwissenschaftlichen Instituten vorhanden sind, stellt dieses System gerade für NMR-Labore, die auf hochpreisige Spezialausrüstung verzichten wollen, eine interessante Hochtemperaturoption dar.

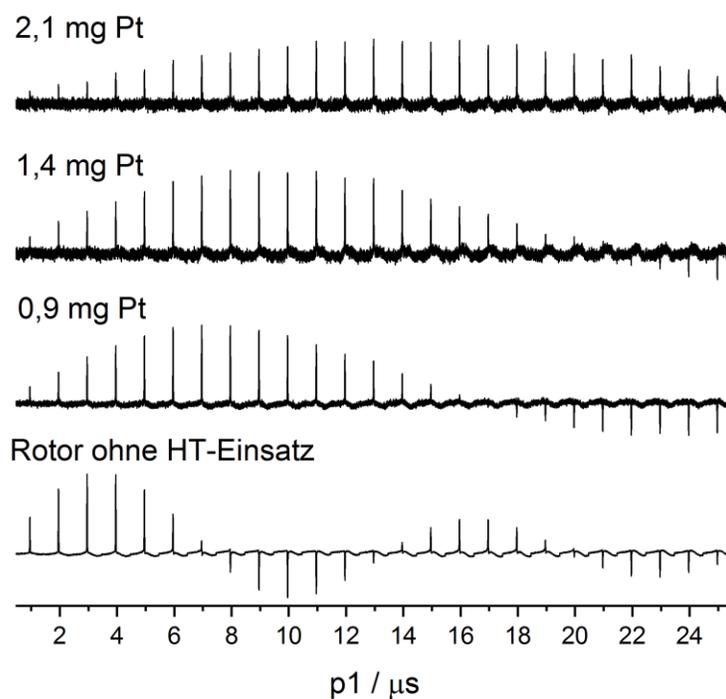
#### 5.4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hochtemperatureinsätze für konventionelle Festkörper-NMR-Probenköpfe entwickelt, die über induktives Heizen Hochtemperaturmessungen unter MAS ermöglichen. Um diese Hochtemperatureinsätze herzustellen, wurde ein zwei-Stufen-Prozess zur metallischen Platinbeschichtung der keramischen Einsätze entwickelt. Dieser beruht auf der Abscheidung einer leitfähigen Grundsicht auf dem keramischen Einsatz über Elektronenstrahlverdampfen und der folgenden Einstellung der Pt-Schichtdicke über einen Galvanisierungsprozess. Hauptziel dieses Projekts war, das Herstellungsverfahren so zu optimieren, dass die Eigenschaften der HT-Einsätze weitgehend reproduzierbar sind (siehe Abbildung A 2 im Anhang), und zu zeigen, dass die induktive Heizmethode eine konkurrenzfähige Alternative zu den bisher kommerziell erhältlichen HT-NMR-Systemen darstellt. Die Weiterentwicklung der Hochtemperatureinsätze hin zu einem marktreifen Produkt erfordert jedoch noch eine Reduktion der Temperaturgradienten sowie eine Änderung des Keramikmaterials. Das bisher verwendete HeBoSint eignet sich zwar ideal zur Herstellung erster Prototypen, jedoch ist hexagonales Bornitrid für die hohen Rotationsgeschwindigkeiten nicht stabil genug. Die Einsätze neigen dazu, bei den hohen Rotationsgeschwindigkeiten zu zerbrechen. Bei der Entwicklung des kommerziellen Bruker LASER-MAS-Systems wurden die h-BN-Einsätze der ersten Generation durch AlN-Einsätze in den folgenden Modellreihen ersetzt. Erste Versuche, die Bornitrid-Keramik der induktiven Einsätze durch die maschinell bearbeitbare AlN-Keramik Shapal zu ersetzen, sind äußerst vielversprechend. Das Problem der Temperaturgradienten lässt sich in den nächsten Chargen durch eine Änderung der Bauform lösen. Hierfür muss prinzipiell nur die Länge der Probenkammer gekürzt werden. Da Änderungen der Bauform auch Änderungen an der Bedampfanlage bedeuten, und die Herstellung der Einsätze von der Bestellung der keramischen Rohlinge bis zum fertig bedampften und galvanisierten Einsatz Monate in Anspruch nehmen kann, war dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich. Dennoch übertreffen bereits jetzt die induktiven Einsätze mit Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 10 kHz bei Temperaturen von bis zu 1000 K deutlich die von spezialisierten, kommerziellen Hochtemperaturprobenköpfen erreichbaren Rotationsgeschwindigkeiten. Da mit höheren Rotationsgeschwindigkeiten die Auflösung der Messsignale drastisch verbessert werden kann, stellt das induktive Heizen somit mehr als nur eine kostengünstige Alternative zu teurer Hochtemperatur-Spezialausrüstung dar. Durch den günstigen Anschaffungspreis verbunden mit der hohen Leistungsfähigkeit erweist sich

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

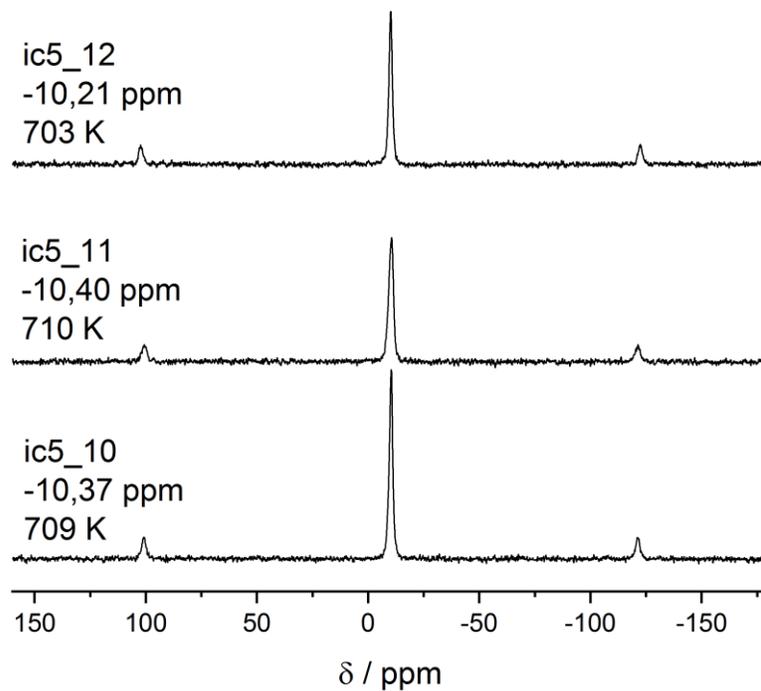
induktives Heizen über beschichtete Rotoreinsätze als Messmethode, die für eine Vielzahl von NMR-Laboren interessant sein dürfte. Die vorgestellten Beispiele unterstreichen eindrucksvoll die vielfältige Anwendbarkeit dieses Messsystems.

## Anhang



**Abbildung A 1:** Nutationskurven des  $^{79}\text{Br}$ -Signals von KBr bei 100 W-Pulsleistung für einen typischen Rotor ohne HT-Einsatz und Rotoren mit HT-Einsätzen aus der ersten Produktionscharge. Angegeben ist die Masse des aufgalvanisierten Platins.

## MAS-NMR-Spektroskopie bei hohen Temperaturen



**Abbildung A 2:**  $^{79}\text{Br}$ -MAS-Signal von KBr für drei verschiedene Inserts aus der aktuellen Produktionscharge bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 8,3 kHz (Bp: 2800 mbar; Dp: 900 mbar) und 23 W Heizleistung. Alle Inserts wurden über Elektronenstrahlverdampfen mit 100 nm Platin beschichtet und anschließend für 130 s im constant-current-Modus mit einer Stromstärke von 28 mA galvanisiert.

## 6. Abschließende Bemerkungen

Die Entwicklung und Charakterisierung von Feststoffelektrolyten hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem sehr umfangreichen Forschungsgebiet im Bereich der Materialwissenschaften entwickelt. Dieses umfasst sowohl die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen als auch die Optimierung bereits bekannter Systeme, beispielsweise durch Verwendung alternativer Herstellungsmethoden. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie, als elementselektive Methode, erweist sich hierbei zunehmend als unverzichtbar, um sowohl lokale Struktur motive als auch dynamische Prozesse detailliert zu studieren.

Besonders bei amorphen und stark fehlgeordneten Systemen kann die NMR-Spektroskopie ihre Stärken voll ausspielen. Hierzu gehören die in Kapitel 3 dieser Arbeit charakterisierten PEO-basierten Polymerelektrolyte, die über das im Elektrolytbereich innovative Elektrosinning-Verfahren dargestellt wurden. PEO-Elektrolyte stellen allgemein stark heterogene Systeme dar, in denen verschiedene kristalline und amorphe Phasen koexistieren. Hier wurden elektrogessponnene PEO-Elektrolyte unter Verwendung typischer Lithium-Leitsalze wie  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiTFSI}$  und  $\text{LiBOB}$  sowie des Natrium-Leitsalzes  $\text{NaBF}_4$  ausführlich hinsichtlich Struktur und Dynamik charakterisiert. Die NMR-Daten weisen auch in dem elektrogessponnenen Material eindeutig nach, dass der Ionentransport generell über einen kooperativen Prozess in den amorphen, salzhaltigen Phasen erfolgt. Bei diesem Mechanismus ist die Eigendynamik der Polymermatrix ausschlaggebend für die Kationen- und Anionendynamik. Die Zugabe des hoch polaren Weichmachers SN motiviert die Segmentdynamik der Polymerketten zusätzlich durch die Ausbildung ternärer PEO:SN:Salz-Phasen. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung der Kationen- und Anionendynamik speziell im Bereich der für die Anwendung wichtigen Raumtemperatur. Durch die Verbindung des Elektrosinning-Prozesses mit dem Weichmacher SN ließen sich in allen verwendeten PEO:(SN):Salz-Systemen für gewisse Zusammensetzungen Elektrolyte darstellen, in denen die Ausbildung immobiler, kristalliner PEO:Salz-Komplexe verhindert werden konnte. Neben reinem, kristallinem PEO weisen diese Zusammensetzungen nur die hochgradig leitfähige, amorphe PEO:SN:Salz-Phase auf. Die in dieser Arbeit gewonnenen Daten geben somit einen umfangreichen ersten Einblick in die Eigenschaften elektrogessponnener PEO-Polymerelektrolyte. Um elektrogessponnene Elektrolytmembranen auch großtechnisch in kommerziellen Batterien verwenden zu können, ist jedoch noch eine weitere Optimierung des Syntheseverfahrens erforderlich. Hierbei muss vor allem die Reproduzierbarkeit hinsichtlich der

## Abschließende Bemerkungen

Zusammensetzung der Membranen optimiert werden, sowie der Einfluss der Synthesebedingungen auf die resultierenden Strukturen studiert werden. Mit aus der Impedanzspektroskopie bestimmten ionischen Leitfähigkeiten von bis zu  $10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur und aus der NMR-Spektroskopie ermittelten Aktivierungsenergien im Bereich von 35 kJ/mol bieten sich diese dünnen, ionenleitenden Membranen vor allem als Separatoren in zukünftigen Feststoffbatterien an.

Neben der Charakterisierung elektrogespinnener Polymerelektrolyte erfolgte in Kapitel 4 dieser Arbeit ebenfalls die NMR-Spektroskopische Charakterisierung der Lithium-Ionendynamik in kristallinen Lithium-Phosphidosilikaten, -germanaten und -aluminaten. Im Gegensatz zu Oxiden und Sulfiden stellen Lithium leitende Phosphide einen bisher nur wenig studierten Bereich der kristallinen, anorganischen Ionenleiter dar. Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Mahlen der Elemente in einer Kugelmühle mit anschließender Wärmebehandlung. Über diesen Weg ließen sich die Verbindungen  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Li}_8\text{GeP}_4$ ,  $\text{Li}_{14}\text{SiP}_6$  und  $\text{Li}_9\text{AlP}_4$  erstmalig darstellen. Mit Ionenleitfähigkeiten von bis zu  $10^{-3}$  S/cm erreichen diese Verbindungen bereits jetzt Leitfähigkeiten, die in der Größenordnung etablierter Ionenleiter liegen. Die Optimierung der Materialeigenschaften steht jedoch in diesen Systemen noch am Anfang und durch die vielfältigen iso- und aliovalenten Substitutionsmöglichkeiten ist zukünftig von einer weiteren Verbesserung der ionischen Leitfähigkeiten auszugehen.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet in Kapitel 5 die Entwicklung eines Hochtemperatur-Messsystems, das die Aufnahme von hoch aufgelösten MAS-Spektren bei Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 10 kHz und Temperaturen von über 1000 K ermöglicht. Bisher setzt Hochtemperaturforschung in der NMR-Spektroskopie dedizierte Hardware voraus, wodurch dieser Forschungsbereich einigen spezialisierten Hochtemperaturlaboren vorbehalten bleibt. Im Zuge dieser Arbeit gelang die Entwicklung eines induktiven Heizverfahrens, das kompatibel zu der in NMR-Laboren typischerweise vorhandenen Standardausrüstung ist, und weitgehend ohne zusätzliche, kostenintensive Spezialgeräte auskommt. Kernstück dieses Systems sind mit Platin beschichtete, keramische Rotoreinsätze. Eine auf dem Protonenkanal eingestrahlte cw-Welle regt Abschirmströme in dieser Platinschicht an, die über den ohmschen Widerstand der Schicht in Wärme umgesetzt werden. Dieses einfache System ermöglicht so das Studium von strukturellen Änderungen und dynamischen Prozessen von Materialien „in situ“ bei hohen Temperaturen. Die Anwendungsgebiete für diese Technik sind dabei äußerst vielfältig, und das System wurde bereits erfolgreich zur Charakterisierung von Gläsern, Kristallisationsprozessen und

zur Bestimmung von Aktivierungsenergien über das BPP-Model eingesetzt. Da dieses System nicht nur einfach zu handhaben und recht kostengünstig ist, sondern mit MAS-Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 10 kHz auch noch höhere Auflösungen als bisher erhältliche Hochtemperatursysteme erlaubt, ist hier in naher Zukunft von einer erfolgreichen Kommerzialisierung dieser Technik auszugehen.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, Ed, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l, **2013**.
- [2] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*; Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [3] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, L. Liu, *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 91–100.
- [4] Blue Solutions, "LMP-Batteries. The unique solid state technology", to be found under <https://www.blue-solutions.com/en/blue-solutions/technology/batteries-lmp/>.
- [5] Daimler, "Mercedes-Benz eCitaro. Rekordauftrag für den eCitaro: Mercedes Benz liefert 56 elektrische Stadtbusse nach Wiesbaden", to be found under <https://media.daimler.com/marsMediaSite/de/instance/ko/Mercedes-Benz-eCitaro-Rekordauftrag-fuer-den-eCitaro-Mercedes-Benz-liefert-56-elektrische-Stadtbusse-nach-Wiesbaden.xhtml?oid=43021979>.
- [6] a) M. H. Levitt, *Spin dynamics: Basics of nuclear magnetic resonance*; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Hoboken, NJ, San Francisco, CA, **2009**; b) J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**; c) M. J. Duer, *Introduction to solid-state NMR spectroscopy*; Blackwell, Oxford, **2004**; d) A. Abragam, *The principles of nuclear magnetism*; Oxford Univ. Press, Oxford, **1961**;
- [7] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, *182*, 1659.
- [8] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285–287.
- [9] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- [10] W. Kolodziejski, J. Klinowski, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 613–628.

- [11] J. Hellwagner, L. Grunwald, M. Ochsner, D. Zindel, B. H. Meier, M. Ernst, *Origin of the Residual Linewidth Under FSLG-Based Homonuclear Decoupling in MAS Solid-State NMR*, **2019**.
- [12] A. Bielecki, A. C. Kolbert, M. H. Levitt, *Chemical Physics Letters* **1989**, *155*, 341–346.
- [13] T. Gullion, J. Schaefer, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, *81*, 196–200.
- [14] J.S. Waugh, E. I. Fedin, *Sov. Phys. Solid State* **1963**, *4*, 1633.
- [15] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679–712.
- [16] V. I. Bakhmutov, *NMR Spectroscopy in Liquids and Solids*; CRC Press, Hoboken, **2015**.
- [17] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* **1973**, *14*, 589.
- [18] M. Armand, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 309–319.
- [19] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91–95.
- [20] a) G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature* **1999**, *398*, 792–794; b) Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 520–523; c) C. Zhang, S. Gamble, D. Ainsworth, A. M. Z. Slawin, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature materials* **2009**, *8*, 580–584;
- [21] A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature* **2005**, *433*, 50–53.
- [22] W. H. Meyer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 439–448.
- [23] S. Takeoka, H. Ohno, E. Tsuchida, *Polym. Adv. Technol.* **1993**, *4*, 53–73.
- [24] F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 4745–4756.

- [25] a) J.-F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, *Brit. Poly. J.* **1988**, *20*, 253–268; b) M. Kono, K. Furuta, S. Mori, M. Watanabe, N. Ogata, *Polym. Adv. Technol.* **1993**, *4*, 85–91;
- [26] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, E. Hiort-Lorenzen, S. Skaarup, *Brit. Poly. J.* **1988**, *20*, 243–246.
- [27] a) V. Gutmann, G. Resch, *Lecture notes on solution chemistry*; World Scientific Pub. Co, Singapore, River Edge, N.J, **1995**; b) MacFarlane, P. Meakin, A. Bishop, D. McNaughton, J. M. Rosalie, M. Forsyth, *Electrochimica acta* **1995**, *40*, 2333–2337; c) F. Croce, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 154;
- [28] a) V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*; Springer Vienna, Vienna, **1968**; b) C. S. Kim, S. M. Oh, *Electrochimica acta* **2000**, *45*, 2101–2109;
- [29] a) V. Gutmann, *Electrochimica acta* **1976**, *21*, 661–670; b) M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta, A. Zahl, R. van Eldik, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *18*, 10969–10982;
- [30] W. Linert, A. Camard, M. Armand, C. Michot, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *226*, 137–141.
- [31] J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Eds, *Polymer electrolyte reviews*; Elsevier Applied Science, London, **1989**.
- [32] I. E. Kelly, J. R. Owen, B.C.H. Steele, *Journal of Power Sources* **1985**, *14*, 13–21.
- [33] a) P. Isken, C. Dippel, R. Schmitz, R. W. Schmitz, M. Kunze, S. Passerini, M. Winter, A. Lex-Balducci, *Electrochimica acta* **2011**, *56*, 7530–7535; b) E. Markevich, R. Sharabi, H. Gottlieb, V. Borgel, K. Fridman, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall, C. Bruenig, *Electrochemistry Communications* **2012**, *15*, 22–25; c) K. Tasaki, A. Goldberg, M. Winter, *Electrochimica acta* **2011**, *56*, 10424–10435;
- [34] a) N. Voigt, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2014**, *260*, 65–75; b) P.-J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, *Nature materials* **2004**, *3*, 476–481;

- [35] J. N. Sherwood, Ed, *The plastically crystalline state: (orientationally-disordered crystals)*; Wiley, Chichester, **1979**.
- [36] a) S. Das, S. J. Prathapa, P. V. Menezes, T. N. G. Row, A. J. Bhattacharyya, *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113*, 5025–5031; b) S. Long, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics* **2003**, *161*, 105–112; c) S. Long, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 733–738;
- [37] N. Voigt, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2012**, *208*, 8–16.
- [38] T. Echelmeyer, H. W. Meyer, L. van Wüllen, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2280–2285.
- [39] N. Voigt, P. Isken, A. Lex-Balducci, L. van Wüllen, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2013**, *14*, 3113–3120.
- [40] V. Gutmann, *Donor-acceptor approach to molecular interactions*; Plenum, New York, NY, **1978**.
- [41] R. K. Gupta, H.-W. Rhee, *Electrochimica acta* **2012**, *76*, 159–164.
- [42] G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la veritable theorie de l'electricite*, Wittenberg, **1745**.
- [43] Lord Rayleigh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, *14*, 184–186.
- [44] a) J. F. Cooley. Apparatus for electrically dispersing fluids(US 692,631); b) J. F. Cooley. Electrical method of dispersing fluids(US 745,276); c) W. J. Morton. Method of dispersing fluids(US 705,691);
- [45] K. Hagiwara. Process for manufacturing artificial silk and other filaments by applying electric current(US1699615A).
- [46] A. Formhals. Process and apparatus for preparing artificial threads(US 1,975,504).
- [47] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770–5805.

- [48] a) M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 70–72; b) J. Doshi, D. H. Reneker, *Journal of Electrostatics* **1995**, *35*, 151–160; c) D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4531–4547;
- [49] a) K. P. Feltz, E. A. G. Kalaf, C. Chen, R. S. Martin, S. A. Sell, *Electrospinning* **2017**, *1*, 3; b) Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223–2253; c) D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170; d) C. J. Luo, S. D. Stoyanov, E. Stride, E. Pelan, M. Edirisinghe, *Chemical Society reviews* **2012**, *41*, 4708–4735; e) L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 504–520; f) J. Xue, J. Xie, W. Liu, Y. Xia, *Accounts of chemical research* **2017**, *50*, 1976–1987; g) S. Santangelo, *Applied Sciences* **2019**, *9*, 1049; h) W.-E. Teo, R. Inai, S. Ramakrishna, *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12*, 13002;
- [50] a) X.-J. Han, Z.-M. Huang, C.-L. He, L. Liu, Q.-S. Wu, *Polym. Compos.* **2006**, *27*, 381–387; b) H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. Chen, *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* **2005**, *108*, 237–243; c) G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1154–1155; d) D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2005**, *1*, 83–86; e) D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 933–938; f) S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* **2006**, *18*, 62101; g) Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1929–1932; h) M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1102–1107; i) J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1562–1566; j) Y. Zhang, Z.-M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3406–3409; k) Y. Z. Zhang, X. Wang, Y. Feng, J. Li, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049–1057;
- [51] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1969**, *313*, 453–475.
- [52] a) M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *Journal of Electrostatics* **1990**, *25*, 165–184; b) A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4836–4846;

- [53] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*; Elsevier, **1973**.
- [54] T. Nestler, R. Schmid, W. Münchgesang, V. Bazhenov, J. Schilm, T. Leisegang, D. C. Meyer in *Separators - Technology review: Ceramic based separators for secondary batteries*; (Eds. D. C. Meyer, T. Leisegang), AIP Publishing LLC, **2014**.
- [55] *New Separator-free Lithium-ion Rechargeable Battery Developed by Toshiba: New Technology Enhances both Input/Output Power and Capacity*.
- [56] K. M. Freitag, Dissertation, Technische Universität München, **2017**.
- [57] A. Bielecki, D. P. Burum, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *116*, 215–220.
- [58] T. M. Connor, A. Hartland, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1969**, *7*, 1005–1019.
- [59] J. J. Dechter, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 261–266.
- [60] A. Johansson, J. Tegenfeldt, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4712–4715.
- [61] A. Johansson, Å. Wendsjö, J. Tegenfeldt, *Electrochimica acta* **1992**, *37*, 1487–1489.
- [62] J. R. Wickham, R. N. Mason, C. V. Rice, *Solid state nuclear magnetic resonance* **2007**, *31*, 184–192.
- [63] P. Lightfoot, M. A. Mehta, P. G. Bruce, *Science (New York, N.Y.)* **1993**, *262*, 883–885.
- [64] E. Hellmuth, B. Wunderlich, *Journal of Applied Physics* **1965**, *36*, 3039–3044.
- [65] M. Vogel, C. Herbers, B. Koch, *The journal of physical chemistry. B* **2008**, *112*, 11217–11226.
- [66] a) J. Brus, J. Dybal, P. Schmidt, J. Kratochvíl, J. Baldrian, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6448–6459; b) X. Zhou, K. Xu, P. Ni, Q. Chen, S. Zhang, *Solid state nuclear magnetic resonance* **2017**, *85-86*, 34–40;
- [67] J. Spěváček, J. Dybal, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 435–439.

## Literaturverzeichnis

- [68] D. J. Harris, T. J. Bonagamba, M. Hong, K. Schmidt-Rohr, *Polymer* **2005**, *46*, 11737–11743.
- [69] a) K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional solid-state NMR and polymers*; Acad. Press, London, **1994**; b) W.-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 271–285;
- [70] D.L. Vanderhart, W. L. Earl, A.N. Garroway, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1981**, *44*, 361–401.
- [71] M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*; Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, **2001**.
- [72] J. Spěváček, J. Brus, *Macromol. Symp.* **2003**, *203*, 111–122.
- [73] E. Breitmaier, G. Bauer, B. K. Cassels, *<sup>13</sup>C NMR spectroscopy: A working manual with exercises*; Harwood Academic Press, Chur (Ch) [etc], **1988**.
- [74] S. Schantz, S. L. Maunu, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6915–6921.
- [75] K. M. Freitag, H. Kirchhain, L. van Wüllen, T. Nilges, *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 2100–2107.
- [76] S. M. Zahurak, M. L. Kaplan, E. A. Rietman, D. W. Murphy, R. J. Cava, *Macromolecules* **1988**, *21*, 654–660.
- [77] Y. G. Andreev, V. Seneviratne, M. Khan, W. A. Henderson, R. E. Frech, P. G. Bruce, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 767–772.
- [78] C. P. Rhodes, R. Frech, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2660–2666.
- [79] J. Schawe, R. Riesen, J. Widmann, M. Schubnell, U. Jörimann, "DSC-Kurven interpretieren Teil 1: Dynamische Messungen. UserCom 1/2000 (METTLER TOLEDO GmbH, Analytical)", to be found under [https://www.mt.com/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/8/TA\\_UserCom11\\_0655823710252341\\_files/tausc11d.pdf](https://www.mt.com/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/TA_UserCom11_0655823710252341_files/tausc11d.pdf), **2000**.

- [80] C. Labrèche, I. Lévesque, J. Prud'homme, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7795–7801.
- [81] a) B. Choi, *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 123–129; b) L. YANG, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1029–1031;
- [82] P. Walke, K. M. Freitag, H. Kirchhain, M. Kaiser, L. van Wüllen, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1863–1874.
- [83] L. Edman, *The journal of physical chemistry. B* **2000**, *104*, 7254–7258.
- [84] L. Edman, A. Ferry, M. M. Doeff, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 1950–1954.
- [85] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, M. Armand, *J American Ceramic Society* **1995**, *7*, 6823–6832.
- [86] a) A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme, *Electrochimica acta* **1992**, *37*, 1579–1583; b) S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, M. Armand, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469–7477;
- [87] T. Köster, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2008**, *178*, 1879–1889.
- [88] G. B. Appetecchi, D. Zane, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1369.
- [89] X.-L. Wu, S. Xin, H.-H. Seo, J. Kim, Y.-G. Guo, J.-S. Lee, *Solid State Ionics* **2011**, *186*, 1–6.
- [90] K. M. Freitag, P. Walke, T. Nilges, H. Kirchhain, R. J. Spranger, L. van Wüllen, *Journal of Power Sources* **2018**, *378*, 610–617.
- [91] a) B. L. Papke, R. Dupon, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 685–688; b) B. L. Papke, M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1981**, *42*, 493–500;
- [92] Å. Lauenstein, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1819.
- [93] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*; Wiley, Hoboken, **2014**.

- [94] a) O. Bohnke, *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 21–31; b) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **1994**, *70-71*, 196–202; c) Y. Inaguma, C. Lique, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Communications* **1993**, *86*, 689–693; d) S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3974–3990;
- [95] a) V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 4714–4727; b) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 7778–7781; c) Y. Li, J.-T. Han, C. an Wang, H. Xie, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15357;
- [96] a) P. G. Bruce, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 662; b) H.Y.-P. Hong, *Materials Research Bulletin* **1978**, *13*, 117–124; c) A.D. Robertson, A.R. West, A.G. Ritchie, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 1–11; d) A. Rodger, *Solid State Ionics* **1985**, *15*, 185–198;
- [97] a) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature materials* **2011**, *10*, 682–686; b) R. Kanno, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 97–104; c) R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A742; d) A. Kuhn, R. Eger, J. Nuss, B. V. Lotsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1087–1089; e) M. Murayama, *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, *168*, 140–148; f) P. Zhou, J. Wang, F. Cheng, F. Li, J. Chen, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2016**, *52*, 6091–6094;
- [98] a) Z. Liu, S. Venkatachalam, H. Kirchhain, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2016**, *295*, 32–40; b) A. Martínez-Juárez, C. Pecharromás, J. E. Iglesias, J. M. Rojo, *The journal of physical chemistry. B* **1998**, *102*, 372–375; c) H. Aono, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 590;
- [99] H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss, M. Schlosser, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, *47*, 755–758.
- [100] M. B. Ley, S. Boulineau, R. Janot, Y. Filinchuk, T. R. Jensen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21267–21276.
- [101] a) T. Lapp, *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 97–103; b) W. Schnick, J. Luecke, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 271–273; c) H. Yamane, *Solid State Ionics* **1987**, *25*, 183–191;

- [102] M. Matsuo, S.-i. Orimo, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 161–172.
- [103] H. Lutz, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1282–1286.
- [104] a) Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, Y. Huang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, *30*, e1705702; b) J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, *Chemical reviews* **2016**, *116*, 140–162;
- [105] a) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat Energy* **2016**, *1*, 652; b) L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19002–19013;
- [106] L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17635–17645.
- [107] H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6440–6448.
- [108] S. Strangmüller, H. Eickhoff, D. Müller, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, V. Baran, A. Senyshyn, V. L. Deringer, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14200–14209.
- [109] T. M. F. Restle, C. Sedlmeier, H. Kirchhain, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, V. L. Deringer, L. Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2020**, *213*, 230.
- [110] J.R. Hendrickson, P.J. Bray, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1973**, *9*, 341–357.
- [111] M. Wilkening, D. Bork, S. Indris, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3246–3251.
- [112] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **2011**, 83.
- [113] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 65–78.

- [114] A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 13585–13588.
- [115] H. Kirchhain, L. van Wüllen, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2019**, *114-115*, 71–85.
- [116] a) F. Blanc, M. Leskes, C. P. Grey, *Accounts of chemical research* **2013**, *46*, 1952–1963; b) D. Brinkmann, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1992**, *24*, 527–552; c) G. Buntkowsky, H. Breitzke, A. Adamczyk, F. Roelofs, T. Emmler, E. Gedat, B. Grünberg, Y. Xu, H.-H. Limbach, I. Shenderovich, A. Vyalikh, G. Findenegg, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2007**, *9*, 4843–4853; d) H. Eckert, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1992**, *24*, 159–293; e) M. Geppi, S. Borsacchi, G. Mollica, C. A. Veracini, *Applied Spectroscopy Reviews* **2008**, *44*, 1–89; f) G. N. Greaves, S. Sen, *Advances in Physics* **2007**, *56*, 1–166; g) R. J. Kirkpatrick, *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*; De Gruyter, Berlin, Boston, **1988**; h) R.J. Kirkpatrick, R. K. Brow, *Solid state nuclear magnetic resonance* **1995**, *5*, 9–21; i) H. W. Spiess, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1321–1338; j) C. Bonhomme, C. Gervais, D. Laurencin, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2014**, *77*, 1–48; k) H. Eckert, S. Elbers, J. D. Epping, M. Janssen, M. Kalwei, W. Strojek, U. Voigt, *Topics in current chemistry* **2005**, *246*, 195–233; l) S. Munoz, S. Greenbaum, *Membranes* **2018**, *8*; m) O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 213–242; n) B. Peng, Y. Yao, Q. Chen, B. Hu in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, pp. 1–26; o) R. Böhmer, K. R. Jeffrey, M. Vogel, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *50*, 87–174;
- [117] J. F. Stebbins, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1353–1373.
- [118] F. D. Doty in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*; (Eds. R. K. Harris, R. Wasylishen), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**, p .2042.
- [119] a) F. Taulelle, J. P. Coutures, D. Massiot, J. P. Rifflet, *Bull. Magn. Reson.* **1989**, *11*, 318–320; b) D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. P. Coutures, F. Taulelle, *Solid State Ionics* **1990**, *37*, 223–229;
- [120] D. B. Ferguson, J. F. Haw, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3342–3348.

- [121] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, I. Wolf, *Solid state nuclear magnetic resonance* **1996**, *6*, 147–156.
- [122] D. B. Ferguson, T. R. Krawietz, J. F. Haw, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1994**, *109*, 273–275.
- [123] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, *Chemical Physics Letters* **1994**, *229*, 291–296.
- [124] J. Wu, N. Kim, J. F. Stebbins, *Solid state nuclear magnetic resonance* **2011**, *40*, 45–50.
- [125] T. W. Gullion, M. S. Conradi, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 3880–3883.
- [126] Langer, Schnell, Spiess, Grimmer, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **1999**, *138*, 182–186.
- [127] K. R. Thurber, R. Tycko, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)* **2009**, *196*, 84–87.
- [128] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics, Internet version*; CRC Press, Boca Raton, FL, **2007**.
- [129] J. Trost, P. Fröbel, K. Bärner, *Solid State Communications* **1992**, *81*, 201–205.
- [130] D. F. Craig, J. J. Brown, *J American Ceramic Society* **1980**, *63*, 254–261.
- [131] B. N. Mehrotra, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1983**, *164*, 241.
- [132] K. Ishida, G. Honjo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1970**, *29*, 249.
- [133] A. Avogadro, G. Bonera, F. Borsa, A. Rigamonti, *Phys. Rev. B* **1974**, *9*, 3905–3920.
- [134] L. van Wüllen, G. Schwering, E. Naumann, M. Jansen, *Solid state nuclear magnetic resonance* **2004**, *26*, 84–86.
- [135] J. Emery, O. Bohnké, J. L. Fourquet, J. Y. Buzaré, P. Florian, D. Massiot, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 523–539.

## Literaturverzeichnis

- [136] T. Takahashi, H. Kawashima, H. Sugisawa, T. Baba, *Solid state nuclear magnetic resonance* **1999**, *15*, 119–123.
- [137] O. Dmitrenko, S. Bai, P. A. Beckmann, S. van Bramer, A. J. Vega, C. Dybowski, *The journal of physical chemistry. A* **2008**, *112*, 3046–3052.
- [138] L. H. Ngai, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1969**, *30*, 571–584.
- [139] G. G. Maresch, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *Review of Scientific Instruments* **1990**, *61*, 77–80.
- [140] H. Kirchhain, J. Holzinger, A. Mainka, A. Spörhase, S. Venkatachalam, A. Wixforth, L. van Wüllen, *Solid state nuclear magnetic resonance* **2016**, *78*, 37–39.
- [141] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*; Verlag Europa-Lehrmittel, Haan-Gruiten, **2013**.
- [142] A. Nizamutdinova, H. Kirchhain, L. van Wüllen, N. Sawangboon, D. S. Brauer, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **2018**, *59*, 267–276.
- [143] Z. Liu, Dissertation, Universität Augsburg, **2018**.
- [144] X. Yu, J. B. Bates, F. X. Hart, G. E. Jellison, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524.
- [145] N. J. Dudney, C. Liang, J. Nanda, G. M. Veith, Y. Kim, S. K. Martha. Lipon coatings for high voltage and high temperature Li-ion battery cathodes(U.S. 9,570,748).

## Publikationen

- 12/2019 *Fast Lithium Ion Conduction in Lithium Phosphidoaluminates*  
T. M. F. Restle, C. Sedlmeier, H. Kirchhain, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, V. L. Deringer, L. Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler,  
*Angew. Chem.* **213**, 230
- 08/2019 *Fast Ionic Conductivity in the Most Lithium-Rich Phosphidosilicate  $Li_{14}SiP_6$*   
S. Strangmüller, H. Eickhoff, D. Müller, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, V. Baran, A. Senyshyn, V. L. Deringer, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler,  
*J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14200
- 05/2019 *Solid State NMR at very high temperatures*  
H. Kirchhain, L. van Wüllen  
*Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **114–115**, 71
- 12/2018 *The structural role of alumina in alkali phosphosilicate glasses: a multinuclear solid state NMR study*  
A. Nizamutdinova, H. Kirchhain, L. van Wüllen, N. Sawangboon, D. S. Brauer  
*Phys. Chem. Glasses - Eur. J. Glass. Sci. B.* **59**, 267
- 11/2018 *Electrospun  $Li(TFSI)@Polyethylene\ Oxide$  Membranes as Solid Electrolytes*  
P. Walke, K. M. Freitag, H. Kirchhain, M. Kaiser, L. van Wüllen, T. Nilges  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **644**, 1863
- 08/2018 *Lithium Phosphidogermanates  $\alpha$ - and  $\beta$ - $Li_8GeP_4$ —A Novel Compound Class with Mixed  $Li^+$  Ionic and Electronic Conductivity*  
H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. van Wüllen, T. F. Fässler  
*Chem. Mater.* **30**, 6440
- 02/2018 *Electrospun-sodiumtetrafluoroborate-polyethylene oxide membranes for solvent-free sodium ion transport in solid state sodium ion batteries*  
K. M. Freitag, P. Walke, T. Nilges, H. Kirchhain, R. Spranger, L. van Wüllen  
*J. Power Sources* **378**, 610
- 02/2017 *Enhancement of Li Ion Conductivity by Electrospun Polymer Fibers and Direct Fabrication of Solvent-Free Separator Membranes for Li Ion Batteries*  
K. M. Freitag, H. Kirchhain, L. van Wüllen, T. Nilges  
*Inorg. Chem.* **56**, 2100
- 11/2016 *Study of the glass-to-crystal transformation of the NASICON-type solid electrolyte  $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$*   
Z. Liu, S. Venkatachalam, H. Kirchhain, L. van Wüllen  
*Solid State Ionics* **295**, 32

- 11/2016 *Development and application of novel NMR methodologies for the in situ characterization of crystallization processes of metastable crystalline materials*  
L. van Wüllen, J. G. Schiffmann, J. Kopp, H. Kirchhain, A. Düvel, P. Heitjans  
*Z. Kristallogr.* **232**, 141
- 10/2016 *High-temperature MAS-NMR at high spinning speeds*  
H. Kirchhain, J. Holzinger, A. Mainka, A. Spörhase, S. Venkatachalam, A. Wixforth, L. van Wüllen  
*Solid State Nucl. Magn. Reson.* **78**, 37
- 10/2016 *Lithium Ion Mobility in Lithium Phosphidosilicates: Crystal Structure,  $^7\text{Li}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spectroscopy, and Impedance Spectroscopy of  $\text{Li}_8\text{SiP}_4$  and  $\text{Li}_2\text{SiP}_2$*   
L. Tofolletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. Fässler  
*Chem. Eur. J.* **22**, 17635

## Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit auf vielfältige Art und Weise beigetragen haben, bedanken:

- **Prof. Dr. Leo van Wüllen**, der es mir ermöglichte, in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit durchzuführen, und für die sehr interessante Themenstellung.
- **Prof. Dr. Achim Wixforth** für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die erfolgreiche Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Experimentalphysik I der Universität Augsburg auf dem Gebiet der Hochtemperatur-NMR, wobei mein Dank auch **Andreas Spörhase** und **Adrian Mainka** gilt.
- **Prof. Dr. Thomas F. Fässler, Dr. Henrik Eickhoff, Stefan Strangmüller, Tassilo Restle** und dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt neue Materialien der Technischen Universität München für die Kooperation auf dem Gebiet phosphidischer, kristalliner Ionenleiter.
- **Prof. Dr. Tom Nilges, Dr. Katharina M. Freitag, Patrick Walke** und dem Arbeitskreis für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien der Technischen Universität München für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet elektrogenespinnener Polymerelektrolyte.
- Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe des AK van Wüllen, **Dr. Sabarinathan Venkatachalam, Dr. Zhongqing Liu, Dr. Jan Gerrit Schiffmann, Alina Nizamutdinova, Dr. Tobias Uesbeck, Robert J. Spranger, Ulrich Rehfuß** und **Michaela Rackl**, für das angenehme Arbeitsklima.
- **Dr. Jochen R. Ittner** für die langjährige medizinische Betreuung, die mir trotz chronischer Erkrankung ermöglichte, mich den Herausforderungen einer Promotion zu stellen.
- Und vor allem meinen Eltern, **Anneliese** und **Hartmut Kirchhain**, sowie meinen Geschwistern, **Dr. Heiko Kirchhain** und **Dr. Arno Kirchhain**, für die Unterstützung in dieser oftmals nicht ganz so einfachen Zeit.