

Tiefe Einblicke in Echtzeit: *in situ* Festkörper-NMR- und MRT-Untersuchungen an Batteriematerialien

Deep insights in real time: *in situ* solid-state NMR and MRI investigations of battery materials

Oliver Pecher, Lauren E. Marbella

Vorspann

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie und Magnetresonanztomographie (MRT) ermöglichen lokale Einblicke in Kristallstrukturen und Ionendiffusion in Batteriematerialien – bis hin zur dreidimensionalen Bildgebung. Noch mehr Informationen liefern *in situ* NMR/MRT-Messungen unter Lade- und Entladebedingungen der Batterie. Wir zeigen hier die zahlreichen experimentellen Herausforderungen auf, die diese neuen Methoden mit sich bringen; anschließend diskutieren wir Hardware-Lösungsansätze und beispielhafte Anwendungen auf Lithium- und Natrium-Ionenbatterien.

***In situ* NMR- und MRT-Untersuchungen an Batteriematerialien**

Die Entwicklung neuer Materialien zur Energiespeicherung und -umwandlung erfordert ein tiefes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die in diesen Materialien in Echtzeit ablaufen.^[1-3] Vielen makroskopischen Eigenschaften, z.B. Elektronen- und Ionenleitfähigkeit, liegen strukturelle und dynamische Veränderungen auf atomarer Ebene zu Grunde; letztere beeinflussen damit direkt die technischen Leistungsmerkmale der Batterie. Um diese atomaren Mechanismen zu verstehen und letztlich zu kontrollieren, haben sich die Festkörper-NMR-Spektroskopie und Feldgradienten-NMR (*pulsed field gradient*, kurz PFG-NMR) als hilfreich erwiesen: sie erlaubten Untersuchungen zu lokaler Struktur und Dynamik,^[4,5] elektronischen und strukturellen Phasenumwandlungen^[6-8] und Ionendiffusion.^[9,10] Große Fortschritte verbuchte zudem die Magnetresonanztomographie (MRT), mit der sich komplexe Prozesse dreidimensional (3D) ortsaufgelöst verfolgen lassen, etwa das Wachstum metallischer Mikrostrukturen, sogenannter Dendrite, die zu Kurzschlüssen und Batterieversagen führen können.^[11-13] Ein großer Zugewinn an Informationen resultiert schließlich aus der Anwendung magnetischer Resonanz unter realistischen Nutzungsbedingungen elektrochemischer Systeme, sogenannten *in situ*-Experimenten.^[11,13-15]

Batterien sind komplexe Multikomponentensysteme

Oftmals sind diese Messungen aufgrund der Komplexität von Batterien eine Herausforderung. Diese Multikomponentensysteme bestehen normalerweise aus einer festen Kathode und Anode sowie einem flüssigen oder festen Elektrolyten (und den entsprechenden Grenzphasen/-schichten).^[16] Oft liefern mehrere oder gar alle Komponenten der Batterie ein NMR/MRT-Signal; durch Signalüberlagerung und deutlich unterschiedliche Signalbereiche kann sowohl die Detektion als auch die Analyse zur Herausforderung werden.

Kurz gesagt: Festkörper-NMR-Spektroskopie – „breit und oftmals widerspenstig“

Im Gegensatz zu den meist schmalen, charakteristisch verschobenen und aufgespalteten NMR-„Peaks“ flüssiger Proben führen anisotrope Wechselwirkungen im Feststoff oft zu sehr breiten Festkörper-NMR-Signalen, die sich über weite Frequenzbereiche erstrecken. Eine schnelle Rotation der Probe (heutzutage > 100 kHz) im „magischen Winkel“ von 54.7° während der Messung macht auch für die Festkörper-NMR-Spektroskopie Hochauflösung zugänglich. Diese sogenannten *magic angle spinning* (MAS) NMR-Messungen sind jedoch oft durch die zu untersuchenden Materialien begrenzt, z.B. wenn diese metallische Leitfähigkeit aufweisen, und sie sind nicht unter *in situ* NMR/MRT-Bedingungen möglich. Hier resultieren statische NMR/MRT-Signale, deren Detektion mitunter ein Rekalibrieren der Messapparatur, das sogenannte *tuning/matching*, erfordert, um die komplexen Linienformen verzerrungsfrei zu erfassen.

Die Vorteile von *in situ* NMR/MRT-Untersuchungen...

In situ NMR/MRT-Experimente an Energiespeichermaterialien ermöglichen die Untersuchung struktureller und elektronischer Veränderungen, während die elektrochemischen Prozesse ablaufen.^[16] Diese Echtzeitmessungen sind hoch sensitiv gegenüber unterschiedlicher chemischer Spezies (ob kristallin oder amorph) und minimieren Relaxationsprozesse. *In situ* NMR/MRT-Untersuchungen können dynamische Prozesse erfassen und erlauben selbst die Charakterisierung metastabiler Verbindungen mit kurzer Lebensdauer.^[16,17]

...gibt es nicht ohne experimentelle Herausforderungen

In situ Messungen erfolgen unter statischen Bedingungen, sodass ihre Auflösung generell geringer ist als die von MAS-NMR-Messungen. Experimentelle Herausforderungen sind zudem die teilweise sehr unterschiedlichen Signalverschiebungsbereiche der einzelnen Batteriekomponenten, Veränderungen in der Probe während des Ladens und Entladens, Signalverbreiterungen sowie Störungen des NMR/MRT-Messschwingkreises durch die Elektrochemie.^[16] Ferner kann die Auflösung in bildgebenden Verfahren beeinflusst werden, wenn sich die Relaxationszeiten während der *in situ*-Messung ändern. Insofern das zu untersuchende Material es zulässt, sind umfassende *ex situ* NMR-Messungen zum Relaxationsverhalten vor einem *in situ* MRT-Experiment unumgänglich.

Neue Hardwarelösungen für *in situ* NMR/MRT-Untersuchungen

Mit der richtigen Hardware lassen sich viele der oben genannten Herausforderungen bewältigen und die Effizienz von *in situ* NMR/MRT-Messungen steigern. Wir beschreiben hier drei kürzlich entwickelte Ansätze: (1) neue Zelldesigns, (2) Zubehör, das *in situ*-Experimente mit vorhandenen Probenköpfen ermöglicht sowie (3) Spezialprobenköpfe für *in situ*-Messungen (Abbildung 1).^[16,18,19] Eine Steigerung der experimentellen Effizienz in sowohl *ex situ* (statisch/MAS) NMR-Messungen als auch *in situ* NMR/MRT-Untersuchungen sind durch den Einsatz eines hohen Automatisierungsgrads möglich. Die Verwendung intern eingebauter, automatischer Rekalibrierungssysteme – aber auch eines hoch flexiblen externen automatischen *tuning/matching* (eATM) Robotersystems – haben bei Messungen an Energiespeichermaterialien bereits große Erfolge erzielt.^[18,19]

Zelldesigns

Vergleichsweise hohe Sensitivität und Flexibilität ermöglicht das Platzieren der elektrochemischen Zelle innerhalb der Spule des Probenkopfes sowie das Kontaktieren zu einem externen Potentiostat (Abbildung 1). Im Anschluss werden die NMR/MRT-Daten als Funktion des Ladezustands aufgenommen. Je nach Batteriematerial und dessen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luft existieren verschiedene Zelldesigns. Sehr gebräuchlich sind *plastic bag cells* mit dünnen Streifen Cu- oder Al-Geflecht zur Kontaktierung, Polyester oder Al-beschichteter Plastikfolie als Hülle und einem Kontaktheizer oder Laminiergerät zum Verschließen der Zelle (Abbildung 1, links). Eine robuste Alternative dazu ist die modular aufgebaute *plastic cell capsule*, bei der die Elektrodenmaterialien in zwei Kavitäten eingebracht und anschließend mit einer Hartplastikhülle zusammengepresst und verschlossen werden. Dieses Design ist extrem beständig gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinflüssen, ermöglicht eine genaue Einstellung des Drucks in der Zelle und generell eine sehr leichte und reproduzierbare Herstellung elektrochemischer Zellen.^[16]

In situ NMR/MRT-Setups

Befindet sich die elektrochemische Zelle in der Spule des Probenkopfs, bringt dies eine zusätzliche Antenne in den normalerweise perfekt abgestimmten NMR-Schwingkreis ein. Daher sind Abschirmung und gute Kontakte sehr wichtig. Die Zelle kann prinzipiell in jeden kommerziell erhältlichen statischen NMR/MRT-Probenkopf eingebaut werden. Die Verwendung eines Drei-Wege *in situ* Zelladapters mit nicht-magnetischen, abgeschirmten Kabeln an einer Abschirmplatte für den Magneten ermöglichen hierbei ein schnelles und einfaches Aufsetzen des Experiments (Abbildung 1, links).^[20] Speziell angepasste Hochfrequenzfilter und abgeschirmte Kabel stellen die Verbindung zum Potentiostaten her. Zudem kann die Verwendung des eATM-Robotersystems die Flexibilität und Effizienz des *in situ* NMR-Experiments deutlich steigern.^[19]

In situ NMR-Spezialprobenköpfe

Eine Alternative zu diesen Setups ist ein *in situ* NMR-Spezialprobenkopf mit automatischer Rekalibrierungsfunktionalität (Abbildung 1, rechts). Dieser sogenannte *Automatic Tuning Matching Cyclers* (ATMC) *in situ* NMR-Probenkopf besitzt zudem einen leicht handhabbaren Anschluss für elektrochemische Zellen, wobei ein Teflonring die Kabel auf hochabgeschirmte Kontakte innerhalb des Probenkopfs drückt (Abbildung 1, rechts oben). Diese werden am Probenkopffuß herausgeführt und über speziell angepasste Hochfrequenzfilter mit dem Potentiostat verbunden. Ein *in situ* NMR-Experiment lässt sich so in maximal 10 Minuten aufsetzen; Störungen des NMR-Schwingkreises durch das elektrochemische Experiment sind überwunden.

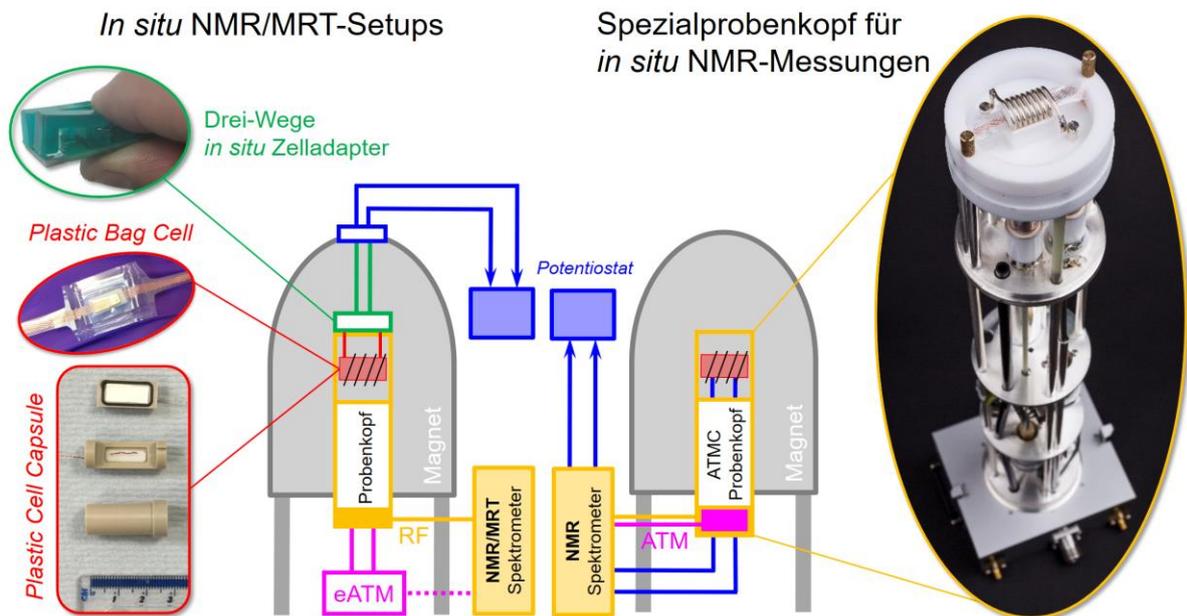


Abbildung 1. (Links) Zelldesigns und Zubehör für *in situ* NMR- und MRT-Messungen. Das richtige Zelldesign ermöglicht es, das elektrochemische Experiment direkt im Probenkopf durchzuführen. Sorgfältige Abschirmung und passende Adapter entkoppeln dabei den Ablauf von Elektrochemie und NMR/MRT-Experiment. Zudem kann das eATM-Robotersystem den NMR-Schwingkreis automatisiert zur entsprechenden Messfrequenz rekalibrieren; so lässt sich die Effizienz der *in situ* NMR/MRT-Messungen steigern.^[19] **(Rechts) Einfaches Aufsetzen und Automatisierung von *in situ* NMR-Messungen.** Schematischer Aufbau des ATMC *in situ* NMR-Probenkopfes sowie Foto einer in den Probenkopf eingebauten elektrochemischen Zelle.^[18] Teile der Abbildungen wurden mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (© 2017) sowie Elsevier (© 2016) abgedruckt und adaptiert: O. Pecher et al. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 213.^[16] O. Pecher et al. *J. Magn. Reson.* **2016**, 265, 200.^[18]

NMR-Einblicke in LiFePO₄-Kathoden: „zwei auf einen Streich“

LiFePO₄ ist als Kathodenmaterial gründlich hinsichtlich der Interkalation von Li-Ionen untersucht worden. Kürzliche Studien an nanopartikulären LiFePO₄-Elektroden zeigten die wichtige Rolle metastabiler Zwischenverbindungen auf, welche hohen Lade-/Entladeraten ermöglichen.^[21–23] Die Bildung metastabiler/intermediärer LiFePO₄-Phasen kann sowohl durch ⁷Li- als auch durch ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Beide Kerne sind sensitiv gegenüber Veränderungen der lokalen chemischen Umgebungen während des Ladens (Li-Ionen-Ausbau) und Entladens (Li-Ionen-Einbau). Wie auch bei anderen Übergangsmetallphosphaten sind die ⁷Li- und ³¹P-NMR-Signale von LiFePO₄ durch starke paramagnetische Wechselwirkungen dominiert.^[16] Oft sind daher spezielle NMR-Pulssequenzen und experimentelle Ansätze nötig, etwa adiabatische Pulse bei hoher Leistung oder Messungen mit variierender Einstrahlfrequenz (*variable offset cumulative spectra*, VOCS). Nur so lassen sich die Breitlinienspektren vollständig erfassen und die entsprechenden NMR-Parameter extrahieren.^[19]

Voll automatisierte ⁷Li und ³¹P *ex situ* MAS NMR-Messungen an LiFePO₄

Die ⁷Li- und ³¹P-MAS-NMR-Signale von LiFePO₄ liegen ca. 5 MHz weit voneinander entfernt und lassen sich schwer zugleich messen (Abbildung 2, links). Mit Hilfe des eATM-Robotersystems wurden mehrere, selektiv angeregte Einzelspektren über den gesamten Frequenzbereich aufgenommen (VOCS-Messung mit Frequenzschritten von 500 ppm).^[19] Vor jeder Einzelmessung wurde der NMR-Schwingkreis voll automatisiert neu kalibriert. Im Anschluss wurden die Einzelspektren summiert, was die ⁷Li- bzw. ³¹P-MAS-NMR-Signale mit spektraler Breite von 2000–3000 ppm lieferte – ohne Linienformverzerrung oder Signalverluste (Abbildung 2, links).

³¹P *in situ* NMR-Messungen an LiFePO₄

Mit Hilfe des ATMC *in situ* NMR-Probenkopfes gelang es kürzlich, ³¹P-NMR-Spektren einer LiFePO₄—LiPF₆—Li-Zelle aufzunehmen (LiPF₆ kommt hier als flüssiger Elektrolyt zum Einsatz), und zwar während eines langsamen Lade- sowie Entladevorgangs (Abbildung 2, rechts).^[16,18] Dies stellt eine der ersten *in situ* NMR-Messungen an stark durch Paramagnetismus verbreiterten NMR-Signalformen dar. Hierbei ist es sinnvoll, ³¹P statt ⁷Li zu messen, um die Überlagerung der ⁷Li-NMR-Signale der einzelnen Zellkomponenten zu vermeiden (LiFePO₄-Kathode, Li-Metall-Anode und Li-Elektrolyt). Die ³¹P-NMR-Signale von LiFePO₄ bzw. FePO₄ sind mit 4000 ppm und 5700 ppm hingegen sehr gut separiert und zeigen eine kontinuierlich ab- bzw. zunehmende Signalintensität entsprechend des Li-Gehalts (Abbildung 2, rechts). Die Anregungsfrequenz wurde bei diesem Experiment mit Hilfe des ATMC *in situ* NMR-Probenkopfes systematisch der NMR-Signalverschiebung angepasst. Somit sind Linienformverzerrungen und Signalintensitätsverluste während der *in situ*-Messung nahezu ausgeschlossen. ³¹P-NMR-Messungen sind somit eine vielversprechende Informationsquelle für *in situ*-

Untersuchungen lokaler chemischer Umgebungen während des Ladens und Entladens. Derzeitige experimentelle Anstrengungen befassen sich u.a. mit einer Erhöhung der Lade/Entladeraten sowie Temperatur.

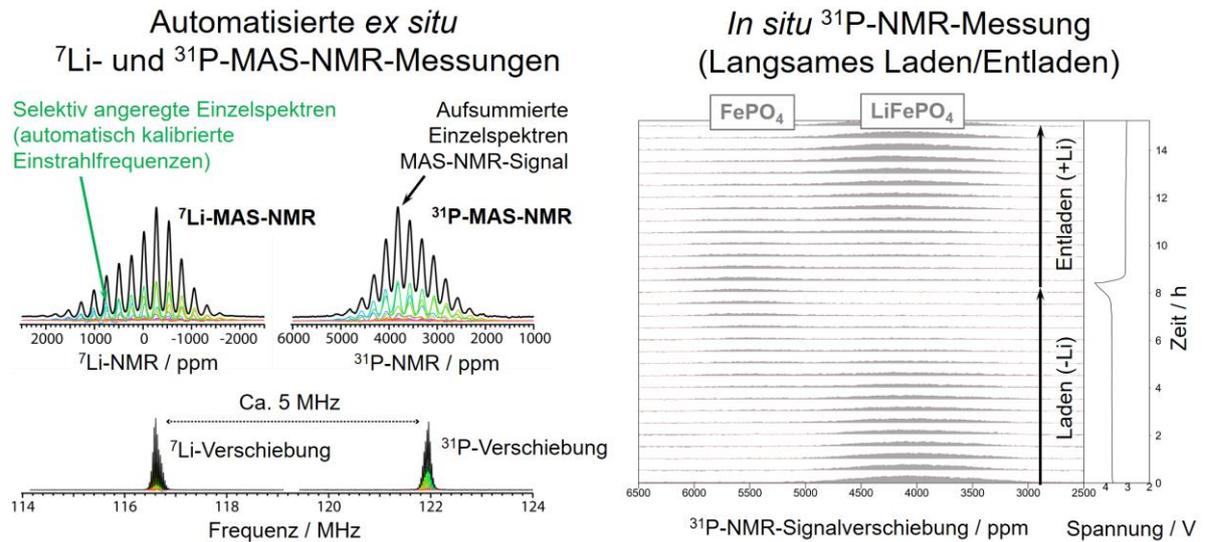


Abbildung 2. (Links) Automatisierte *ex situ* ⁷Li- und ³¹P-MAS-NMR-Messungen von LiFePO₄-Pulver bei einer MAS-Rotationsfrequenz von 30 kHz (bei 7 T).^[19] **(Rechts)** Statische *in situ* ³¹P-NMR-Messung einer elektrochemischen Zelle aus LiFePO₄—LiPF₆—Li während eines langsamen Lade- und Entladezyklus.^[16] Teile der Abbildungen wurden mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society sowie Elsevier (© 2017) abgedruckt und adaptiert: O. Pecher et al. *Chem. Mater.* **2017**, 29, 213.^[16] O. Pecher and D. Halat et al. *J. Magn. Reson.* **2017**, 275, 127.^[19]

Anoden für Na-Ionenbatterien

In situ ^{23}Na -NMR-Untersuchungen unter Verwendung des ATMC *in situ* NMR-Probenkopfes und der *plastic cell capsule*, kombiniert mit weiteren experimentellen und theoretischen Werkzeugen, wurden auf eine Reihe komplexer Anodenmaterialien angewendet. Wir beschreiben hier zwei Fallstudien: die Einlagerung von Na-Ionen in Hartkohlenstoff (Abbildung 3) sowie die vielfältigen Festkörperphasen, die sich in Hochkapazitäts-Sn-Metallanoden in Na-Ionenbatterien bilden (Abbildung 4).^[24,25]

Anoden aus Hartkohlenstoff („hard carbons“)

Das *in situ* ^{23}Na -NMR-Spektrum der Na-Interkalation in Hartkohlenstoffen zeigt zunächst ein Signal bei 0 ppm, das anschließend zu positiven Frequenzen verschoben wird (Abbildung 3).^[24] Die Na-Speicherung verläuft also über einen zweistufigen Mechanismus. Die Bildung positiv geladener Na-Ionen zeigt sich anhand eines abfallenden Bereichs im elektrochemischen Spannungs-Zeit-Profil; sie geht mit Ladungspolarisation einher, vermutlich an Defekten im Kohlenstoffgerüst. Da diese Defekte den Abstand zwischen den graphitartigen Schichten aufweiten, ist eine Einlagerung von Na-Ionen zwischen den Schichten ebenfalls wahrscheinlich und führt zu weiterer Ladungspolarisation. Bei geringeren Spannungen wird Ladung zurück auf die Na-Ionen übertragen, die schrittweise zu metallisch leitfähigen Clustern aggregieren. Dies zeigt die kontinuierliche und reversible Verschiebung des ^{23}Na *in situ* NMR-Signals zu 760 ppm (Abbildung 3). In Kombination mit weiteren Charakterisierungsmethoden lassen diese Messungen vermuten, dass sich durch die (synthetisch kontrollierbare) Porenarchitektur die Größe der entstehenden Na-Cluster beeinflussen lässt: so sollte es langfristig möglich sein, die relativen Kapazitäten im Hoch- und Niederspannungsbereich einzustellen.

Sn-Metall-Anoden

In situ ^{23}Na -NMR-Untersuchungen lieferten einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung bisher unbekannter kristalliner sowie amorpher Na—Sn-Verbindungen in Sn-Metall-Anoden in Na-Ionenbatterien (Abbildung 4).^[25] In Kontakt mit Na gebracht, reagiert elementares Sn zunächst zu einer Verbindung der genäherten Zusammensetzung NaSn_3 ; darin finden sich gemischtbesetzte Na/Sn-Positionen zwischen planaren, hexagonalen Sn-Schichten. Im Folgenden entsteht NaSn_2 , das ebenfalls hexagonale Sn-Schichten aufweist, aber keine Sn-Atome zwischen diesen Schichten; NaSn_2 zerfällt dann zu einer amorphen Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{Na}_{1,2}\text{Sn}$, in der Sn-Ketten das vorherrschende Strukturmerkmal sind. Mit fortschreitender Reaktion mit Na werden Phasen mit Sn—Sn-Hanteln gebildet, die über Mischkristalle weiter reagieren; die Zusammensetzung lässt sich als $\text{Na}_{5-x}\text{Sn}_2$ formulieren, wobei eine der Na-Positionen mit steigendem Na-Gehalt stetig mehr besetzt wird. NMR-Untersuchungen sprechen des Weiteren für eine zusätzliche Speicherkapazität der Na-reichen Verbindung $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ über eine nicht-stöchiometrische Phase $\text{Na}_{15+x}\text{Sn}_4$, ähnlich der Situation in $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

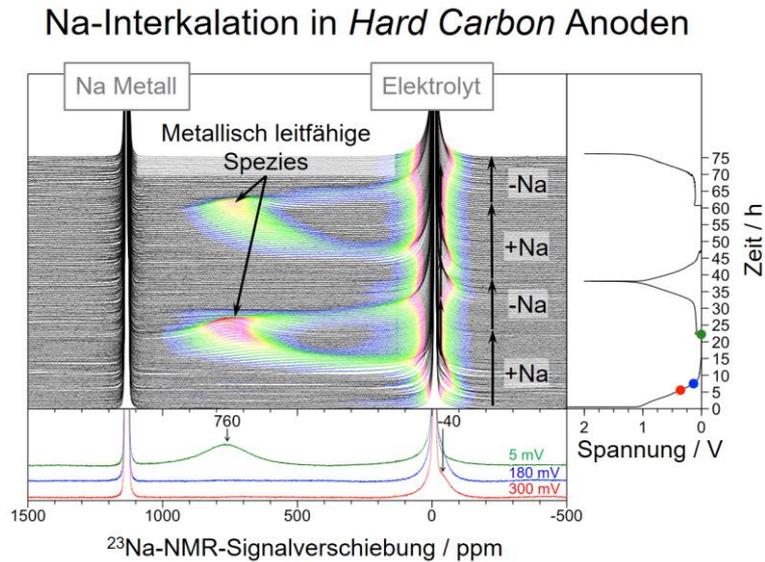


Abbildung 3. ^{23}Na *in situ* NMR-Messungen der Na- Interkalation in *Hard Carbon*-Anoden mit einer Herausstellung von drei NMR-Spektren bei 300 und 180 mV bzw. 5 mV.^[24] Die Einzelspektren sind mit dem elektrochemischen Lade- bzw. Entladeprofil ausgerichtet; die intensitätsstarken Signale des Na-Metalls bzw. Elektrolyts sind zur Übersicht abgeschnitten. Die farbliche Hervorhebung bezieht sich auf geringe (blau) bis hohe (rot) Intensität des *in situ* ^{23}Na -NMR-Signals. Teile der Abbildung wurden mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry (© 2016) abgedruckt und adaptiert: J. Stratford et al. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12340.^[24]

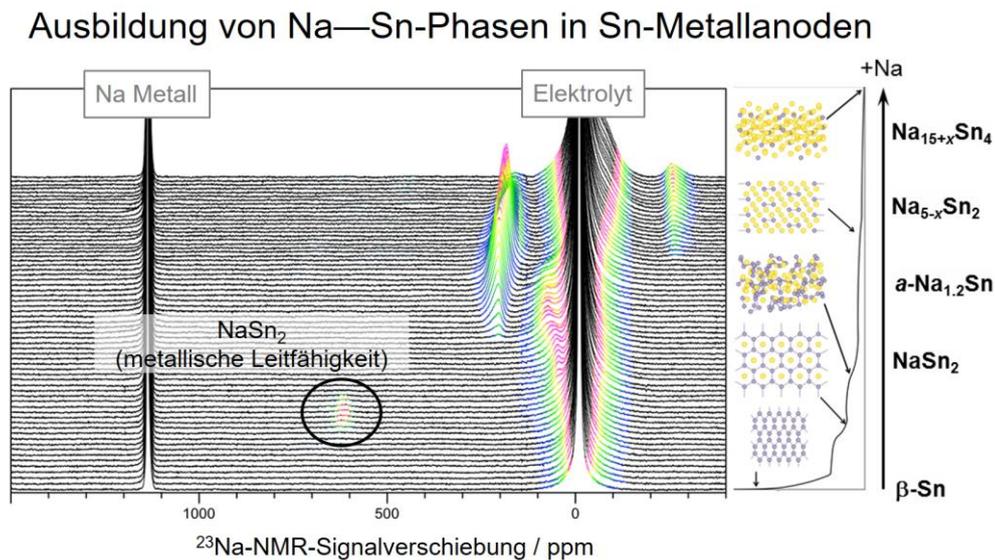


Abbildung 4. ^{23}Na *in situ* NMR-Messungen des ersten Entladevorgangs einer Sn-Anode in einer Na-Ionenbatterie.^[25] Ausschnitte der Kristallstrukturen der entsprechenden Na—Sn-Phasen an den Plateaus der ersten Entladekurve aufgetragen. Teile der Abbildung wurden mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society (© 2017) abgedruckt und adaptiert: J. Stratford et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 7273.^[25]

Elektrolyte: Dendrite und Ionendiffusion in 3D

Das Wachstum von Dendriten während des Ladens und Entladens von Batterien sorgt für große Sicherheitsbedenken: diese metallischen Spezies verursachen Fehlfunktionen, Kurzschlüsse, gar das Entflammen der Batterie. MRT-Messungen ermöglichen die zerstörungsfreie Untersuchung der mikrostrukturellen Ausbildung von Dendriten – so lassen sich die Bedingungen (z.B. Stromdichten) untersuchen, die das Wachstum einleiten und fördern.^[15]

MRT visualisiert Dendritwachstum in Li-Ionenbatterien

Lithium ist verhältnismäßig wenig sensitiv, was die zeitliche und räumliche Auflösung direkter MRT-Untersuchungen inhärent begrenzt. Um diese experimentelle Herausforderung zu bewältigen, wurden stattdessen schnelle ¹H-3D-MRT-Messungen genutzt; dies lieferte hochaufgelöste Bilder der wachsenden Dendrite *indirekt* über deren Verdrängung des umgebenden Elektrolyten (Abbildung 5).^[13] Somit konnten Details der Wachstumsrate und der räumlichen Ausdehnung erhalten werden. Der wohl größte Vorteil dieses Ansatzes, neben der immensen Steigerung an Sensitivität, ist seine Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum von etwa Na-, Zn- oder Mg-Ionenbatterien. Auch wenig sensitive oder gar nicht NMR/MRT-aktiven Kerne können so nun *in situ* untersucht werden.

PFG-NMR verfolgt die Ionendiffusion in Superkondensatoren

PFG-NMR-Untersuchungen sind hilfreich, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, und können so zum Verständnis des Ionentransports in Energiespeichermaterialien beitragen. So wurde die Ionendiffusion während des Lade-/Entladevorgangs in porösen Kohlenstoffelektroden untersucht, um die elektrochemischen Prozesse in Superkondensatoren besser zu verstehen.^[26] *In situ* PFG-NMR-Messungen gaben hierbei Aufschluss über Ionen—Ionen-Wechselwirkungen, welche die Diffusion innerhalb der Poren als Funktion der Spannung steuern. Diese Erkenntnisse zeigten einen einfachen Weg auf, um Lade- und Entladeraten zu steigern: und zwar das Verringern der Elektrolytkonzentration, was eine schnellere Diffusion innerhalb der Poren erlaubt. Zusammenfassend beleuchten diese Untersuchungen den wichtigen Zusammenhang zwischen Lade-/Entlademechanismen und Dynamik; in der Zukunft versprechen sie neue Wege, um die Leistung von Superkondensatoren zu steigern.

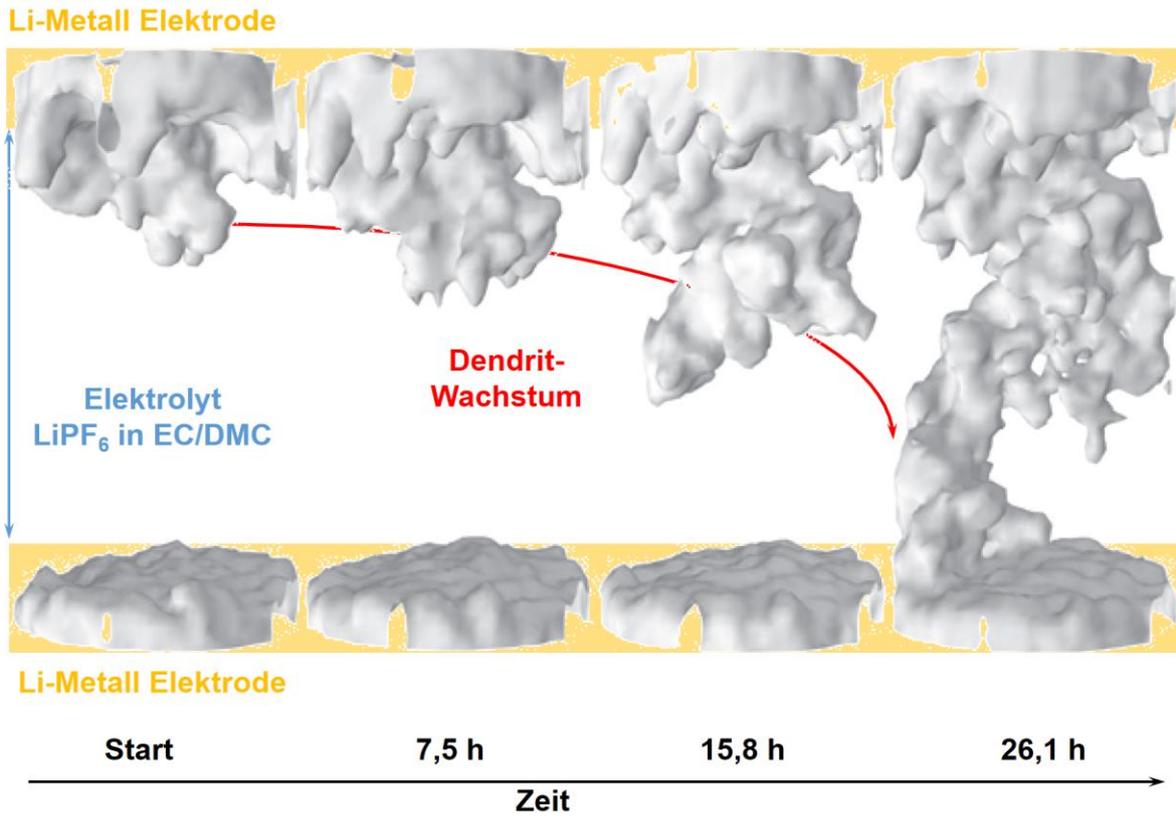


Abbildung 5. *In situ* MRT-Messungen visualisieren Dendritwachstum in 3D.^[13] *In situ* ¹H-3D-MRT-Bilder des Li-Dendritwachstums in einer Li—LiPF₆—Li-Zelle. Jedes 3D-Bild wurde für 16 min 40 s aufgenommen und ein spezieller Gauß-Filter zur Bildaufbereitung verwendet. Teile der Abbildung wurden mit freundlicher Genehmigung der National Academy of Sciences (© 2016) abgedruckt und adaptiert: A. J. Ilott et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 10779.^[13]

Neue Horizonte

Eine Steigerung der Automatisierung und somit Effizienz von (*in situ*) Festkörper-NMR- sowie MRT-Messungen an Energiespeichermaterialien kann diese Methoden mittel- und langfristig als Routineuntersuchungen mit gesicherten Protokollen etablieren. Dies verspricht unter anderem ein tieferes Verständnis des komplexen Zusammenspiels von Batteriematerialien. Neue Probenkopfkonzeppte ermöglichen effiziente *in situ* Doppelresonanz-NMR-Experimente, z.B. Kreuzpolarisation von $^1\text{H}/^{19}\text{F}-^{13}\text{C}$, um etwa die Ionendiffusion in Superkondensatoren zu untersuchen.^[26,27] Darüber hinaus stellen NMR-Untersuchungen unter Lichteinwirkung auf die Probe, z.B. Leuchtdioden-MAS-NMR, eine elegante Form der *in situ* NMR dar; einige der Herausforderungen elektrochemischer Zellen lassen sich so umgehen. Neue, verhältnismäßig einfach umsetzbare *in situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen zu entwickeln ist nicht zuletzt eine greifbare Perspektive für die Polymerforschung und makromolekulare Chemie.^[28]

Literatur

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [2] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [3] Y.-H. Huang, R. I. Dass, Z.-L. Xing, J. B. Goodenough, *Science* **2006**, *312*, 254–257.
- [4] C. P. Grey, N. Dupré, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4493–4512.
- [5] F. Blanc, L. Spencer, G. R. Goward, *Encyclopedia of Magnetic Resonance: Quadrupolar NMR of Ionic Conductors, Batteries, and Other Energy-Related Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [6] B. L. Phillips, *Rev. Mineral. Geochemistry* **2000**, *39*, 203–240.
- [7] H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 468–473.
- [8] J. Bréger, Y. S. Meng, Y. Hinuma, S. Kumar, K. Kang, Y. Shao-Horn, G. Ceder, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4768–4781.
- [9] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18828–18836.
- [10] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.-D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 2–8.
- [11] S. Chandrashekar, N. M. Trease, H. J. Chang, L.-S. Du, C. P. Grey, A. Jerschow, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 311–315.
- [12] H. J. Chang, N. M. Trease, A. J. Ilott, D. Zeng, L.-S. Du, A. Jerschow, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16443–16451.
- [13] A. J. Ilott, M. Mohammadi, H. J. Chang, C. P. Grey, A. Jerschow, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 10779–10784.
- [14] P. M. Bayley, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1955–1961.
- [15] H. J. Chang, A. J. Ilott, N. M. Trease, M. Mohammadi, A. Jerschow, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15209–15216.
- [16] O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 213–242.
- [17] F. Blanc, M. Leskes, C. P. Grey, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1952–1963.
- [18] O. Pecher, P. M. Bayley, H. Liu, Z. Liu, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Magn. Reson.* **2016**, *265*, 200–209.
- [19] O. Pecher, D. M. Halat, J. Lee, Z. Liu, K. J. Griffith, M. Braun, C. P. Grey, *J. Magn. Reson.* **2016**, *275*, 127–136.
- [20] M. Braun, O. Pecher, “Probes and accessories for *in situ* NMR and MRI” <http://www.nmr-service.de/in-situ-nmr-and-mri.html>, NMR Service GmbH, Erfurt (Germany), **2017**.
- [21] X. Zhang, M. van Hulzen, D. P. Singh, A. Brownrigg, J. P. Wright, N. H. van Dijk, M. Wagemaker, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2279–2285.
- [22] H. Liu, F. C. Strobridge, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, *Science* **2014**, *344*, 1252817.
- [23] J. Lim, Y. Li, D. H. Alsem, H. So, S. C. Lee, P. Bai, D. A. Cogswell, X. Liu, N. Jin, Y. Yu, et al., *Science* **2016**, *353*, 566–571.
- [24] J. M. Stratford, P. K. Allan, O. Pecher, P. A. Chater, C. P. Grey, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12430–12433.
- [25] J. M. Stratford, M. Mayo, P. K. Allan, O. Pecher, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, A. J. Morris, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7273–7286.
- [26] A. C. Forse, J. M. Griffin, C. Merlet, J. Carretero-Gonzalez, A.-R. O. Raji, N. M. Trease, C. P. Grey, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 16216.
- [27] A. C. Forse, C. Merlet, J. M. Griffin, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5731–5744.
- [28] H. W. Spiess, *Macromolecules* **2017**, *50*, 1767–1777.

Kurzbiographien und Danksagung

Dr. Oliver Pecher, Jahrgang 1983, schloss 2008 sein Chemiestudium an der TU Dresden und 2012 die Promotion am MPI CPfS sowie der RWTH Aachen University ab. Nach einem kurzen Aufenthalt an der Universität Bayreuth (2013) widmete er sich die letzten drei Jahre, als Postdoc und Marie Skłodowska-Curie-Fellow in Cambridge (UK), der Methodenentwicklung von *in situ* NMR-Messungen und der Effizienzsteigerung von Festkörper-NMR-Untersuchungen an Energiespeichermaterialien. Seit April 2017 ist er als Applikationswissenschaftler in Cambridge (UK) und *Vice President* der Firma NMR Service GmbH (Erfurt) tätig.



Kontakt: o.pecher@nmr-service.de

Dr. Lauren E. Marbella, Jahrgang 1987, schloss 2012 ihren M.Sc. und 2016 ihre Promotion in Chemie an der University of Pittsburgh (PA, USA) ab. Seit Oktober 2016 widmet sie sich als Marie Skłodowska-Curie-International-Fellow/Postdoc in Cambridge (UK) *in situ* festkörper-NMR-spektroskopischen sowie MRT-Untersuchungen an Feststoffelektrolyten, Kompositelektroden für Feststoffbatterien sowie Phosphor-Anodenmaterialien für Natriumionenbatterien.



Kontakt: lm743@cam.ac.uk

Die Autoren danken Dr. Volker L. Deringer (Cambridge, UK) für dessen Hilfe beim Erstellen und Gegenlesen des Manuskripts. Die Autoren danken zudem insbesondere Prof. Clare P. Grey, Dr. Pieter C. M. M. Magusin, Steffen P. Emge, Dr. Javier Carretero-González, Kent J. Griffith, Dr. Zigeng Liu (jetzt: Jülich Forschungszentrum IEK-9, Jülich), Joshua M. Stratford, David M. Halat und Dr. Jaejong Liu in Cambridge (UK) sowie Dr. Marco Braun (NMR Service GmbH, Erfurt) für die Unterstützung bei experimentellen Arbeiten und zahlreiche Diskussionen. Einige der vorgestellten Arbeiten wurden im Rahmen des Horizon 2020 Forschungs- und Innovationsprogrammes der Europäischen Union durch die Marie Skłodowska-Curie Stipendienverträge Nr. 655444 (O.P.) und Nr. 750294 (L.E.M.) finanziell unterstützt; L.E.M. bedankt sich zudem für finanzielle Unterstützung durch ein „Charles and Katharine Darwin Research Fellowship“ (Darwin College, University of Cambridge, UK).