

Untersuchungen von Na/Na⁺ Energiespeichersystemen und deren Komponenten mittels *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

Edina Šić

Erstgutachter: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Zweitgutachter: apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 22.01.2024

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2024

Šić, Edina: Untersuchungen von Na/Na⁺ Energiespeichersystemen und deren Komponenten mittels *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-267813

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2024

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Diese Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Betreuung von Prof. Dr. Gerd Buntkowsky und apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann im Zeitraum von Februar 2021 bis Januar 2024 durchgeführt.

Ergebnisse dieser kumulativen Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder werden bald zur Veröffentlichung eingereicht:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen mit Bezug zu dieser Arbeit:

- [1] **E. Šić**, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*
SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid-State NMR
Batteries & Supercaps **2022**, 5, e202200066.
- [2] **E. Šić**, J. Rohrer, E. III Ricohermoso, K. Albe, E. Ionescu, R. Riedel, H. Breitzke, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*
SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions – Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations
ChemSusChem **2023**, 16, e202202241.
- [3] **E. Šić**, K. Schutjajew, U. Haagen, H. Breitzke, M. Oschatz, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*
Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR
ChemSusChem **2023**, 17, e202301300.

Andere wissenschaftliche Veröffentlichung und Veröffentlichungen in Vorbereitung:

- [4] H. Ding, S. Egert, B. Huang, T. Jiang, L. Carstensen, **E. Šić**, Y. Liu, T. Yang, P. B. Groszewicz, H. J. Kleebe, A. Klein, L. M. Luna*, G. Buntkowsky*
Probing Cation Displacements in Antiferroelectrics: A Joint NMR and TEM Approach
Chemistry of Materials **2023**, 35, 23, 10041–10049.
- [5] **E. Šić**, D. Fredericks, O. Pecher, S. Wegner, H. Breitzke, V. Singh, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*
Towards Routine ^7Li In-Situ Solid-State NMR Studies of Electrochemical Processes in Li|LiPF₆|LFP Cells
Die Publikation zur Veröffentlichung in *Applied Magnetic Resonance* akzeptiert, **2024**.
- [6] **E. Šić**, C. Wunder, H. Breitzke, M. Zarrabeitia, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*
Solid-State NMR Studies of Cross-Linked Polymer Electrolytes for Sodium/Sodium Ion Cells
In Vorbereitung, **2024**.
- [7] S. Youk, **E. Šić**, B. Badamdorj, A. Völkel, W. Zhang, I. K. Ilic, T. Gutmann, G. Buntkowsky, M. Antonietti, M. Oschatz*
Molecular Designed Nanoporous Carbon from Citrazinic Acid for Physisorption and Energy Storage
In Vorbereitung, **2024**.

*These authors contributed equally to this work.

Konferenz- und Tagungsbeiträge:

- [1] **E. Šić**, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
Investigations of Electrochemical Sodium Storage Behavior into SiCN Ceramics Applying ^{23}Na In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR, Poster, Ampere NMR School, Zakopane, Polen, 06/2022.
- [2] **E. Šić**, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
 ^{23}Na In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR Characterization of Electrochemical Processes in Sodium/Sodium Ion Batteries, Poster, Sodium Battery Symposium (SBS 3), Berlin, Deutschland, 09/2022.
- [3] **E. Šić**, J. Rohrer, E. III Ricohermoso, K. Albe, E. Ionescu, R. Riedel, H. Breitzke, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
Insight into the local structure of SiCO electrode materials by ^{13}C and ^{29}Si solid-state NMR spectroscopy, Poster, 7th ICNaB 2022 – International Conference on Sodium Batteries, Ulm, Deutschland, 12/2022.
- [4] **E. Šić**,
Teilnahme am Workshop an der 5th G-NMR School, Düsseldorf, Deutschland, 02/2023.
- [5] **E. Šić**, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
Solid-State NMR Studies of Energy Storage Materials, Demonstration der in-situ NMR-Technik in Kooperation mit Dragonfly Energy, ePROBE GmbH und Bruker BioSpin GmbH & Co. KG, Darmstadt, Deutschland, 04/2023.
- [6] **E. Šić**, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
Festkörper-NMR an Energiespeichermaterialien, Vortrag bei NMR-Service/ePROBE GmbH, Erfurt, Deutschland, 08/2023.
- [7] **E. Šić**, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
Advanced Ex-Situ and In-Situ Solid-State NMR Investigations of Energy Storage Materials, Round-table Discussion, Alpine Conference, Chamonix, Frankreich, 09/2023.
- [8] **E. Šić**, ePROBE GmbH,
Installation of In-Situ Solid-State NMR Probe and Demonstration of ^7Li In-Situ Solid-State NMR on Li/Li⁺ Electrochemical Cells, Ettlingen, Deutschland, 11/2023.
- [9] **E. Šić**,
Teilnahme an Bruker NMR-Benutzertagung, Ettlingen, Deutschland, 11/2023.
- [10] **E. Šić**, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*,
 ^7Li In-Situ Solid-State NMR Study of Electrochemical Processes in Li|LiPF₆|LFP cells, Webinar-Vortrag, organisiert von Bruker BioSpin GmbH & Co. KG, Online-Veranstaltung, Deutschland, 02/2024.

*These authors contributed equally to this work.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Edina Šić
Wohnort: Lichtwiesenweg 9, 64287 Darmstadt
Geburtsdatum: 18.01.1995
Geburtsort: Bugojno, Bosnien und Herzegowina

Ausbildung:

2009–2013 Allgemeines Gymnasium, Bugojno, Bosnien und Herzegowina
2014–2015 Studienkolleg, Goethe-Universität, Frankfurt am Main
2015–2018 Studium der Chemie zum B.Sc., TU Darmstadt
2018–2020 Studium der Chemie zum M.Sc., TU Darmstadt
seit 2021 Promotion in Chemie, TU Darmstadt

Danksagung

Hiermit möchte ich die Gelegenheit nutzen, um eine Danksagung an diejenigen zu richten, die mich während meiner Promotion unterstützt sowie motiviert haben.

An erster Stelle bedanke ich mich herzlich bei Prof. Dr. Gerd Buntkowsky für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Seit Aufnahme in die Arbeitsgruppe hat mir Prof. Buntkowsky breite wissenschaftliche Hilfsstellung zur Verfügung gestellt. Besonders schätze ich das große Vertrauen, das er mir gegenüber entgegengebracht hat, sowie die stetige Vermittlung von Zuversicht.

Ein besonderer Dank gehört apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann für seine hervorragende Betreuung meiner Doktorarbeit. Prof. Gutmann verfügt über breite fachliche Expertise im Forschungsfeld der NMR-Spektroskopie. Es war meine große Ehre von ihm lernen zu dürfen. Umfangreich vermitteltes Wissen, wertvolle Ratschläge und geleisteter Beistand führten zur erfolgreichen Anfertigung dieser Arbeit. Dabei möchte ich mich für seine Toleranz und Geduld während der für mich etwas schwer zu überwindenden Arbeitsphasen besonders bedanken.

Tiefgreifende Kenntnisse über NMR-Spektroskopie durfte ich ebenfalls von Dr. Hergen Breitzke erwerben. Hiermit möchte ich einen besonderen Dank an Dr. Breitzke für seine Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Festkörper-NMR-Messungen ausdrücken. Öfters sind technische Schwierigkeiten beim Aufsetzen der NMR-Experimente aufgetreten, die durch die Hilfe von Dr. Breitzke gelöst werden konnten. Er hat mir immer größtmögliche Unterstützung entgegengebracht.

Weiterhin möchte ich allen in meinen Forschungsprojekten beteiligten Kooperationspartnern für ihre Zuarbeit danken. Marco Melzi d'Eril und Dr. Emmanuel Ricohermoso III danke ich für die Herstellung und Charakterisierung der siliziumhaltigen Keramikmaterialien. Für Berechnungen von ^{29}Si und ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen danke ich Herrn Dr. Jochen Rohrer. Mein besonderer Dank geht weiterhin an die ganze Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Oschatz in Jena für die Bereitstellung von kohlenstoffhaltigen Materialien, insbesondere an Dr. Konstantin Schutjajew und Ulrich Haagen. Spezieller Dank gilt Dr. Konstantin Schutjajew für seine außerordentlich produktive Zusammenarbeit bei der Präparation elektrochemisch aktiver Systeme. Ohne Austausch über Forschungsideen sowie ohne Gespräche mit Dr. Schutjajew und Prof. Oschatz wären viele interessante Ergebnisse nicht möglich gewesen. Ich möchte auch einen besonderen Dank an Dr. Oliver Pecher für seine Einführung in die *in-situ* NMR-Technik und anschließend für seine Hilfsbereitschaft und wertvolle Hinweise für die Durchführung von *in-situ* NMR-Experimente richten. Ein weiterer herzlicher Dank gilt Dr.-Ing. Magdalena J. Graczyk-Zajac und Dr. Ying Zhang für die Zusammenarbeit in vielen Projektbereichen. Außerdem danke ich meinem Bachelorstudenten Dominik Seipel und meinem HiWi Tobias Hoffmann für ihre wissenschaftlichen Beiträge zu meiner Forschung.

Ich möchte gerne einen großen Dank allen Kollegen der Arbeitsgruppe Buntkowsky aussprechen, die für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre verantwortlich waren. Die Mitglieder der Arbeitsgruppe Buntkowsky zeichnen sich durch erstaunliche Hilfsbereitschaft aus, sodass sich im Laufe der Zusammenarbeit gute Freundschaften entwickelt haben.

Ein großer Dank gebührt Frau Dr. Sonja Egert, die einen großen Beitrag leistete mir grundlegende Kenntnisse zur Durchführung von Festkörper NMR-Messungen beizubringen. Ihre wissenschaftliche Anregung und ihre kritische Auseinandersetzung mit meiner Dissertation waren sehr förderlich für das Gelingen meiner Arbeit. Zusätzlich danke ich Monika Gnatzy und Sonja Döller für Korrekturvorschläge und fachliche Anmerkungen zur vorliegenden Arbeit.

Ich danke vielmals der Europäischen Union für finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit im Rahmen des SIMBA-Projekts (Sodium Ions and Sodium Metall Batteries, GA No. 963542).

Abschließend möchte ich ein herzliches Dankeschön meinen Eltern und meinen Geschwistern äußern. Ihre moralische Unterstützung und emotionelle Verbundenheit ermutigten mich während meiner ganzen Ausbildung mein Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. Zusammen mit einigen Verwandten und Freunden haben sie nie an mir gezweifelt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	ii
1 Einleitung	1
2 Theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie	5
2.1 Einführung in die Festkörper-NMR-Spektroskopie	5
2.2 Spin-Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie	7
2.2.1 Chemische Verschiebung	7
2.2.2 Dipolwechselwirkung	9
2.2.3 Quadrupolwechselwirkung	9
2.2.4 Methoden zur Ausmittlung der Wechselwirkungen in Festkörpern	11
2.3 Fourier-Transform in Festkörper-NMR-Spektroskopie	13
2.3.1 Einführung in die Fourier-Transform-Technik	13
2.3.2 Hahn-Echo-Experiment	14
2.3.3 Kreuzpolarization	15
2.3.4 Solid-Echo-Experiment	16
3 Energiespeichermaterialien	18
3.1 Siliziumbasierte Polymerkeramiken	18
3.2 Hard Carbon	19
3.3 Allgemeine Aspekte der ^{29}Si und ^{13}C Festkörper-NMR-Spektroskopie von SiCO	20
3.3.1 Chemische Verschiebung von ^{29}Si -Kernen	21
3.3.2 Chemische Verschiebung von ^{13}C -Kernen	22
3.4 Allgemeine Aspekte der ^{23}Na Festkörper-NMR-Spektroskopie von SiCN und HC	23
3.4.1 Chemische Verschiebung von ^{23}Na -Kernen	23
4 Elektrochemische Batteriezellen	24
4.1 Aufbau und Funktionsweise einer elektrochemischen Batteriezelle	24
4.2 Elektrochemische Zyklisierung	25
5 <i>In-situ</i> Festkörper-NMR-Spektroskopie	28
5.1 <i>In-situ</i> Festkörper-NMR-Setup	28
5.2 Zelldesign für <i>in-situ</i> Festkörper-NMR-Experimente	29
5.3 Herausforderungen der <i>in-situ</i> Festkörper-NMR-Spektroskopie	31
6 Ergebnisse und Diskussion	33
6.1 Strukturelle Charakterisierung von SiCO-Polymerkeramiken	33
6.2 Untersuchung zur elektrochemischen Natriumspeicherung in SiCN als Elektroden in Na/Na ⁺ -Batteriezellen	53
6.3 Untersuchung zur elektrochemischen Natriumspeicherung in HC als Elektroden in Na/Na ⁺ -Batteriezellen	71
7 Zusammenfassung und Ausblick	90
8 Literaturverzeichnis	92
9 Abbildungsverzeichnis	98

Abkürzungsverzeichnis

B_0	Äußeres, statisches Magnetfeld
B_{eff}	Effektive Magnetfeldstärke
C_Q	Quadrupolkonstante
E	Energie der Spinzustände
h	Planck-Konstante
I	Kernspinquantenzahl
I_A	Stromstärke
k_B	Boltzmann-Konstante
m	Magnetische Quantenzahl
M_0	Magnetisierung
N_α	Anzahl der Spins im energieärmeren Zustand
N_β	Anzahl der Spins im energiereicheren Zustand
P	Kern- oder Eigendrehimpuls
ppm	<i>parts per million</i>
Q	Quadrupolmoment
Q_S	Speicherkapazität
t	Zeit
T_2	Spin-Spin Relaxationszeit
V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ}	Eigenwerte des EFG-Tensors
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
μ	Magnetisches Moment
η_σ	Asymmetrieparameter des Abschirmtensors
η_Q	Asymmetrieparameter des EFG-Tensors
τ	Zeitliche Entwicklung der Magnetisierung
ν	Larmorfrequenz
ν_N	Nutationsfrequenz
ν_S	Senderradiofrequenz
ω	Larmor-Kreisfrequenz
ω_Q	Quadrupolfrequenz
ω_R	Rotationsfrequenz
σ	Abschirmungskonstante
δ	Chemische Verschiebung
δ_{iso}	Isotroper Anteil des Abschirmtensors
δ_{aniso}	Anisotroper Anteil des Abschirmtensors
$\delta_{XX}, \delta_{YY}, \delta_{ZZ}$	Elemente des Abschirmtensors
θ	Magischer Winkel
ATMC	<i>Automatic-Tuning-Matching-Controller-Box</i> , Automatische Regelung der Resonanzbedingungen
BMS	<i>Bulk Magnetic Susceptibility</i> , Magnetischer Suszeptibilitätseffekt
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CC-CV	<i>Constant Current-Constant Voltage</i> , Elektrochemisches Ladeverfahren basierend auf konstantem Strom und anschließend auf konstanter Spannung
CP	<i>Cross Polarization</i> , Kreuzpolarisation
CSA	<i>Chemical Shift Anisotropy</i> , Anisotropie der chemischen Verschiebung
DAS	<i>Dynamic-Angle Spinning</i> , Dynamische Winkelrotation
DOR	<i>Double-Rotation Spinning</i> , Doppelrotation

EFG	Elektrischer Feldgradient
FID	<i>Free Induction Decay</i> , Freier Induktionsabfalls
FSLG	<i>Frequency-Switched Lee-Goldburg</i>
IEA	<i>International Energie Agency</i> , Internationale Energieagentur
HC	<i>Hard Carbon</i>
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i> , Rotation im magischen Winkel
MQ	<i>Multiple-Quantum</i>
n	Ordnung der Rotationseitenbänder
Na	Natrium
Na ⁺	Natriumionen
NaF	Natriumfluorid
NaPF ₆	Natriumhexafluorophosphat
NIB	Natrium-Ionen-Batterien
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernspinresonanz
PDC	<i>Polymer Derived Ceramic</i> , Polymerabgeleitete Keramik
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i> , Festkörper-Elektrolyt Grenzphase
SiCN	Siliziumcarbonitrid
SiCO	Siliziumoxycarbid
S/R	Signal/Rausch-Verhältnis
TTL	<i>Transistor-Transistor Logic</i> , Transistor-Transistor-Logic
vs.	<i>versus</i>

1 Einleitung

In Zeiten enormer wirtschaftlicher Entwicklung wächst der Energiebedarf weltweit kontinuierlich an. Der zunehmende Energieverbrauch und die damit zusammenhängende Treibhausgasemission haben einen großen Einfluss auf Klimaänderungen, wodurch sichtbare negative Folgen für Gesellschaft, Umwelt und Ökonomie entstehen.^[1-3] Um die Auswirkungen des Klimawandels abzumildern, sind Maßnahmen zum Umbau des Energieversorgungssystems nötig. Die Abschaffung des auf fossilen Brennstoffen basierten Energiesektors und der Einstieg in eine nachhaltige und erneuerbare Energiewirtschaft scheinen für die Eindämmung des weiteren Klimawandels in näherer Zukunft unabdingbar zu sein.^[4,5] Dafür ist die Entwicklung effizienter Energiespeichersystemen ein wesentlicher Faktor.^[6] Energiespeichersysteme werden als Anlagen zur Einspeicherung und Umwandlung der Energie aus einer Quelle definiert, mit denen die aufgenommene Energie möglichst verlustfrei für längere Zeit gespeichert und zur Versorgung wieder freigegeben werden kann, wenn sie benötigt wird.^[7] Nutzungsmöglichkeiten der Energiespeichersystemen sind Stromnetze, portable Geräte, Elektrofahrzeuge usw.^[8-10] Hierbei zählen die Wasserstoffspeicher sowie die wiederaufladbaren Batterien als zukünftige Energiespeichertechnologien.^[11] Der Vorteil der Batterietechnologie gegenüber der auf Wasserstoff basierenden Energiespeicherung ist ein höherer Wirkungsgrad.^[12]

Im Fokus der aktuellen Forschung stehen neuartige Funktionsmaterialien für den Einsatz in elektrochemischen Batteriespeichersystemen, die als Bausteine für nachhaltige Energieträger im stationären Anwendungssektor dienen.^[13,14] Seit der Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterien (LIB) in den 1990-er Jahren werden diese als Schlüsseltechnologie für wiederaufladbare Batterien auf dem globalen Energiespeichermarkt bezeichnet.^[15] LIB zeichnen sich durch ihre hohe Energiedichte^[16] und lange Lebensdauer^[17] aus. Jedoch steigt der Bedarf an Lithiumbatterien momentan sehr stark, sodass eine Verknappung der verfügbaren Ressourcen in naher Zukunft zu erwarten ist.^[18] Die Internationale Energie Agentur (IEA) dokumentierte in ihren Berichten über die Kernfragen in der Energiewende, dass die weltweite Nachfrage an Lithium für den Batteriesektor im Zeitraum 2016 bis 2022 von 19 kT auf 104 kT angestiegen ist.^[19] Nach IEA-Prognosestudien wird sich der Bedarf an Lithium in der Energiebranche bis 2040 verfünffachen.^[20] Aus diesem Grund wird Lithium nach der EU-Verordnung bereits als ein kritischer Rohstoff bezeichnet. Die, vor allem in der Fahrzeugindustrie, zunehmende Nachfrage an Lithiumbatterien führte auch zu einem starken Anstieg der Rohstoffmaterialpreise auf dem Weltmarkt. Außerdem haben weltweit die Corona-19-Pandemie sowie die geopolitischen und wirtschaftlichen Spannungen massive Auswirkungen auf die Lieferkette-Instabilität von Lithium. Der Preis von Lithiumkarbonat hat sich zwischen 2016 und 2022 nahezu verfünffacht. Allein zwischen Januar 2022 und Januar 2023 verdoppelte sich der Preis.^[19] Als Folge des Nachfrageanstiegs, der erheblichen Rohstoffpreise und der unsicheren Versorgung mit Lithium wird im

Batteriefeld intensiv geforscht, um Alternativsysteme für LIB zu etablieren.^[21,22] Als einen geeigneten Kandidaten für den Ersatz lithiumbasierender Technologien gelten Natrium-Ionen-Batterien (NIB). Natrium weist ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften wie Lithium auf.^[17] Ein Vorteil gegenüber Lithium ist die deutlich höhere Verfügbarkeit von kostengünstigen Natriumressourcen. Natriumrohstoffe sind in der Erdkruste mit einem Anteil von 2,36 % gegenüber Lithium mit 0,0017 % gut verfügbar.^[23] Außerdem bietet sich Meerwasser als relativ gut zugängliche Natriumquelle weltweit an.^[24] Bisherige Abschätzungen zeigten, dass sich für NIB-Technologie ein Kostenvorteil von 10-20 % gegenüber vergleichbarer LIB ergibt.^[25] Die NIB-Technologie ermöglicht zudem die Bereitstellung von nachhaltigeren Batterien, da sie auf den Einsatz von Schwermetallen wie Kobalt in Kathodenmaterialien und Kupfer als Stromabnehmer verzichten kann.^[25,26] Dies wird in Zukunft zum Gelingen einer umweltschonenden und erneuerbaren Energieversorgung enorm beitragen.

Für natriumbasierte Systeme steht bereits ein breites Spektrum an Kathodenmaterialien zur Verfügung. Dazu gehören beispielsweise Übergangsmetalloxide^[27], Phosphate^[28], Berliner Blau^[29], Sulfate^[30] und Fluoride^[31]. Allerdings ist die Entwicklung funktionaler Anodenmaterialien herausfordernd.^[32] Für die Kommerzialisierung der LIB wird Graphit als Anode mit einer theoretischen spezifischen Kapazität von 372 mAh/g eingesetzt.^[33] Im Gegensatz dazu liefert die Graphitelektrode in der NIB-Technologie eine Speicherkapazität von lediglich 35 mAh/g.^[34] Dies ist auf den größeren Ionenradius von Natriumionen von 1,06 Å gegenüber Lithiumionen mit einem Radius von 0,76 Å zurückzuführen. Somit können Lithiumionen deutlich einfacher als Natriumionen zwischen einzelnen Graphitschichten interkaliert werden.^[35,36] Neben Graphit wurden viele andere kohlenstoffhaltige Materialien wie Kohlenstofffasern^[37], Kohlenstoffnanoröhren^[38], Hohlkugeln^[39], Soft Carbon^[40], Hard Carbon^[41], sowie Legierungen^[42], Metallnitride^[43], Metalloxide^[44], Phosphorverbindungen^[45] und siliziumhaltige Polymere^[46] als potentielle Natriumwirts-materialien untersucht. Bisherige Studien zeigten, dass amorphe, kohlenstoffhaltige Materialien mit einem Abstand größer als 0,37 nm zwischen den einzelnen Graphenschichten für die Einlagerung von Natriumionen und deren Speicherung besonders geeignet sind.^[47] Hierbei zeichnen sich vor allem hoch ungeordnete Hard Carbon-Materialien und polymerbasierte Keramiken wie Siliziumcarbonitrid (SiCN) oder Siliziumoxycarbid (SiCO) als attraktive Kandidaten für Anodenmaterialien in NIB aus.^[48-50] Jedoch ist weitere Entwicklung und Optimierung der zukünftigen Anodenmaterialien für ihre Kommerzialisierung in NIB nötig. Hier stellen elektrochemische Eigenschaften wie hohe Coulomb-Effizienz, hohe Energiedichte, Lade-Entladestabilität sowie Sicherheitsmerkmale der Energiespeichermaterialien die größten Herausforderungen dar.^[51-54] Weiterhin ist der Natriumspeichermechanismus in Hard Carbon und polymerbasierten SiC(O)N Keramiken noch nicht vollständig aufgeklärt.^[55,56]

Um die Effizienz der zukünftigen Anodenmaterialien zur Energiespeicherung zu verbessern, sind analytische Methoden zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen notwendig. Durch eine systematische Strukturaufklärung lässt sich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Materialstruktur und auf die resultierenden Materialeigenschaften ableiten. Da Elektrodenmaterialien für NIB stark ungeordnete Strukturen aufweisen, ist Festkörper-NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance) hervorragend geeignet. Die *in-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie hat als Charakterisierungstechnik mit den Pionierarbeiten der Grey-Gruppe an elektrochemischen Zellen im Forschungsfeld der Energiespeichersysteme deutlich an Bedeutung gewonnen. 2016 berichteten Grey et al.^[57] über erste ^{23}Na *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen an elektrochemischen Mehrkomponenten-Zellen während in diesen elektrochemische Lade- Entladevorgänge ablaufen. Diese unter *in-situ* Bedingungen durchgeführten NMR-Messungen ermöglichten es, strukturelle Veränderungen in den komplex aufgebauten Zellsystemen zeitaufgelöst zu verfolgen. Sie geben Aufschluss über die Einlagerung von Natriumionen und die Bildung von metallischen Spezies im Elektrodenmaterial. Des Weiteren werden Einblicke in mögliche Nebenreaktionen wie die Bildung von Dendriten und Elektrolytzersetzungen ermöglicht, wodurch sich die Reversibilität der in einer Batterie-Zelle stattgefundenen elektrochemischen Reaktionen untersuchen lässt. Die aus Festkörper-NMR-Messungen erhaltenen Informationen sind für die Weiterentwicklung von Funktionsmaterialien mit einer hohen Leistungsfähigkeit zur Energiespeicherung von großer Bedeutung. Ein Nachteil der *in-situ* NMR-Spektroskopie ist ihre relativ geringe spektrale Auflösung. Diese ist begründet mit der statischen NMR-Messung einer kompletten Zelle/Halbzelle inklusiver aller Zellkomponenten. Um die Auflösung zu erhöhen ist es deshalb notwendig zusätzliche *ex-situ* Festkörper-NMR-Experimente unter MAS (Magic Angle Spinning) an den einzelnen Zellbestandteilen durchzuführen.

Der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Natriumspeicherung in siliziumhaltigen Polymerkeramik- sowie Hard Carbon-Materialien mittels *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die vorliegende Arbeit ist in kumulativer Form abgefasst.

Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie zusammengefasst. Hier wird ein Überblick über wesentliche Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR wie Anisotropie der chemischen Verschiebung, sowie dipolare und quadrupolare Wechselwirkungen geliefert. Die verwendeten Pulssequenzen für NMR-Messungen werden ebenfalls in Kapitel 2 behandelt. In Kapitel 3 werden die zu untersuchenden Energiespeichermaterialien vorgestellt. Kapitel 4 befasst sich mit dem Aufbau und der Funktionsweise einer elektrochemischen Zelle. Danach folgt Kapitel 5 mit einer Einführung in *in-situ* NMR-Spektroskopie. Neben der grundlegenden *in-situ* NMR-Thematik werden in Kapitel 5 das *in-situ* NMR-Setup und die experimentelle Zellenpräparation für *in-situ* Messungen vorgestellt. In Kapitel 6 sind die Ergebnisse dieser Arbeit und die zugehörige

Diskussion in englischer Sprache dargelegt. In Veröffentlichung 1 wird die strukturelle Charakterisierung siliziumbasierter Keramiken mittels hochauflösender *ex-situ* Festkörper-NMR ausführlich dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der *in-situ* NMR-Messungen an natriumhaltigen Zellsystemen vorgestellt sowie unter Verwendung hochauflösender *ex-situ* Festkörper-NMR-Messungen diskutiert. Im Rahmen der *in-situ* NMR-Untersuchungen werden zwei verschiedene Zelldesigns für die Präparation der elektrochemischen Zellen verwendet. Einerseits wird der Natriumeinbau in SiCN-Keramikelektroden in einem konventionellen Zelldesign untersucht. Andererseits wird die Natriumspeicherung in HC-Pulverelektroden in einem von Poli et al.^[58] adaptierten Zelldesign diskutiert. Kapitel 7 fasst die Resultate abschließend zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Forschungsvorhaben an natriumhaltigen Systemen.

2 Theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie

In Kapitel 2 wird eine Einführung in die Festkörper-NMR-Spektroskopie gegeben. Die theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie werden überwiegend in Anlehnung an die Literatur^[59–61] kurz beschrieben.

2.1 Einführung in die Festkörper-NMR-Spektroskopie

Atomkerne mit einem Eigendrehimpuls P unterschiedlich von Null gelten als magnetisch aktive Kerne und lassen sich durch Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) untersuchen. Der Eigendrehimpuls \vec{P} nimmt diskrete Werte an und beträgt:^[59]

$$P = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad \text{mit } \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

Dabei ist h die Planck-Konstante und I die Kernspinquantenzahl. I ergibt sich aus der Summe der einzelnen Protonen- und Neutronenspins und kann ganz- oder halbzahlige Werte von $I=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ besitzen. Weist ein Atomkern eine Kernspinquantenzahl unterschiedlich von Null auf, besitzt dieser ein magnetisches Moment μ , das mit dem Drehimpuls P über das gyromagnetische Verhältnis γ in Gleichung 2 verknüpft ist.^[60,62–64]

$$\mu = \gamma P \quad (2)$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für jedes Kernisotop charakteristische Proportionalitätskonstante und bestimmt gemeinsam mit der natürlichen Häufigkeit die Nachweisempfindlichkeit eines Kerns in der NMR-Spektroskopie.^[59]

Wird nun ein magnetisch aktiver Kern in ein externes statisches Magnetfeld B_0 gebracht, welches nach der Konvention entlang der z-Achse ausgerichtet ist, dann werden die vorher entarteten Energiezustände des Kernspins in $2I+1$ Zeeman-Niveaus aufgespalten. Die magnetischen Momente des Kerns richten sich parallel oder antiparallel zum angelegten Magnetfeld aus.^[59,65–67] Dies ist graphisch in Abbildung 2.1 für einen Spin mit $I=1/2$ dargestellt.

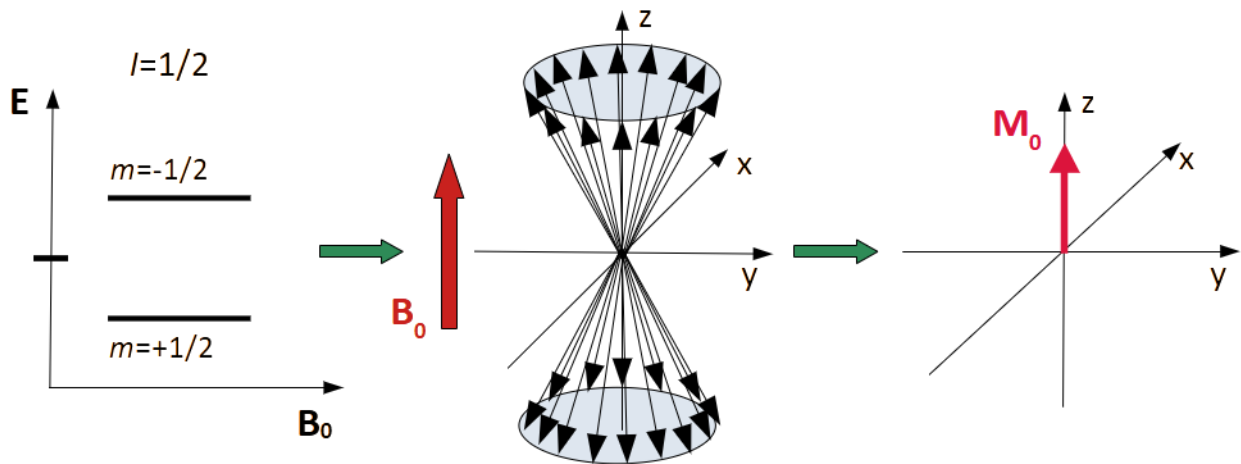


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zeeman-Aufspaltung der Energiezustände im externen Magnetfeld B_0 für Kerne mit einer Spinquantenzahl von $l=1/2$. Die einzelnen magnetischen Kernmomente richten sich parallel zu B_0 entlang der z-Achse aus. Die Summe über alle magnetischen Momente resultiert in der makroskopischen Magnetisierung M_0 .

Die Richtungsquantelung der z-Komponenten führt dazu, dass der Drehimpuls ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von \hbar beträgt:

$$P_z = m\hbar \quad (3)$$

m ist die magnetische Quantenzahl und kann die Werte $-I, -I+1, \dots, 0, \dots, +I$ annehmen. Aus Gleichung 2 und 3 ergibt sich Gleichung 4:

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma m\hbar \quad (4)$$

Die entlang der z-Achse ausgerichteten magnetischen Momente der Kerne präzidieren um B_0 mit einer bestimmten Frequenz. Diese wird als Larmorfrequenz ν bezeichnet und ist proportional zum äußeren Magnetfeld B_0 (Gleichung 5).^[68,69]

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad \text{mit} \quad \omega = \nu 2\pi \quad (5)$$

ω ist die Kreisfrequenz in Radianen pro Sekunde.

In der Quantenmechanik ist die Energie der Kernspins gemäß Gleichung 6 definiert:

$$E = \mu_z B_0 = \gamma m\hbar B_0 \quad (6)$$

Der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus entspricht nach Gleichung 7:^[62]

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 \quad (7)$$

Die Besetzung der Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht für einen Kern mit $I=1/2$ lässt sich gemäß der Boltzmann-Verteilung nach Gleichung 8 beschreiben:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (8)$$

N_β : Anzahl der Spins im energiereicheren Zustand

N_α : Anzahl der Spins im energieärmeren Zustand

k_B : Boltzmann-Konstante

Auch bei einer relativ hohen Magnetfeldstärke von 14 T resultiert für einen Spin mit $I=1/2$ nur ein geringer Besetzungsunterschied zwischen den zwei energetischen Spinzuständen von 9995:10 000 bei Raumtemperatur.^[64] Da ΔE klein gegenüber der thermischen Energie $k_B T$ ist, kann die Hochtemperaturnäherung für das Besetzungszahlverhältnis angewendet werden:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (9)$$

Diese annähernde Gleichverteilung der Spins in den beiden Energieniveaus bedingt die relativ schwache Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie im Vergleich zu anderen spektroskopischen Methoden.^[60,70]

Um Spin-Übergänge zwischen den Zuständen anzuregen, wird Strahlung geeigneter Wellenlänge zugeführt. Hierfür wird ein senkrecht zum statischen Magnetfeld B_0 zeitabhängiges Wechselfeld B_1 mit der Senderradiofrequenz ν_S angelegt. Die Energie der absorbierten elektromagnetischen Einstrahlung ist:

$$\Delta E = h\nu_S \quad (10)$$

Wenn die Energie des Radiofrequenzfeldes dem Energieunterschied zwischen den Spinzuständen entspricht, wird das Besetzungsgleichgewicht der Spins gestört. Dabei sind die Übergänge $\Delta m = \pm 1$ erlaubt. Aus den Gleichungen 7 und 10 ergibt sich die Resonanzbedingung, dass die Anregungsfrequenz ν_S mit der Larmorfrequenz ν der Kernspins übereinstimmen muss (Gleichung 11).^[69,71]

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu_S = \gamma \hbar B_0 \\ \nu &= \nu_S = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \end{aligned} \quad (11)$$

2.2 Spin-Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die fundamentale Basis der NMR-Spektroskopie ist die Zeeman-Wechselwirkung zwischen einem Kern mit einem magnetischen Moment ($I \neq 0$) und dem äußeren statischen Magnetfeld B_0 . Wechselwirkungen, die für die Strukturaufklärung in Festkörpern mittels NMR-Spektroskopie relevant sind, sind die Anisotropie der chemischen Verschiebung, die dipolare Wechselwirkung und die Quadrupolkopplung. Die Beiträge dieser Interaktionen führen zu Linienverbreiterung und/oder Linienverschiebung im Spektrum. In diesem Abschnitt werden verschiedene linienverbreiternde Effekte vorgestellt sowie Methoden zur Unterdrückung dieser erläutert, um hochauflösende Spektren zu erhalten.

2.2.1 Chemische Verschiebung

Die Elektronenspins in einem Atom oder Molekül wechselwirken ebenfalls mit dem statischen Magnetfeld B_0 und induzieren ein zusätzliches Feld, welches B_0 entgegengerichtet ist, sodass die effektive

Magnetfeldstärke am Kernort B_{eff} gegenüber dem angelegten statischen Magnetfeld B_0 nach Gleichung 12 gegeben ist:^[61,72]

$$B_{eff} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma) \quad (12)$$

σ bezeichnet die Abschirmkonstante, welche die Larmorfrequenz des Kerns gemäß Gleichung 13 beeinflusst:

$$\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi} \quad (13)$$

Die Abschirmung ist anisotrop, also von der Orientierung der Elektronenwolke zum Magnetfeld abhängig, und lässt sich durch einen Tensor zweiter Ordnung (3x3 Matrix) darstellen. Mittels einer Ähnlichkeitstransformation lassen sich die Koordinaten vom Laborsystem ins Hauptachsensystem (Principal Axis System, PAS) überführen, in dem der Tensor diagonal ist. Dabei gilt für die Hauptwerte des Tensors folgende Konvention $|\delta_{ZZ}| \geq |\delta_{YY}| \geq |\delta_{XX}|$.^[73-75]

Der isotrope Anteil des Tensors beschreibt die Signalposition und ist gegeben als:

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{XX} + \delta_{YY} + \delta_{ZZ}) \quad (14)$$

Die Anisotropie des Tensors, definiert nach Gleichung 15, bestimmt die Linienbreite im Spektrum:

$$\delta_{aniso} = \delta_{ZZ} - \delta_{iso} \quad (15)$$

Der Asymmetrieparameter η_σ beschreibt die Abweichung des Tensors von der axialen Symmetrie und bestimmt somit die Linienform eines Signals. Er ist definiert als:

$$\eta_\sigma = \frac{(\delta_{YY} - \delta_{XX})}{(\delta_{ZZ} - \delta_{iso})} \quad (16)$$

Die Signalposition wird in der NMR-Spektroskopie durch die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} eines Kerns relativ zu einer Referenzsubstanz in parts per million (ppm) gemäß Gleichung 17 angegeben.^[61] Damit ist δ_{iso} eine feldunabhängige Größe.^[76]

$$\delta_{iso} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \approx \sigma_{iso,ref} - \sigma_{iso} \quad (17)$$

In einem Einzelkristall liegt nur eine mögliche Orientierung zum Magnetfeld B_0 vor. Bei Änderung der Einzelkristallorientierung zum äußeren Magnetfeld wird die Polarisation der Elektronenwolke und folglich die Larmorfrequenz am Kern modifiziert. Diese Veränderungen resultieren in einer Verschiebung der Resonanzsignale im NMR-Spektrum. Im Gegensatz dazu ist in einer Pulverprobe eine statistische Verteilung der Kristallite vorhanden, sodass Kerne gleicher lokaler Umgebung abhängig von ihrer Orientierung zum Magnetfeld unterschiedliche Larmorfrequenzen haben. Die Überlagerung der einzelnen Resonanzlinien unterschiedlicher chemischer Verschiebung führt zur Linienverbreiterung in Spektren von polykristallinen Festkörpern.^[74]

2.2.2 Dipolwechselwirkung

Eine weitere Wechselwirkung in Festkörpern ist die magnetische Kopplung zwischen benachbarten Kernspins, bezeichnet als Dipolwechselwirkung.^[77] Hierbei wechselwirkt das magnetische Moment eines Kerns mit den magnetischen Komponenten der umgebenden Kernspins über den Raum.^[78] Die dipolaren Kopplungsbeiträge spielen eine besondere Rolle bei Kernen mit einem großen gyromagnetischen Verhältnis. Weiterhin hängt die Stärke der dipolaren Wechselwirkung von der Kern-Kern-Entfernung ab. Die dipolare Kopplung wird mit zunehmender Kern-Kern-Entfernung in der dritten Potenz abgeschwächt.^[79] Sie führt zur Aufspaltung in ein Dublett, sodass sich im Spektrum einer Pulverprobe eine charakteristische anisotrope Linienform ergibt, die als Pake-Pattern bezeichnet wird.^[77]

2.2.3 Quadrupolwechselwirkung

Neben der Anisotropie der chemischen Verschiebung und der Dipolwechselwirkung ist der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung in Spektren von Festkörpern zu beachten. Atomkerne mit einer Spinquantenzahl $I > 1/2$ werden als Quadrupolkerne bezeichnet. Charakteristisch für diese ist eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung im Kern, durch die sich ein elektrisches Quadrupolmoment ergibt. Das Quadrupolmoment kann mit umgebenden elektrischen Feldgradienten (EFG) in Wechselwirkung treten, woraus die Quadrupolkopplung hervorgeht.^[80] Aus dem Produkt des elektrischen Kernquadrupolmoments eQ und dem größten Eigenwert V_{ZZ} des EFG-Tensors ergibt sich die Stärke der Quadrupolwechselwirkung, die als Quadrupolkonstante C_Q nach Gleichung 18 berechnet werden kann.^[81–83]

$$C_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{h} \quad (18)$$

Die Abweichung des EFG-Tensors von der Zylindersymmetrie wird durch den Asymmetrieparameter η_Q beschrieben:^[84]

$$\eta_Q = \frac{|V_{YY}| - |V_{XX}|}{|V_{ZZ}|} \quad (19)$$

V_{ZZ} , V_{YY} und V_{XX} sind die Eigenwerte des EFG-Tensors mit $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$.^[85] In hochsymmetrischen Umgebung um einen Kern mitteln sich die EFG am Kernort aus und die Quadrupolwechselwirkung verschwindet. In einer asymmetrischen Umgebung in polykristallinen Festkörpern ist die Stärke der Quadrupolwechselwirkung von der Orientierung des EFGs in Bezug auf B_0 abhängig.^[86]

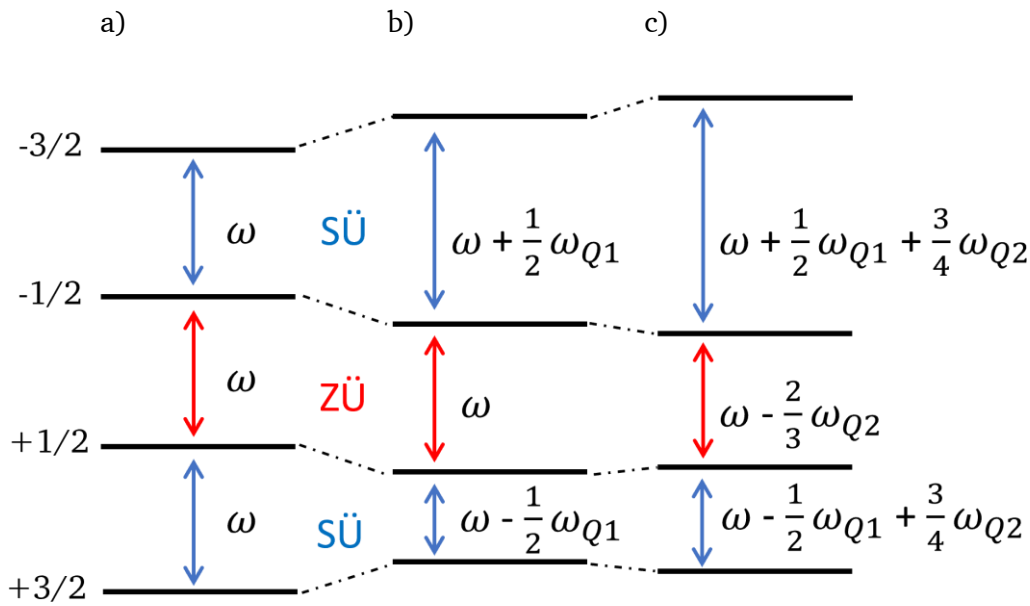


Abbildung 2.2: a) Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus für einen Kern mit $I=3/2$. b) Auswirkung der Quadrupolkopplung erster Ordnung auf die Energieniveaus. Die Resonanzfrequenz für den Zentralübergang (ZÜ) $m=-1/2 \leftrightarrow m=+1/2$ wird nicht beeinflusst. c) Effekt der Quadrupolkopplung zweiter Ordnung auf die Energieniveaus. Die Resonanzbedingungen sowohl für den Zentralübergang als auch für Satellitenübergänge (SÜ) werden beeinflusst.

In Abbildung 2.2 lassen sich im Magnetfeld für einen Kernspin mit $I=3/2$ vier Energiezustände mit drei möglichen Einquanten-Übergängen unterscheiden. Wenn nur die Zeeman-Wechselwirkung betrachtet wird, sind die Energieunterschiede zwischen zwei benachbarten magnetischen Spinzuständen und somit die Resonanzfrequenzen ω gleich groß. Die Quadrupolwechselwirkung beeinflusst diese ursprüngliche Energieaufspaltung, sodass eine Verschiebung der einzelnen Energieniveaus stattfindet. Hierbei ist zwischen der Quadrupolwechselwirkung erster und zweiter Ordnung zu unterscheiden. Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung nimmt Einfluss auf den Abstand zwischen den Energiezuständen $m=-1/2$ und $m=+1/2$, sodass die beiden um den gleichen Betrag verschoben werden. Demzufolge bleibt die Resonanzfrequenz ω für den Zentralübergang ($m=-1/2 \leftrightarrow m=+1/2$) unverändert.^[79,81] Die Energien der Zustände für $m=-3/2$, $m=-1/2$, $m=+1/2$ und $m=+3/2$ werden, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, um die Beträge $\omega + \frac{1}{2}\omega_{Q1}$ und $\omega - \frac{1}{2}\omega_{Q1}$ angehoben bzw. abgesenkt, wodurch sich unterschiedliche Energiedifferenzen für die Satellitenübergänge ($m=-3/2 \leftrightarrow m=-1/2$ und $m=+1/2 \leftrightarrow m=+3/2$) ergeben. Die Stärke der Energieaufspaltung wird durch den Beitrag der Quadrupolfrequenz ω_{Q1} bestimmt, die, wie in Gleichung 20 angegeben, zu der Quadrupolwechselwirkungskonstante C_Q direkt proportional ist und vom Spin I abhängt.^[87] In Spektren von Pulverproben werden die Satellitenübergänge, aufgrund starker Linienverbreiterung durch Anisotropie, in den meisten Fällen nicht beobachtet.^[81]

$$\omega_{Q1} = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \quad \text{mit} \quad C_Q = \frac{e^2 q Q}{\hbar} \quad (20)$$

eq beschreibt die Stärke des elektrischen Feldgradientes.^[87]

Die Quadrupolkopplung zweiter Ordnung wirkt sich sowohl auf den Zentral- als auch auf die Satellitenübergängen aus. Dies spiegelt sich in großer Linienbreite sowie unsymmetrischen Linienformen wider.^[81,88] Die Quadrupolwechselwirkung verkürzt die Relaxationszeiten der Kerne, wodurch die Linien in den Spektren verbreitert werden.^[86,89] Die Resonanzen des Zentralübergangs können im Bereich von zehn bis hunderte kHz verbreitert werden.^[90] Zusätzlich hat die Quadrupolkopplung einen Einfluss auf die isotrope chemische Verschiebung der Resonanzsignale des Zentralübergangs. Dieser wird in der Literatur^[91] ausführlich erklärt. Zur Beschreibung der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung dient die Quadrupolfrequenz ω_{Q2} , die, wie in Gleichung 21 dargestellt, von der Quadrupolfrequenz erster Ordnung ω_{Q1} und der Larmor-Kreisfrequenz ω abhängig ist.^[79,87]

$$\omega_{Q2} = \frac{(\omega_{Q1})^2}{2\omega} \text{ mit } \omega = \nu 2\pi = \gamma B_0(1 - \sigma) \quad (21)$$

2.2.4 Methoden zur Ausmittlung der Wechselwirkungen in Festkörpern

Die in der Festkörper-NMR-Spektroskopie eingesetzte Standardmethode zur Ausmittlung der anisotropen Beiträge für hochauflösende Spektren ist die Magic-Angle-Spinning-(MAS-)Methode.^[92] Die anisotropen Wechselwirkungen der chemischen Verschiebung, Dipolwechselwirkungen und die Quadrupolkopplung erster Ordnung können durch Hamilton-Operatoren, die den orientierungsabhängigen Term $(3\cos^2\theta - 1)$ beinhalten, beschrieben werden.^[93] θ stellt den Winkel zwischen der z-Magnetfeldachse im Hauptachsensystem und dem äußeren Magnetfeld B_0 für die chemische Verschiebungsanisotropie und die Quadrupolwechselwirkung dar. Im Falle der dipolaren Wechselwirkung ist θ als Winkel zwischen dem Kern-Kern Verbindungsvektor und dem externen Magnetfeld B_0 definiert. Bei $\theta = 54,74^\circ$ ergibt der Term $(3\cos^2\theta - 1)$ Null, sodass die Wechselwirkungen herausgemittelt werden.^[61] Dementsprechend basiert die MAS-Methode auf einer schnellen Rotation der Probe geneigt um $54,74^\circ$ zum externen Magnetfeld. Dadurch können im zeitlichen Mittel alle zufällig ausgerichteten Kristallite in einer Pulverprobe den magischen Winkel von $54,74^\circ$ bezüglich des statischen Magnetfeldes einnehmen.^[79]

Um die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung und der Dipolwechselwirkung auszumitteln, muss die Rotationsgeschwindigkeit der Probe gleich oder deutlich größer als die Stärke der Wechselwirkungen sein. Liegt eine Anisotropie der chemischen Verschiebung von 3 kHz oder eine Dipolkopplung von 5 kHz zwischen zwei ^{13}C -Kerne vor, wird zur Ausmittlung dieser eine Rotationsgeschwindigkeit von mindestens 3 bzw. 5 kHz benötigt.^[94] Wenn die Rotationsrate für vollständige Ausmittlung der Anisotropie der chemischen Verschiebung oder dipolaren Wechselwirkungen unzureichend ist, werden Rotationsseitenbanden (spinning side bands, SSB) im

Spektrum beobachtet, deren Abstand zum isotropen Signal der Rotationsfrequenz entspricht.^[94,95] Technisch können heute Rotationsfrequenzen bis zu 160 kHz erreicht werden.^[96] Neben der MAS-Methode werden Dipolwechselwirkungen unter Einsatz von Entkopplung-Sequenzen gemittelt. Dies ist detaillierter in Abschnitt 2.3 dargestellt.

Der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung ist meistens größer als die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Dipolwechselwirkung, wodurch eine inhomogene Linienverbreiterung der Resonanzen im Spektrum gegeben werden kann.^[81] Die Quadrupolwechselwirkung erster Ordnung kann im Bereich von kHz bis hunderte MHz betragen.^[97] Sie kann nur bis zu einem gewissen Grad durch schnelle Rotation um den magischen Winkel ausgemittelt werden. Als Ergebnis werden Seitenbandenspektren erhalten, deren Linienstruktur von der Rotationsfrequenz abhängt. Der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung ist gegenüber die Quadrupolkopplung erster Ordnung um 2-3 Größenordnungen kleiner und weist eine andere Winkelabhängigkeit in Hamilton-Operatoren auf, sodass diese mit Hilfe der konventionellen MAS-Methoden nicht herausgemittelt werden kann.^[90,98-100] Hierzu können spezielle experimentelle Techniken wie double-rotation (DOR) und dynamic-angle spinning (DAS) angewendet werden. Die beiden Techniken beruhen auf einer Doppelrotation der Probe in Bezug auf das Magnetfeld B_0 . In einem DOR-Experiment wird die Probe gleichzeitig um $30,56^\circ$ und $70,121^\circ$ in Bezug auf das Magnetfeld gedreht.^[89,93] In der DAS-Technik wird die Rotation schrittweise nacheinander durchgeführt. Nach der Rotation um $37,78^\circ$ folgt die Drehung um $79,19^\circ$ bezüglich des Magnetfeldes. In der Praxis werden diese technisch aufwendigen Techniken zur Ausmittlung der Quadrupolwechselwirkung selten eingesetzt.^[93] Für die Untersuchungen von Proben mit starken Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung können höhere Magnetfeldstärken von Vorteil sein. Nach Gleichung 21 lässt sich erkennen, dass die Quadrupolfrequenz zweiter Ordnung ω_{Q2} mit der Quadrupolfrequenz erster Ordnung ω_{Q1} quadratisch skaliert und reziprok mit der Larmor-Kreisfrequenz ω verknüpft ist. Um dementsprechend die quadrupolaren Beiträge zweiter Ordnung zu verringern, sind höhere Larmorfrequenzen und somit höhere Magnetfelder hilfreich. Weiterhin können hochauflösende mehrdimensionale Sequenzen wie MQ MAS (multiple-quantum) eingesetzt werden.^[98] In einem MQ MAS-Experiment werden für einen Kern mit $I=3/2$ die Triplequantenübergänge $m=-3/2 \leftrightarrow m=+3/2$ unter MAS-Bedingungen angeregt. Anschließend wird die Mehrquantenkohärenz in eine Einquantenkohärenz überführt, sodass die Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung refokussiert wird.^[99]

2.3 Fourier-Transform in Festkörper-NMR-Spektroskopie

Im Folgendem werden die im Rahmen der Arbeit verwendeten NMR-Pulstechniken detaillierter dargestellt.

2.3.1 Einführung in die Fourier-Transform-Technik

Festkörper-NMR-Messungen beruhen auf dem Pulsverfahren. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, richten sich die magnetischen Momente von Kernspins zu dem entlang der z-Achse angelegten statischen Magnetfeld B_0 aus und präzedieren mit der Larmorfrequenz um die Magnetfeldachse. Beim Anlegen eines Hochfrequenzwechselfeldes B_1 bestimmter Amplitude und Senderfrequenz lässt sich die makroskopische Magnetisierung in z-Richtung um einen gewissen Winkel in die xy-Ebene auslenken, der von der Amplitude des eingestrahlten Feldes und der Dauer, mit der das Hochfrequenzfeld eingestrahlt wurde, abhängt. Das thermische Gleichgewicht wird somit gestört. Nach dem Abschalten des Radiofrequenzpulses kehren die Spins in das thermische Gleichgewicht zurück. Die präzedierenden Spins induzieren eine Spannung in der Spule, die in xy-Ebene angebracht ist, sodass die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung in Form des freien Induktionsabfalls (Free Induction Decay, FID) aufgenommen werden kann.^[62,101] Durch Fourier-Transformation wird ein Spektrum in der Frequenzdomäne erhalten. Erfolgt die Detektion des NMR-Signals kurz nach der Einstrahlung eines einzelnen Anregungspulses wird dies als Einpuls-Experiment bezeichnet.

2.3.2 Hahn-Echo-Experiment

Die Hahn-Echo-Pulssequenz besteht aus einem 90° -Puls, einer Wartezeit τ und einem 180° -Puls. Die resultierende Entwicklung der Magnetisierung ist in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

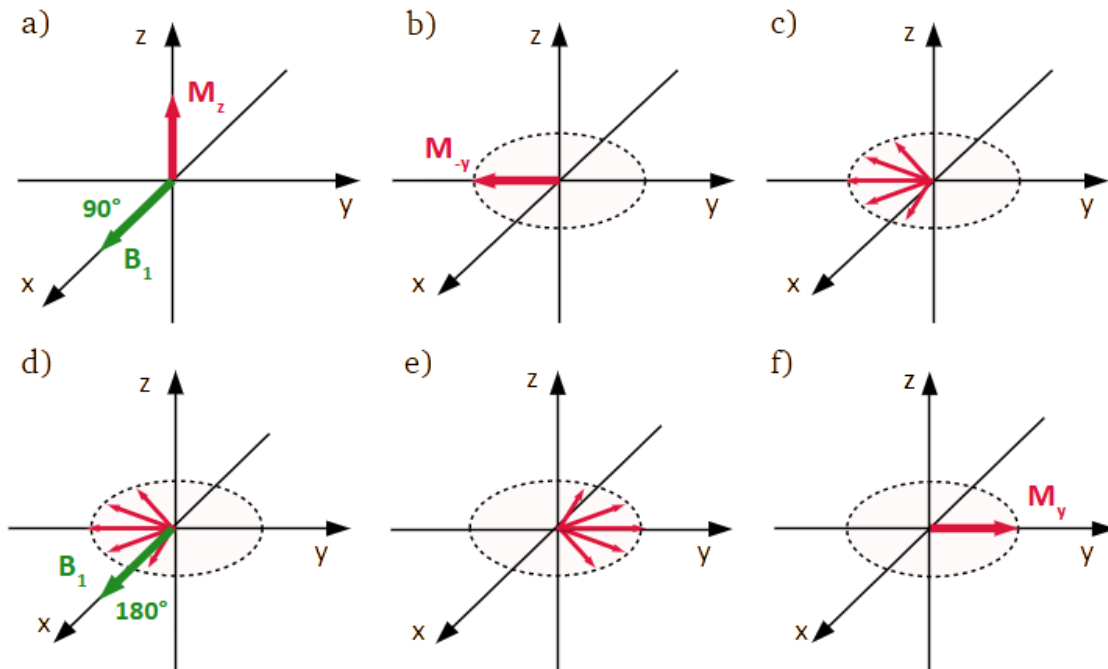


Abbildung 2.3: Entwicklung der Magnetisierung in der Hahn-Echo-Pulssequenz. a) Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung entlang der z-Achse ausgerichtet. b) Durch einen 90_x° -Puls wird die Magnetisierung auf die -y-Achse gedreht. c) Die magnetischen Momente dephasieren unterschiedlich schnell in der xy-Ebene. d) Einstrahlung eines 180_x° -Pulses entlang der x-Achse. e) Der 180_x° -Puls ruft eine Spininversion hervor. Die magnetischen Momente laufen aufeinander zu. f) Die magnetischen Momente treffen sich entlang der y-Achse und erzeugen ein Echo-Signal.

Mittels der Hahn-Echo-Pulsfolge lassen sich rasch abklingende FIDs besser mit einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis (S/R) im resultierenden Spektrum detektieren. Zu Beginn der Sequenz wird ein Wechselfeld B_1 in Richtung der x-Achse eingestrahlt. Die Pulslänge wird so gewählt, dass die Spins in die -y-Achse umgeklappt werden (90_x° -Puls). Die Spins präzedieren nun in der -xy-Ebene. Da die Spins als Folge inhomogener lokaler Magnetfelder unterschiedlich schnell präzedieren, verlieren sie ihre Phasenkohärenz. Durch einen 180_x° -Puls nach der Entwicklungszeit τ wird die transversale Magnetisierung refokussiert. Die Kernspins laufen zusammen und treffen sie sich zum Zeitpunkt 2τ auf der y-Achse und es wird ein Echo-Signal erzeugt.^[68] Die Inversion der Spin-Dephasierung mit einem 180_x° -Puls ermöglicht die Refokussierung der Feldinhomogenitäten sowie der chemischen Verschiebungen.^[60] Eine vollständige Refokussierung ist nicht möglich, da die xy-Magnetisierung zerfällt. Mit zunehmender Entwicklungszeit τ schreitet der Zerfall der xy-Magnetisierung fort, wodurch die Intensität der einzelnen Echo-Signalamplituden abgeschwächt wird. Dies ist zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 von Vorteil.^[62]

2.3.3 Kreuzpolarization

Kreuzpolarization (Cross Polarisation, CP) ist eine Standard-Pulssequenz in der Festkörper-NMR, welche im Jahr 1962 von S. R. Hartmann und E. L. Hahn entwickelt wurde. Ursprünglich wurde sie als Kern-Doppelresonanz im rotierenden Koordinatensystem bezeichnet.^[102] Die Kreuzpolarisation beruht auf dem Vorhandensein dipolarer Wechselwirkungen. Dieses Verfahren wird zur Verstärkung der Signalintensitäten von Kernen mit geringerer natürlicher Häufigkeit und kleinem gyromagnetischem Verhältnis wie zum Beispiel ^{13}C , ^{15}N und ^{29}Si eingesetzt. Hierbei wird die Magnetisierung von häufig vorkommenden Kernen mit großem gyromagnetischen Verhältnis wie ^1H auf weniger sensitive Kerne übertragen.

Ein CP-Pulsschema basierend auf dem System $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Zuerst wird ein 90_x° -Puls im ^1H -Kanal eingestrahlt, um die Magnetisierung der Protonen auf die y-Achse umzuklappen. Anschließend wird die entlang der y-Achse ausgerichtete ^1H -Magnetisierung durch Einstrahlen eines Wechselfeldes mit Leistung B_{1H} konstant festgehalten. Gleichzeitig wird auf dem ^{13}C -Kanal ein entsprechendes Wechselfeld B_{2C} eingestrahlt und somit die y-Magnetisierung für eine bestimmte Zeit (Kontaktzeit) ebenso fixiert. Dies wird als Spin-Lock bezeichnet. Hierbei ist die Stärke der Wechselfelder B_{1H} und B_{2C} so eingestellt, dass die Hartmann-Hahn Bedingung für statisch durchzuführenden Festkörper-NMR-Messungen erfüllt ist:

$$B_{1H}\gamma_{1H} = B_{2C}\gamma_{2C} \quad (22)$$

Unter MAS-Bedingung ergibt sich die modifizierte Hartmann-Hahn Bedingung in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz ω_R nach Gleichung 23:^[103]

$$B_{1H}\gamma_{1H} = B_{2C}\gamma_{2C} \pm n\omega_R \quad \text{mit } \omega_R = \nu_R 2\pi \quad (23)$$

n beschreibt Ordnung der Rotationseitenbänder.

Um die Hartmann-Hahn Bedingung für NMR-Experimente unter MAS-Bedingung nach Gleichung 22 zu erhalten, wird die Amplitude eines Wechselfeldes während der Kontaktzeit moduliert.^[104] Wie in Abbildung 2.4 dargestellt kann hierfür eine Rampe in der Pulssequenz verwendet werden.

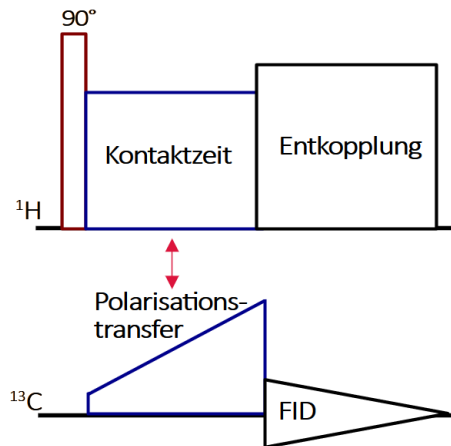


Abbildung 2.4: Kreuzpolarisationsexperiment mit variabler Amplitude für die Übertragung der ^1H -Magnetisierung auf ^{13}C -Kerne. Ein 90° -Puls wird im ^1H -Kanal eingestrahlt. Während der Kontaktzeit erfolgt ein Spin-Lock von ^1H und ^{13}C -Magnetisierung. Unter linearer Variation der Wechselfeldamplitude in einem Kanal wird die Hartman-Hahn-Bedingung getroffen, sodass ein Polarisationstransfer zwischen den Kernen stattfindet. Anschließend erfolgt die ^{13}C -Datenaufnahme unter der Einstrahlung eines kontinuierlichen Wechselfelds im ^1H -Kanal für die heteronukleare Entkopplung.

Unter der Hartmann-Hahn-Bedingung ist die Energieaufspaltung für beide Kerne im rotierenden Bezugssystem gleich groß, sodass die Magnetisierung von stärker polarisierten ^1H -Kernen auf schwächere ^{13}C -Kerne durch Energie erhaltende Flip-Flop-Prozesse übertragen werden kann.^[65,66] Nach dem Abschalten der Hochfrequenzwechselfelder wird ein Entkopplungsfeld im ^1H -Kanal angelegt, um weiteren heteronuklearen Austausch zu verhindern.^[66]

2.3.4 Solid-Echo-Experiment

Die Hahn-Echo-Pulstechnik mit einer Pulssequenz $90^\circ\text{-}\tau\text{-}180^\circ\text{-}\tau$ kann nicht für die Untersuchung der Quadrupolwechselwirkung verwendet werden, da sie die Spins von Quadrupolkernen nicht refokussiert.

Entspricht die Einstrahlfrequenz eines Radiofrequenzpulses der Larmorfrequenz eines Kerns, wird die Resonanzbedingung getroffen. Spinpräzession induziert durch einen Radiofrequenzpuls wird als Nutation bezeichnet. Die Nutationsfrequenz für den Zentralübergang eines Quadrupolkernes ergibt sich aus Gleichung 24:^[99]

$$\nu_{nut} = (I + 1/2) \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_1 \quad (24)$$

B_1 ist die magnetische Feldstärke des eingestrahlten Radiopulses, die sich aus Pulslänge und Pulsleistung (Pulsamplitude) ergibt. In Gleichung 24 ist zu erkennen, dass die Anregungsfrequenz der Kernspins von der Stärke des Radiofrequenzpulses abhängig ist. Die Wahl geeigneter Pulsparameter ist von entscheidender Bedeutung für die Spektrenaufnahme.^[99] Der Einfluss des Pulswinkels (Pulslänge) auf die Signaldetektion eines Kernspins mit $I = 1/2$ und eines Quadrupolkernes mit $I = 3/2$ lässt sich mit Hilfe

von Abbildung 2.5 verdeutlichen. Ein 90° -Puls im Hahn-Echo-Experiment würde zu einer Auslöschung der Signale in Spektren von Quadrupolkernen mit $I=3/2$ führen, da die Quadrupolkerne infolge der vorhandenen Quadrupolwechselwirkung doppelt so schnell eine Kreisbewegung ausführen wie Kerne mit $I=1/2$.^[105]

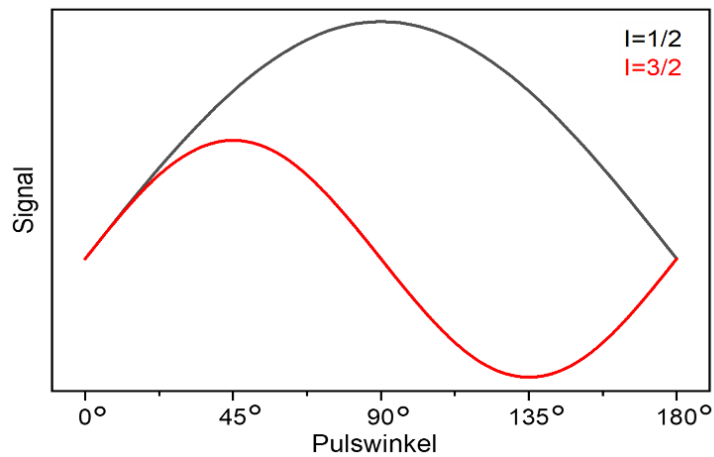


Abbildung 2.5: Die Nutationskurve für einen Kernspin mit $I=1/2$ liefert die maximale Signalintensität bei einem Pulswinkel von 90° , wobei dieser 90° -Pulswinkel zu einer Signalauslöschung im Spektrum von Quadrupolkernen mit $I=3/2$ führen würde.

Quadrupolkerne wie ^{23}Na werden mit einer Solid-Echo-Pulssequenz untersucht. Die Solid-Echo-Pulssequenz setzt sich aus einem 90° -Anregungspuls, einer Evolutionszeit τ und einem zweiten 90° -Anregungspuls zusammen. Hierbei entsprechen die 90° -Pulse nominalen Pulswinkeln von 45° , die sich für einen Kernspin mit $I=1/2$ im Hahn-Echo-Experiment ergeben (Abbildung 2.5).^[99,106] Im Solid-Echo-Experiment werden zuerst die parallel zum statischen B_0 -Feld entlang der z-Achse ausgerichteten Kernmomente um einen 90_x° -Puls in die xy-Ebene umgeklappt. Die ausgelenkte Quermagnetisierung nimmt zeitlich während der Wartezeit τ ab. Nach Anlegen eines zweiten 90_y° -Puls wird ein Echo in einem weiteren Zeitabstand von τ erzeugt.^[107] Dadurch wird die zeitliche Entwicklung von homonuklearen Dipol-Dipol- und Quadrupolwechselwirkungsanteilen erster Ordnung refokussiert.^[108]

3 Energiespeichermaterialien

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick zu Materialeigenschaften, Anwendungsgebieten und strukturellem Aufbau von den Energiespeichermaterialien, die während der Doktorarbeit mittels *ex-situ* und/oder *in-situ* Festkörper NMR-Spektroskopie untersucht wurden, gegeben. Anschließend werden die NMR-aktiven Kernen eingeführt, die zur Charakterisierung von Energiespeichermaterialien dienen.

3.1 Siliziumbasierte Polymerkeramiken

Siliziumoxycarbide (SiCO) und Siliziumcarbonitride (SiCN) sind polymerabgeleitete Keramikmaterialien (PDC, polymer derived ceramics), die sich durch hohe Temperaturbeständigkeit^[109], hervorragende thermomechanische Eigenschaften^[110], Oxidationsresistenz^[111], Korrosionsbeständigkeit^[112] sowie elektrische Leitfähigkeit^[113] auszeichnen. Basierend auf diesen Eigenschaften finden sie neben dem Einsatz in Energiespeicherung als Elektrodenmaterialien für Batterien und Kondensatoren^[114], Anwendung in der Elektrotechnik^[115] und im biomedizinischen Bereich^[116]. Die Materialeigenschaften und somit die Anwendungsfelder der siliziumbasierten Polymerkeramiken werden durch ihre chemische Zusammensetzung und ihren strukturellen Aufbau beeinflusst.^[117] Die resultierende Struktur und Zusammensetzung lassen sich durch Synthesetechnik, Temperatur und Ausgangsmaterialien einstellen.^[118–121] PDCs werden aus Präkeramikvorläufern wie Polysiloxanen, Polycarbosiloxanen, Polycarbosilanen, Polysilazanen, Polycarbodiimiden etc. unter inerter Atmosphäre synthetisiert.^[115] Die chemische Vernetzung von Präkeramikpolymeren zu PDCs wird meistens durch Pyrolyse-Verfahren bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C erreicht.^[122] Polymerabgeleitete Keramiken bestehen aus Si-C und Si-O/N-Bindungen, welche amorphe $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}/\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Einheiten ($1 \leq x \leq 4$) bilden. In zufällig verteilten $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}/\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Einheiten sind die Siliziumatome tetraedrisch von C, O oder N-Atomen umgeben.^[123] Bei Pyrolysetemperaturen >1300 °C wird das $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}/\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Polymernetzwerk zersetzt und kristalline SiC- und Si_3N_4 -Phasen werden gebildet.^[124,125] Das Netzwerk setzt sich daneben aus verbleibenden alkalischen Resten und sp^2 -hybridisierten graphenartigen Schichten zusammen, die als freie Kohlenstoffphasen (free carbon phases) bezeichnet werden. Die Bildung dieser Kohlenstoffphasen ist bisher nicht vollständig aufgeklärt. Im Temperaturbereich zwischen 450 °C und 800 °C werden kohlenwasserstoffreiche, organische Ausgangsmaterialien zum amorphen Kohlenstoff zersetzt^[120,126,127]. Benachbarte Kohlenstoffphasen werden zu aromatischen Clustern polymerisiert, die bei höheren Temperaturen wachsen.^[120,127] Kleebe et al. berichteten, dass durch Pyrolyseverfahren stufenweise aromatische Cluster gebildet werden, die innerhalb der amorphen $\text{SiC}_x\text{O(N)}_{4-x}$ -Polymernetzwerk eingebettet sind.^[127]

PDCs werden in Energiespeichersystemen als Anodenmaterialien für LIB und NIB eingesetzt.^[128,129] Der Einsatz von polymerbasierten Keramikmaterialien für LIB ist über viele Jahre intensiv erforscht.^[54] Im Gegensatz dazu sind siliziumhaltige PDCs nur von einigen Arbeitsgruppen auf Natriumspeicherung bereits untersucht.^[46,54,130–133] PDCs lassen sich im Spannungsfenster <0.1 V bis 2.5 V vs. Na/Na⁺ zyklisieren.^[134] Sie sind von Interesse in der NIB-Technologie, da sie eine hohe reversible Kapazität, hohe Entladungsraten und Zyklenstabilität aufweisen.^[54,135] Die chemische und thermodynamische Stabilität sowie die elektrochemischen Eigenschaften von PDCs sind durch ihre hoch ungeordnete Struktur mit Fehlstellen, Verzerrungen und Poren bedingt.^[54,132,134] Chandra et. al berichteten über reversible Speicherkapazitäten von ca. 160 mAh/g für SiCO hergestellt bei 900 °C bei einer Stromdichte von 25 mA/g nach 200 Zyklen. Diese Studien zeigten, dass ein höherer Anteil an kohlenstoffhaltigen sp²-Phasen im Polymernetzwerk zu wesentlich höheren Speicherkapazitäten beiträgt.^[132] Jedoch stellen im Hinblick auf die technische Anwendung von PDCs in der Energiespeicherung ihre starke Volumenänderungen während der Lade- und Entladevorgänge, der auftretende Kapazitätsverlust bereits beim ersten Zyklus sowie anfallende Herstellungskosten eine große Herausforderung dar.^[128,136]

3.2 Hard Carbon

Hard Carbon (HC) bietet enormes Potential für die Anwendung als Anodenmaterial in der NIB-Technologie. HC wird aus natürlichen, erneuerbaren, kosteneffizienten und weltweit verfügbaren Rohstoffen synthetisiert. Sowohl aus Biomasse als auch aus synthetischen organischen Materialien wie zum Beispiel Saccharose^[137], Cellulose^[138], Lignin^[139], Phenolharz^[140], Benzol^[141], Naphthalin und Anthracen^[142] lässt sich HC durch Hochtemperatur-Pyrolyseverfahren herstellen. HC besteht aus nicht planaren, verdrehten^[143], gebogenen und verkrümmten^[144] sp²-hybridisierten Kohlenstoffschichten, die sich aufgrund der vorhandenen Van-der-Waals-Kräfte^[145] auf lokaler Ebene stapeln^[144,146,147]. Daraus ergeben sich graphitartige Nanodomänen, welche zufällige Orientierungen einnehmen. Diese Domänen werden als turbostratische Multischichtstrukturen bezeichnet.^[145–148] Bedingt durch die Unordnung der Graphenschichten bilden sich größere Abstände zwischen den einzelnen Schichten sowie Defektstellen mit poröser Struktur aus.^[144,148] Die strukturelle Unordnung bleibt sogar bei Behandlung des Materials bei Temperaturen zwischen 2500 °C und 3000 °C erhalten, sodass eine Graphitisierung von HC nicht möglich ist.^[33] Dies lässt sich auf einen relativ hohen Anteil an kovalenten C-O-C-Bindungen in den Vorläufermaterialien zurückführen.^[143,146]

HC verfügt über eine hohe Natriumspeicherkapazität von >350 mAh/g sowie eine geringe Betriebsspannung <0.1 V vs. Na/Na⁺.^[149,150] Die resultierende Mikrostruktur von HC ist der wesentliche Faktor für die elektrochemische Natriumspeicherung.^[151–153] Die vorhandene strukturelle Unordnung des HC-Wirtsmaterials ermöglicht einen effizienten Einbau von Natrium. Dieses kann an der

Oberfläche^[154] oder an den Defektstellen adsorbiert werden^[155], zwischen den Graphenschichten interkaliert werden^[156], oder Poren besetzen und abhängig von den Poreneigenschaften wie der Porengröße Cluster pseudometallischer Natur bilden^[157].^[146,147] Ji et al. zeigten in ihrer Untersuchung, dass die Speicherkapazität von HC durch eine hohe Anzahl an Defektstellen verbessert wird, wenn das Material durch mikrowellenunterstützte Pyrolyse von Cellulose bei 650 °C hergestellt wird.^[158] Strukturelle Defekte, sowie ein größerer Abstand zwischen den Graphenschichten für die Natriumeinlagerung werden auch durch eine Funktionalisierung des karbonhaltigen Materials mit Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor gebildet, wodurch sich die elektrochemischen Eigenschaften verbessern.^[147,159–161] Zusätzlich berichteten bisherige Arbeiten über den Einfluss der Materialporosität auf die Natriumspeicherung.^[151,162] Das Vorhandensein von offenen Poren vergrößert spezifische Oberfläche, wodurch Nebenreaktionen von Natriumionen mit den Elektrolyten induziert werden, die zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führen. Im Gegensatz dazu lässt sich durch eine geeignete Wahl der Vorläufermaterialien sowie der Pyrolysebedingungen (Temperatur) die innere Materialporosität (geschlossene Poren) für reversible Natriumspeicherung steigern.^[146] Die Kommerzialisierung von HC für NIB wurde bisher dadurch verhindert, dass HC eine geringe Coulomb-Effizienz und folglich eine geringe Energiedichte aufweist. Die geringe Coulomb-Effizienz ist auf die nicht vollständig reversiblen Natriumspeicherprozesse im Wirtsmaterial zurückzuführen, sowie Dendritenbildung und Elektrolytzersetzung.^[163]

3.3 Allgemeine Aspekte der ²⁹Si und ¹³C Festkörper-NMR-Spektroskopie von SiCO

Zur strukturellen Charakterisierung von siliziumbasierten Polymerkeramikmaterialien (SiCO) hat sich in vergangenen Jahren die ²⁹Si und ¹³C MAS NMR-Spektroskopie etabliert.^[120,164] Abhängig von der chemischen Verschiebung der auftretenden Signale in ²⁹Si- und ¹³C-NMR-Spektren wird die Struktur aufgeklärt. Die genaue Zuordnung der Signale zu bestimmten Struktureinheiten wird dabei aufgrund der Linienbreite erschwert. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung, die Dipolwechselwirkung und die paramagnetischen Wechselwirkungen führen zu verbreiteten Signalen in Spektren und schränken die quantitative Analyse der ²⁹Si- und ¹³C-NMR-Spektren ein.

Sowohl ²⁹Si als auch ¹³C besitzen einen Kernspin von $I=1/2$. ²⁹Si weist eine natürliche Häufigkeit von 4,7 % auf und besitzt ein gyromagnetisches Verhältnis von $-5,3190 \cdot 10^{-7}$ rad/sT. Die natürliche Häufigkeit von ¹³C liegt bei 1,1 % mit einem gyromagnetischen Verhältnis von $6,7282 \cdot 10^{-7}$ rad/sT.^[165,166] Die beiden Kernen zeigen somit geringe Empfindlichkeiten verglichen mit ¹H-Kernen, sodass zur Erhöhung der Sensitivität ein Polarisationstransfer von ¹H-Kernen auf ²⁹Si bzw. ¹³C mittels Kreuzpolarisation notwendig ist. Die Kreuzpolarisationsspektren können nicht quantitativ

analysiert werden, da die Signalintensität von der Protonenkonzentration in der räumlichen Umgebung eines betrachteten Kernes abhängig ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde die lokale Umgebung innerhalb des SiCO-Polymernetzwerkes (bulk) unter Anwendung von ^{29}Si und ^{13}C -Einpuls und/oder Hahn-Echo-Experimente ermittelt. Die lokale Umgebung an der Oberfläche der SiCO-Polymerkeramiken wurde mittels ^{29}Si - und ^{13}C -Kreuzpolarisationstechnik untersucht. In den folgenden Unterabschnitten 3.3.1-3.3.2 werden die Erwartungsbereiche der chemischen Verschiebung für die ^{29}Si - und ^{13}C -Kerne diskutiert.

3.3.1 Chemische Verschiebung von ^{29}Si -Kernen

Da ein relativ breiter spektraler Verschiebungsbereich von ^{29}Si -Resonanzen von über 100 ppm vorliegt, lassen sich sauerstoffreichen $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -Spezies ($x = 0 - 4$) in lokalen Umgebungen von ^{29}Si -Kernen in PDCs anhand der NMR-Spektroskopie gut unterscheiden.^[164] Generell werden die Verschiebungsbereiche in ^{29}Si NMR-Spektren stark von der Bindungslänge, Bindungswinkeln sowie der benachbarten Baueinheiten im Polymernetzwerk beeinflusst.^[123,167,168] Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen von tetraedrisch umgebenen Siliziumatomen, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, treten im chemischen Verschiebungsbereich zwischen 45 ppm und -120 ppm auf.^[169,170] Abbildung 3.1 veranschaulicht weiterhin unterschiedliche Baueinheiten von Polysiloxanen mit organischen Resten, deren Funktionalität sich aus der Anzahl der an einem Siliziumatom direkt gebundenen Sauerstoffatome ergibt.^[170]

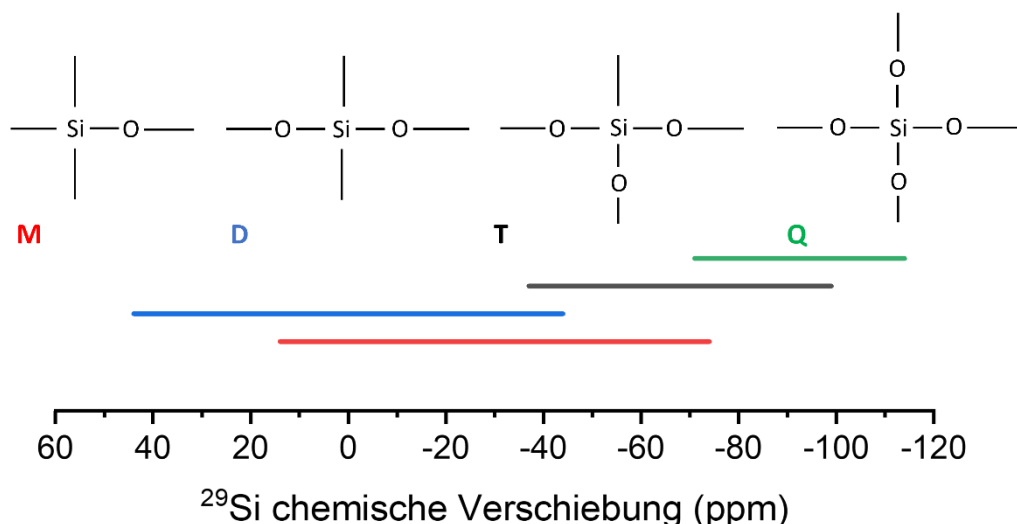


Abbildung 3.1: ^{29}Si chemische Verschiebungen von Siliziumatomen in Polysiloxanen. In M-Gruppen ist ein Siliziumatom von einem Sauerstoffatom umgeben. Zwei Sauerstoffatome sind an ein Siliziumatom in D-Gruppen gebunden. T-Gruppen weisen drei Sauerstoffatome in direkter Si-Umgebung auf. In Q-Gruppen wird ein Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen koordiniert. M-Gruppen weisen Resonanzen zwischen -74 ppm und +14 ppm auf, D-Gruppen liegen zwischen -44 ppm und +44 ppm, T-Gruppen sind zwischen -99 ppm und -37 ppm zu finden und Q-Gruppen zwischen -114 ppm und -71 ppm.

Wenn die Si-O-Koordinationsumgebung durch Si-C-Bindungen ersetzt wird, unterliegt die ^{29}Si isotrope chemische Verschiebung starken Veränderungen. Beispielsweise treten die Signale von tetraedrisch eckenverknüpften SiO_4 -Einheiten im kristallinem Siliziumdioxid SiO_2 bei -110 ppm auf.^[167] Tetraedrisch angeordnete Siliziumatomen in Modifikationen von SiC weisen Resonanzen um -18 ppm auf.^[168] Die chemischen Verschiebungen können abhängig von der lokalen Umgebung im amorphen Polymernetzwerk über ± 10 ppm variieren.^[167,168] Weiterhin hat die Literatur^[171] gezeigt, dass sich die ^{29}Si -Resonanzen im Spektrum um 5-10 ppm unterscheiden, wenn ein Siliziumatom entweder an einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff (aliphatische Gruppe) oder an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom (Vinyl-Gruppe oder Aromat) im Polymer gebunden ist.

3.3.2 Chemische Verschiebung von ^{13}C -Kernen

sp^3 - und sp^2 -hybridisierte karbonhaltige Verbindungen lassen sich mit Hilfe der ^{13}C NMR-Spektroskopie unterscheiden. So sind die ^{13}C isotropen chemischen Verschiebungen von Aliphaten zwischen 0 ppm und 90 ppm zu finden, während Aromaten in der spektralen Region zwischen 110 ppm und 160 ppm zu finden sind (Abbildung 3.2).^[172] Kleebe et al. berichteten in ihren Untersuchungen von kohlenstoffreichen SiCO-Keramiken wie die Signale im aliphatischen spektralen Bereich bei der Umsetzung von Präkeramikmaterialien zu PDCs mit steigender Temperatur verbreitert werden. Aufgrund der erhöhten strukturellen Unordnung nach der Polymerisation bei 800 °C wird eine Überlagerung der einzelnen aliphatischen Resonanzen beispielsweise von T und D-Einheiten hervorgerufen, sodass diese eine Linienverbreiterung zwischen -5 ppm und 20 ppm erfahren.^[127] Im Gegensatz dazu wird in Spektren von bei hohen Pyrolysetemperaturen von 1100 °C synthetisierten PDCs lediglich das Signal der sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in SiC-Phasen bei 11 ppm beobachtet. Breite Signale von sp^2 -freien Karbonphasen werden zwischen 130 ppm und 139 ppm registriert.^[117]

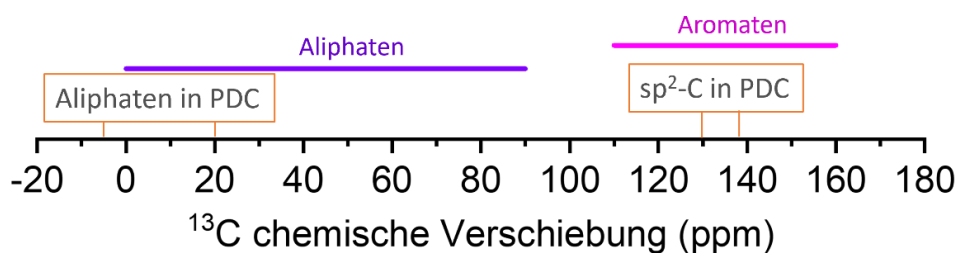


Abbildung 3.2: ^{13}C chemische Verschiebungen von Aromaten und Aliphaten sowie die charakteristischen Werte für die ^{13}C chemischen Verschiebungen der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Spezies in polymerabgeleiteten Siliziumkeramiken.

3.4 Allgemeine Aspekte der ^{23}Na Festkörper-NMR-Spektroskopie von SiCN und HC

Das Natriumisotop ^{23}Na mit einer Kernspinquantenzahl von $3/2$ ist ein Quadrupolkern und besitzt ein elektrisches Quadrupolmoment von $0,10 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.^[173] Das gyromagnetische Verhältnis von Natrium beträgt $7,076 \cdot 10^7 \text{ rad/Ts}$. Aufgrund der hohen natürlichen Häufigkeit von 100 % zeigt dieses Element hohe Empfindlichkeit in NMR-Untersuchungen.^[67]

Das elektrische Quadrupolmoment kann mit dem elektrischen Feldgradienten am Kernort in Wechselwirkung treten. Die daraus resultierende Quadrupolkopplung ist sehr sensitiv gegenüber geringen Änderungen der lokalen Symmetrie.^[174] Dadurch eignet sich die ^{23}Na NMR-Spektroskopie um Informationen über elektrochemische Natriumeinspeicherung in amorphen Materialien wie SiCN und HC zu geben. Der Nachteil der ^{23}Na NMR-Spektroskopie ist die mögliche starke Linienverbreiterung in Spektren, die als Folge der Quadrupolwechselwirkung zweiter Ordnung hervorgerufen wird. Der Einfluss der Quadrupolkopplung auf die Linienform ist in Abschnitt 2.2.3 detaillierter erklärt. Im folgenden Unterabschnitt wird ein Überblick über den charakteristischen ^{23}Na chemischen Verschiebungsbereich bei Untersuchungen an Energiespeichermaterialien gegeben.

3.4.1 Chemische Verschiebung von ^{23}Na -Kernen

^{23}Na chemische Verschiebungen werden in Bezug auf Natriumchlorid (NaCl) angegeben. Die ^{23}Na chemische Verschiebung von festem NaCl beträgt 7,21 ppm bezogen auf das Signal einer wässrigen 1 M NaCl-Lösung bei 0 ppm.^[175] ^{23}Na Resonanzen von diamagnetischen Natriumionen, die in Elektrolyten, in der SEI (solid electrolyte interphase) oder im Aktivmaterial vorhanden sind, treten im spektralen Bereich zwischen -60 ppm und 30 ppm auf. Im Gegensatz dazu liegt die chemische Verschiebung von Natriummetall bei ca. 1130 ppm.^[57] Die im Aktivmaterial gebildeten Metallcluster (quasi-metallische Natriumspezies) können laut Literatur im chemischen Verschiebungsbereich zwischen 700 ppm und 1120 ppm beobachtet werden.^[176–178] Diese Signalverschiebung zu hohen Resonanzfrequenzen gegenüber diamagnetischen Natriumverbindungen wird durch die starke Wechselwirkung zwischen den Natriumkernen und ungepaarten Elektronen verursacht.^[179]

4 Elektrochemische Batteriezellen

Die bisher beschriebenen Materialien Siliziumcarbonitrid (SiCN) und Hard Carbon (HC) werden in Batteriezellen als Arbeitselektroden gegenüber Natriummetall als Referenzelektrode für *in-situ* NMR-Untersuchungen eingesetzt. Im Folgenden werden Funktion und Aufbau solcher elektrochemischer Zellsystemen dargestellt.

4.1 Aufbau und Funktionsweise einer elektrochemischen Batteriezelle

Batterien bestehen aus einer oder mehreren parallel oder in Reihe geschalteten elektrochemischen Zellen.^[180] Eine elektrochemische Zelle setzt sich grundlegend aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode (Referenzelektrode), einem Elektrolyten und einem Separator zusammen.^[181] Der Aufbau einer solchen elektrochemischen Zelle bestehend aus Natriummetall als Gegenelektrode und HC als Arbeitselektrode ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Funktionsprinzip der elektrochemisch aktiven Zelle beruht auf der Natriumioneneinlagerung in das HC-Aktivmaterial durch Redoxreaktionen, wobei die chemische Energie reversibel in elektrische Energie umgewandelt wird.^[182] Wenn eine äußere Stromquelle angelegt wird, findet an der Natriummetall-Gegenelektrode die Elektronenabgabe (Oxidation) statt. Dabei fließen die Natriumionen durch den Elektrolyten zur HC-Arbeitslektrode, wobei die freiwerdenden Elektronen über einen externen Leiter zur Arbeitslektrode übertragen und dort aufgenommen werden (Reduktion).^[183,184] Beide Elektroden sind durch elektrisch isolierende Separatoren voneinander getrennt, wodurch sich ein Kurzschluss in der Zelle verhindern lässt, andererseits jedoch Ionendiffusion zwischen den Elektroden möglich ist.^[185]

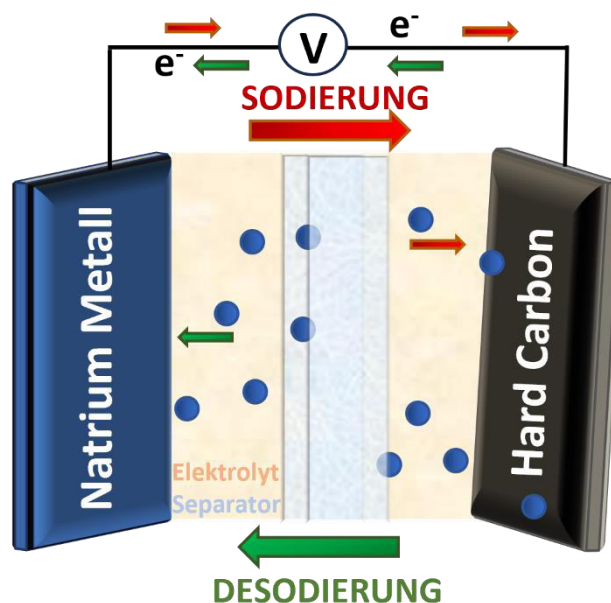


Abbildung 4.1: Genereller Aufbau einer elektrochemischen Zelle bestehend aus Hard Carbon als Arbeitslektrode und Natrium als Gegenelektrode in Elektrolytlösung. Die beiden Elektroden sind durch eine Separatormembran voneinander getrennt, die für Natriumionen durchlässig ist. Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zwischen Elektroden ausgetauscht. Die Einlagerung von Natriumionen in Hard Carbon wird als Sodierungsvorgang bezeichnet. Unter Desodierung wird der Umkehrprozess verstanden.

4.2 Elektrochemische Zyklisierung

Elektrochemische Prozesse in einer Zelle lassen sich mit der so genannten CC-CV Technik (constant current, constant voltage) untersuchen. Die CC-CV Technik ist ein elektrochemisches Ladeverfahren, das auf dem konstanten Stromfluss bei einem Lade- Entladevorgang und anschließend konstanter Spannung beruht.^[186] Im Anfangsladezustand weist eine Na|NaPF₆|HC-Zelle eine Zellspannung von ca. 3,2 V auf. Über eine externe Stromquelle wird ein konstanter Stromfluss an der Zelle angelegt. Dadurch nimmt die Zellspannung zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode bis zu einem definierten Wert (2 mV) ab. Ein schematischer Verlauf von Ladestrom und Zellspannung für eine Na|NaPF₆|HC-Zelle ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Oxidation findet zuerst an der Natriummetall-Gegenelektrode statt. Die Natriumionen wandern von dem Natriummetall aus durch die Elektrolytlösung zur Arbeitselektrode und werden im HC-Wirtsgitter eingelagert, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben wurde. Dieser Prozess wird als elektrochemische Sodierung bezeichnet.^[187] Wird das festgelegte Spannungsminimum von 2 mV erreicht, schaltet sich der Strom ab und die Spannung wird konstant gehalten. Die Zelle wird in der Regel entweder 2 Stunden lang bei der minimalen Spannung gehalten, oder bis der Ladestrom 0 A erreicht hat. Beim Ladestrom von 0 A ist der Sodierungsvorgang beendet. Die Zelle ist vollständig sodiert, wenn die maximale Ladungsmenge im HC-Aktivmaterial eingespeichert ist. Als zeitliche Änderung dt der geflossenen Ladungsmenge dQ_S während der Sodierung kann der Ladestrom I_A gemäß Gleichung 25 definiert werden:^[188]

$$I_A = \frac{dQ_S}{dt} \quad (25)$$

Die freigesetzte Ladungsmenge Q_S lässt sich aus dem Integral des Stroms über Gleichung 26 ermitteln. Diese im Aktivmaterial gespeicherte Ladungsmenge stellt die Speicherkapazität bzw. die Sodierungskapazität dar.^[189]

$$Q_S = \int_{t_1}^{t_2} I_A(t) dt \quad (26)$$

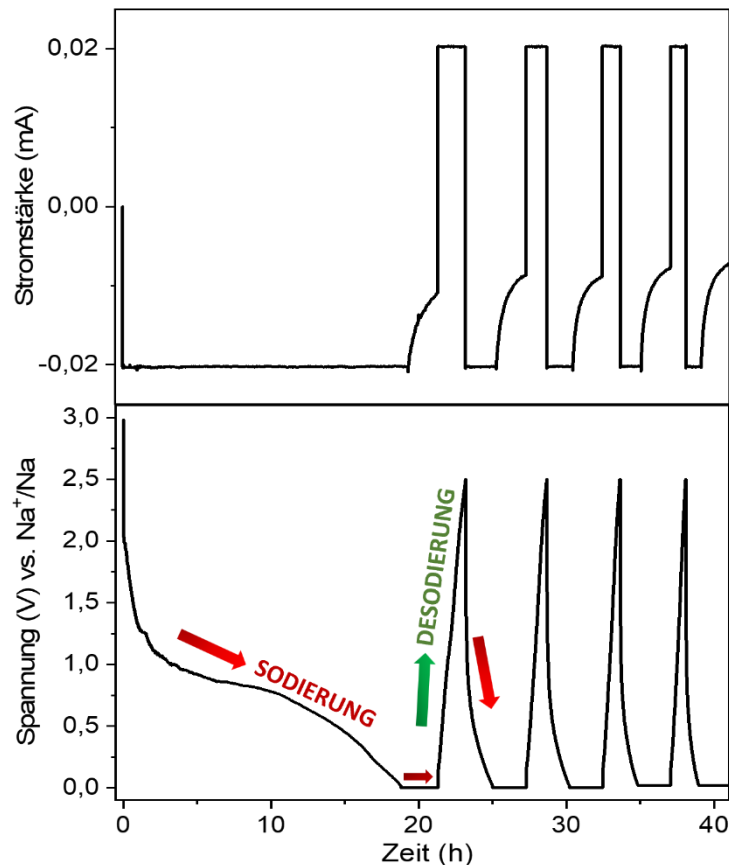


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung der Stromstärke-Zeit und Spannung-Zeit Kurven, die sich aus dem elektrochemischen CC-CV Verfahren für die Sodierung/Desodierung einer elektrochemischen Zelle aus Hard Carbon und Natriummetall ergeben. Während der Sodierung wird ein konstanter Strom ($-20 \mu\text{A}$) angelegt, bis die minimale Spannung erreicht wird. Die minimale Spannung von 2 mV wird für 2 Stunden konstant gehalten. Anschließend startet mit Stromzeichenwechsel ($20 \mu\text{A}$) der Desodierungsvorgang, sodass die Spannung wieder zunimmt.

Die umgekehrten Ladevorgänge in der Zelle werden durch Vorzeichenwechsel des Stromflusses initiiert. Beim konstanten Stromfluss steigt die Spannung zwischen den Elektroden wieder an, sodass nun an der HC-Arbeits Elektrode Elektronen abgegeben werden. Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität wird das HC-Aktivmaterial desodiert. Während der Desodierung lagern sich die eingespeicherten Natriumionen aus dem HC-Wirtsgitter aus und wandern zum Natriummetall zurück.

Die Zelle ist komplett desodiert, wenn die vollständige Auslagerung der gespeicherten Natriumionen aus dem HC-Aktivmaterial erfolgt ist. Die Desodierungskapazität kann analog zur Sodierungskapazität nach Gleichung 26 berechnet werden. Bei vollständig reversiblen Sodierungs- Desodierungsvorgängen bleibt die Ladungsmenge und somit die Kapazität der Zelle konstant. Dies wird in der Realität jedoch nicht beobachtet. Während der elektrochemischen Prozesse können verschiedene Alterungsprozesse auftreten. Ein wesentlicher Prozess ist die Entwicklung der Festkörper-Elektrolyt-Grenzphase (Solid Electrolyte Interlayer, SEI) an den Elektrodenoberfläche. Die SEI wird infolge der Elektrolytzerersetzung generiert und stellt eine passive, für Ionen permeable Grenzschicht dar.^[190,191] Weiterhin beeinflusst die

Ausbildung und das Wachstum von Dendriten bzw. metallische Ablagerung von moos- und/oder nadelförmigen Nano- und Mikrostrukturen die Alterungserscheinung einer Zelle. Mit steigender Zyklisierung breiten sich Dendriten aus und können den Separator durchdringen, wodurch ein Kurzschluss in der Zelle ausgelöst wird.^[192,193] In Abbildungen 4.2-4.3 lässt sich der Einfluss der Dendriten und SEI hinsichtlich der Zyklenstabilität und somit der Speicherkapazität erkennen. Aus dem Spannungsverlauf in Abbildung 4.2 ist zu entnehmen, dass mit steigender Zyklenzahl die Sodierung/Desodierung schneller abläuft, wobei in Abbildung 4.3 ein deutlicher Abfall der Speicherkapazität während der Sodierung von ursprünglich 0,4 mAh im ersten Zyklus über die Zeit auf ca. 0,05 mAh im fünften Zyklus ersichtlich ist. Hierbei ist zusätzlich die Auswirkung der Zellenpräparation auf die Zellstabilität zu berücksichtigen. Diese benötigt ausreichenden Druck zum Kontaktaufbau zwischen den einzelnen Zellkomponenten. Fehlender Druck im System kann die Ladezeit mit fortschreitender Zyklisierung beschleunigen und somit die Lebensdauer und Speicherkapazität der Zelle deutlich verkürzen.

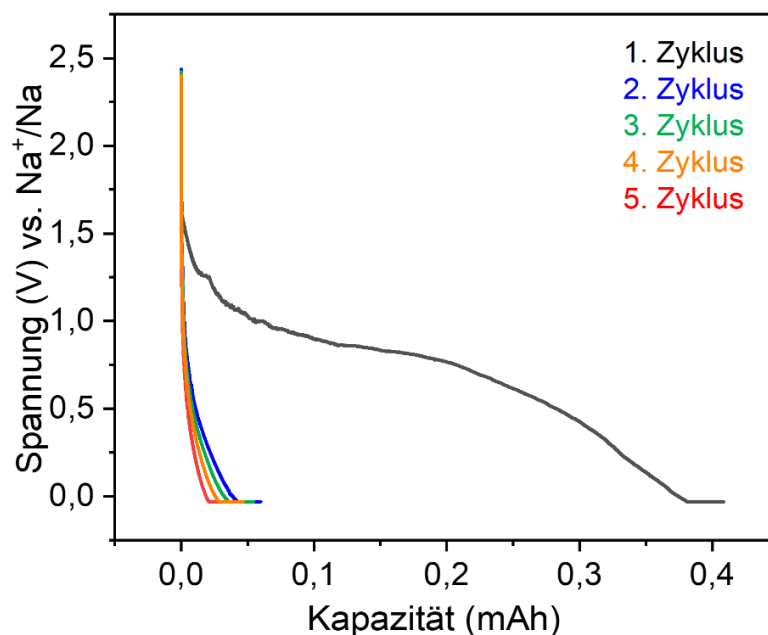


Abbildung 4.3: Spannung-Sodierungskapazitätskurven für eine elektrochemische Zelle aus Hard Carbon und Natriummetall während der ersten fünf Zyklen. Im ersten Zyklus beträgt die Sodierungskapazität ca. 0,4 mAh. Im zweiten Zyklus ist ein rascher Kapazitätsabfall auf ca. 0,06 mAh zu erkennen. Weitere Kapazitätsverluste sind mit steigender Zyklenzahl ersichtlich.

5 *In-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie

Seit über 20 Jahre wird Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von elektrochemischen Prozessen in Batterien angewandt.^[194,195] Batterien als komplex zusammengesetzte Systeme bestehend aus Elektroden und Elektrolyt lassen sich mit Hilfe der *in-situ* NMR-Methode während elektrochemischer Vorgänge charakterisieren.^[195] Die Prozesse, wie zum Beispiel der Ionenfluss zwischen den Elektroden, potentielle Dendritenbildung, lokale Strukturänderungen in hoch ungeordneten Elektrodenmaterialien, Zersetzungsreaktionen der Elektrolyte oder Kurzschlüsse, werden mit ihrer Hilfe während der Lade-Entladevorgänge direkt erfasst. Diese Echtzeitmessungen an den Batteriezellen sind von besonderer Wichtigkeit, da während der elektrochemischen Prozesse metastabile Spezies mit kurzer Lebensdauer entstehen können, die durch *ex-situ* NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden können.^[57,194–198] Im Folgenden wird auf das in dieser Arbeit verwendete *in-situ* Festkörper-NMR-Setup sowie auf die Methode der *in-situ* NMR-Experimente ausführlicher eingegangen.

5.1 *In-situ* Festkörper-NMR-Setup

Eine schematische Darstellung über das *in-situ* Festkörper-NMR-Setup ist in Abbildung 5.1 gegeben. *In-situ* NMR-Messungen werden unter statischen Bedingungen durchgeführt. Hierfür wird eine elektrochemische Zelle, die in einem Probenkopf platziert ist, mit einem externen Potentiostaten als äußere Stromquelle verbunden und in das Magnetfeld eingebracht.

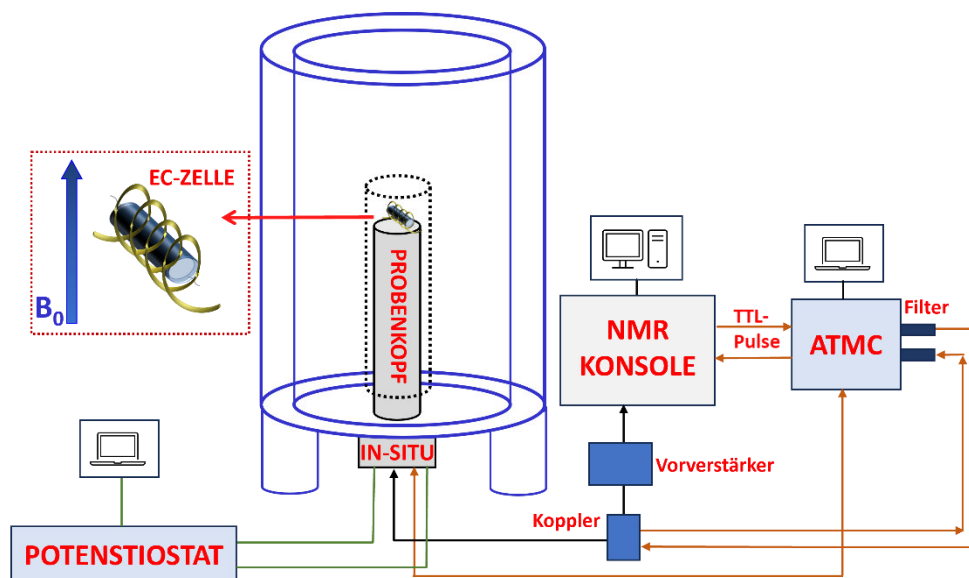


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des *in-situ* Festkörper-NMR-Setups. Der *in-situ* NMR-Probenkopf ist mit einer NMR-Konsole mit einer automatischen Tuning-Matching-Controller-Box für die Abstimmung der Resonanzbedingungen des Probenkopfes und mit einem externen Potentiostaten für elektrochemische Messungen verbunden.

Die Erzeugung der Radiofrequenzpulse zur Anregung von Kernspins sowie die Detektion der Signale wird von der Konsole gesteuert. Da die generierten Radiofrequenzpulse zunächst relativ schwach sind,

werden sie zuerst zu einem Vorverstärker zur Erhöhung ihrer Amplitude geleitet und dann über einen Richtkoppler zum Probenkopf geführt. Zusätzlich ist die Konsole mit einer automatischen Tuning-Matching-Controller-Box (ATMC) verbunden. Die ATMC dient zur automatischen Abstimmung der Schwingkreise. Während der elektrochemischen Zyklisierung ändert sich die magnetische Suszeptibilität der Probe, sodass eine automatische Rekalibrierung des Schwingkreises notwendig wird. Hierzu werden TTL-Pulse (Transistor-Transistor Logic) zur Controller-Box gesendet. Über die Controller-Box wird der Schwingkreis auf eine entsprechende Frequenz angepasst, bevor die Aufnahme der NMR-Experimente startet. Zum Nachjustieren wird sowohl die absorbierte als auch die reflektierte Leistung eines TTL-Pulses gemessen. Über die Controller-Box wird das Verhältnis zwischen der gesendeten und zurückreflektierten Leistung berechnet und Positionsänderung der Tune- und Match-Kondensatoren innerhalb des Probenkopfs vorgenommen mit dem Ziel die reflektierte Leistung zu minimieren. Die Bestimmung der eingestrahnten und zurückreflektierten Leistung wird mit Hilfe eines Richtkopplers ausgeführt. Die Rekalibrierung der Resonanzfrequenz durch Abstimmung der Tuning- und Matching-Kondensatoren im Probenkopf wird über eine Autotune Software an einem Computer gesteuert.^[57,199]

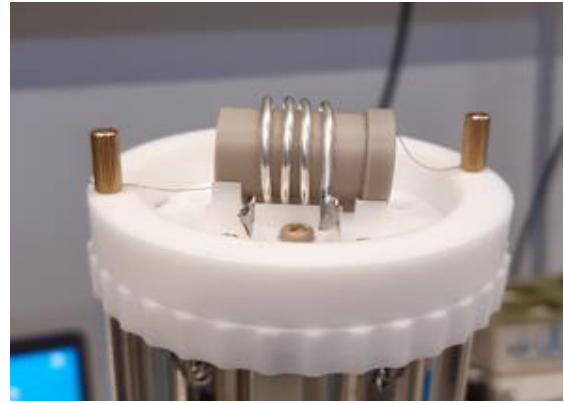
5.2 Zelldesign für *in-situ* Festkörper-NMR-Experimente

Zu den am häufigsten verwendeten Zelldesigns für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen an Batterien zählt das in Abbildung 5.2a gezeigte plastic cell capsule Zelldesign, welches von Pecher et al.^[57,195] eingeführt wurde. Dieses Zelldesign besteht aus zwei Halbschalen. Die beiden Halbschalen werden aufeinandergelegt und die Zelle mit Hilfe einer zylindrischen Kunststoffhülse als Mantel verschlossen. Die schematische Darstellung einer solchen elektrochemischen Zelle platziert innerhalb der Spule in dem *in-situ* NMR-Probenkopf ist in Abbildung 5.2b-c zu finden. Hierbei liegen die Zellkomponenten Elektroden und Separator senkrecht zum statischen Magnetfeld. Eine Alternative zum plastic cell capsule Zelldesign wurde von Poli et al.^[58] für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen an Li/Cu₃P entwickelt. In eine robustere Zylinderhülse, schematisch gezeigt in Abbildung 5.2d, werden die Zellteile Stromkollektor, Teflon, Elektroden, Separator und Elektrolyt stapelweise eingebaut und mittels eines Schraubdeckels verschlossen. Die Vorteile vom Zelldesign von Poli et al. sind, dass fast kein Elektrolytverlust auftritt und auch pulverförmiges Elektrodenmaterial für *in-situ* Festkörper-NMR-Messungen verwendet werden kann. Die eingesetzte Elektrodenmenge kann mehr als 30 mg betragen, was um den Faktor drei größer gegenüber dem plastic cell capsule Zelldesign ist. Dadurch lässt sich ein größerer Füllfaktor erreichen und die Nachweisempfindlichkeit der zu untersuchenden NMR-Kerne verbessern.^[58] Die Packungsweise nach dem neuen Zelldesign beruht auf einer parallelen Ausrichtung der Zellkomponenten in Bezug auf das äußere Magnetfeld.

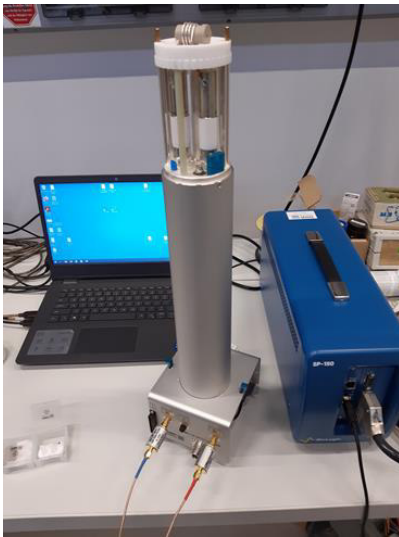
a)



b)



c)



d)



Abbildung 5.2: a) Das konventionelle Zelldesign für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen besteht aus zwei Halbschalen und einer zylindrischen Hülle. b) Die elektrochemische Zelle wird in der Spule des *in-situ* NMR-Probenkopfes eingesetzt und unter Verwendung eines Teflonrings mit Messingschrauben über Kupferdrähte mit den Elektrodenanschlüssen (electrode ports) für die elektrochemischen Zyklierungen verbunden. c) Die Zelle im *in-situ* NMR-Probenkopf mit einem externen Potentiostaten über Kabel verbunden. d) Das neue Zelldesign für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen ist mit einer zylindrischen Zellohülle mit einem einseitig geschlossenen Boden versehen. Die offene Zellhalterung lässt sich mit einem Schraubdeckel verschließen. Die beiden Zelldesigns werden mit Ag/Cu-Drähten versehen. Teflon-Plättchen dienen als Unterstützer für Elektroden, um ein dicht gepacktes Zellsystem aufzubauen.

5.3 Herausforderungen der *in-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die besondere Herausforderung bei der Untersuchung elektrochemisch-aktiver Batteriezellen mittels *in-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie liegt in der Separation der einzelnen Resonanzsignale. Eine Überlagerung der Resonanzsignale wird verursacht, da Batteriezellen aus mehreren Komponenten bestehen.^[179] Ein solches Mehrkomponentensystem zeichnet sich durch das Vorhandensein einer Vielzahl Spezies aus, wobei ein großer Bereich der chemischen Verschiebung abgedeckt wird. Das Herausmitteln von auftretenden Festkörperwechselwirkungen und die Separation der registrierten Signale wird ferner erschwert, da *in-situ* Festkörper-NMR-Experimente unter statischen Bedingungen durchgeführt werden, woraus eine geringe spektrale Auflösung hervorgeht.^[179] Die Linienbreite wird durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung, die Dipolkopplung, die Quadrupolwechselwirkung und paramagnetische Komponente stark beeinflusst.^[195] Darüber hinaus ist in statischen *in-situ* Festkörper-NMR-Messungen vor allem der magnetische Suszeptibilitätseffekt (bulk magnetic susceptibility, BMS) aufgrund des Vorhandenseins von delokalisierten oder/und ungepaarten Elektronen in magnetischen und paramagnetischen Spezies ausgeprägt.^[200] Hierbei sind die Elektronen nicht-sphärisch um einen Kern herum verteilt, sodass die räumliche Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen- und Kernspins zu einem magnetischen Dipolfeld folgt.^[179,201–203] Die Stärke dieses Dipolfeldes bzw. die Stärke des BMS-Effekts hängt von der Zusammensetzung des Systems, der Materialpackung, der Zellform und der Zellorientierung in Bezug auf das externe Magnetfeld ab.^[179,196,200]

Die magnetischen Kernmomente treten mit denen der ungepaarten Elektronen (Bindungselektronen) in den Elektrodenmaterialien in Wechselwirkungen. Als Folge dieser Hyperfine-Wechselwirkung werden verbreiterte Signale beobachtet. Daneben wird die effektive Feldstärke am Kernort beeinflusst, die sich in einer deutlichen Änderung der chemischen Verschiebung (Fermi-Kontakt-Shift) im Spektrum widerspiegelt. Außerdem kann eine Verschiebung der Resonanzfrequenz durch den Knight-Shift hervorgerufen werden. Der Knight-Shift beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem betrachteten Kern und den Leitungselektronen auf dem Fermi-Energieniveau.^[57,194–196] Knight-Shift und Fermi-Kontakt-Shift sind wegen der Anisotropie des magnetischen Suszeptibilitätseffekts einer Probe von deren Orientierung im externen Magnetfeld B_0 abhängig. Abhängig vom verwendeten Zelldesign, beziehungsweise von der Packungsweise der Batteriezellkomponenten (dargestellt in Abbildung 5.2), sind die Zellkomponenten entweder parallel oder senkrecht in Bezug auf das äußere Magnetfeld B_0 ausgerichtet. Je nach Zellorientierung werden unterschiedlich starke lokale Magnetfelder induziert, was eine Verschiebung der Resonanzfrequenz und somit eine Abweichung der chemischen Verschiebungen vom tatsächlichen Wert bewirkt.^[57,179,195,196] Dies lässt sich am Beispiel von Aluminiumfolie in Abbildung 5.3 verdeutlichen, die in einer zylindrischen Zelle innerhalb vom Magnetfeld platziert ist.

Wenn das Aluminiumstück parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist, ergibt sich ein Signal mit der chemischen Verschiebung von 1651 ppm im Spektrum. Wird die Zelle nun um 45° in Bezug auf das Magnetfeld gedreht, nimmt das Signal die etwas geringere chemische Verschiebung von 1640 ppm ein. Anschließend führt die senkrechte Orientierung der Aluminiumfolie zum Signal bei 1626 ppm.

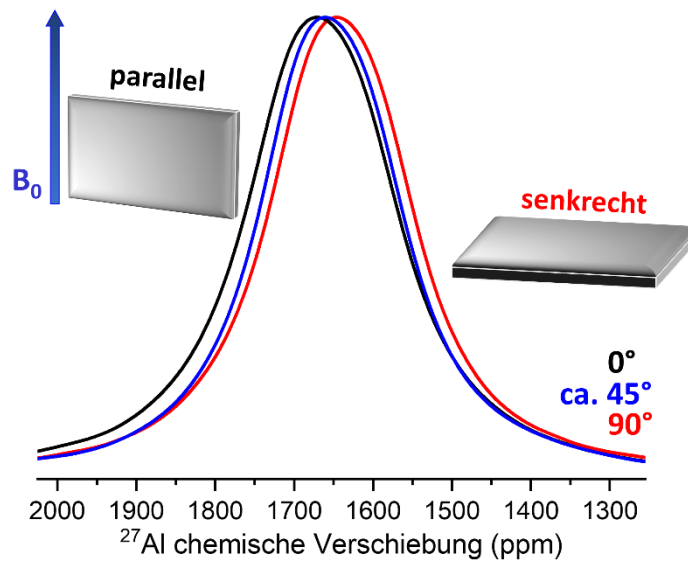


Abbildung 5.3: ^{27}Al NMR-Spektren von Aluminiumfolie aufgenommen unter statischen Bedingungen bei 7 T. Die Orientierung der Aluminiumfolie in Bezug auf das externe Magnetfeld wird variiert, um den Effekt der magnetischen Suszeptibilität auf die chemische Verschiebung eines Metalls zu verdeutlichen.

6 Ergebnisse und Diskussion

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dargelegt und diskutiert. Das Kapitel besteht aus drei Unterkapiteln, welche die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen zusammenfasst. In Abschnitt 6.1 wird die strukturelle Untersuchung von SiCO-Keramiken mit unterschiedlichem Karbonanteil vorgestellt. Für diese Studie wird eine Kombination von NMR-Experimenten, EPR-Messungen und DFT-Berechnungen eingesetzt. Anschließend wird in den Abschnitten 6.2 und 6.3 die Herstellung stabiler elektrochemischer Zellen und deren Charakterisierung *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie beschrieben. In Abschnitt 6.2 werden ^{23}Na *in-situ* NMR-Studien an einer $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ -Zelle diskutiert, die nach einem konventionellen Zelldesign präpariert ist. Abschnitt 6.3 befasst sich mit der ^{23}Na *in-situ* NMR-Untersuchungen an einer nach einem alternativen Zelldesign vorbereiteten $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ -Zelle. Dieses alternative Zelldesign ermöglicht die Verwendung pulverförmiger Elektroden. Nach beendeter elektrochemischer Zyklisierung werden die SiCN und HC-Elektroden aus den jeweiligen Zellen separiert und mit Hilfe hochauflösender ^{23}Na *ex-situ* MAS Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht.

6.1 Strukturelle Charakterisierung von SiCO-Polymerkeramiken

Siliziumoxycarbide (SiCO) sind polymerbasierte Keramiken, die als potentielle Elektrodenmaterialien für Natriumbatterien entwickelt werden. Um solche Keramiken für Anwendung im Batteriefeld einsetzen zu können, sind besondere Materialeigenschaften wie hohe Speicherkapazität, hohe Coulomb-Effizienz oder lange Lebensdauer erforderlich. Um ein Verständnis dieser Eigenschaften zu erhalten ist eine umfängliche strukturelle Charakterisierung dieser ungeordneten Materialien auf der nanoskaligen Ebene unerlässlich.

In dieser Arbeit werden vier SiCO-Polymerkeramiken mit unterschiedlichem Karbonanteil (SiCO-C14 %, SiCO-C24 %, SiCO-C36 % und SiCO-C55 %) untersucht. Die Synthese von unterschiedlich zusammengesetzten SiCO-Polymerkeramiken erfolgt durch Pyrolyseverfahren aus vier verschiedenen Präkeramikvorläufern (PMS-MK, SPR-212, SILRES-604 und RD-684) in Parallelprojekten von Kooperationspartnern aus der Materialwissenschaft. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der für die Synthese eingesetzten Ausgangsmaterialien auf die lokale Struktur der resultierenden SiCO-Polymerkeramiken analysiert. Die Charakterisierung der nach thermischer Behandlung vernetzten Polymerkeramiken sowie der für die Herstellung verwendeten Präkeramikvorläufer wird mit Hilfe von ^{29}Si und ^{13}C *ex-situ* MAS Festkörper-NMR-Experimenten durchgeführt. Einpuls-Experimente werden zur Untersuchung des Bulkmaterials verwendet, wobei Kreuzpolarisationsexperimente für die Oberflächencharakterisierung eingesetzt werden. Eine quantitative Auswertung der bei 7 T aufgenommenen ^{29}Si und ^{13}C *ex-situ* MAS NMR-Spektren der Keramiken wird nicht durchgeführt, da

infolge der hoch ungeordneten Struktur und vorhandenen Festkörperwechselwirkungen eine solche nicht zulässig ist. Mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) werden die ^{29}Si und ^{13}C NMR chemischen Verschiebungen in amorphen SiCO-Keramiken von Kooperationspartnern aus der Materialwissenschaft berechnet und mit den experimentell erhaltenen NMR-Daten verglichen. Die detaillierte Analyse der lokalen Karbonumgebung des Materials mit geringstem Kohlenstoffanteil SiCO-14 % wird durch ein 2D FSLG-HETCOR MAS NMR-Spektrum (Frequency-Switched Lee-Goldburg, FSLG) bei 14,1 T erreicht, welches auf der räumlichen Dipolwechselwirkung zwischen ^{13}C - und ^1H -Kerne basiert. Die Untersuchungen bei höherem Magnetfeld von 14,1 T weisen auf das Vorhandensein von paramagnetischen Defektstellen in SiCO-Keramiken hin. Zur Analyse der paramagnetischen Anteile in Abhängigkeit vom Kohlenstoffanteil in polymerabgeleiteten SiCO-Keramiken und somit in Abhängigkeit der Präkeramikvorläufer wird EPR-Spektroskopie angewendet. Die aus den EPR-Messungen erhaltenen Beobachtungen werden mit den NMR-Ergebnissen und den DFT-Berechnungen kombiniert, um den Einfluss der für die Synthese eingesetzten Ausgangsmaterialien auf die Zusammensetzung und somit auf die lokale Struktur von SiCO-Keramikmaterialien zu diskutieren.

Die Kombination der NMR-Untersuchungen mit den DFT-Berechnungen und den EPR-Ergebnissen zeigte, dass eine Umsetzung kohlenstoffreicherer Präkeramikvorläufer zu einem höheren Anteil an sp^2 -Karbonphasen im SiCO-Polymernetzwerk und somit zu einer steigenden Anzahl an paramagnetischen Defektstellen führt.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes wurden in *ChemSusChem* veröffentlicht.

E. Šić, J. Rohrer, E. III Ricohermoso, K. Albe, E. Ionescu, R. Riedel, H. Breitzke, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*

SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions – Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations

ChemSusChem **2023**, 16, e202202241.

DOI: 10.1002/cssc.202202241



SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions: Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations

Edina Šić,^[a] Jochen Rohrer,^{*[b]} Emmanuel III Ricohermoso,^[c] Karsten Albe,^[b] Emmanuel Ionescu,^[c, d] Ralf Riedel,^[c] Hergen Breitzke,^[a] Torsten Gutmann,^{*[a]} and Gerd Buntkowsky^{*[a]}

Polymer-derived silicon oxycarbide ceramics (SiCO) have been considered as potential anode materials for lithium- and sodium-ion batteries. To understand their electrochemical storage behavior, detailed insights into structural sites present in SiCO are required. In this work, the study of local structures in SiCO ceramics containing different amounts of carbon is presented. ¹³C and ²⁹Si solid-state MAS NMR spectroscopy combined with DFT calculations, atomistic modeling, and EPR

investigations, suggest significant changes in the local structures of SiCO ceramics even by small changes in the material composition. The provided findings on SiCO structures will contribute to the research field of polymer-derived ceramics, especially to understand electrochemical storage processes of alkali metal/ions such as Na/Na⁺ inside such networks in the future.

Introduction

Electrochemical energy storage has been at the forefront of strategies for sustainable energy systems taking significant leaps in development in the past decades. Much attention has been drawn to lithium batteries due to their high energy density which is considered a major requirement in energy storage systems.^[1] The steadily growing global market necessitates the development of novel material technologies that can provide both improved physicochemical properties for efficient energy storage and cover environmental and economic aspects. In this context, a variety of novel materials with tailored

properties have been explored for use as electrodes in batteries, replacing the commercially utilized graphite.^[2,3] Silicon-based polymer-derived ceramics (PDCs) including silicon oxycarbide (SiCO) or silicon carbonitride (SiCN) have been proven as efficient electrode materials for rechargeable lithium batteries,^[2,4,5] and very recently for Na/Na⁺ cell model systems as the basis for sodium batteries.^[6,7] The amorphous covalent framework of SiCO/SiCN, where Si atoms are coordinated to O as well as to C or N and where domains of disordered free carbon nanosheets are assumed, enables reversible lithium storage with improved charge capacity compared to conventional graphite electrodes. Hereby, the PDCs do not undergo large volume expansion and thus supply better cycling performance than the analogous graphite materials,^[8,9] making them excellent candidates as electrodes for all-solid-state batteries. Additionally, PDCs are also used as catalyst supports,^[10,11] semiconductors,^[12] sensing elements,^[13] drug delivery systems^[14] as well as for high-temperature^[15] and electromagnetic applications.^[16] These applications became feasible due to the specific physicochemical properties of PDCs such as outstanding mechanical strength,^[8] high chemical^[10] and thermal stability,^[17,18] corrosion and oxidation resistance^[18,19] as well as their low density and high porosity.^[20]

Rosenburg et al.^[21] correlated the ordering and the content of *sp*² carbon domains in SiCO to its charge transport mechanism by analyzing samples with 0 to approximately 58 vol% carbon contents. Aside from the carbon content, the thermal treatment,^[5,15,36–44] and shaping conditions (spinning, foaming, warm pressing, extrusion, printing, etc.),^[10,22,23,24] affect the chemical architecture of the ceramic. Silicon oxycarbide (SiCO) follows a corner-sharing tetrahedral structure of SiC_xO_{4-x} (x = 0–4)^[25] and can be described as a glassy network of vitreous silica glasses, with carbon partly replacing oxygen. Multiple studies using various characterization techniques including IR

[a] E. Šić, Dr. H. Breitzke, Dr. T. Gutmann, Prof. G. Buntkowsky
Eduard Zintl Institute for Inorganic and Physical Chemistry
Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt (Germany)
E-mail: gutmann@chemie.tu-darmstadt.de
gerd.buntkowsky@chemie.tu-darmstadt.de

[b] Dr. J. Rohrer, Prof. K. Albe
Department of Materials and Earth Sciences, Materials Modelling Division
Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt (Germany)
E-mail: rohrer@mm.tu-darmstadt.de

[c] Dr. E. I. Ricohermoso, Dr. E. Ionescu, Prof. R. Riedel
Department of Materials and Earth Sciences, Group of Dispersive Solids
Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt (Germany)

[d] Dr. E. Ionescu
Fraunhofer IWKS, Department of Digitalization of Resources
Brentanostr. 2a, 63755 Alzenau (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cssc.202202241>

This publication is part of a joint Special Collection of ChemSusChem, Batteries & Supercaps, and Energy Technology including invited contributions focusing on the "International Conference on Sodium Batteries (ICNaB)". Please visit chemsuschem.org/collections to view all contributions.

© 2023 The Authors. ChemSusChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

spectroscopy, Raman spectroscopy, XRD, small-angle X-ray scattering (SAXS), NMR analysis, TGA/MS, and TEM have been conducted to validate the structural transformation of SiCO at different thermal treatment stages.^[10,21,23–27]

Despite being a valuable alternative electrode material in energy storage systems,^[19,28] the structural role and the quantity of the formed phases in PDCs have shown complexity and require further investigations for deeper understanding.^[29,30] Therefore, a more systematic evaluation of the PDC structure at the nanoscale as a function of manufacturing parameters (i.e. precursor composition, temperature) is necessary to successfully optimize processing routes and performance of PDC systems.

In this study, we report the impact of various commercially available polymeric precursors on the nanostructure of synthesized SiCOs. Within the final SiCO network, the amount of incorporated carbon and the phase distribution of the formed species should be controlled by the composition of the polysiloxane precursor (i.e., by modification of the alkyl side chain to vinyl or/and phenyl groups in the polymeric precursor), as well as by the temperature where the thermal cross-linking reaction is performed.

Insight into the local chemical environment of the various SiC_xO_{4-x} tetrahedral units and *sp*²-bonded carbon phases in the prepared SiCOs is provided by applying ²⁹Si MAS NMR as well as ¹H→²⁹Si and ¹H→¹³C CPMAS NMR. The interpretation of the NMR spectroscopic data is supported by quantum chemical calculations at the DFT level of theory. For these calculations, model systems are created that realistically represent the chemical composition of the materials.

This improved structural characterization of SiCOs combining experimental data from solid-state NMR with quantum chemical calculations and modeling will contribute significantly to the development of novel materials for sustainable energy storage, especially for advancement in the battery field.^[6,31]

Experimental Methods

Material synthesis

The synthesis of PDCs with varying carbon content is already published in detail in Refs.^[21,32] Typically, SiCO-C14% (MK-PMS), SiCO-C24% (SPR-212), SiCO-C36% (SILRES-604), and SiCO-C55% (RD-684) were prepared from commercially available polymethylsilsesquioxane (Belsil PMS MK and Silres 604, Wacker GmbH, Burghausen, Germany), and polysiloxanes (SPR-212 and SPR 684, Starfire Systems Inc., NY, USA), respectively. These polymers were cross-linked in an alumina tube furnace at 250 °C for two hours under flowing argon atmosphere. Subsequently, the cross-linked samples were heated at 1100 °C for three hours. The heating and cooling rates were 100 K h⁻¹. The obtained glassy chunks were crushed and sieved to a grain size of < 40 μm. The elemental composition of each synthesized sample is given in the Supporting Information (Table S1).

Solid-state NMR spectroscopy

The preceramic polymers (MK-PMS, SPR-212, SILRES-604, and RD-684) and the SiCO-PDCs after thermal cross-linking were studied by applying ²⁹Si and ¹³C solid-state NMR (ssNMR). Measurements were

carried out on a Bruker Avance III HD NMR spectrometer at a magnetic field of 7 T corresponding to frequencies of 59.62 MHz for ²⁹Si and 75.47 MHz for ¹³C. Hereby, a 4 mm double resonance probe was used allowing spinning of the samples at 10 kHz. All chemical shifts are given with respect to tetramethylsilane (TMS = 0 ppm). ²⁹Si spectra were referenced using kaolinite (−92.5 ppm) as an external standard. ¹³C chemical shifts were referenced using glycine as an external standard employing the signal of the C=O group (176.5 ppm).

For recording of ²⁹Si MAS NMR spectra of the preceramic polymers MK-PMS and SILRES-604 as well as of all four SiCO-PDCs the Hahn-echo sequence was applied using 90° and 180° pulses of 5 μs and 10 μs, respectively. The pulse spacing τ was set to two rotor periods and a repetition time of 40 s was adopted collecting 2000 scans for each ²⁹Si MAS NMR spectrum. The liquid preceramic precursors SPR-212 and RD-684 were investigated by performing single-pulse ²⁹Si NMR experiments under static conditions collecting 355 scans using a single pulse sequence. Again a 90° pulse of 5 μs and a repetition time of 40 s were utilized in these experiments.

¹³C MAS NMR spectra of the SiCO-PDCs were recorded with the Hahn-echo sequence employing a 90° excitation pulse of 3 μs and refocusing the magnetization by a 180° pulse of 6 μs. One rotor period and a repetition delay of 40 s were chosen. Each spectrum was recorded with 4320 scans except the ¹³C MAS NMR spectrum of the SiCO-C14% sample, which was recorded with 10720 scans. The ¹³C NMR spectra of the liquid preceramic precursors SPR-212 and RD-684 were measured under static conditions collecting 355 scans using a single pulse sequence. Again a 90° pulse of 3 μs and a repetition delay of 40 s were utilized in these experiments.

¹H→²⁹Si CPMAS NMR and ¹H→¹³C CPMAS NMR experiments were performed using the ramped CPMAS sequence with a linear 50–100 ramp on the ¹H channel. For the polarization transfer between ¹H and ²⁹Si nuclei, a contact time of 7.5 ms was employed, whereas a contact time of 2 ms was used in ¹H→¹³C CPMAS NMR experiments. ¹H→²⁹Si CPMAS spectra were recorded with a recycle delay of 8 s, and ¹H→¹³C CPMAS NMR spectra using a recycle delay of 5 s. To obtain ¹H→²⁹Si CPMAS and ¹H→¹³C CPMAS spectra of the PDC materials 15000 scans were collected. 3333 scans were used to accumulate the ¹H→¹³C CPMAS NMR spectra of the starting materials MK-PMS and SILRES-604. Due to the high conductivity of several of the samples, no decoupling was applied during data acquisition.

Deconvolutions of the line shapes of the 1D solid-state NMR spectra were performed with the Origin Pro software using Gaussian/Lorentzian lines. The parameters obtained from the deconvolution are listed in Tables S2, S4, S6, and S8, respectively.

For sample SiCO-C14%, a frequency-switched Lee–Goldburg heteronuclear correlation (FSLG HETCOR) experiment was measured on a Bruker Avance III HD NMR spectrometer at 14.1 T corresponding to a frequency of 150.92 MHz for ¹³C and 600.12 for ¹H. Using a 3.2 mm rotor the sample was spun at 10 kHz. A 90° excitation pulse of 2.5 μs was applied to the ¹H channel. During the evolution of the ¹H chemical shift, homonuclear ¹H decoupling was applied with a B₁ field strength of 100 kHz. Cross polarization (CP) transfer was then performed employing a linear ramp on the ¹H channel during a contact time of 0.5 ms to ensure the observation of short-range correlations. During data acquisition, heteronuclear ¹H decoupling with the tppm15 sequence was applied.^[33] A repetition delay of 4 s was used and 2048 scans were accumulated for each of the 32 slides yielding a measuring time of about 3 days. The ¹³C chemical shift was referenced to TMS. To reference the indirect ¹H dimension, an additional ¹H-¹H MAS FSLG spectrum was recorded according to ref. [34]. The ¹H direct dimension in this spectrum was referenced

to TMS using adamantane (1.78 ppm) as external standard, whereas the indirect ^1H dimension was referenced by selecting one diagonal peak from the ^1H - ^1H MAS FSLG spectrum. The ^1H indirect dimension of the ^1H - ^{13}C FSLG-HETCOR MAS NMR spectrum was adjusted according to this reference

EPR spectroscopy

EPR data were collected on an EPR Miniscope MS-400 (Magnetech, Germany) equipped with an ATC H03 temperature controller and a rectangular TE102 resonator operating at 9.43 GHz. The room temperature EPR spectra were recorded sweeping the magnetic field in a range of 5.97 mT with a center B_0 field of 337 mT. All EPR spectra were collected as single scans of 120 s sweeping time with 4096 points of digital resolution. The microwave attenuation was 40 dB and the modulation amplitude was set to 0.2 mT.

Atomistic modeling

Supplementing the experimental measurements, we performed density functional theory (DFT) calculations^[35–40] to predict theoretical chemical shifts of silicon and carbon in amorphous SiCO. In particular, we focused on the variation of such shifts originating from a variety of different local chemical environments. The considered local environments are depicted in Figure 1a. For silicon, we studied ideal 4-fold coordination with O and C neighbors, represented by SiO_4 (pure local silica), SiC_1O_3 , SiC_2O_2 , SiC_3O and SiC_4 (pure local silicon carbide) structure motifs; for carbon we considered CC_3 (pure local graphite / graphene), CSi_4 (pure local silicon carbide) and CH_2Si_2 structure motifs (hydrogen saturated carbon on an O site in silica). In contrast to previous atomistic models^[41–45] that were dealing with full 3D representation of SiCO, we here used an ideally coordinated silica network to embed the various local building blocks (Figure 1b) and constructed an amorphous carbon network (Figure 1c) containing 72% 3-fold-, 23% 4-fold-, and 5% 2-fold-coordinated C. These pure models were obtained by molecular-dynamics cook-and-quake simulations^[46] using classical^[47] and machine-learned^[48] interatomic potentials followed by full structure optimizations based on density functional theory relaxations.^[35,36]

Relaxed structures were subjected to further DFT calculation as to simulate chemical shifts.^[37–39] As reference for these shifts, we used tetramethylsilane (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). For further details concerning the embedding of C in SiO_2 and computational parameters, see the Supporting Information

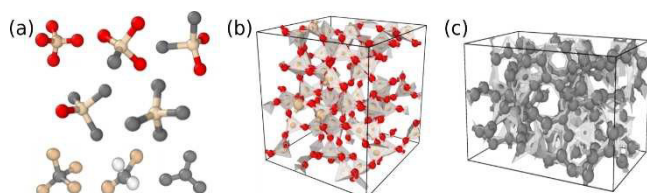


Figure 1. Local chemical environments for Si and C (a) and atomistic models for SiO_2 (b) and disordered carbon (c). Color coding: Si: tan; C: gray; O: red; H: white.

Results and Discussion

Simulated NMR chemical shifts

The distributions of calculated NMR shifts for the different local chemical environments are shown in Figure 2. For Si we obtain -103 ± 11 ppm (SiO_4 , 1070 local environments), -70 ± 15 ppm (SiC_1O_3 , 161 local environments), -39 ± 10 ppm (SiC_2O_2 , 320 local environments), -10 ± 10 ppm (SiC_3O , 6 local environments) and -3 ± 16 ppm (SiC_4 , 9 local environments). For ^{13}C , we obtain 80 ± 18 ppm (CSi_4 , 47 structures) and 153 ± 18 ppm (CC_3 , 98 structures) for ideally coordinated atoms; for C replacing O in a silica network, we obtain a shift of 16 ± 2 ppm (CSi_2H_2 , 8 structures). These results will be discussed in the following in the context of experimental spectra.

^{29}Si solid-state NMR spectroscopy

The ^{29}Si MAS NMR spectra of the siloxane polymer precursors, as well as the Hahn-echo ^{29}Si MAS and ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the PDCs containing different carbon content together with the line shape analysis and signal assignment are shown in Figure 3. Details on the line shape analysis for each spectrum are given in Tables S1–S4. By comparing the signal widths in the ^{29}Si MAS NMR spectra of the PDCs (Figure 3b) with the ^{29}Si MAS NMR spectra of their corresponding precursor polymers (PMS-MK, SPR-212, SILRES-604, and RD-684; Figure 3a)

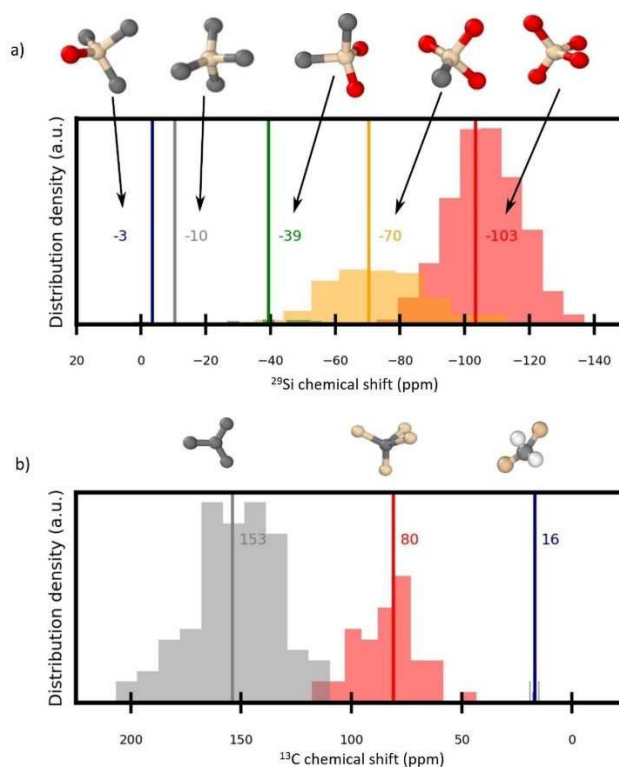


Figure 2. Simulated NMR chemical shifts for (a) Si and (b) C with various local bonding environments relative to TMS.

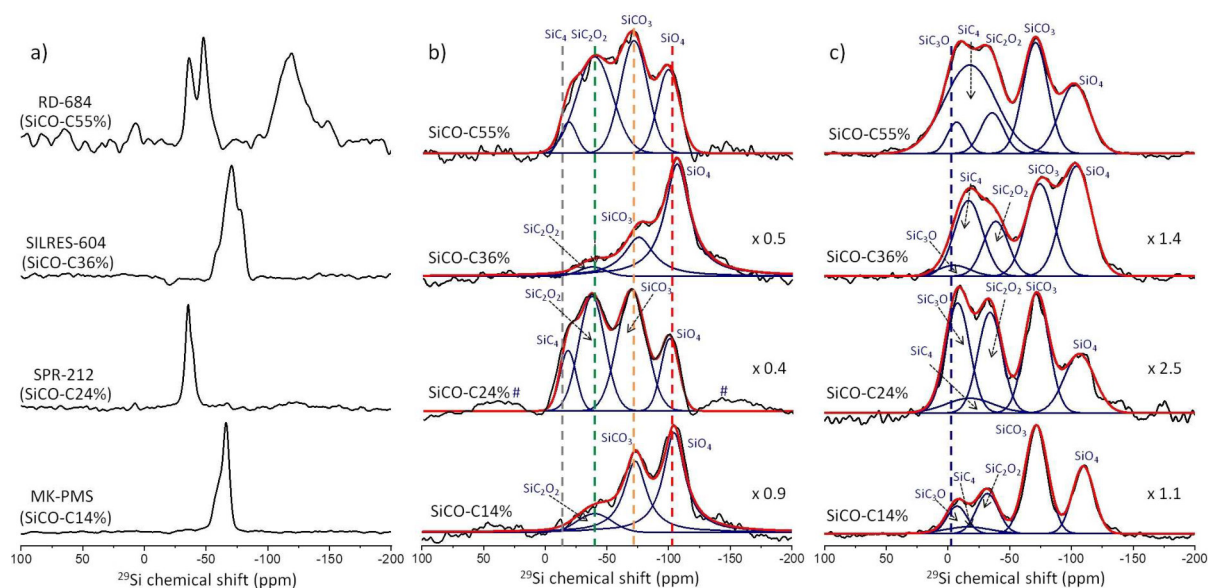


Figure 3. a) Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR spectra of the preceramic precursors PMS-MK and Silres-604, and static ^{29}Si NMR spectra of SPR-212 and SPR-684 obtained with single pulse excitation. b) Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR spectra and c) $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of the SiCO-PDCs with various carbon content between 14–55%. Note: All spectra were recorded at 7 T. Black solid lines show the experimental ^{29}Si NMR spectra of the PDCs, the deconvolutions are represented by blue lines, and cumulative curves are shown in red. Vertical dashed lines indicate averaged calculated chemical shifts for various local environments. # denotes imperfect phase correction. The detailed overview of the line shape analysis is provided in Tables S2–S5. MAS spectra were recorded at 10 kHz spinning.

significant changes are detected. Whereas the precursors exhibit very narrow signal widths between 425 Hz and 1355 Hz, a significant broadening to widths between 1700 and 5600 Hz is obtained for the PDCs. These changes are attributed to an increase in local structural disorder leading to a broader distribution of isotropic chemical shifts in the PDCs.^[49] Moreover, also the ranges of isotropic chemical shifts have changed significantly. Whereas the ^{29}Si NMR spectra of the precursor polymers MK-PMS and SILRES-604 contain isotropic signals in the region between -50 and -75 ppm, the SPR-212 and RD-684 preceramics yield resonances between -25 and -60 ppm. Additionally, the ^{29}Si MAS NMR spectrum of RD-684 contains a broad signal in the region between -100 and -160 ppm attributed to impurities. This signal probably originates from siloxane groups known as Q^4 and Q^3 sites present in the synthetic process of RD-684.^[50]

In contrast to the precursor materials, the Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR spectra of the C-rich PDCs contain isotropic chemical shifts distributed along the whole spectral region between 0 and -150 ppm arising from different environments of $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ sites. These spectral changes clearly indicate cross-linking of the four precursor materials into the PDC network with high disordered structure.

The Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR spectra (Figure 3b) of the C-rich PDCs can be deconvoluted into four combined Gaussian–Lorentzian lines. The results of the deconvolution [isotropic shifts (δ) and signal widths (fwhm)] are collected in Tables S2 and S3. Hereby, attention should be paid to a challenging deconvolution analysis due to the signal broadening and overlapping signals caused by the presence of dipole-dipole

interactions, anisotropic interaction, and paramagnetic species. From the deconvolution a tentative peak assignment based on the literature^[4,25,27,30,45,51,52] is performed. The averaged isotropic chemical shifts at -102 , -72 , -38 , and -17 ppm are assigned to SiC_4 , SiC_2O_2 , SiCO_3 , and SiO_4 structural units present in the PDC network.

Comparing the $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra (Figure 3c) with the Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR spectra (Figure 3b) of the PDCs, significant changes in the signal line shapes are noticed. The $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra of the PDCs show a wider spectral range up to around 180 ppm compared to the Hahn echo ^{29}Si MAS NMR spectra. $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra are deconvoluted with five Gaussian/Lorentzian lines. The parameters isotropic chemical shift (δ) and line widths (fwhm) of the deconvolutions are listed in ESI in Table S4–S5. The obtained chemical shifts are attributed to SiO_4 (ca. -104 ppm), SiCO_3 (ca. -73 ppm), SiC_2O_2 (ca. -40 ppm) and SiC_4 (ca. -16 ppm), respectively. In addition, a new signal at around -7 ppm has appeared in the $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra, which is attributed to SiC_3O moieties^[25,51] containing protons in their close vicinity which are most probably located close to the surface. The locations of these five peaks are in good agreement with our theoretical calculations as indicated by the dashed vertical lines in Figure 3c, thus verifying association of the various peaks with the respective local chemical environments. Compared to the Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR, the signal intensities in $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR show significant differences, and there are apparent small shifts of the resonances. Such differences are well-known from silica materials (for example, see ref. [53]) and caused by the cross-polarization (CP) from

$^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$. The CP selectively detects the signal of silicon nuclei in the close vicinity of a hydrogen atom. Thus, signals of silicon nuclei in sites without neighboring hydrogen nuclei are strongly suppressed or invisible in $^1\text{H} \rightarrow ^{29}\text{Si}$ CPMAS NMR spectra.

^{13}C solid-state NMR spectroscopy

The ^{13}C MAS NMR spectra of the silicon-based PDCs including the NMR studies of their precursor polymers are shown in Figure 4. The ^{13}C NMR spectra of the precursor materials (MK-PMS, SPR-212, SILRES-604, and RD-684; Figure 4a) all consist of a narrow signal between -2 and -6 ppm. This signal is assigned to sp^3 organic moieties such as CH_3 and CH_2 groups bonded to silicon atoms.^[54–56] Furthermore, signals in the chemical shift range between 100 and 150 ppm are obtained, which are typical for carbon atoms in functionalized vinyl and aromatic side chains.^[55,56] In contrast, in the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of the PDCs after thermal cross-linking (Figure 4b), significantly wider isotropic chemical shift ranges of -50 and 200 ppm are covered. This observation is similar to the findings obtained in the ^{29}Si ssNMR studies (Figure 3) and again clearly suggests cross-linking of the used preceramic polymers into the PDC with the increased structural disorder.

Comparing the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of the four PDCs, a significant signal intensity increase with growing carbon content in the network is obtained. This improvement of the signal-noise ratio in the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra most probably refers to the increased formation of free carbon phases in the PDC network when carbon-richer polymer precursors are cross-linked.

Each Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectrum of the PDCs (Figure 4b) was deconvoluted by several Gaussian/Lorentzian lines. The parameters isotropic shifts (δ) and signal widths (fwhm) used in these deconvolutions are given in Tables S6 and S7. In all Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of the ceramics, a large spread of the chemical shifts within the range of 50 to 200 ppm is noticed. This indicates various local environments of sp^2 -bonded carbon atoms in the structure. In addition, the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of SiCO-C14% and SiCO-C24% exhibit an isotropic signal at approximately 24 ppm originating from sp^3 hybridized C.^[57] This signal does not appear in the Hahn-echo spectra of materials with higher carbon content such as SiCO-C55% and SiCO-C36%. Such observation is most probably related to the limited formation of sp^3 carbon species when carbon-rich precursor polymers are used in the manufacturing process of PDCs.

The $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra (Figure 4c) exhibit better resolution than the Hahn-echo ^{13}C CPMAS NMR (Figure 4b). The parameters δ and fwhm used for the deconvolution of the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra are given in Tables S8 and S9. The overlapping resonances at 15 and -13 ppm are assigned to sp^3 bonded carbon species such as CSi_4 and $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, and probably remaining aliphatic carbons from the manufacturing process, whereas the signals at 135 ppm originate from sp^2 carbon according to the literature.^[25,51,54] Note, that the shift of the signal at -13 ppm in the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR to higher field compared to ref.^[51] is caused by its overlapping with the spinning side bands. Interestingly, an additional signal at around 175 ppm is obtained in each $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR. Deeper analysis of this signal by $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR experiments at different spinning rates (for SiCO-C14% sample shown

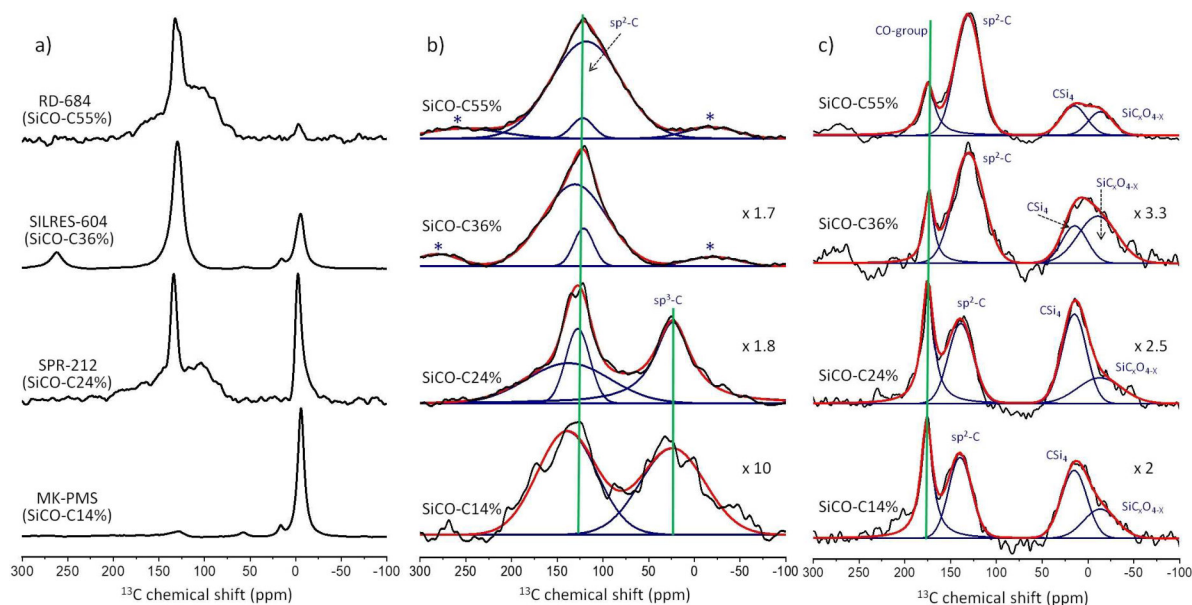


Figure 4. a) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra of the preceramic precursors MK-PMS and SILRES-604 at 10 kHz and static ^{13}C NMR spectra obtained with single pulse excitation of SPR-212 and RD-684. b) Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of PDCs SiCO-C14%, SiCO-C24%, SiCO-C36%, and SiCO-C55%. c) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra of the PDCs with various carbon amounts. Note: All spectra were recorded at 7 T. The experimental ^{13}C NMR spectra are shown by black lines, the deconvoluted spectra by blue lines, and cumulative curves are shown in red. MAS spectra were recorded at 10 kHz spinning. The chemical shifts are listed in Tables S6 – S9. The green lines are to guide the eyes.

in Figure S1) shows that this signal does not refer to a spinning side band as proposed in the literature.^[25,57] Moreover, the isotropic signal at 175 ppm indicates the presence of carbonyl containing sites (C=O-group) such as carbonates.^[58] This signal is not clearly visible in the Hahn-echo ¹³C MAS NMR spectra, probably due to signal broadening or slow relaxation of C=O carbons.

To resolve the carbon–hydrogen environment in the SiCO network, a ¹H-¹³C FSLG-HETCOR MAS NMR spectrum of SiCO-C14% as a model system was recorded. The spectrum achieved at 14.1 T after 3 days of measurement is shown in Figure 5. Applying this experiment, different *sp*³ hybridized carbon resonances with similar ¹³C NMR chemical shifts in the range between 25 and 50 ppm are resolved clearly. These resonances show strong correlations to hydrogens at 2.6 and 8.7 ppm in the ¹H indirect dimension. Furthermore, the signal at 175 ppm assigned to C=O containing sites also correlates to these protons. Finally, a signal at around 15 ppm is visible which correlates with hydrogens at 1 ppm in the indirect dimension. Such correlation signal most probably originates from remaining aliphatic carbons from the manufacturing process. This is in good agreement with the results from ¹H→¹³C CPMAS NMR spectroscopy (Figure 4c), where a clear assignment of the aliphatic carbon species was not feasible since signals in the aliphatic region are overlapping with CSi₄ and SiC_xO_{4-x} resonances.

The protons at 2.6 ppm, which are in the typical range of aliphatic protons, seem to be surrounded by *sp*³ carbon species, whereas the strong deshielded protons at 8.7 ppm indicate the presence of paramagnetic centers in their local environment. Most probably, the protons at 8.7 ppm originate from defects in aggregated carbon phases.

In contrast, the signal at around 135 ppm attributed to the *sp*² bonded carbon obtained in the ¹H→¹³C CPMAS NMR spectrum at 7 T (Figure 4c, sample SiCO-C14%) is not visible in the ¹H-¹³C FSLG-HETCOR MAS NMR at 14.1 T. Furthermore, the signal at 135 ppm is also not visible in the ¹H→¹³C CPMAS NMR spectrum recorded at 14.1 T (Figure S2). A plausible explanation

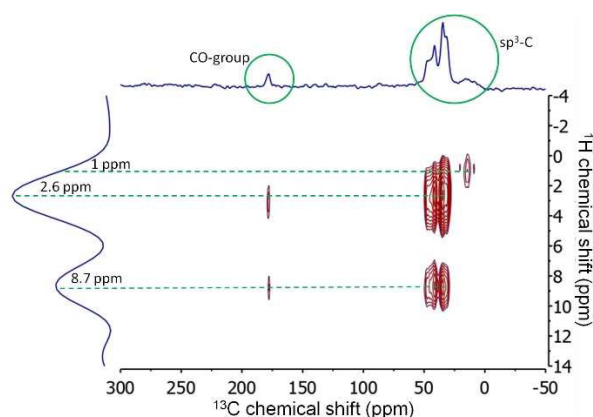


Figure 5. The ¹H-¹³C FSLG-HETCOR MAS NMR spectrum of SiCO-C14% recorded at 14.1 T shows the correlation between the ¹³C resonances of the *sp*³ carbon species and C=O containing sites with the ¹H resonances at 2.6 ppm, 8.7 ppm, and 1 ppm. Note: The spectrum was recorded at 14.1 T.

for this observation is the strong effect of paramagnetism which influences the relaxation time of the protons. As a result of the large electronic magnetic moment, a rapid nuclear relaxation is induced diminishing the efficient magnetic polarization transfer on the *sp*² bonded carbon spins at 14.1 T. The impact of the unpaired electrons on the enhanced nuclear relaxation results in reduced signal intensity or signal blending into the baseline at the higher magnetic field. For a deeper discussion of this effect, the reader is referred to refs.^[59]

A comparison of experimental to calculated ¹³C chemical shifts shows considerably less good agreement as compared to the ²⁹Si chemical shifts. In addition to an overall drift of calculated peak positions towards higher shifts, the peak separation between *sp*³-like C and CSi₄ is underestimated by ~20 ppm. Yet here we emphasize that CH₂Si₂ structure units (H-saturated C on an O site in amorphous silica) are expected to result in a sharp peak at ~-60±2 ppm relative to the CSi₄ signal. However, no sharp peak to the right of the CSi₄ signal is observed in the experimental spectra. This points towards the presence of only a minor fraction of CH₂Si₂ units in SiCO, if at all, thus challenging theoretical predictions based on models obtained by replacing O by C in amorphous silica networks.^[41–43]

EPR spectroscopy

The EPR spectra of the cross-linked PDCs are shown in Figure 6a. These spectra show a significant decrease in line width from 0.35 mT to 0.15 mT with increasing carbon content in the SiCO ceramics from 14% to 55% (Figure 6b). This observation can be explained by changes of the hyperfine interactions between the nuclear and electronic magnetic moment of hydrogen atoms bonded or adjacent to carbon. With the increase of the carbon content the density of dangling bonds and thus paramagnetic defects grows, which causes an increase of electron spin exchange interactions, which reduces the line width in the EPR spectra, as explained by Adronenko et al.^[60] This finding is in good agreement with the Hahn-echo ¹³C MAS NMR data (Figure 4b) discussed above. Cross-linking of the carbon-rich polymer precursors favors the formation of free carbon phases and leads to an increasing number of paramagnetic dangling bonds.

Conclusion

The structural composition of polymer-derived silicon oxycarbide ceramics (SiCO) containing different carbon contents (SiCO-C14%, SiCO-C24%, SiCO-C36% and SiCO-C55%) has been investigated by applying ¹³C and ²⁹Si solid-state MAS NMR spectroscopy. The ²⁹Si MAS NMR spectra of SiCO ceramics show significant line broadening compared to the ²⁹Si MAS NMR spectra of the preceramic precursors (PMS-MK, SPR-212, SILRES-604 and RD-684), which indicates increased structural disorder in the PDC networks caused by cross-linking. From deconvolution of the ²⁹Si MAS NMR spectra, the formation of different SiC_xO_{4-x} structural units such as SiO₄, SiCO₃, SiC₂O₂, SiC₄ and

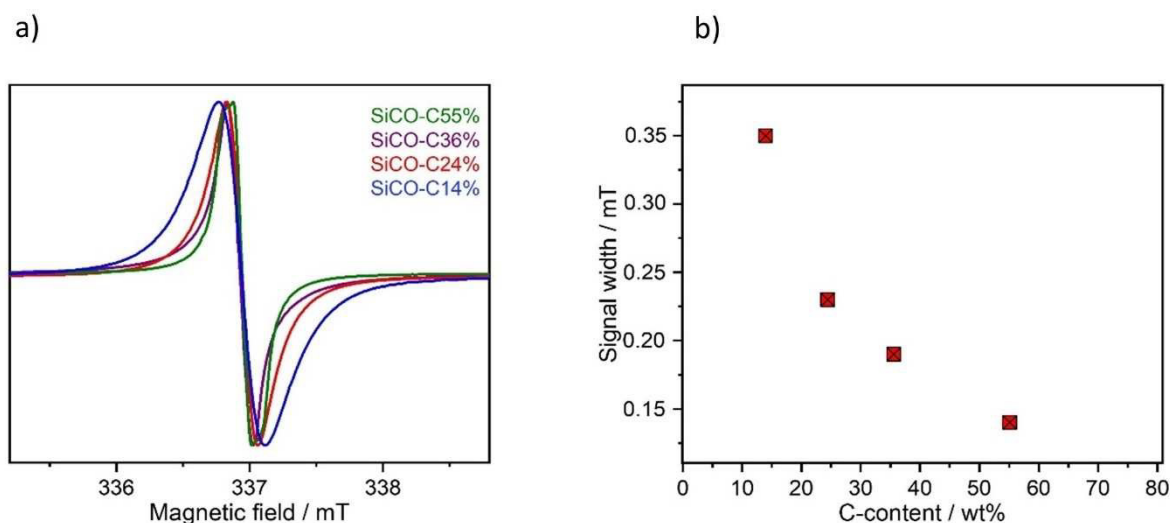


Figure 6. a) EPR spectra of the SiCO samples synthesized from preceramic polymers with different carbon content recorded at RT. Spectra are normalized on the peak maximum. Note: Although spectra were not centered, the center positions only vary by 0.02 mT, which is within the error margins. b) Signal widths in the EPR-spectra of the PDCs displayed as a function of the total carbon content calculated from the elementary analysis.

SiC₃O is identified. These chemical shifts are in good agreement with the calculated values at the DFT level of theory. The ¹³C MAS NMR spectra indicate that the SiCO-PDCs contain *sp*³ bonded carbon species such as CSi₄, SiC_xO_{4-x} as well as aliphatic carbons originating from the manufacturing process, *sp*² bonded graphene layers and C=O containing sites. This assignment of carbon structures has been exemplarily proved by ¹H-¹³C FSLG-HETCOR MAS NMR of SiCO-C14% at 14.1 T.

In the EPR spectra of the PDCs, the decrease in the line width with increasing carbon content indicates the formation of paramagnetic dangling bonds, when carbon-richer preceramic precursors are used for the cross-linking.

To summarize, the formation of carbon-free phases and paramagnetic defects strongly depends on the composition of the preceramic polymers. This basic work provides important local structural information on SiCO ceramics which are the basis to understand their electrochemical properties in energy storage devices based on alkali metal/ion such as Na/Na⁺ in the near future.

Acknowledgements

Financial support by the European Union in the frame of the EU project SIMBA (Sodium-Ion and Sodium Metal Batteries for efficient and sustainable next-generation energy storage) under grant agreement number 963542 is gratefully acknowledged. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

There are no conflicts to declare.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: Ceramics · defects · density functional calculations · EPR spectroscopy · NMR spectroscopy

- [1] a) K. Feng, M. Li, W. Liu, A. G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen, *Small* **2018**, *14*, 1702737; b) R. Bhandavat, Z. Pei, G. Singh, *Nanomater. Energy* **2012**, *1*, 324–337; c) D. Stampatori, P. P. Raimondi, M. Noussan, *Energies* **2020**, *13*, 2638.
- [2] H. Fukui, H. Ohsuka, T. Hino, K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 998–1008.
- [3] M. Graczyk-Zajac, L. Toma, C. Fasel, R. Riedel, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 522–526.
- [4] H. Fukui, H. Ohsuka, T. Hino, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1276–A1281.
- [5] a) M. S. Kolathodi, L. David, M. A. Abass, G. Singh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 74323–74331; b) S. Mukherjee, Z. Ren, G. Singh, *J. Phys. D* **2018**, *51*, 463001.
- [6] C. Chandra, H. S. Cahyadi, S. Alvin, W. Devina, J.-H. Park, W. Chang, K. Y. Chung, S. K. Kwak, J. Kim, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 410–423.
- [7] E. Šić, M. Melzi d'Eril, K. Schütjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*, e20220006.
- [8] M. A. Abass, A. A. Syed, C. Gervais, G. Singh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 21576–21584.
- [9] a) L. David, K. M. Shareef, M. A. Abass, G. Singh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 53894–53902; b) L. David, R. Bhandavat, U. Barrera, G. Singh, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10998; c) D. Ahn, R. Raj, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2179–2186.
- [10] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805–1837.
- [11] E. Barrios, L. Zhai, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 1606–1641.
- [12] a) A. Karakuscu, R. Guider, L. Pavesi, G. D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 2969–2974; b) A. B. Kousaalya, X. Zeng, M. Karakaya, T. Tritt, S. Pilla, A. M. Rao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2236–2241.
- [13] a) F. Roth, C. Schmerbauch, E. Ionescu, N. Nicoloso, O. Guillon, R. Riedel, *J. Sens. Sens. Syst.* **2015**, *4*, 133–136; b) F. Roth, O. Guillon, E. Ionescu, N. Nicoloso, C. Schmerbauch, R. Riedel, *Piezoresistive Ceramics for High-Temperature Force and Pressure Sensing ITG-Fachbericht*, **250**, **2014**, VDE,

- Berlin; c) E. Ricohermoso, F. Klug, H. Schlaak, R. Riedel, E. Ionescu, *Mater. Des.* **2022**, *213*, 110323; d) E. Ricohermoso, F. Rosenburg, F. Klug, N. Nicoloso, H. F. Schlaak, R. Riedel, E. Ionescu, *Open Ceram.* **2021**, *5*, 100057.
- [14] a) A. Tamayo, M. A. Mazo, M. D. Veiga, R. Ruiz-Caro, F. Notario-Pérez, J. Rubio, *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *75*, 1097–1105; b) C. Vakifahmetoglu, D. Zeydanli, V. C. Ozalp, B. A. Borsa, G. D. Soraru, *Mater. Des.* **2018**, *140*, 37–44.
- [15] a) Z. Ren, S. B. Mujib, G. Singh, *Materials* **2021**, *14*, 614; b) M. D. Nguyen, J. W. Bang, A. S. Bin, S.-R. Kim, Y. Kim, K. H. Hwang, V.-H. Pham, W.-T. Kwon, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 2001–2010.
- [16] a) A. Francis, *Mater. Res. Express* **2018**, *5*, 62003; b) Y. Song, L. He, X. Zhang, F. Liu, N. Tian, Y. Tang, J. Kong, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24774–24785.
- [17] E. Ionescu, C. Linck, C. Fasel, M. Müller, H. Kleebe, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 241–250.
- [18] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4817–4856.
- [19] C. Liu, R. Pan, C. Hong, X. Zhang, W. Han, J. Han, S. Du, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36*, 395–402.
- [20] G. D. Soraru, R. Campostrini, A. A. Ejigu, E. Zera, P. Jana, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124*, 1023–1029.
- [21] F. Rosenburg, B. Balke, N. Nicoloso, R. Riedel, E. Ionescu, *Molecules* **2020**, *25*, 5919.
- [22] a) Q. Wen, F. Qu, Z. Yu, M. Graczyk-Zajac, X. Xiong, R. Riedel, *J. Adv. Ceram.* **2022**, *11*, 197–246; b) E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parcianello, E. Storti, P. Colombo, *Materials* **2014**, *7*, 1927–1956.
- [23] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540.
- [24] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, *114*, 425–444.
- [25] S. J. Widgeon, S. Sen, G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel, A. Navrotsky, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6221–6228.
- [26] a) G. Mera, A. Navrotsky, S. Sen, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3826; b) F. Babonneau, G. D. Soraru, G. D'Andrea, S. Dire, L. Bois, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, 789–794; c) R. Kalfat, F. Babonneau, N. Gharbi, H. Zarrouk, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1673–1678; d) G. Trimmel, R. Badheka, F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *23*, 279–283; e) M. Weinmann, E. Ionescu, R. Riedel, F. Aldinger in *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, **2013**; f) F. Rosenburg, E. Ionescu, N. Nicoloso, R. Riedel, *Materials* **2018**, *11*, 93; g) F. Roth, P. Waleska, C. Hess, E. Ionescu, N. Nicoloso, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124*, 1042–1045; h) H.-J. Kleebe, C. Turquat, G. D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 1073–1080.
- [27] E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032–5052.
- [28] a) M. Idrees, S. Batool, Q. Zhuang, J. Kong, I. Seok, J. Zhang, H. Liu, V. Murugadoss, Q. Gao, Z. Guo, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 10572–10580; b) J. Kaspar, M. Graczyk-Zajac, S. Choudhury, R. Riedel, *Electrochim. Acta* **2016**, *216*, 196–202; c) Y. S. Kim, Y. L. Joo, Y.-J. Kwark, *J. Mater. Sci. Technol.* **2016**, *32*, 195–199; d) K. Kitada, O. Pecher, P. C. M. M. Magusin, M. F. Groh, R. S. Weatherup, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7014–7027; e) D. Knozowski, M. Graczyk-Zajac, D. Vrankovic, G. Trykowski, M. Sawczak, D. M. de Carolis, M. Wilamowska-Zawlocka, *Composites Part B* **2021**, *225*, 109302; f) B. Krüner, C. Odenwald, N. Jäckel, A. Tolosa, G. Kickelbick, V. Presser, *ACS Appl. Energ. Mater.* **2018**, *1*, 2961–2970; g) N. Liao, M. Zhang, B. Zheng, W. Xue, *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100434; h) P. Stein, D. Vrankovic, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, B.-X. Xu, *JOM* **2017**, *69*, 1524–1531; i) P. Vallachira Warriam Sasikumar, E. Zera, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, G. D. Soraru, *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, *99*, 2977–2983.
- [29] a) W. Bai, S. Widgeon, S. Sen, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *386*, 29–33; b) W. Szczypka, A. Koleżyński, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1208*, 127930; c) R. Sujith, S. Jothi, A. Zimmermann, F. Aldinger, R. Kumar, *Int. Mater. Rev.* **2021**, *66*, 426–449; d) N. Yang, K. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2021**, *104*, 5379–5391.
- [30] P. Dibandjo, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, V. S. Pradeep, G. D. Soraru, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2495–2503.
- [31] a) C. Chandra, J. Kim, *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 126–136; b) M. Weinberger, C. Pfeifer, S. Schindler, T. Diemant, R. J. Behm, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23707–23715; c) J. Kaspar, M. Storch, C. Schitco, R. Riedel, M. Graczyk-Zajac, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A156–A162.
- [32] C. Stabler, A. Reitz, P. Stein, B. Albert, R. Riedel, E. Ionescu, *Materials* **2018**, *11*, 279.
- [33] I. Scholz, P. Hodgkinson, B. H. Meier, M. Ernst, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114510.
- [34] B. Kumari, M. Brodrecht, T. Gutmann, H. Breitzke, G. Buntkowsky, *Appl. Magn. Reson.* **2019**, *50*, 1399–1407.
- [35] J. Enkovaara et al., *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 253202.
- [36] A. Hjorth Larsen et al., *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [37] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [38] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [39] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [40] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [41] N. Liao, B. Zheng, H. Zhou, W. Xue, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5067–5071.
- [42] H. Ding, M. J. Demkowicz, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13051.
- [43] H. Sun, K. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35001–35009.
- [44] a) P. Kroll, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1657; b) P. Kroll, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10528; c) I. Ponomarev, A. C. T. van Duin, P. Kroll, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16804–16812.
- [45] J. P. Nimmo, P. Kroll, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 29952–29961.
- [46] A. P. Thompson et al., *Comput. Phys. Commun.* **2022**, *271*, 108171.
- [47] P. Erhart, K. Albe, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 35211.
- [48] L. C. Erhard, J. Rohrer, K. Albe, V. L. Deringer, *npj Comput. Mater.* **2022**, *8*, 90.
- [49] a) K. Chen, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 5666; b) S. Leonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, A. P. Legrand, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *114*, 6412–6418.
- [50] M. Luhmer, J. B. d'Espinose, H. Hommel, A. P. Legrand, *Magn. Reson. Imaging* **1996**, *14*, 911–913.
- [51] R. J.-C. Dubey, P. V. W. Sasikumar, N. Cerboni, M. Aebli, F. Krumeich, G. Blugan, K. V. Kravchik, T. Graule, M. V. Kovalenko, *Nanoscale* **2020**, *12*, 13540–13547.
- [52] I. Hung, E. Ionescu, J. Sen, Z. Gan, S. Sen, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 4777–4784.
- [53] I. G. Shenderovich, D. Mauder, D. Akcakayiran, G. Buntkowsky, H.-H. Limbach, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12088–12096.
- [54] W. Fortuniak, J. Chojnowski, S. Slomkowski, A. Nyczyk-Malinowska, P. Pospiech, U. Mizerska, *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *155*, 83–91.
- [55] Q. D. Nghiem, A. Asthana, I.-K. Sung, D.-P. Kim, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 1543–1549.
- [56] P. Dibandjo, S. Diré, F. Babonneau, G. D. Soraru, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 132–140.
- [57] C. Sugie, A. Navrotsky, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, G. Mera, *Materials* **2021**, *14*, 4075.
- [58] V. Klimavicius, H. Hilbig, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 7321–7328.
- [59] a) J. D. Satterlee, *Concepts Magn. Reson. Part A* **1990**, *2*, 119–129; b) M. J. Knight, I. C. Felli, R. Pierattelli, L. Emsley, G. Pintacuda, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2108–2116.
- [60] S. I. Andronenko, I. Stiharu, S. K. Misra, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 113907.

Revised manuscript received: March 8, 2023

Accepted manuscript online: March 9, 2023

Version of record online: April 18, 2023

ChemSusChem

Supporting Information

SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions: Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations

Edina Šić, Jochen Rohrer,* Emmanuel III Ricohermoso, Karsten Albe, Emmanuel Ionescu, Ralf Riedel, Hergen Breitzke, Torsten Gutmann,* and Gerd Buntkowsky* This publication is part of a joint Special Collection of ChemSusChem, Batteries & Supercaps, and Energy Technology including invited contributions focusing on the “International Conference on Sodium Batteries (ICNaB)”. Please visit [to view all contributions](#). © 2023 The Authors. ChemSusChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Elemental Analysis

The elemental composition of each sample was determined via the hot gas extraction method. A carbon analyzer (CS 800, Eltra GmbH, Neuss, Germany) was used to measure the content of carbon by detecting and quantifying the oxidized carbon species using IR spectroscopy. The oxygen content was quantified using a nitrogen/oxygen analyzer (Leco TC-436, Leco Corporation, Michigan, US).

sample	Volume in %			Element Content in wt %		
	SiO ₂	SiC	Free Carbon	Si	O	C
SiCO-C14%	76.75	12.24	11.01	46.65	39.4	13.95
SiCO-C24%	54.49	27.83	17.68	49.13	26.44	24.43
SiCO-C36%	51.19	11.66	36.43	36.53	27.9	35.57
SiCO-C55%	30.19	12.28	57.53	27.96	16.93	55.11

Results of NMR deconvolution

sample	shift/width	Si-species			
		SiO ₄	SiCO ₃	SiC ₂ O ₂	SiC ₄
SiCO-C14%	δ (ppm)	-104.5	-73	-40	-
	fwhm (ppm)	22	22	33	-
SiCO-C24%	δ (ppm)	-99.55	-68.84	-36.37	-17
	fwhm (ppm)	17	27.56	24.8	15.5
SiCO-C36%	δ (ppm)	-106	-75	-37.12	-
	fwhm (ppm)	24	28.8	25.48	-
SiCO-C55%	δ (ppm)	-99	-71	-39	-18
	fwhm (ppm)	24	26	34	15

Table S3. The semi-quantitative estimation of the $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -fractions achieved applying the line deconvolution of the Hahn-echo ^{29}Si MAS NMR data of the SiOC-PDCs presented in the manuscript in Figure 3b).

Si-species in %				
sample	SiO_4	SiCO_3	SiC_2O_2	SiC_4
SiCO-C14%	51	38	11	-
SiCO-C24%	15	40	34	11
SiCO-C36%	68	28	4	-
SiCO-C55%	21	35	39	5

Table S4. Fit data for the ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the SiOC-PDCs with carbon content between 14-55 % provided in the manuscript in Figure 3c).

sample	shift/width	Si-species				
		SiO_4	SiCO_3	SiC_2O_2	SiC_4	SiC_3O
SiCO-C14%	δ (ppm)	-109.68	-71.60	-31.90	-16	-7.3
	fwhm (ppm)	20.66	22	21	43	19
SiCO-C24%	δ (ppm)	-106.5	-71.9	-34.06	-17.5	-7.8
	fwhm (ppm)	29	23	23	45	23
SiCO-C36%	δ (ppm)	-104.06	-74.40	-38.70	-16.62	-5
	fwhm (ppm)	28.49	26.42	23.71	26.63	30.30
SiCO-C55%	δ (ppm)	-102.64	-70.91	-35.74	-17.83	-7.06
	fwhm (ppm)	28.96	23.8	21.99	48.59	17.64

Table S5. Percentages of the $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -fractions extracted from the ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the SiOC-PDCs in Figure 3c).

Si-species in %					
sample	SiO_4	SiCO_3	SiC_2O_2	SiC_4	SiC_3O
SiCO-C14%	25	44	16	5	10
SiCO-C24%	17	28	23	6	25
SiCO-C36%	34	26	14	22	4
SiCO-C55%	19	25	9	42	5

Table S6. Fit data for the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of the SiOC-PDCs with different carbon content shown in the manuscript in Figure 4b).

sample	shift/width	C-species		
		$\text{C}_{\text{sp}2}$	$\text{C}_{\text{sp}2}$	$\text{C}_{\text{sp}3}$
SiCO-C14%	δ (ppm)	139.28	-	23.84
	fwhm (ppm)	76.21	-	83.40
SiCO-C24%	δ (ppm)	137.6	127.46	23.51
	fwhm (ppm)	107.31	31.29	47.7
SiCO-C36%	δ (ppm)	122.32	118.43	-
	fwhm (ppm)	28.24	90.16	-
SiCO-C55%	δ (ppm)	130.66	121.17	-
	fwhm (ppm)	82.13	25.63	-

Table S7. Percentages of the C-fractions achieved from the Hahn-echo ^{13}C MAS NMR spectra of the SiOC-PDCs in Figure 4b).

sample	C-species in %		
	$\text{C}_{\text{sp}2}$	$\text{C}_{\text{sp}2}$	$\text{C}_{\text{sp}3}$
SiCO-C14%	52	-	48
SiCO-C24%	35	19	46
SiCO-C36%	6	94	-
SiCO-C55%	87	13	-

Table S8. Fit data for the ^{13}C CPMAS NMR spectra of the SiOC-PDCs with different carbon content shown in the manuscript in Figure 4c).

sample	shift/width	C-species			
		CO-group	$\text{C}_{\text{sp}2}$	CSi_4	$\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$
SiCO-C14%	δ (ppm)	176.08	139.66	15.02	-13.31
	fwhm (ppm)	15	29.50	32.8	42.47
SiCO-C24%	δ (ppm)	175.09	138.9	14.88	-12.85
	fwhm (ppm)	15.25	32	32	57.07
SiCO-C36%	δ (ppm)	173.7	130.4	14.45	-10.65
	fwhm (ppm)	12.26	39	32.44	50.54
SiCO-C55%	δ (ppm)	174.9	131.06	15.34	-13.58
	fwhm (ppm)	17.91	32.72	32.31	30.92

Table S9. Percentages of the C-fractions obtained from the ^{13}C CPMAS NMR spectra of the SiOC-PDCs in Figure 4c).

sample	C-species in %			
	CO-group	C _{sp2}	CSi ₄	SiC _x O _{4-x}
SiCO-C14%	31	28	26	15
SiCO-C24%	29	27	29	15
SiCO-C36%	14	47	13	26
SiCO-C55%	20	56	14	10

Additional NMR spectra

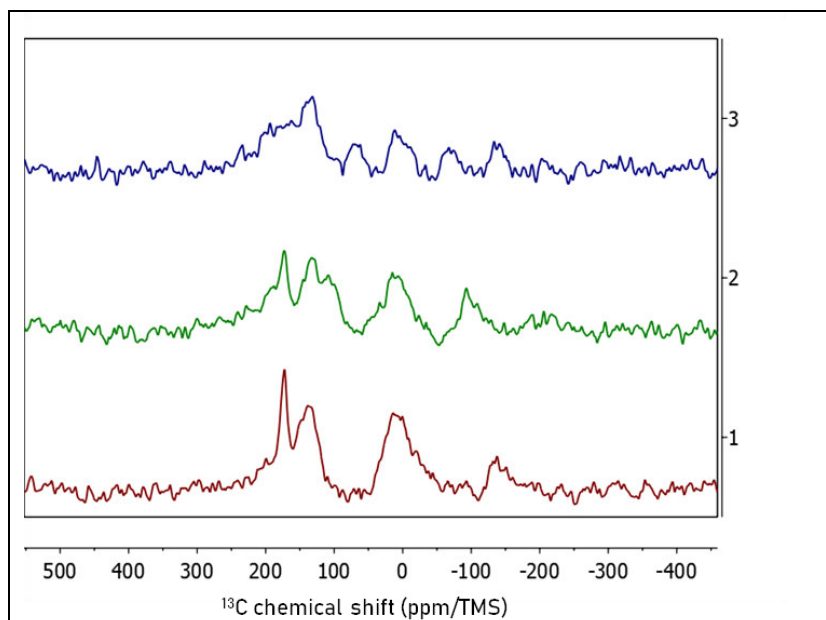
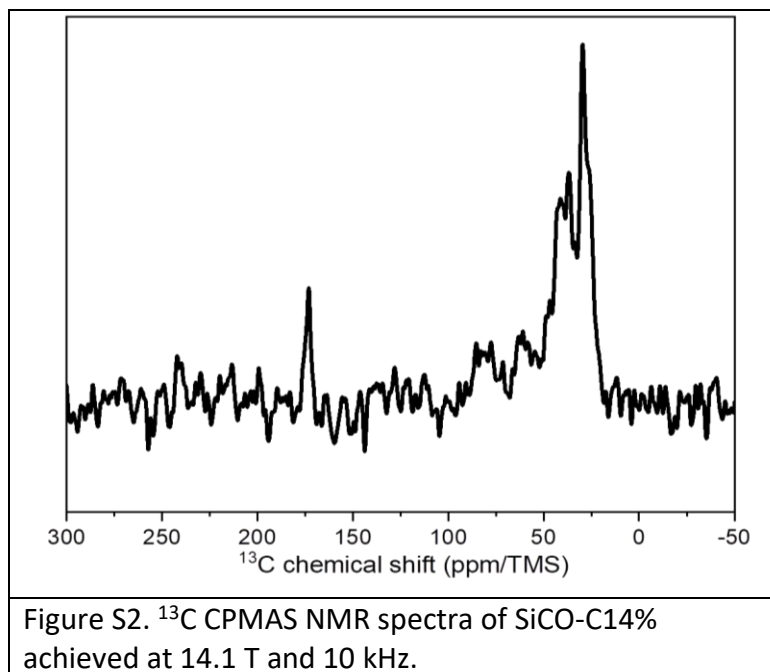


Figure S1. ^{13}C CPMAS NMR spectra of SiCO-C14% collected at 7 T applying the different spinning frequencies of 1) 10 kHz 2) 7 kHz and 3) 5 kHz to inspect the isotropic chemical behavior of the signal at 175 ppm.



Atomistic modelling

Molecular dynamics simulations

Molecular-dynamics (MD) cook-and-quench simulations were performed using LAMMPS [1] in order to prepare amorphous silica and carbon models; the silica models were then used as host matrix for further embedding of C and further optimized using density functional theory calculations (details see below). In all MD simulations an Nose-Hoover thermostat [2,3] and a Parrinello-Rahman barostat [4] was used to control temperature and pressure. A time step of 1 fs, and damping factors of 100 fs (thermostat) and 1000 fs (barostat) were used. For silica, we used the recent Gaussian Approximation Potential (GAP) of Erhard et al. [5], which is capable to generate ideal networks by simple melt quenching. Initially a crystalline structure consisting of 192 atoms was heated to 3000 K, then quenched back to 300 K and finally relaxed at zero K. Four-fold coordinated carbon was now introduced by (i) replacing a Si atom in the silica network with C, (ii) removing all neighboring O, and (iii) displacing all 2nd nearest-neighbor Si atoms towards the inserted C. Thereafter density functional theory (DFT) relaxation are performed for further optimization (computational details, see below). We emphasize that these DFT relaxations must be performed with care to preserve the ideal 4-fold coordination of C and/or Si in the vicinity of

the inserted C. After several attempts we found that compression of the initial (carbonized) structure and slowly releasing the stress (by iteratively increasing the volume isotropically in between atomic relaxations) significantly helps to avoid breaking of bonds during optimization. Eventually (after four to five iterations), a full optimization of the model (keeping the orthogonality of the cell vectors) is performed. Despite this careful construction, still, some of the C-Si bonds break during the relaxation processes, eventually leading to the occurrence of minor defects. Chemical shifts associated with atoms inside such defective environments are not further reported here.

For the disordered carbon model, a classical interatomic potential [6] was used. Various replicas were considered. Each replica consisted of randomly distributed C chains and rings. In more detail, lignin fragments [7], with all non-carbon atoms stripped off were distributed on a regular grid and rotated randomly. The system was heated to 1000 K, then quenched back to 300 K and finally relaxed at zero K. The lowest-energy structure among all replicas was further optimized using DFT calculations. This configuration consists of 72% 3-fold, 23% 4-fold, and 5% 2-fold coordinated carbon.

Electronic structure calculations

The electronic-structure calculations were performed using the projector-augmented plane wave DFT codes GPAW (for optimization) and VASP (for calculating chemical shifts) [8–11]. In both cases, the PBE [12] implementation of the generalized-gradient approximation was used. For all DFT calculations, the energy cut-off was set to 800 eV. Brillouin-zone samplings [13] are listed in Table 1 together with cell dimensions and corresponding k-point densities. We have verified that the calculated chemical shifts are converged within +/- 1 ppm.

Table S10. Lattice parameters, Monkhorst-Pack k-point meshes, and corresponding k-point densities $n_k = N_k * a_k$ for all considered systems. For SiCO, various compositions were considered; we thus give the average lattice parameters.

System	Lattice parameters (Å)			# of k points			K-point density (Å)		
	a ₁	a ₂	a ₃	N ₁	N ₂	N ₃	n ₁	n ₂	n ₃
SiOC	13.353	13.220	13.419	1	1	1	13	13	13
d-C	14.526	9.544	8.430	1	2	2	14.5	19	17
TMS	15.000	15.000	15.000	1	1	1	15	15	15

Chemical shifts

The Tables S11 and S12 summarize the calculated chemical shifts of Si and C in different chemical environments. This data forms the basis of the histograms presented in Figure 2 in the main text.

Table S11. Calculated chemical shifts and standard deviations in ppm for Si in different environments. The degeneracy reflects the number of atoms in a particular bonding environment present in all model systems.

Bond. Env.	degeneracy	Relative to SiO ₄	Relative to TMS	stdev
SiO ₄	1070	0	-103	11
SiCO ₃	161	+ 33	-70	15
SiC ₂ O ₂	32	+ 64	-39	10
SiC ₃ O	9	+ 100	-3	16
SiC ₄	6	+ 93	-10	8

Table S12. Calculated chemical shifts and standard deviations in ppm for C in different environments.

Bond. Env.	degeneracy	Relative to SiC (zincblende)	Relative to TMS (Si(CH ₃) ₄)	stdev
CSi ₄	47	39	80	18
CSi ₂ H ₂	8	-25	16	2
CC ₃	98	112	153	18

CC ₄	31	50	91	15
CSi ₃	98	36	77	38
CC ₂	7	155	196	43

References

- [1] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications* 271 (2022) 108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [2] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions.
- [3] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- [4] M. Parrinello, A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *Journal of Applied Physics* 52 (1981) 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [5] L.C. Erhard, J. Rohrer, K. Albe, V.L. Deringer, A machine-learned interatomic potential for silica and its relation to empirical models, *npj Comput Mater* 8 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41524-022-00768-w>.
- [6] P. Erhart, K. Albe, Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide, *Phys. Rev. B* 71 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035211>.
- [7] M. Ziegłowski, S. Trosien, J. Rohrer, S. Mehlhase, S. Weber, K. Bartels, G. Siegert, T. Trelenkamp, K. Albe, M. Biesalski, Reactivity of Isocyanate-Functionalized Lignins: A Key Factor for the Preparation of Lignin-Based Polyurethanes, *Front. Chem.* 7 (2019) 562. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00562>.
- [8] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [9] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169–11186.
- [10] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I.E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M.N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E.D. Hermes, P.C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J.R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K.S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K.W. Jacobsen, The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms, *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017) 273002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa680e>.
- [11] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H.A. Hansen, H.H. Kristoffersen, M. Kuisma, A.H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P.G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N.A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G.A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G.K.H. Madsen, R.M. Nieminen, J.K. Nørskov, M. Puska, T.T. Rantala, J. Schiøtz, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, *Electronic*

structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 253202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/253202>.

- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.

6.2 Untersuchung zur elektrochemischen Natriumspeicherung in SiCN als Elektroden in Na/Na⁺-Batteriezellen

Die Natriumspichereigenschaften der polymerabgeleiteten Siliziumcarbonitridkeramik (SiCN) werden mittels *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR analysiert. Hierfür wird eine elektrochemische Zelle vorbereitet, die aus Natriummetall als Gegenelektrode und SiCN als Arbeitselektrode besteht. Als Elektrolyt dient Natriumhexafluorophosphat, NaPF₆. Für den Zellaufbau wird das konventionelle in Kapitel 5 dargestellte Zelldesign benutzt. Zur elektrochemischen Speicherung von Na/Na⁺ in SiCN-Elektrodenmaterial wird die Na|NaPF₆|SiCN-Zelle zwischen -30 mV und 2,5 V vs. Na/Na⁺ für ca. 3 Tage zyklisiert. Während der ablaufenden elektrochemischen Prozesse werden strukturelle Änderungen in der lokalen Natriumumgebung in der Zelle mittels ²³Na *in-situ* NMR sichtbar gemacht. In Abhängigkeit vom Ladezustand der Zelle werden Erkenntnisse über den Natriumionenfluss zwischen zwei Elektroden, die Natriumeinlagerung in SiCN, die Zersetzung des Elektrolyten und die Bildung von Natriumdendriten erhalten. Schließlich lassen sich aus den Messungen Aussagen über die Reversibilität der Sodierung-Desodierungsvorgänge in der Na|NaPF₆|SiCN-Zelle ableiten. Da ²³Na *in-situ* NMR-Spektren unter statischen Bedingungen aufgenommen werden und die elektrochemische Zelle ein Mehrkomponentensystem darstellt, wird eine geringe Auflösung der Spektren infolge von Linienverbreiterungen und Signalüberlagerung beobachtet, wodurch die Interpretation der Ergebnisse herausfordernd ist. Dementsprechend wird die betrachtete Zelle nach der galvanostatischen Zyklisierung unter inerter Atmosphäre zerlegt um das sodierte SiCN-Material durch hochaufgelöste ²³Na *ex-situ* MAS NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Die Erfassung der ²³Na *ex-situ* MAS NMR-Spektren bei 7 T und 14,1 T liefert Informationen über die Natriumspeicherung in der SiCN-Elektrode sowie über natriumhaltige Spezies, die an der Oberfläche vom zyklisierten SiCN gebildet wurden. Daneben wird der Einfluss der Magnetfeldstärke auf die Linienform untersucht und das Vorhandensein der Natriumspezies in SiCN mit unterschiedlich starken Quadrupolwechselwirkungen bestätigt.

Zusammenfassend werden die SiCN-Polymerkeramiken als Aktivmaterial in elektrochemischen Zellen eingesetzt und zum ersten Mal unter Verwendung der ²³Na *in-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie im Bezug auf Natriumspichereigenschaften charakterisiert. Die Kombination aus den ²³Na *in-situ* NMR und ²³Na *ex-situ* MAS Festkörper-NMR-Untersuchungen zeigt, dass das hoch ungeordnete SiCN-Keramikmaterial ein großes Potential für die Einlagerung von Natrium besitzt.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in *Batteries & Supercaps* veröffentlicht.

E. Šić, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*

SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid-State NMR

Batteries & Supercaps **2022**, 5, e202200066.

DOI: 10.1002/batt.202200066

SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid-State NMR

Edina Šić,^[a] Marco Melzi d'Eril,^[b] Konstantin Schutjajew,^[c] Magdalena J. Graczyk-Zajac,^[b, d] Hergen Breitzke,^[a] Ralf Riedel,^[b] Martin Oschatz,^[c] Torsten Gutmann,^{*[a]} and Gerd Buntkowsky^{*[a]}

Polymer-derived silicon carbonitride ceramic (SiCN) is used as an electrode material to prepare cylindrical sodium/sodium ion cells for solid-state NMR investigations. During galvanostatic cycling structural changes of the environment of sodium/sodium ions are investigated by applying ^{23}Na in-situ solid-state NMR. Changes of the signals assigned to sodium metal, intercalated sodium cation and sodium cation originating from the electrolyte are monitored as well as the occurrence of an

additional signal in the region of metallic sodium. The intensity of this additional signal changes periodically with the cycling process indicating the reversibility of structures formed and deformed during the galvanostatic cycling. To identify interactions of sodium/sodium ions with the SiCN electrode materials, the cycled SiCN material is studied by ^{23}Na ex-situ MAS NMR at high spinning rates of 20 and 50 kHz to obtain appropriate spectral resolution.

Introduction

In times of increasing digitization, changes of modern information and communication technologies and the ongoing energy revolution from fossil resources to renewable resources, the market requires efficient electrochemical energy storage materials with optimum physical-chemical properties such as high energy density, wide temperature range of operation, fast charging/discharging, long lifetime etc. The shortage of resources and material availability as well as limited recycling processes lead to an increased focus on alternative materials.^[1,2] The development of cost-effective energy storage systems addressed with an evaluation of sustainable energy technolo-

gies has become a global challenge.^[3,4] Currently, high performance alkali batteries are one of the key component technologies used in diverse energy storage devices.^[5,6] The idea of cost-efficient sodium storage systems goes back to the 1960s where the ability of sodium ion transport in sodium- β -alumina (NaAl_3O_7) was discovered,^[7] leading to promising developments in the following periods, i.e., of the high temperature sodium-sulfur and sodium-nickel chloride batteries.^[8,9] In the meantime, lithium containing battery systems have been developed and studied in more detail due to their high energy density playing an important role in the stationary, mobile and transportation energy sector.^[10–13] Many efforts have been made on the improvement of electrode materials as hosts for lithium insertion, particularly using graphite, different carbon nanostructures, disordered carbon and silicon based materials.^[14–17]

Owing to the criticality of lithium as a resource for lithium-ion battery (LIB) components,^[18] an active research on the potential of sodium as an abundant and low-cost alternative for sodium-ion battery (SIB) components has started in the past few years.^[9,13,19–23] Sodium exhibits physical-chemical features comparable to lithium, leading to analogous operating principles with respect to large-scale energy storage applications and makes up ca. 2.6% of the earth crust.^[2,24,25] Due to the more covalent character of the carbon-lithium bond compared to the carbon-sodium bond and the higher formation energy for NaC_6 compared to LiC_6 , the commonly used commercial graphite electrode materials for lithium batteries are less suitable for sodium batteries as charge carrier,^[26,27] although exfoliated graphite has been addressed in some works.^[13,28,29] Despite strong efforts in material design to overcome this issue, such as e.g., materials with disordered structure, extrinsic defects and large interlayer distances, such as hard carbons, carbon black, graphene, tin sulfide based compounds and functionalized organic materials, there is still the lack of an efficient electrode

[a] E. Šić, Dr. H. Breitzke, Dr. T. Gutmann, Prof. Dr. G. Buntkowsky
Eduard Zintl Institute for Inorganic and Physical Chemistry
Technical University of Darmstadt
64287 Darmstadt, Germany
E-mail: gutmann@chemie.tu-darmstadt.de
gerd.buntkowsky@tu-darmstadt.de

[b] M. Melzi d'Eril, Dr.-Ing. M. J. Graczyk-Zajac, Prof. Dr. R. Riedel
Department of Materials and Earth Sciences,
Group of Dispersive Solids
Technical University of Darmstadt
64287 Darmstadt, Germany

[c] Dr. K. Schutjajew, Prof. Dr. M. Oschatz
Institute for Technical Chemistry and Environmental Chemistry
Friedrich-Schiller-University Jena
07743 Jena, Germany

[d] Dr.-Ing. M. J. Graczyk-Zajac
EnBW Energie Baden-Württemberg AG
Durlacher Allee 93, 76131 Karlsruhe,
Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/batt.202200066>

© 2022 The Authors. Batteries & Supercaps published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

material for commercial sodium based energy storage materials.^[30–40]

In our previous works^[41] high reversible lithiation capacity between 486 and 724 mAh g⁻¹ for polymer-derived ceramics such as silicon carboxide (SiOC) or silicon carbonitride (SiCN) has been found when applied as an electrode. An in-depth study of these micro- and nanostructured ceramics revealed SiO_{4-x}C_x/SiC_xN_y moieties, amorphous parts, and free carbon sheet components in the materials.^[42–48] Hereby, the silicon atoms are tetrahedral surrounded by carbon and oxygen or nitrogen, whereas carbon in segregated phase exhibits sp² hybridized bonds. Defects in the structure, edges in the graphene layers as well as the porous structure provide host-sites for ion adsorption and metal intercalation.^[48–51] Although, such silicon based PDCs have been studied as alternative anode suitable for lithium storage insertion and a corresponding mechanism has been proposed,^[52] there are only few works addressing the sodium storage.^[53–55]

In this paper, we briefly investigate the fundamental sodium storage properties of a silicon-based polymer-derived SiCN ceramic (PDCs) as an anode material in a Swagelok-type ex-situ cell setup, before moving to our main target, the ²³Na in-situ solid-state NMR spectroscopy (ssNMR) of the system in cylindrical sodium/sodium ion cells^[56–58] which enables us to monitor structural changes of the sodium/sodium ion environments and their reversibility during the cycling process in an active cell. To the best of our knowledge, this is for the first time that the sodium storage into the highly porous SiCN ceramics and the structural changes within the SiCN electrode material during the charging and discharging processes are directly monitored in-situ under the active conditions of a cell. A major experimental challenge in the interpretation of the in-situ ssNMR spectra is the broad line-width of the spectral components. Caused by magnetic susceptibility inhomogeneities due to the cell components and quadrupolar and paramagnetic line-broadening, the spectra consist of broad, overlapping resonances.^[58–61] In order to aid in the chemical assignment of individual spectral components in the in-situ NMR experiment, additional ²³Na ex-situ ssNMR experiments under MAS conditions were performed.^[62]

The paper focuses on two fundamental issues, namely i) the preparation of consistent cylindrical cells with an internal diameter of 15 mm suitable for reproducible electrochemical performance of sodium on SiCN, and ii) the establishment and prove of local structure changes of the sodium environment within SiCN electrode materials as well as its reversibility behavior during charging and discharging processes.

Experimental Section

Material synthesis

To produce the amorphous SiCN ceramics containing 40%–50% carbon, the polymer perhydropolysilazane dissolved in di-n-butyl ether (PHPS in DBE, AZ Electronic Materials) and the carbon source divinyl benzene (DVB, Sigma Aldrich, UK) were used. Approximately, 10 ppm of Pt⁽⁰⁾-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane,

diluted in xylene (Sigma-Aldrich, UK) (0.06 mL solution) were added as a catalyst. Reflux of the reaction mixture at 120 °C for 6 h enabled hydrosilylation reaction of the DVB with the PHPS and a preceramic intermediate was obtained. The sample was transferred to a Schlenk tube under argon and brought to 250 °C for 3 h with a programmable furnace to enhance the cross-linking. Subsequently the temperature was increased to 1000 °C at a rate of 100 K/h and kept for 3 h to complete the pyrolysis step. After cooling the sample down to room temperature at a rate of 100 K/h the material is ready for further processing which can take place under air.

After pyrolysis, the samples were ground by hand and milled using a zirconia grinding beaker and a rocker mill “MM 400” (Retsch GmbH, Germany) for 1 h with a frequency of 30 Hz. Subsequently the powders were sieved to particle sizes < 40 μm. All material preparation steps and storage apart from milling and printing took place under inert conditions in an argon atmosphere in order to prevent oxidation of the samples.^[63]

Ex-situ electrochemical cell setup and cycling

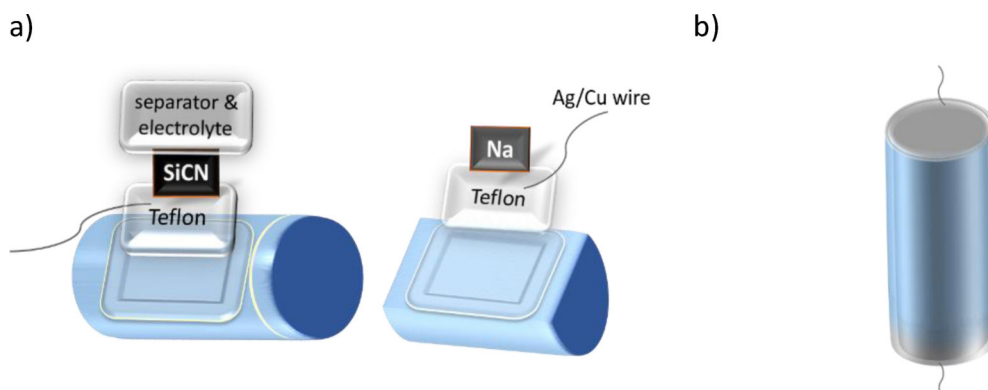
In the first step, 1 g of the ground and sieved (40 μm) SiCN was mixed with an aqueous solution containing 5 wt % of carboxymethylcellulose (CMC, Sigma-Aldrich) to obtain an emulsion. After adding 21.3 mg of carbon black (TIMCAL Super P Conductive Carbon Black) and 53.2 mg of styrene butadiene rubber (SBR, ZEON) the viscosity was adjusted by adding distilled water, and dispersed using an Ultra Turrax T25, to obtain a printable slurry. The slurry was printed on a Cu-foil (9 μm thickness) using a doctor blade set to obtain a film of 125 μm thickness. The foil was dried overnight at 40 °C and subsequently was cut in 10 mm diameter discs. Before being stored in the glovebox, the discs had to undergo another drying process under vacuum which was performed in a Büchi glass tube furnace B-585 for 24 h at 80 °C.

The electrodes were then tested using a Swagelok-type cell in half cell configuration. For this purpose, a metallic sodium (Alfa Aesar Sodium Ingot 99.8%) disc of 10 mm diameter was cut and used as a counter electrode (and also as a reference electrode). A disc cut from a quartz microfiber filter (GE Healthcare Life Sciences, Whatman) of 14 mm diameter was used as a separator. 180 μL of a 1 M solution of NaPF₆ in a 3:7 v/v mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate was dropped on the separator before closing the cell.

The voltage in the system is referred to Na/Na⁺ whereas the current density values are referred to the theoretical capacity of the system Li/graphite to provide comparability with the systems in the literature.

Electrochemical cell setup and cycling

For in-situ solid-state NMR measurements an electrochemical cell (Scheme 1) with a cylindrical shape and an internal diameter of 15 mm was prepared under argon atmosphere keeping the water and oxygen concentration equal or below 0.5 ppm. Serving as the counter electrode, metallic sodium (Sigma-Aldrich) was supported on a copper current collector as well as on a Teflon sheet with a thickness of 0.5 mm providing a densely stacked electrode area. Using a piece of borosilicate glass fiber sheet (Ahlstrom-Munksjö) dried in vacuum at 80 °C, the sodium electrode was separated from the SiCN working electrode. 160 μL of 1 M NaPF₆ electrolyte in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC 3:7 volume ratio with 5 wt % of fluoroethylene carbonate additive, Xiamen Tob New Energy Technology Co., Ltd) was distributed over the separator uniformly placed on the SiCN side of the cell. To ensure inert conditions inside of the battery and prevent any sodium



Scheme 1. a) Illustration of the cell components that were used to prepare the electrochemical cell. The counter electrode (right side) contains sodium which is fixed on a Teflon sheet and connected to an Ag/Cu wire. The working electrode (left side) contains SiCN which is also fixed on a Teflon sheet and connected to an Ag/Cu wire. Between the electrodes a borosilicate glass fiber sheet is used as separator on which the electrolyte was distributed. b) Illustration of the closed cylindrical cell composed of the cell components depicted in a).

oxidation, the external cell capsule was covered with cyanoacrylate glue (Pattex). The rates of the charging and discharging cycles were chosen according to the theoretical specific capacitance of graphite of $C = 372 \text{ mAhg}^{-1}$, calculated from the stoichiometry of lithium-graphite intercalation compound Li-GIC (LiC₆).^[64] In the in-situ ssNMR studies the prepared cell was initially cycled at a rate of $C/10$ for ca. 17 h, followed by a slower cycling rate of $C/30$. The cell charge/discharge was carried out on a Bio-Logic SP-150 cycler using the EC-Lab software version 11.40, employing a voltage variation window between -0.03 and $2.5 \text{ V vs. Na/Na}^+$.

²³Na in-situ solid-state NMR

²³Na in-situ solid-state NMR measurements were performed on a Bruker Avance III 300 MHz NMR spectrometer at 7 T corresponding to a frequency of 79.38 MHz for ²³Na. This spectrometer was equipped with a single channel in-situ probe from NMR SERVICE allowing galvanostatic cycling of the cells during solid-state NMR measurements. After assembly, the electrochemical cell was placed in the Ag/Cu coil inside of the probe having a perpendicular orientation with respect to the external static field. Adjustment of the probe resonance circuit conditions during the galvanostatic cycling was performed, recalibrating the carrier frequency automatically by applying a low power continuous wave pulse (0.1 W) to optimize the tuning and matching according to the reflected power. Low-pass filters were connected on the autotune controller inhibiting frequency passages greater than 90 MHz. The ²³Na in-situ NMR spectra were recorded using a laboratory written pseudo 2D solid-echo sequence that includes an autotuning procedure after each single spectrum presented in Figure 1. The pulse lengths in the echo sequence were set to 5 μs at 300 W. The recycle delay was set to 50 ms collecting 15 000 or 30 000 scans per single spectrum. The ²³Na chemical shift was referenced to the signal of an aqueous 1 M NaCl solution (0 ppm).^[65]

To illustrate changes in the in-situ NMR spectra during the cycling process, each single spectrum was deconvoluted by combined Gauss-Lorentz lines. An example for the deconvolution is given in Supporting Information Figure S8 and Table S1. The relative areas of the metal signal at 1120 ppm ($A_{r,m}$), the shoulder signal at 1128 ppm ($A_{r,s}$), and the electrolyte signal at -13 ppm ($A_{r,e}$) are plotted as function of the time progress of the cycling experiment. They are calculated from the absolute areas $A_{a,e}$, $A_{a,m}$ and $A_{a,s}$ according to Equations (1a–c). Note, that the ²³Na in-situ NMR data are only semi-quantitative with respect to the sodium metal content due to the skin depth effect on the metal.

$$A_{r,m} = \frac{A_{a,m}}{A_{a,e} + A_{a,m} + A_{a,s}} \quad (1a)$$

$$A_{r,e} = \frac{A_{a,e}}{A_{a,e} + A_{a,m} + A_{a,s}} \quad (1b)$$

$$A_{r,s} = \frac{A_{a,s}}{A_{a,e} + A_{a,m} + A_{a,s}} \quad (1c)$$

²³Na ex-situ solid-state NMR

After 58 h of cycling of the Na|NaPF₆|SiCN cell, sodium was plated onto SiCN electrode for 10 h at the minimal voltage of $-0.03 \text{ V vs. Na/Na}^+$ and a current of 20 μA, and then subjected to ²³Na ex-situ MAS NMR measurements. For sample preparation, under an argon atmosphere the electrode material was removed from the copper foil, washed with dimethyl carbonate (Sigma-Aldrich), dried in vacuum, and packed into a 1.3 mm zirconium oxide rotor. ²³Na ex-situ MAS NMR spectra displayed in Figures S7 and 2(a and b) were recorded on a 300 MHz Bruker Avance III HD NMR spectrometer at 7 T corresponding to a frequency of 79.38 MHz for ²³Na, employing a double resonance 1.3 mm ¹H/X probe. The accumulation of 4000 scans was performed at a spinning frequency of 50 kHz by applying the Hahn-echo sequence with 90° and 180° pulses of 1.9 μs and 3.8 μs, respectively, using a recycle delay of 50 ms and a spacing of one rotor period (20 μs) between the two pulses. The pulse lengths were optimized on NaNO₃. The ²³Na chemical shift was referenced to the signal of NaCl powder (7.21 ppm).^[66] Additional experiments were performed with single pulse excitation to obtain a nutation in the range between 0.2 and 2.0 μs. Each single spectrum in the nutation curve (Figure 2a) was recorded with 1280 scans and a repetition time of 2.5 s. The spectrum shown in Figure 2(b, blue curve) was obtained with a short excitation pulse ($p1 = 0.1 \text{ μs}$, i.e., flip angle small against 90°) using a recycle delay of 0.5 s and 81920 accumulations.

²³Na ex-situ MAS NMR spectra displayed in Figure 2(b and c) were recorded on a 600 MHz Bruker Avance III HD NMR spectrometer at 14.1 T corresponding to a frequency of 158.74 MHz for ²³Na, employing a double resonance 1.3 mm ¹H/X probe. The accumulation of 40960 scans was performed at a spinning frequency of 20 kHz by applying single pulse excitation with short excitation pulse ($p1 = 0.1 \text{ μs}$, i.e., flip angle small against 90°) using a recycle

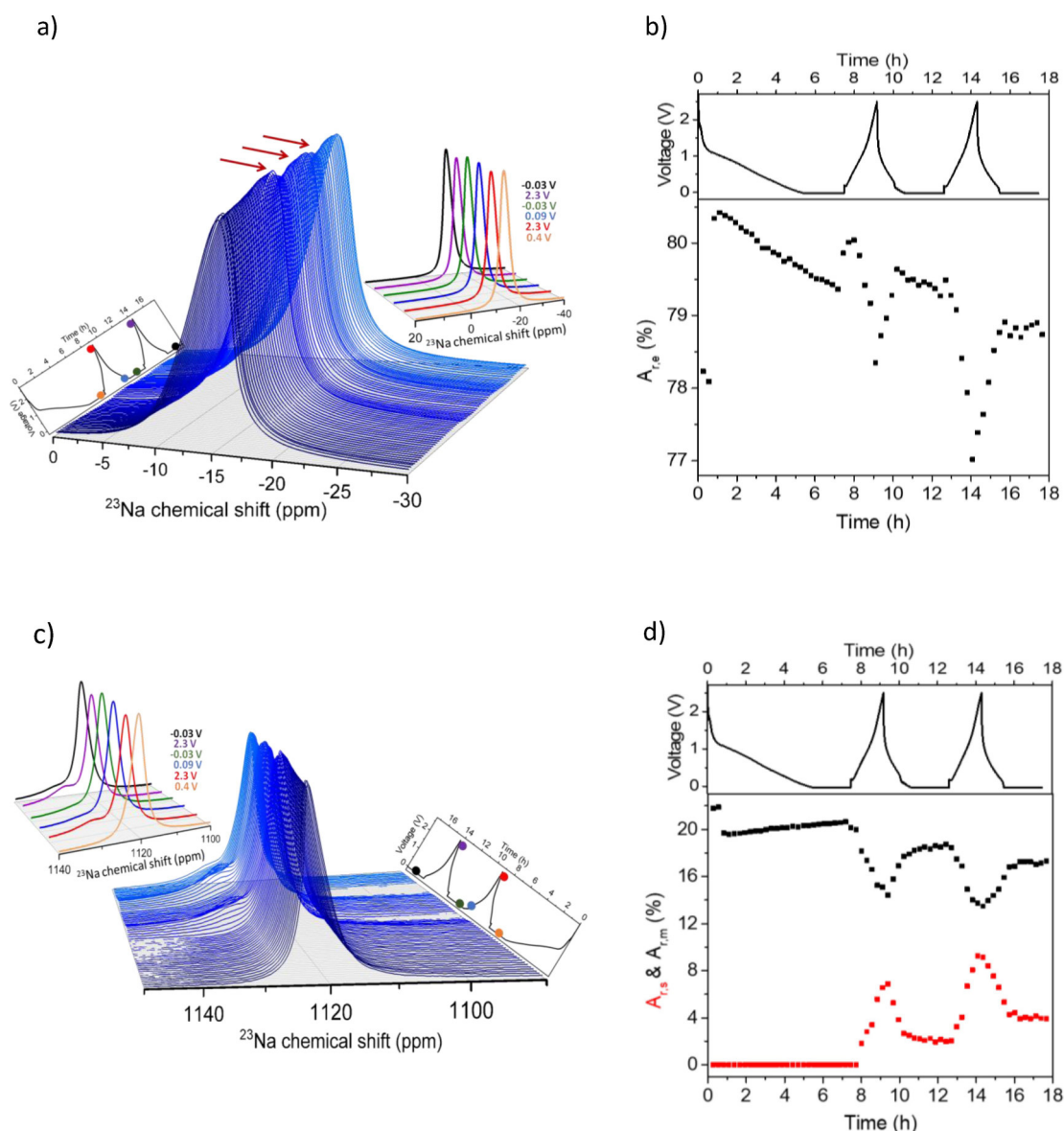


Figure 1. a) Enlarged 3D view of the ²³Na in-situ NMR spectra of the electrolyte region (0 to -30 ppm) for the Na|NaPF₆|SiCN cell. The electrochemical cycling was conducted in the voltage window of -0.03 to 2.5 V vs. Na/Na⁺ applying a current of ±75 μA for 16.56 h. Extracted ²³Na NMR spectra at various charging stages are shown in the right corner to illustrate intensity fluctuations. b) Relative peak areas $A_{r,e}$ of the electrolyte signal obtained by peak deconvolution as a function of the time progress of the cycling experiment. c) Enlarged 3D view of the ²³Na in-situ NMR spectra of the metal region (1150 to 1090 ppm) and extracted ²³Na NMR spectra at various charging stages to illustrate changes of the shoulder signal at 1128 ppm. d) Relative peak area $A_{r,m}$ for the metal (black curve) and relative peak area $A_{r,s}$ for the shoulder signal (red curve) plotted as a function of time progress of the cycling experiment.

delay of 0.5 s. The ²³Na chemical shift was referenced to the signal of NaCl powder (7.21 ppm).^[66]

Results and Discussion

First insights on the sodiation properties of the PDC material were obtained by performing galvanostatic charge/discharge experiments (Figure S1a) with a current of 37.2 mA g⁻¹ and a lower voltage limit of -0.03 V vs. Na/Na⁺. The lower limit was set to a value where metallic sodium deposition is expected and was chosen in accordance with previous experiments on Li cells containing the PDC materials.^[52] In the first cycle a capacity

of 269 mAh g⁻¹ was reached, of which 108 mAh g⁻¹ could be reversibly cycled. These values indicate the fundamental possibility of anodic sodium storage in PDC ceramics and even more importantly show the prospect of these materials in storing reversibly plated sodium species. Cyclic voltammetry at a scan rate of 20 μV s⁻¹ (Figure S1b) reveals only one signal during the cathodic scan starting at approximately -0.05 V vs. Na/Na⁺ with the corresponding anodic signal found at 0.15 V vs. Na/Na⁺, which is presumably the reverse process of the cathodic peak, according to peak separation and current. The voltage regions more positive than 0.15 V vs. Na/Na⁺ are dominated by a constant current, indicating a process of a capacitive type. From the presence of only one distinguishable

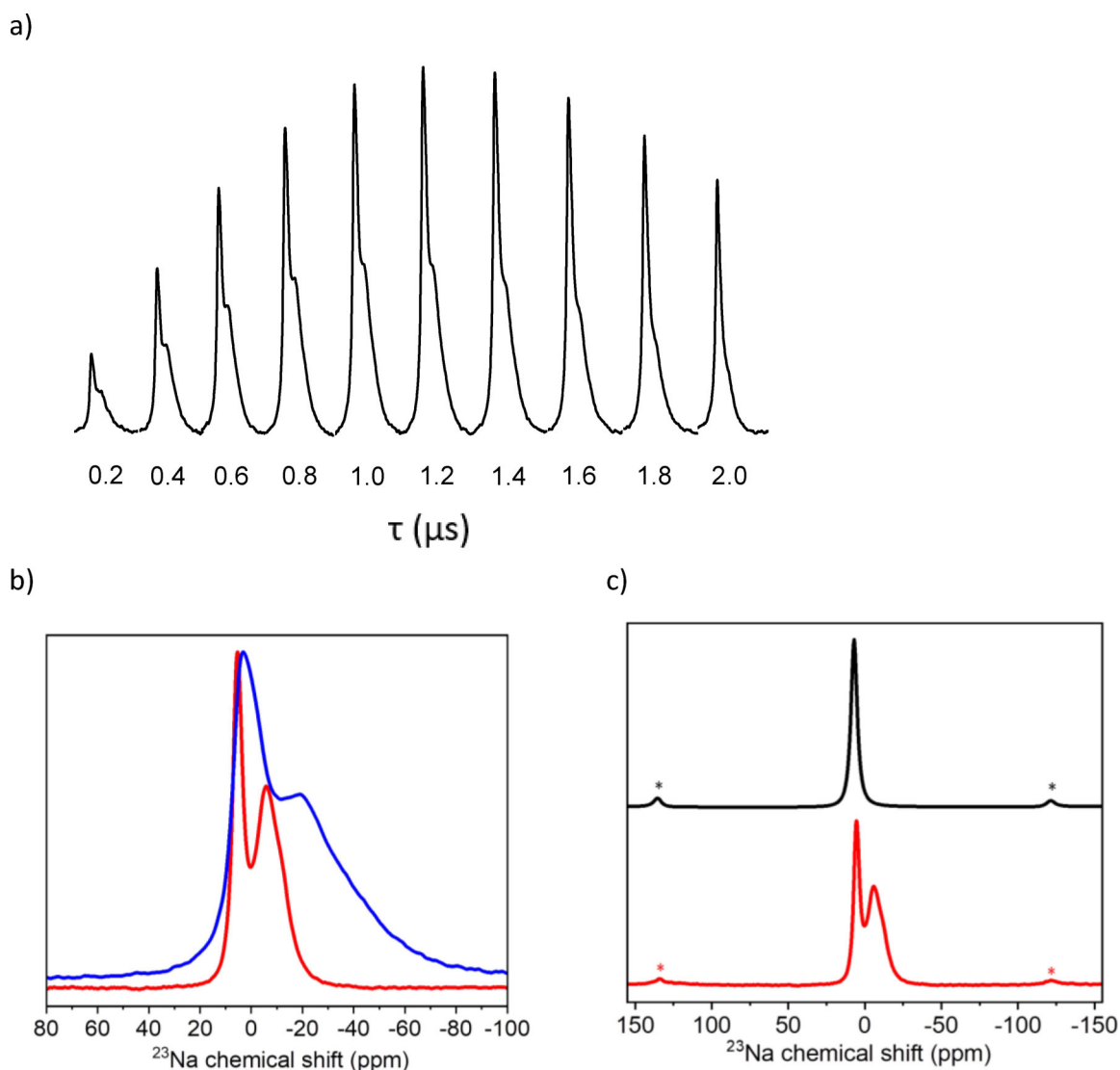


Figure 2. a) Nutation curve recorded at 7 T with single pulse excitation for the signal region of the electrolyte signal, showing the different behavior of the narrow and the broad signal. b) Comparison of the ^{23}Na MAS spectrum of the cycled SiCN obtained at 7 T (blue curve) and at 14.1 T (red curve). c) ^{23}Na MAS NMR spectra of NaF (black curve) and of the cycled SiCN (red curve) obtained at 14.1 T. Note: Asterisk denotes spinning side bands. Signal enhancement in the ^{23}Na MAS NMR spectrum of the NaF reference was achieved by applying a 90° pulse of $2.5\ \mu\text{s}$.

current peak, it can be concluded that most probably only one process is responsible for the sodium storage at the low voltage plateau, which is likely the reversible metal plating, as indicated also by previous results on Li-systems.^[67,68]

The voltage profile of the Na|NaPF₆|SiCN cell and an enlarged 3D view of the spectral ranges between 0 and -30 ppm as well as between 1150 and 1090 ppm of the corresponding ^{23}Na in-situ NMR spectra are displayed in Figure 1(a) and (c), respectively. The full spectral range is shown in Figure S2. The ^{23}Na in-situ NMR spectra show significant changes in the intensity of the signal at around -13 ppm (Figure 1a), which is assigned to Na⁺ ions in the electrolyte solution.^[58,60] Looking at the inset of the ^{23}Na spectra in Figure 1(a) during the sodiation process (voltage approaches -0.03 V vs. Na/Na⁺) no significant change of the intensity of the electrolyte signal is obtained. As the voltage reaches higher

values of up to 2.5 V vs. Na/Na⁺ during the desodiation, the intensity of the electrolyte signal decreases significantly. Subsequently, when the voltage goes to the lower cut-off again, the signal intensity returns to the initial state. For the next cycling period, starting at around 13 h, a similar behavior is noticed. This finding is most probably related to the formation of a solid electrolyte interface (SEI) during the sodiation at higher voltages than 0.25 V vs. Na/Na⁺, while at lower voltages sodiation of free carbon in SiCN most probably starts where sodium intercalates into pores between carbon layers.^[57] This process should be reversible but is not visible in the ^{23}Na in-situ spectra, probably due to the quadrupole coupling and paramagnetic interaction of intercalated sodium yielding to broad signals that cannot be resolved under static condition, where the experiments were performed.

Variations of the ^{23}Na electrolyte signal intensity can be monitored by performing a deconvolution of the in-situ NMR spectra including an integration of the peak areas. In Figure 1(b), the extracted relative area of the electrolyte signal ($A_{r,e}$) is presented as a function of the time progress of the cycling experiment. This progression indicates insignificant changes of $A_{r,e}$ of about 3%, taking into account that the summation of the peak area is error-prone.

Next to this, the ^{23}Na in-situ NMR spectra show significant changes in the intensity of the signal at around 1120 ppm (Figure 1c) which corresponds to the sodium metal in the electrochemical cell.^[58,60] Deeper analysis of the intensity of this signal (Figure 1d, black curve) shows a similar time progress compared to the electrolyte signal. This is again a strong indication for reversibility of processes in the cell. Furthermore, next to the signal at 1120 ppm a shoulder signal at 1128 ppm becomes visible at higher voltages. This new broad signal may be attributed to dendritic sodium deposited at the counter sodium metal electrode.^[59,69] With increasing voltage of the cell, the shoulder signal rises in intensity (Figure 1d, red curve) suggesting an accumulation of sodium on the metal electrode while decreasing the sodium amount on SiCN. As presented in Figure 1(d, red curve), the relative area $A_{r,s}$ shows values up to 8% with time progress, whereas the metal peak area $A_{r,m}$ slopes to a similar value. With decreasing voltage, after the first cycle the shoulder signal disappears and has almost vanished completely (to ca. 2%) at -0.03 V .

In the second cycle starting at around 13 h, the shoulder signal at 1128 ppm has reappeared, featuring slightly more pronounced intensity yielding a relative area $A_{r,s}$ of 10% at the highest voltage of 2.5 V . This signal has not vanished completely at the lowest voltage of -0.03 V vs. Na/Na^+ in this cycle where a broad signal with low relative area remained (ca. 4%). This observation indicates the presence of residual dendrites on the sodium metal electrode and “dead” sodium stemming from dendrites that cannot be dissolved completely after the second cycle.

Similar observations have been also noticed on $\text{Li}||\text{Cu}$ cells where such broad underlying signal components were interpreted as “dead” lithium.^[70] The formation of “dead” sodium is also visible in further cycles that were performed at lower currents of $\pm 20\ \mu\text{A}$ as shown in Figures S3–S6. In this case an increase of the area of less than 2% is obtained per cycle. This means that with increasing number of cycles the amount of “dead sodium” increases which may affect the reversibility of the cycling especially when higher currents are applied to the cell.

^{23}Na ex-situ MAS NMR

To investigate the sodium storage into SiCN, the sodiated SiCN material was studied by ^{23}Na ex-situ MAS NMR after disassembling of the cell. In the initially obtained ^{23}Na MAS Hahn-echo spectrum of the SiCN material at 7 T (see overall spectrum in Figure S7a), signals in the chemical shift range of metallic sodium caused by the galvanostatic cycling are not visible. This

does not necessarily mean that metallic sodium is absent in the sample, since amorphous metallic sodium is most probably invisible in the spectrum due to strong quadrupolar coupling and paramagnetic broadening.

In the chemical shift range of the electrolyte (Figure S7b, red curve), significant changes between the spectrum obtained for the cycled SiCN sample and the SiCN sample wetted with the electrolyte (Figure S7b, black curve) are obtained. In the spectrum of the cycled SiCN, a narrow signal is visible. Next to this signal an overlaid broad shoulder signal becomes visible in the high field region of the spectrum, which is a first hint for various chemical environments of ^{23}Na stored in SiCN material.

To shed more light on the origin of the narrow and the broad signal, additional ^{23}Na MAS NMR nutation experiments were performed with single pulse excitation. To investigate the dependence of the spectral line-shape on the excitation pulse length, the nutation curve was recorded for pulse lengths in the range between 0.2 and 2.0 μs . As can be seen in Figure 2(a), the intensity of the broad signal drops down faster than for the narrow signal. Furthermore, the broad signal changes its shape with increasing pulse length. This observation indicates that the broad signal refers to species with large quadrupolar coupling which cannot be fully excited when the rf field strength B_1 becomes smaller than the quadrupolar coupling ω_Q for these species.

In particular, as shown in Figure S7(c), for very short pulse lengths of 0.1 and 0.2 μs the excitation of both the narrow and the broad signal is homogeneous. This does not seem to be the case for larger pulse lengths where the shape of the broad signal significantly changes. From these observations it is assumed that the sodium species referring to the broad signal have large quadrupolar couplings. This indicates that these species are in unsymmetric environment as this would be the case inside the disordered free carbon structures present in the SiCN ceramic. The narrow signal has a smaller quadrupolar coupling since its shape does not change over a large range of pulse lengths. This is a hint for sodium species in higher symmetric environments, probably sodium ions that are close to the surface of the SiCN material. Sodium ions from free electrolyte can be excluded for this sample since comparison with a freshly prepared SiCN sample wetted with the electrolyte solution shows a significant different chemical shift for the sodium in the electrolyte (about -21 ppm) as illustrated Figure S7(b, black curve).

To obtain more details on the origin of the narrow and broad line, additional ^{23}Na MAS NMR experiments were performed at a higher field of 14.1 T. The comparison of the spectrum obtained at 14.1 T with the one obtained at 7 T is shown in Figure 2(b). As clearly visible, the spectral line-shape strongly depends on the external magnetic field, which is most probably related to effects of the second order quadrupolar interaction leading to a strong broadening of signals at lower magnetic fields. With the current data a deeper line shape analysis is not feasible, since also at 14.1 T effects of second order quadrupolar interactions cannot be excluded. To overcome this issue, ultra-high field solid-state NMR, or multi-quantum NMR experiments (^{23}Na MQMAS) necessitating the

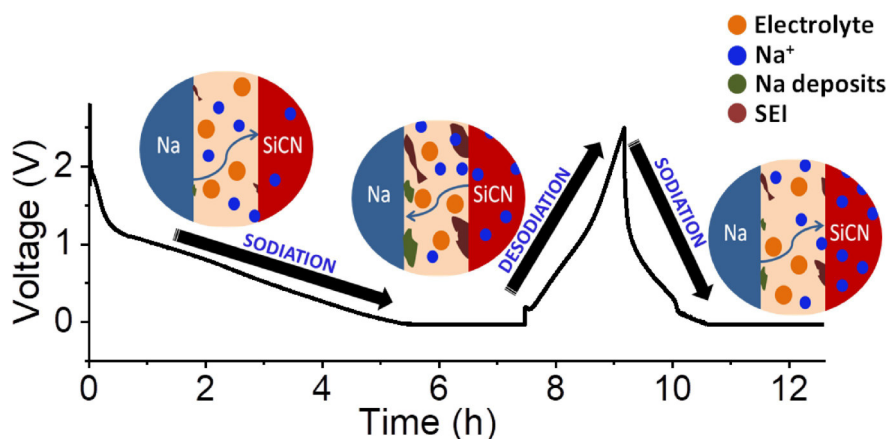


Figure 3. Schematic representation of the structural findings of the Na|NaPF₆|SiCN cell, determined by means of the ²³Na NMR spectra during the sodiation/desodiation process in the voltage window of −0.03 to 2.5 V vs. Na/Na⁺. During the first sodiation, mobile sodium ion movement to the SiCN electrode is depicted and the appearance of the SEI formation and the sodium electrodeposition is indicated. During the desodiation, the formed SEI and the sodium deposits such as dendrites and “dead sodium” are obtained, whose amount is decreased during the second sodiation process. Hereby, reaching a lower voltage of −0.03 V vs. Na/Na⁺ the sodium ion adsorption on micropores is assumed to take place as well the sodium storage near to carbon layers.

manufacturing of a larger amount of cycled SiCN have to be performed, which is beyond the scope of the present work. A tentative assignment can be derived from the literature. The narrow line at around 5 ppm is most probably related to NaF as suggested by Goward and co-workers^[71] who analyzed electrochemical reaction products from sodium-oxygen cells and obtained the signal of NaF in this spectral region. This NaF seems to be in distorted environment as underlined by comparison with the ²³Na reference spectrum of neat NaF (Figure 2c). This assignment is further supported by comparison of the ¹⁹F ex-situ MAS spectra in Figure S10. According to Goward and co-workers^[71] the broad line in the spectrum most probably refers to sodium carbonate which has a quite large quadrupolar coupling constant. Alternatively, this signal may refer to Na⁺ in close vicinity to carbon layers and Na⁺ adsorbed on micropores according to Gotoh et al.^[57]

Conclusion

For the first time, the sodium storage in carbon-rich SiCN composites used as electrodes in sodium/sodium ion cells has been investigated using a combination of ²³Na in-situ and ex-situ solid-state NMR. The ²³Na in-situ NMR results suggest structural changes inside of the SiCN during galvanostatic cycling since intensity fluctuations of the electrolyte signal at −13 ppm and of the sodium metal signal at 1120 ppm are clearly visible. In addition, with increasing voltage up to 2.5 V, the appearance of a shoulder signal at 1128 ppm is observed. This signal is attributed to the formation of dendritic sodium on the sodium metal counter electrode. Such process seems to be reversible to a large extent as it appears/disappears during the sodiation/desodiation which is schematically illustrated in Figure 3. However, the signal does not vanish completely, and a broad signal is persevered at the minimal potential indicating residual sodium electrodeposition and the formation of “dead” sodium. To inspect the sodium storage in SiCN material, ²³Na

ex-situ MAS NMR experiments have been performed at 7 T and at 14.1 T employing spinning rates of 50 kHz and 20 kHz, respectively. Analysis of the dependency of the line shape on the magnetic field strength and on the flip angle demonstrated that after galvanostatic sodiation the SiCN material contains sodium ions in highly distorted geometry, i.e., Na⁺ in close vicinity to carbon layers and Na⁺ adsorbed on micropores. Furthermore, the formation of NaF during the galvanostatic cycling is indicated. In summary, our studies have demonstrated that SiCN composite materials are suitable for sodium storage and therefore appear to be attractive as anode material in sodium/sodium ion cells.

Acknowledgements

Financial support is gratefully acknowledged by the EU project SIMBA (Sodium-Ion and Sodium Metal Batteries for efficient and sustainable next-generation energy storage) under grant agreement number 963542. MGZ acknowledges DFG support in the frame of the project GR 4440/4-1. We thank Dr. Oliver Pecher from NMR SERVICE for technical support setting up the in-situ NMR probe. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: electrochemical storage · in-situ · SiCN ceramics · sodium · solid-state NMR

- [1] D. H. S. Tan, P. Xu, Z. Chen, *MRS Energy Sustain.* **2020**, *7*.
- [2] C. Delmas, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703137.
- [3] L. Yao, B. Yang, H. Cui, J. Zhuang, J. Je, J. Xue, *J. Mod. Power Syst. Clean Energy* **2016**, *4*, 519.
- [4] T. A. Faunce, J. Prest, D. Su, S. J. Hearne, F. Iacopi, *MRS Energy Sustain.* **2018**, *5*.
- [5] M. K. Aslam, M. Xu, *Nanoscale* **2020**, *12*, 15993.
- [6] T. Famprikis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, C. Masquelier, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1278.
- [7] J. Yung-Fanf Yu Yao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2453.
- [8] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6328.
- [9] K. B. Hueso, M. Armand, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 734.
- [10] A. M. Divakaran, D. Hamilton, K. N. Manjunatha, M. Minakshi, *Energies* **2020**, *13*, 1477.
- [11] M. S. Whittingham, *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 1518.
- [12] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 176.
- [13] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636.
- [14] P. Roy, S. K. Srivastava, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2454.
- [15] S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1759.
- [16] A. R. Kamali, D. J. Fray, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2010**.
- [17] B. Zhang, C. M. Ghimbeu, C. Laberty, C. Vix-Guterl, J.-M. Tarascon, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501588.
- [18] P. Greim, A. A. Solomon, C. Breyer, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4570.
- [19] W.-J. Li, S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5480.
- [20] C. Jiang, Y. Fang, W. Zhang, X. Song, J. Lang, L. Shi, Y. Tang, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16608.
- [21] I. Landa-Medrano, C. Li, N. Ortiz-Vitoriano, I. Ruiz de Larramendi, J. Carrasco, T. Rojo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1161.
- [22] H. Wang, E. Matios, J. Luo, W. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3783.
- [23] B. Sun, P. Xiong, U. Maitra, D. Langsdorf, K. Yan, C. Wang, J. Janek, D. Schröder, G. Wang, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1903891.
- [24] L. Shi, T. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3735.
- [25] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2018**, *334*, 928.
- [26] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4033.
- [27] H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, Y. Ikuhara, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 36550.
- [28] P. A. B. Jache, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10169.
- [29] Y. Li, Y. Lu, P. Adelhelm, M.-M. Titirici, Y.-S. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4655.
- [30] P. Lu, Y. Sun, H. Xiang, X. Liang, Y. Yu, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702434.
- [31] Y. Zhang, X. Li, P. Dong, G. Wu, J. Xiao, X. Zeng, Y. Zhang, X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 42796.
- [32] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q. Fan, W. Zhang, Y. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12733.
- [33] R. Alcantara, J. M. Jimenez-Mateos, P. Lavelaa, J. L. Tiradoa, *Electrochem. Commun.* **2001**.
- [34] W. Xiao, Q. Sun, J. Liu, B. Xiao, P.-A. Glans, J. Li, R. Li, J. Guo, W. Yang, T.-K. Sham, X. Sun, *Nano Res.* **2017**, *10*, 4378.
- [35] J. Pan, S. Chen, Q. Fu, Y. Sun, Y. Zhang, N. Lin, P. Gao, J. Yang, Y. Qian, *ACS Nano* **2018**, *12*, 12869.
- [36] S. Anwer, Y. Huang, B. Li, B. Govindan, K. Liao, W. J. Cantwell, F. Wu, R. Chen, L. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22323.
- [37] G. K. Veerasubramani, M.-S. Park, J.-Y. Choi, D.-W. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 7114.
- [38] B. C. Patra, S. K. Das, A. Ghosh, A. Raj K, P. Moitra, M. Addicoat, S. Mitra, A. Bhaumik, S. Bhattacharya, A. Pradhan, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 16655.
- [39] D. Luo, J. Xu, Q. Guo, L. Fang, X. Zhu, Q. Xia, H. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1805371.
- [40] X.-F. Luo, C.-H. Yang, Y.-Y. Peng, N.-W. Pu, M.-D. Ger, C.-T. Hsieh, J.-K. Chang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10320.
- [41] L. M. Reinold, M. Graczyk-Zajac, Y. Gao, G. Mera, R. Riedel, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 224.
- [42] A. Saha, R. Raj, D. L. Williamson, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 2188–2195.
- [43] R. Bhandavat, Z. Pei, G. Singh, *Nanomater. Energy* **2012**, *1*, 324.
- [44] R. Kolb, C. Fasel, V. Liebau-Kunzmann, R. Riedel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 3903.
- [45] S. Mukherjee, Z. Ren, G. Singh, *J. Phys. D* **2018**, *51*, 463001.
- [46] Y. Feng, S. Dou, Y. Wei, Y. Zhang, X. Song, X. Li, V. S. Battaglia, *ACS Omega* **2017**, *2*, 8075.
- [47] G. Shao, D. A. H. Hanaor, J. Wang, D. Kober, S. Li, X. Wang, X. Shen, M. F. Bekheet, A. Gurlo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 46045.
- [48] G. Mera, A. Navrotsky, S. Sen, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3826.
- [49] E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032.
- [50] M. Li, L. Cheng, F. Ye, C. Zhang, J. Zhou, *J. Adv. Ceram.* **2021**, *10*, 1256.
- [51] M. Graczyk-Zajac, L. M. Reinold, J. Kaspar, P. V. W. Sasikumar, G.-D. Soraru, R. Riedel, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 233.
- [52] M. Graczyk-Zajac, M. Wimmer, Y. Xu, G. Buntkowsky, C. Neumann, R. Riedel, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 47.
- [53] X. Dou, D. Buchholz, M. Weinberger, T. Diemant, M. Kaus, S. Indris, R. J. Behm, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, *Small Methods* **2019**, *3*, 1800177.
- [54] J. Kaspar, M. Storch, C. Schitco, R. Riedel, M. Graczyk-Zajac, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A156–A162.
- [55] C. Chandra, H. S. Cahyadi, S. Alvin, W. Devina, J.-H. Park, W. Chang, K. Y. Chung, S. K. Kwak, J. Kim, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 410.
- [56] Y. Xiang, G. Zheng, Z. Liang, Y. Jin, X. Liu, S. Chen, K. Zhou, J. Zhu, M. Lin, H. He, J. Wan, S. Yu, G. Zhong, R. Fu, Y. Li, Y. Yang, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 883.
- [57] K. Gotoh, *Batteries & Supercaps* **2021**, *4*, 1267.
- [58] O. Pecher, P. M. Bayley, H. Liu, Z. Liu, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Magnetic Resonance* **2016**, *265*, 200.
- [59] K. Gotoh, T. Yamakami, I. Nishimura, H. Kometani, H. Ando, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 14472.
- [60] P. M. Bayley, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1955.
- [61] J. M. Stratford, P. K. Allan, O. Pecher, P. A. Chater, C. P. Grey, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12430.
- [62] A. I. Freytag, A. D. Pauric, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13758.
- [63] M. Storch, D. Vrankovic, M. Graczyk-Zajac, R. Riedel, *Solid State Ionics* **2018**, *315*, 59.
- [64] Y. Nishi, *J. Power Sources* **2001**, *100*, 101.
- [65] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2002**, *22*, 458.
- [66] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2429.
- [67] J. M. Whiteley, J. H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1812–A1817.
- [68] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *J. Power Sources* **2004**, *138*, 226.
- [69] J. M. Bray, C. L. Doswell, G. E. Pavlovskaya, L. Chen, B. Kishore, H. Au, H. Alptekin, E. Kendrick, M.-M. Titirici, T. Meersmann, M. M. Britton, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2083.
- [70] Y.-C. Hsieh, M. Leibing, S. Nowak, B.-J. Hwang, M. Winter, G. Brunklaus, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100139.
- [71] Z. E. M. Reeve, C. J. Franko, K. J. Harris, H. Yadegari, X. Sun, G. R. Goward, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 595.

Manuscript received: February 7, 2022

Revised manuscript received: April 6, 2022

Accepted manuscript online: April 7, 2022

Version of record online: April 25, 2022

Batteries & Supercaps

Supporting Information

SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid-State NMR

Edina Šić, Marco Melzi d'Eril, Konstantin Schutjajew, Magdalena J. Graczyk-Zajac, Hergen Breitzke, Ralf Riedel, Martin Oschatz, Torsten Gutmann,* and Gerd Buntkowsky*

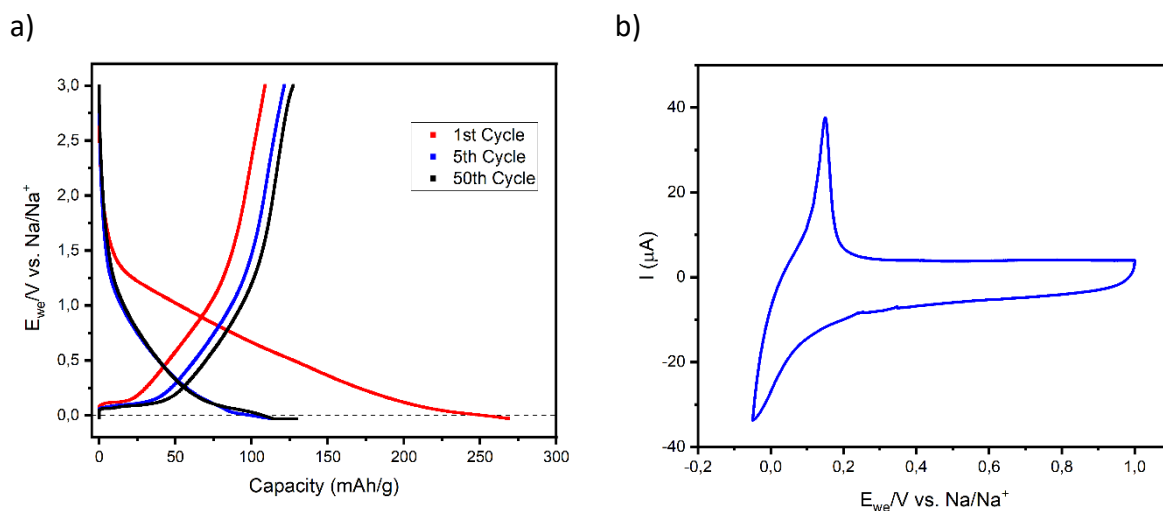


Figure S1: a) Galvanostatic charge/discharge curves of the PDC material during the 1st, 5th and 50th cycle obtained at a mass specific current of 37.2 mA g^{-1} . b) Cyclic voltammogram of the PDC material obtained in the voltage range between 1 to $-0.05 \text{ V vs. Na/Na}^+$ with a rate of $20 \text{ } \mu\text{V/s}$.

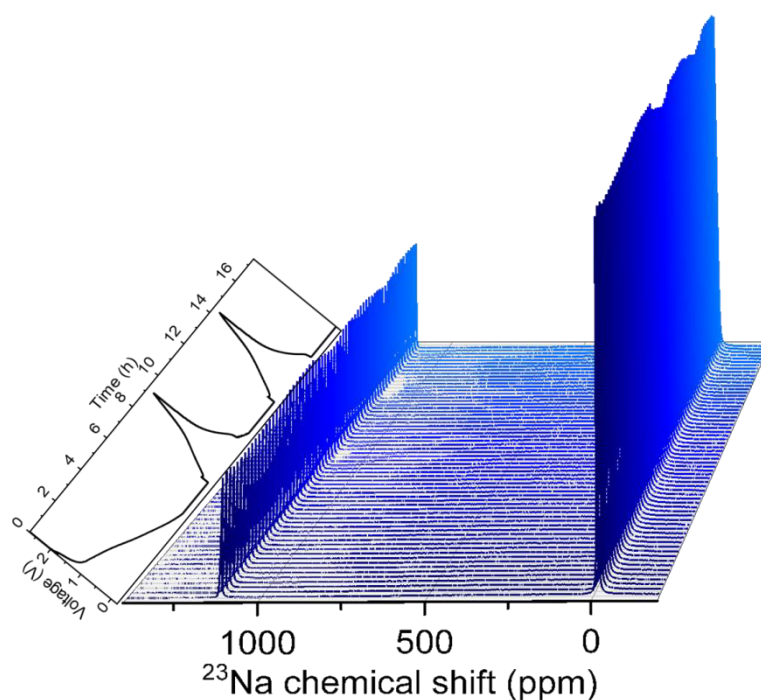


Figure S2: ^{23}Na *in-situ* NMR spectra for the $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ electrochemical cell. The electrochemical cycling was conducted in the voltage window of -0.03 to 2.5 V applying a current of $\pm 75 \text{ } \mu\text{A}$ for 16.56 h . A 3D enlarged view of the metal and electrolyte region is presented in the main manuscript in Figure 1.

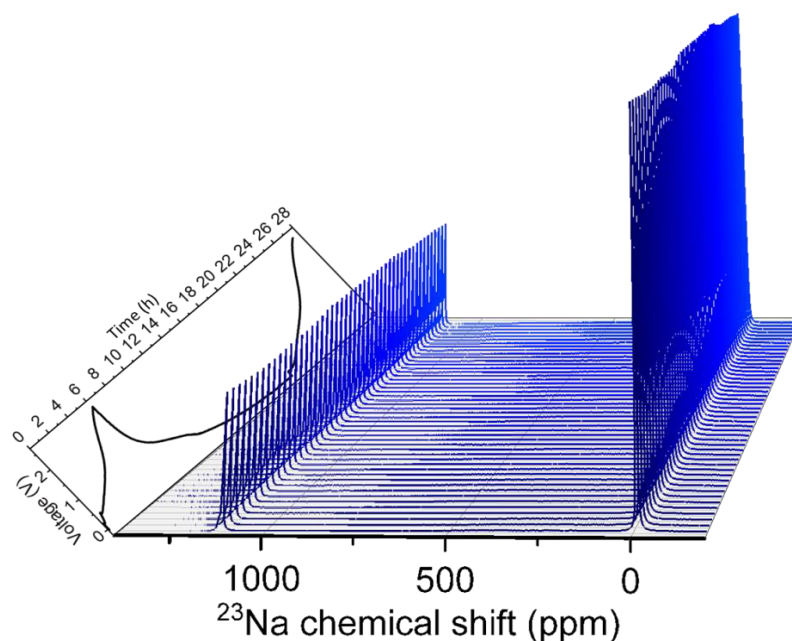


Figure S3: ^{23}Na *in-situ* NMR spectra of the $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ cell obtained when galvanostatic cycling was performed with a current of $\pm 20 \mu\text{A}$ at a rate of $\text{C}/30$ corresponding to the graphite specific capacity of 372mAhg^{-1} .

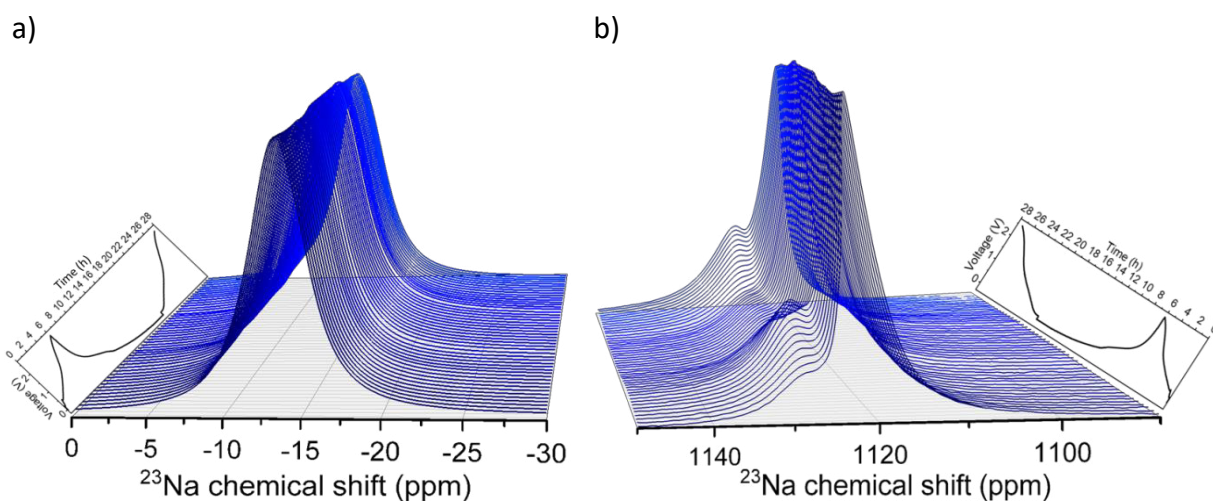


Figure S4: Enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra presented in Figure S3 for a) the electrolyte region (0 to -30 ppm) and b) the metal region (1150 to 1090 ppm). An increase respectively decrease of the shoulder signal at 1128 ppm during the desodiation and sodiation is visible.

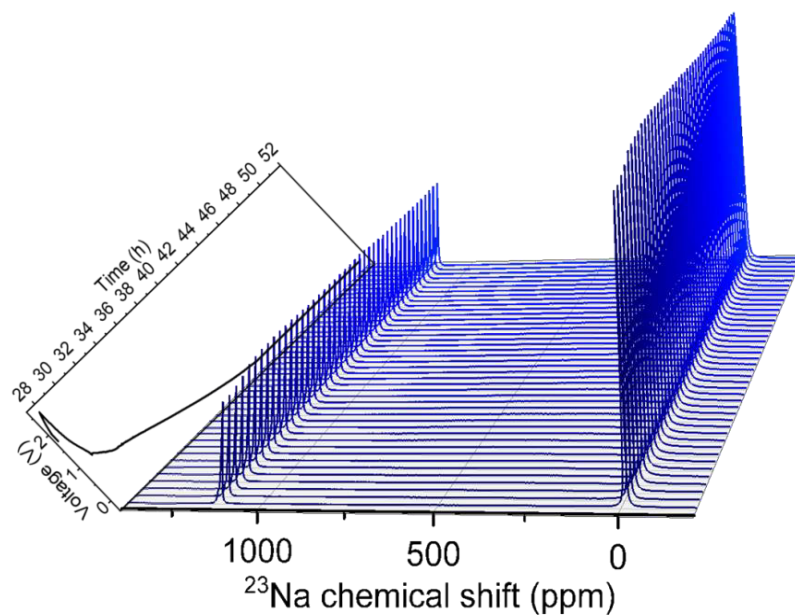
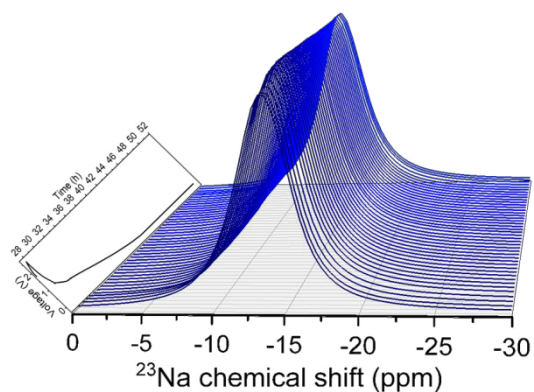


Figure S5: ^{23}Na *in-situ* NMR spectra of the Na|NaPF₆|SiCN cell obtained when galvanostatic performance was carried out with a current of $\pm 20 \mu\text{A}$ at a rate of C/30 corresponding to the graphite specific capacity of 372 mAhg^{-1} . When the voltage minimum has been achieved, the cell was held at -0.03 V for around 10 hrs.

a)



b)

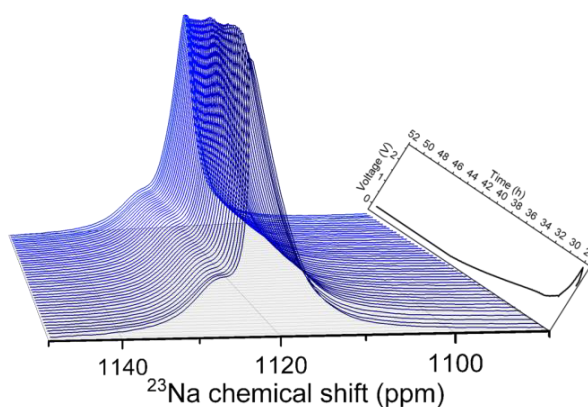
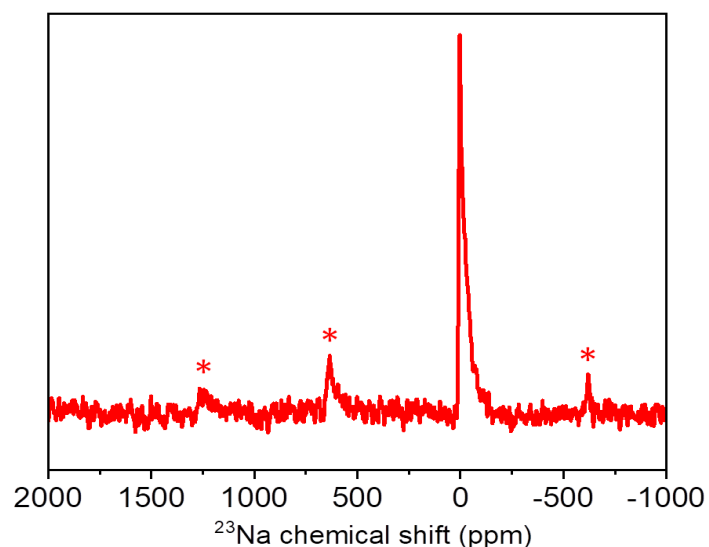
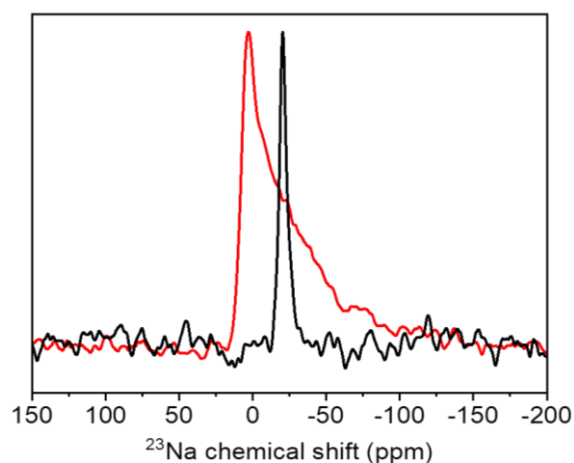


Figure S6: Enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra presented in Figure S5 for a) the electrolyte region (0 to -30 ppm) and b) the metal region (1150 to 1090 ppm). Along this performance, no significant changes were found in the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra.

a)



b)



c)

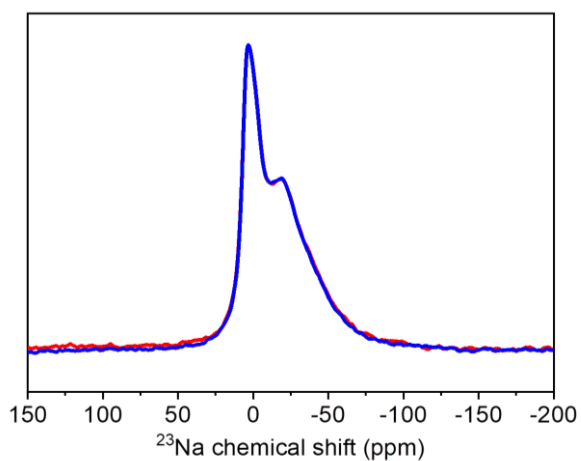
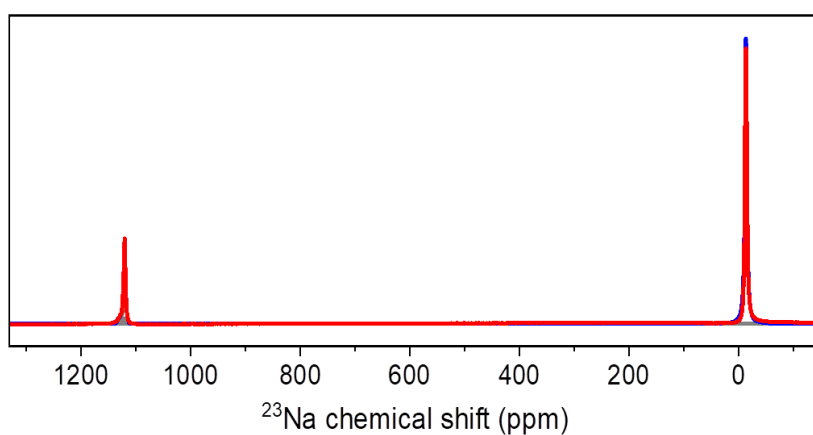
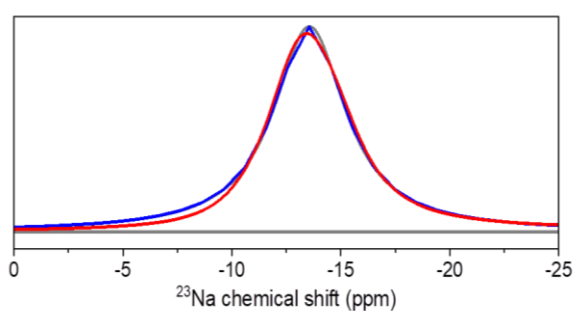


Figure S7: a) ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum of the cycled SiCN material. The spectrum was recorded at 7 T at a spinning rate of 50 kHz with an offset of 200 ppm employing the Hahn-echo sequence. Note: Spinning sidebands are marked with asterisks. b) Zoom in of spectrum (a) (red spectrum) and of the spectrum of pristine SiCN material wetted with the electrolyte solution (black spectrum). Note: Both spectra were measured with the same acquisition parameters and are normalized to their maximum height. c) Comparison of the spectra of the cycled SiCN material recorded at 7 T at a spinning rate of 50 kHz with single pulse excitation employing short flip angles of 0.1 and 0.2 μs (blue and red spectra) and 81920 respectively 20480 scans. Note that the spectrum measured with a flip angle of 0.1 μs is scaled by a factor of 1.65 to ease the comparison.

a)



b)



c)

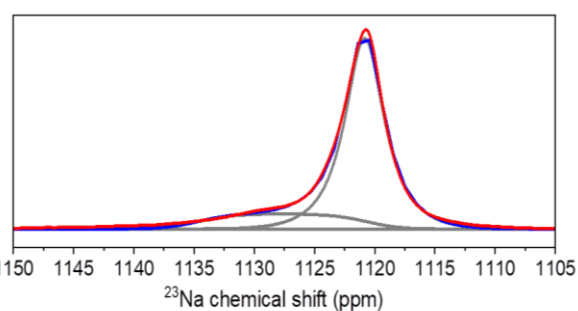


Figure S8: a) An example for the performed deconvolution of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra by three Gaussian/Lorentzian lines. The experimental spectrum is illustrated as red curve and the cumulative fit peak is displayed as blue curve. Enlarged view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectrum for b) the electrolyte region (0 to -25 ppm), and c) the metal region including the shoulder structure (1150 to 1105 ppm).

Table S1: Fit data for the ^{23}Na *in-situ* NMR spectrum shown in Figure S7.

Parameter	Chemical shift (ppm)	FWHM (ppm)	Rel. Area (%)
Fit 1	-13.55	4.00	78.83
Fit 2	1120.84	3.82	17.25
Fit 3	1127.68	13.96	3.92

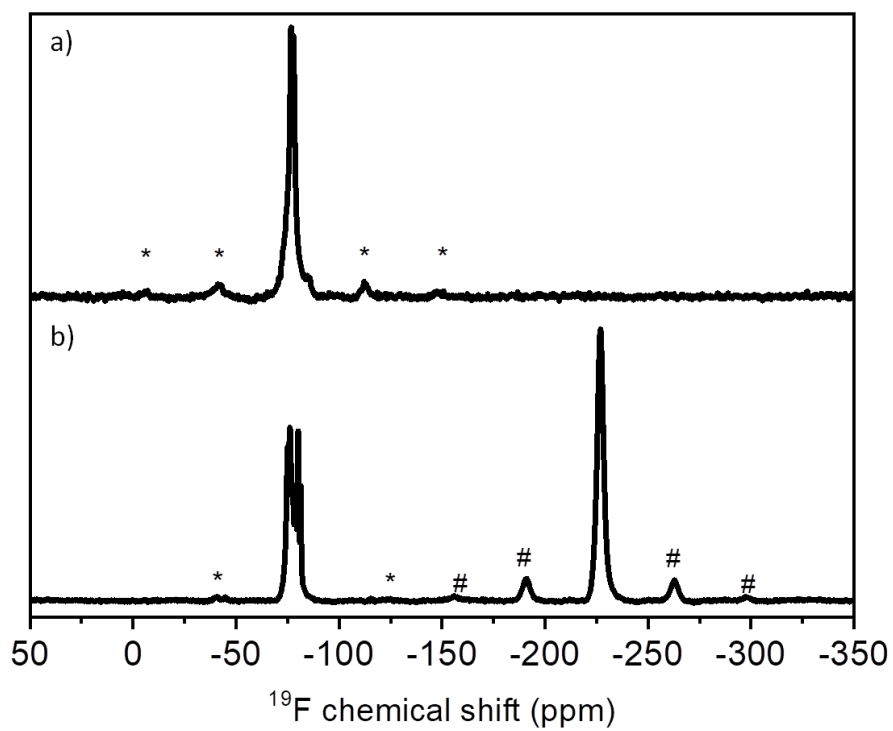


Figure S9: ^{19}F *ex-situ* MAS NMR spectra of a) the wetted SiCN with NaPF_6 and b) the cycled SiCN material. Spectra were recorded at 14.1 T at a spinning frequency of 20 kHz.

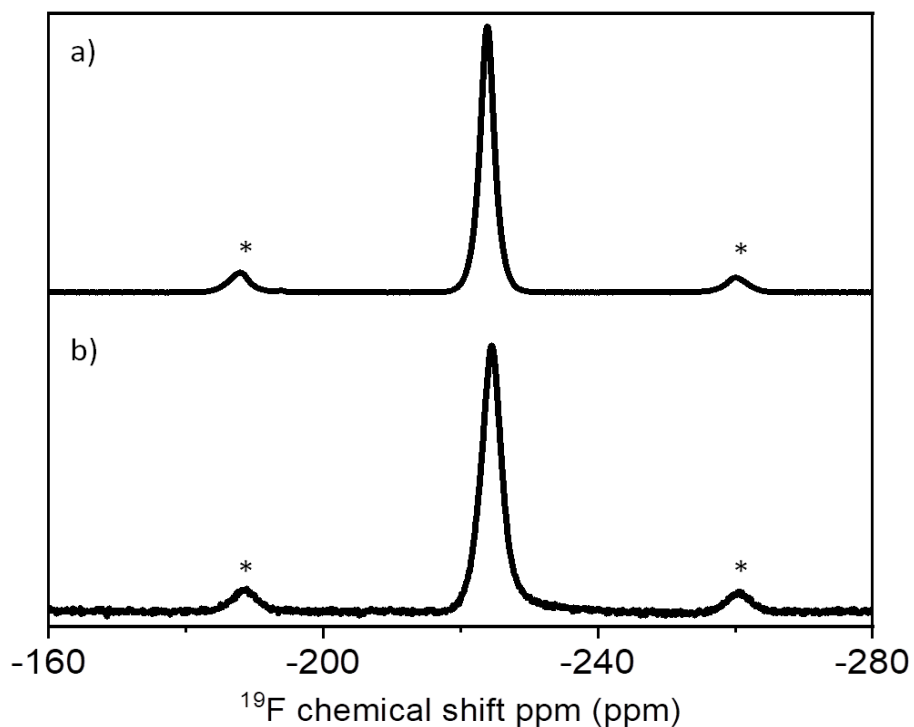


Figure S10: Enlarged view of the ^{19}F *ex-situ* MAS NMR spectra of a) NaF and b) cycled SiCN shown in S9.

The ^{19}F *ex-situ* MAS NMR spectra were acquired on a 600 MHz Bruker Avance III HD spectrometer at 14.1 T corresponding to a frequency of 564.68 MHz for ^{19}F . The measurements were performed using a 1.3 mm MAS rotor at a spinning frequency of 20 kHz and applying single pulse excitation. For the recording of the ^{19}F spectra a pulse length of 2.1 μs and a recycle delay of 3 s were set accumulating 80 scans. The ^{19}F chemical shift was referenced relative to CFCl_3 using the signal of the polytetrafluorethylene (PTFE) at -122.7 ppm as external reference.

6.3 Untersuchung zur elektrochemischen Natriumspeicherung in HC als Elektroden in Na/Na⁺-Batteriezellen

In einer dritten Veröffentlichung wird ein alternatives Zelldesign für den Aufbau von Na/Na⁺ elektrochemischen Zellen vorgestellt, das für *in-situ* NMR-Untersuchungen geeignet ist. Dieses Zelldesign wurde ursprünglich von Poli et al.^[58] für *in-situ* NMR-Studien an lithiumbasierten Batteriezellen entwickelt und erlaubt erstmal den Einsatz von pulverförmigen Elektroden.

Im Rahmen dieser Untersuchung wird zuerst die Präparation elektrochemisch aktiver Systeme unter Verwendung des alternativen Zelldesigns ausführlich erklärt. Natriummetall dient als Gegenelektrode, wobei Hard Carbon (HC) Pulvermaterial als Arbeitselektrode eingesetzt wird. Die Reproduzierbarkeit des Zellaufbaus wird mit der Präparation zweier stabiler Na|NaPF₆|HC-Zellen demonstriert. Zelle 1 wird im Spannungsbereich zwischen 2,5 V und 2 mV galvanostatisch für 22 Tage sodiert und desodiert (zyklisiert). Im Gegensatz zu den Untersuchungen an Zelle 1 wird Zelle 2 lediglich sodiert (ca. 11 Tage), um eine höhere Kapazität von ca. 220 mAh/g zu erreichen. Weiterhin werden die Natriumspeichereigenschaften von HC-Pulverelektroden im Hinblick auf die Sodierungskapazität mittels ²³Na *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR analysiert. Während der ablaufenden elektrochemischen Prozesse in den Zellen, werden der Ionentransport, die Natriumeinlagerung in HC, die Dendritenbildung und die Elektrolytzersetzung mittels ²³Na *in-situ* NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach der galvanostatischen Zyklisierung werden hochaufgelöste ²³Na *ex-situ* MAS NMR-Messungen von den HC-Materialien, welche aus Zellen 1 und 2 separiert wurden, durchgeführt. Aus den Ergebnissen der ²³Na *ex-situ* MAS NMR-Spektroskopie lässt sich der Einfluss der Sodierungskapazität auf die Bildung metallischer Natriumcluster ableiten. Zuletzt wird auf die Stabilität der gebildeten Natriumcluster in HC eingegangen. Mit den Ergebnissen dieser Untersuchung wird klar gezeigt, wieso die Speicherung von metallischen Spezies in Arbeitselektroden mittels Festkörper-NMR bisher nicht erfolgreich nachgewiesen werden konnte.

Pulverförmigen HC-Elektroden werden zum ersten Mal auf die Natriumspeicherung mittels ²³Na *in-situ* NMR-Spektroskopie untersucht. Hierfür ist eine Zyklenstabilität erforderlich, die durch eine homogene, dicht aufgebaute Packung des mehrkomponentigen Systems bedingt ist, um Rückschlüsse über die elektrochemischen Prozesse mit Hilfe von ²³Na *in-situ* NMR-Messungen zu erhalten.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in *ChemSusChem* veröffentlicht.

E. Šić, K. Schutjajew, U. Haagen, H. Breitzke, M. Oschatz, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*

Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR

ChemSusChem **2023**, 17, e202301300.

DOI: 10.1002/cssc.202301300

Special
Collection

Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR

Edina Šić,^[a] Konstantin Schutjajew,^[b] Ulrich Haagen,^[b] Hergen Breitzke,^[a] Martin Oschatz,^[b, c] Gerd Buntkowsky,^{*[a]} and Torsten Gutmann^{*[a]}

In this work, we report on an improved cell assembly of cylindrical electrochemical cells for ^{23}Na *in-situ* solid-state NMR (ssNMR) investigations. The cell set-up is suitable for using powder electrode materials. Reproducibility of our cell assembly is analyzed by preparing two cells containing hard carbon (HC) powder as working electrode and sodium metal as reference electrode. Electrochemical storage properties of HC powder electrode derived from carbonization of sustainable cellulose are studied by ssNMR. ^{23}Na *in-situ* ssNMR monitors the sodiation/desodiation of a Na|NaPF₆|HC cell (cell 1) over a period of 22 days, showing high cell stability. After the

galvanostatic process, the HC powder material is investigated by high resolution ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR. The formation of ionic sodium species in different chemical environments is obtained. Subsequently, a second Na|NaPF₆|HC cell (cell 2) is sodiated for 11 days achieving a capacity of 220 mAh/g. ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR measurements of the HC powder material extracted from this cell clearly indicate the presence of quasi-metallic sodium species next to ionic sodium species. This observation of quasi-metallic sodium species is discussed in terms of the achieved capacity of the cell as well as of side reactions of sodium in this electrode material.

Introduction

The rapid growth of the global energy consumption has raised societies' awareness of the necessity to utilize novel concepts to compromise the worldwide energy demands.^[1] Renewable as well as sustainable energy sources associated with facile accessibility, low-cost and environmentally benign manufacturing are regarded and promoted as solution for the ongoing energy transition.^[2] To fulfil the need to store large amounts of

this energy, progress has been made in the advancement of sodium/sodium-ion battery technologies as a potential replacement for lithium-based electrochemical storage systems.^[3] Implementation of lithium-ion batteries might become limited due to global supply shortage of lithium resources and the estimated rising price at the market.^[4,5] On the contrary, sodium-based technology relies on cheap and worldwide abundant raw materials.^[6] Considering in particular applications in the field of mobility and high-end consumer devices, sodium-ion battery systems, however, suffer from significantly lower energy density as compared to the established lithium-based technologies.^[7] Thus, recent attention has especially been paid to the design of novel electrode materials that contribute to the development of next-generation sodium-based systems with improved energy density.^[8] In particular, disordered carbon materials such as hard carbon (HC) that can be manufactured from low-cost and eco-friendly renewable sources such as cellulose have been proposed as attractive anode material in sodium-ion batteries.^[9,10] Significant efforts have been devoted to the optimization of their structures for sodium storage resulting in high reversible capacity up to 300 mAh/g,^[11] good electronic conductivity,^[12] low operating potential down to 0 V vs. Na/Na⁺^[13] and high cycling stability.^[14] These previous research achievements in the field of sodium-ion technology promote its further development as well as its spread for energy storage applications. In this context, further targeted improvement of HC electrodes requires a detailed understanding of the fundamental (electro)chemical mechanisms of the sodium storage within the various structure motives of the carbon material.

Detailed knowledge of the sodium storage inside the material during sodiation/desodiation processes on the atomic

[a] E. Šić, Dr. H. Breitzke, Prof. G. Buntkowsky, Prof. T. Gutmann
Eduard Zintl Institute for Inorganic and Physical Chemistry
Technical University of Darmstadt
Peter-Grünberg-Straße 8, 64287 Darmstadt (Germany)
E-mail: gerd.buntkowsky@chemie.tu-darmstadt.de
gutmann@chemie.tu-darmstadt.de

[b] Dr. K. Schutjajew, U. Haagen, Prof. M. Oschatz
Institute for Technical Chemistry and Environmental Chemistry
Friedrich-Schiller-University Jena
Philosophenweg 7a, 07743 Jena (Germany)

[c] Prof. M. Oschatz
Center for Energy and Environmental Chemistry Jena (CEEC Jena)
Friedrich Schiller University Jena
Philosophenweg 7a, 07743 Jena (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cssc.202301300>

This publication is part of a joint Special Collection of ChemSusChem, Batteries & Supercaps, and Energy Technology including invited contributions focusing on the "International Conference on Sodium Batteries (ICNaB)". Please visit chemsuschem.org/collections to view all contributions.

© 2023 The Authors. ChemSusChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

level is crucial for an optimized cell design. This necessitates the application of specific analytic techniques, which can observe these processes for sodium in disordered environments on the micro- and nanoscopic level. ^{23}Na *in-situ* solid-state NMR spectroscopy (ssNMR) is a valuable characterization technique which enables to monitor sodium ion transport, electrochemical degradation processes as well as sodium ion/metal storage during the charging/discharging of an active cell as shown in the literature.^[6,15–20]

In contrast to the previous works referred to above, electrochemical processes in an active $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell occurring during galvanostatic cycling are investigated in the present study using an adapted cell design and improved cell assembly for ^{23}Na *in-situ* ssNMR. This cell design is derived from the cylindrical one for *in-situ* ssNMR which has been introduced and tested for a $\text{Cu}_3\text{P}/\text{Li}$ battery by Poli et al.^[21] Such design offers several advantages compared to the flat cell design used for *in-situ* NMR studies of C/Li cells^[22] or formerly by some of the authors for studying $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ cells.^[15] (i) HC can be used as powder to form the electrode in the cell assembly, which enables to employ a much larger amount of electrode material compared to flat cell designs. This increased amount of electrode material leads to more total electrochemical conversion and thus higher sensitivity in the NMR experiments towards the species of interest. (ii) The electrode material can be applied directly in the cell without conductive additives and binder, and thus influences or background signals from such compounds on the NMR signals can be ruled out. In other words, the NMR observations will surely only originate from sodium species either in the metallic electrode, in the electrolyte, or in the hard carbon. (iii) There is a lower risk for electrolyte loss or decomposition caused by solvent leakage or penetration of oxygen/moisture through the cell parts, respectively, and (iv) the cell-design of so-called “Swagelok cells” often used in academic laboratory-scale battery research is mimicked in a better way.

In this work, two electrochemical $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cells are prepared by an improved cell assembly for *in-situ* ssNMR. Using this cell assembly to set up a cell composed of sodium metal and a HC powder electrode is essential to have an electrochemically active system with high cell stability and reproducible sodiation profile. Applying ^{23}Na *in-situ* ssNMR, changes of the local surrounding of sodium nuclei within both cells are monitored and discussed during the electrochemical processes. First a $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell (cell 1) was cycled for 22 days including two sodiation cycles and one desodiation cycle. After the second sodiation cycle, cell 1 reached a capacity of ca. 160 mAh/g. To monitor the sodium storage inside the HC powder electrode more in detail, a second $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell (cell 2) was fully sodiated for 11 days at higher current from the beginning of the experiment, reaching a higher capacity of 220 mAh/g. The sodium storage in this cell 2 is studied by ^{23}Na *ex-situ* ssNMR of the HC electrode extracted after sodiation and discussed in terms of capacity and side reactions.

Results and Discussion

Structural characterization and sodium storage properties of the HC material

Before the NMR investigations, the structural and electrochemical properties of the HC powder material derived from microcrystalline cellulose have been analysed. The XRD pattern is shown in Figure S1. The HC demonstrates the typical characteristics of a primarily disordered graphitic carbon with broad reflections centered at 2θ of 22° and 44° in the diffraction pattern, representing the (002) and (100) reticular planes of graphite, respectively. N_2 adsorption was carried out to analyse the specific surface area (SSA) and the total pore volume (V_t) accessible for nitrogen. HC shows a low BET SSA of $3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and low V_t of $0.003\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. According to the IUPAC classification,^[23] an infinite growth at $p/p_0=1$ defines a type II isotherm which is visible in Figure S2. It can thus be summarized that, the material provides a structure typical for HC materials with small graphitic domains and a low SSA which is a good fundament for sodium ion storage between slightly expanded graphitic carbon layers and in closed small pores not detectable by nitrogen adsorption as it was already shown in the work of Ghimbeu et al.^[24] For more details on the electrochemistry the interested reader is referred to ESI Figure S3, where the first and sixth sodiation and desodiation cycles of a Swagelok-type cell containing HC with binder are shown at a current of 20 mAh/g.

^{23}Na *in-situ* solid-state NMR

The cycling profile of the prepared $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell (cell 1) and an enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra in the chemical shift range between -30 and 10 ppm as well as between 1120 and 1150 ppm corresponding to the typical regions of ionic sodium and metallic sodium, respectively, are presented in Figure 1a–c. The whole spectral range of the ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra is provided in ESI in Figure S4. The ^{23}Na *in-situ* NMR spectra in Figure 1a–b show a broad resonance at -8.5 ppm. This signal at -8.5 ppm is attributed to sodium ions in the NaPF_6 electrolyte solution and shows significant changes in its intensity depending on the applied voltage.^[19] Furthermore, negligible changes in chemical shift and line width of the signal at -8.5 are obtained as visible by comparing slices of the ^{23}Na *in-situ* ssNMR (see ESI in Figure S5). During the first hour of HC sodiation to ca. 1.4 V vs. Na^+/Na , the signal rises in intensity indicating sodium ion transport from the sodium metal electrode to the HC powder electrode. Subsequently, the signal intensity decreases up to 1.3 V and returns when achieving the lower cut-off voltage of 2 mV . On the contrary, the signal intensity decreases when the voltage changes to 2.5 V indicating sodium ion transport back to the sodium metal electrode. Hereby, small intensity fluctuations are noticed before reaching the highest voltage (2.5 V) as well as during the sodiation of the cell. These changes in intensity of the signal at -8.5 ppm are an indication for undesired reactions of NaPF_6 with the solvents

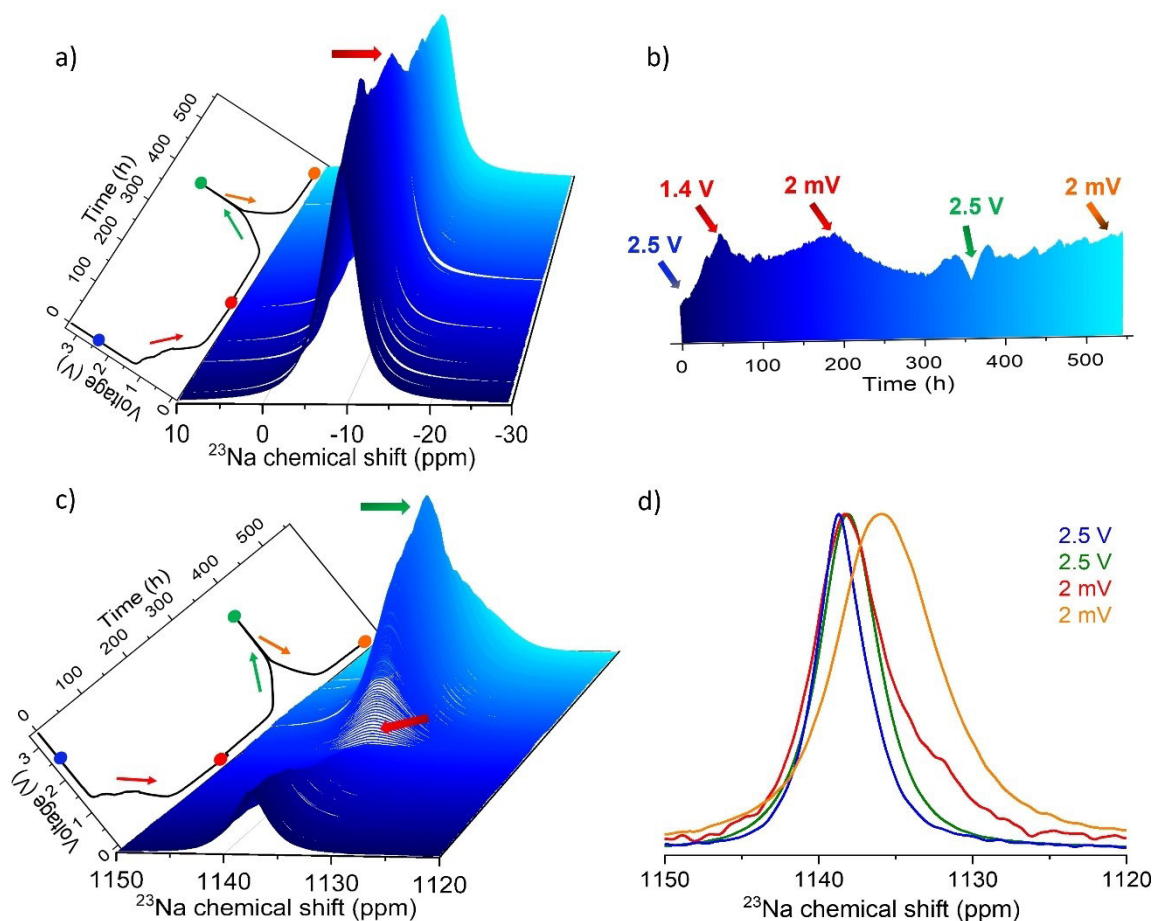


Figure 1. a) Enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra in the range between 10 and -30 ppm obtained for the Na|NaPF₆|HC cell (cell 1). b) Projection of the enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra (a) illustrating the intensity fluctuations during sodiation/desodiation of cell. c) Enlarged 3D view of the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra in the range between 1150 and 1120 ppm showing intensity changes during electrochemical cycling. d) Extracted and normalized ^{23}Na *in-situ* NMR spectra in the range between 1150 and 1120 ppm at the initial state of charge at ca. 2.5 V, and at the highest and at the lowest voltage of 2.5 V and 2 mV to illustrate changes in line shape. Note: The green and red arrows in the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra of cell 1 indicate signal maxima and minima depending on the state of the charge.

that cause degradation/decomposition to several site products on the surface of the electrodes leading to the formation of a solid electrolyte interface (SEI), especially, since these processes do not seem to reoccur during the subsequent sodiation cycle. Besides, the changes obtained in the spectral range between -30 and 10 ppm of the ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra suggest the insertion of sodium ions inside of the HC powder electrode. Such process has been also reported in previous studies by Stratford and Gotoh and co-workers.^[17,18] The relatively large line widths of the signals in ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra, caused by bulk magnetic susceptibility, quadrupolar interactions, static conditions and the disordered structures complicate their interpretation and make it challenging to distinguish sodium ion environments.

In Figure 1c, a signal is visible at 1138 ppm which is assigned to metallic sodium. This signal shows qualitatively opposite changes in intensity compared to the signal of the electrolyte at -8.5 ppm (Figure 1a,b). The signal at 1138 ppm drops down significantly in intensity with decreasing voltage, whereas a continuous growth is noticed at increasing voltage. This observation clearly illustrates that sodium is exchanged

between the sodium metal electrode and the HC powder electrode across the electrolyte solution.

Comparing the normalized ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra in the region between 1120 and 1150 ppm extracted at the beginning of the cell cycling and at the lowest cut-off voltage of 2 mV (Figure 1d), changes in the line shape are observed. In the ^{23}Na *in-situ* NMR spectrum recorded at 2 mV (see Figure 1d, red spectrum) an additional signal at ca. 1132 ppm becomes visible as a shoulder. Interestingly, the spectrum recorded at the highest cell voltage of 2.5 V (see Figure 1d, green spectrum) shows that this shoulder peak has disappeared. During the second sodiation cycle to 2 mV, the sodium metal region has been shifted about 2 ppm to higher field and becomes remarkably broadened, so that the signal attributed to the sodium counter electrode and the shoulder peak cannot be distinguished (see Figure 1d, orange spectrum). The changes in signal intensity, line broadening and the spectra shapes suggest the formation and growth of deposited sodium structures which differ in structure from the initial ones. Similar observations on formed metallic micro- and nano-structures have been also described in the literature.^[15,18] Here, it has to be noticed

that the signal intensity in the ^{23}Na *in-situ* ssNMR spectra is strongly influenced by the skin depth effect (see ESI for details).

It has to be mentioned that cell 1 shows irreversible capacity losses (see ESI Figure S6a) during galvanostatic cycling. After the first sodiation cycle a capacity of 206 mAh/g is obtained, whereas the capacity drops down to ca. 160 mAh/g after the second cycle. This decrease of capacity is most probably related to the formation of the solid-electrolyte-interphase (SEI).

To investigate the sodium storage in HC powder electrodes at higher capacity, a second Na|NaPF₆|HC electrochemical cell (cell 2) was prepared similar to cell 1 and the HC has been fully sodiated once. The voltage profile and capacity curve of cell 2 are presented in ESI in Figure S6b. Cell 2 reaches the lowest voltage after ca. 9 days of sodiation resulting in a capacity of approximately 200 mAh/g which is comparable with cell 1 after the first sodiation cycle at overall comparable current. This clearly indicates the reproducibility of our cell assembly.

The ^{23}Na *in-situ* NMR spectra of the Na|NaPF₆|HC cell 2 are displayed in ESI in Figure S7. Since these spectra show similar changes in intensity and broadening of the signals compared to cell 1 they are not discussed in more detail here.

^{23}Na *ex-situ* solid-state NMR

Since the *in-situ* data presented in the previous section do not provide enough resolution to identify different types of sodium species, the prepared cells were disassembled after galvanostatic cycling and the hard carbon material was inspected by ^{23}Na *ex-situ* solid-state NMR.

After 22 days of galvanostatic cycling, cell 1 with a capacity of ca. 160 mAh/g was disassembled, and the washed HC powder electrode was investigated by high resolution ^{23}Na *ex-situ* MAS ssNMR. In the ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum of the HC electrode material, resonances in the spectral region of metallic sodium between 1120 and 1150 ppm are not visible (spectral range not shown). In the spectral region between 50 and -50 ppm presented in Figure 2a broad overlapping resonances are observed attributed to ionic sodium species. This spectral range can be deconvoluted into four Gaussian/Lorentzian lines with centers at -11.6 , -7.5 , 5.7 and 12.8 ppm. The sharp signal at -11.6 ppm is attributed to traces of sodium ions originating from the electrolyte solution.^[25] The resonance at 5.7 ppm is assigned to the irreversible formation of sodium salts such as NaF at the surface of the HC electrode caused by electrolyte decomposition. The presence of NaF is underlined by the ^{19}F *ex-situ* MAS NMR spectrum shown in ESI Figure S8, where a signal at -225 ppm typical for NaF is obtained.^[15,26] Goward and co-workers as well as some of the authors of the present study have previously revealed the formation of NaF in Na/Na⁺ by ^{23}Na MAS NMR and ^{19}F MAS NMR.^[5,15] The broad resonances at 12.8 and -7.5 ppm are tentatively assigned to sodium ions stored inside of carbon layers and pores. This assignment is based on the large line widths (full width at half maximum) of these signals (21.95 ppm and 11.15 ppm corresponds to 3485 and 1770 Hz, respectively) which indicate high-

disordered local environments around sodium nuclei and/or restricted mobility.^[27,28] Similar observations have been made by Gotoh et al.^[25] who studied the storage properties of HC materials depending on carbonization temperature. According to Gotoh et al.^[25,29] and Kim et al.^[30] the resonances in the chemical shift region between 30 and -60 ppm are attributed to sodium ions in electrolyte, SEI compounds as well as to sodium ions intercalated between graphene layers or stored in closed pores. These findings are also in excellent agreement with operando ^{23}Na magnetic resonance imaging studies by Britton et al.^[20]

The ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum of the non-washed HC powder electrode extracted from cell 2 at a capacity of 220 mAh/g after full sodiation to 2 mV (11 days of sodiation) is presented in Figure 2b. Resonances in the chemical shift range between 30 and -40 ppm are observed. The spectrum pattern can be deconvoluted into three Gaussian/Lorentzian lines at -11.6 , -7.5 and 5.7 ppm. These signals are attributed to sodium ions in the electrolyte, sodium ions stored inside of HC, and sodium ions in NaF, respectively. In addition, a broad peak at 840 ppm appears in the ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum, which is not visible in ^{23}Na *in-situ* NMR spectra most probably due to line broadening caused by second order quadrupolar coupling and bulk magnetic susceptibility effect.^[15,18] Note, that the ^{23}Na *in-situ* NMR spectra are recorded at 7 T, whereas the ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR measurements are performed at higher magnetic field of 14.1 T. At higher magnetic fields, the second order quadrupolar broadening is reduced significantly leading to narrower signals in spectra. The impact of magnetic field strength on line broadening in spectra caused by quadrupolar interactions has been studied in more details in our previous work.^[15] This signal at 840 ppm clearly indicates the presence of quasi-metallic sodium clusters formed in the HC powder electrode. Similar observations have been reported in refs. .^[10,16-18,20,25,27] Interestingly, this signal referring to quasi-metallic sodium clusters has not been observed for the HC material extracted from cell 1. A reasonable explanation is the sodiation time that correlates with the cell capacity, and which was 2 days longer for cell 2 compared to cell 1 leading to the formation of larger amounts of quasi-metallic sodium clusters.

Surprisingly, the signal at 840 ppm has disappeared when the sample is spun at a higher frequency of 15 kHz as shown in Figure 2c. Quasi-metallic sodium tends to decompose during the storage period/time of the cycled HC powder material after extracting from the cell. Oxidation of metallic cluster is caused by traces of moisture/oxygen and favored by heat input, which is initialized by the sample spinning. The presence of side reactions is underlined by the line shape of the resonances in the chemical shift region between 30 and -40 ppm, which has significantly changed in the spectrum recorded at 15 kHz (Figure 2c) compared to the spectrum recorded at 10 kHz (Figure 2b). Performing a deconvolution of the spectrum obtained at 15 kHz, four Gaussian/Lorentzian lines with centers at -11.6 , -7.5 , -6.0 and 5.7 ppm are identified. The increased intensity of the signal at 5.7 ppm in the 15 kHz spectrum (Figure 2c) compared to the 10 kHz spectrum (Figure 2b) suggests an increased formation of NaF due to reaction of the

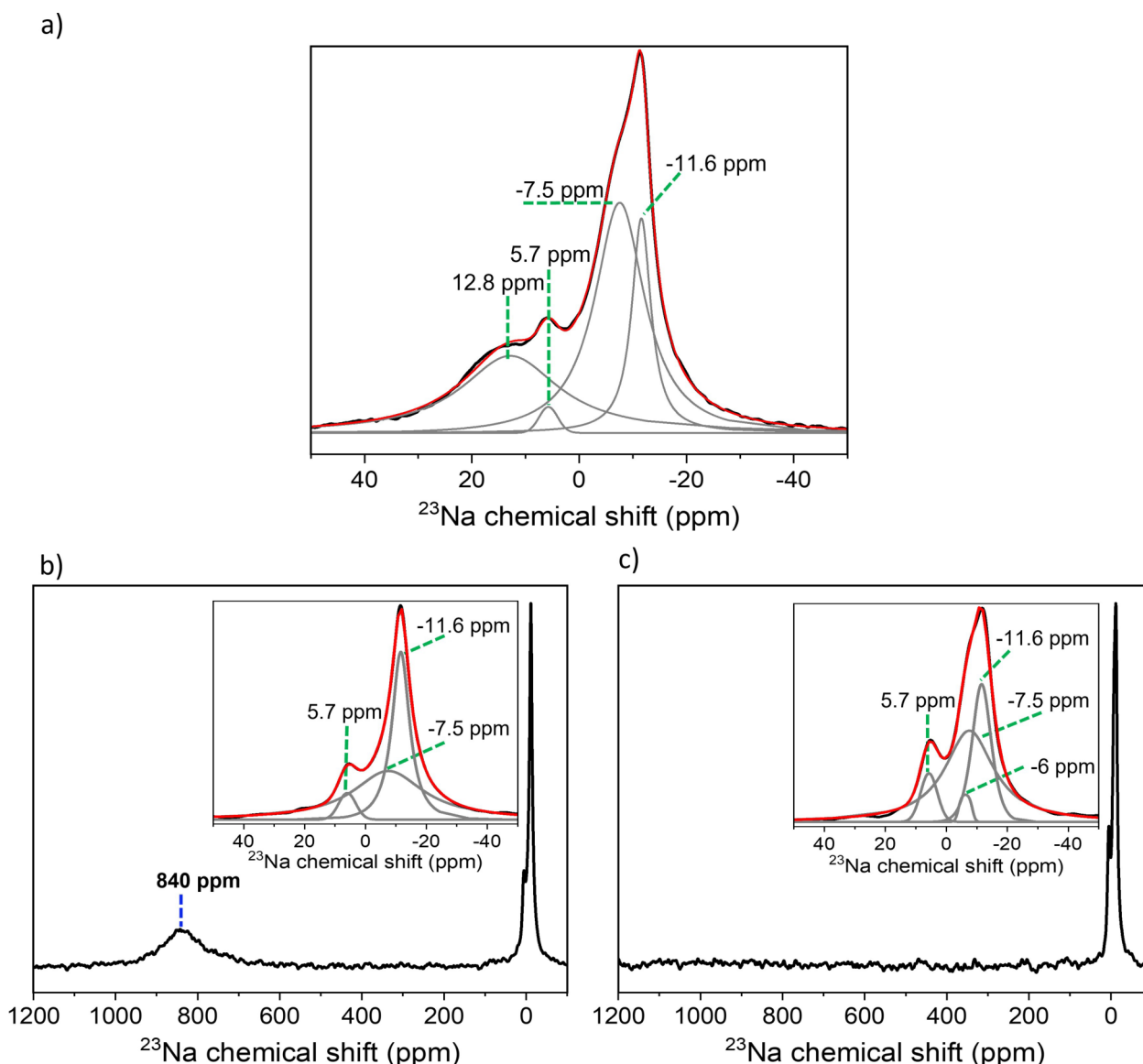


Figure 2. a) ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum in the range between 50 and -50 ppm of the HC powder electrode material of cell 1 after galvanostatic cycling for 22 days. The spectrum was measured at 14 T and 15 kHz spinning. b) ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum in the region between 1200 and -100 ppm of the HC powder electrode material of cell 2 after sodiation for 11 days. The spectrum was measured at 14 T and 10 kHz spinning. c) ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR spectrum of the HC powder electrode material of cell 2 after sodiation for 11 days. The spectrum was measured at 14 T and 15 kHz spinning. Note: experimental spectra are presented as black curves. Spectral deconvolutions employing three or four Gaussian/Lorentzian lines are illustrated as grey curves and cumulative signals as red curves.

pristine quasi-metallic sodium clusters with traces of the electrolyte solution. The broadening of the signal at -7.5 ppm traces back to an increased structural disorder in the local environment of sodium nuclei after side reaction. An increased structural disorder affects the spectrum shape in different ways. (i) An asymmetric surrounding of sodium yields to a larger distribution of isotropic chemical shifts. (ii) Quadrupolar interactions can become significantly larger when the symmetry of the sodium environment decreases. Both lead to a broadening of signals in spectra and effects of the second order quadrupolar interaction may distort the spectral shape. Such distortion is not necessarily considered sufficiently by Gaussian/Lorentz lines. To exclude second order quadrupole contribution,

ultra-high field ssNMR measurements or multiple quantum magic angle spinning (MQMAS) NMR experiments are required which are beyond the scope of this work. Although, from the obtained results the origin for the absence of a signal attributed to quasi-metallic sodium cannot be fully explained, it is considered as secured that unwanted side reaction play a crucial role.

Conclusions

Significant progress in investigation of powder electrodes for sodium-based batteries has been made applying ^{23}Na *in-situ*

and *ex-situ* ssNMR studies. For the first time, HC powder material manufactured by carbonization of sustainable as well renewable cellulose has been used to prepare sodium/sodium ions cells with long cell stability for ^{23}Na *in-situ* ssNMR studies. By assembling a $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cells as described in the experimental section, homogenous and tight packing of cell components is ensured. This packing provides enough pressure and sufficient electrical contact between the HC material und Cu-foil collector for cell stability for minimum 22 days. Intensity changes of the signals in the *in-situ* ssNMR spectra allow to monitor changes of the chemical environment of sodium during the cell cycling. Signal broadening caused by quadrupolar interactions and effect of bulk magnetic susceptibility, however, makes it difficult to observe sodium metal clusters in ^{23}Na *in-situ* ssNMR. *Ex-situ* ssNMR studies of the HC after disassembling of the cycled cell help to identify the formation of quasi-metallic sodium clusters in the HC material. The cell disassembly has to be performed with care under inert conditions and has to take place immediately after stopping the electrochemical process as quasi-metallic sodium species strongly tend to decompose. Oxidizing conditions as well as heat input induced by MAS in *ex-situ* ssNMR experiments may favor unwanted reactions in the system. These important conclusions have to be taken into account when investigating quasi-metallic sodium clusters in powder electrode materials by *in-situ* and *ex-situ* ssNMR in future.

Experimental Section

Materials synthesis and characterization

The HC material for both cells was prepared following the synthesis protocol of Ghimbeu et al.^[24] Microcrystalline cellulose (Sigma-Aldrich) was treated in a two-step pyrolysis procedure. Both heat treatments were performed under nitrogen atmosphere in horizontal tube furnaces. In the first step, cellulose was heated to 200 °C at a heating rate of 20 °C/min followed by a slow heating rate of 1 °C/min up to 450 °C. Then, the sample was cooled down to room temperature. In the second step, the as-prepared material was transferred to a high-temperature horizontal tube furnace and subjected to a further heat treatment at 1500 °C for 60 min with a ramp of 3.3 °C/min. No conductive compounds or binder materials have been added to this HC power before using it for preparation of electrochemical cells for the NMR experiments.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the HC material were recorded on a Bruker D2 PHASER in Bragg-Brentano geometry in a 2θ range of 10–80° with a resolution of 0.02° and 3 s per step with $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ radiation ($\lambda=0.154$ nm) and a Si-strip detector with 160 channels and a position sensitive detector opening of 2°. The samples were placed on a horizontal silicon single crystal holder.

Gas adsorption measurements were conducted on a Quadrasorb SI by Quantachrome Instruments. N_2 at its condensation point (–196 °C) was used as probe gas. The sample was degassed under vacuum at 120 °C for at least 20 h before each measurement. The total pore volume was determined at a relative pressure of $p/p_0=0.95$. The specific surface area (SSA) of the materials was calculated from the adsorption branch by using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model in the relative pressure range $p/p_0=0.05$ –0.20.

Electrochemical cell setup and cycling

Poli et al.^[21] proposed a new cell design with cylindrical geometry for *in-situ* ssNMR investigations. This design contains a robust plastic housing with an outer diameter of 10 mm that is suitable for the charging/discharging of a $\text{Cu}_3\text{P}/\text{CB}$ cell containing a carbon black (CB) powder electrode for lithium-ion studies. In the present study, we used such a cylindrical cell design for ^{23}Na *in-situ* ssNMR investigations of the sodiation/desodiation processes of a $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell containing HC powder as electrode. A schematic illustration of the used cell for the ^{23}Na *in-situ* ssNMR studies of $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ is shown in Figure 3. A cell with an outer diameter of 15 mm was used to ease the assembling and handling. This electrochemical cell consists of two separable parts, a cylindrical capsule and a cap made from polypropylene. The cell preparation was performed in a glove box under Argon atmosphere. During the cell assembly, both the water and oxygen level were below 3 ppm. A small piece (7 mg) of metallic sodium (Sigma-Aldrich) was placed at the bottom of the cell capsule and connected to an Ag/Cu wire. Subsequently, borosilicate glass fiber sheets (Ahlstrom-Munksjö) dried in vacuum at 80° were placed on the metallic sodium and soaked with ca. 100 μL of 1 M NaPF_6 in ethylene carbonate and diethyl carbonate (EC:DEC 3:7 volume ratio with 5 wt% of fluoroethylene carbonate additive, Xiamen Tob New Energy Technology Co., Ltd) as electrolyte solution. On top of the separator, 30 mg of HC powder were inserted. A homogeneous compact packing of the cell was reached by adding a small amount of the powder sample inside of the capsule and gradually compressing it. This process was repeated several times until the cell capsule was filled to a certain height providing still enough space for closing with the cap. In addition, another 100 μL of 1 M NaPF_6 was distributed over the powder electrode. The cell was sealed by screwing a cap, on which copper mesh as current collector was supported that was

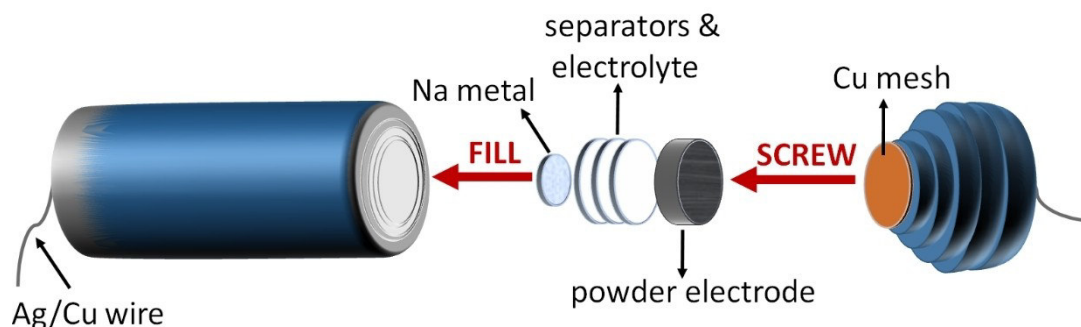


Figure 3. Schematic illustration of the cylindrical cell design proposed by Poli et al.^[21] adapted for ^{23}Na *in-situ* NMR studies of a $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{HC}$ cell. Contrary to Poli et. al the feeding of the cell was performed in an inversed order.

connected to an Ag/Cu wire for electrical contact to the powder electrode. The closed cell was wrapped with a Parafilm foil (Sigma-Aldrich) resulting in a well-sealed system for *in-situ* ssNMR studies.

The first prepared Na|NaPF₆|HC cell (cell 1) was cycled on a Bio-Logic SP-150 potentiostat using the EC-Lab software version 11.40 applying galvanostatic cycling with potential limitation. The HC was sodiated/desodiated in a voltage window between 2 mV and 2.5 V for 22 days. The cell cycling was started applying a low current of 15 μA. After 70 hours further cycling was carried out at 30 μA to accelerate sodiation/desodiation of the cell.

The HC in a second Na|NaPF₆|HC cell (cell 2) was sodiated to 2 mV for 9 days applying a constant current of 30 μA. Achieving the low voltage plateau, the cell was kept at 2 mV for 2 days until the current reached 0 A and a capacity of ca. 220 mAh/g was achieved.

²³Na *in-situ* solid-state NMR

²³Na *in-situ* NMR experiments were performed on cell 1 using the same equipment and similar conditions as described in detail in the literature.^[15] All experiments were conducted on a Bruker Avance III 300 MHz NMR spectrometer at 7 T corresponding to a frequency of 79.38 MHz for ²³Na. The spectrometer was equipped with a single channel *in-situ* probe connected to an automatic tuning and matching cyler (ATMC) as well as to an external electrochemical cyler (Bio-Logic) provided by NMR Service. This probe contains an Ag/Cu coil where the electrochemical cell was inserted and oriented perpendicular to the external magnetic field. The ATMC enables re-adjustment of the resonance circuit during the sodiation/desodiation of the cell. This re-adjustment was done by optimizing the tuning and matching capacitor positions employing a low power continuous radio wave (0.1 W) to calculate the ratio between forwarded and reflected power. On the ATM controller, low-pass filters were connected to eliminate frequencies higher than 90 MHz. Pulse lengths of 5 μs were applied in a pseudo 2D solid-echo sequence to record the ²³Na spectra. Each ²³Na *in-situ* NMR spectrum was collected with 30 000 scans using a recycle delay of 50 ms as used in the literature.^[17] ²³Na chemical shifts were reported with respect to the signal of NaCl powder at 7.21 ppm relative to a 1 M aqueous solution of NaCl at 0 ppm.^[31]

²³Na *ex-situ* solid-state NMR

General

All ²³Na *ex-situ* MAS NMR measurements were performed on a 600 MHz Bruker Avance III HD NMR spectrometer at 14.1 T corresponding to a frequency of 158.74 MHz for ²³Na. The spectra were referenced to the signal of NaCl powder at 7.21 ppm relative to 1 M aqueous solution of NaCl at 0 ppm.^[31]

Cell 1

After sodiation/desodiation of cell 1 for 22 days, the galvanostatic cycling was stopped at the low-voltage plateau of 2 mV. The cell showing a capacity of ca. 160 mAh/g was disassembled in an Argon-filled glovebox. The sodiated HC electrode material was washed with dimethyl carbonate (Sigma-Aldrich), dried in vacuum, and packed to a 3.2 mm rotor under Argon atmosphere. The spectrum was recorded at 15 kHz applying a single pulse sequence with short excitation pulses of 0.2 μs length at 80 W and a repetition delay of 2.5 s. Hereby, 26 341 scans were accumulated corresponding to a measurement time of ca. 23 h to obtain an appropriate S/N ratio.

Cell 2

For further ²³Na *ex-situ* MAS NMR investigations cell 2 was prepared. After 11 days of sodiation to 2 mV, the Na|NaPF₆|HC cell exhibited a capacity of ca. 220 mAh/g. To exclude possible cause of unwanted side-reactions the cycled HC material extracted from cell 2 was not washed with dimethyl carbonate (Sigma-Aldrich). The sample was spun at 10 kHz. A single pulse sequence with excitation pulses of 3 μs length at 80 W and a recycling delay of 0.5 s was used. 200 scans were collected in ca. 2 min. Subsequently, the cycled HC material was spun at 15 kHz. A single pulse sequence with excitation pulses of 3 μs length at 80 W and a recycling delay of 2.5 s were also applied. 200 scans were accumulated in ca. 10 min.

Acknowledgements

The authors thank the EU project SIMBA (Sodium-Ion and Sodium Metal Batteries for efficient and sustainable next-generation energy storage) under grant agreement number 963542 for financial support. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: solid-state NMR · electrochemical cells · sodium; hard carbon · *in-situ* characterization

- [1] Z. Zhang, T. Ding, Q. Zhou, Y. Sun, M. Qu, Z. Zeng, Y. Ju, L. Li, K. Wang, F. Chi, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2021**, *148*, 111263.
- [2] a) X. Yu, A. Manthiram, *Adv Energy Sustain Res* **2021**, *2*, 2000102; b) H. Pan, Y.-S. Hu, L. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2338.
- [3] a) M. Wang, Q. Wang, X. Ding, Y. Wang, Y. Xin, P. Singh, F. Wu, H. Gao, *Interdiscip. Mater.* **2022**, *1*, 373–395; b) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11636–11682.
- [4] G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, T. Abe, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1917–1920.
- [5] Z. E. M. Reeve, C. J. Franko, K. J. Harris, H. Yadegari, X. Sun, G. R. Goward, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 595–598.
- [6] P. M. Bayley, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1955–1961.
- [7] a) J. Górka, C. Vix-Guterl, C. Matei Ghimbeu, **2013**, *2*; b) F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, M.-M. Titirici, *Prog. Energy* **2020**, *2*, 42002.
- [8] a) S. Chen, F. Feng, Y. Yin, H. Che, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, *J. Power Sources* **2018**, *399*, 363–371; b) P. Liu, Y. Li, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13046–13052; c) M. Liu, J. Zhang, S. Guo, B. Wang, Y. Shen, X. Ai, H. Yang, J. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 17620–17627; d) X. Zhang, C. Fan, S. Han, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 10418–10430; e) K. Vignarooban, R. Kushagra, A. Elango, P. Badami, B.-E. Mellander, X. Xu, T. G. Tucker, C. Nam, A. M. Kannan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 2829–2846.
- [9] a) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3859–3867; b) A. Beda, C. Villevieille, P.-L. Taberna, P. Simon, C. Matei Ghimbeu, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5558–5571.

- [10] H. Au, H. Alptekin, A. C. S. Jensen, E. Olsson, C. A. O'Keefe, T. Smith, M. Crespo-Ribadeneyra, T. F. Headen, C. P. Grey, Q. Cai, A. J. Drew, M.-M. Titirici, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3469–3479.
- [11] V. Simone, A. Boulineau, A. de Geyer, D. Rouchon, L. Simonin, S. Martinet, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 761–768.
- [12] A. Agrawal, S. Janakiraman, K. Biswas, A. Venimadhav, S. K. Srivastava, S. Ghosh, *Electrochim. Acta* **2019**, *317*, 164–172.
- [13] X. Dou, I. Hasa, M. Hekmatfar, T. Diemant, R. J. Behm, D. Buchholz, S. Passerini, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2668–2676.
- [14] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, *Mater. Today* **2019**, *23*, 87–104.
- [15] E. Šić, M. Melzi d'Eril, K. Schütjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*, e20220006.
- [16] J. M. Stratford, A. K. Kleppe, D. S. Keeble, P. A. Chater, S. S. Meysami, C. J. Wright, J. Barker, M.-M. Titirici, P. K. Allan, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14274–14286.
- [17] J. M. Stratford, P. K. Allan, O. Pecher, P. A. Chater, C. P. Grey, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12430–12433.
- [18] K. Gotoh, T. Yamakami, I. Nishimura, H. Kometani, H. Ando, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 14472–14481.
- [19] O. Pecher, P. M. Bayley, H. Liu, Z. Liu, N. M. Trease, C. P. Grey, *J. Magn. Reson.* **2016**, *265*, 200–209.
- [20] J. M. Bray, C. L. Doswell, G. E. Pavlovskaya, L. Chen, B. Kishore, H. Au, H. Alptekin, E. Kendrick, M.-M. Titirici, T. Meersmann, M. M. Britton, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2083.
- [21] F. Poli, J. S. Kshetrimayum, L. Monconduit, M. Letellier, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1293–1295.
- [22] F. Chevallier, M. Letellier, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, E. Frackowiak, J.-N. Rouzaud, F. Béguina, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A225–A228.
- [23] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [24] C. Matei Ghimbeu, J. Górka, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, C. Vix-Guterl, *Nano Energy* **2018**, *44*, 327–335.
- [25] R. Morita, K. Gotoh, K. Kubota, S. Komaba, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *Carbon* **2019**, *145*, 712–715.
- [26] A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelte, F. Boucher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18539–18550.
- [27] K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Power Sources* **2013**, *225*, 137–140.
- [28] a) R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A222–A225; b) S. Alvin, D. Yoon, C. Chandra, H. S. Cahyadi, J.-H. Park, W. Chang, K. Y. Chung, J. Kim, *Carbon* **2019**, *145*, 67–81.
- [29] R. Morita, K. Gotoh, M. Fukunishi, K. Kubota, S. Komaba, N. Nishimura, T. Yumura, K. Deguchi, S. Ohki, T. Shimizu, H. Ishida, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13183–13193.
- [30] J.-B. Kim, G.-H. Lee, V. W. Lau, J. Zhang, F. Zou, M. Chen, L. Zhou, K.-W. Nam, Y.-M. Kang, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 14559–14566.
- [31] S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2429–2430.

Manuscript received: September 4, 2023

Revised manuscript received: October 13, 2023

Accepted manuscript online: October 17, 2023

Version of record online: November 17, 2023

ChemSusChem

Supporting Information

Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR

Edina Šić, Konstantin Schutjajew, Ulrich Haagen, Hergen Breitzke, Martin Oschatz, Gerd Buntkowsky,* and Torsten Gutmann*

Supplementary Information

Structural characterization of HC powder

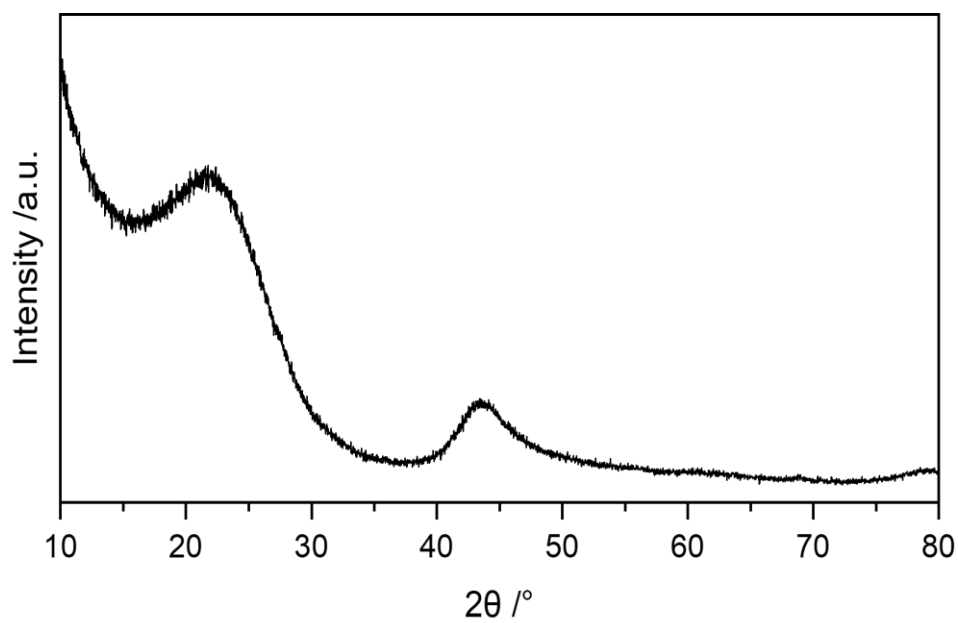


Figure S1. X-ray diffraction pattern of HC.

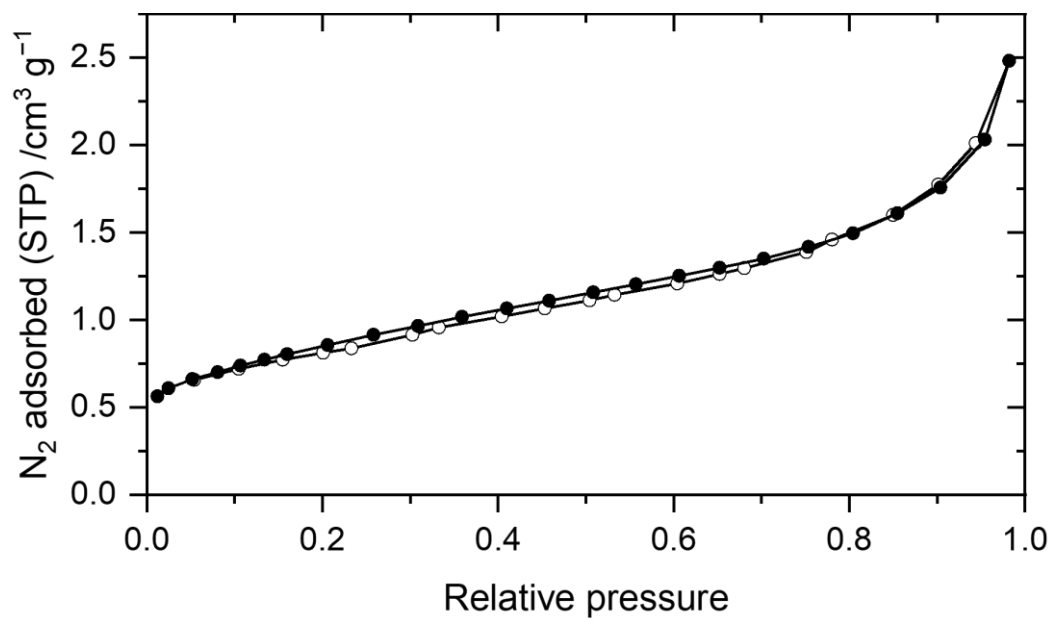


Figure S2. N₂ adsorption/desorption isotherm of HC at 77 K.

Electrochemical characterization of HC electrode in a Swagelok-type cell

For the electrochemical characterization in a Swagelok-type cell, the HC was fabricated into inks by grinding them together with carbon black (SuperP, Imerys) as the conductive additive. The carbon mixture was ball milled for three minutes at 50 Hz before an aqueous solution of 20 mg mL⁻¹ carboxymethylcellulose (Dupont) as the binder in the mass ratio of 90:5:5 was added. The ink was ball milled again for three minutes at 50 Hz. The ink was coated on carbon coated aluminium foil (TOB NEW ENERGY, 12 – 30 µm thickness). The electrodes were dried under vacuum at 70 °C prior to usage. The electrodes had a size of 1 mm in diameter and a thickness of 100 µm with an area loading. (2.0 – 3.0 mg/cm²). The sodiation/desodiation curve was performed in 2-electrode Swagelok-type cell on a Biologic MPG-2 potentiostat. 150 µL of a solution of 1M NaPF₆ in a 4:6 v/v mixture of EC and DEC was used as the electrolyte. Whatman GF/C glass fiber filters and Celgard membranes served as the separators and a thin piece of sodium acted as both, the counter and reference electrode. Sodiation/desodiation curves were recorded using voltage limitation between 2.5 and 0.002 V at 20 mA g⁻¹. The specific capacity is calculated with reference to the electrode mass including the binder and carbon black.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, the first and sixth sodiation/desodiation cycle of the electrochemical characterization of the HC in a Swagelok-type cell is shown with a reversible capacity of 270 mAh g⁻¹ in the sixth cycle. At 20 mA g⁻¹, the material shows typical sodiation/desodiation profiles with a dominant contribution of plateau capacity, yet including a sodium storage capacity of ~100 mAh g⁻¹ originating from "sloping" capacity.

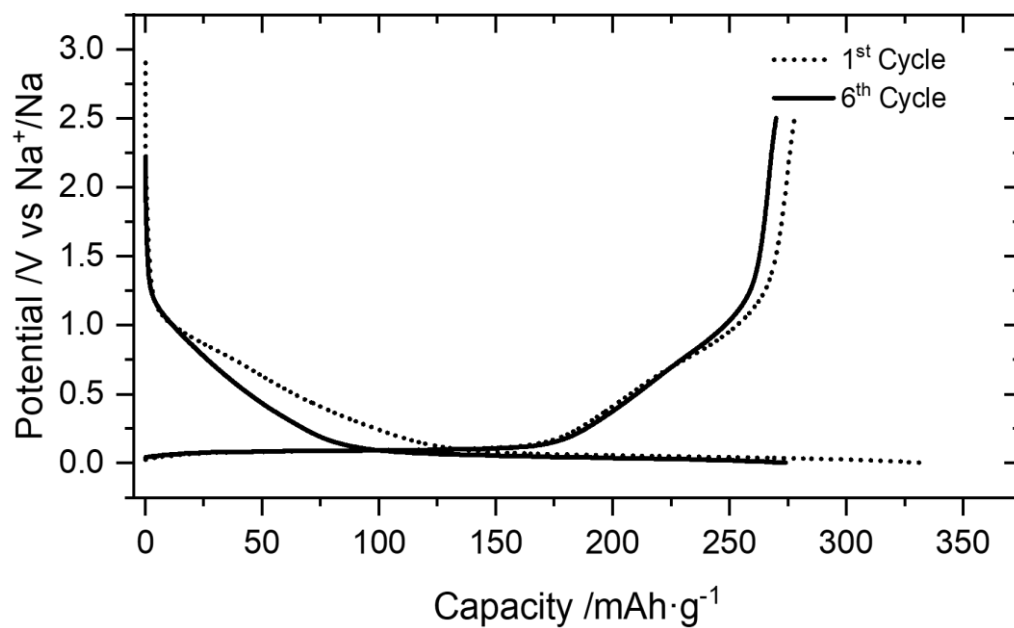


Figure S3. First and sixth sodiation/desodiation cycle of HC.

²³Na in-situ solid-state NMR and voltage profiles of Na|NaPF₆|HC cells

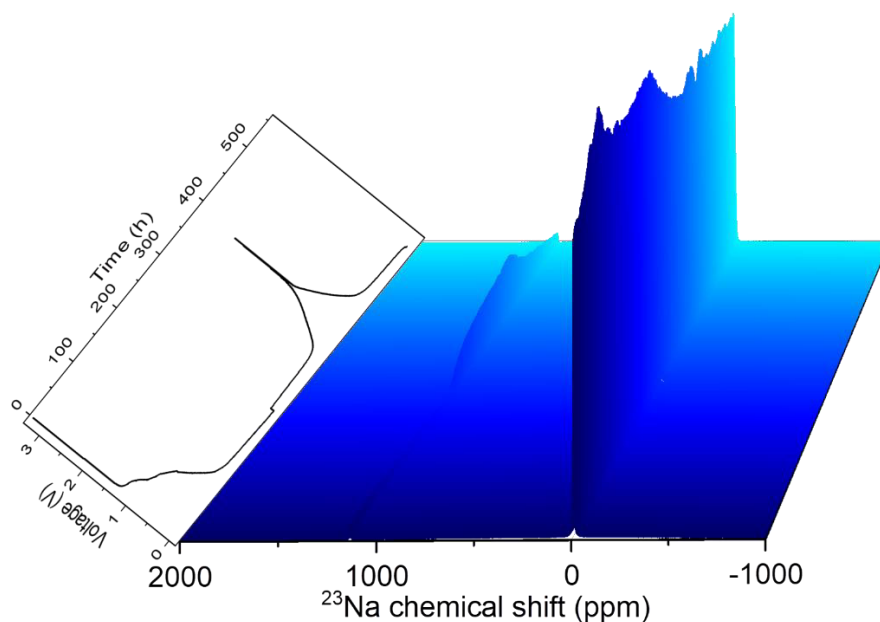


Figure S4. The voltage profile of the Na|NaPF₆|HC electrochemical cell (cell **1**) and its corresponding ²³Na *in-situ* NMR spectra. The galvanostatic cycling was performed in the voltage window between 2.5 V and 2 mV for 22 days.

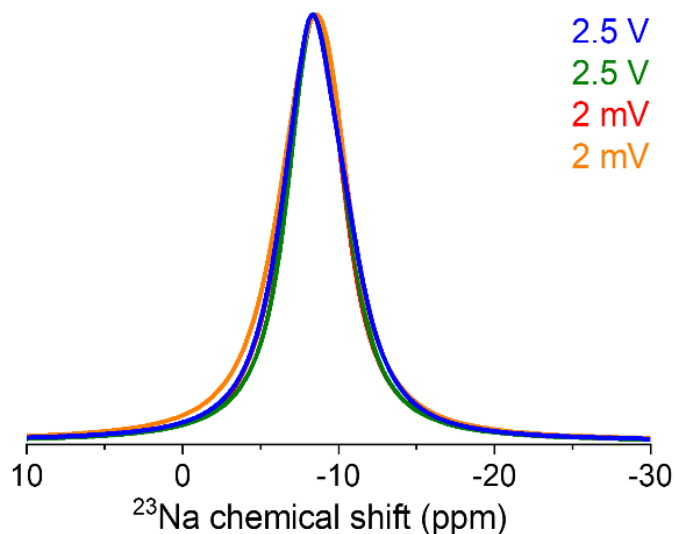


Figure S5. Extracted and normalized ^{23}Na *in-situ* NMR spectra in the range between -30 and 10 ppm obtained for the Na|NaPF₆|HC cell **1** at the initial state of charge at ca. 2.5 V (blue spectrum), and at the highest and at the lowest voltage of 2.5 V (green spectrum) and 2 mV (red and orange spectra).

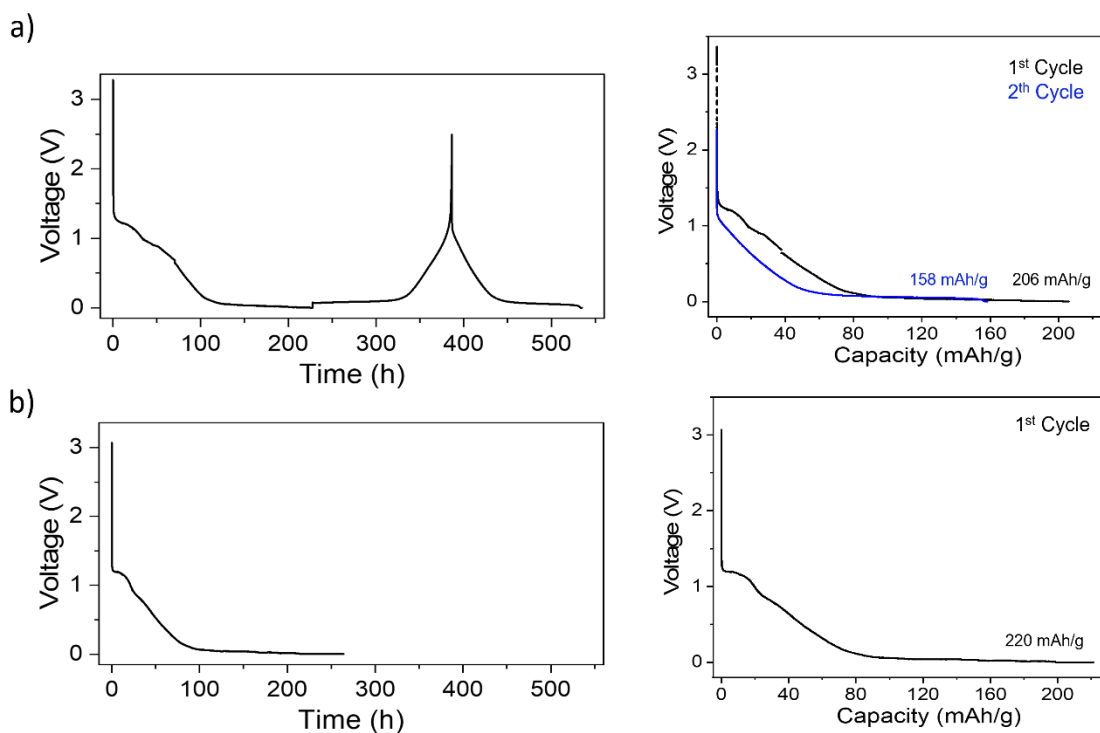


Figure S6. a) Voltage profile and capacity curves of Na|NaPF₆|HC cell **1** after first sodiation (black curve) and after second sodiation cycle (blue curve). b) Voltage profile and capacity curve of Na|NaPF₆|HC cell **2**.

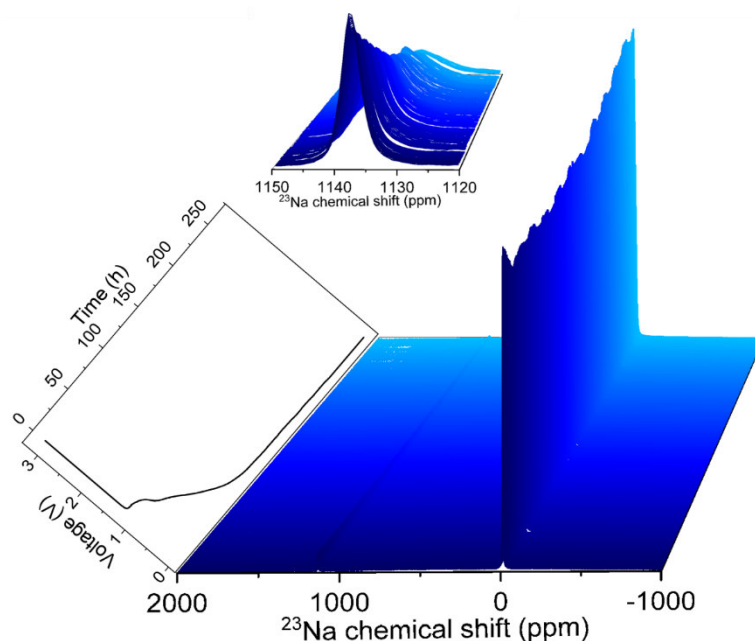


Figure S7. The voltage profile of Na|NaPF₆|HC electrochemical cell (cell **2**) and its corresponding ²³Na *in-situ* NMR spectra. The cell **2** was sodiated to 2 mV for ca. 9 days and hold at the lowest voltage for 2 days achieving a capacity of 220 mAh/g. Enlarged view of ²³Na *in-situ* NMR spectra for sodium metal in chemical shift region between 1150 and 1120 ppm is shown to clearly observe intensity changes during cell sodiation.

¹⁹F *ex-situ* solid-state MAS NMR

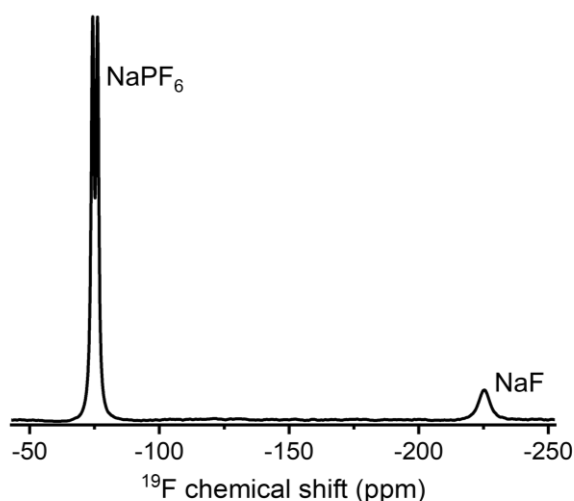


Figure S8. ¹⁹F *ex-situ* MAS NMR spectrum of the HC powder electrode material of Na|NaPF₆|HC cell **1** after galvanostatic cycling recorded at 18 kHz. The signal at ca. -225 ppm is attributed to NaF according to the literature^[1,2] and the doublet at around -75 ppm to NaPF₆^[3] originating from the ¹J (¹⁹F,³¹P) coupling (ca. 690 Hz).

The ^{19}F *ex-situ* MAS NMR spectrum of cycled HC powder material extracted from Na|NaPF₆|HC cell **1** was recorded at a 400 MHz Bruker Avance III HD spectrometer at 9 T corresponding to a frequency of 376.49 MHz for ^{19}F . The spectrometer is equipped with a 3.2 mm probe allowing to spin the sample at 18 kHz. The spectrum was recorded with a background suppression sequence using composite pulses^[4] implemented in the Bruker Topspin 3.6 software package. An excitation pulse of 3.10 μs and composite pulses of 4 μs length were employed. The repetition delay was set to 7 s and 64 scans were accumulated. The ^{19}F chemical shift was referenced to CFCl₃ using barium fluoride (BaF₂, -14.3 ppm) as external standard.^[1]

Skin depth effect

The skin depth can be calculated by the following formula^[5]:

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\mu_r\nu}}$$

where ρ is the metal electrical resistivity (47.7 n Ωm for Na),^[6] μ_0 the vacuum permeability, μ_r the relative permeability (1.0000085 for Na metal)^[7] and ν is the sodium radiation frequency of 79.38 MHz at 7 T.

From this formula, the calculated skin depth of sodium metal is around 12 μm . Thus, the skin depth of sodium metal is much smaller than the thickness of the used sodium metal (ca. 250-300 μm) in our experiments. Hence, a penetration of radio waves into the bulk metal can be neglected. Since only the surface of the bulk metal is detected, where dendritic structures are deposited, the changes in intensity of the sodium metal signal can be related to the formation and elimination of dendritic structures. Note: The thickness of the dendritic microstructures has been not measured, but it is assumed to be smaller than the skin depth.

References

- [1] A. Sadoc, M. Body, C. Legein, M. Biswal, F. Fayon, X. Rocquefelte, F. Boucher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18539–18550.
- [2] E. Šić, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*, e20220006.
- [3] D. Morales, L. G. Chagas, D. Paterno, S. Greenbaum, S. Passerini, S. Suarez, *Electrochim. Acta* **2021**, *377*, 138062.
- [4] D. G. Cory, W. M. Ritchey, *J. Magn. Reson.* **1988**, *80*, 128–132.
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*, John Wiley & Sons, New Caledonia, **2005**.
- [6] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [7] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*, CRC Press, **2015**.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es zur Entwicklung und Optimierung von polymerbasierten Keramiken und Hard Carbon-Elektrodenmaterialien für den Einsatz in natriumhaltigen Batteriesystemen beizutragen.

Die Arbeit beschäftigte sich zunächst mit der Strukturaufklärung von Siliziumoxycarbid-Polymerkeramiken (SiCO) mit unterschiedlichem Karbonanteil (SiCO-C14 %, SiCO-C24 %, SiCO-C36 % und SiCO-C55 %). Die ^{29}Si und ^{13}C *ex-situ* MAS NMR-Spektren von den SiCO-Materialien deuteten auf eine zunehmende strukturelle Unordnung im Polymernetzwerk nach thermischer Umsetzung der Präkeramikvorläufer (PMS-MK, SPR-212, SILRES-604 und RD-684) hin. Durch Entfaltung der ^{29}Si *ex-situ* MAS NMR-Spektren von SiCO-Keramiken konnten die Resonanzen den SiO_4^- , SiCO_3^- , SiC_2O_2^- , SiC_4^- und SiC_3O -Spezies eindeutig zugeordnet werden. In den ^{13}C *ex-situ* MAS NMR-Spektren der SiCO-Polymerkeramiken überlagerten sich die Signale der $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -Spezies mit den Resonanzen der aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Trotz hoher Pyrolysetemperaturen wurden aliphatische Komponenten, die in den Präkeramikvorläufern enthalten sind, nicht vollständig umgesetzt. Darüber hinaus wurden in den ^{13}C *ex-situ* MAS NMR-Spektren die Resonanzen der sp^2 -hybridisierten, graphenartigen Strukturen (carbon free phases) identifiziert. Zusammenfassend ließ sich durch ^{13}C *ex-situ* NMR-Untersuchungen nachweisen, dass durch Umsetzung kohlenstoffreicherer Präkeramikvorläufer der Anteil von gebildeten Karbonphasen im Polymernetzwerk erhöht wird. Mit zunehmendem Karbonanteil im Polymernetzwerk wurde zudem eine Abnahme in der Linienbreite in EPR-Spektren beobachtet. Dieses Verhalten deutete auf eine steigende Anzahl von paramagnetischen Stellen hin, wenn ein kohlenstoffreicherer Präkeramikvorläufer zur SiCO-Polymerkeramik umgesetzt wurde.

Im zweiten Teil der wissenschaftlichen Arbeit wurden polymerabgeleitete Siliziumcarbonitridkeramiken (SiCN) mittels Festkörper-NMR-Methoden auf ihr Potential zur Natriumspeicherung untersucht. Für die Präparation einer stabilen elektrochemischen $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ -Zelle für ^{23}Na *in-situ* NMR-Messungen wurde ein konventionelles Zelldesign verwendet. Die ^{23}Na *in-situ* NMR-Spektren der $\text{Na}|\text{NaPF}_6|\text{SiCN}$ -Zelle deuteten auf die Zersetzung des Elektrolyten und die Einlagerung von Natriumionen im SiCN-Aktivmaterial hin. In zeitaufgelösten Messungen konnte zudem die Ausbildung sowie die Zersetzung von dendritischen Strukturen abhängig vom Sodierungs- Desodierungsvorgang detektiert werden. Durch zusätzliche hochaufgelöste ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Experimente bei 7 T wurden die Natriumspeichereigenschaften der SiCN-Elektrode untersucht. Abhängig von der Symmetrie der lokalen Anordnung um die Natriumkerne wurden die Resonanzsignale zu den Natriumionen, die im amorphen SiCN-Aktivmaterial eingelagert sind, zugeordnet, sowie zu Natriumionen im NaF-(Natriumfluorid-) Zersetzungsprodukt des Elektrolyten, die sich in höherer symmetrischer Umgebung befinden. Diese

Erkenntnisse wurden mit Hilfe der ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Messungen bei höherem Magnetfeld von 14,1 T untermauert. Das Vorhandensein der verschiedenen natriumhaltigen Spezies in SiCN mit unterschiedlichen Quadrupolwechselwirkungsbeiträgen spiegelte sich in Änderung der Linienbreiten der Signale bei 14,1 T gegenüber den Beobachtungen bei 7 T wider.

Im dritten Teil der Arbeit wurde das von Poli et al.^[58] adaptierte Zelldesign verwendet, um Hard Carbon (HC)-Pulverelektroden auf ihre Fähigkeit zur Natriumspeicherung mittels ^{23}Na *in-situ* NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Die zwei präparierten Na|NaPF₆|HC-Zellen ließen sich über 11 Tage stabil zyklisieren. In den beiden betrachteten Zellen wiesen die ^{23}Na *in-situ* NMR-Untersuchungen auf die Ausbildung von Natriumdendriten und auf eine Elektrolytenzersetzung hin. Jedoch konnte die Natriumspeicherung in den zwei HC-Pulverelektroden mittels ^{23}Na *in-situ* NMR-Messungen nicht eindeutig festgestellt werden. Dies ist auf die die Linienverbreiterungen in den Spektren aufgrund des magnetischen Suszeptibilitätseffektes und der Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. Im Vergleich dazu ließen sich die Natriumspeichereigenschaften in den HC-Elektroden durch hochaufgelöste ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Spektroskopie schließlich nachweisen. ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Untersuchungen an HC aus Zelle 1 und Zelle 2 zeigten ionische Natriumeinlagerung in HC. Neben den Resonanzsignalen der ionischen Natriumspezies wurde im ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Spektrum der HC-Pulverelektrode aus Zelle 2 zudem ein weiteres Signal identifiziert, welches in HC gebildeten metallischen Natriumclustern zugewiesen wurde. Die Beobachtung der Resonanzsignale solcher Spezies war stark von der Sodierungskapazität abhängig. Schließlich war anhand der ^{23}Na *ex-situ* MAS NMR-Untersuchungen nachvollziehbar, dass die metallischen Natriumspezies eine große Tendenz zur Oxidation haben.

Die vorliegende Arbeit bildet die Grundlage für zukünftige Untersuchungen der Natriumspeichereigenschaften von PDCs und HC, um diese Elektrodenmaterialien für NIB zu optimieren. Hierfür sollte die Natriumspeicherung durch eine Kombination von *in-situ* und *ex-situ* Festkörper-NMR-Spektroskopie systematisch analysiert werden, abhängig vom Zelldesign, vom Sodierungsgrad sowie vom galvanostatischen Spannungsplateau. Darüber hinaus sollten die PDC- und HC-Elektroden in Festkörper-Batteriezellen (all-solid-state battery) eingesetzt und auf ihr Potential zur Natriumspeicherung untersucht werden. Diese Erkenntnisse können dann mit den Ergebnissen konventioneller Batteriesysteme verglichen werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *158*, 112111.
- [2] R. Darwin, *Climatic Change* **2004**, *66*, 191–238.
- [3] L. N. Guo, C. She, D. B. Kong, S. L. Yan, Y. P. Xu, M. Khayatnezhad, F. Gholinia, *Energy Reports* **2021**, *7*, 5431–5445.
- [4] M. D. Leonard, E. E. Michaelides, D. N. Michaelides, *Renewable Energy* **2020**, *145*, 951–962.
- [5] H. Neofytou, A. Nikas, H. Doukas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, *131*, 109988.
- [6] T. Bocklisch, *Energy Procedia* **2015**, *73*, 103–111.
- [7] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer, **2017**.
- [8] M. Krichen, Y. Basheer, S. M. Qaisar, A. Waqar, *Energies* **2023**, *16*, 2271.
- [9] L. Li, D. Zhang, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, M. Cao, *Carbon* **2021**, *183*, 721–734.
- [10] M. Astaneh, J. Andric, L. Löfdahl, P. Stopp, *Energy* **2022**, *239*, 122092.
- [11] B. Ramasubramanian, R. P. Rao, S. R. V. Chellappan, *Sustainability* **2022**, *14*, 16001.
- [12] M. Steilen, L. Jörissen in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Elsevier, **2015**, 143–158.
- [13] M. Zhang, J. Zhang, S. Ran, W. Sun, Z. Zhu, *Electrochemistry Communications* **2022**, *138*, 107283.
- [14] A. Bakeer, A. Chub, Y. Shen, A. Sangwongwanich, *Journal of Energy Storage* **2022**, *50*, 104217.
- [15] M. R. Palacín, A. de Guibert, *Science* **2016**, *351*, 1253292.
- [16] H. Pan, Y. S. Hu, L. Chen, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2338.
- [17] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [18] A. Wojewska, C. Staritz, B. Tröster, L. Leisenheimer, *Austrian Foundation for Development Research (ÖFSE) Working Paper* **2023**, *71*.
- [19] IEA - International Energy Agency, *Global EV Outlook 2023: Catching up with climate ambitions*, **2023**.
- [20] IEA, International Energy Agency, *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*, **2022**.
- [21] J. Peters, A. P. Cruz, M. Weil, *Batteries* **2019**, *5*, 10.
- [22] J. F. Peters, M. Weil, *Resources* **2016**, *5*, 46.
- [23] N. Mittal, S. Tien, E. Lizundia, M. Niederberger, *Small* **2022**, *18*, 2107183.
- [24] A. R. Nurohmah, S. S. Nisa, K. N. R. Stulasti, C. S. Yudha, W. G. Suci, K. Aliwarga, H. Widiyandari, A. Purwanto, *Materials for Renewable and Sustainable Energy* **2022**, *11*, 71–89.
- [25] K. M. Abraham, *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 3544–3547.
- [26] L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, *Engineering* **2023**, *24*, 172–183.
- [27] J. Song, K. Wang, J. Zheng, M. H. Engelhard, B. Xiao, E. Hu, Z. Zhu, C. Wang, M. Sui, Y. Lin, D. Reed, V. L. Sprenkle, P. Yan, X. Li, *ACS Energy Letters* **2020**, *5*, 1718–1725.
- [28] M. Y. Wang, J. Z. Guo, Z. W. Wang, Z. Y. Gu, X. J. Nie, X. Yang, X. L. Wu, *Small* **2020**, *16*, 1907645.
- [29] W. Wang, Y. Gang, J. Peng, Z. Hu, Z. Yan, W. Lai, Y. Zhu, D. Appadoo, M. Ye, Y. Cao, Q. F. Gu, H. K. Liu, S. X. Dou, S. L. Chou, *Advanced Functional Materials* **2022**, *32*, 2111727.
- [30] Y. Gao, H. Zhang, X. H. Liu, Z. Yang, X. X. He, L. Li, Y. Qiao, S. L. Chou, *Advanced Energy Materials* **2021**, *11*, 2101751.
- [31] Y. Dai, Q. Chen, C. Hu, Y. Huang, W. Wu, M. Yu, D. Sun, W. Luo, *Chinese Chemical Letters* **2022**, *33*, 1435–1438.
- [32] S. Chou, Y. Yu, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*.
- [33] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 725–763.
- [34] Z. Li, Z. Jian, X. Wang, I. A. Rodríguez-Pérez, C. Bommier, X. Ji, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 2610–2613.
- [35] H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, Y. Ikuhara, *RSC Advances* **2017**, *7*, 36550–36554.
- [36] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 947–958.
- [37] B. Zhang, C. M. Ghimbeu, C. Laberty, C. V. Guterl, J. M. Tarascon, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1501588.
- [38] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3342.

- [39] Y. Cao, L. Xiao, M. L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L. V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, *Nano letters* **2012**, *12*, 3783–3787.
- [40] A. Pendashteh, B. Orayech, H. Suhard, M. Jauregui, J. Ajuria, B. Silván, S. Clarke, F. Bonilla, D. Saurel, *Energy Storage Materials* **2022**, *46*, 417–430.
- [41] Y. Zhen, Y. Chen, F. Li, Z. Guo, Z. Hong, M.-M. Titirici, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, *118*, e2111119118.
- [42] S. M. Zheng, Y. R. Tian, Y. X. Liu, S. Wang, C. Q. Hu, B. Wang, K. M. Wang, *Rare Metals* **2021**, *40*, 272–289.
- [43] M. Liu, Z. Zhang, Y. Xie, Z. Guo, H. Feng, W. Liu, H. Wang, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 12855–12865.
- [44] L. Wang, Z. Wei, M. Mao, H. Wang, Y. Li, J. Ma, *Energy Storage Materials* **2019**, *16*, 434–454.
- [45] J. Ni, L. Li, J. Lu, *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1137–1144.
- [46] E. Šić, M. Melzi d’Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *Batteries & Supercaps* **2022**, *5*, e202200066.
- [47] J. Ding, H. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. Xu, B. Zahiri, X. Tan, E. M. Lotfabad, B. C. Olsen, D. Mitlin, *ACS Nano* **2013**, *7*, 11004–11015.
- [48] Z. Guo, Z. Xu, F. Xie, J. Jiang, K. Zheng, S. Alabidun, M. C. Ribadeneyra, Y. S. Hu, H. Au, M. M. Titirici, *Advanced Materials* **2023**, *35*, 2304091.
- [49] M. Melzi d’Eril, M. J. Graczyk-Zajac, R. Riedel, *Batteries & Supercaps* **2023**, *6*, e202200491.
- [50] C. Chandra, W. Devina, A. D. M. Sarofil, J. Kim, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *438*, 135411.
- [51] H. Fang, S. Gao, M. Ren, Y. Huang, F. Cheng, J. Chen, F. Li, *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62*, e202214717.
- [52] X. Dou, D. Buchholz, M. Weinberger, T. Diemant, M. Kaus, S. Indris, R. J. Behm, M. Wohlfahrt-Mehrens, S. Passerini, *Small Methods* **2019**, *3*, 1800177.
- [53] Z. Lu, C. Geng, H. Yang, P. He, S. Wu, Q. H. Yang, H. Zhou, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2020**, *119*, e2210203119.
- [54] C. Chandra, H. S. Cahyadi, S. Alvin, W. Devina, J.-H. Park, W. Chang, K. Y. Chung, S. K. Kwak, J. Kim, *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 410–423.
- [55] W. Shao, H. Shi, X. Jian, Z. S. Wu, F. Hu, *Advanced Energy and Sustainability Research* **2022**, *3*, 2200009.
- [56] C. Chandra, W. Devina, H. S. Cahyadi, S. K. Kwak, J. Kim, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *428*, 131072.
- [57] O. Pecher, P. M. Bayley, H. Liu, Z. Liu, N. M. Trease, C. P. Grey, *Journal of Magnetic Resonance* **2016**, *265*, 200–209.
- [58] F. Poli, J. S. Kshetrimayum, L. Monconduit, M. Letellier, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1293–1295.
- [59] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley, **2013**.
- [60] E. D. Becker, *High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications*, Academic Press, **2000**.
- [61] M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science, **2002**.
- [62] J. Paré, J. Bélanger, *Instrumental Methods in Food Analysis*, Elsevier, **1997**.
- [63] G. Wedler, H. J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, **2012**.
- [64] P. J. Walla, *Modern Biophysical Chemistry*, Wiley-VCH, **2014**.
- [65] H. Kuzmany, *Solid-state spectroscopy. An introduction*, Springer, **2009**.
- [66] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer, **1983**.
- [67] D. R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer, **2006**.
- [68] A. Rahman, M. I. Choudhary, A. Wahab, *Solving Problems with NMR Spectroscopy*, Elsevier, **2016**.
- [69] B. Blümich, *Essential NMR for scientists and engineers*, Springer, **2005**.
- [70] Aparentas, *Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden*, Springer, **2016**.
- [71] N. E. Jacobsen, *NMR spectroscopy explained. Simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*, Wiley-Interscience, **2007**.
- [72] A. C. de Dios, E. Oldfield, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1996**, *6*, 101–125.
- [73] L. Liang, Y. Ji, K. Chen, P. Gao, Z. Zhao, G. Hou, *Chemical Reviews* **2022**, *122*, 9880–9942.

- [74] F. Nardelli, S. Borsacchi, L. Calucci, E. Carignani, F. Martini, M. Geppi, *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* **2020**, *31*, 999–1010.
- [75] H. Saitô, I. Ando, A. Ramamoorthy, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2010**, *57*, 181–228.
- [76] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, **2013**.
- [77] C. H. Wu, A. Ramamoorthy, S. J. Opella, *Journal of Magnetic Resonance* **1994**, *A 109*, 270–272.
- [78] M. J. Duer, *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Wiley-Blackwell, **2008**.
- [79] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 3096–3129.
- [80] R. E. Wasylshen, S. E. Ashbrook, S. Wimperis, *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*, Wiley, **2012**.
- [81] S. E. Ashbrook, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 6875.
- [82] N. G. Dowell, S. E. Ashbrook, J. McManus, S. Wimperis, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 8135–8136.
- [83] G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Elsevier Science, **2009**.
- [84] J. Klinowski, *New Techniques in Solid-State NMR*, Springer, **2004**.
- [85] G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Elsevier Science, **2008**.
- [86] P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend (Ed.) *Encyclopedia of Analytical Science. NMR Spectroscopy/Principles*, Elsevier, **2005**.
- [87] N. Müller, P. K. Madhu, *Current Developments in Solid State NMR Spectroscopy*, Springer, **2003**.
- [88] A. E. McDermott, T. Polenova, *Solid State NMR Studies of Biopolymers*, Wiley, **2010**.
- [89] S. E. Ashbrook, S. Sneddon, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 15440–15456.
- [90] L. F. A. Medek, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1999**, *10*, 263–277.
- [91] P. P. Man, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* **2000**, 12224–12265.
- [92] S. Hafner, H. W. Spiess, *Concepts in Magnetic Resonance* **1998**, *10*, 99–128.
- [93] John C. Lindon, George E. Tranter and David W. Koppenaal, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, **2017**.
- [94] K. Chen, *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 5666.
- [95] D. E. Demco, B. Blümich, *Concepts in Magnetic Resonance* **2000**, *12*, 269–288.
- [96] Bruker Corporation, "Novel NMR Probe Technologies, GHz-class NMR and Dynamics Software Enable New Research, and Advance Functional Structural Biology and Drug Discovery", can be found under <https://www.bruker.com/en/news-and-events/news/2022/bruker-introduces-enabling-new-scientific-capabilities-for-cell-biology-and-pathobiology-research.html>, **2022**.
- [97] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, *Local Structural Characterisation*, Wiley, **2013**.
- [98] T. Bräuniger, M. Jansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639*, 857–879.
- [99] A. J. Vega in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, 811–831.
- [100] J. Rocha, C. M. Morais, C. Fernandez, *Clay Minerals* **2003**, *38*, 259–278.
- [101] P. Bigler, *NMR Spectroscopy Processing Strategies*, Wiley-VCH, **2000**.
- [102] S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Physical Review* **1962**, *128*, 2042–2053.
- [103] B.H. Meier, *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 201–207.
- [104] G. Metz, X. Wu, S. O. Smith, *Journal of Magnetic Resonance* **1994**, *A 110*, 219–227.
- [105] T. Asakura, I. Ando, *Solid State NMR of Polymers*, Elsevier Science, **1998**.
- [106] A. S. Ulrich, S. L. Grage in *Solid State NMR of Polymers*, Elsevier, **1998**, 190–211.
- [107] P. P. Man, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1992**, *1*, 149–158.
- [108] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Elsevier Science, **1994**.
- [109] K. Lu, D. Erb, M. Liu, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 1829–1837.
- [110] M. A. Abass, A. A. Syed, C. Gervais, G. Singh, *RSC Advances* **2017**, *7*, 21576–21584.
- [111] T. Justus, P. Gonçalves, M. Seifert, M. L. Leite, S. M. H. Probst, C. Binder, G. Motz, A. N. Klein, *Materials* **2019**, *12*, 914.
- [112] J. Chen, J. Ding, J. Shan, T. Wang, R. Zhou, Q. Zhuang, J. Kong, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24*, 24677–24689.

-
- [113] E. W. Awini, T. E. Günther, R. Loukrakpam, S. Schafföner, C. Roth, G. Motz, *International Journal of Applied Ceramic Technology* **2023**, *20*, 59–69.
- [114] S. B. Mujib, F. Ribot, C. Gervais, G. Singh, *RSC Advances* **2021**, *11*, 35440–35454.
- [115] P. Colombo, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805–1837.
- [116] Y. Yang, A. Kulkarni, G. D. Soraru, J. M. Pearce, A. Motta, *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22*.
- [117] S. J. Widgeon, S. Sen, G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel, A. Navrotsky, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6221–6228.
- [118] R. Bhandavat, Z. Pei, G. Singh, *Nanomaterials and Energy* **2012**, *1*, 324–337.
- [119] E. Barrios, L. Zhai, *Molecular Systems Design & Engineering* **2020**, *5*, 1606–1641.
- [120] Q. Wen, Z. Yu, R. Riedel, *Progress in Materials Science* **2020**, *109*, 100623.
- [121] S. Widgeon, G. Mera, Y. Gao, S. Sen, A. Navrotsky, R. Riedel, *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 1651–1659.
- [122] M. Wang, C. Xie, R. He, G. Ding, K. Zhang, G. Wang, D. Fang, *Journal of the American Ceramic Society* **2019**, *102*, 5117–5126.
- [123] C. Schițco, C. Turdean-Ionescu, M. S. Bazarjani, C. W. Tai, D. Li, C. Fasel, W. Donner, J. Shen, R. Riedel, A. Gurlo, M. Edén, *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, *36*, 979–989.
- [124] X. Li, M. J. Edirisinghe, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1111–1119.
- [125] H. J. Kleebe, Y. D. Blum, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 1037–1042.
- [126] A. Saha, R. Raj, D. L. Williamson, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2188–2195.
- [127] H. J. Kleebe, G. Gregoric, F. Babonneaud, Y. D. Blume, D. B. MacQueene, S. Masse, *International Journal of Materials Research* **2006**, *97*, 699–709.
- [128] M. M. Amaral, S. B. Mujib, H. Zanin, G. Singh, *Journal of Physics: Materials* **2023**, *6*, 21001.
- [129] S. Mukherjee, Z. Ren, G. Singh, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2018**, *51*, 463001.
- [130] M. Weinberger, C. Pfeifer, S. Schindler, T. Diemant, R. J. Behm, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 23707–23715.
- [131] J. Kaspar, M. Storch, C. Schițco, R. Riedel, M. Graczyk-Zajac, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *163*, A156.
- [132] C. Chandra, J. Kim, *Chemical Engineering Journal* **2018**, *338*, 126–136.
- [133] M. Melzi d'Eril, A. Kempf, D. M. Carolis, M. J. Graczyk-Zajac, G. Mera, R. Riedel, *Social Science Research Network* **2023**.
- [134] C. Chandra, W. Devina, S. Alvin, J. Kim, *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 126520.
- [135] R. N. Putra, M. Halim, G. Ali, S. F. Shaikh, A. M. Al-Enizi, T. Fazal, F. J. Iftikhar, A. N. S. Saqib, *New Journal of Chemistry* **2020**, *44*, 14035–14040.
- [136] P. A. Loughney, S. B. Mujib, T. L. Pruyn, G. Singh, K. Lu, V. Doan-Nguyen, *Journal of Applied Physics* **2022**, *132*.
- [137] S. Li, H. Yuan, C. Ye, Y. Wang, L. Wang, K. Ni, Y. Zhu, *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11*, 9816–9823.
- [138] G. Yasin, M. A. Khan, W. Q. Khan, T. Mehtab, R. M. Korai, X. Lu, M. T. Nazir, M. N. Zahid, *Results in Physics* **2019**, *14*, 102404.
- [139] C. M. Ghimbeu, B. Zhang, A. Martinez de Yuso, B. Réty, J. M. Tarascon, *Carbon* **2019**, *153*, 634–647.
- [140] A. Kamiyama, K. Kubota, T. Nakano, S. Fujimura, S. Shiraishi, H. Tsukada, S. Komaba, *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3*, 135–140.
- [141] Z. Liu, S. Wu, Y. Song, T. Yang, Z. Ma, X. Tian, Z. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022**, *14*, 47674–47684.
- [142] I. Mochida, C. H. Ku, Y. Korai, *Carbon* **2001**, *39*, 399–410.
- [143] I. Edwards, H. Marsh, R. Menendez, *Introduction to Carbon Science*, Elsevier Science, **2013**.
- [144] Z. Li, C. Bommier, Z. S. Chong, Z. Jian, T. W. Surta, X. Wang, Z. Xing, J. C. Neuefeind, W. F. Stickle, M. Dolgos, P. A. Greaney, X. Ji, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1602894.
- [145] P. J. F. Harris, *Solid State and Materials Sciences* **2005**, *30*, 235–253.

- [146] X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini, *Materials Today* **2019**, *23*, 87–104.
- [147] X. Chen, C. Liu, Y. Fang, X. Ai, F. Zhong, H. Yang, Y. Cao, *Carbon Energy* **2022**, *4*, 1133–1150.
- [148] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 1271–1273.
- [149] S. Alvin, D. Yoon, C. Chandra, H. S. Cahyadi, J. H. Park, W. Chang, K. Y. Chung, J. Kim, *Carbon* **2019**, *145*, 67–81.
- [150] E. M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7115–7129.
- [151] M. Dahbi, M. Kiso, K. Kubota, T. Horiba, T. Chafik, K. Hida, T. Matsuyama, S. Komaba, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 9917–9928.
- [152] I. El Moctar, Q. Ni, Y. Bai, F. Wu, C. Wu, *Functional Materials Letters* **2018**, *11*, 1830003.
- [153] K. Kubota, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Tominaka, S. Shiraishi, M. Abreu-Sepulveda, A. Manivannan, K. Gotoh, M. Fukunishi, M. Dahbi, S. Komaba, *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 2961–2977.
- [154] Q. Jin, K. Wang, P. Feng, Z. Zhang, S. Cheng, K. Jiang, *Energy Storage Materials* **2020**, *27*, 43–50.
- [155] C. Ryu, S. B. Rim, Y. Kang, C. J. Yu, *RSC Advances* **2023**, *13*, 5627–5633.
- [156] C. M. Ghimbeu, J. Górká, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, C. Vix-Guterl, *Nano Energy* **2018**, *44*, 327–335.
- [157] I. K. Ilic, K. Schutjajew, W. Zhang, M. Oschatz, *Carbon* **2022**, *186*, 55–63.
- [158] Z. Li, Y. Chen, Z. Jian, H. Jiang, J. J. Razink, W. F. Stickle, J. C. Neuefeind, X. Ji, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 4536–4542.
- [159] C. Chen, Y. Huang, M. Lu, J. Zhang, T. Li, *Carbon* **2021**, *183*, 415–427.
- [160] M. Dar, K. Majid, M. Wahid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *899*, 115669.
- [161] L. Fan, X. Zhang, L. Fan, L. Yan, Z. Wang, W. Lei, D. Ruan, Z. Shi, *ACS Applied Energy Materials* **2021**, *4*, 11436–11446.
- [162] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, W. Yin, C. Wu, Q. Fan, W. Zhang, Y. Huang, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 12733.
- [163] Y. Wan, Y. Liu, D. Chao, W. Li, D. Zhao, *Nano Materials Science* **2023**, *5*, 189–201.
- [164] C. Gervais, *Open Ceramics* **2023**, *15*, 100376.
- [165] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Concepts in Magnetic Resonance* **2002**, *14*, 326–346.
- [166] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, **1993**.
- [167] K. J. MacKenzie, M. E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials*, Pergamon Press, Oxford, **2002**.
- [168] G. R. Hatfield, K. R. Carduner, *Journal of Materials Science* **1989**, *24*, 4209–4219.
- [169] F. Uhlig in *Organosilicon Compounds*, Elsevier, **2017**.
- [170] H. C. Marsmann, F. Uhlig in *Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29*, Springer, **2008**.
- [171] J. P. Nimmo, P. Kroll, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 29952–29961.
- [172] J. C. C. Freitas, D. F. Cipriano, C. G. Zucolotto, A. G. Cunha, F. G. Emmerich, *Journal of Spectroscopy* **2016**, *2016*, 1–6.
- [173] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **2014**.
- [174] H. Fritzsche, J. Huot, D. Fruchart, *Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials*, Springer International Publishing, **2016**.
- [175] K. H. S. Hayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, *62*, 2429–2430.
- [176] R. Morita, K. Gotoh, K. Kubota, S. Komaba, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *Carbon* **2019**, *145*, 712–715.
- [177] K. Gotoh, T. Yamakami, I. Nishimura, H. Kometani, H. Ando, K. Hashi, T. Shimizu, H. Ishida, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 14472–14481.

-
- [178] J. M. Stratford, P. K. Allan, O. Pecher, P. A. Chater, C. P. Grey, *Chemical Communications* **2016**, 52, 12430–12433.
- [179] N. M. Trease, L. Zhou, H. J. Chang, B. Y. Zhu, C. P. Grey, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, 42, 62–70.
- [180] P. Birke, M. Schiemann, *Akkumulatoren: Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft elektrochemischer Energiespeicher*, Utz, **2013**.
- [181] R. Nölle, K. Beltrop, F. Holtstiege, J. Kasnatscheew, T. Placke, M. Winter, *Materials Today* **2020**, 32, 131–146.
- [182] M. Winter, R. J. Brodd, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4245–4269.
- [183] S. Lee, *Encyclopedia of Chemical Processing*, CRC Press, **2005**.
- [184] S. Surampudi, R. A. Marsh, Z. Ogumi, J. Prakash, *Lithium Batteries*, Electrochemical Society, **2000**.
- [185] K. E. Aifantis, R. V. Kumar, P. Hu, *Rechargeable Ion Batteries: Materials, Design, and Applications of Li-Ion Cells and Beyond*, Wiley, **2022**.
- [186] J. Kumar, P. Jena, *Recent Advances in Power Electronics and Drives*, Springer Nature Singapore, **2020**.
- [187] S. Haldar, D. Kaleeswaran, D. Rase, K. Roy, S. Ogale, R. Vaidhyanathan, *Nanoscale Horizons* **2020**, 5, 1264–1273.
- [188] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, **2003**.
- [189] A. Hoeweling, *Untersuchung der Hochvoltstabilität und Tiefentladung von dotierten LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄-Hochvoltspinellen*, KIT-Bibliothek, **2018**.
- [190] H. Tschöke, *Die Elektrifizierung des Antriebsstrangs: Basiswissen*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2014**.
- [191] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, *npj Computational Materials* **2018**, 4.
- [192] M. Wild, G. J. Offer, *Lithium-Sulfur Batteries*, Wiley, **2019**.
- [193] K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar, *High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications*, Wiley, **2010**.
- [194] S. Haber, M. Leskes, *Advanced Materials* **2018**, 30, 1706496.
- [195] O. Pecher, J. Carretero-González, K. J. Griffith, C. P. Grey, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 213–242.
- [196] O. Pecher, A. Vyalikh, C. P. Grey, *AIP Conference Proceedings* **2016**, 1765, 20011.
- [197] N. M. Trease, T. K. J. Köster, C. P. Grey, *Electrochemical Society Interface* **2011**, 20, 69.
- [198] O. Pecher, L. E. Marbella, *Nachrichten aus der Chemie* **2017**, 65, 1213–1218.
- [199] NMR Service GmbH, *Operating Manual: ATMC IN SITU NMR 300/600 WB*, **2021**.
- [200] F. Blanc, M. Leskes, C. P. Grey, *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46, 1952–1963.
- [201] D. G. Gorenstein (Ed.) *Bulletin of Magnetic Resonance*, International Society of Magnetic Resonance, **1995**.
- [202] S. C. K. Chu, Y. Xu, J. A. Balschi, C. S. Springer, *Magnetic Resonance in Medicine* **1990**, 13, 239–262.
- [203] A. Kubo, T. P. Spaniol, T. Terao, *Journal of Magnetic Resonance* **1998**, 133, 330–340.

9 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Zeeman-Aufspaltung der Energiezustände im externen Magnetfeld B_0 für Kerne mit einer Spinquantenzahl von $I=1/2$. Die einzelnen magnetischen Kernmomente richten sich parallel zu B_0 entlang der z-Achse aus. Die Summe über alle magnetischen Momente resultiert in der makroskopischen Magnetisierung M_0 . _____ 6
- Abbildung 2.2: a) Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus für einen Kern mit $I=3/2$. b) Auswirkung der Quadrupolkopplung erster Ordnung auf die Energieniveaus. Die Resonanzfrequenz für den Zentralübergang (ZÜ) $m=-1/2 \leftrightarrow m=+1/2$ wird nicht beeinflusst. c) Effekt der Quadrupolkopplung zweiter Ordnung auf die Energieniveaus. Die Resonanzbedingungen sowohl für den Zentralübergang als auch für Satellitenübergänge (SÜ) werden beeinflusst. _____ 10
- Abbildung 2.3: Entwicklung der Magnetisierung in der Hahn-Echo-Pulssequenz. a) Im thermischen Gleichgewicht ist die Magnetisierung entlang der z-Achse ausgerichtet. b) Durch einen 90_x° -Puls wird die Magnetisierung auf die -y-Achse gedreht. c) Die magnetischen Momente dephasieren unterschiedlich schnell in der xy-Ebene. d) Einstrahlung eines 180_x° -Pulses entlang der x-Achse. e) Der 180_x° -Puls ruft eine Spininversion hervor. Die magnetischen Momente laufen aufeinander zu. f) Die magnetischen Momente treffen sich entlang der y-Achse und erzeugen ein Echo-Signal. _ 14
- Abbildung 2.4: Kreuzpolarisationsexperiment mit variabler Amplitude für die Übertragung der ^1H -Magnetisierung auf ^{13}C -Kerne. Ein 90° -Puls wird im ^1H -Kanal eingestrahlt. Während der Kontaktzeit erfolgt ein Spin-Lock von ^1H und ^{13}C -Magnetisierung. Unter linearer Variation der Wechselfeldamplitude in einem Kanal wird die Hartman-Hahn-Bedingung getroffen, sodass ein Polarisationstransfer zwischen den Kernen stattfindet. Anschließend erfolgt die ^{13}C -Datenaufnahme unter der Einstrahlung eines kontinuierlichen Wechselfelds im ^1H -Kanal für die heteronukleare Entkopplung. _____ 16
- Abbildung 2.5: Die Nutationskurve für einen Kernspin mit $I=1/2$ liefert die maximale Signalintensität bei einem Pulswinkel von 90° , wobei dieser 90° -Pulswinkel zu einer Signalauslöschung im Spektrum von Quadrupolkernen mit $I=3/2$ führen würde. _____ 17
- Abbildung 3.1: ^{29}Si chemische Verschiebungen von Siliziumatomen in Polysiloxanen. In M-Gruppen ist ein Siliziumatom von einem Sauerstoffatom umgebend. Zwei Sauerstoffatome sind an ein Siliziumatom in D-Gruppen gebunden. T-Gruppen weisen drei Sauerstoffatome in direkter Si-Umgebung auf. In Q-Gruppen wird ein Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen koordiniert. M-Gruppen weisen Resonanzen zwischen -74 ppm und +14 ppm auf, D-Gruppen liegen zwischen -44 ppm und +44 ppm, T-Gruppen sind zwischen -99 ppm und -37 ppm zu finden und Q-Gruppen zwischen -114 ppm und -71 ppm. _____ 21
- Abbildung 3.2: ^{13}C chemische Verschiebungen von Aromaten und Aliphaten sowie die charakteristischen Werte für die ^{13}C chemischen Verschiebungen der sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Spezies in polymerabgeleiteten Siliziumkeramiken. _____ 22
- Abbildung 4.1: Genereller Aufbau einer elektrochemischen Zelle bestehend aus Hard Carbon als Arbeitselektrode und Natrium als Gegenelektrode in Elektrolytlösung. Die beiden Elektroden sind durch eine Separatormembran voneinander getrennt, die für Natriumionen durchlässig ist. Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis zwischen Elektroden ausgetauscht. Die Einlagerung von Natriumionen in Hard Carbon wird als Sodierungsvorgang bezeichnet. Unter Desodierung wird der Umkehrprozess verstanden. _____ 24
- Abbildung 4.2: Graphische Darstellung der Stromstärke-Zeit und Spannung-Zeit Kurven, die sich aus dem elektrochemischen CC-CV Verfahren für die Sodierung/Desodierung einer elektrochemischen Zelle aus Hard Carbon und Natriummetall ergeben. Während der Sodierung wird ein konstanter Strom (-20 μA) angelegt, bis die minimale Spannung erreicht wird. Die minimale Spannung von 2 mV wird für 2 Stunden konstant gehalten. Anschließend startet mit Stromzeichenwechsel (20 μA) der Desodierungsvorgang, sodass die Spannung wieder zunimmt. _____ 26
- Abbildung 4.3: Spannung-Sodierungskapazitätskurven für eine elektrochemische Zelle aus Hard Carbon und Natriummetall während der ersten fünf Zyklen. Im ersten Zyklus beträgt die

-
- Sodierungskapazität ca. 0,4 mAh. Im zweiten Zyklus ist ein rascher Kapazitätsabfall auf ca. 0,06 mAh zu erkennen. Weitere Kapazitätsverluste sind mit steigender Zyklenzahl ersichtlich. _ 27
- Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des *in-situ* Festkörper-NMR-Setups. Der *in-situ* NMR-Probenkopf ist mit einer NMR-Konsole mit einer automatischen Tuning-Matching-Controller-Box für die Abstimmung der Resonanzbedingungen des Probenkopfes und mit einem externen Potentiostaten für elektrochemische Messungen verbunden. _____ 28
- Abbildung 5.2: a) Das konventionelle Zelldesign für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen besteht aus zwei Halbschalen und einer zylindrischen Hülle. b) Die elektrochemische Zelle wird in der Spule des *in-situ* NMR-Probenkopfes eingesetzt und unter Verwendung eines Teflonrings mit Messingschrauben über Kupferdrähte mit den Elektrodenanschlüssen (electrode ports) für die elektrochemischen Zyklisierungen verbunden. c) Die Zelle im *in-situ* NMR-Probenkopf mit einem externen Potentiostaten über Kabel verbunden. d) Das neue Zelldesign für *in-situ* Festkörper-NMR-Untersuchungen ist mit einer zylindrischen Zellhülse mit einem einseitig geschlossenen Boden versehen. Die offene Zellhalterung lässt sich mit einem Schraubdeckel verschließen. Die beiden Zelldesigns werden mit Ag/Cu-Drähten versehen. Teflon-Plättchen dienen als Unterstützer für Elektroden, um ein dicht gepacktes Zellsystem aufzubauen. _____ 30
- Abbildung 5.3: ^{27}Al NMR-Spektren von Aluminiumfolie aufgenommen unter statischen Bedingungen bei 7 T. Die Orientierung der Aluminiumfolie in Bezug auf das externe Magnetfeld wird variiert, um den Effekt der magnetischen Suszeptibilität auf die chemische Verschiebung eines Metalls zu verdeutlichen. _____ 32

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den _____

Edina Šić

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 85 %.

(Präparation der elektrochemischen Zelle, Aufsetzen der NMR-Experimente, Auswertung der NMR-Spektren und Darstellung der Ergebnisse)

E. Šić, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*

SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid State NMR

Batteries & Supercaps **2022**, 5, e202200066.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 80 %.

(Durchführung der NMR-Messungen, Auswertung der NMR-Spektren und Interpretation der Ergebnisse)

E. Šić, J. Rohrer, E. III Ricohermoso, K. Albe, E. Ionescu, R. Riedel, H. Breitzke, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*

SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions – Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations

ChemSusChem **2023**, 16, e202202241.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 95 %.

(Präparation der elektrochemischen Zellen, Aufsetzen der NMR-Experimente, Auswertung und Interpretation der NMR-Spektren)

E. Šić, K. Schutjajew, U. Haagen, H. Breitzke, M. Oschatz, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*

Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR

ChemSusChem **2023**, 17, e202301300.

Edina Šić



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

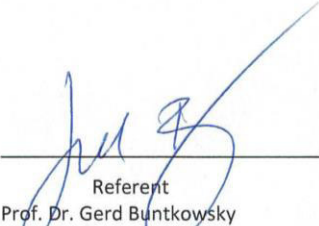
Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichung

Referent: Prof. Dr. Gerd Buntkowsky

Korreferent: apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann

Weder Referent (Prof. Dr. Gerd Buntkowsky) noch Korreferent (apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- 1) **E. Šić**, M. Melzi d'Eril, K. Schutjajew, M. J. Graczyk-Zajac, H. Breitzke, R. Riedel, M. Oschatz, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*
SiCN Ceramics as Electrode Materials for Sodium/Sodium Ion Cells – Insights from ^{23}Na In-Situ Solid State NMR
Batteries & Supercaps **2022**, 5, e202200066.
- 2) **E. Šić**, J. Rohrer, E. III Ricohermoso, K. Albe, E. Ionescu, R. Riedel, H. Breitzke, T. Gutmann*, G. Buntkowsky*
SiCO Ceramics as Storage Materials for Alkali Metals/Ions – Insights on Structure Moieties from Solid-State NMR and DFT Calculations
ChemSusChem **2023**, e202202241.
- 3) **E. Šić**, K. Schutjajew, U. Haagen, H. Breitzke, M. Oschatz, G. Buntkowsky*, T. Gutmann*
Electrochemical Sodium Storage in Hard Carbon Powder Electrodes Implemented in an Improved Cell Assembly: Insights from In-Situ and Ex-Situ Solid-State NMR
ChemSusChem **2023**, e202301300.


Referent
Prof. Dr. Gerd Buntkowsky


Korreferent
apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann

Darmstadt, den 08.01.2024

*These authors contributed equally to this work.