



Dipl.-Ing. Dominik Wohlmuth, BSc

STRUKTUR UND DYNAMIK IN NEUEN LEISTUNGSFÄHIGEN
MATERIALIEN FÜR ZUKÜNFTIGE ENERGIESPEICHERSYSTEME

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften (Dr. techn.)

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr. Martin Wilkening

Institut für Chemische Technologie von Materialien
(ICTM)

Graz, August 2015

Affidavit

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral dissertation.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Date / Datum

Signature / Unterschrift

Kurzfassung

Langlebige und vor allem sichere Li-Ionen-Festkörperbatterien mit hohen Energiedichten verlangen sowohl die Entwicklung neuer, als auch die Weiterentwicklung bestehender Festelektrolyte. Für die Entwicklung von modernen Festelektrolyten, die hocheffiziente Li-Ionenleiter sein müssen, ist es wichtig, dass Diffusionsprozesse und -mechanismen innerhalb dieser Materialien grundlegend verstanden werden. Dafür steht eine Reihe von nuklearen und nichtnuklearen Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die die Li-Bewegungsprozesse auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen erfassen können.

In dieser Arbeit werden die drei Methoden Kernresonanzspektroskopie (NMR), Impedanzspektroskopie (IS) und die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) herangezogen um Grundlagenstudien zur Li-Ionendynamik in Festkörpern, die zum Teil als mögliche Elektrolyte in (Dünnschicht-)Festkörperbatterien diskutiert werden, durchzuführen. Die erhaltenen Ergebnisse werden kumulativ in Form von vier in Fachjournalen publizierten und einer eingereichten Arbeit präsentiert.

Die Dissertation ist in drei Materialkategorien unterteilt worden: (i) bestehende Materialien bei denen die Leitfähigkeit durch Einbringen von struktureller Unordnung erhöht wird (LiAlO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2TiO_3), (ii) ultraschnelle und strukturell komplexe Materialien (die Glaskeramik, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) und (iii) Einkristalle (γ - LiAlO_2) als Modellschubstanzen für ultralangsame Li-Ionentransportprozesse. Die ersten drei Materialien sind weitere Modellsysteme, die nach mechanischer Behandlung in einer Hochenergie-Planetenmühle eine außergewöhnlich hohe Teilchenbeweglichkeit aufgrund der hohen Dichte an Grenzflächen zeigen. Im Falle des LiAlO_2 steigt die Leitfähigkeit nach dem Mahlvorgang um sechs, bei den anderen beiden immer noch um mehr als vier Größenordnungen an. Die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ wird als möglicher Kandidat in Festkörperbatterien gehandelt. Bei Raumtemperatur ist die mittlere Verweilzeit zwischen zwei erfolgreichen Li-Sprüngen in der Größenordnung von $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, was einer Li-Ionenleitfähigkeit in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-3} S/cm entspricht. Mit Hilfe der NMR-Relaxometrie konnte die extrem komplexe Li-Diffusivität in dem metastabilen Sulfid aufgezeigt werden. γ - LiAlO_2 -Einkristalle dienen als Modellschubstanzen um Ergebnisse aus IS-Messungen mit denen aus DMA-Experimenten direkt zu vergleichen. Das IS-Antwortsignal kann im Sinne eines Debye-ähnlichen Verhaltens interpretiert werden. Der von beiden Methoden detektierte Li-Transportprozess folgt Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 1.12 eV.

Stichworte: Li-Diffusion, Impedanzspektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie

Abstract

The development of safe and long-lasting all-solid-state batteries with high energy density requires the development of new as well as the improvement of existing solid-state electrolytes. The development of modern solid-state electrolytes, which need to be highly efficient Li-ion conductors requires a thorough understanding of the underlying (bulk) diffusion processes within the materials. Therefore a wide range of nuclear and non-nuclear methods, covering a broad dynamic range are available to investigate ionic (self) diffusion in condensed matter.

In the present work the three methods: (i) nuclear magnetic resonance (NMR), (ii) impedance spectroscopy (IS) and (iii) dynamic mechanical analysis (DMA) are used to study Li-ion transports in potential candidates to be used as solid electrolyte in safe all-solid-state-batteries. The results are presented cumulatively in the way of four published papers in various peer-review journals and one submitted paper.

The materials investigated can be divided in three categories: (i) the introduction of structural disorder via mechanical impact into poorly conducting materials, i.e. the synthesis of nanocrystalline ceramics, (LiAlO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_2TiO_3), (ii) structurally complex compounds with ultrafast diffusivity ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) and (iii) single crystals such as γ - LiAlO_2 utilized as model system for ultraslow Li-ion transport processes. The first three materials present interesting examples showing an exceptionally high diffusion mobility of the ions after high-energy milling. This is due to the high volume fraction of grain boundaries and interfacial regions introduced after mechanical treatment. As an example, in case of LiAlO_2 the conductivity increases by about 6 orders of magnitude, and by about four orders for the other materials. The glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ is regarded as possible candidate for a powerful solid electrolyte. At room temperature the mean residence time between two successful Li jumps is in the order of $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, which is corresponding to a Li^+ ion conductivity in the order of 10^{-4} to 10^{-3} S/cm . The systematic NMR relaxometry studies presented in this thesis revealed extremely complex ion dynamics in the metastable sulfide. Finally, the γ - LiAlO_2 single crystal was used as model system to investigate to compare results obtained by IS and DMA. Debye-like, Arrhenius-type Li diffusion with an activation energy of 1.12 eV was revealed over a large dynamic range covering 10 orders of magnitude.

keywords: *Li-ion diffusion, impedance spectroscopy, solid-state NMR spectroscopy*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. Grundlagen und Methoden	3
2.1 Materialien	3
2.1.1 Einkristalle und Mikrokristalle	6
2.1.2 Nanokristalline Materialien	6
2.1.3 Glas und amorphe Materialien	7
2.2 Festkörperdiffusion	9
2.2.1 Ficksche Gesetze	10
2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Diffusion	11
2.2.3 Diffusion und Defekte	12
2.3 Messung von Diffusionsparametern	14
2.3.1 Mikroskopische Methoden	14
2.3.2 Makroskopische Methoden	15
2.3.3 Tracerdiffusion	16
2.3.4 Diffusion im elektrischen Feld	17
2.4 Impedanzspektroskopie	19
2.4.1 Theorie [43]	20
2.4.2 Leitfähigkeitsspektren	22
2.5 Festkörper NMR Spektroskopie	25
2.5.1 Grundlagen der Festkörper NMR Spektroskopie	25
2.5.2 Relaxationsprozesse	32
2.5.3 Stimulierte Echo-NMR	39
3. Ergebnisse	41
3.1 Lithiumaluminat LiAlO_2	43
3.1.1 Order vs. Disorder — a huge increase in ionic conductivity of nanocrystalline LiAlO_2 embedded in an amorphous-like matrix of lithium aluminate	45
3.1.2 Mechanical detection of ultraslow, Debye-like Li-ion motions in LiAlO_2 single crystals	58

3.2	Lithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Lithiumtitanat Li_2TiO_3	67
3.2.1	High-Energy Mechanical Treatment Boosts Ion Transport in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	68
3.2.2	Li ion dynamics in nanocrystalline and structurally disordered Li_2TiO_3	87
3.3	Lithiumphosphorsulfid $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	100
3.3.1	Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by $^{6,7}\text{Li}$ NMR Spin-Lattice Relaxation	103
4.	Zusammenfassung	117
A.	Anhang	119
A.1	Festkörper-NMR-Setup	119
A.2	Impedanzspektroskopie-Setup	120
A.3	Software	122
A.4	NMR-Pulsfolgen	123
B.	Publikationsliste	125
B.1	Publikationen in referierten Journalen	125
B.2	Vorträge	125
B.3	Posterpräsentationen	126
	Literatur	129
	Danksagung	135

1. Einleitung

Perenne nil nisi solidum – Nach diesem Leitsatz der Fachgruppe *Festkörperchemie* der GDCh ist nur Festes dauerhaft beständig. Allerdings ist für Festkörperchemiker auch genau diese feste Phase alles andere als immobil, es gibt kristalline Festkörper mit einer erheblichen Mobilität ihrer Kationen und Anionen. Erhöht man die Temperatur in einem Kristall hoch genug, ist es möglich, dass Atome oder Ionen unter dem Einfluss von Schwingungen ihre kristallographischen, regulären Plätze wechseln. Dabei entstehen leere Gitterplätze, die wiederum Fehlstellen darstellen und in einem theoretischen, idealen Kristall beim absoluten Temperaturnullpunkt nicht existieren. In realen Kristallen, trifft man bei Temperaturen oberhalb von 0 K, jedoch immer auf thermodynamische Punktdefekte auch wenn der Kristall frei von Fremdatomen bzw. mehrdimensionalen Gitterfehlern ist.

Sinngemäß, ist es kleinen, leichte Ionen wie H^+ oder Li^+ , einfacher möglich ihren Platz zu wechseln. Wenn es bei solchen Platzwechseln zu einer Nettoverschiebung des Ions, um eine Strecke die proportional zu \sqrt{t} ist, kommt, wobei t eine Zeitspanne darstellt, spricht man von Diffusion [1]. Ihr Koeffizient, der sogenannte Diffusionskoeffizient, ist ein Maß für die Beweglichkeit der Ionen die durch den Festkörper transportiert werden können. Diese Diffusionseigenschaften in verschiedenen Festkörpern zu kennen ist für sehr viele technische Anwendungen von großer Bedeutung. In Li-Sekundärbatterien beispielsweise, in denen Li-Ionen zum Erhalt des Ladungsausgleiches zwischen den beiden Elektroden hin und her wandern müssen, ist der Diffusionsprozess eine der limitierenden Komponenten für ihre Leistungsfähigkeit.

Gerade in der heutigen Zeit, in der der Klimawandel und der steigende Ölpreis eine Belastung für die Gesellschaft geworden sind, gewinnt die weltweite Umstellung auf erneuerbare Energie ständig an Bedeutung. Um die großen Mengen an erneuerbarer Energie am fluktuierenden Markt zwischenspeichern zu können, müssen ausreichend Kapazitäten zur Verfügung stehen. Auch in der Fahrzeugindustrie gelten Li-Sekundärbatterie betriebene Fahrzeuge als Türöffner für die elektromobile Zukunft. Nur Lithium-Ionen-Batterien haben aufgrund ihrer hohen Energiedichte

das Potential, die erwünschten Reichweiten realisieren zu können. Bereits jetzt ist gespeicherte Energie aus dem Alltag nicht mehr weg zu denken. Die Erfolgsgeschichte von Laptops, Mobiltelefonen oder MP3-Player wäre ohne diese Technologie gar nicht erst möglich gewesen. Gegenwertig übernehmen auch hier Li-Sekundärbatterien die Rolle des Energiespeichersystems und werden mittelfristig gesehen auch nicht ersetzt werden. Für alle genannten Anwendungen ist es daher von großer Bedeutung, dass sowohl die Leistung als auch die Sicherheit weiter verbessert wird. Eine Möglichkeit Letzteres zu gewährleisten ist die Entwicklung von Festkörperbatterien, wobei die flüchtigen und leicht entflammaren Flüssigelektrolyte durch schnell leitende Feststoffe ersetzt werden. Was die Leistung betrifft, wird sehr viel in die Entwicklung neuer Materialien gesteckt, sowie an der Verbesserung schon bekannter geforscht.

Eben hier ist die Materialwissenschaft von entscheidender Bedeutung, um neue Materialien für Festkörperbatterien zu finden und zu charakterisieren. Dabei ist es wichtig, möglichst viel Information über Struktureigenschaften von zukünftigen Energiespeichersystemmaterialien einzuholen. Die Diffusionsparameter müssen dabei über einen weiten Zeit-, Längen- und Temperaturbereich zuverlässig und detailreich untersucht werden.

Zur Bestimmung der Diffusionsparameter gibt es eine Vielzahl von Methoden, die sich in verschiedene Arten einteilen lassen. Beispiele dafür wären destruktive und nichtdestruktive, nukleare und nicht-nukleare oder mikroskopische und makroskopische Methoden. Eine weitverbreitete Methode ist die Kernresonanzspektroskopie (NMR). Da diese Methode die Wechselwirkung mit statischen und oszillierenden Magnetfeldern ausnutzt ist die Probenvorbereitung sehr einfach. Es können auf direktem Weg, Kristalle, Flüssigkeiten oder Pulver nichtdestruktiv vermessen werden. Durch die große Anzahl an verschiedenen Techniken sind Diffusionsparameter auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen zugänglich: NMR-Messungen ermöglichen die Erfassung von lokalen und langreichweitigen Bewegungsprozessen. Es ist beispielsweise auch möglich, die Dimensionalität des Diffusionsprozesses durch frequenzabhängige Experimente zu bestimmen. Diffusionskoeffizienten können in manchen Fällen ohne komplizierte Modellierungen errechnet werden aber auch Sprungraten von einzelnen Ionen können mit speziellen NMR-Techniken erfasst werden. Eine weitere in dieser Arbeit verwendete Methode ist die Impedanzspektroskopie. Im Vergleich zur NMR ist hier die Probenvorbereitung um einiges

aufwändiger dafür ist der experimentelle Aufwand deutlich geringer. Um die Frequenzabhängigkeit der komplexen Impedanz bzw. Admittanz des Probenmaterials zu bestimmen, muss zunächst eine Tablette hergestellt werden, die dann im nächsten Schritt kontaktiert wird. Die Impedanzspektroskopie kann als makroskopische Methode betrachtet werden mit der man Information über die langreichweitige Li-Ionen-Dynamiken bekommt. Die gilt zumindest für niederfrequente Messungen (dc-Bereich); ac-Impedanzspektroskopie erlaubt es, das Zeitfenster zur Erfassung von elektrischen Relaxationsprozessen zu verkleinern und somit auch kurzreichweitige Bewegungen aufzuspüren.

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, an unterschiedlichen (teilkristallinen) Materialien, zu denen insbesondere nanokristalline Keramiken und Glaskeramiken gehören sollten, den Einfluss von struktureller Ordnung und Unordnung auf die Li-Bewegungsprozesse zu studieren. Dabei sollten die (grob) kristallinen und glasigen Stoffe gleicher chemischer Zusammensetzung als Referenzpunkt dienen. Die nanostrukturierten Materialien selbst, die sich durch einen z. T. hohen Anteil an Grenzflächenregionen auszeichnen, könnten für einige der bisher diskutierten Li-Batteriesysteme als Festelektrolyt oder Schutzschichten relevant werden (*use-inspired basic research*). Die Schrift ist in das übergeordnete Themenfeld ‚Transport und Dynamik in nanokristallinen Keramiken‘ einzuordnen.

Die Dissertationsschrift ist wie folgt gegliedert. Sie beginnt mit einem theoretischen Teil, der die Grundlagen und Methoden vorstellt, wobei zuerst der Aufbau verschiedener Materialien (Kap. 2.1) erklärt wird. Das nächste Kapitel (Kap. 2.2) widmet sich einer kurzen Einführung in das Konzept der Diffusion gefolgt von einem Überblick über die verschiedenen Methoden der Festkörperspektroskopie zur Bestimmung von Diffusionsparametern (Kap. 2.3). Die beiden Techniken, Impedanzspektroskopie (Kap. 2.4) und NMR (Kap. 2.5), die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind in den letzten beiden Kapiteln der Einführung erklärt. Das Kapitel 3 stellt einen Teil der Ergebnisse vor, die während der letzten drei Jahre erarbeitet wurden. Da es sich um eine kumulative Dissertation handelt, werden die Ergebnisse in Form von publizierten bzw. sich in der Arbeit befindlichen Artikeln präsentiert. Am Ende der Schrift werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst und ein Ausblick über mögliche Arbeiten für die Zukunft gegeben.

2. Grundlagen und Methoden

2.1 Materialien

Ein Festkörper wird als Materie im festen Aggregatzustand beschrieben [2]. Er wird dabei von einzelnen Teilchen, den Atomen, Ionen oder Molekülen aufgebaut, die wiederum durch vier charakteristische Bindungsarten (Ionenbindungen, Atombindungen, Metallbindungen und Van-der-Waals-Bindungen) zusammengehalten werden. Die Eigenschaften jedes Festkörpers werden maßgeblich von der Modifikation (kristallin, nanokristallin und amorph) der Teilchen, also der Beständigkeit ihrer Ordnung, beeinflusst [3, 4]. Die wichtigsten Strukturmerkmale der für diese Arbeit relevanten Modifikationen sind in Abbildung 2.1 dargestellt und werden im weiteren Verlauf noch genauer betrachtet.

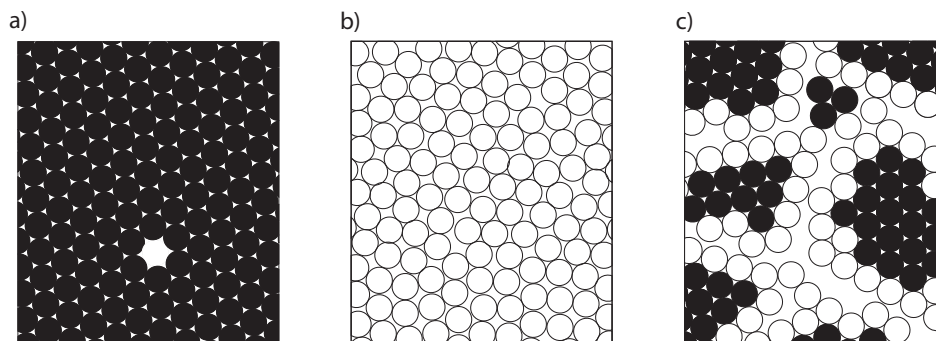


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung der Modifikationen eines Festkörpers. Ein Kristall a) ist durch seine weitreichende Ordnung gekennzeichnet, Diffusion kann nur auf Grund von Defekten stattfinden. Amorphe Festkörper b) zeigen im Gegensatz dazu Nahordnungen mit einer großen Zahl an Defekten. Nanokristalline Festkörper c) sind Materialien bei welchen Kristallite mit hoher Ordnung in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Das Bild wurde von Ref. [5] adaptiert.

2.1.1 Einkristalle und Mikrokristalle

Ein Kristall ist ein Festkörper, der sich durch einen hohen Ordnungsgrad auszeichnet. Atome, Moleküle oder Ionen sind nicht zufällig, sondern regelmäßig in einer Kristallstruktur angeordnet. Der kleinste Baustein eines Kristalles ist seine Elementarzelle durch deren periodische Anordnung in alle drei Raumrichtungen unterschiedliche, dreidimensionale Kristallgitter entstehen. Kristalle entstehen aus einer Flüssigkeit während des Erstarrungsprozesses, wobei im Idealfall das Ergebnis ein Einkristall ist, dessen Bausteine ein homogenes Kristallgitter ohne Defekte bilden. Im Normalfall liegt ein kristalliner Festkörper als Polykristall, der aus einer Vielzahl von einzelnen Mikrokristallen besteht, vor. Ein Kristall ist anisotrop, d. h., die physikalischen Eigenschaften sind von der Raumrichtung abhängig [2].

2.1.2 Nanokristalline Materialien

Eine spezielle Rolle innerhalb der nanostrukturierten Materialien nehmen nanokristalline Materialien ein [6]. Von nanokristallinen Materialien spricht man, wenn zwar ein geordnetes Kristallgitter vorliegt, dieses jedoch in alle drei Raumrichtungen auf maximal 100 nm reduziert ist. Im Allgemeinen kann man sagen, dass sie aus zwei Phasen bestehen: (i) den willkürlich orientierten Polykristallen mit einer perfekten Kristallstruktur und einer üblichen Kristallitgröße von 5 bis 50 nm und (ii) einem großen Volumenanteil an Grenzflächen und Korngrenzen, der über 50% des Gesamtvolumen ausmachen kann [5]. Im Gegensatz zu amorphen Materialien, die eine homogene Strukturunordnung aufweisen, sind die Strukturen in nanokristallinen Materialien heterogen ungeordnet. Durch diese sehr kleine Kristallitgröße ist der Anteil von Atomen an den Korngrenzen vergleichbar mit dem der Atome innerhalb der Polykristalle. Dadurch können sich Eigenschaften von nanokristallinen Materialien, wie z. B. Härte oder Diffusion, im Vergleich zu herkömmlichen polykristallinen Materialien stark unterscheiden. Dieses Verhalten wird allerdings nicht hauptsächlich von den Defektatomen an den Korngrenzen bestimmt, sondern auch die eingebetteten Kristalle sind mitunter für die besonderen Eigenschaften nanokristalliner Substanzen verantwortlich [7]. Betrachtet man z. B. den Fall der Diffusion, würde man eine extrem hohe Teilchenbewegung auf Grund der großen Zahl defektreicher Grenzflächen erwarten. Nach Divinski *et. al.* [8] bilden die ein-

dimensionalen Liniendefekte der *triple junctions* ein ausgedehntes dreidimensionales Netzwerk mit vielen Diffusionspfaden, welche eine schnellere Diffusion erlauben als gewöhnliche Grenzflächen. Allerdings wurde festgestellt dass die Diffusionsgeschwindigkeit im nanokristallinen Material, vom Transportmechanismus im Poly- bzw. Einkristall abhängt.

Im Falle eines Leerstellenmechanismus ist der Diffusionskoeffizient einer nanokristallinen Probe größer als der einer ein- bzw. polykristallinen Probe. Ist der größte Teil des Prozesses allerdings durch einen Zwischengittermechanismus bestimmt, ergeben sich annähernd vergleichbare Werte für die Diffusionskoeffizient im nanokristallinen bzw. kristallinen Feststoff [9].

Für die Herstellung von nanokristallinen Feststoffen gibt es eine Vielzahl von Methoden, die sich aber im Großen und Ganzen auf zwei Prinzipien zusammenfassen lassen: (i) der *Bottom-up* Prozess, bei dem die nanometergroßen Kristallite aus ihren Bauteilen (Atome, Ionen oder Moleküle) zusammengebaut werden, und (ii) der *Top-down*, Prozess bei dem ganze Kristalle in kleine Kristallite zerteilt werden. Zum ersten Prozess zählen Methoden wie das Edalgaskondensationsverfahren, Sol-Gel-Synthesen, elektrochemische Abscheidungen sowie Laser-Ablations-Verfahren. Als wesentlich preisgünstigere Methode hat sich in den letzten Jahren allerdings, mit dem zweiten Prozess, das Kugelmahlen zur Herstellung großer Mengen an nanokristallinen Materialien etabliert. Abhängig von der gewählten Mahldauer können verschiedene Nanokristallisationsgrade bis hin zur Amorphisierung beobachtet werden [10].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Eigenschaften nanokristalliner Festkörper stark von der Herstellungsmethode abhängen.

2.1.3 Glas und amorphe Materialien

Ein amorphes Material ist ein Feststoff, der keine geordnete Struktur mehr aufweist, sondern ein unregelmäßiges Muster bildet und nur noch über eine Nahordnung verfügt [11]. Im Vergleich zu einem Kristall ist das Glas thermodynamisch gesehen etwas energiereicher, so besitzt es beispielsweise eine höhere spezifische Wärme. Für die Herstellung von amorphen Materialien gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten; in den meisten Fällen wird jedoch eine Schmelze schnell abgekühlt. Dabei werden kristalline Stoffe geschmolzen, um die regelmäßig geordnete Struktur zu zerstören.

ren und in weiterer Folge schnell genug abgekühlt, um die Kristallisation zu verhindern. Geschieht dieser Prozess unter der Glasübergangstemperatur, ist das dabei entstehende Material ein Glas. Im chemischen bzw. physikalischen Sinn ist ein Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit [12] die bei Raumtemperatur ein starrer Festkörper ist [13].

Die für die Charakterisierung von Gläsern wichtigste Größe ist die Transformationstemperatur T_g , bei welcher ein Glas während des Abkühlens aus dem plastischen Bereich in den starren Zustand übergeht. Bei dieser Temperatur wird aus der flüssigen Schmelze ein Festkörper und die Viskosität des Glases erreicht dabei einen Wert von 10^{13} Poise = 10^{12} Pa·s [14].

Auch bei einem Glas muss man zwischen dem idealen und einem realen Fall unterscheiden: ein Idealglass ist von seiner Struktur her genau das Gegenteil eines idealen Kristalls. Wenn Letzterer also ein vollkommen geordnetes Gitter mit genau definierten Besetzungen der Gitterplätze aufweist, muss das ideale Glas eine vollkommen ungeordnete also statistische Struktur besitzen. Es sind weder Kristallisation, Keimbildung noch Entmischung eingetreten. Alle Abweichungen dieser Forderungen lassen ein reales Glas entstehen. Dies ist z. B. der Fall bei ungenügender Homogenisierung der Schmelze, zu langsamen Abkühlen der Schmelze oder Tempern oberhalb von T_g [12].

Wie auch aus diesem Abschnittstitel hervorgeht, werden heutzutage die beiden Begriffe glasig und amorph gleichbedeutend verwendet [15]. Nichtkristalline Festkörper werden röntgenographisch charakterisiert, wobei man die fehlende Fernordnung gut feststellen kann, andere Einflüsse aber nicht mehr berücksichtigt werden und daher die beiden Begriffe synonym verwendet werden. Die Glasbildung erfolgt über das Abschrecken einer Schmelze, wobei ein nichtkristalliner Festkörper, eben das Glas, entsteht. Nichtkristalline Materialien lassen sich aber auch durch Kondensation von Dämpfen, Sol-Gel-Prozesse oder durch Einwirkung von mechanischen Kräften herstellen, wodurch amorphe Festkörper entstehen. Der Ausdruck amorph beschreibt eher die Struktur eines Festkörpers und ist daher der allgemeinere Begriff [16].

2.2 Festkörperdiffusion

Diffusion (lat. *diffundere*: ausgießen, verstreuen, ausbreiten) ist ein natürlich ablaufender, physikalischer Prozess, der über eine gewisse Zeit zur vollständigen Durchmischung von Atomen oder Molekülen in einem System führt [3]. Die Teilchen bewegen sich im statistischen Mittel dabei durch die Brownsche Molekularbewegung von Bereichen mit höherer Konzentration zu Bereichen mit niedriger Konzentration [17]. Dies geschieht in Gasen sehr schnell mit einem Diffusionskoeffizient von $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, langsamer in Flüssigkeiten $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ und in Feststoffen ist es ein sehr langsamer Prozess $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [18], der aber mit steigender Temperatur beschleunigt werden kann. In einer Vielzahl von Prozessen, vor allem in der Metallurgie und der Werkstoffwissenschaft spielt sie eine entscheidende Rolle [19].

Wissenschaftlich gesehen hat die Diffusion ihren Anfang im 19ten Jahrhundert, wobei die Schmiede und Handwerker der Antike bereits das Phänomen nutzten, um Gegenstände wie Schwerter, Schmuck aus vergoldetem Kupfer oder Bronzewaren herzustellen. Der damals junge Physiologe Adolf Fick [20] war es, der 1855 inspiriert von den Arbeiten des Schotten Thomas Graham, über Diffusion in Gasen und Salz in Wasser, das erste mathematische Modell der Diffusion in Form der *Fickschen Gesetze der Diffusion* [21, 22] aufstellte. Anfang des 20ten Jahrhunderts gelang es Albert Einstein, der Diffusion, durch die Ableitung der *Fickschen Gesetze* aus den Gesetzen der Thermodynamik, ein sicheres Fundament zu geben [1].

Die Brownsche Molekularbewegung wurde vom schottischen Botaniker Robert Brown entdeckt. Er beobachtete, dass Pollen in einem Wassertropfen unregelmäßig ruckartige Bewegungen machen. Erst sehr viele Jahre später wurde das Rätsel der Brownschen Molekularbewegung, die ihren Ursprung außerhalb der Botanik hat, abermals von Albert Einstein aufgeklärt. Er erkannte das der von Brown beschriebene ‚Tanz‘ durch einen *Random Walk* aufgrund der Kollisionen von Partikeln mit den Wassermolekülen zustande kommt und man sie so als Fluktuationsphänomen verstehen kann. Kurze Zeit später kam Marian Smoluchowski auf einem anderen Weg zur selben Lösung. Deshalb wird diese Gleichung heute als *Einstein-Smoluchowski-Gleichung* bezeichnet [1, 23, 24, 25]. Diese Gleichung wurde in den darauffolgenden Jahren experimentell von Jean Baptiste Perrin bestätigt, wofür er im Jahr 1926 den Nobelpreis für Physik erhielt [26].

Die atomistische Aufklärung der Festkörperdiffusion musste bis zur Geburt der Festkörperphysik, die durch die Versuche von Max von Laue eingeleitet wurde, warten. Ebenso wichtig waren die Entdeckungen des russischen Wissenschaftlers Jakov Frenkel [27], sowie des deutschen Wissenschaftlers Walter Schottky [28], dass Defekte in der Kristallstruktur eine entscheidende Rolle für die Diffusion in Festkörpern spielen.

Weiterführende Literatur zu der Geschichte der wissenschaftlichen Entdeckungen von Diffusion findet man zum Beispiel in der Arbeit von Helmut Mehrer [19] oder auch in der von Jean Philiberts [20].

2.2.1 Ficksche Gesetze

Diffusion findet statt, wenn die Teilchenkonzentration $c(x)$ eine inhomogene Funktion des Ortes ist. Dabei werden die lokalen Inhomogenitäten der Teilchenkonzentration über einen Ausgleichsprozess zum thermodynamischen Gleichgewicht hingeführt. Die treibende Kraft ist die Entropiezunahme während der Diffusion [17]. Die Teilchenstromdichte in der x -Richtung j_x ist hier proportional zur lokalen Änderung der Teilchenkonzentration $c(x)$, woraus sich das 1. Ficksche Gesetz ergibt

$$j_x = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (2.1)$$

D ist hier die Diffusionskoeffizient. Das negative Vorzeichen beschreibt den Strom von hoher zu niedriger Konzentration. Wird der Teilchenstrom nicht in eine Richtung beschränkt, sondern ist in allen Raumrichtungen zugelassen, folgt aus Gleichung 2.1

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D} \nabla c, \quad (2.2)$$

wobei das Symbol Nabla ∇ den Vektor Differentialoperator und \mathbf{j} den dreidimensionalen Teilchenstrom darstellen. Im Falle einer anisotropen Diffusion ist \mathbf{D} ein Tensor und wird als Diffusionskoeffizient bzw. Tracerdiffusionskoeffizient bezeichnet und Gleichung 2.2 gilt nur, wenn der Diffusionsprozess sehr langsam verläuft (quasistationäre Diffusion) bzw. der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist. Im isotropen Fall kann der Diffusionskoeffizient als gleich gesehen werden, was im

Kontext der vorliegenden Arbeit der Einfachheit halber auch gemacht wird, da die Experimente an polykristallinen und amorphen Materialien durchgeführt wurden und diese *per se* keine makroskopische Kristall-Orientierung aufweisen. Daher wurde auch ein Durchschnittsdiffusionskoeffizient gemessen.

Meist ist jedoch nicht der Teilchenfluss, sondern vielmehr die Konzentrationsänderung als Abhängigkeit von Ort und Zeit interessant. Diese erhält man, wenn Gleichung 2.2 mit der *Kontinuitätsgleichung* kombiniert wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \mathbf{j}. \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 setzt allerdings voraus, dass die Anzahl an Diffusionsteilchen konstant bleibt. Durch Kombination der beiden Gleichungen kommt man zum 2. *Fickschen Gesetz*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla(\mathbf{D}\nabla c). \quad (2.4)$$

Die partielle Differentialgleichung 2.4 ist nicht linear, wenn \mathbf{D} eine Funktion der Konzentration ist und in diesem Fall nur sehr aufwendig numerisch zu lösen. Ist \mathbf{D} allerdings unabhängig von der Konzentration, so ergibt sich die vereinfachte Form der Differentialgleichung,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathbf{D}\Delta c, \quad (2.5)$$

die die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Teilchenkonzentration über den Diffusionskoeffizienten D beschreibt [17, 19], wobei $\Delta = \nabla^2$ gilt und Δ den Laplace-Operator kennzeichnet.

2.2.2 Temperaturabhängigkeit der Diffusion

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D kann empirisch sehr oft durch ein Arrheniusgesetz beschrieben werden:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (2.6)$$

wobei D_0 ein präexponentieller Faktor, ΔH die molare Aktivierungsenthalpie der Diffusion, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Im Falle von konstantem Druck p , kommt es zu $\Delta H = \Delta E + p\Delta V$ wobei in einem Festkörper das Aktivierungsvolumen ΔV vernachlässigt werden kann und ΔE (dargestellt als E_A) dabei die Aktivierungsenergie für den Teilchentransport ist. Die Arrheniusgleichung kann nun vereinfacht dargestellt werden durch [19, 29]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

2.2.3 Diffusion und Defekte

Wie bereits beschrieben, findet man eine geordnete Besetzung aller Atomlagen nur in einem idealen Kristall. In einem realen Kristall hingegen ist immer eine Reihe von Störungen vorhanden, wobei diese als intrinsische und extrinsische Fehlstellen unterschieden werden können. Durch Minimierung der (freien) Enthalpie entstehen im thermodynamischen Gleichgewicht intrinsische Fehler, wie Leerstellen und Zwischengitteratome, wobei sich die Gleichgewichtskonzentration als thermische Fehlordnung der Funktion der Temperatur einstellt. Extrinsische Fehlstellen wie beispielsweise Versetzungen, Korngrenzen oder Ausscheidungspartikel haben eine so hohe Bildungsenergie, dass sie im thermischen Gleichgewicht nur in metastabiler Form vorliegen können. Die Art der Fehlstellen kann bezüglich der Dimensionalität grob in Punktdefekten, Liniendefekten, Flächendefekten und Volumenfehler unterteilt werden [30]. Durch diese Fehlstellen wird Diffusion in einem Festkörper überhaupt erst möglich.

Punktdefekte. — Punktdefekte oder nulldimensionale Gitterfehler haben die Ausdehnung eines einzelnen Atoms und befinden sich als einzige Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der Tatsache, dass sich solche Defekte innerhalb eines Kristalls bewegen können, tragen sie wesentlich zur Diffusion sowie zur Reaktivität eines Festkörpers bei. Zu ihnen gehören die beiden bekannten Vertreter, die Schottky- bzw. die Frenkel-Fehlordnung [2, 31]. Schottky-Fehlordnungen

kommen dadurch zustande, dass oberflächennahe Ionen ihren Gitterplatz verlassen und an die Oberfläche des Kristalls wandern, um sich dort anzulagern. Die dabei entstehenden Leerstellen können sich durch Leerstellenwanderung dann in einem Kristall bewegen. Frenkel-Defekte hingegen entstehen dadurch, dass ein Ion einen regulären Gitterplatz verlässt und sich auf einen üblicherweise nicht besetzte Position im Kristallgitter absetzt. Dadurch entsteht sowohl eine Leerstelle als auch ein Zwischengitteratom. Einen weiteren Punktdefekt bilden die sogenannten Substitutionsatome. Dabei sitzen Atome auf Gitterplätzen, die im Normalfall durch eine andere Atomart besetzt werden. Ein Sonderfall für Substitutionsatome sind Farbzentren, wobei hier ein Anion durch ein Elektron ersetzt wird. Für weiterführende Literatur zum Thema Punktdefekte vgl. Ref. [2] oder [31].

Liniendefekte. — Liniendefekte gehören zu den eindimensionalen Fehlern und werden üblicherweise als Versetzungen bzw. Versetzungslinien bezeichnet. Man muss zwischen zwei Typen unterscheiden, den Stufenversetzungen bzw. den Schraubenversetzungen, wobei beide eine entscheidende Rolle für die mechanischen Eigenschaften eines Kristalls spielen. Weiters können sich hier Pfade für erhöhte Ionenbeweglichkeit ausbilden, wodurch sie die Diffusion bzw. Reaktivität eines Kristalls stark beeinflussen. Weiterführende Literatur zu Liniendefekten bzw. Versetzungen findet man in Ref. [2] sowie [3].

Flächendefekte. — Durch die zwangsläufig endliche Ausdehnung eines realen Kristalls entsteht eine Oberfläche die eine Unterbrechung der Translationssymmetrie und damit den einfachsten zweidimensionalen Fehler, den Flächenfehler, darstellt. Weiter Flächendefekte sind Korngrenzen, die zwei Körner eines Kristalls mit unterschiedlicher räumlicher Orientierung des Gitters voneinander trennen, oder Stapelfehler, bei welchen der periodische Stapel an Ebenen gestört ist. In polykristallinen Materialien bieten vor allem Korngrenzen die Möglichkeit für Ionen, sich entlang dieser Diffusionspfade sehr schnell durch den Kristall zu bewegen [19, 32].

Volumenfehler. — Als dreidimensionale Gitterfehler bezeichnet man vollständige Fremdphasen in einem Kristall. Dabei unterscheidet man zwischen Hohlräumen im Kristall, sogenannte Poren, die mit Gas oder Flüssigkeit gefüllt sein können, Einschlüsse von festen Fremdphasen oder Präzipitate, bei welchen aus dem Kristall selbst eine Fremdphase gebildet wird. Volumenfehler können die Diffusionseigenschaften eines Kristalls stark beeinflussen, mehr dazu in Ref. [33].

2.3 Messung von Diffusionsparametern

Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten eignet sich eine Reihe von Methoden, die in mikroskopische und in makroskopische Methoden unterteilt werden können [34]. Während mikroskopische für einzelne oder sehr wenige Sprungprozesse sensitiv sind, also kurzreichweitige Diffusion erfassen, ist mit makroskopischen eine tatsächliche Erfassung des Teilchentransportes, also die langreichweitige Diffusion möglich. Oftmals ist jedoch eine umfassende Charakterisierung der Transportprozesse nötig, und somit werden möglichst viele Methoden miteinander kombiniert. Abbildung 2.2 schafft einen Überblick über die kurz beschriebenen Methoden und ihren jeweiligen Zeitdomänen.

2.3.1 Mikroskopische Methoden

Mit mikroskopischen Methoden sind Diffusionsparameter, wie die Sprungraten $1/\tau$ von Atomen oder Ionen oder die Aktivierungsenergie E_A für einen Sprungprozess experimentell erfassbar. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung dieser Parameter ist die NMR-Spektroskopie. Sie ist elementspezifisch und zählt zu den nuklearen Methoden, bei welcher das Verhalten eines Atomkerns nach einer Anregung gemessen wird. Aufgrund einer Vielzahl von möglichen Techniken, kann mit ihr ein sehr großer Zeitbereich abgedeckt werden. Dazu gehören NMR-Relaxationsmethoden [35, 36] wie z. B.: Spin-Gitter Relaxationsmessungen (*i*) im Laborkoordinatensystem (T_1 -Messungen) und (*ii*) im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$ -Messungen), die Erfassung von (*iii*) Spin-Spin-Relaxationszeiten (T_2) sowie (*iv*) mehrdimensionale Techniken, wie beispielsweise Austausch-NMR-Experimente oder die Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE). Andere Beispiele für nukleare Methoden, die den mikroskopischen Transportprozess erfassen und an dieser Stelle der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollten, sind β -NMR [36, 37], die quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS) [32, 38] oder die Mössbauerspektroskopie (MS) [39]. Als Beispiel für nichtnukleare Methoden sei die Gleichstromleitfähigkeitsmessung [40] angeführt.

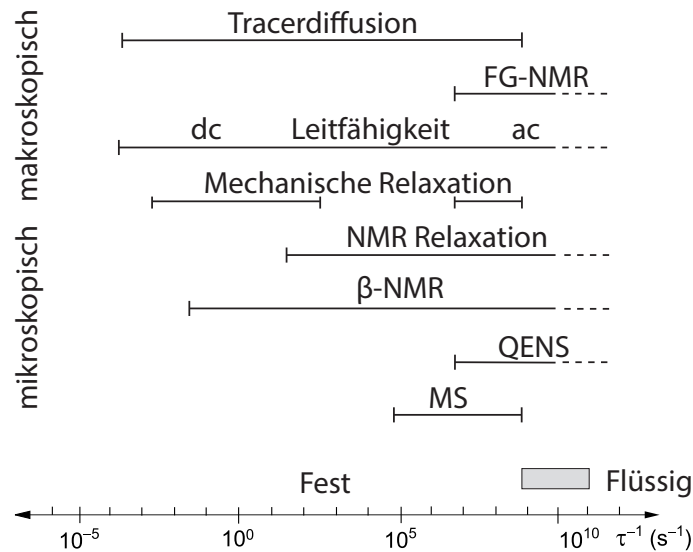


Abbildung 2.2: Arbeitsbereich ausgewählter mikroskopischer und makroskopischer Methoden zur Bestimmung von Sprungprozessen in Festkörpern. NMR Spektroskopie wird im oberen und unteren Bereich durch verschiedene Methoden festgelegt. Durch Kombination dieser Methoden sind somit Transportprozesse über mehr als zehn Dekaden zugänglich. Darstellung nach Ref. [5].

2.3.2 Makroskopische Methoden

Auch bei den makroskopischen Methoden kann man zwischen nuklearen und nichtnuklearen Methoden unterscheiden. Mit der Feldgradienten-NMR-Spektroskopie können, sowohl im statischen (SFG) als auch im gepulsten (PFG) Magnetfeldgradienten, die makroskopischen Bewegungen erfasst werden. Zusammen mit der Tracermethode gehört sie zu den nuklearen Methoden. Bei der Tracermethode werden z. B. Isotope als nachweisbare Spezies auf eine Probe aufgebracht, um dann das Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu bestimmen. Allerdings ist hier sowohl die Probenvorbereitung als auch das Erstellen des Konzentrationsprofils eine komplexe Angelegenheit [41].

Beispiele für nichtnukleare makroskopische Techniken sind Gleichstromleitfähigkeitsmessungen [40] sowie die mechanische Relaxationsspektroskopie [42]. Ersterer ist in Abschnitt 2.3.4 genauer erklärt. Zum makroskopischen Teilchentransport trägt nur die Gleichstromleitfähigkeit bei, sie kann allerdings durch sehr geringe Anregefrequenzen aus der Wechselstrommessung erhalten werden. Die mechani-

sche Relaxationsspektroskopie ist besonders für die Charakterisierung mehrerer gleichzeitig ablaufender Prozesse geeignet.

2.3.3 Tracerdiffusion

Bei der Tracerdiffusion [19] muss man zwischen zwei Fällen unterscheiden. Entweder ist der diffundierende Tracer (*i*) von derselben Spezies wie das Wirtsmaterial oder (*ii*) er unterscheidet sich chemisch betrachtet davon. Im ersten Fall wird der Diffusionskoeffizient *Selbstdiffusionskoeffizient* genannt im zweiten *Fremddiffusionskoeffizient*. Da in dieser Arbeit keine Experimente zu Fremdkörperdiffusion gemacht wurden, wird die Tracerdiffusion im Weiteren an Hand der Selbstdiffusion beschrieben.

Wird ein Diffusionsprozess mikroskopisch betrachtet, bewegen sich die Teilchen in zufälligen kleinen Sprüngen. Nach der atomistischen Beschreibung der Diffusion nach Einstein und Smoluchowski, ist der mikroskopische Selbstdiffusionskoeffizient D^{tr} über das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ für die dreidimensionale Diffusion und den Grenzfall $t \rightarrow \infty$ gegeben durch:

$$D^{\text{tr}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{6t}. \quad (2.8)$$

Im allgemeinen Fall für Diffusionsprozesse mit der Dimensionalität d gilt:

$$D^{\text{tr}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle}{2 \cdot d \cdot \tau}, \quad (2.9)$$

wobei τ die mittlere Verweilzeit der Teilchen auf einem Platz ist. Für diskrete Einzelsprünge zwischen benachbarten Plätzen mit der Länge ℓ ergibt sich

$$D^{\text{uc}} = \frac{\ell^2}{2 \cdot d \cdot \tau}. \quad (2.10)$$

Gl. 2.10 ist allerdings nur für unkorrelierte Sprünge gültig. Aufgrund verschiedener Korrelationseffekte wie unter anderem der Rücksprung bzw. Doppelsprung von Teilchen, der nicht zum Diffusionsprozess beiträgt, ist das mittlere Verschiebungsquadrat für unkorrelierte Sprünge $\langle \mathbf{R}_{\text{uc}}^2 \rangle$ größer als das für korrelierte. Das mittlere

Verschiebungsquadrat wird daher auf $\langle R^2 \rangle \leq \langle R_{uc}^2 \rangle$ reduziert, und damit auch der erhaltene Diffusionskoeffizient um das Verhältnis

$$f = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_{uc}^2 \rangle}. \quad (2.11)$$

f ist hier ein Maß für die Korrelation der Teilchenbewegung wobei $0 < f \leq 1$ gilt. Die Verknüpfung der mikroskopischen Betrachtung der Festkörperdiffusion, diskreter Einzelsprünge und der makroskopischen Kenngröße für Diffusion, dem Diffusionskoeffizienten, ist also gegeben durch:

$$D^{tr} = f \cdot D^{uc} \quad (2.12)$$

Ein Diffusionsprozess, der aus rein zufälligen Teilchensprüngen, z. B. durch Zwischengitterteilchen zustande kommt, ergibt $f = 1$. Da auch intrinsische sowie extrinsische Defekte selbst in sehr hochwertigen Kristallen zu finden sind, ist daher in realen Systemen immer eine geringe Korrelation zu erwarten [19, 29].

2.3.4 Diffusion im elektrischen Feld

Die elektrische Gesamtleitfähigkeit σ_{dc} eines Materials setzt sich aus der Summe der mobilen Ladungsträger zusammen. Da die Leitfähigkeit σ_{dc}^s für eine bestimmte Spezies s linear vom jeweiligen Diffusionskoeffizienten D_s abhängt ergibt sich für die Gesamtleitfähigkeit:

$$\sigma_{dc} = \sum_s \sigma_{dc}^s. \quad (2.13)$$

Grundsätzlich ist die Gesamtleitfähigkeit eine Summe der mobilen Ladungsträger. In den verwendeten Materialien in dieser Arbeit wird die Leitfähigkeit jedoch ausschließlich von den Lithiumionen bestimmt.

Die aus der Impedanzspektroskopie bekannte dc-Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.4.2) kann über die *Nernst-Einstein Beziehung* mit dem Diffusionskoeffizienten D^σ verknüpft werden:

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{dc} \cdot k_B T}{N \cdot q^2}. \quad (2.14)$$

dabei ist N die Ladungsträgerdichte und σ_{dc} die Ladung der Teilchen. Der Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient D^σ und der Tracerdiffusionskoeffizient D^{tr} sind über das *Haven-Verhältnis* H_R miteinander verknüpft:

$$H_R = D^{tr} / D^\sigma . \quad (2.15)$$

Ähnlich wie der Korrelationsfaktor f ist H_R ein Maß für Korrelationseffekte, in dem Fall aber solche die zur Leitfähigkeit und nicht zum Transport einer Spezies beitragen. Im Idealfall von zufälligen Ionensprüngen einer einzigen Spezies ergibt sich mit $H_R = f = 1$ einfach $D^{tr} = D^\sigma = D^{uc}$. In manchen Fällen ist für H_R sogar ein größerer Wert als 1 möglich, z. B. wenn Leerstellenpaare, die durch die Leitfähigkeitsmessungen nicht erfasst werden können, am Diffusionsprozess beteiligt sind.

2.4 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie stellt eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Ionentransporten in Festkörpern dar. Bei der, in dieser Arbeit verwendeten, Methode wird an das Elektroden-Proben-System eine Wechselspannung angelegt und schrittweise die Messfrequenz variiert. An den verschiedenen Messfrequenzen wird dann die Amplitude des resultierenden Stromsignals $I(t)$ und der Phasenverschiebungswinkel φ gegenüber der Spannung gemessen, siehe Abbildung 2.3. Mit modernen Impedanzspektrometern ist ein Bereich von wenigen mHz bis zu einigen MHz zugänglich. Aus dieser nun frequenzabhängigen Systemantwort können anschließend Grenzflächen- und Volumeneigenschaften von verschiedenen Materialien bestimmt werden. Wichtige Volumeneigenschaften von Materialien sind unter anderem die elektronische und ionische Leitfähigkeit in Festkörpern, die aus der Diffusion der Ladungsträger zustande kommt. Weiter zugängliche Eigenschaften sind z. B. die Untersuchung von Korngrenzeffekten sowie Reaktionsgeschwindigkeiten an Grenzflächen. Weiterführende Literatur sowie eine ausführliche Beschreibung der Impedanzspektroskopie findet man in Ref. [43].

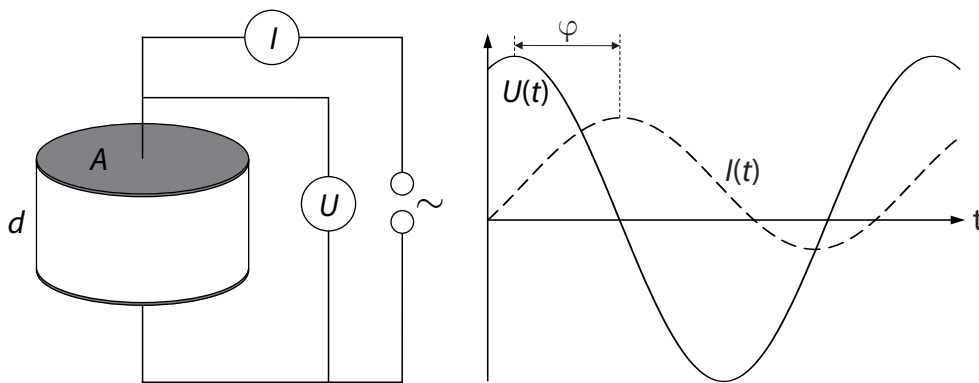


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Prinzip der Impedanzspektroskopie. A stellt die Probenfläche und d deren Durchmesser da. Der Phasenverschiebungswinkel φ zwischen Amplitude des resultierenden Stromsignals und der angelegten Wechselspannung wird gemessen. In einem ohmschen Widerstand beträgt dieser $\varphi = 0^\circ$, bei einem induktiven Widerstand ist $\varphi = +90^\circ$ und bei einem kapazitiven gilt $\varphi = -90^\circ$.

2.4.1 Theorie [43]

Bei der Impedanzspektroskopie wird die Aufnahme des Stromes I , als Antwort auf eine von außen angelegte Wechselspannung U , als Funktion der Frequenz gemessen. Dabei wird das Zeitverhalten der sinusförmigen Wechselspannung durch die Funktion

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.16)$$

beschrieben. Bei einer vorgegebenen Wechselspannung muss auch der Strom die gleiche Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ haben, allerdings ist dieser gegenüber U phasenverschoben:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi(\omega)). \quad (2.17)$$

Die Amplitude I_0 und der Phasenwinkel ϕ hängen dabei vom betrachteten elektrischen Schaltkreis ab. Im Fall eines ohmschen Widerstandes ist die Phasenverschiebungswinkel null und der Widerstand R kann über $R = U/I$ beschrieben werden. Ist die Phase allerdings verschoben, muss das allgemeinere Konzept der *Impedanz*, sprich des komplexen Widerstandes, herangezogen werden. Um hierfür eine mathematische Beschreibung zu finden, muss man in die komplexe Zahlenebene wechseln, wobei diese eine einfachere Behandlung der zeitabhängigen Größen zulässt. Aus Gl. 2.16 und 2.17 werden:

$$\tilde{U}(t) = U_0 \exp(i\omega t), \quad (2.18)$$

$$\tilde{I}(t) = I_0 \exp(i(\omega t - \phi)). \quad (2.19)$$

Der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil ergibt sich dabei über die Eulersche Formel:

$$\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i \sin(\phi). \quad (2.20)$$

Analog zum *Ohm'schen Gesetz* $U = R \cdot I$ lässt sich auch die *Impedanz* \tilde{Z} definieren:

$$\tilde{U} = \tilde{Z} \cdot \tilde{I} \quad (2.21)$$

Aus der Gl. 2.18, 2.19 und 2.21 ergibt sich für die für die *Impedanz*:

$$\tilde{Z} = |\tilde{Z}| \exp(i\phi). \quad (2.22)$$

Der Kehrwert der Impedanz wird als *Admittanz* \tilde{Y} , der komplexe Leitwert, bezeichnet:

$$\tilde{Y} = |\tilde{Y}|^{-1} \exp(-i\phi) \quad (2.23)$$

Wobei sich durch das Einsetzen von Gl. 2.22 bzw. Gl. 2.23 in Gl. 2.20

$$\tilde{Z} = Z' + iZ'' \quad \text{und} \quad \tilde{Y} = Y' + iY'' \quad (2.24)$$

ergibt. Der Realteil der *Impedanz* $Z' = |\tilde{Z}| \cos(\phi)$ sowie der der *Admittanz* $Y' = |\tilde{Y}| \cos(\phi)$ und der jeweilige Imaginärteil $Z'' = |\tilde{Z}| \sin(\phi)$, $Y'' = |\tilde{Y}| \sin(\phi)$ ist mit einem Strich bzw. Doppelstrich gekennzeichnet.

Die *Impedanz* und die *Admittanz* sind zwei von vier Größen, die in Zusammenhang mit der Impedanzspektroskopie stehen. Die beiden weiteren sind die *Modulfunktion* \tilde{M} und die *dielektrische Permittivität* $\tilde{\epsilon}$

$$\tilde{M} = M' + iM'' = i\omega C_0 \tilde{Z}, \quad (2.25)$$

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \tilde{M}^{-1} = \frac{\tilde{Y}}{i\omega C_0}, \quad (2.26)$$

mit $C_0 = \epsilon_0 \cdot A/d$, wobei C_0 die Kapazität der leeren Messzelle, A die Elektrodenoberfläche und d der Elektrodenabstand ist (siehe Abb. 2.3). Die für diese Arbeit zweifellos wichtigste Größe, die aus der Impedanzspektroskopie erhalten werden kann, ist die dc-Leitfähigkeit σ_{dc} , vorausgesetzt, die Leitfähigkeit kommt nur durch die Bewegung der Ionen zustande. Die komplexe Leitfähigkeit ist hier wieder die Summe aus Real und Imaginärteil $\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma''$. Sie ist eine materialspezifische Größe und somit unabhängig von der Probengeometrie:

$$\tilde{\sigma} = \tilde{Y} \cdot \frac{d}{A} \quad (2.27)$$

Wobei A die Fläche der Probe und d deren Dicke ist. Die Zusammenhänge dieser vier komplexen Größen sind in Tabelle 2.1 [43] dargestellt.

Tabelle 2.1: Zusammenhang der vier Größen *Impedanz, Admittanz, Modulus* und *dielektrischer Permittivität*. Hier ist κ mit $i\omega C_0$ gegeben.

	\tilde{Z}	\tilde{Y}	\tilde{M}	$\tilde{\epsilon}$
\tilde{Z}	\tilde{Z}	\tilde{Y}^{-1}	$\kappa^{-1}\tilde{M}$	$\kappa^{-1}\tilde{\epsilon}^{-1}$
\tilde{Y}	\tilde{Z}^{-1}	\tilde{Y}	$\kappa\tilde{M}^{-1}$	$\kappa\tilde{\epsilon}$
\tilde{M}	$\kappa\tilde{Z}$	$\kappa\tilde{Y}^{-1}$	\tilde{M}	$\tilde{\epsilon}^{-1}$
$\tilde{\epsilon}$	$\kappa^{-1}\tilde{Z}^{-1}$	$\kappa^{-1}\tilde{Y}$	\tilde{M}^{-1}	$\tilde{\epsilon}$

2.4.2 Leitfähigkeitsspektren

Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist die Impedanzspektroskopie über einen weiten Frequenzbereich (10^{-5} bis 10^7 Hz) zugänglich. Weiters wird mit dem verwendeten apparativen Aufbau auch ein sehr großer Temperaturbereich (150 bis 570 K) abgedeckt. Die daraus erhaltenen Daten können auf verschiedenste Arten dargestellt werden, eine Möglichkeit sind Leitfähigkeitsspektren. Dabei handelt es sich um eine doppellogarithmische Auftragung des Realteils σ' der Leitfähigkeit $\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma''$ gegen die Frequenz ν . Abbildung 2.4 zeigt ein Beispiel für ein Leitfähigkeitsspektrum aufgenommen über den gesamten Frequenzbereich. Es kann dabei zwischen verschiedenen Bereichen unterschieden werden:

- (i) Bei tiefen Frequenzen und Temperaturen im mittleren Bereich weisen die Spektren ein Frequenz unabhängiges Plateau, das sogenannte *dc-Leitfähigkeitsplateau* $\sigma_{dc} = \sigma'(0)$, auf. In Feststoffen zeigt $\sigma_{dc}T$ im betrachteten Temperaturbereich Arrheniusverhalten: $\sigma_{dc}T \propto \exp(-E_A^{dc}/k_B T)$, mit der Aktivierungsenergie E_A^{dc} und der Boltzmannkonstante k_B .
- (ii) Die *ac-Leitfähigkeit* steigt mit steigender Frequenz bis diese im Bereich der Phononenfrequenz ist. Zu dieser Dispersion kommt es aufgrund von Fehlstellen im Gitter, Wechselwirkung der Ionen oder auch der Antwort des starren Gitters auf die springenden Ionen [44].

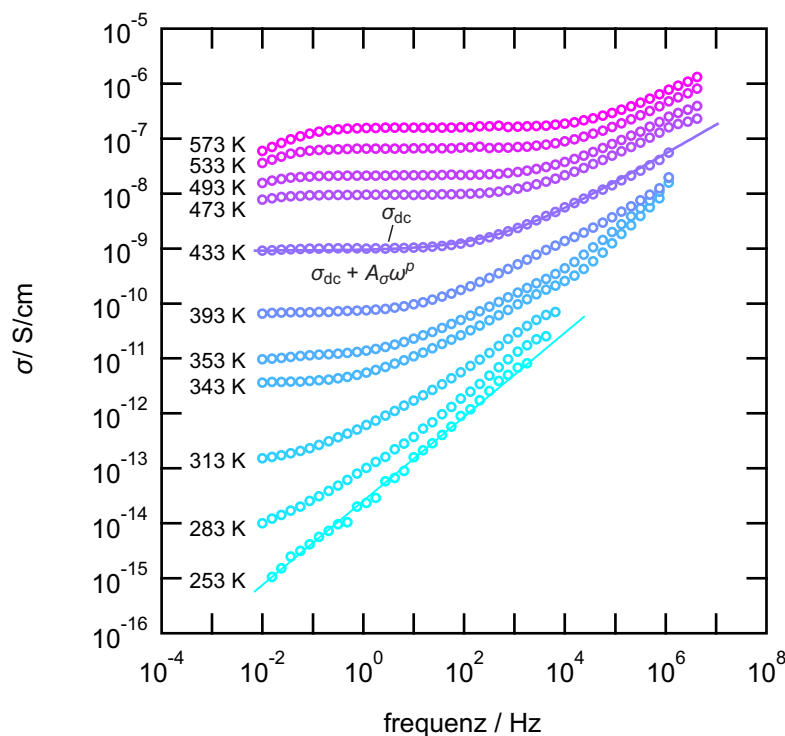


Abbildung 2.4: Leitfähigkeitsspektrum von mikrokristallinen LiAlO_2 wobei alle charakteristischen Bereiche zu sehen sind.

- (iii) Mit steigender Temperatur steigt auch die Anzahl der sich bewegenden Teilchen, wobei es zur einem Polarisierungseffekt an der blockierenden Elektrode kommt, was im Bereich niedriger Frequenzen zu einem Abfall von σ' führt.
- (iv) Bei sehr hohen Frequenzen, oberhalb von 100 GHz, gelangt man in einen Bereich, der nur noch von Gitterschwingungen charakterisiert ist, was jedoch in Abbildung 2.4 nicht mehr sichtbar ist. In diesem Bereich wird die Leitfähigkeit nur noch von phononischen Beiträgen bestimmt und weist eine quadratische Frequenzabhängigkeit auf.

Wie in Abbildung 2.4 zu sehen ist kann der Übergang von *dc-Leitfähigkeitsplateau* in den dispersiven Bereich mit einem Potenzgesetz von Jonscher [45] beschrieben werden:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\text{dc}} + A\omega^p. \quad (2.28)$$

Wobei σ' der Realteil der Leitfähigkeit ist und A sowie p Konstanten sind. Wie in Kapitel 2.3.4 bereits beschrieben, kann mit Hilfe der Nernst-Einstein-Gleichung ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

2.5 Festkörper NMR Spektroskopie

Mit einfacher Laborausstattung gelang es Mitte der 1940er Bloch und Purcell voneinander unabhängig in Wasser bzw. Paraffin mit dem Erdmagnetfeld die ersten Signale von Protonen nachzuweisen [46]. Beide erhielten 1952 den Nobelpreis in Physik für ihre Entwicklungen auf diesem Gebiet. Heutzutage ist die NMR aus Wissenschaften wie der Chemie, Physik, Biologie, Material- oder Geowissenschaft nicht mehr wegzudenken. Sie dient zu Strukturaufklärung genauso wie zum Studium von Reaktionsmechanismen oder dynamischen Prozessen in Festkörpern. In der Medizin wird NMR-Tomographie als eine sehr wichtige diagnostische Methode eingesetzt.

Die ersten Experimente wurden hauptsächlich mit der Continuous-Wave-Methode (CW) durchgeführt, wobei der durch Variation des Feldes oder der Frequenz die Resonanzen nacheinander angeregt wurden. Da diese aber ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis hatte, wurde sie ab Mitte der 1960er Jahre durch die von Ernst entwickelte Puls-Fourier-Transformation-Methode abgelöst. Mitte der 1970er entwickelte Jean Jeener Mehrpulseexperimente mit einer systematisch variierten Wartezeit zwischen den Pulsen, die nach der Fourier-Transformation zu zweidimensionalen Spektren führten.

Zur Theorie des NMR-Experimentes gibt es bereits eine Vielzahl von ausführlichen Erläuterungen [47, 48, 49, 50, 51], weshalb an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über die wichtigsten Größen gegeben werden soll.

2.5.1 Grundlagen der Festkörper NMR Spektroskopie

Magnetisches Moment. Magnetische Kernresonanz ist ein Phänomen, das grundsätzlich bei allen Isotopen mit einer nicht verschwindenden Kernspinquantenzahl I zu beobachten ist. Ein Kern mit der Kernspinquantenzahl I besitzt folgende Eigenschaften:

- (i) Einen Drehimpuls \mathbf{I} mit der Länge $|\mathbf{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$
- (ii) Eine Komponente $m_l\hbar$ des Drehimpulses $|\mathbf{I}|$ um eine beliebige Achse mit $m_l = I, I-1, \dots, -I$

- (iii) Schon bei $I = \frac{1}{2}$ besitzt ein Kern ein magnetisches Moment, wobei bei $I > \frac{1}{2}$ noch ein elektrisches Quadrupolmoment hinzukommt

Ist die Bedingung von $I > 0$ erfüllt, besitzt der Kern ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$, welches aufgrund von

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I} \quad (2.29)$$

parallel zum Kernspinvektor ist, mit der kernspezifischen Größe γ als gyromagnetisches Verhältnis. Die beiden Größen $\boldsymbol{\mu}$ und \mathbf{I} werden hier als Vektoroperator behandelt. Ausgehend von $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$ können eine Reihe von Spinoperatoren eingeführt werden, so das Quadrat des Drehimpuls-Operators I^2 das wiederum durch die Spinquantenzahl I charakterisiert ist. Seine z -Komponente I_z , charakterisiert durch die Magnetquantenzahl m und die Leiteroperatoren $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$, mit den x - und y -Komponenten I_x und I_y von \mathbf{I} , die wiederum durch beide Quantenzahlen gegeben sind. Der Zustand des Kernspins kann in weiterer Folge durch eine Reihe von orthonormalen Eigenzuständen $\Psi_{I,m}$ beschrieben werden. Die Eigenwerte der Spinoperatoren I^2 und I_z die zu $\Psi_{I,m}$ gehören sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} I^2 |I, m\rangle &= \hbar^2 I(I+1) |I, m\rangle \\ I_z |I, m\rangle &= \hbar m |I, m\rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ist und $|I, m\rangle$ in der *Bra-Ket Notation* $\Psi_{I,m}$ darstellt. Durch den Einfluss auf die Wellenfunktion und mit Erhöhen (+) bzw. Erniedrigen (-) von m um 1, wobei I unverändert bleibt, ergibt sich der Name der Leiteroperatoren I_{\pm} :

$$\begin{aligned} I_+ |I, m\rangle &= \hbar \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle, \\ I_- |I, m\rangle &= \hbar \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Durch Wechselwirkungen mit externen und internen Magnetfeldern, kann das Dipolmoment eines Kerns stark beeinflusst werden. Aufgrund des starken, zeitunabhängigen, homogenen Magnetfelds, jenes externen Feldes das vom Magneten selbst ausgeht, kommt es zur Aufhebung der Spinzustandsentartung. Diese sogenannte Kernezeemanufspaltung wird durch einen Hamilton-Operator beschrieben. Weite-

re Wechselwirkungen sind sogenannte resonante Störungen sowie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder die Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten, die ebenfalls mit Hamilton-Operatoren beschrieben werden können.

Kernzeemanaufspaltung. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu}$ mit dem externen statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 wird durch einen Hamilton-Operator H_Z beschrieben

$$H_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0. \quad (2.32)$$

Ist \mathbf{B}_0 dabei parallel zur z -Achse, geht der Hamilton-Operator in die Form

$$H_Z = -\gamma \mathbf{I} \cdot \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma I_z \cdot B_0 \quad (2.33)$$

über, wobei \mathbf{e}_z der Einheitsvektor entlang der z -Achse ist. Wenn H_Z proportional zu I_z ist, folgt daraus, dass auch die *Eigenzustände* $|I, m\rangle$ von I_z auch *Eigenzustände* von H_Z sein müssen. Die Eigenwerte von H_Z sind dann die Energieniveaus $E_{Z,m}$, welche die Spinzustände einnehmen können, was durch die zeitunabhängige *Schrödinger-Gleichung* beschrieben werden kann:

$$H_Z |I, m\rangle = -\gamma B_0 \cdot I_z |I, m\rangle = -\gamma B_0 \cdot \hbar \cdot m |I, m\rangle = E_{Z,m} |I, m\rangle \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow E_{Z,m} = -\gamma \hbar m B_0. \quad (2.35)$$

Aus der Energiedifferenz zweier benachbarter Energieniveaus, siehe Abb. 2.5, ergibt sich eine Resonanzbedingung:

$$\hbar \omega_0 = \Delta E_Z = -\gamma \hbar B_0 \quad (2.36)$$

$$\Leftrightarrow \omega_0 = -\gamma B_0. \quad (2.37)$$

Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind die Besetzungszahlen zweier Zeemaniveaus durch die Boltzmann-Verteilung

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.38)$$

gegeben, wobei der energetische Unterschied zwischen dem höher besetzten Zeemaniveau N_1 zum niedriger besetzten N_2 mit ΔE beschrieben wird.

Resonante Störung. Ein NMR Experiment beruht nun auf der Störung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes durch Einstrahlen eines hochfrequenten Wechselfeldes und der daraus resultierenden Gleichgewichtseinstellung über eine zeitliche Änderung der Nettomagnetisierung. Das dabei senkrecht zum äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 eingestrahlte Hochfrequenzfeld \mathbf{B}_{HF} wird dargestellt durch:

$$\mathbf{B}_{\text{HF}} = 2B_1 \cos(\omega_{\text{RF}} t) \mathbf{e}_x, \quad (2.39)$$

mit \mathbf{e}_x als Einheitsvektor entlang der x -Achse. Das zusätzliche Magnetfeld \mathbf{B}_{HF} erzeugt dann ein Gesamtmagnetfeld, welches gegeben ist durch:

$$\mathbf{B}_{\text{ges}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{HF}} = \mathbf{e}_z B_0 + 2B_1 \cos(\omega_{\text{RF}} t) \mathbf{e}_x. \quad (2.40)$$

In Analogie zu Gl. 2.32 und 2.33 ist der Hamilton-Operator für die Wechselwirkung mit dem Gesamtmagnetfeld nun gegeben durch:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_{\text{ges}} = -\gamma I_z B_0 - 2\gamma I_x B_1 \cos(\omega_{\text{RF}} t), \quad (2.41)$$

wobei das linear polarisierte Hochfrequenzsignal als Überlagerung von zwei zirkular polarisierten Feldern beschrieben werden kann. Das eine rotiert in der x - y -Ebene mit ω_{RF} und das andere mit $-\omega_{\text{RF}}$ in die Gegenrichtung um die z -Achse. Aufgrund der Tatsache, dass \mathbf{B}_{HF} viel schwächer als \mathbf{B}_0 ist können nicht-resonante Beiträge,

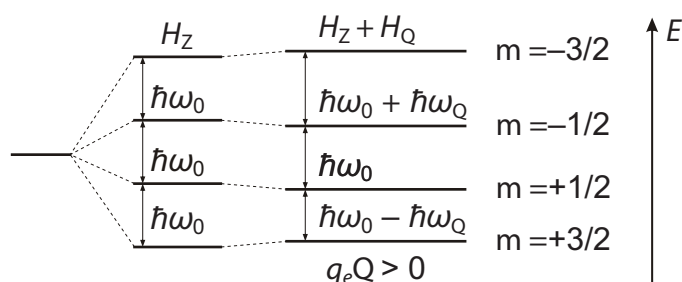


Abbildung 2.5: Schamatische Darstellung der Kernspinentartung eines $3/2$ -Kerns. H_z beschreibt den zugehörigen Hamilton-Operator und H_Q die zusätzliche quadrupolare Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten.

wie der Beitrag mit der Rotation $-\omega_{\text{RF}}$ vernachlässigt werden [52], wobei der Hamilton-Operator dann zu

$$H = \omega_0 I_z + \omega_1 \left[I_x \cos(\omega_{\text{RF}} t) + I_y \sin(\omega_{\text{RF}} t) \right] \quad (2.42)$$

wird. Mit der Schreibweise $I_x \cos(\omega_{\text{RF}} t) + I_y \sin(\omega_{\text{RF}} t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \omega_{\text{RF}} t I_z} I_x e^{+\frac{i}{\hbar} \omega_{\text{RF}} t I_z}$ (siehe z. B. Ref. [53]) nimmt der Hamilton-Operator die Form

$$H = \omega_0 I_z + \omega_1 e^{-\frac{i}{\hbar} \omega_{\text{RF}} t I_z} I_x e^{+\frac{i}{\hbar} \omega_{\text{RF}} t I_z} \quad (2.43)$$

ein. Da der Hamilton-Operator eine Funktion der Zeit ist, muss die zeitabhängige *Schrödinger-Gleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad (2.44)$$

gelöst werden um die dazu gehörige Wellenfunktion Ψ zu finden. Mithilfe des Rotationsoperators $R_z(\omega_{\text{RF}} t) = e^{-i\omega_{\text{RF}} t I_z}$ und dem damit zusammenhängenden Wechsel in ein rotierendes Koordinatensystem kann dieser Weg vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{rot}} &= R_z^{-1}(\omega_{\text{RF}} t) \Psi = e^{-i\omega_{\text{RF}} t I_z} \Psi, \\ H_{\text{rot}} &= R_z^{-1}(\omega_{\text{RF}} t) H R_z(\omega_{\text{RF}} t) - \omega_{\text{RF}} I_z = (\omega_0 - \omega_{\text{RF}}) I_z + \omega_1 I_x. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Ψ_{rot} und H_{rot} bezeichnen hier jeweils den Zustand bzw. den Hamilton-Operator im rotierenden Koordinatensystem. Für den Resonanzfall $\omega_{\text{RF}} = \omega_0$ vereinfacht sich der Hamilton-Operator in weiterer Folge und die *Schrödinger-Gleichung* wird zu:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{\text{rot}} = H_{\text{rot}} \Psi_{\text{rot}} = \omega_1 I_x \Psi_{\text{rot}} \quad (2.46)$$

Mit der Gleichung $I_x = 1/2(I_+ + I_-)$ lässt sich die Wirkung des Zustandes Ψ_{rot} berechnen. Für die Lösung kann dann Gl. 2.45 umgeformt werden zu: $\Psi = R_z(\omega_{\text{RF}} t) \Psi_{\text{rot}}$.

Wirkt auf die Zeeman-Zustände also im resonanten Fall ein Magnetfeld \mathbf{B}_{HF} lässt sich berechnen, dass diese im rotierenden Koordinatensystem mit der Frequenz $\omega_1/2\pi$ um die x -Achse oszillieren. Da die Netto-Magnetisierung in der Probe auf der

Verteilung der Zeemanzustände beruht, bedeutet das, dass die Auslenkung des Magnetisierungsvektors um den Winkel θ sich durch die Variation der Pulslänge t_p erreichen lässt:

$$\theta = \omega_1 t_p \quad (2.47)$$

Wenn man also ein Spin- $1/2$ -System im Gleichgewichtszustand betrachtet, kann die Verteilung $p_{\pm 1/2}$ durch einen HF-Puls der die Bedingung $\omega_1 t_p = \pi/2$ erfüllt in $p_{+1/2}(t_p) = p_{-1/2}(t_p)$ gebracht werden. Beide Zustände sind hier gleich besetzt und die Nettomagnetisierung in z -Richtung ist null. Es gilt dabei: Die Drehung der Magnetisierung um $\pi/2$ entspricht einer Gleichverteilung aller Spins auf die Energieniveaus und ein π -Puls ergibt eine Inversion der Gleichgewichtsbesetzung.

Direkte dipolare Wechselwirkung. Wie bereit beschrieben besitzt ein Teilchen mit $I < 0$ ein magnetischen Moment mit $\mu = \gamma \mathbf{I}$, und erzeugt so ein schwaches Magnetfeld, mit dem die benachbarten Teilchen wiederum wechselwirken können. Diese Wechselwirkung wird direkte dipolare Wechselwirkung genannt und ist von der indirekten, die durch lokalisierte Elektronen hervorgerufen wird, zu unterscheiden. Die direkte dipolare Wechselwirkung von zwei benachbarten Teilchen a und b mit den Momenten μ_a und μ_b ist durch den Hamilton-Operator

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_a \gamma_b}{4\pi r_{ab}^3} (\mathbf{I}_a \mathbf{I}_b - 3(\mathbf{I}_a \mathbf{e}_{ab})(\mathbf{I}_b \mathbf{e}_{ab})) \quad (2.48)$$

gegeben [48]. \mathbf{e}_{ab} ist der normierte Vektor, der die beiden Teilchen a und b verbindet. Der Hamilton-Operator H_D lässt sich formal aus den Termen A bis F zusammensetzen und ergibt dann [50, 51]:

$$H_D = \frac{\mu_0 \gamma_a \gamma_b}{4\pi r_{ab}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (2.49)$$

wobei die Terme A bis F beschrieben werden durch:

$$\begin{aligned}
A &= I_a^z I_b^z (1 - 3 \cos^2 \theta_{ab}), \\
B &= -\frac{1}{4} (I_a^+ I_b^- + I_a^- I_b^+) (1 - 3 \cos^2 \theta_{ab}), \\
C &= -\frac{3}{2} (I_a^+ I_b^z + I_a^z I_b^+) \sin \theta_{ab} \cos \theta_{ab} e^{-i\phi_{ab}}, \\
D &= -\frac{3}{2} (I_a^- I_b^z + I_a^z I_b^-) \sin \theta_{ab} \cos \theta_{ab} e^{+i\phi_{ab}}, \\
E &= -\frac{3}{4} I_a^+ I_b^+ \sin^2 \theta_{ab} e^{-i2\phi_{ab}}, \\
F &= -\frac{3}{4} I_a^- I_b^- \sin^2 \theta_{ab} e^{+i2\phi_{ab}}.
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Diese Terme beschreiben Übergänge ohne Nettoänderung der Magnetisierung (A , B), Ein-Quantenübergänge (C , D) und Zwei-Quantenübergänge (E , F).

Die in den NMR-Spektren beobachtete Verbreiterung der Resonanzlinien durch die direkte dipolare Wechselwirkung, enthält nur die Terme A und B [50, 51] und lautet:

$$H_D = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_a \gamma_b}{r_{ab}^3} (3I_z^a I_z^b - \mathbf{I}^a \mathbf{I}^b) (3 \cos^2 \theta_{ab} - 1). \tag{2.51}$$

Allgemein gilt, dass H_D als Störung der Zeemanordnung H_Z auftritt und zur Relaxation beiträgt.

Quadrupolare Wechselwirkung. Wie bereits erwähnt, besitzen Kerne mit einer Kernspinquantenzahl $I \geq 1$ nicht nur ein magnetisches Moment, sondern auch noch ein elektrisches Quadrupolmoment Q , das mit elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken kann. Ein EFG kommt zustande wenn die Elektronendichte um den Kern nicht sphärisch verteilt ist. Im Allgemeinen können diese Wechselwirkungen als Störung betrachtet werden, da sie viel schwächer als die Kernzeemanaufspaltung sind. Die Wechselwirkungsenergie der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ mit dem Potential $V(\mathbf{r})$ ist nach Ref. [50] gegeben durch $E = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau$. Zur Vereinfachung kann das Potential am Kernort Taylor-entwickelt werden und dabei nach dem dritten Summanden abgebrochen werden. Mit dieser nun klassischen Ansatzweise der Wechselwirkungsenergie lässt sich nach Ref. [50] ein Hamilton-Operator für die quadrupolare Wechselwirkung beschrieben durch:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{zz} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right]. \quad (2.52)$$

$V_{zz} = eq_e$ ist hier proportional zum Feldgradienten q_e und der sogenannte Asymmetrieparameter η ist gegeben durch $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. Für einen beliebigen Quadrupolkern mit $\eta = 0$ ist dann der säkulare Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H_Q^{\text{sek}} &= \frac{e^2 q_e Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 \cos^2 \Theta + \frac{3}{2}(I^2 - I_z^2) \sin^2 \Theta - I^2 \right] \\ &= \frac{e^2 q_e Q}{4I(2I-1)} \frac{1}{2} [3I_z^2 - I^2] (3 \cos^2 \Theta - 1). \end{aligned} \quad (2.53)$$

Θ beschreibt dabei den Winkel, der vom Hauptachsensystem des Feldgradienten und dem Magnetfeld eingeschlossen wird. Das Kernzeemanniveau kann sich aufgrund der quadrupolaren Störung sowohl zu niedrigerer also auch zu höherer Energie verschieben.

2.5.2 Relaxationsprozesse

In einem externen Magnetfeld $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ befinden sich alle Spinensembles im thermischen Gleichgewicht mit einem Energiereservoir, dem sogenannten Gitter. Dabei ist die Verteilung der Spins durch die Boltzmann-Verteilung gegeben. Nach einer Störung des Spinensembles durch Anlegen eines Hochfrequenzpulses wird diese Entartung der Energieniveaus sofort aufgehoben. Durch interne elektromagnetische Feldfluktuationen im Festkörper relaxiert das System nach Aufhebung des Pulses allmählich wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Die zeitliche Änderung der Magnetisierung $\mathbf{M} = (M_x, M_y, M_z)$ wird dabei durch die Blochsche Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{B}] - \frac{M_x \mathbf{e}_x + M_y \mathbf{e}_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{e}_z \quad (2.54)$$

M_0 ist dabei die Länge der Magnetisierung im Gleichgewicht, T_1 und T_2 charakterisieren zwei verschiedene Relaxationsprozesse. Die Zeitkonstante T_1 repräsentiert die

longitudinale Relaxation, die für den Aufbau der Magnetisierung in Richtung des äußeren Feldes \mathbf{B}_0 verantwortlich ist und damit auch für die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Dabei wird Energie vom Spinsystem an das Gitter, übertragen, deshalb spricht man in diesem Zusammenhang auch von *Spin-Gitter-Relaxation*. Die Feldfluktuation kann Übergänge zwischen den Energiezuständen induzieren, was wiederum zurück zur Boltzmann-Verteilung der Spinsensembles führt. Eine weitere Art der Relaxation ist die Spin-Spin- oder *transversale* Relaxation. Sie beschreibt den Übergang der Transversalmagnetisierung in den Gleichgewichtszustand und wird durch die Zeitkonstante T_2 bestimmt. In Festkörpern wird die Feldfluktuation größtenteils durch die Bewegung der spintragenden Atome im an sonst starren Gitter induziert. Daher können NMR-Experimente an Festkörpern aufschlussreiche Informationen über Diffusionsprozesse einbringen.

Korrelationsfunktion und spektrale Dichte. Durch die Feldfluktuationen kann die NMR-Resonanzbedingung erfüllt werden. Die Relaxationsrate $1/T_1$ ist der spektralen Dichte der Feldfluktuationen $J(\omega)$ proportional [54], wobei $J(\omega)$ ganz allgemein die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ der elektromagnetischen Felder am Kernort für Übergänge zwischen den Spinzuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ ist [50]:

$$G_{ij}(\tau) = \overline{\langle i|H_1(t-\tau)|j\rangle \langle j|H_1(t)|i\rangle} \quad (2.55)$$

H_1 ist der (zeitabhängige) Hamilton-Operator, der die interne Störung beschreibt. $G(\tau)$ ist dabei ein Maß, inwieweit ein lokales Feld zu der Zeit τ mit dem zum Zeitpunkt $\tau = 0$ korreliert ist. Für schnelle Fluktuation werden also auch schnell abfallende Autokorrelationsfunktionen erhalten, wobei die Fouriertransformierte

$$J_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (2.56)$$

nur langsam abfällt. Das bedeutet, dass für schnell fluktuierende interne Felder auch bei hohen Larmorfrequenzen noch hohe Relaxationsraten zu erwarten sind.

Im Fall von direkter dipolarer Wechselwirkung tragen nach Gl. 2.49 alle Terme aus Gl. 2.50 zur Autokorrelation bei. Wie schon erläutert, beschreiben die Terme Übergänge ohne Nettoänderung der Magnetisierung sowie Ein- und Zweiquantenübergänge. Daher lässt sich auch die jeweilige Spektraldichte $J^{(q)}(\omega)$ aus der Auto-

korrelationsfunktion für keinen bzw. gegenseitigen ($A, B, \Delta m = 0$), einfachen ($C, D, \Delta m = \pm 1$) und zweifachen ($E, F, \Delta m = \pm 2$) Spinflip berechnen. Nach Abragam [54] lassen sich die Relaxationsraten im Laborsystem für den homonuklearen Fall dann schreiben als:

$$T_{1,D}^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^{(1)}(\omega_0) + J_D^{(2)}(2\omega_0)], \quad (2.57)$$

$$T_{2,D}^{-1} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^{(0)}(0) + 10J_D^{(1)}(\omega_0) + J_D^{(2)}(2\omega_0)]. \quad (2.58)$$

Der Spin des relaxierenden Kerns wird hier mit I beschrieben, γ ist das Gyromagnetische Verhältnis und \hbar das reduzierte Planksche Wirkungsquantum. J_D sind die Spektraldichten für $\Delta m = \pm q$, mit $q = 0, 1$ und 2 . Gl. 2.56 gilt für den Bereich des *motional narrowing*.

Für die quadrupolare Spin-Gitter-Relaxation wird die Rate wie folgt angegeben [54, 55]:

$$T_{1,Q}^{-1} = \frac{9}{160} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} [J_Q^{(1)}(\omega_0) + J_Q^{(2)}(2\omega_0)], \quad (2.59)$$

$$T_{2,Q}^{-1} = \frac{9}{128} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 [J_Q^{(0)}(0) + 10J_Q^{(1)}(\omega_0) + J_Q^{(2)}(2\omega_0)]. \quad (2.60)$$

eQ ist hier das elektrische Quadrupolmoment des Kerns und der Ausdruck T_{2Q}^{-1} für den Fall $I = 1$ gilt.

Gleich wie im Laborkoordinatensystem führt Relaxation durch Dipolwechselwirkung auch im rotierenden Koordinatensystem zu einer einfach-exponentiellen Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Nach Kelly und Sholl [55] gilt für die Spin-Gitter-Relaxation hier:

$$T_{1p,D}^{-1} = \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_D^{(0)}(2\omega_1) + 10J_D^{(1)}(\omega_0) + J_D^{(2)}(2\omega_0)], \quad (2.61)$$

$$T_{1p,Q}^{-1} = \frac{9}{640} \left(\frac{eQ}{\hbar I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} [J_Q^{(0)}(2\omega_1) + J_Q^{(1)}(\omega_0) + J_Q^{(2)}(2\omega_0)]. \quad (2.62)$$

Wobei $2\omega_1$ die zweifache Lockingfrequenz des eingestrahlten Feldes ist.

BPP-Modell: Dreidimensionale Diffusion. Spektraldichten und somit Relaxationsraten lassen sich nur dann berechnen, wenn das Zeitverhalten von $G(\tau)$ bekannt ist. Im Normalfall allerdings sind Modelle nötig, in welchen die Abhängigkeit der Autokorrelationsfunktion von der Zeit beschrieben wird. Die einfachste Lösung dafür liefert das BPP-Modell nach Bloembergen, Purcell und Pound [56] das einen einfach-exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktion voraussetzt:

$$G^{(q)}(t) = G^{(q)}(0) \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) \quad (2.63)$$

Hier ist τ_c die Korrelationszeit die, die mittlere Zeit zwischen den Feldfluktuationen darstellt. Nach Fouriertransformation erhält man die lorentzförmige Spektraldichtefunktion

$$J^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (2.64)$$

Für eine isotrope Verteilung der Kernspins gilt: $G^{(0)}(0) : G^{(1)}(0) : G^{(2)}(0) = 6 : 1 : 4$ [54, 56], was dann mit $J^{(2)}(2\omega_0) = 4J^{(1)}(2\omega_0)$ für die Relaxationsraten unmittelbar auf:

$$\begin{aligned} T_{1,D}^{-1} &= \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J^{(1)}(\omega_0) + 4J^{(1)}(2\omega_0)] \\ &= 3\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^{(1)}(0) \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0\tau_c)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.65)$$

führt.

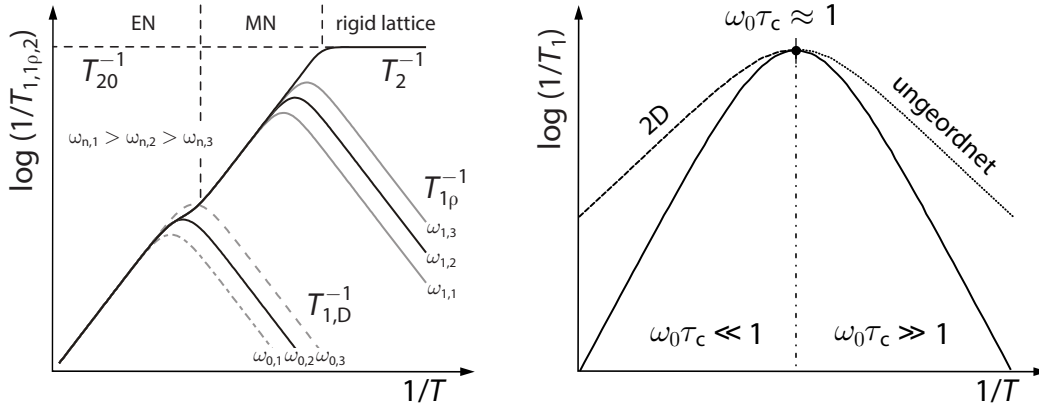


Abbildung 2.6: Links: Schematische Darstellung des isotropen dreidimensionalen Falls nach dem BPP-Modell für $1/T_1$, $1/T_{1\rho}$ und $1/T_2$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Das Maximum verschiebt sich mit abnehmender Larmorfrequenz zu tieferen Temperaturen ($\omega_{n,1} > \omega_{n,2} > \omega_{n,3}$), wobei τ_c größer wird. Rechts: Spin-Gitter-Relaxationsraten als Abhängigkeit der Korrelationszeit. Die durchgezogene Kurve gibt den Fall für das BPP-Modell an, die durchgezogenen für den jeweils beschriebenen (2D, ungeordnetes Material).

Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit kann mit einem Arrhenius-Verhalten beschrieben werden:

$$\tau_c^{-1} = \tau_{c0}^{-1} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.66)$$

E_A ist hier die Aktivierungsenergie, die ein Teilchen aufbringen muss, um zwischen den verschiedenen Gitterplätzen im Festkörper hin und her zu springen.

Die Spektraldichtefunktion ist temperaturabhängig wobei bei höheren Temperaturen die größeren Frequenzkomponenten stärker beteiligt sind als bei niedrigen. Die für die Relaxationsrate entscheidenden Beiträge sind jene an $\omega = \omega_0$.

Die Relaxationsrate $T_{1,D}^{-1}$ kann entsprechend einer Arrhenius-Darstellung logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen werden, wobei sich die in Abb. 2.6 links dargestellten symmetrischen, und für dreidimensionale Diffusionsprozesse typischen, Ratenpeaks ergeben. Als Funktion der Temperatur durchlaufen die Relaxationsraten ein Maximum bei ca. $\omega_0 \tau_c \approx 1$, wobei bei dieser Temperatur die Korrelationsrate in etwa die gleiche Größe wie die Larmorfrequenz hat. Aufgrund der Summanden in Gl. 2.65 ist $\omega_0 \tau_c \neq 1$ sondern liegt bei $\omega_0 \tau_c \approx 0.62$. Die beiden Flanken, rechts und links des Ratenpeaks enthalten die Aktivierungsenergie E_A . Im Fall von hohen Temperaturen, links des Ratenpeaks, spricht man von der Hochtempe-

raturflanke, wobei die Relaxationsrate unabhängig von der Lamorfrequenz ist. Es gilt:

$$T_{1,D}^{-1} \propto \tau_c \quad \text{für} \quad \omega_0 \tau_c \ll 1 \quad (2.67)$$

Bei tiefen Temperaturen also kleinen Sprungraten, rechts des Peakmaximums gilt:

$$T_{1,D}^{-1} \propto \omega_0^{-2} \tau_c^{-1} \quad \text{für} \quad \omega_0 \tau_c \gg 1 \quad (2.68)$$

Im Fall der Tieftemperaturflanke ist die Relaxationsrate also quadratisch von der Frequenz abhängig.

Weiters kann mit der Kenntnis der Korrelationszeit nach Gl. 2.10 der mikroskopische Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Mit der Spin-Gitter-Methode können Sprungraten in der Größenordnung der Lamorfrequenz erfasst werden, weshalb langsame Bewegungsprozesse, bei welchen die Sprungrate im kHz-Bereich liegt, mit der T_1 -NMR nicht zugänglich sind. Deshalb weicht man in diesem Fall auf das rotierende Koordinatensystem aus, dabei wird das mehrere Tesla starke, externe Magnetfeld formal durch ein Hochfrequenzfeld ersetzt. Mit dieser $T_{1\rho}$ -NMR-Methode können Spektraldichtefunktionen im kHz Bereich erfasst werden. Durch Kombination von Gl. 2.56 und Gl. 2.61 ergibt sich dann die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxation von der Korrelationszeit im rotierenden System durch:

$$\begin{aligned} T_{1\rho,D}^{-1} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{2} [3J^{(1)}(\omega_1) + 5J^{(1)}(\omega_0) + 2J^{(1)}(2\omega_0)] \\ &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^{(1)}(0) \left[\frac{3\tau_c}{1 + (\omega_1 \tau_c)^2} + \frac{5\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \end{aligned} \quad (2.69)$$

In Abb. 2.6 ist die Temperaturabhängigkeit von $T_{1\rho,D}^{-1}$ dargestellt und schematisch mit dem Verlauf von $T_{1,D}^{-1}$ verglichen.

Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 2.6 auch die Temperaturabhängigkeit der Spin-Spin-Relaxationsrate eingezeichnet. Die transversale Relaxationsrate bestimmt die Linienbreite des NMR-Signals und in diesem Fall ist die Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten von der Korrelationszeit gegeben durch:

$$\begin{aligned}
T_{2,D}^{-1} &= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{2} \left[3J^{(1)}(0) + 5J^{(1)}(\omega_0) + 2J^{(1)}(2\omega_0) \right] \\
&= \frac{3}{8} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^{(1)}(0) \left[\frac{3\tau_c}{1+(\omega_1\tau_c)^2} + \frac{5\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right] \quad (2.70)
\end{aligned}$$

Im Realfall, speziell bei amorphen und defektreichen kristallinen Materialien, zeigen die experimentell erhaltenen Ratenpeaks allerdings kein symmetrisches Verhalten. Viel mehr werden Ratenpeaks beobachtet, bei denen die Steigung auf der Tieftemperaturflanke geringer als auf der Hochtemperaturflanke ist, d. h. die Frequenzabhängigkeit der Raten ist nicht mehr quadratisch. Für diese Systeme ist die Annahme einer rein isotropen Diffusion nicht mehr gültig. Diese anisotrope Diffusion kann durch strukturelle Unordnung, Coulomb Wechselwirkungen [57] oder Korrelationseffekte [58] hervorgerufen werden. Dieses Verhalten kann aber durch die Modifikation von Gl. 2.64 berücksichtigt werden:

$$J^{(q)}(\omega) = G^{(q)}(0) \frac{2\tau_c}{1+(\omega\tau_c)^\beta} \quad (2.71)$$

Die Frequenzabhängigkeit wird hier durch den Parameter β mit $1 < \beta \leq 2$ berücksichtigt. Die Gleichung für die SLR-Raten im Laborkoordinatensystem ändert sich dann zu:

$$T_{1,D}^{-1} = 3\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) G^{(1)}(0) \left[\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^\beta} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^\beta} \right] \quad (2.72)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Sprungrate auf der Hochtemperaturflanke wesentlich größer als die Larmorfrequenz ist, $\omega_0\tau_c \ll 1$, entspricht die Aktivierungsenergie dieser Flanke der langreichweitigen Diffusion. Auf der Tieftemperaturflanke ist allerdings die mittlere Sprungrate sehr viel kleiner als die Frequenz aufgrund von $\omega_0\tau_c \gg 1$, und die Aktivierungsenergie wird der kurzreichweitigen Diffusion zugeschrieben. Die frequenzabhängige Messung der Relaxationspeaks ist also eine wichtige Methode zur Bestimmung von Sprung- und Korrelationsraten von Ionen in amorphen oder kristallinen Festkörpern.

Eine weitere Möglichkeit für eine Abweichung der im BPP-Modell vorausgesetzten richtungsunabhängigen Sprungwahrscheinlichkeit, und damit unterschiedli-

chen Steigung der Hoch – bzw. Tieftemperaturflanke, ist, dass die Teilchen auf eine Bewegung im zwei-dimensionalen (2D) Raum beschränkt ist. Dies ist z. B. in schichtstrukturierten Materialien der Fall, wobei die Hochtemperaturflanke in diesem Fall flacher verläuft und die Tieftemperaturflanke keine Unterschiede aufzeigt. Beschrieben werden kann ein 2D-Verhalten unter anderem mit dem sogenannten Richards-Modell [59].

2.5.3 Stimulierte Echo-NMR

Der Vollständigkeit halber sollte an dieser Stelle noch die Stimulierte-Echo-NMR-Spektroskopie (SAE-NMR) erwähnt werden, mit deren Hilfe es möglich ist, ultra langsame Ionenbewegungen in Festkörpern zu untersuchen [17, 60, 61, 62, 63]. Bei diesem Experiment wird die Quadrupolfrequenz des gemessenen Kerns zu Beginn der Mischzeit ($t_m = 0$) mit der Quadrupolfrequenz am Ende der Mischzeit (t_m) korreliert. Durch die Erhöhung des Intervalls zwischen diesen beiden Zeitpunkten kann die Dynamik der Quadrupolfrequenzänderung im Spinensemble erfasst werden [64, 60]. SAE-NMR-Experimente werden mit der Jeener-Broekaert-Pulsfolge [65]

$$\beta_{1,\phi_1} - t_p - \beta_{2,\phi_2} - t_m - \beta_{3,\phi_3} - t - echo \quad (2.73)$$

durchgeführt, wobei β_i die Länge des Pulses mit $\beta_1 = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = 45^\circ$ darstellt. ϕ_i sind die entsprechenden Pulsphasen und t_p sowie t_m bezeichnen die Evolutionszeit und die Mischzeit des Experiments. Die durch die Präparationszeit t_p getrennten ersten beiden Pulse haben eine Phasenbeziehung von $|\phi_1 - \phi_2| = 90^\circ$ und erzeugen den longitudinalen Alignmentzustand, wobei die während t_p aufgebaute Phasenbeziehung $\omega_Q(t_m = 0)t_p$ abgespeichert wird. Während der Mischzeit t_m können die gemessenen Kerne durch Diffusion auf Plätze mit einem unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten (EFG) gelangen als der Platz zum Zeitpunkt $t_m = 0$. Der dritte Puls wird dann verwendet, um den Zustand in eine detektierbare Magnetisierung umzuwandeln. Dabei wird er mit einer zweiten Phasenbeziehung $\omega_0(t_m)t$ multipliziert. Nach einer Wartezeit t , die in etwa t_p entspricht kann in der x - y -Ebene ein Spinecho detektiert werden. Die schon oben angegebene Pulslänge mit $\beta_1 = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = 45^\circ$ maximiert dabei die erreichbare Echoamplitude zu [17, 61, 66, 67]:

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t]. \quad (2.74)$$

Aufgrund der Tatsache, dass eine Pulverprobe mathematisch als Ensemblemittel (gezeigt durch $\langle \dots \rangle$) beschrieben werden kann, sowie der stattfindenden Spin-Spin Relaxation ergibt die Echoamplitude dann:

$$S_2(t_p, t_m, t) = \frac{9}{20} \langle \sin[\omega_Q(0)t_p] \sin[\omega_Q(t_m)t] \rangle \exp\left(-\frac{2t_p}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right) \quad (2.75)$$

Es handelt sich dabei um eine Ein-Teilchen-Zwei-Zeiten-Korrelationsfunktion, die die Korrelation der Quadrupolfrequenz zu Beginn und zu Ende der Mischzeit darstellt [17]. Durch die Relaxation hervorgerufene Echodämpfung ist die erfassbare Korrelationszeit τ_{SAE} limitiert auf $T_2 \leq \tau_{\text{SAE}} \leq T_1$.

Bei SAE-Experimenten spielen die Präparationszeit sowie die Länge und Phasen der Pulse eine große Rolle, denn dadurch werden Ungenauigkeiten der realen Pulslänge ausgeglichen und ein rein quadrupolarer Zustand erzwungen [66].

Mit Hilfe der Einstein-Slomuchowski-Gleichung können aus den erhaltenen Korrelationszeiten im Idealfall wiederum Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

3. Ergebnisse

Die Ergebnisse, die im Zuge der Arbeit an dieser Dissertation entstanden sind, werden kumulativ in Form von publizierten Artikeln bei unterschiedlichen Fachjournalen mit *peer review*, sowie einem Manuskript, präsentiert. Es handelt sich dabei um Arbeiten an den vier verschiedenen Materialien, (i) LiAlO_2 , (ii) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, (iii) Li_2TiO_3 und (iv) $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.

Zu Beginn (Abschnitt 3.1) werden die Ergebnisse zum Aluminat LiAlO_2 gezeigt. Es handelt sich dabei um die beiden Artikeln „Order vs. Disorder – a huge increase in ionic conductivity of nanocrystalline LiAlO_2 embedded in an amorphous-like matrix“ und „Mechanical detection of ultraslow, Debye-like Li ion motions in LiAlO_2 single crystals“. Im Ersten werden die Einflüsse auf die Li-Ionendiffusion durch Hochenergiekugelmahlen, und der damit verbundenen Abnahme der Kristallitgröße, sowie dem zunehmenden Amorphisierungsgrad studiert. Im zweiten Artikel wird der ultralangsame Li-Diffusionsprozess im LiAlO_2 -Einkristall, zum einen mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) und zum anderen mit der Impedanzspektroskopie komplementär erfasst. Die erhaltenen Ergebnisse zu den Transportmechanismen werden anschließend miteinander verglichen.

Im nächsten Abschnitt (3.2) folgt zunächst ein Manuskript zur Ionenleitfähigkeit im Tetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, „High Energy Mechanical Treatment Boosts Ion Transport in Nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ “ und weiters ein Artikel zum ternären Lithiumtitanat, Li_2TiO_3 „Li ion dynamics in nanocrystalline and structurally disordered Li_2TiO_3 “. In diesen beiden Artikeln, wird die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender struktureller Unordnung untersucht. Die beiden kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien wurden zu diesem Zwecke mittels Hochenergiekugelmahlen in einer Planetenmühle über verschiedene Zeiträume gemahlen und anschließend mittels Impedanz- und Li-NMR-Spektroskopie untersucht.

Auf den fünften und letzten Artikel „Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by ^6Li NMR Spin-Lattice Relaxation“ wird in Abschnitt 3.4 näher eingegangen. Dabei wurde die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ zunächst über eine mechanische Synthese mit anschließender Sinterung hergestellt, und in weiterer Folge

hinsichtlich ihrer *bulk*-Li-Selbstdiffusion eingehend mittels verschiedener NMR-spektroskopischer Methoden sowie der ac-Impedanzspektroskopie untersucht. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ist aufgrund seiner hohen Li-Ionenleitfähigkeit ein möglicher Kandidat für den Einsatz als Festkörperelektrolyt in Li-Ionenbatterien.

3.1 Lithiumaluminat LiAlO_2

In den letzten Jahren und Jahrzehnten ist sehr viel Forschungsarbeit in die Entwicklung neuartiger Batteriesysteme gesteckt worden. Dabei sollen Batterien nicht nur leistungsfähiger und langlebiger, sondern vor allem auch sicherer gemacht werden [68, 69]. Ein Ansatz dafür sind Festkörperbatterien, wobei, wie der Name schon sagt, der Elektrolyt aus einem Festkörper bestehen soll. Nach intensiven Forschungsarbeiten, stehen uns nun eine Reihe von Lithium haltigen Sulfiden und Oxiden, die eine außergewöhnlich hohe *bulk*-Li-Leitfähigkeit aufweisen, zur Verfügung. Prominente Beispiele hierfür sind $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [70, 71], $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [72, 73], $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [74], Agyrodite wie $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ [75, 76] oder die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [77, 78]. Die Leistung von *bulk*-Festkörperbatterien, in welchen diese Materialien zum Einsatz kommen, kann allerdings mit kommerziell erhältlichen Li-Ionen-Batterien noch nicht konkurrieren. Limitierenden Faktoren dafür sind unter anderem der große Widerstand zwischen Elektrode und Elektrolyt [79] sowie die Bildung einer unerwünschten, noch schlechter leitenden Zwischenschicht. Um die elektrochemische Kombination von Elektrode und Elektrolyt zu ermöglichen soll an dieser Grenzschicht eine Pufferschicht aus einem Lithiummetalloxid angebracht werden. Materialien die dafür in Frage kommen sollten eine ausreichend hohe Li-Ionenleitfähigkeit aufweisen, leicht herstellbar sowie billig sein. Vor allem aber müssen sie eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen.

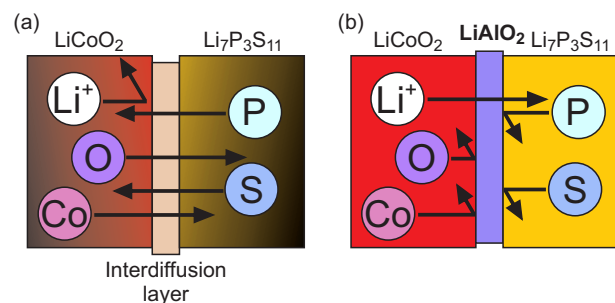


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Grenzschicht zwischen LiCoO_2 Elektrode und $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Elektrolyt. Im Fall der unbeschichteten Elektrode (a) bildet sich eine Fremdphase mit einer Dicke von wenigen Nanometern aus, wodurch der Widerstand zwischen Elektrode und Elektrolyt sehr groß ist. Im Fall der mit LiAlO_2 beschichteten Elektrode (b) entsteht diese Phase nicht. Durch sie wird Interdiffusion verhindert, was zu einer Verbesserung der Lithiumionen-Transfertrate an der Grenzschicht führt.

Eines der Materialien, das diesen Anforderungen entspricht ist LiAlO_2 . Tetragonales $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ($\text{P4}_3\text{2}_1\text{2}$) ist ein bekannter elektrischer Isolator und in seiner mikrokristallinen Form ein relativ schlechter Ionenleiter.

In sehr defektreicher, nanokristalliner Form ist die Li-Ionen-Leitfähigkeit allerdings sehr viel höher und das Lithiumaluminiumoxid könnte als Alternative für z. B. Lithiumphosphoroxynitrid [77] (LiPON) das bereits in Dünnschicht-Lithiumionenbatterien zum Einsatz kommt, verwendet werden.

Aufgrund dieser Anwendungsmöglichkeiten beschäftigt sich der erste Artikel in diesem Kapitel mit der zentralen Frage: Wie und in welchem Ausmaß beeinflusst der Grad der strukturellen Unordnung den Li-Ionen-Transport in $\gamma\text{-LiAlO}_2$?

Mit einer Hochenergieplanetenmühle konnten so durch Variation der Mahldauer nach dem *Top-Down*-Prinzip nanokristalline LiAlO_2 Proben mit verschiedenen mittleren Kristallitgrößen, sowie zunehmender struktureller Unordnung hergestellt werden. Die Charakterisierung der Proben erfolgte dann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), ^{27}Al Magic-Angle-Spinning (MAS) NMR sowie der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM). Die, mit der sinkenden Kristallitgröße zunehmende Li-Ionendynamik in den Proben wurde mittels Impedanzspektroskopie verfolgt.

Im zweiten Artikel in diesem Kapitel dient ein $\gamma\text{-LiAlO}_2$ Einkristall als Modellsubstanz für eine reine Grundlagenstudie zur ultralangsamem Diffusion der Li-Ionen. Untersuchungen dieser Art bilden die Basis für die Entwicklung von neuartigen Energiespeichersystemen, die den heutigen Marktanforderungen gerecht werden [19, 36]. Sie sollten mit möglichst vielen Methoden durchgeführt werden und dabei einen großen dynamischen Bereich abdecken. Anders als beim nanokristallinen LiAlO_2 ist die Li-Ionenleitfähigkeit im Einkristall sehr schlecht und liegt mit 10^{-15} S/cm gerade noch im detektierbaren Bereich der Impedanzspektrometrie wie sie an der TU Graz betrieben wird. In dieser Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen über einen sehr großen Temperatur- und Frequenzbereich durchgeführt, um den langreichweitigen Li-Ionen-Transport im Material zu charakterisieren. Im unteren Temperaturbereich wurde die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) verwendet um Lithium-Relaxationsraten zu bestimmen [80, 81, 82, 83, 84]. Durch die Umrechnung der Relaxationsraten τ mittels Gl. 2.10 und 2.12 in die Diffusionskoeffizienten D^{tr} ist ein direkter Vergleich der Leitfähigkeitsdaten gewährleistet.

3.1.1 Order vs. Disorder — a huge increase in ionic conductivity of nanocrystalline LiAlO_2 embedded in an amorphous-like matrix of lithium aluminate

Wohlmuth, D.; Epp, V.; Pottke, P.; Hanzu, I.; Bitschnau, B.; Letofsky-Papst, I.; Kriechbaum, M.; Amenitsch, H.; Hofer, F. and Wilkening, M. *Journal of Materials Chemistry A* **2**, 20295-20306 (2014)

Seite 46-57

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 20295

Order vs. disorder—a huge increase in ionic conductivity of nanocrystalline LiAlO₂ embedded in an amorphous-like matrix of lithium aluminate

D. Wohlmuth,^{*a} V. Epp,^a P. Bottke,^a I. Hanzu,^a B. Bitschnau,^b I. Letofsky-Papst,^c M. Kriechbaum,^d H. Amenitsch,^d F. Hofer^c and M. Wilkening^{*a}

Coarse grained, well crystalline γ -LiAlO₂ (P4₃2₁2) is known as an electronic insulator and a very poor ion conductor with the lithium ions occupying tetrahedral voids in the oxide structure. The introduction of structural disorder such as point defects or higher-dimensional defects, however, may greatly affect ionic conduction on both short-range as well as long-range length scales. In the present study, we used high-energy ball milling to prepare defect-rich, nanocrystalline LiAlO₂ that was characterized from a structural point of view by powder X-ray diffraction, TEM as well as small angle X-ray scattering (SAXS). Temperature-dependent conductivity spectroscopy revealed an increase of the room-temperature ionic conduction by several orders of magnitude when going from microcrystalline γ -LiAlO₂ to its nanocrystalline form. The enhanced ion transport found is ascribed to the increase of Li ions near defective sites both in the bulk as well as in the large volume fraction of interfacial regions in nano-LiAlO₂. The nanocrystalline ceramic prepared at long milling times is a mixture of γ -LiAlO₂ and the high-pressure phase δ -LiAlO₂; it adapts an amorphous like structure after it has been treated in a planetary mill under extremely harsh conditions.

Received 10th June 2014
Accepted 12th October 2014

DOI: 10.1039/c4ta02923b

www.rsc.org/MaterialsA

1 Introduction

Diffusive motion of small particles is an omnipresent phenomenon in nature. In particular, it is of great interest when (ionic) solids are considered.^{1–3} In solid-state materials science the temperature-dependent diffusion behavior of cations and anions, such as H, Li, Na, F, and O, is of enormous importance for manifold technological processes. At present, solid electrolytes with high lithium-ion conductivity⁴ are feverishly searched to realize next generation rechargeable solid-state batteries that benefit from long lifetime, safety and reliability.^{5,6}

In the course of recent years, Li-bearing oxides and sulfides have been prepared and characterized that show extremely high bulk Li⁺ conductivities. Prominent ultrafast electrolytes are, for example, Li₇La₃Zr₂O₁₂,^{7,8} Li₁₀GeP₂S₁₂ (ref. 9) (and related compounds¹⁰), β -Li₃PS₄,¹¹ argyrodite-type sulfides such as Li₆PS₃Br,^{12,13} and glass ceramic Li₇P₃S₁₁.^{14,15} Considering their

electrochemical stability, economical viability, and versatility with respect to preparation techniques usually applied to manufacture, for example, all-solid-state (thin-film) batteries, further studies are urgently needed to throw light on these aspects. Even though other materials show lower bulk conductivities, if used as amorphous and/or very thin electrolyte films with low cell resistance, they may seriously compete with the ultrafast ion conductors discovered recently. This might be due to their easy and cheap preparation, chemical robustness, and electrochemical stability that result in an extremely good durability and cyclability of the batteries.

Lithium aluminium oxide, LiAlO₂, if prepared in a defect-rich form, might serve as such an alternative against other oxides, see for *e.g.*, the well-known lithium phosphorous oxynitride¹⁶ (LIPON) that is commonly applied in secondary lithium-ion batteries. Tetragonal γ -LiAlO₂ (space group P4₃2₁2) is known as an electronic insulator and, in its coarse grained and well crystalline form, a very poor ion conductor¹⁷ with the lithium ions fully occupying the tetrahedral voids in the oxide structure,¹⁸ thus being trapped on these sites. Besides a report to use LiAlO₂ as coating for Li_x(Ni,Co,Mn)O₂-based cathodes,^{19,20} Goodenough and co-workers²¹ as well as Cheng *et al.*²² have recently shown that during the preparation of the highly conducting electrolyte Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ (Al-doped LLZ) the crystallites are often covered by an amorphous layer of LiAlO₂. Such a grain-boundary phase can have a crucial effect on long-range ion transport of Al-doped LLZ-type electrolytes.

^aChristian-Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Graz University of Technology, Institute for Chemistry and Technology of Materials, NAWI Graz, Stremaygasse 9, A-8010 Graz, Austria. E-mail: wohlmuth@tugraz.at; wilkening@tugraz.at; viktor.epp@tugraz.at

^bGraz University of Technology, Institute of Physical Chemistry and Theoretical Chemistry, NAWI Graz, Stremaygasse 9, A-8010 Graz, Austria

^cGraz University of Technology, Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis, NAWI Graz, Steyrergasse 17, A-8010 Graz, Austria

^dGraz University of Technology, Institute for Inorganic Chemistry, NAWI Graz, Stremaygasse 9, A-8010 Graz, Austria

Considering these aspects, the present study is two-fold and combines the following fundamental and application-oriented questions: (i) how and to what extent does the introduction of structural disorder affect lithium-ion transport in γ -LiAlO₂? The results shall be compared with those from a sample with μ -sized crystallites. Such information is also a key element of many applications where crystalline LiAlO₂ is intentionally used to strictly prevent diffusion. As an example, besides Li₂MeO₃ (with Me = Ti or Zr) γ -LiAlO₂ is considered as an advanced tritium breeding blanket material in fusion reactors.²³ (ii) If the structure resulting after ball milling can be regarded as amorphous-like, how does ionic conductivity of such a sample with the composition LiAlO₂ compare with that of structurally disordered electrolytes prepared by deposition techniques that can be used in thin-film micro-batteries? Moreover, with respect to its role forming amorphous grain-boundary phases in (Al-doped) LLZ-based electrolytes (see above), ionic conductivities of nanostructured or amorphous LiAlO₂ have not been reported so far.

In the present case, we prepared nanocrystalline LiAlO₂ following a top-down approach by employing high-energy ball milling. Starting from coarse-grained commercially available γ -LiAlO₂ several nanocrystalline samples were prepared by dry milling in a planetary mill. Structural sample characterization was carried out *via* X-ray powder diffraction, small angle X-ray scattering (SAXS), ²⁷Al magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) as well as by scanning and high-resolution transmission electron microscopy (SEM, HR-TEM). SAXS patterns have been recorded to correlate the inner surface parameter with the results from ion transport measurements. Ion dynamics has been mainly evaluated by conductivity spectroscopy; first ⁷Li NMR line shape measurements complement the present study.

Indeed, it turned out that the introduction of structural disorder *via* mechanical treatment has a giant effect on Li ion dynamics in LiAlO₂. The resulting defect-rich nanocrystalline material, which is equipped with a large volume fraction of amorphous material, reveals room temperature dc conductivity that is by several orders of magnitude larger than that of (single) crystalline LiAlO₂. The results resemble those of previously studied nanocrystalline LiTaO₃ and LiNbO₃ (ref. 24–26) as well as single- and two-phase composites that are based on lithium oxide.^{27–29}

2 Experimental

Pure lithium aluminum oxide (99.5%) was obtained from Alfa Aesar. The transparent crystallites, with diameters in the μ m range, revealed the typical X-ray powder diffraction pattern of the well-known γ -phase of LiAlO₂ (Fig. 1(a)). Nanocrystalline γ -LiAlO₂ was prepared from the microcrystalline source material by ball milling using a high-energy planetary mill (Fritsch, Pulverisette 7). We used a grinding beaker made of zirconium dioxide (Fritsch) equipped with 180 milling balls (zirconium dioxide, 5 mm in diameter). The air-tight beaker was loaded and opened in an Ar-filled glove box with less than 0.1 ppm water vapor inside to avoid any contact with air or moisture. To obtain

different nanocrystalline samples the milling time was varied from 5 min to 8 h; the rotational speed of the mill was set to 400 rpm in order to reduce the formation of side products as effectively as possible.

Prior to our impedance measurements and for structural characterization X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Bruker D8 Advance diffractometer with Bragg Brentano geometry using Cu K α radiation (10 to 100 °2 θ , step size 0.02 °2 θ , and step time 1 s). Rietveld refinement was carried out with an X-PertHighScorePlus (PANalytical). In addition to XRD, TEM images were acquired with a TECNAI F20, Schottky cathode, operated at 200 kV. Samples were prepared using standard TEM preparation routines for powder samples. The particles were mounted on Cu grids covered with a carbon coated holey polymer film.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements complement the techniques applied to characterize our nanocrystalline samples. For this purpose, a high-flux SAXS camera (Anton Paar, Graz, Austria) connected to a DebyeFlex 3003 X-ray generator (GE-Electric, Germany), operating at 40 kV and 50 mA with a sealed-tube Cu anode was used. The Goebel-mirror focused and Kratky-slit collimated X-ray beam was line shaped (17 mm horizontal dimension at the sample) and scattered radiation from the sample measured in the transmission mode was recorded by highly X-ray sensitive image plates (Fuji, Japan) within a q -range (with q being the scattering vector) of 0.25 to 5 nm⁻¹. After each SAXS measurement with an exposure time of 8 min, the image plates were transferred to a Cyclone Plus image plate reader (Perkin Elmer, USA), laser-scanned and converted digitally into intensity values (I). The 2D recorded intensity data were then integrated with a 10 mm width, normal to the direction of the scattering angle, to result in a 1D-scattering curve $I(q)$ within the angular range mentioned above.

²⁷Al MAS NMR spectra have been recorded at 130 MHz using a Bruker Avance III solid-state NMR spectrometer; a single pulse sequence has been used for data acquisition. We employed a 4 mm probe and rotors made of ZrO₂ allowing rotation frequencies of 15 kHz. Spectra were referenced to aqueous Al(NO₃)₃. ⁷Li NMR spectra were recorded at 194 MHz with the same setup but using a probe designed for static temperature-variable NMR experiments. Non-selective excitation with a single pulse was carried out.

For the broadband impedance measurements dense tablets were prepared by cold-pressing the milled LiAlO₂ samples with a uniaxial pressure of 10 kN in a 10 mm press set. It is important to note that the samples have not been densified and that the overall conductivity measured might slightly differ from that of pellets that are sintered additionally. Due to the amorphous character of the nanocrystalline samples, which has been revealed by XRD and TEM, we anticipate that this influence is of minor importance and that the conductivity values measured (see below) are close to the intrinsic ones.

To ensure electrical contact of the pellets pressed, Au electrodes of about 100 nm thickness were applied with a sputter coater (Leica EM SCD050). The impedance measurements were carried out with a Novocontrol Concept 80 broadband analyzer (Alpha-AN, Novocontrol). The analyzer was connected to a BDS

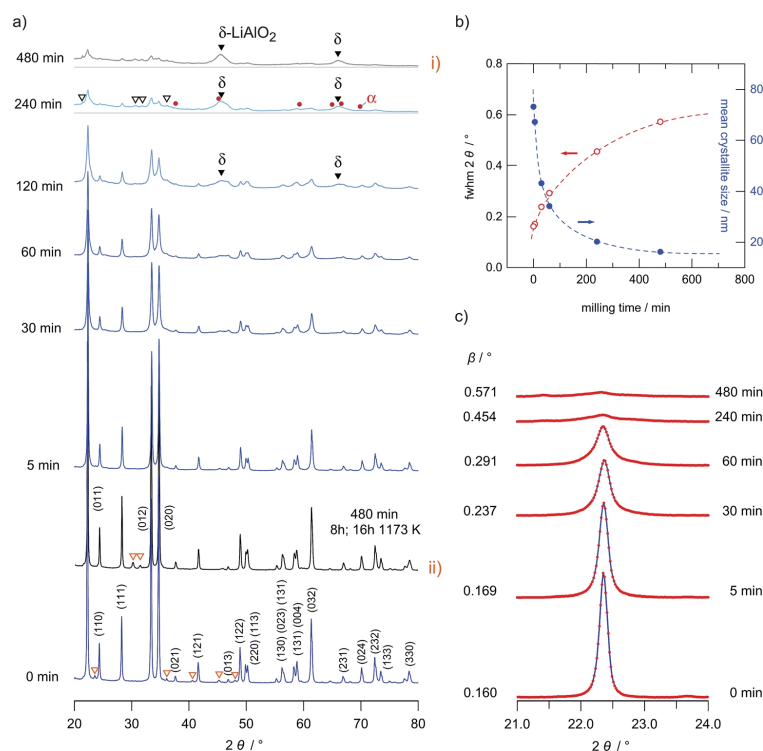


Fig. 1 XRD patterns of micro- and nanocrystalline LiAlO_2 obtained after different milling times ranging from 0 to 8 hours. With increasing milling times the XRD patterns are increasingly broadened. The broad reflections showing up after 120 min of milling (\blacktriangledown) most likely reflect the high pressure phase δ - LiAlO_2 ; heat treatment at 1173 K for 16 h yields phase pure γ - LiAlO_2 (see pattern (ii)) once again. (b) Average XRD peak width (red, left ordinate) with increasing milling time. For comparison, the estimated crystallite sizes (blue, right ordinate) are shown vs. milling time as well. (c) Broadening of the (012) XRD peak. β denotes the relative broadening of the peak after correction taking into account instrumental effects.

1200 cell in combination with an active ZGS cell interface from Novocontrol, which allows temperature-variable 2-electrode measurements. The temperature is automatically controlled by using a QUATRO cryosystem (Novocontrol). In order to create a highly constant nitrogen gas flow the cryosystem is working with a heating element that builds up a specified pressure in a liquid nitrogen dewar. After heating by using a gas jet, the freshly evaporated nitrogen flows directly through the sample cell that is mounted in the cryostat. Such a setup allows very stable system operation with an accuracy of ± 0.01 K. In summary, the whole device is able to record impedance and the permittivities at frequencies ranging from few μHz up to 20 MHz at temperatures ranging from 150 K to 570 K.

3 Results and discussion

3.1 Analysis via X-ray diffraction and TEM

Nanostructured γ - LiAlO_2 was prepared from the microcrystalline source material, which was obtained from Alfa Aesar

(99.5%). The coarse grained microcrystalline γ - LiAlO_2 consists of irregularly shaped crystallites with an average crystallite size in the order of 100 nm. Although γ - LiAlO_2 is known to be stable in air the whole procedure was performed under an Ar atmosphere to avoid a reaction of the hygroscopic nanocrystalline powder with moisture and to keep the influence of water on the subsequent conductivity measurements as small as possible.

By varying the milling times, powders with different mean particle sizes were obtained. The effect of ball milling on the XRD patterns is shown in Fig. 1(a) to (c). The value of the mean crystallite size was roughly estimated from the broadening of the XRD patterns using the well-known Scherrer equation³⁰

$$L_0 = K\lambda/(\beta \cos(\theta)) \quad (1)$$

In this equation K is a dimensionless shape factor with a value close to unity. The shape factor has a typical value of 0.89 for spherical particles. λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg angle and β represents the line broadening at half magnitude

(FWHM); it is already corrected for any instrumental line broadening. For the estimation of L_0 we used the XRD peaks at $2\theta = 22.3^\circ, 28.3^\circ, 34.8^\circ$ and 61.3° ($hkl = 011, 111, 012$ and 032). β is calculated according to $\beta = B_m - B_{ref}$ where B_m is the measured line width and B_{ref} is the width of the reference which was obtained by using microcrystalline LaB_6 . In Fig. 1(c) the broadening of the reflection at $2\theta = 34.8^\circ$ (012) is shown as an example. In Fig. 1(b) a quantitative analysis of the broadening of the reflection at 22.3° is shown together with the corresponding L_0 values.

Anyway, it should be noted that a possible influence of stress caused by high-energy ball milling is not taken into the account by the Scherrer equation. Hence, the calculated crystallite sizes should be seen as a rough estimation indeed. For example, milling times of 4 and 8 h lead to mean crystallite sizes of about 16 and 20 nm, respectively. The mean crystallite size is only slightly reduced at milling times of about 5 min. The largest change in crystallite size was between the starting sample (ca. 70 nm) and those milled for 30 and 60 minutes (approximately 40 nm). The corresponding decrease in L_0 is associated with a huge increase in Li ion dynamics as probed *via* conductivity measurements (see the next section).

For milling times longer than 60 minutes further XRD reflections than those assigned to LiAlO_2 arise pointing to the formation of a small amount of other nanocrystalline and structurally disordered phases (see Fig. 1(a) and the magnification in Fig. 2); these reflections may stem from the high-pressure phases $\alpha\text{-LiAlO}_2$, $\delta\text{-LiAlO}_2$ or even LiAl_5O_8 . $\alpha\text{-LiAlO}_2$ can be synthesized at 3.5 GPa and 850°C ; it crystallizes with a NaHF_2 structure.^{31–33} Besides this high-pressure phase a monoclinic one³⁴ is known that can be obtained at an intermediate pressure and temperature.

Here, the additional XRD peaks, marked by black triangles in Fig. 1(a) and by arrows in Fig. 2, most likely reflect the formation of the δ -modification of LiAlO_2 . Although there is some overlap with those peaks being attributed to $\alpha\text{-LiAlO}_2$, with regard to our XRD patterns measured down to very low 2θ values, one of the characteristic XRD reflections of the α -form, which shows up slightly below 20° , is missing (see Fig. 2). This confirms our anticipation that mainly the δ -modification is formed during mechanical treatment at long milling times. The positions of the reflections marked by filled triangles resemble those reported by Li *et al.*³¹ for a sample with a certain amount of $\delta\text{-LiAlO}_2$ ($I4_1/amd$). The latter has been prepared by impact technology using pressures of up to 48 GPa with hot spots of 1570 K. $\delta\text{-LiAlO}_2$ prepared in such a way, that is, shock compressing of $\gamma\text{-LiAlO}_2$, crystallizes with a distorted NaCl structure being similar to that of the tetragonal phase of LiFeO_2 (see Fig. 3). This δ -form (3.51 g cm^{-3}) is denser than the α -phase (3.40 g cm^{-3}) and much denser than the γ -modification (2.62 g cm^{-3}).³¹ Obviously, during high-energy ball milling the oxide was exposed to similar reaction conditions as it is the case during the high-energy impact experiments reported previously.³¹

In order to underpin the assignment of the new peaks to the δ -form of LiAlO_2 , we have recorded ^{27}Al MAS NMR spectra (see Fig. 4). While in the low-pressure γ -modification (as well as in the orthorhombic β -form of LiAlO_2) Li and Al are solely tetrahedrally

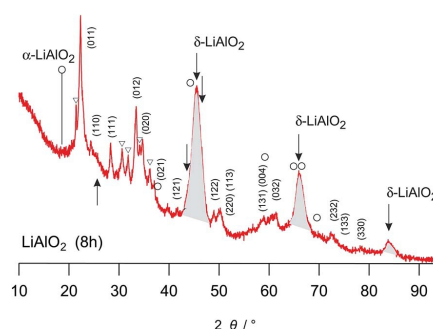


Fig. 2 Magnification of the X-ray powder diffraction pattern shown in Fig. 1(a), labelled (i). The hkl indices refer to the reflections of $\gamma\text{-LiAlO}_2$; triangles indicate small amounts of impurities showing up after 8 h of milling. Most importantly, the arrows indicate the peak positions of $\delta\text{-LiAlO}_2$. In particular the peaks highlighted in grey are very similar to those observed by Li *et al.* (see the powder pattern labelled '955' in Fig. 1 of ref. 31). Since the strong reflection of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ at diffraction angles smaller than 20° is missing, we tend to assign the new peaks to the high-pressure modification of LiAlO_2 . The strong background signal indicates the amorphous material as is verified by HR TEM, see Fig. 5. The rather broad reflexes of $\delta\text{-LiAlO}_2$ point to extremely small nanocrystals that are hardly seen by HR TEM.

coordinated by oxygen anions, in $\delta\text{-LiAlO}_2$ both Li and Al ions are six-fold coordinated (see Fig. 3). The same is found for $\alpha\text{-LiAlO}_2$;³² in the monoclinic form of LiAlO_2 the lithium cations are six-fold coordinated and aluminum cations display both four- and six-fold coordination (Fig. 3). Thus, if we assume that high-pressure phases of LiAlO_2 have been formed during ball-milling, characteristic NMR lines representing octahedrally coordinated Al should show up – and indeed, this is found here. The spectrum of microcrystalline $\gamma\text{-LiAlO}_2$ as well as those of the samples milled for 5 min and 30 min are mainly composed of a single signal at 80 ppm representing Al ions being tetrahedrally coordinated. This value is in agreement with the result by Müller *et al.*³⁵ who found a ^{27}Al NMR isotropic chemical shift of 82 ppm for the γ -form. Additional intensities, however, show up if the milling time is increased to 4 h and 8 h, respectively.

In the unit cell of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ there are four chemically equivalent but magnetically inequivalent Al sites; the same holds for the Li sites. In particular, the line at 15 ppm (see Fig. 3) is indicative of six-fold coordinated Al as expected for $\delta\text{-LiAlO}_2$ (for $\beta\text{-LiAlO}_2$ a chemical shift of ca. 17 ppm is reported³⁵). While the line with low intensity located at approximately 43 ppm points to five-fold coordinated Al, which is presumably located in the surface regions of nanocrystalline LiAlO_2 , see also ref. 36, the asymmetric broadening of the main intensities is (i) either due to second order quadrupole effects affecting the central transition of the spin-5/2 nucleus (a coupling constant of 3.2 MHz is reported for $\gamma\text{-LiAlO}_2$ with an asymmetry parameter $\eta \neq 0$ (ref. 35)) or (ii) stems from local structural disorder introduced during milling. The latter would easily lead to both a distribution of chemical shift values and electric field gradients at the Al sites. This is shown in detail in Fig. 4(b) presenting

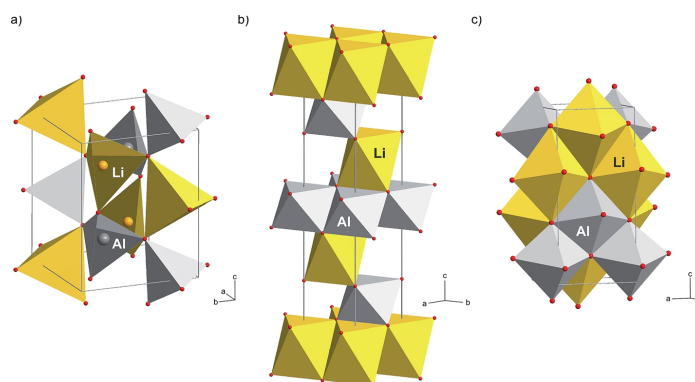


Fig. 3 Crystal structures of three different polymorphs of LiAlO_2 : (a) γ - LiAlO_2 , the low-pressure modification, (b) the high-pressure modification α - LiAlO_2 and (c) the high-pressure modification δ - LiAlO_2 . In the latter two Al and Li reside on six-fold coordinated sites while in (a) pairs of tetrahedrally coordinated LiO_4 and AlO_4 units build the crystal structure. In the case of δ - LiAlO_2 the Li and Al ions share the common sites 4a and 4b; the occupancies are: 4a (Al : Li, 0.83 : 0.17) and 4b (Al : Li, 0.19 : 0.81).

magnifications of the ^{27}Al MAS NMR lines at around 80 ppm for the samples milled up to 2 h. Broadening of the signal as well as a shift of the center of the line by 2 ppm towards larger values is observed. The shape of the NMR line of micro- LiAlO_2 is due to second order quadrupole effects only. The line at 82 ppm, observed after 2 h of milling, might represent both amorphous

LiAlO_2 and disordered nm-sized γ - LiAlO_2 crystallites. According to our experience, see *e.g.*, ref. 37, the NMR chemical shift values of an X-ray amorphous phase produced *via* milling do not vary much from those of the corresponding crystalline counterpart having the same overall chemical composition; this shows that local structures of the two phases are very similar.

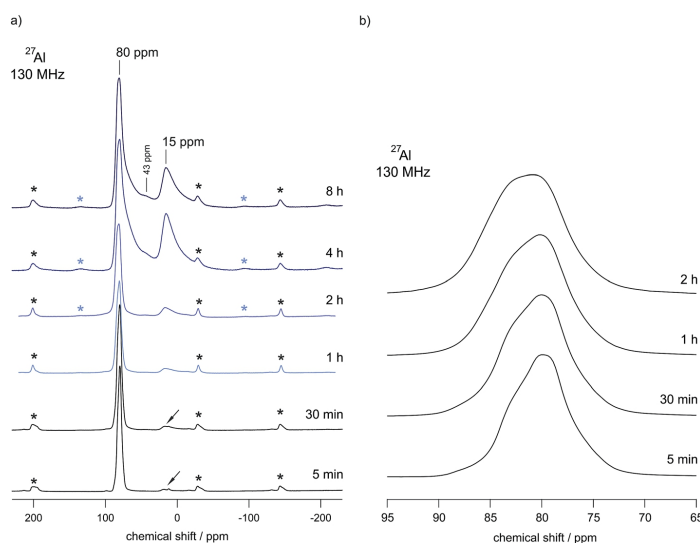


Fig. 4 (a) ^{27}Al MAS NMR spectra of high-energy ball milled LiAlO_2 . The milling times of the spectra were recorded at a Larmor frequency of 130 MHz and a spinning speed of 15 kHz using 4 mm rotors. Asterisks indicate spinning sidebands. While the spectrum of microcrystalline γ - LiAlO_2 as well as that of the sample milled for 5 min is composed of a single signal at 80 ppm representing Al tetrahedrally coordinated, additional intensities emerge if the milling time is increased to 1, 2, 4 and 8 h, respectively. Small arrows indicate a small amount of impurities with Al in four-fold coordination. (b) Magnification of the NMR line located at 80 ppm.

Most importantly for our conductivity measurements presented below, mechanically induced phase transformations are almost absent for those samples treated only for 5 or 30 min in the planetary mill under the relatively harsh conditions chosen here. This can be seen by both XRD and ^{27}Al MAS NMR. Thus, the samples prepared after 30 min of milling represent almost phase pure nanocrystalline LiAlO_2 equipped with a large fraction of mechanically introduced defects.

As illustrated in Fig. 1(a)(i) and (ii), annealing of the 8 h milled sample for about 16 hours at 1173 K leads to significant narrowing of the XRD patterns due to grain boundary relaxation as well as grain growth. After annealing, almost phase pure $\gamma\text{-LiAlO}_2$ is re-obtained. The same observation has been documented by Li and co-workers³¹ after annealing the δ -form of LiAlO_2 at the same temperature; $\delta\text{-LiAlO}_2$ transforms into the γ -form, being stable at lower pressures, *via* α -modification. The mean crystallite size of our annealed sample is comparable to the initial microcrystalline sample purchased from Alpha Aesar. Some of the minor impurity phases of the original sample disappeared (see unfilled triangles in Fig. 1(a)). As in the case of Li *et al.* we cannot exclude that a small amount of spinel-type $\text{Al}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ (Li : Al ratio of 1 : 5) is formed during milling. The fact that, pure $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (Li : Al ratio of 1 : 1) is formed after annealing indicates that the Li : Al ratio of the new phase showing up after severe mechanical treatment equals that of LiAlO_2 . As reported by Li *et al.*,³¹ $\text{Al}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ is a byproduct from high temperature decomposition of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ that would lead to the release of Li_2O , while $\delta\text{-LiAlO}_2$ is the product of the high-pressure solid-solid phase transition. Here, we did not find enough credible evidence for the formation of a large amount of the spinel phase.

Turning now back to the investigation of the morphology of the samples prepared, as shown in Fig. 5, scanning electron microscopy (SEM) pictures of the materials ball milled for 5 minutes and 8 hours are presented. The so-called microcrystalline sample shows particles with a size of around 100 nm which is in good agreement with the results estimated by the Scherrer equation. The sample mechanically treated for 8 hours exhibits a rather large distribution of particle sizes. Besides larger ones, rather small particles in the tens of nanometer range are visible. Large agglomerates result from compaction during high energy ball milling.

As verified by HR-TEM (see Fig. 6) these agglomerates are clearly composed of differently orientated smaller crystallites. Most importantly, extended amorphous regions are visible in between these crystallites when LiAlO_2 is treated for 8 h in a planetary mill at 400 rpm. For comparison, a similar observation is documented for mechanically treated LiNbO_3 ; as has been shown in ref. 24, a layer of amorphous material with a thickness of about 2 nm covers the crystallites revealing a so-called core-shell structure of (nano-)crystalline and amorphous fractions. In our case, after 8 hours of milling the crystallites are completely embedded in an amorphous matrix of LiAlO_2 ; the structure resembles that of a glass ceramic that can be prepared by thermal annealing of glassy materials, for example. Considering the XRD powder patterns and the broad reflexes of the δ -modification of LiAlO_2 formed, the final product obtained

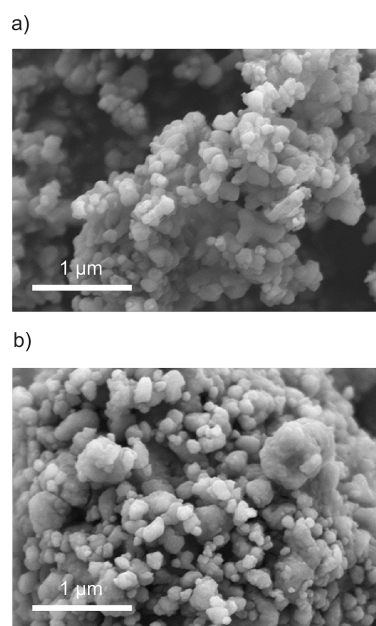


Fig. 5 SEM micrographs of LiAlO_2 ball milled for 5 min (top) as well as 8 hours (bottom). See the text for further explanations.

seems to consist of three “phases”: (i) structurally disordered nanocrystalline $\gamma\text{-LiAlO}_2$, (ii) amorphous material and (iii) extremely small nanocrystals of the δ -form that may cover the larger nm-sized $\gamma\text{-LiAlO}_2$ particles. The structural disorder found for nano $\gamma\text{-LiAlO}_2$ is supported by ^{27}Al MAS NMR spectra revealing a broadening of the NMR line located at around 80 ppm.

3.2 Small-angle X-ray scattering

For our SAXS measurements the polycrystalline powders were filled into a vacuum-tight foil-sealed flat sample-cell. The beam path through the powdered sample was about 1 mm including the foils of 20 μm in thickness. All measurements, even that of the empty cell, were done in vacuum and at ambient temperature (*ca.* 293 K). The scattering of the foils was subtracted from the scattering of the samples after normalizing the two patterns to the same transmission intensity. In Fig. 7(a) the SAXS curves obtained are shown. Using CuK_α radiation, having a wavelength of 0.154 nm, and a sample-to-detector distance of 265 mm this corresponds to a total 2θ region of 0.3° to 5° when the following conversion is applied:

$$q [\text{nm}^{-1}] = 4\pi (\sin(\theta))/\lambda [\text{nm}] \quad (2)$$

Here, 2θ is the scattering angle with respect to the incident beam and λ denotes the wavelength of the X-rays.

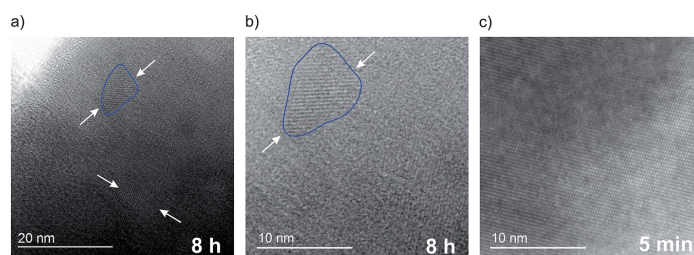


Fig. 6 HR TEM micrographs of LiAlO₂ ball milled for 8 hours (a, b) and 5 minutes (c). The sample milled for 5 minutes only exhibits a highly crystalline structure whereas in the sample milled for 8 hours small crystallites are embedded in an amorphous matrix.

The data were then analyzed in terms of the inner surface parameter (S_i) according to the procedure of Porod.^{38,39} The inner surface area S_i represents the total surface area of the porous or powdered compound with respect to its volume (or to its mass if the macroscopic density of the powder is known). From SAXS measurements this information on the nm-scale can be obtained by evaluating two parameters of the SAXS curve $I(q)$. In our setup the vertical SAXS pattern $I(q)$ were considered to be convoluted by an infinitely long horizontal beam profile (line focus). In that case Porod's law and the invariant can be applied to extract S_i from the scattering curve $I(q)$ convoluted by a infinitely long horizontal beam profile:

$$I(q)_{q \rightarrow \infty} \sim k/q^3 \quad (3)$$

$$Q \sim \int_{q=0}^{q \rightarrow \infty} I(q)q \, dq \quad (4)$$

k is the so-called Porod constant and Q is the invariant which represents the integral over the normalized first moment of the entire scattering curve, (extrapolated to $q \rightarrow 0$ and $q \rightarrow \infty$). The ratio of k/Q , when multiplied with 4, results in the specific inner surface S_i area (or interfacial area) per volume ($\text{nm}^2 \text{nm}^{-3}$). This value, normalized to the density ρ (g cm^{-3}) of the powder, is then proportional to the surface area per mass ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$):

$$S_i = 1000(4/\rho)(k/Q) \quad (5)$$

In Fig. 7(b) this surface area per mass is plotted *versus* the milling time. The mean surface areas per masses are in good agreement with the decreasing crystallite size as estimated by means of the Scherrer equation. Furthermore, the measurements indicate that the amount of amorphous material produced *via* milling increases with milling time. This corroborates the amorphous regions seen by HR TEM.

3.3 Long-range ion transport as probed by impedance spectroscopy

Impedance spectroscopy was used to characterize ion transport in ball-milled γ -LiAlO₂ as a function of mechanical impact. The corresponding conductivity isotherms are shown in Fig. 8; they reveal the typical characteristics for structurally disordered materials. The sample milled for 30 min shall serve as an example here. Similar spectra were obtained for the other samples, however, with ion conductivities shifted towards higher or lower values.

The same holds for the corresponding permittivity spectra $\epsilon''(\nu)$ (see Fig. 9). Disregarding any electrode polarization at the lowest frequencies, permittivities $\epsilon'(0)$ of ca. 30 are obtained

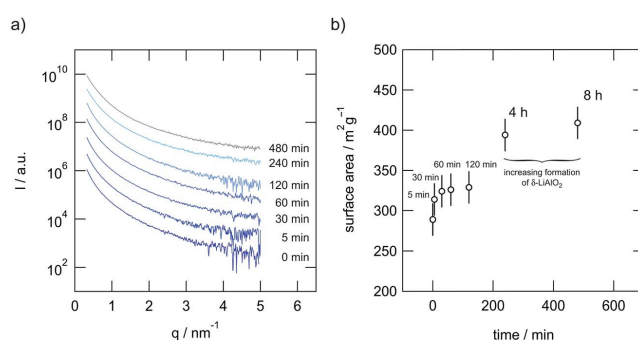


Fig. 7 (a) SAXS pattern of microcrystalline and ball-milled LiAlO₂. (b) Inner surface area per mass plotted vs. milling time as deduced from SAXS ($\rho = 2.615 \text{ g cm}^{-3}$, and see ref. 18, 31 and 32).

being typical for bulk ion conduction. $\epsilon'(\infty)$ is approximately 4; values in the order of 10 or below are commonly expected for high-frequency permittivities of glasses. This gives $\Delta\epsilon = \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty) \approx 26$, being the dielectric relaxation strength that is a measure for the dipole fluctuations.

The frequency dependent conductivity spectra, which are composed of a dc plateau and a Jonscher type dispersive region,⁴⁰ can be approximated by a power law.

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\sigma\omega^n \quad (6)$$

where σ_{dc} corresponds to the conductivity plateau and n is the Jonscher exponent; here n takes values ranging from 0.5 to 0.8 (313 K to 573 K). This range is in good agreement with the results found in many previous studies on disordered materials and glasses; in particular, see the studies focusing on nanocrystalline LiTaO₃ (ref. 25) and amorphous LiNbO₃.^{24,41–43} The decrease of σ' at low frequencies and sufficiently high temperatures, that is, above 450 K and at frequencies $\omega/2\pi < 100$ Hz, is due to polarization effects because of the ion blocking electrodes used.

As has been confirmed by preliminary potentiostatic polarization experiments carried out in our lab, the electronic fraction, σ_{eon} , of the overall conductivity σ_{dc} seems to be many orders of magnitude lower than the total value measured under a N₂ atmosphere. To estimate σ_{eon} and σ_{ion} , we placed the gold-sputtered pellets of the samples treated for 4 h and 8 h in airtight Swagelok cells, see also the procedure described in ref. 44. The polarization experiments were carried out at 293 K with

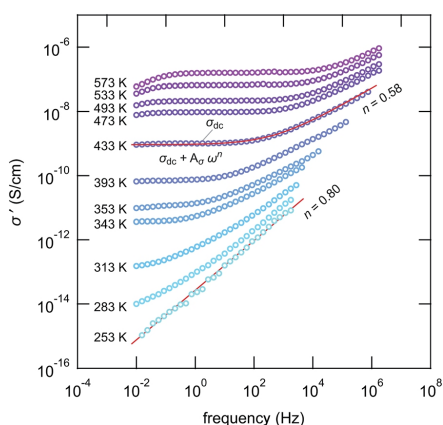


Fig. 8 Conductivity spectra of nanocrystalline LiAlO₂ measured in a dry N₂ atmosphere; the source material has been milled for 30 min in a planetary mill at 400 rpm. The spectra are composed of distinct dc plateaus reflecting chiefly bulk Li ion conduction in LiAlO₂. While dispersive regions show up at higher frequencies, in the low frequency region electrode polarization leads to deviations from the dc plateau at elevated temperature. Solid lines represent fits with appropriate power laws containing the Jonscher exponent n , see the text for further explanation.

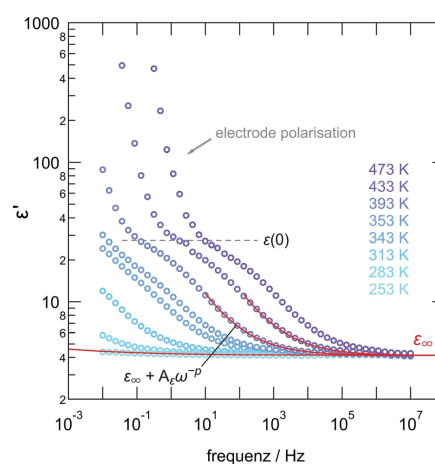


Fig. 9 Permittivity spectra of ball-milled LiAlO₂ (30 min) indicating that the electrical bulk response, $\epsilon(0)$ turns out to be approximately 30 while the permittivity at infinite frequencies is ca. 4. We refer to the text for further explanation and details.

a Parstat MC instrument from Princeton Applied Research; a constant voltage of 0.5 V was applied. Here, σ_{dc} is mainly determined by ion transport if measured in an oxygen-free, inert gas atmosphere. In a qualitative way the same holds for nanocrystalline LiTaO₃ studied previously by some of us.²⁵

To quantify thermal activation of the *long-range* ion transport, to which σ_{dc} is sensitive, the dc conductivity values ($\sigma_{dc}T$) have been plotted *versus* $1000/T$, see Fig. 10. Solid lines represent fits according to an Arrhenius law:

$$\sigma_{dc}T \propto \exp(-E_a/k_B T) \quad (7)$$

where k_B is Boltzmann's constant. Starting from $E_a = 1.14$ eV for the non-treated sample, the activation energy decreases to 0.78 eV after mechanical treatment for 8 h. A value of 1.14 eV is in good agreement with that reported by Indris *et al.*¹⁷ for a LiAlO₂ single crystal (1.26 eV along the [110] direction and 1.14 eV along the [001] direction). Here, the largest increase in σ_{dc} is found when the initially coarse-grained material is compared with that treated for only 30 min. Doing so, at 450 K the dc conductivity increases by more than five orders of magnitude clearly illustrating to what extent the defective structure introduced by milling changes through-going Li ion transport in γ -LiAlO₂ (Fig. 10). Milling for 5 minutes, however, does only slightly alter Li ion dynamics of γ -LiAlO₂. Interestingly, for the 30 min-sample the X-ray powder pattern recorded reveals almost no side phases or high-pressure forms of LiAlO₂. This corroborates our expectation that, while both the overall chemical composition as well as the long-range crystal structure of the sample is unchanged, mainly the defects generated during milling are responsible for the enhancement observed. For comparison, when internally referenced to microcrystalline

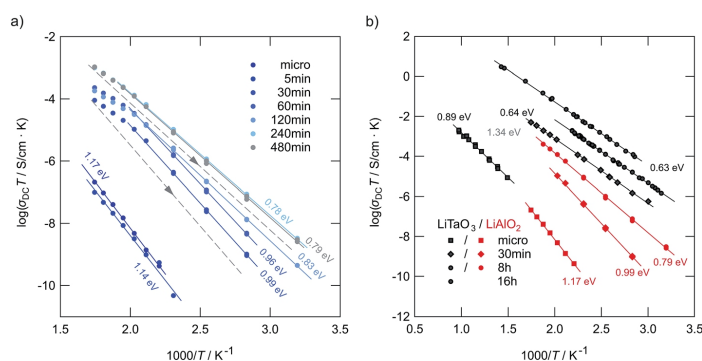


Fig. 10 (a) Arrhenius plot of ion conductivities of high-energy ball-milled LiAlO_2 . Here, the 2nd heating runs are shown (see Fig. 11 for explanation). The solid lines represent fits with an Arrhenius law. For comparison, the non-milled sample is also shown. (b) Results from (a) compared with those previously obtained for nanocrystalline LiTaO_3 ,²⁵ which has also been prepared by high-energy ball milling but in a shaker mill from SPEX. The dashed lines in indicate the change of $\sigma_{dc}T$ during cooling from high temperatures towards ambient (see also Fig. 11). For the sample milled for 8 h the activation energy slightly increases again.

LiAlO_2 , between milling times of 5 and 30 minutes the largest changes in X-ray peak broadening occur.

Comparing the samples milled for different durations, after approximately 4 hours of milling an upper limit of σ_{dc} is reached (see Fig. 10(a)). Further increase to 8 hours does not change ion dynamics much although X-ray peak broadening, and thus also the formation of the amorphous material, continues. This leads us to the conclusion that in the case of LiAlO_2 additional nano-size effects, especially those of non-trivial nature,^{45,46} do not significantly contribute to the enhancement found after 30 min of milling. The defect level reached after 4 hours is fully sufficient to completely control long-range Li ion dynamics in nanocrystalline/amorphous LiAlO_2 prepared by mechanical treatment.

As can be seen from the Arrhenius plot shown in Fig. 10(a), at elevated temperatures the $\sigma_{dc}T$ values deviate from linear temperature behavior. This 'sub-Arrhenian' feature means that the conductivity properties of the sample steadily changes at sufficiently high T . If we, however, record $\sigma_{dc}T$ during cooling the (linear) Arrhenius behavior, being characterized by relatively large activation energies, is re-observed. As an example, in the case of the sample milled for 8 h, after heat treatment the activation energy increases again. Note that the measuring time between each data point during heating was approximately 30 min. In Fig. 11 the heating and cooling runs measured for two samples, milled for 30 min and 8 h, respectively, are shown. While the initial conductivities are even larger than those shown in Fig. 10, heat treatment at elevated T leads to a continuous decrease of σ_{dc} and a slight increase of E_a . The bold lines show fits of those data points which are also presented in Fig. 10 (2nd heating run). All data points have been recorded after the samples were dried at 373 K inside the impedance cell.

The temperature effects observed here were also detected for LiTaO_3 previously.²⁵ Considering the samples milled only shortly these features might be ascribed to healing of defects

and grain growth setting in. Interestingly, the larger the milling time, *i.e.*, the larger the extent of structural disorder introduced, the less pronounced the effect observed. Obviously, the more the microstructure of the sample mechanically treated resembles that of the original structure, the easier the system transforms back. This view is supported by the above-mentioned fact that $\gamma\text{-LiAlO}_2$ continuously transforms into high-pressure modifications, particularly the δ -form, crystallizing with different space groups.

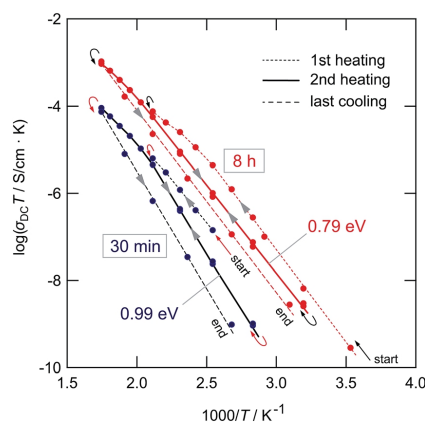


Fig. 11 Heating and cooling runs of the LiAlO_2 samples treated for 30 min and 8 h in a planetary mill. Data points have been recorded after the samples were dried at 373 K inside the impedance cell to remove any traces of moisture near the surface regions. The deviations from linear Arrhenius behavior at elevated T reflects healing of defects and points to re-organization of local structures. The 2nd heating runs (see bold lines) are used for the comparison shown in Fig. 10.

For a brief overview, in Fig. 10(b) the $\sigma_{dc}T$ values of micro- and nanocrystalline LiAlO_2 of the 2nd heating run are compared with results from polycrystalline LiTaO_3 treated in a shaker mill and studied previously.²⁵ In contrast to LiAlO_2 , for LiTaO_3 no phase transformations are known. Even though the increase of Li ion conductivity in LiAlO_2 is less pronounced than that found for LiTaO_3 the same characteristics show up: (i) a poor ion conductor can be transformed into a conducting one by mechanical treatment with a sufficiently high impact; (ii) the largest increase in σ_{dc} is already observed in the early stages of milling, that is, if high-energy ball mills are used, after milling periods of less than 1 hour. The ion conductors prepared in such a way reveal activation energies with values of *ca.* 0.8 eV or less.

The fact that lower ion conductivities are found for LiAlO_2 after treatment for many hours (*cf.* the comparison with LiTaO_3 in Fig. 10(b)) is presumably linked with the formation of the highly dense, high pressure phases of LiAlO_2 limiting the increase in σ_{dc} compared to that found for LiXO_3 with X = Nb, Ta.^{24,25} On the other hand, Li in α - and δ - LiAlO_2 is coordinated octahedrally and the octahedra are connected by edge sharing. With regard to the LiO_4 -tetrahedra connected by sharing common edges in the γ -form, the arrangement in δ - LiAlO_2 might be more beneficial for Li ion transport – even if long-range length scales are considered.

3.4 Ion self-diffusion as seen by ^7Li NMR

^7Li NMR line shape measurements (Fig. 12) can provide additional information on short- as well as long-range ion diffusivity.²⁵ At sufficiently low temperatures, that is in the NMR rigid-lattice regime, the line width of the central line is dipolarly broadened due to the absence of rapid Li exchange; such

exchange would lead to motional averaging of homonuclear Li–Li interactions. As soon as the Li jump rate reaches values in the order of 1 kHz (or larger) the NMR line starts to narrow.

As is illustrated by the ^7Li NMR spectra shown in Fig. 12(a), line narrowing sets in at approximately 375 K (see Fig. 12(b)) for the sample that has been treated for 8 hours in the planetary mill. The corresponding NMR line of the microcrystalline source material, however, does not change up to temperatures as high as 430 K; compared to the nanocrystalline/amorphous sample motional narrowing is expected to occur at much higher temperatures. A slight motional narrowing effect is also detected for the sample milled for 30 min. It is, however, significantly less distinct than that observed for the samples treated for many hours. Even though the mean jump rates are still in the order of 1 kHz in this T range, which is as expected from the conductivity values probed, when referenced to the microcrystalline sample, σ_{dc} has drastically been increased after 30 min of milling (see Fig. 10). Altogether, in a qualitative way, the preliminary ^7Li NMR line shape measurements corroborate enhanced ion diffusivity in ball-milled LiAlO_2 .

If we assume that at 375 K, this is the temperature at which MN starts, the mean jump rate is in the order of 10^3 s^{-1} ; we can estimate a Li diffusion coefficient according to the Einstein–Smoluchowski equation. Using a mean jump distance of 2.5 Å this yields, anticipating 3D uncorrelated motion, a self-diffusion coefficient D in the order of $6 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This result corresponds to a conductivity value of $8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ if we use the Nernst–Einstein equation to correlate D with σ . Experimentally we found that σ_{dc} is *ca.* $2 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ at 375 K. Thus, the D value estimated from NMR agrees reasonably well with the result from conductivity spectroscopy. It gives further evidence that σ_{dc} , which has been determined from the plateau of the

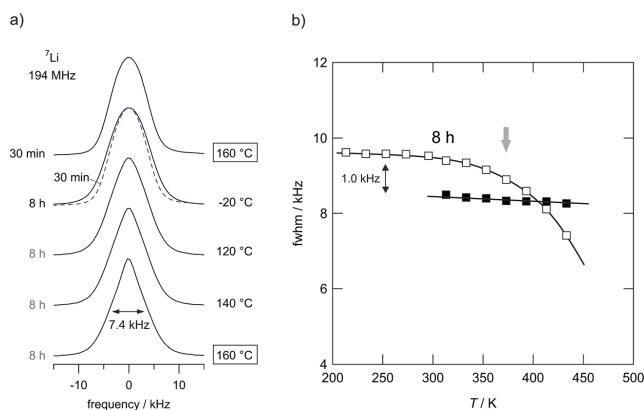


Fig. 12 (a) Temperature-variable ^7Li NMR spectra of LiAlO_2 milled for 8 h and 30 min, respectively. Spectra have been recorded under static conditions. The sample milled for 8 h shows significant motional narrowing at temperatures above 350 K. Starting from about 9.6 kHz the line width decreases to 7.4 kHz at 433 K. At this temperature, LiAlO_2 treated for only 30 min does not reveal any significant line narrowing (see also the spectrum shown by a dashed line). Thus, jump rates are still below 1 kHz in this T range. However, compared to the microcrystalline sample Li ion conductivity has increased drastically as shown in Fig. 9. (b) ^7Li NMR line widths of microcrystalline (■) γ - LiAlO_2 in comparison with the line narrowing of the sample milled for 8 h (□).

$\sigma'(\omega)$ isotherms, is mainly governed by ionic contributions as has been indicated by the preliminary polarization experiments mentioned above.

Noteworthy, the rigid-lattice line widths of the two samples shown in Fig. 12(b) differ from each other. The line widths of the ball milled samples exceeds that of the microcrystalline one. According to van Vleck's formula,⁴⁷ see also ref. 48, the NMR line width in the rigid lattice regime is inversely proportional to the mean Li–Li distance r . Thus, one might conclude that the mean value of r in LiAlO₂ that has been mechanically treated is slightly smaller than in the non-treated form or that heteronuclear ⁷Li–²⁷Al dipolar couplings are somewhat larger than that in the crystalline starting material. A smaller distance r is consistent with the change of the crystal structure from γ -LiAlO₂ towards δ -LiAlO₂ having a much higher density. Independent of any phase transformations, a similar effect on the rigid-lattice line widths has also been observed for amorphous LiNbO₃ (ref. 24) and ball-milled LiTaO₃.²⁵

4 Summary and conclusions

LiAlO₂ is a new example that shows a drastic increase of the Li ion conductivity after it has been mechanically treated in a high-energy ball mill. We used the commercially available γ -modification of lithium aluminate to study the influence of high-energy ball milling on Li ion transport, specifically the Li ion conductivity by evaluating σ' isotherms recorded over a broad frequency range.

Already after 30 min of milling, the ion conductivity increased by four orders of magnitude when temperatures around 400 K are considered. This is related to the large number of defects introduced during milling. Another increase of σ_{dc} by approximately two orders of magnitude is detected after milling the source material for 8 h. Owing to the significant reduction in activation energy (0.79 eV (8 h, nanocrystalline/amorphous) vs. 1.13 eV (microcrystalline source material)), this corresponds to an increase of σ_{dc} at room temperature by a factor of 10⁷. HR-TEM and XRD (as well as SAXS) measurements show that a large amount of amorphous LiAlO₂ is responsible for the overall huge increase observed. After the starting material has been treated for many hours in a high-energy planetary mill, nanocrystallites of LiAlO₂ are formed that seem to be embedded in an amorphous matrix of the same chemical composition. The latter is corroborated by the fact that after annealing the nanocrystalline/amorphous sample at 1173 K, phase-pure, microcrystalline γ -LiAlO₂ is re-obtained. Recent work pointed out that in certain cases, and especially after annealing, thin layers of LiAlO₂ cover the surfaces of polycrystalline LLZ. The conductivity of such thin layers formed after surface impurity segregation is key to the functionality of solid electrolytes and thus long-range ion transport in all-solid-state energy storage systems.

Besides studying ionic conductivity, we investigated the structural changes which occur during the milling process; they seem to be rather complex. For milling times longer than one hour further XRD reflections to those assigned to γ -LiAlO₂ arise that point to the formation of another nanocrystalline and structurally disordered phase. Both XRD and ²⁷Al MAS NMR

measurements lead to the assumption that this new nanocrystalline phase can be identified with the high pressure phase δ -LiAlO₂; it has been reported that δ -LiAlO₂ is formed at extremely high pressures of up to 48 GPa combined with hot spots of 1570 K.

Summing up, microcrystalline lithium aluminate, which is a very poor ion conductor in its crystalline form, can be turned into an Li ion conductor by a mechanical action using high-energy ball milling. Mechanical treatment leads to the formation of amorphous LiAlO₂ with drastically enhanced transport properties. By variation of the milling time it is possible to adjust the degree of structural disorder and, thus, also to control the ion conductivity of the oxide ceramic giving the freedom to design solid electrolytes with desired properties.

Acknowledgements

We thank our colleagues at the TU Graz and the Leibniz University Hannover for valuable discussions. We gratefully acknowledge the help of V. Pregartner (TU Graz, ICTM) to prepare and characterize the samples. Moreover, we thank Sanja Simic (Graz Centre for Electron Microscopy) for her help in taking the SEM pictures. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development is greatly appreciated. Furthermore, we thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the DFG Research Unit 1277, grants no. WI3600/2-1 and 4-1, and the DFG Priority Program (SPP) 1415, grant no. WI3600/5-1.

References

- 1 P. Heitjans and S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, R1257.
- 2 H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.
- 3 *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, ed. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- 4 P. Knauth, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 911.
- 5 E. Quartarone and P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2525.
- 6 V. Thangadurai and W. Weppner, *Ionics*, 2006, **12**, 81.
- 7 R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 7778.
- 8 H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle and J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 19378.
- 9 N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno and M. Yonemura, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 628.
- 10 P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. S. auf der Günne, S. Dehnen and B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15694.
- 11 Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone and C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 975.

- 12 V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2118.
- 13 H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss and M. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 755.
- 14 A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Electron. Mater. Lett.*, 2012, **8**, 199.
- 15 F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 918.
- 16 J. B. Bates, N. J. Dudley, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson, *Solid State Ionics*, 1992, **53–56**, 647.
- 17 S. Indris, P. Heitjans, R. Uecker and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 14243.
- 18 M. Marezio, *Acta Crystallogr.*, 1965, **19**, 396.
- 19 H. Cao, B. Xia, Y. Zhang and N. Xu, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 911.
- 20 K. Okada, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu, S. Ito, S. Fujiki, M. Nakano and Y. Aihara, *Solid State Ionics*, 2014, **255**, 120.
- 21 Y. Li, J. T. Han, C. An Wang, H. Xie and J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 15357.
- 22 L. Cheng, J. S. Park, H. Hou, V. Zorba, G. Chen, T. Richardson, J. Cabana, R. Russo and M. Doeff, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 172.
- 23 J.-P. Jacobs, M. A. San Miguel, L. J. Alvarez and P. B. Giral, *J. Nucl. Mater.*, 1996, **232**, 131.
- 24 P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff and M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, 2007, **134**, 67.
- 25 M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 9291.
- 26 P. Heitjans, E. Tobschall and M. Wilkening, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.*, 2008, **97**, 161.
- 27 P. Heitjans and M. Wilkening, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **34**, 915.
- 28 P. Heitjans and M. Wilkening, *Defect Diffus. Forum*, 2009, **283–286**, 705.
- 29 M. Wilkening, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2225.
- 30 P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 1918, **2**, 98.
- 31 X. Li, T. Kobayashi, F. Zhang, K. Kimoto and T. Sekine, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 1939.
- 32 M. Marezio and J. Remeika, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3143.
- 33 H. A. Lehmann and H. Z. Hesselbarth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1961, **313**, 117.
- 34 C. H. Chang and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **44**, 2020.
- 35 D. Müller, W. Gessner and G. Scheler, *Polyhedron*, 1983, **2**, 1195.
- 36 A. Düvel, E. Romanova, M. Sharifi, D. Freude, M. Wark, P. Heitjans and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 22770.
- 37 F. Preishuber-Pflügl and M. Wilkening, *Dalton Trans.*, 2014, 9901.
- 38 S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **38**, 2297.
- 39 *Small-angle X-ray Scattering*, ed. O. Glatter and O. Kratky, London: Academic Press, London, 1982.
- 40 A. K. Jonscher, *Nature*, 1977, **267**, 673.
- 41 J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans and H. Schmidt, *Defect Diffus. Forum*, 2012, **76–74**, 323.
- 42 J. Rahn, E. Hüger, L. Dörrer, B. Ruprecht, P. Heitjans and H. Schmidt, *Z. Physiol. Chem.*, 2012, **226**, 439.
- 43 M. Wilkening, D. Bork, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3246.
- 44 A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. Freunberger and M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2739.
- 45 J. Maier, *Z. Physiol. Chem.*, 2003, **217**, 415.
- 46 J. Maier, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 805.
- 47 J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
- 48 A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, 1999.

3.1.2 Mechanical detection of ultraslow, Debye-like Li-ion motions in LiAlO₂ single crystals

Langer, J.; Wohlmuth, D.; Kovalcik, A.; Epp, V.; Stelzer F. and Wilkening M.
Annalen der Physik **7-8**, 523-530 (2015)

Seite 59-66

Mechanical detection of ultraslow, Debye-like Li-ion motions in LiAlO₂ single crystals

Julia Langer^{1,2,*}, Dominik Wohlmuth¹, Adriana Kovalcik¹, Viktor Epp^{1,2}, Franz Stelzer¹, and Martin Wilkening^{1,2,**}

Received 31 May 2015, revised 14 July 2015, accepted 16 July 2015
Published online 5 August 2015

Single crystalline LiAlO₂ is known as a very poor ion conductor. Thus, in its crystalline form it unequivocally disqualifies itself from being a powerful solid electrolyte in modern energy storage systems. On the other hand, its interesting crystal structure proves beneficial to sharpen our understanding of Li ion dynamics in solids which in return might influence application-oriented research. LiAlO₂ allows us to apply and test techniques that are sensitive to extremely slow Li ion dynamics. This helps us clarifying their diffusion behaviour from a fundamental point of view. Here, we combined two techniques to follow Li ion translational hopping in LiAlO₂ that can be described by the same physical formalism: dynamic *mechanical* relaxation and *electrical* relaxation, *i.e.*, ionic conductivity measurements. Via both methods we were able to track the same transport mechanism in LiAlO₂. Moreover, this enabled us to directly probe extremely slow Li exchange rates at temperatures slightly above 430 K. The results were compared with recent insights from nuclear magnetic resonance spectroscopy. Altogether, an Arrhenius-type Li diffusion process with an activation energy of ca. 1.12 eV was revealed over a large dynamic range covering 10 orders of magnitude, *i.e.*, spanning a dynamic range from the nano-second time scale down to the second time scale.

1 Introduction

The fundamental study of diffusion processes [1, 2], particularly that of oxygen anions and lithium cations, builds the basis for the development of modern electrochemical energy storage systems that meet today's market demands. To deepen our understanding of diffusion processes in general, model substances need to be studied with complementary techniques preferably over a large dynamic range. This will help us to correlate

dynamic properties, including particularly the elemental steps of ion hopping in solid electrolytes [3], with structural motifs.

γ -LiAlO₂ serves as such a model substance. It is known to be a very poor ion conductor. Therefore, the oxide, which is practically an electronic insulator, is considered to act as advanced tritium breeding blanket material. The γ -modification of LiAlO₂ crystallizes with the space group $P4_32_12$; the Li ions reside in the tetrahedral voids (4a). The LiO₄ tetrahedra, as well as the AlO₄ ones, are connected by corner sharing; presumably, this arrangement is responsible for the extremely low Li⁺ diffusivity observed. An illustration of the crystal structure is shown in Fig. 1. At room temperature the solid-state diffusion coefficient is expected to be in the order of 10⁻²⁶ m² s⁻¹; this roughly corresponds to an Li ion conductivity well below 10⁻¹⁵ S cm⁻¹ which is at the limits of being detectable by impedance spectrometers. A colossal increase of Li ion conductivity by 7 orders of magnitude has recently been observed for nanostructured, disordered LiAlO₂ that has been prepared from the coarse grained starting material by high-energy ball milling [4]. During mechanical treatment the oxide mainly becomes amorphous; partly, it is transformed into the δ -form being a high-pressure modification.

Here, we applied electrical conductivity measurements performed over a broad frequency and temperature range to characterize long-range ion transport in γ -LiAlO₂ single crystals. At low temperatures we used dynamic mechanical analysis (DMA) [5–9] to probe lithium relaxation rates. Both techniques yield consistent results.

* See also for correspondence E-mail: julia.langer@tugraz.at

** Corresponding author E-mail: wilkening@tugraz.at

¹ Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, and Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

² DFG Research Unit "Mobility of Lithium Ions in Solids", Graz University of Technology, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

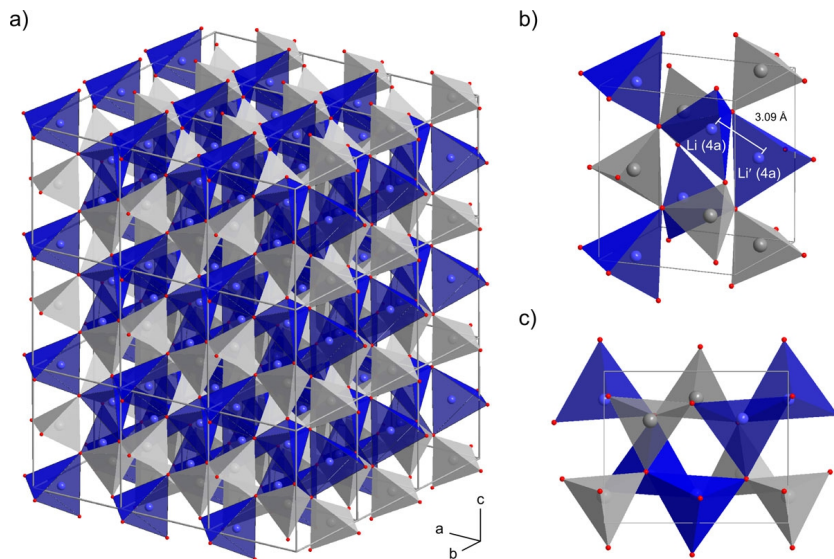


Figure 1 Crystal structure of LiAlO₂: a) $3 \times 3 \times 3$ supercell, b) unit cell illustrating the connection of the LiO₄ tetrahedra by corner sharing; c) view along the *a*-axis.

A comparison is possible after the DC conductivity values have been converted into solid-state diffusion coefficients via the Nernst-Einstein relation. Considering the conductivity isotherms, they give strong evidence for an overall mean relaxation process that is characterized by an activation energy of 1.12 eV. Obviously, the same motional process is also seen by DMA. This nicely corroborates a previous study by Indris et al. using ⁷Li NMR spectroscopy [10].

2 Experiment

The LiAlO₂ single crystals studied in the present work were obtained commercially from Crystal GmbH. The glass-like, transparent rectangles were pulled along the [100] orientation and polished on one side.

For the broadband conductivity analysis squares with an edge length of 1 cm and a thickness of 0.93 cm were prepared. To ensure electrical contact, Au electrodes of about 100 nm thickness were applied with a sputter coater (Leica EM SCD050) in custom vacuum equipment. Impedance measurements were carried out according to a two-terminal AC method with a Novocon-

trol Concept 80 broadband analyzer (Alpha-AN, Novocontrol). The analyzer was connected to a BDS 1200 cell in combination with an active ZGS cell interface from Novocontrol; this setup allowed temperature-variable 2-electrode measurements.

The temperature was automatically controlled with a nitrogen-purged QUATRO cryosystem (Novocontrol). In order to create a highly constant nitrogen gas flow the cryo-system is working with a heating element that builds up a specified pressure in a liquid nitrogen dewar. After being heated by a gas jet, the freshly evaporated nitrogen flows directly through the sample cell that is mounted in the cryostat. This setup allows very stable system operation with an accuracy better than ± 0.1 K.

In the case of high temperature conductivity measurements the Concept 80 analyzer was used and connected to a Novotherm-HT 1600 cell. The HT 1600 cell is designed to record impedance measurements from ambient to 1870 K. The temperature resolution was 0.1 K; high-temperature measurements were carried out in controlled nitrogen atmosphere. The cells were operated with WinDETA control software via an IEEE 488 (GPIB) interface; for the HT 1600 cell a ZG4 test interface was used. Altogether the whole setup with the two cells, the

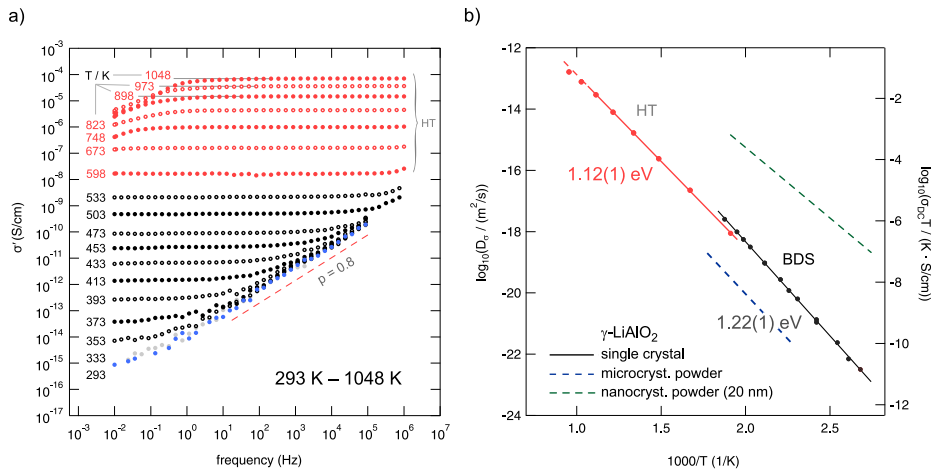


Figure 2 a) Conductivity isotherms (real part of the complex conductivity σ' vs frequency ν) recorded at temperatures ranging from 293 K to 1048 K. The frequency range covered was 10^{-2} Hz – 10^6 . Above 595 K the spectra were acquired with the HT 1600 impedance cell. Below 340 K the isotherms do not depend on temperature any longer; σ' follows a power law according to $\sigma' \propto \nu^{0.8}$. b) Right axis: Arrhenius plot of the DC conductivity values ($\sigma'(\nu \rightarrow 0) \equiv \sigma_{DC}$); data is shown as $\log_{10}(\sigma_{DC}T)$ vs $1000/T$. Left axis: Temperature dependence of the solid-state diffusion coefficient D_s , that is obtained after conversion of σ_{DC} with the help of the Nernst-Einstein equation (see text). Solid lines represent linear fits yielding activation energies, depending on the T -range and cell used, of 1.22 eV and 1.12 eV, respectively. For comparison, ion conductivities of a microcrystalline and a nanocrystalline powder sample are also shown, see Ref. [4]. Obviously, ion transport in powder samples is additionally slowed down by blocking grain boundary effects.

BDS cell and the HT cell, is able to record impedances and permittivities at frequencies ranging from few μ Hz up to 20 MHz at temperatures ranging from 170 K to 1870 K.

Dynamic mechanical analysis (DMA), see especially [5], was performed on a DMA Q800 (TA Instruments, USA) using a single cantilever clamp system. Several calibrations were done before the DMA analyses that include electronic, force, and dynamic calibration as well as adjustment of the position and calibration of the cantilever clamp system using a precise steel standard with the following dimensions $35.54 \times 12.77 \times 3.20$ mm.

We measured the mechanical loss factor $\tan \delta = E''/E'$, where E'' is the loss modulus and E' is the storage modulus. For the experiments rectangular pieces of LiAlO_2 in the size of about $17.3 \times 10.03 \times 0.93$ mm were used. The DMA Q800 was operated in a frequency/strain mode, using a single cantilever clamp system at various oscillation frequencies ranging from 0.5 to 50 Hz. We used an amplitude of $15 \mu\text{m}$. The temperature of each experiment was varied from 290 K to 570 K; the heating rate used was 3 K/min. Measurements were carried out un-

der air atmosphere. The temperatures T at the maxima of the $\tan \delta$ loss peaks recorded at the individual frequencies were used to estimate mechanical relaxation rates.

3 Results and discussion

3.1 Conductivity measurements

Conductivity isotherms (σ' vs ν) of the LiAlO_2 specimens, which were recorded over a broad temperature range (293 K – 1048 K) and frequency regime (10^{-2} – 10^6 Hz), are shown in Fig. 2. At very low temperatures, see, e.g., the isotherms at 293 K and 333 K, σ' , which is the real part of the complex conductivity, is independent of T . Its variation with increasing frequency follows a power law $\sigma' \propto \nu^p$; where the exponent p is 0.8. Such a frequency dependence is often found in this T range, even for structurally disordered ionic materials. $p \rightarrow 1$ would be the characteristic result corresponding to a frequency independent ϵ'' being the imaginary part of the complex permittivity ϵ . This behaviour is frequently termed *nearly*

constant loss (NCL); NCL-type behaviour is often related to strictly localized, that is, caged ion dynamics [11]. With increasing temperature the isotherms change and reveal a distinct frequency independent plateau showing up at low frequencies; the associated conductivity can be identified with the DC value. At 433 K, for instance, the isotherm is composed of the DC plateau and a transition regime, that is, a dispersive part, which passes into the $\sigma' \propto \nu^{0.8}$ behaviour with increasing ν . With increasing T the DC plateau starts to dominate the spectra, see, e.g., the isotherm at 673 K. When Li ion transport reaches sufficiently high conductivities the charge carriers pile up in front of the ion blocking electrodes. This polarisation effect manifests itself in a decrease of σ' at sufficiently high T and low frequency. The isotherm at 1048 K is composed of a DC plateau and a polarisation regime determining σ' below 1 Hz.

By reading off the DC conductivity values of the isotherms recorded, an Arrhenius plot can be constructed that is shown in Fig. 2b). Solid lines show fits with an Arrhenius law.

$$\sigma_{\text{DC}} T = A \exp(-E_{\text{a,DC}}/k_{\text{B}} T). \quad (1)$$

k_{B} denotes Boltzmann's constant. It is important to note that the two cells used yield slightly different conductivity values around 500 K. Within the precision of our measurements we can say that the activation energy $E_{\text{a,DC}}$ of long-range Li ion transport in LiAlO₂ single crystals ranges between 1.22 and 1.12 eV. In order to estimate the corresponding diffusion coefficients we used the Nernst-Einstein equation (eq. (2)) to transform σ_{DC} into D_{σ} values.

$$D_{\sigma} = \frac{\sigma_{\text{DC}} k_{\text{B}} T}{Nq^2}. \quad (2)$$

Here, q denotes the charge of the Li ions and N represents the number density of charge carriers ($2.39 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). At about 400 K the solid-state diffusion coefficient is in the order of $10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ clearly pointing out the low Li ion diffusivity of LiAlO₂ single crystals.

For comparison, Fig. 2 also includes data on a microcrystalline powder sample of γ -LiAlO₂, see [4]. Ion conductivities were derived from a pellet that was prepared by cold pressing. The fact that its ionic conductivity is lower than that in single crystalline LiAlO₂ points to ion blocking grain boundaries governing through-going ion migration. High-energy ball milling, however, overcomes this barrier by transforming the oxide into a mixture of nanocrystalline LiAlO₂ (20 nm in diameter) embedded in an amorphous matrix of lithium aluminium oxide. The nanostructured material shows a much higher ion con-

ductivity than that found for the single crystalline form [4], cf. Fig. 2.

3.2 Variable-temperature DMA measurements – comparison with the response from electrical conductivity

Our results using DMA are shown in Fig. 3 that displays the mechanical loss spectra recorded. In order to find out whether the loss peaks can be attributed to Li ion dynamics we estimated the temperature at which the motional correlation rate is in the order of 1 Hz. Using the solid-state diffusion coefficients estimated from σ_{DC} , we can determine the order of magnitude of the underlying Li jump rate in γ -LiAlO₂. According to the Einstein-Smoluchowski equation [12, 13] the self-diffusion coefficient, D_{SD} is given by

$$D_{\text{SD}} = \ell^2/(6\tau) \quad (3)$$

where ℓ denotes the jump distance of the moving ion, and $1/\tau$ the jump rate.

Finally, the self-diffusion coefficient D_{SD} is linked to D_{σ} via the relations $D_{\text{tracer}} = H_r D_{\sigma}$ and $D_{\text{tracer}} = f D_{\text{SD}}$ where D_{tracer} is the so-called tracer diffusion coefficient [1]. H_r and f represent the Haven ratio and the correlation factor, respectively, connecting D_{tracer} with D_{SD} . Altogether this yields

$$D_{\text{tracer}} = H_r \frac{\sigma_{\text{DC}} k_{\text{B}} T}{Nq^2} = f \ell^2/(6\tau) \quad (4)$$

which gives

$$\tau^{-1} = (H_r/f) \frac{6k_{\text{B}} T}{Nq^2 \ell^2} \cdot \sigma_{\text{DC}} = (H_r/f) \frac{6}{\ell^2} \cdot D_{\sigma} \quad (5)$$

directly relating the motional correlation rate τ^{-1} , which is available by nuclear magnetic resonance (NMR) [14–17], for example, with σ_{DC} . Assuming $H_r \approx 1$ and uncorrelated motion ($f = 1$) the ratio H_r/f is of the order of unity, thus, eq. (5) simplifies to

$$\tau^{-1} = \frac{6}{\ell^2} \cdot D_{\sigma} \quad (6)$$

Besides NMR, values in the order of τ^{-1} should also be accessible by mechanical relaxation. Using eq. (6) a diffusion coefficient in the order of $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, which describes Li diffusion in LiAlO₂ at ca. 445 K, corresponds to a jump rate being in the order of 1 Hz. This estimation uses a mean jump distance $\ell \approx 3.1 \text{ \AA}$ which represents the shortest Li-Li distance in LiAlO₂ (see Fig. 1). Thus,

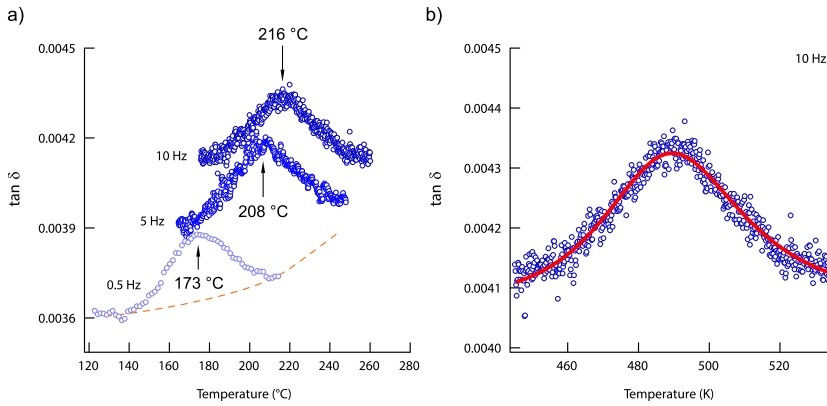


Figure 3 a) Mechanical loss spectra ($\tan \delta$ vs T) of a LiAlO_2 single crystal recorded at 0.5 Hz, 5 Hz and 10 Hz. Intensities are well below $\tan \delta = 0.005$. Arrows point to the maxima of the spectra. The dashed line indicates background effects that let the peak at 0.5 Hz appear somewhat asymmetric. Symmetric peaks are seen when background effects do not gain the upper hand. b) Mechanical loss spectrum of LiAlO_2 recorded at 10 Hz; the solid line represents a fit according to eq. (10). The parameters a and b turned out to be $a = b = 1$ indicating Debye behaviour that relies on a single exponential relaxation function.

$\tan \delta$ of a DMA measurement carried out at a fixed frequency of $\nu = 1$ Hz is expected to pass through a peak at temperatures well above 400 K — and indeed this is observed in the present case (see Fig. 3).

In DMA the relevant dynamic force \hat{F} , having the amplitude F_0 , that is applied to excite the sample with an angular frequency $\omega = 2\pi\nu$ is given by

$$\hat{F} = F_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (7)$$

δ represents the phase. Young's modulus \hat{E} is defined as

$$\hat{E} = \frac{\hat{F}}{\hat{x}} \frac{1}{k} = E' / iE'' \quad (8)$$

with \hat{x} being the dynamic displacement of the sample, $\hat{x} = x_0 \exp(i\omega t)$, and k representing a constant that depends on the thickness t_1 of the sample, its width w and the distance d between the two metal supports: $k = w/4 \times (t_1/d)^3$. The mechanical loss, $\tan \delta$, (or internal friction) is given by the ratio

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

as mentioned above. Usually we expect $\tan \delta$ values smaller than 0.4 if they origin from ionic displacements. Care has to be taken to reduce background effects resulting from friction between the sample and the metal supports.

In Fig. 3 the mechanical loss $\tan \delta$ of our DMA measurements is shown as a function of temperature for three excitation frequencies ranging from 0.5 to 10 Hz. In our case $\tan \delta$ values are significantly smaller than 0.005. Hence, it is by far not easy to detect the loss peaks of interests that are due to ion hopping in LiAlO_2 single crystals. Fortunately, the DMA Q800 instrument is able to record $\tan \delta$ values with a sensitivity of 10^{-4} using a resolution of 10^{-5} . Proper calibration and positioning is needed as well as the use of an adequate clamp system, here a single cantilever system, that is compatible to the sample geometry and stiffness. Moreover, a precise sample geometry and perfect surface morphology helps reduce background effects. Despite the difficulty with such effects, which seem to increase with increasing excitation frequency, in Fig. 3 a) distinct $\tan \delta$ peaks are visible in the T region expected for Li ion dynamics. For instance, while at $\nu = 0.5$ Hz the loss peak shows up at $T = 446$ K, it is shifted toward higher T (489 K, $\nu = 10$ Hz) if we increase ν by a factor of 20.

We used a double power law to analyze the mechanical loss data. The following function, see especially the study by Almond and West, [18], contains the fitting parameter a and b which are allowed to take values ranging from 0 to 1:

$$\tan \delta(\omega, T) \propto \frac{1}{(\omega\tau)^{-a} + (\omega\tau)^b} \quad (10)$$

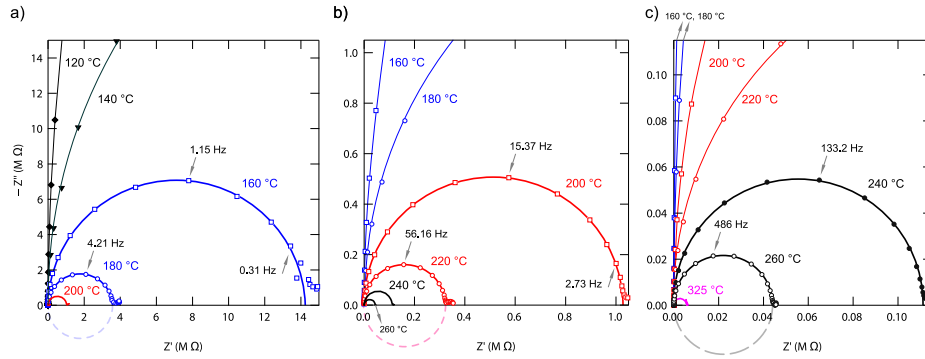


Figure 4 a) to c) Complex plane plots (imaginary part of \hat{Z} , $-Z''$, plotted vs the real part Z') of the impedance data recorded for the LiAlO₂ single crystals. Non-depressed circles can be used to approximate the data showing that, in accordance with an almost frequency independent σ' , Debye behaviour governs ion transport in the T range and frequency regime investigated. The dashed lines represent circles whose center coincides with the Z' -axis.

with the relaxation time τ given via

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{a,ML}/(k_B T)) \quad (11)$$

Eq. (10) can also be written in the form

$$\tan \delta(\omega, T) \propto \frac{(\omega\tau)^a}{1 + (\omega\tau)^{a+b}} \quad (12)$$

In our case the data can be best represented by choosing $a = b = 1$; this results in pure Debye behaviour. This is also seen in Fig. 4 when we consider the complex plane representation of the complex impedance \hat{Z} . The main electrical response that also governs the conductivity spectra, cf. the DC plateaus in Fig. 2, can be approximated with a non-depressed semicircle whose center lies on the Z' -axis, see also [19].

Debye-like behaviour is also expected to yield electrical modulus spectra that are characterized by a width at half maximum of 1.14 decades. The complex modulus is related to $\hat{\sigma}$ via the complex permittivity $\hat{\epsilon}$ according to $\hat{M} = 1/\hat{\epsilon}$ with $\hat{\epsilon} = \hat{\sigma}/(i\omega\epsilon_0)$; ϵ_0 denotes the permittivity in vacuum. In Fig. 5 selected modulus spectra $M''(\nu)$ are shown that are scaled such that the spectrum recorded at 393 K served as a reference.

Reading off the relaxation rates at the frequencies where M'' passes through the maxima yields rates that roughly follow Arrhenius behaviour with an activation energy ranging from 1.02 (393 K to 413 K) to 1.12 eV (> 600 K), depending on the temperature range. This is close to the result found by analyzing $\sigma_{DC}(1/T)$ (see above), particularly if we consider higher temperatures. As an

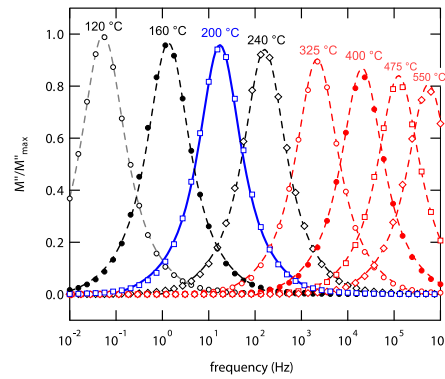


Figure 5 Electric modulus spectra of the LiAlO₂ single crystals studied. The shape of the peaks does not change significantly with increasing temperature. Lines are drawn as guides to the eye. The width at half maximum, viz. 1.14 decades, is close to that expected for pure Debye behaviour. M''_{\max} is the amplitude of M'' at 393 K.

example, at ca. 473 K the modulus peak shows up at approximately $\nu = 20$ Hz. This electrical relaxation frequency is, within a factor of 4-5, in agreement with the mechanical one of DMA; note that loss peaks are seen at approximately 480 K at 5 Hz (see Fig. 3). Coming back to the shape of the $\tan \delta$ loss peaks of Fig. 3 (see, for instance, b)) the fits according to eq. (10) yield activation energies of $E_{a,ML} = 1.2(1)$ eV and pre-factors in the

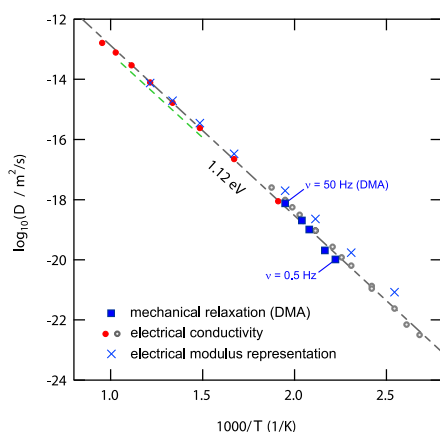


Figure 6 Arrhenius plot of the diffusion coefficients obtained from electrical and mechanical measurements. The dashed-dotted line is an overall fit that includes all of the data points. It yields 1.12 eV as a mean value over the temperature range studied. The dotted line indicates the position of the diffusion coefficients derived from simulations of variable-temperature $1D\ ^7\text{Li}$ NMR spectroscopy [10].

order of $\tau_0 \approx 4.5 \times 10^{-15}$ s. The latter value falls into the range of phonon frequencies underpinning the reliability of the data derived from DMA. $E_{a,ML}$ is in good agreement with the results from conductivity spectroscopy.

For a quantitative comparison, we treated the mechanical relaxation times τ as Li residence times and converted them into diffusion coefficients using eq. (3). By choosing $\ell = 3.1$ Å (see above) the coefficients obtained are in good agreement with those of electrical relaxation. For comparison, in Fig. 6 the rates of the modulus peaks are also included; they have been transformed into D values according to the same procedure.

The dashed-dotted line in Fig. 6 represents an Arrhenius line considering all of the data points; it yields an overall activation energy of 1.12 eV. Recently, almost the same value (1.14 eV) has been reported by some of us for microcrystalline LiAlO_2 . Heitjans and co-workers [10] studied the orientation dependence of Li ion transport in LiAlO_2 single crystals: along the [001] direction 1.26 eV was found, along the [110] direction ion transport is reported to be governed by 1.14 eV; the data refer to temperatures ranging from 423 K to 623 K. The activation energy from diffusion-induced ^7Li NMR relaxometry, which was restricted to temperatures lower than 1000 K, is ca. 0.72 eV [10]. Konishi and Ohno reported on a similar value previously (0.77 eV) [19]. This

value refers to the so-called low- T flank of a relaxation rate peak. Most likely, it is influenced by correlation effects. The deviation was interpreted as an indication for a vacancy diffusion mechanism being relevant for long-range ion transport in LiAlO_2 . Interestingly, via the examination of variable-temperature, static $1D\ ^7\text{Li}$ NMR spectra (293 K to 1023 K) the authors analyzed the change of quadrupole intensities with temperature; Heitjans and co-workers were able to deduce an activation energy of 1.12 eV [10] that agrees remarkably well with that of our experiments.

The most recent results by Wiedemann et al. [20], which were extracted from preliminary neutron diffraction studies at high temperatures on LiAlO_2 single crystals, give evidence for the temporary involvement of distorted octahedral voids connecting two regular Li positions. Possible through-going migration pathways point to activation energies ranging from 1.25 to 1.7 eV. This includes Li migration along the hexangular-like channels along the (100) direction as well as the quadrangular-like channels along the [001] direction [20].

Of course, ion diffusion might be influenced by impurity ions giving rise to extrinsic regions in conductivity spectroscopy with lower mean activation barriers. Note that for the intrinsic region activation energies ranging from 1.26 eV [19] to 1.47 eV [21] were reported. In the study of Konishi and Ohno the extrinsic to intrinsic transition was detected at ca. 1040 K. Below that temperature an activation energy of 0.81 eV was found; this is comparable to the value which was reported by Matsuo et al. (0.79 eV) [21]. The fact that our activation energy is in agreement with the intrinsic one underlines the high purity of the crystals used.

4 Summary

Li ion dynamics in γ - LiAlO_2 single crystals was investigated by both electrical and mechanical excitation. The material served as a model system to study ion dynamics with no partial occupancies on the Li sites. Conductivity isotherms and impedance data analyzed in complex plane plots reveal Debye-like electrical relaxation behaviour that is characterized by an activation energy of ca. 1.12 eV. Around 500 K the solid-state diffusion coefficients derived from DC conductivities agree well with those estimated from dynamic mechanical analyses. Characteristic mechanical loss peaks, which also point to Debye behaviour, show up between 446 K and 489 K if frequencies ranging from 0.5 to 10 Hz are used to record $\tan \delta$ values.

Our results nicely agree with those recently found by the evaluation of quadrupole satellites of ^7Li NMR

spectra being sensitive to local electric field fluctuations at the nuclear sites. In summary, a single, Debye-like Li diffusion process was probed covering a dynamic range of ca. 10 orders of magnitude. It illustrates extremely slow Li exchange at ambient temperature that is presumably due to (i) the highly regular arrangement of Li ions in tetrahedral coordination, (ii) the low number density of vacant sites in the Li sublattice and, finally, (iii) the unfavorable connection of the LiO₄ polyhedra in LiAlO₂, *i.e.*, via corner-sharing.

Acknowledgements. We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Research Unit 1277, grant no. WI3600/2-2 and 4-1) as well as by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development (CD-Laboratory of Lithium Batteries: Ageing Effects, Technology and New Materials) is greatly appreciated.

Key words. Slow Li-Ion Dynamics, Mechanical Relaxation, Conductivity Spectroscopy, Lithium Aluminium Oxide.

References

- [1] H. Mehrer, *Diffusion in Solids* (Springer, Berlin, 2006).
- [2] P. Heitjans, A. Schirmer, and S. Indris, in: *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, edited by P. Heitjans and J. Kärger, 2nd edition (Springer, Berlin, 2005), chap. 9, pp. 369–415.
- [3] P. Knauth, *Solid State Ion.*, **180**, 911 (2009).
- [4] D. Wohlmuth, V. Epp, P. Bottke, I. Hanzu, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, F. Hofer, and M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 20295 (2014).
- [5] B. Roling and M. D. Ingram, *Solid State Ion.*, **105**, 48 (1998).
- [6] B. Roling and M. D. Ingram, *Phys. Rev. B*, **57**, 14192 (1998).
- [7] B. Roling, A. Happe, M. D. Ingram, and K. Funke, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4122 (1999).
- [8] M. D. Ingram and B. Roling, *J. Non-Cryst. Solids*, **265**, 113 (2000).
- [9] M. D. Ingram and B. Roling, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S1595 (2003).
- [10] S. Indris, P. Heitjans, R. Uecker, and B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, **16**, 14243 (2012).
- [11] K. Funke, C. Cramer, and D. Wilmer, in: *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, edited by P. Heitjans and J. Kärger, 2nd edition (Springer, Berlin, 2005), chap. 21, pp. 857–893.
- [12] A. Einstein, *Ann. Phys. (Berlin)*, **17**, 549 (1905).
- [13] M. Smoluchowski, *Ann. Phys. (Berlin)*, **21**, 756 (1906).
- [14] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner, and M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **88**, 094304 (2013).
- [15] A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger, and M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2739 (2014).
- [16] V. Epp, O. Gün, H. J. Deiseroth, and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**(13), 2118 (2013).
- [17] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, and M. Wilkening, *Phys. Rev. B*, **83**, 094302 (2011).
- [18] D. P. Almond and A. R. West, *Solid State Ion.*, **26**, 265 (1988).
- [19] S. Konishi and H. Ohno, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 418 (1984).
- [20] D. Wiedemann, S. Nakhal, S. Zander, and M. Lerch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640**(11), 2342 (2014).
- [21] T. Matsuo, H. Ohno, K. Noda, S. Konishi, H. Yoshida, and H. Watanabe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**(8), 1205 (1983).

3.2 Lithiumtetraborat $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Lithiumtitanat Li_2TiO_3

Zwei weitere Kandidaten für einen möglichen Einsatz in Dünnschicht-Festkörperbatterien sind die Oxide $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sowie Li_2TiO_3 .

Aufgrund seiner einzigartigen physikalischen Eigenschaften hat Lithiumtetraborat in den letzten Jahren sehr viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Als Einkristall ist es unter anderem nichtlinear im UV-Bereich [85, 86], es weist einmalige Eigenschaften zum Erfassen von Neutronen [87] auf, hat eine sehr gut Thermolumineszenz [88] sowie eine sehr hohe Zerstörschwelle und Strahlenschutz [89]. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kristallisiert in der $I4_1cd$ Raumgruppe mit 52 Atomen pro Einheitszelle. Das Hauptstrukturelement ist ein $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ -Komplex mit zwei trigonal planaren BO_3 - und zwei tetraedrischen BO_4 -Einheiten [90].

Lithiummetatitanat Li_2TiO_3 ist neben $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ der bekannteste Vertreter des Li_2O - TiO_2 -Systems. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ besitzt die Fähigkeit pro Formeleinheit bis zu $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beladen zu werden [91] und wird daher vor allem als Anodenmaterial eingesetzt. Li_2TiO_3 findet hauptsächlich Anwendung als sogenanntes Bredder-Blanket-Material in einzelnen Test-Kernfusionsreaktoren [92]. Aus diesem Grund gibt es eine Vielzahl von Studien über die thermische Stabilität, die Widerstandfähigkeit gegen Bestrahlung sowie über die thermische Leitfähigkeit [93, 94, 95]. Lithiummetatitanat existiert in drei Modifikationen. Die in dieser Arbeit untersuchte β -Form wandelt sich bei ca. 1425 K in die γ -Modifikation um [96]. Die α -Form ist metastabil und wandelt sich bei ca. 600 K in die β -Form um [97].

Trotz der unzähligen Einsatzmöglichkeiten für beide Materialien ist wenig über die Lithiumdiffusion im jeweiligen mikro- bzw. nanokristallinen Material bekannt. Aus diesem Grund wurde, wie auch schon für das LiAlO_2 im vorigen Kapitel, nach dem *Top-Down*-Prozess mit Hilfe einer Kugelmühle aus einem kommerziell erhältlichen mikrokristallinen Ausgangsmaterial nanokristallines $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bzw. Li_2TiO_3 mit verschiedenen Amorphisierungsgraden hergestellt. Der Einfluss der zunehmenden strukturellen Unordnung mit zunehmender Mahldauer, und die damit steigende Li-Ionenleitfähigkeit wurden im Anschluss wieder mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Im Fall des Lithiumtetraborates wurden die Impedanzdaten in weiterer Folge mit ^7Li -NMR-Linienformmessungen und Spin-Gitter-Relaxations-Experimenten verglichen. In beiden Fällen kommt es zu einer drastischen Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Mahldauer.

3.2.1 **High-Energy Mechanical Treatment Boosts Ion Transport in Nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$**

Wohlmuth, D.; Epp, V. and Wilkening, M.

Seite 69-86

High-Energy Mechanical Treatment Boosts Ion Transport in Nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

D. Wohlmuth^{†*}, V. Epp and M. Wilkening[‡]

Christian-Doppler Laboratory for Lithium Batteries,
Graz University of Technology, Institute for Chemistry and Technology of Materials,
NAWI Graz, Stremayrgasse 9, A-8010 Graz, Austria

[†] corresponding author, e-mail: wohlmuth@tugraz.at

[‡] see also for correspondence, e-mail: wilkening@tugraz.at

Abstract

In many cases fast solid ion conductors are characterized by a large number fraction of defects and vacant positions that enable the ions to move over long distances in a facile way. The introduction of structural disorder via high-energy mechanical impact represents a very promising possibility to improve and to tune the transport properties of otherwise poorly conducting solids. Coarse-grained lithium tetraborate, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, with an average crystallite size in the μm range, is known as a very poor Li ion conductor and may serve as a model compound to study the influence of structural disorder on ion dynamics. In the present study, we used high-energy ball milling to prepare defect-rich, partly amorphous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. The samples obtained show dc conductivities σ_{dc} in the order of $2.5 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ at 490 K which represents an increase by more than four orders of magnitude compared to the source material. Conductivity spectroscopy was applied to study the effect of different milling times on ionic conductivity. Moreover, Li self-diffusion in the nanostructured as well as the coarse grained materials was investigated by solid-state ^7Li NMR relaxometry.

keywords: impedance spectroscopy, nanocrystalline ceramics, lithium-ion transport, ball milling, solid state NMR, X-ray diffraction

Introduction

Crystalline lithium tetraborate, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), has attracted much scientific and industrial attention within the last decades due to its fascinating physical properties. For example, the oxide benefits from its outstanding non-linearity in the UV region [1, 2], its thermoluminescence [3] as well as its neutron detection properties [4] along with excellent damage threshold and radiation resistance [5] being highly useful for a range of applications [6]. While many recent studies of single-crystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ have been concentrated on its piezoelectric properties and its nonlinear optical properties [1, 2], little is, however, known about Li ion dynamics, particularly in homogeneously disordered or nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Currently, much effort is spent on further enhancing the Li conductivity of a number of materials representing promising candidates applicable in, *e.g.*, electrolytes in secondary ion batteries [7, 8, 9, 10]. One possibility is to prepare nanocrystalline or partly amorphous materials following a top-down approach by employing high-energy ball-milling [11, 12]. Starting from coarse-grained materials, several nanocrystalline samples can be prepared by dry milling in a planetary mill. In nanocrystalline or partly amorphous ceramics, a large volume fraction of interfacial regions and grain boundaries is present [13], and these regions may provide pathways for fast cation migration [14, 15, 16]. Previous studies of ball-milled oxides such as LiNbO_3 [17, 18], LiTaO_3 [19] or LiAlO_2 [20] show that the overall conductivity can be increased by several orders of magnitude compared to the coarse grained source material. Here, we report on the Li ion dynamics in high-energy ball-milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ which is studied by both impedance spectroscopy and ^7Li nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The latter includes line shape analysis and measurements of the diffusion-induced ^7Li NMR spin-lattice relaxation rates in the laboratory frame.

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystallizes in the $I4_1cd$ space group and has 52 atoms (four formula units) per unit cell [21, 22]. The measured lattice parameters at 293 K are $a = 9.50 \text{ \AA}$ and $c = 10.28 \text{ \AA}$. The main structural pattern is a $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ complex which consists of two planar trigonal (BO_3) and two tetrahedral (BO_4) units. Lithium ions are connected

electrostatically via the anion subsystem [21]. It was suggested that the conduction of Li^+ ion occurs through a one-dimensional channel in the tetragonal axis [23]. This conductivity channel is formed by triangular faces of the five-vertex oxygen polyhedral around the main lithium position. The ionic conductivity in LTB is attributed to the Li vacancies [23, 24, 25].

The results from impedance and ^7Li NMR spectroscopy of the present study show, that also in the case of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, the ionic conductivity is drastically increased after high-energy ball-milling the source material for several hours at room temperature. This is in line with results of Matsuo *et al.* who studied Li diffusivity in crystalline and glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [26]. Here, the resulting defect-rich material, which is equipped with a large volume fraction of amorphous material, reveals a room temperature dc conductivity being more than four orders of magnitude larger than that of the source material.

Experimental

Lithium tetraborate (LTB) powder with a purity of 99.6 % (Alfa Aesar) on a metal basis was used for the synthesis of the nanocrystalline samples. Prior to the milling procedure, the powder was vacuum-dried for 24 hours at 473 K. The samples were prepared by high-energy ball milling with a Fritsch Pulverisette 7 apparatus. An air-tight zirconia beaker was used with ZrO_2 -balls and a powder-to-ball ratio of 1:32. All steps of the milling processes were conducted under an argon atmosphere to prevent possible impurities of water or oxygen. The milling treatment was carried out for 5 minutes in a continuous process and for all other samples in a semi-discontinuous process at a set rotation speed of 400 rpm to avoid side product formation introduced by thermal or mechanical stress.

For structural information obtained powders were characterized by X-ray diffraction with a Bruker D8 Advance diffractometer Brentano geometry instrument using $\text{Cu-}\alpha$ -radiation. The patterns were recorded from 0 to $100^\circ 2\theta$ with steps of $0.02^\circ 2\theta$ per second and Rietveld Refinement (least square approach) with X-PertHighScorePlus PANalytical software was applied to the spectra. ^{11}B MAS NMR spectra have been recorded at 160 MHz using a Bruker Avance III 500 solid-

state NMR spectrometer; a single pulse sequence has been used for data acquisition. We employed a 2.5 mm probe and rotors made of ZrO_2 allowing rotation frequencies of 25 kHz. Spectra were recorded non-selectively using a short pulse with a length of ca. 1.5 μs .

For impedance measurements the LTB phases were post-prepared to form suitable cells. The samples were pressed into pellets with a uniaxial pressure of 15 kN and transferred to a LEICA EM SCD050 sputter device, where each side of the pellet was sputtered with a 100 nm layer of gold (40 mA, 298 K). A Novocontrol Concept 80 broadband analyser was used to carry out the impedance measurements. A BDS 1200 cell with an active ZGS cell interface from Novocontrol allowed variable-temperature measurements, regulated by QUATRO cryosystem. The cryosystem is equipped with a heating unit that creates a specific pressure in a liquid nitrogen dewar. As the gas evaporates at a certain temperature, it flows directly through the measured cell, which stably sets the temperature with deviations of ± 0.01 K. This allows the recording of data in frequencies ranging from μHz to 20 MHz and at temperatures from 150 to 570 K.

For the NMR measurements, the material was dried in vacuum at 373 K overnight and fire-sealed in a quartz tube of 5 mm diameter and 3 cm length. Solid state ^7Li NMR measurements were performed using Avance III spectrometer (Bruker BioSpin) connected to a shimmed cryomagnet with a nominal magnetic field of 7 T; this field corresponds to a resonance frequency of $\omega_0/2\pi$ of 116.6 MHz. A standard ceramic broadband probe from Bruker equipped with a coil of 8 mm diameter was used to record ^7Li NMR spectra and spin-lattice relaxation (SLR) rates ($R_1 = 1/T_1$) in the laboratory frame. The temperature in the sample chamber was controlled by means of a Eurotherm temperature controller with an accuracy of about ± 1 K. We have used a Cu-CuNi thermocouple (type T), placed next to the sample, to measure the temperature. The ^7Li NMR spectra shown were obtained after Fourier transformation of the free induction decays (FIDs) recorded with a single pulse experiment using a recycle delay of $5 \times T_1$, where T_1 is the spin-lattice relaxation time. ^7Li SLR NMR rates in the laboratory frame were measured by means of the classical saturation recovery pulse sequence $10 \times \pi/2 - t_d - \pi/2 - \text{acquisition (acq.)}$

[27, 28, 29, 30, 31]. The initial ten $\pi/2$ pulses in rapid succession are used to destroy any longitudinal magnetization M_z . Immediately after this saturation comb, the recovery of M_z is recorded as function of delay time t_d at different temperatures.

Results and Discussion

Partly amorphous, nanostructured $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was prepared from the commercially obtained source material, using a Fritsch Pulverisette 7 high-energy planetary mill. The coarse grained starting material, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Alpha Aesar (99.6%)) consists of irregularly shaped crystallites with an average crystallite size in the nm range, *i.e.*, below 100 nm. Although $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is known to be stable in air the whole procedure was performed under inert atmosphere (Ar) to avoid any reaction of the ball-milled powder, anticipated to be hygroscopic, with moisture. This also helped keep the influence of water on the subsequent conductivity and NMR measurements as low as possible. The effect of ball milling on the XRD profiles is shown in Fig. 1; the corresponding Miller indices are indicated.

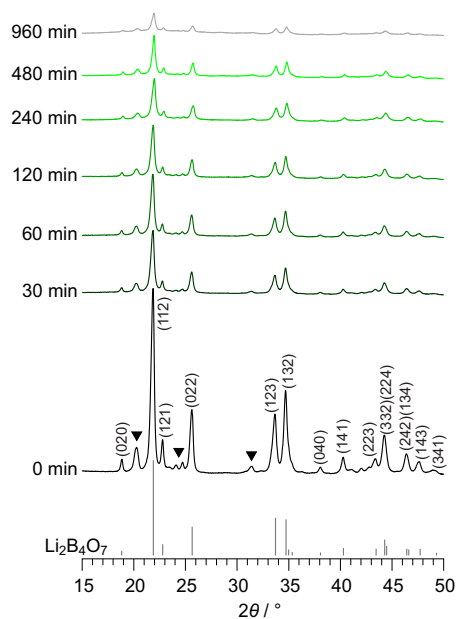


Fig. 1: XRD patterns of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ obtained after different milling times ranging from 0 to 16 hours. With increasing milling time the oxide is continuously transformed into an amorphous material. (▼) indicate impurities.

Triangles show minor impurities that cannot be identified via X-ray diffraction. The impurities do not originate from another lithium borate phase; lithium borohydrides as well as common Li compounds used for synthesis, like Li_2CO_3 , could also be excluded. As observed in previous studies [17, 19, 20], with increasing milling time one can see a broadening of the reflections that is due to shrinking of the crystallites and the generation of lattice strain. Commonly, after several hours of intense ball-milling the average crystallite size is reduced from the μm range down to approximately 20 nm as can be estimated via the well-known equation introduced by Scherrer [32]. Interestingly, in the present case this observation cannot be made. Even at milling times as long as 16 hours the crystallite size does not change significantly. This is due to the reason that the crystallite size of the starting material is already very small and the limit reachable by high-energy ball milling is in the range of 20 nm [33, 34]. For longer milling times the XRD lines, however, are superimposed on some broad background humps being characteristic of amorphous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Thus, results from XRD indicate that the high-energy ball-milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sample seems to be a heterogeneous mixture of a crystalline and an amorphous phase. The raise of the background signal with longer milling times is directly correlated with an increase of the overall conductivity due to the generation of a large volume fraction of regions with disordered structure providing pathways for fast cation migration. Beside these effects the ball-milled sample is anticipated to be equipped with a large fraction of mechanically introduced defects in the interior of the nm-sized grains introduced through the relatively harsh conditions in the planetary mill.

In order to check whether any phase transformation takes place during milling which is not seen via XRD we carried out ^{11}B NMR measurements. To collect information about the chemically inequivalent planar trigonal (BO_3) and tetrahedral (BO_4) units, structural analysis of ^{11}B in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ was conducted using magic angle spinning (MAS) NMR. The room temperature ^{11}B MAS NMR spectra of starting material, the sample milled for 16 hours as well as glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ are shown in Fig. 2. The spectra observed contain two lines corresponding to the BO_3 and BO_4 structural atomic groups [35]. The symmetric resonance is attributed to the BO_4 groups and the asymmetric one is assigned to the BO_3 groups.

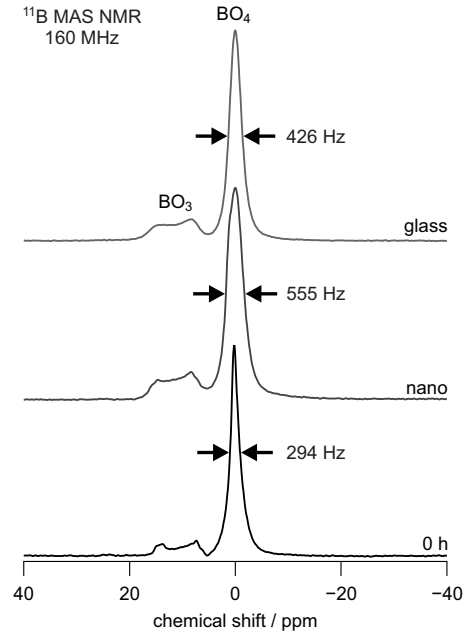


Fig. 2: ^{11}B MAS NMR spectra of various forms of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: the starting material (0 h), the sample milled for 16 hours in a high-energy ball mill (nano) and glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. The latter serves as a reference material. The NMR spectra were recorded at a Larmor frequency of 160 MHz and a spinning speed of 25 kHz using 2.5 mm rotors. Lines observed are attributed to the BO_4 and the BO_3 units. The line of BO_4 was arbitrarily set to zero ppm.

To characterize the long-range ion transport in ball-milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ as a function of mechanical impact impedance spectroscopy was employed. The corresponding conductivity spectra $\sigma'(\nu)$ are shown in Fig. 3a. Here, the results for the sample milled for 16 hours are exemplarily shown; the other spectra obtained for the samples with shorter milling times look very similar. Starting with relatively low conductivities (σ_{dc}) for the non-treated material, the isotherms are shifted towards higher σ_{dc} for longer milling times; the highest conductivity is found after 16 h of mechanical treatment. The frequency dependent conductivity of the real part can be approximated by a power law [36],

$$\sigma' = \sigma_{\text{dc}} + A\omega^n \quad (1)$$

where σ_{dc} is the frequency independent dc conductivity and n represents the temperature dependent Jonscher exponent.

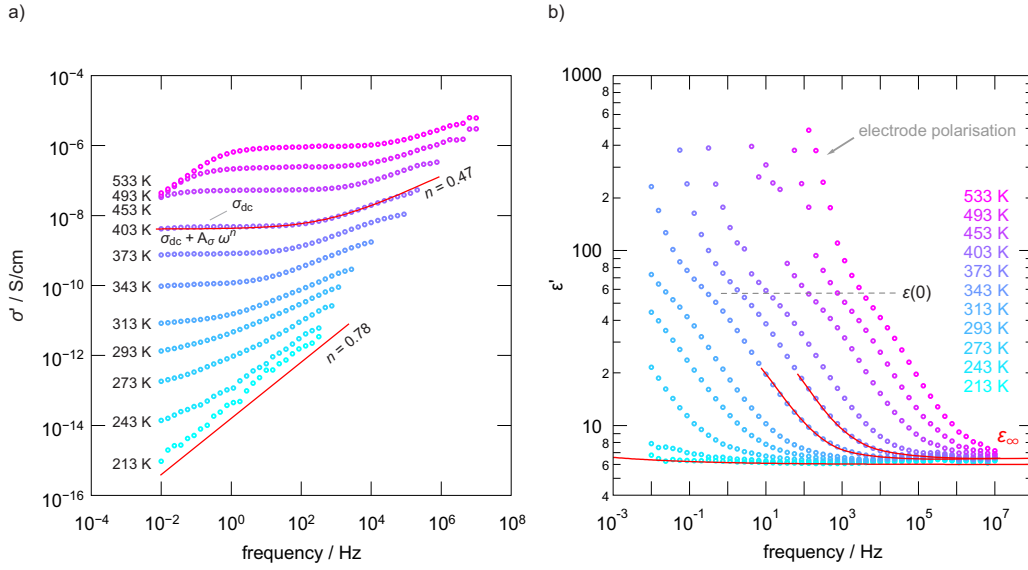


Fig. 3: a) Conductivity spectra of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ that has been ball milled for 16 hours in a high-energy planetary mill. Besides electrode blocking effects, being apparent at high temperatures and low frequencies, the spectra are typically composed of a σ_{dc} plateau region and a Jonscher-type [31] dispersive regime showing up at higher frequencies. b) Permittivity spectra indicating that bulk properties are sensed via dielectric spectroscopy, at least for the ball-milled samples.

In the present case it is $0.78 > n > 0.52$ in the T range of 173 to 533 K; this is in good agreement with the results previously found for LiNbO_3 [17, 18], LiTaO_3 [19] and LiAlO_2 [20]. At low frequencies all spectra show a characteristic plateau representing σ_{dc} whereas at higher frequencies the spectra exhibit a dispersive regime. Both regions can best be differentiated at low temperatures. The deviation from the dc plateau at higher temperatures and for $f = \omega/2\pi < 100$ Hz is due to electrode effects blocking ion transport. The corresponding permittivity spectra $\epsilon'(v)$ of the material obtained after 16 hours of milling are shown in Fig. 3b. Again, at the lowest frequencies electrode polarization can be observed. The obtained permittivities $\epsilon'(0)$ of about 60 are typical for bulk ion conduction in (nanostructured) oxides: $\epsilon'(\infty)$ is approximately 6; values in the order of 10 or below are commonly expected for high-frequency permittivities of glasses. This leads to $\Delta\epsilon = \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty) \approx 54$, being the dielectric relaxation strength which is a measure for the dipole fluctuations [20].

The temperature dependence of σ_{dc} is shown in Fig. 4a. Each sample shows single Arrhenius behavior according to

$$\sigma_{dc}T \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Single Arrhenius behavior does not indicate any significant change in the conduction mechanism. As expected, the highest activation energy E_a (≈ 1.05 eV) is found for the starting material. A similar result was previously obtained for micro- and nanocrystalline LiAlO_2 and is shown by the dotted lines in Fig. 4b, for comparison. As can be seen from Fig 4, ball milling and the resulting amorphisation largely influences ionic conductivities. The starting material exhibits an activation energy of about 1.05 eV which decreases with increasing milling time to 0.78 eV after 16 h of milling. Glassy, amorphous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, on the other hand, has the smallest activation energy with a value of only 0.70 eV. In contrast, for the LiAlO_2 system the largest increase in σ_{dc} is found when the initially coarse-grained material is compared with that treated for only 30 min.

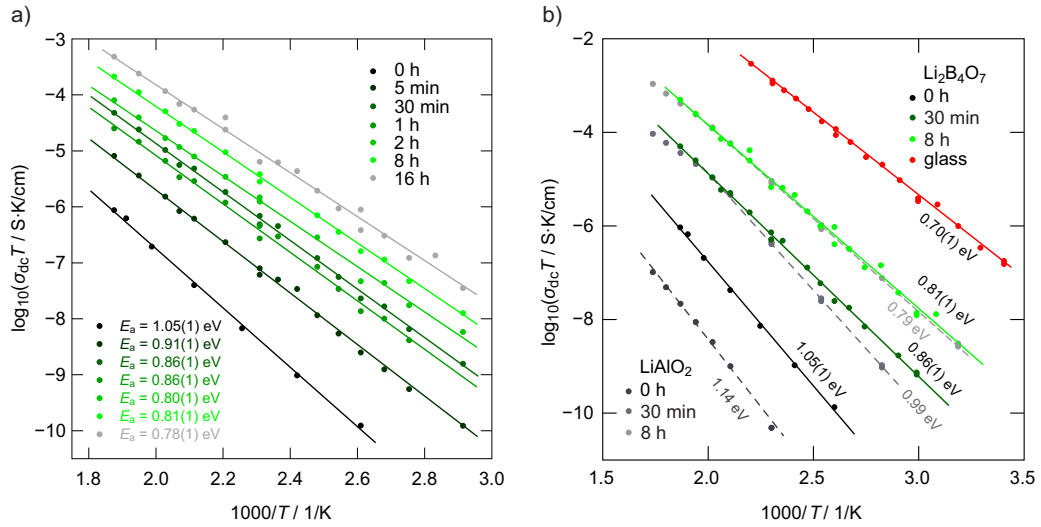


Fig. 4: a) Temperature dependence of σ_{dc} for starting material (0 h) and partly amorphous $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ produced by high-energy ball milling; the milling times are indicated. b) results from a) compared with those previously obtained for nanocrystalline LiAlO_2 [14], which was also prepared by high-energy ball milling in planetary mills. For the sake of completeness, the temperature dependence of the conductivity of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass is also shown (red).

In the present case, however, the conductivity increases continuously with increasing milling time. This again leads to the assumption that the formation of amorphous material governs overall ion transport in the present case, rather than nanostructuring. While macroscopic transport properties are usually studied by impedance spectroscopy, Li self-diffusion on the angstrom length scale can be probed via nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy [28, 37]. In order to get further insight into the parameters which determine Li dynamics of the milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ samples, we recorded ^7Li NMR spin-lattice relaxation rates $1/T_1$ at temperatures ranging from 193 to 433 K. ^7Li NMR spectra and spin-lattice relaxation NMR measurements are used to elucidate short-range Li ion dynamics.

The easiest method to obtain information about Li self-diffusivity is by recording ^7Li NMR line widths as a function of temperature. In Fig. 5a the central NMR lines of both starting and ball-milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (16 h) are shown. In case of the 16 h milled sample the so called motional narrowing (MN) proceeds in a homogenous way. At sufficiently low temperatures, that is the NMR rigid-lattice regime, the line width of the central line is dipolarly broadened due to the absence of rapid Li exchange. The resulting line shape is similar to a Gaussian. Until temperatures below ambient the Li hopping rate is low and does not affect the spectra. However, with increasing temperature the Li jump rate increases, and consequently, dipolar interactions between the spins are increasingly averaged so that the initially dipolarly broadened NMR line starts to narrow continuously. For comparison, in the case of not milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ this motional narrowing clearly proceeds in a heterogeneous way which means that a narrow NMR line superimposes a broad one at temperatures below 500 K. A similar observation has been reported for LiBO_2 single crystals [38]. This can be interpreted as a signature of intrinsically heterogeneous dynamics. Since in our case we have to deal with an extremely fine powder from the beginning, we think that, apart from the influence of any impurities, the sharp tip results from a small amount of mobile Li spins residing in or near a small volume fraction of interfacial regions [39, 14]. The area fractions of the two NMR components have been estimated by fitting the spectra with a combination of appropriate Lorentzian and Gaussian shaped functions. The area fraction (A_f) of the sharp tip is about 7% at its maximum at temperatures around ambient. With increasing temperatures it

steadily decreases until at about 500 K motional narrowing of the broad foot sets in; then the narrow contribution cannot be resolved any longer.

In Fig. 5b, the ^7Li NMR line width (fwhm = full width at half-maximum) of the spectra recorded are plotted as a function of temperature T ; data were acquired at a resonance frequency of 116 MHz. In the case of the sample which was milled for 16 h the full narrowing curve is accessible between 193 and 433 K. The central ^7Li NMR line starts to narrow already around room temperature indicating fast Li ion diffusivity after 16 h of ball milling. For comparison, the corresponding line of the starting material starts to narrow at much higher temperatures. MN sets in at about 500 K; up to this temperature only the rigid-lattice regime is detected demonstrating its extremely low Li diffusivity and ionic conductivity, respectively (see above).

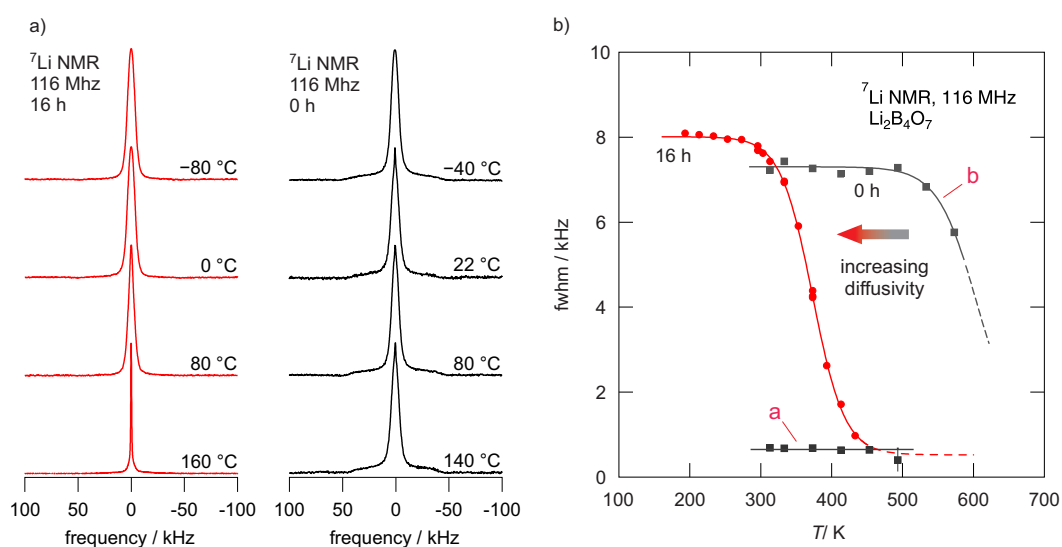


Fig. 5: a) Static ^7Li NMR spectra of 0 h (left) and 16 h ball-milled (right) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ recorded at 116 MHz and at the temperatures indicated. b) ^7Li NMR line width (fwhm, central line only) as a function of temperature. The onset of motional narrowing is shifted towards lower T for the sample heavily milled in the planetary mill. Interestingly, the starting material reveals two spectral components at elevated temperatures; the major signal reflects slow ions while the superimposed sharp line represents a small fraction of fast Li ions. The sample milled for 16 h shows significant motional narrowing at temperatures above 300 K. Starting from about 8.1 kHz the line width decreases to 1.0 kHz at 433 K. The superimposed sharp line of the starting material $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ shows almost no further motional narrowing.

In addition to the NMR line shape analysis ^7Li NMR spin-lattice relaxation rates (R_1) in the laboratory frame were studied at a resonance frequency of 116 MHz between 190 and 490 K. The relaxation rate R_1 turned out to be a sum of a diffusion induced ($R_{1\text{diff}}$) and a non-diffusion induced background contribution ($R_{1\text{bgr}}$). Whereas $R_{1\text{bgr}}$ shows usually a weak temperature dependence, $R_{1\text{diff}}$ vs T exhibits a diffusion-induced rate maximum. $R_{1\text{diff}}$ follows Arrhenius behavior according to

$$R_1 \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{a,SLR}}}{k_{\text{b}}T}\right) \quad (3)$$

This T dependence represents the so-called low temperature flank of the full $R_1(1/T)$ peak [40]. The background contribution $R_{1\text{bgr}}$, on the other hand, shows a weaker-than-activated temperature behavior which can usually be described by a power law [18]. Background relaxation is mostly caused by lattice vibrations and/or paramagnetic impurities [41]. In Fig. 6 the rates R_1 are plotted vs $1/T$ for the non-milled and the 16 h milled $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Up to room temperature, only the relaxation background is detected. Above 410 K the rates slightly increase, thus, R_1 starts to be additionally affected by Li ion diffusion. Li ion diffusivity is, however, extremely slow and the rate peak becomes just partly visible at the highest temperatures investigated. Taking a look at the sample mechanically treated for 16 h a change of the R_1 vs $1/T$ behavior is observed. Similar to LiNbO_3 [18] and LiTaO_3 [19], the diffusion-induced relaxation flank of the disordered but chemically identical sample is shifted towards lower temperatures. Above 410 K the rates slightly increase, thus, R_1 starts to be additionally affected by Li ion diffusion. Li ion diffusivity is, however, extremely slow and the rate peak becomes just partly visible at the highest temperatures investigated. Taking a look at the sample mechanically treated for 16 h a change of the R_1 vs $1/T$ behavior is observed. Similar to LiNbO_3 [18] and LiTaO_3 [19], the diffusion-induced relaxation flank of the disordered but chemically identical sample is shifted towards lower temperatures. Although the background rates clearly increase and exhibit a slightly stronger temperature dependence, the diffusion induced low- T flank of the corresponding relaxation rate peak is now clearly visible above ambient. In this T range, the relaxation rate is strongly affected by relatively fast Li ion diffusion.

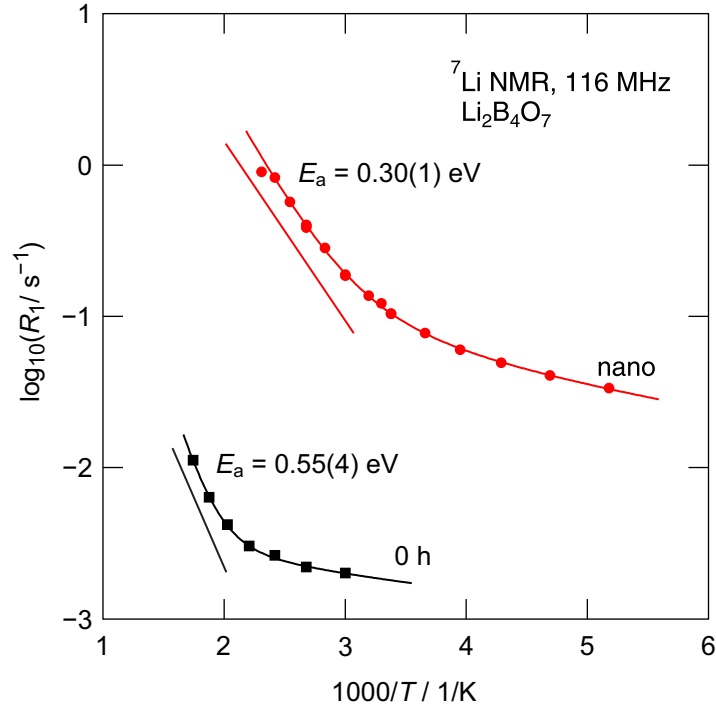


Fig. 6: ${}^7\text{Li}$ NMR spin-lattice relaxation rates of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ recorded at a Larmor frequency of 116 MHz in comparison with those obtained from the sample milled 16 h, respectively. The solid lines represent Arrhenius fits taking account the background contribution showing up at low T .

From the fits shown in Fig. 6 hopping activation energies of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ can be extracted: for the not milled source material it is 0.55(4) eV and for the 16 h ball-milled sample it is 0.30(1) eV. Here, the activation energy for local hopping is almost half as large for the 16 h sample compared to the situation before milling. As expected, both values are much smaller than the ones deduced from dc conductivity measurements in the same temperature range. Whereas the latter value reflects long-range Li ion transport in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, the first one characterizes short-range Li ion hopping processes to which spin-lattice relaxation NMR is sensitive.

Conclusion

Besides LiNbO_3 , LiTaO_3 and LiAlO_2 , lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ is another example demonstrating that the Li ion conductivity can be drastically enhanced

by high-energy ball milling. The influence on charge carrier transport by mechanical treatment was studied complementarily by conductivity and NMR spectroscopy. After mechanical treatment in a high-energy ball mill, nanocrystalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ with significant amounts of amorphous regions is obtained. The disordered structure of the sample is responsible for facile long-range ion transport as evidenced by conductivity spectroscopy. Compared to the source material, ionic conductivity (at 490 K) is increased by four orders of magnitude. The same boost is seen via ^7Li NMR relaxometry measurements being sensitive to short-range ion dynamics.

Acknowledgement

We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions and especially V. Pregartner (TU Graz, ICTM) and R. Hueber for their help with the sample preparation and characterization. Moreover, we thank Prof. F. Mautner for his help in carrying out the XRD measurements and our colleague B. Stanje for his support in ^{11}B MAS NMR measurements. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development is greatly appreciated. Furthermore, we thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the DFG Research Unit 1277, subproject 7, Li diffusion in nanostructured materials (WI 3600, 4-2).

References

- [1] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Ida, T. Fukuda und K. Yamanouchi, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 70, Nr. 26, p. 3492, 1997.
- [2] T. Sugawara, R. Komatsu und S. Uda, *Solid State Commun.*, Bd. 107, Nr. 5, p. 233, 1998.
- [3] O. T. Antonyak, V. Adamiv, Y. V. Burak und I. M. Teslyuk, *Funct. Mater.*, Bd.

- 9, Nr. 3, p. 452, 2002.
- [4] T. Nakamura, M. Katagiri, M. Ukibe, T. Ikeuchi und M. Ohkubo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Bd. 520, p. 67, 2004.
- [5] T. Sugawara, R. Komatsu und S. Uda, *Opt. Mater.*, Bd. 13, Nr. 2, p. 225, 1999.
- [6] M. Prokic, *Radiat. Meas.*, Bd. 33, p. 393, 2001.
- [7] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, Bd. 104, p. 4271, 2004.
- [8] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák, *Adv. Meter.*, Bd. 10, p. 725, 1998.
- [9] D. Larcher und J.-M. Tarascon, *Nat. Chem.*, Bd. 7, pp. 19-29, 2015.
- [10] P. Knauth, *Solid State Ion.*, Bd. 180, p. 911, 2009.
- [11] J. Maier, *Solid State Ion.*, Bd. 131, p. 13, 2000.
- [12] P. Balaya, A. J. Bhattacharyya, J. Z. J. Jamnik, F. Yu, E. A. Kotomin und J. Maier, *J. Power Source*, Bd. 171, p. 159, 2006.
- [13] H. Gleiter, *Acta. Mater.*, Bd. 1, p. 48, 2000.
- [14] P. Heitjans und M. Wilkening, *Mat. Res. Bull.*, Bd. 34, p. 915, 2009.
- [15] P. Heitjans und M. Wilkening, *Def. Diff. Forum*, Bde. %1 von %2283-286, p. 705, 2009.
- [16] P. Heitjans, E. Tobschall und M. Wilkening, *Eur. Phys. J. Special Topics*, Bd.

- 161, p. 97, 2008.
- [17] M. Wilkening, D. Bork, S. Indirs und P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 4, p. 3246, 2002.
- [18] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff und M. Wilkening, *Faraday Discuss*, Bd. 134, p. 67, 2007.
- [19] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff und P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 112, p. 9291, 2008.
- [20] D. Wohlmuth, V. Epp, P. Pottke, I. Hanzu, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst, M. Krichbaum, H. Amenitsch, F. Hofer und M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 2, p. 20295, 2014.
- [21] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.*, Bd. 15, p. 190, 1962.
- [22] S. F. Radaev, L. A. Muradyan, L. F. Malakhova, V. Ya. Burak und V. I. Simonov, *Kristallografiya*, Bd. 34, p. 1400, 1989.
- [23] I. M. Rizak, V. M. Rizak, N. D. Baisa, V. S. Bilanich, M. V. Boguslavskii, Y. S. Stefanovich und V. M. Golovei, *Cryst. Rep.*, Bd. 48, p. 676, 2003.
- [24] C.-S. Kim, D. J. Kim, Y.-H. Hwang, H. K. Kim und J. N. J. Kim, *Appl. Phys.*, Bd. 92, p. 4644, 2002.
- [25] C.-S. Kim, J.-H. Park, B. K. Moon, H.-J. Seo, B.-C. Choi, Y.-H. Hwang, H. K. Kim und J. N. Kim, *J. Appl. Phys.*, Bd. 94, p. 7246, 2003.
- [26] T. Matsuo, M. Shibasaki, T. Katsumata und Y. Onoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 33, pp. 3913-3917, 1994.
- [27] E. Fukushima und S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, London, Amsterdam, Ontario, Sydney and Tokyo: Addison-

Wesley Pub. Co., 1981.

- [28] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris, in *Diffusion in Condensed Matter*, Berlin, Springer, 2005, p. 367.
- [29] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. R. Goward, V. Thangadurai und M. Wilkening, *Phys. Rev. B*, Bd. 83, p. 94302, 2011.
- [30] A. Kuhn, J.-Y. Choi, L. Robben, F. Tietz, M. Wilkening und P. Heitjans, *Z. Phys. Chem.*, Bd. 226, p. 525, 2012.
- [31] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, H. Ehrenberg und A. Lotnyk, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 13, p. 19378, 2011.
- [32] M. Wilkening, D. Bork, S. Indris und P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 4, p. 3246, 2002.
- [33] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff und P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 112, p. 9291, 2008.
- [34] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, Bd. 2, p. 98, 1918.
- [35] P. Heitjans und S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter*, Bd. 15, p. R1257, 2003.
- [36] S. Indris, D. Bork und P. Heitjans, *J. Mater. Synth. Process.*, Bd. 8, p. 245, 2000.
- [37] N. Sergeev, B. Padlyak, M. Olszewski und P. Stepień, *Functional materials*, Bd. 21, Nr. 2, p. 176, 2014.
- [38] A. Jonscher, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 32, p. R57, 1999.

- [39] P. Heitjans, S. Indris und M. Wilkening, *Diffusion Fundamentals*, Bd. 2, p. 45, 2005.
- [40] T. Matsuo, M. Shibasaki und T. Katsumata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 38, pp. L236-L238, 1999.
- [41] M. Wilkening, S. Indris und P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 5, p. 2225, 2003.
- [42] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris, „NMR and b-NMR Studies of Diffusion in Interface-Dominated and Disordered Solids,“ in *Diffusion in Condensed Matter-Methods, Materials, Models*, Berlin, Springer, 2005, p. 367.
- [43] M. Wilkening und P. Heitjans, *Phys. Rev. B*, Bd. 77, p. 024311, 2008.

3.2.2 Li ion dynamics in nanocrystalline and structurally disordered Li_2TiO_3

Brandstätter, H.; Wohlmuth, D.; Bottke, P.; Pregartner, V. and Wilkening, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, doi: 10.1515/zpch-2014-0665 (2015)

Seite 88-99

Harald Brandstätter, Dominik Wohlmuth, Patrick Bottke,
Veronika Pregartner, and Martin Wilkening*

Li ion dynamics in nanocrystalline and structurally disordered Li_2TiO_3

Abstract: The monoclinic polymorph of Li_2TiO_3 (β -form) is known to be a relatively poor Li ion conductor. Up to now, no information is available on how the ion transport properties change when going from well-ordered crystalline Li_2TiO_3 to a structurally disordered form with the same chemical composition. Here, we used high-energy ball milling to prepare nanocrystalline, defect-rich Li_2TiO_3 ; ion dynamics have been studied *via* impedance spectroscopy. It turned out that ball milling offers the possibility to enhance long-range ion transport in the oxide by approximately 3 orders of magnitude. Its effect on the oxide ceramic is two-fold: besides the introduction of a large number of defects, the originally μm -sized crystallites are decreased to crystallites with a mean diameter of less than 50 nm. This process is accompanied by a mechanically induced phase transformation towards the α -form of Li_2TiO_3 ; besides that, a significant amount of amorphous materials is produced during milling. Structural disorder in nanocrystalline as well as amorphous Li_2TiO_3 is anticipated to play the capital role in governing Li ion dynamics of the sample finally obtained.

Keywords: Ion Conductivity, Nanocrystalline Ceramics, Impedance Spectroscopy, Ball Milling.

DOI 10.1515/zpch-2014-0665

Received December 19, 2014; accepted March 23, 2015

1 Introduction

The development of powerful electrochemical energy storage systems, which are based on Li charge carriers, is more important today than at any time before [1].

*Corresponding author: Martin Wilkening, Institute of Chemistry and Technology of Materials, CD-lab for Li-Batteries, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria, e-mail: wilkening@tugraz.at
Harald Brandstätter, Dominik Wohlmuth, Patrick Bottke, Veronika Pregartner: Institute of Chemistry and Technology of Materials, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

The design of thin-film all-solid-state batteries [2] may require protective layers between the electrolyte-electrode contact that prevent the system from interfacial degradation during operation. The oxide materials foreseen should be able to prevent the formation of blocking interphases due to interdiffusion phenomena between the electrochemically active material and the Li-conducting solid electrolyte.

While ion transport in nanocrystalline, defect-rich LiMO_3 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) has extensively been studied previously [3–5], little is known about Li^+ dynamics in, e.g., LiAlO_2 [6] or the various Li-bearing titanates such as Li_2TiO_3 [7] if these oxides are present in an amorphous or nanocrystalline form [8, 9]. Here, we used high-energy ball milling to prepare phase pure nanocrystalline Li_2TiO_3 starting from a commercially available coarse-grained material characterized by μm -sized crystallites. Ion transport has been studied by temperature-variable and frequency-dependent conductivity measurements.

In general, a compacted nanocrystalline ceramic, which has been prepared *via* a top-down approach such as ball-milling, consists of agglomerated crystallites characterized by a mean diameter in the order of 20 nm. The large volume fraction of interfacial regions and defects introduced is anticipated to govern macroscopic properties, particularly both short-range as well as long-range ion transport of the mobile cations [8–12]. In the present case, we focussed on the monoclinic modification, that is, the β -form of Li_2TiO_3 (see Figure 1). β - Li_2TiO_3 , which crystallizes with the same space group as Li_2SnO_3 , is one of the three polymorphs known for Li_2TiO_3 [13, 14]. Besides the β -modification an α - and a γ -form exist that show cubic symmetry [15, 16]. At approximately 1425 K the β -modification reversibly transforms into the γ -polymorph [15]. Whereas the specific Li ion conductivity is relatively poor in single crystalline and coarse grained polycrystalline β - Li_2TiO_3 ($\sigma(573 \text{ K}) = 4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) [7, 17], in the present contribution we will show that mechanical treatment of the titanate for about 30 min in a high-energy planetary mill leads to an increase of σ by almost 3 orders of magnitude. The results obtained for layer-structured β - Li_2TiO_3 are briefly compared with those collected for another Li titanate *viz.* spinel-type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), which is a well-known zero-strain anode material for lithium-ion batteries [18–21].

2 Experimental

Lithium titanate with a purity of ca. 99% was obtained from Alfa Aesar. The grain size of the non-treated raw material is in the μm range (see Figure 2) and

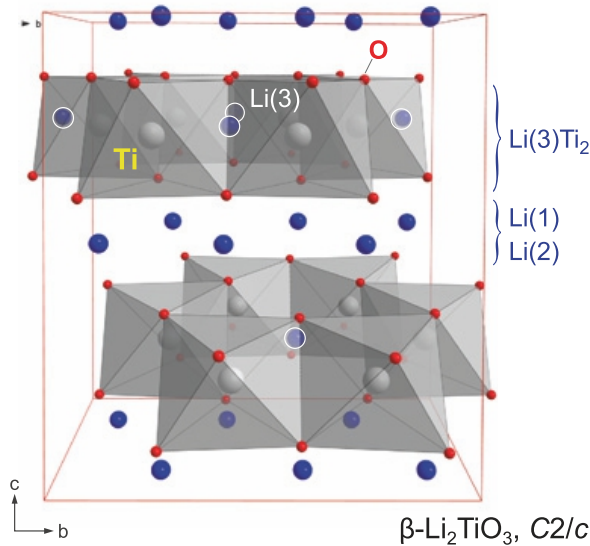


Figure 1: Crystal structure of monoclinic $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ crystallizing with $C2/c$ symmetry. Li ions reside either in the LiTi layers (Li(3), 4e site) or occupy octahedrally coordinated positions in between (Li(1) and Li(2), i.e., the 8f and 4d sites).

reveals the typical X-ray powder diffraction pattern of the β -phase of Li_2TiO_3 (see Figure 1). Nanocrystalline $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ was prepared from the microcrystalline source material by ball milling using a high-energy planetary mill (Fritsch, Pulverisette 7). We used grinding beakers made of zirconium dioxide (Fritsch) that were equipped with 180 milling balls (ZrO_2 , 5 mm in diameter). The air-tight beakers were filled and unfilled in inert gas atmosphere with less than 0.5 ppm water vapor content to avoid any contact of the ball-milled samples with air or moisture. To obtain different nanocrystalline samples the milling time was varied from 30 min to 8 h; the rotational speed of the mill was set to 400 rpm.

For structural characterization X-ray powder diffraction patterns were recorded on a Bruker D8 Advance diffractometer with Bragg Brentano geometry using $\text{Cu K}\alpha$ radiation (10 to $100^\circ 2\theta$, step size $0.02^\circ 2\theta$, and step time 1 s). Rietveld refinement was carried out with an X'Pert HighScore Plus software package (PANalytical). ^6Li magic angle spinning (MAS) NMR spectra were recorded with a single-pulse sequence using an Avance-500 NMR spectrometer (Bruker, 73.6 MHz resonance frequency for ^6Li) with field drift compensation at spinning speeds of up to 30 kHz (2.5-mm MAS probe, ambient bearing gas). Spectra were recorded non-selectively using a short pulse with a length of ca. 2 μs . They were referenced to crystalline Li acetate serving as second reference; the chemical shifts presented refer to aqueous LiCl being the primary reference.

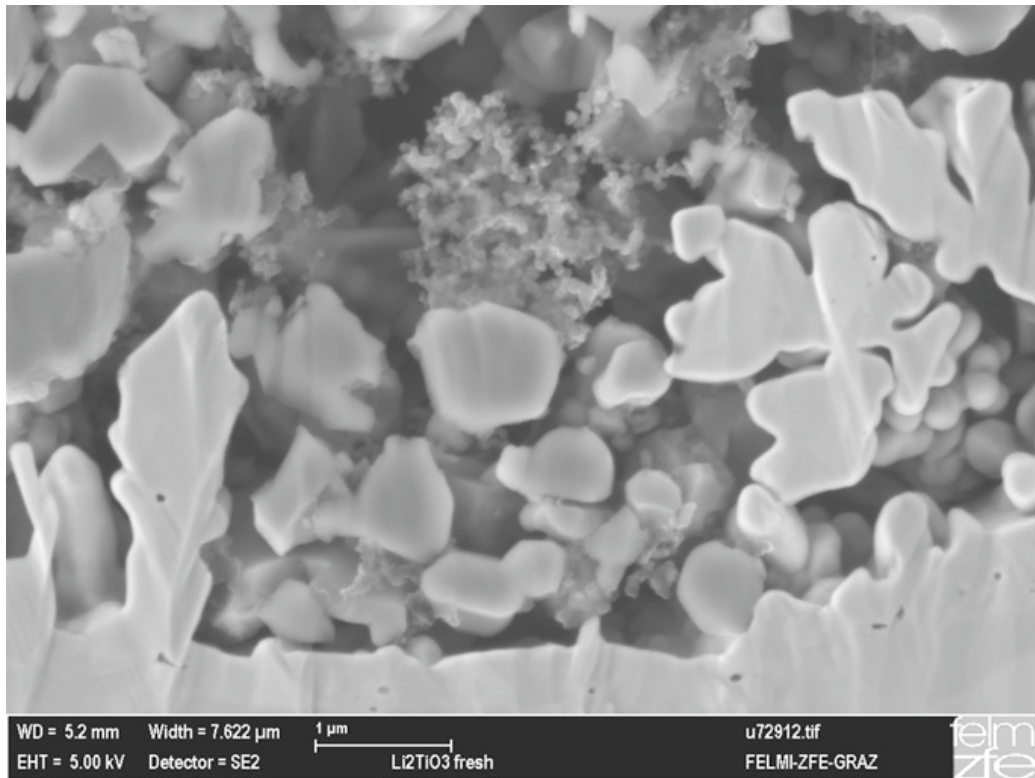


Figure 2: Slope cut SEM image of an electrode containing LiTiO_3 particles.

For our broadband impedance measurements the powders were cold-pressed into dense tablets by means of a 10 mm press set in combination with a P.O.-Weber hand press that allows a uni-axial pressure of 10 kN. It is noteworthy that the heat-sensitive samples have not been sintered in order to avoid grain growth and healing of defects. Au electrodes of about 100 nm thickness were applied with a sputter coater (Leica EM SCD050). Temperature-variable 2-electrode impedance measurements were carried out with a Novocontrol Concept 80 broadband analyzer (Alpha-AN, Novocontrol) that is used in combination with a BDS 1200 cell and an active ZGS cell interface. The temperature in the sample chamber is automatically controlled with an accuracy of ± 0.01 K by a QUATRO cyrosystem (Novocontrol) using a constant flow of freshly evaporated nitrogen gas that is heated up. The setup is able to record impedances and permittivities at frequencies ranging from few mHz up to 20 MHz (150 K to 570 K).

To measure the grain size of the sample *via* scanning electron microscopy (SEM) a solid-state electrode was prepared. The raw material was mixed with carbon-particulate matter, binder and solvent (N-methyl-2-pyrrolidone). After stirring for several hours the viscous slurry was spread on a thin copper foil and dried in an oven at 333 K in vacuum. Small slices were punched out and slope cut

for the SEM investigations. A representative SEM image is shown in Figure 2; the SEM settings are displayed at the bottom of the figure.

3 Results and discussion

3.1 Characterization *via* XRD and Li MAS NMR

Long-range crystal structures of the starting material as well as the presence and evolution of extra phases have been studied by X-ray powder diffraction (XRD). The XRD pattern of β - Li_2TiO_3 is shown in Figure 3; Miller indices are indicated. Triangles show minor impurities that can be identified as Li_2CO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. With increasing milling time broadening of the reflections is seen that is due to shrinking the crystallites and the generation of lattice strain. Commonly, after

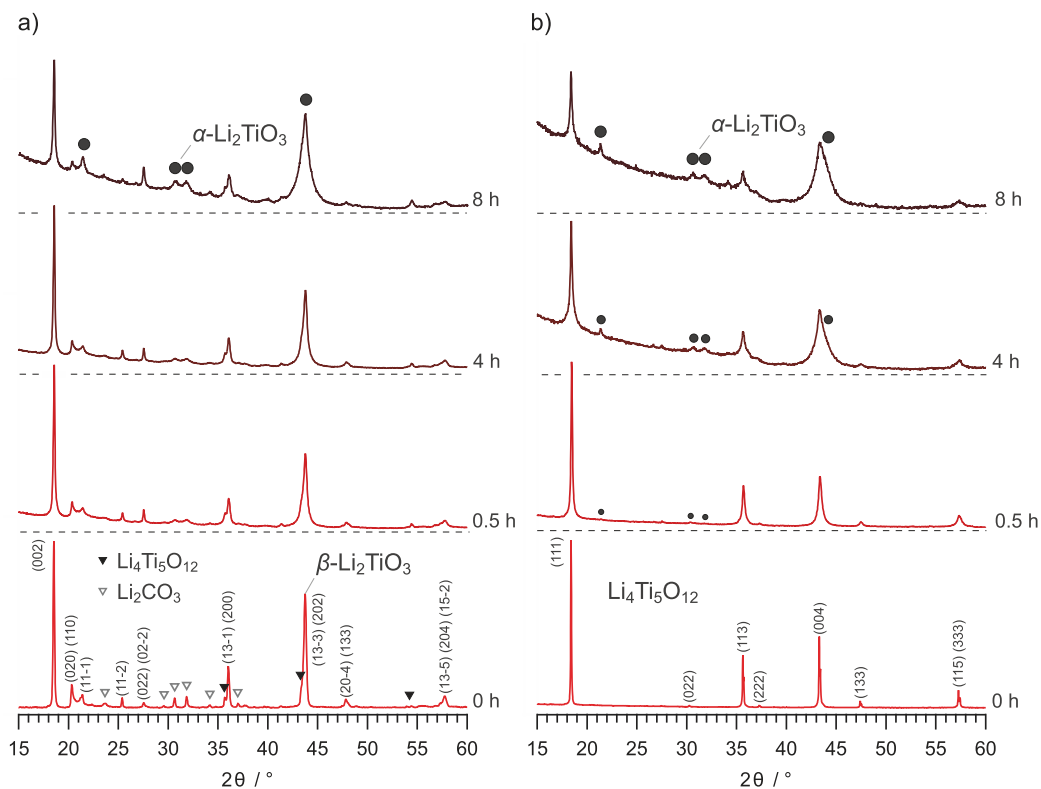


Figure 3: XRD powder pattern for a) β - Li_2TiO_3 and b) spinel-type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Compared to the non-treated source materials broadening of the reflections is observed that can be ascribed to grain size effects and strain generated during milling. With increasing milling time the amount of amorphous material increases; after several hours of mechanical impact reflections of the α -form of Li_2TiO_3 emerge.

several hours of intense ball-milling the average crystallite size is reduced from the μm range down to approximately 20 nm [9] as can be estimated *via* the well known equation introduced by Scherrer [22].

Interestingly, with increasing milling time new reflections show up that can be assigned to the α -form or γ -polymorph of Li_2TiO_3 being high-pressure and high-temperature modifications of the titanate. Because of significant broadening of the XRD peaks we were not able to differentiate between these two phases. Besides the formation of metastable Li_2TiO_3 polymorphs the raise of the background signal points to the formation of a non-negligible amount of amorphous Li_2TiO_3 formed, which is anticipated to strongly influence the overall conductivities measured. The same is observed, but much less pronounced, for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Phase pure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ partly transforms into the α -modification of Li_2TiO_3 . This form is an NaCl-type thermodynamically metastable phase with cubic symmetry that undergoes re-transformation into the β -polymorph at $T > 575$ K, as mentioned above [16]. The crystal structure of cubic Li_2TiO_3 (Fm3m) shows a statistical distribution of lithium and titanium ions on the 4a position, oxygen ions occupy the 4b sites.

Similar observations have recently been reported on nanocrystalline LiAlO_2 , which has also been prepared *via* high-energy ball milling starting with a coarse-grained source material [6]. Upon milling, LiAlO_2 turns into a mixture of amorphous LiAlO_2 with nm-sized crystallites embedded. At long milling times the δ -polymorph is formed, which is a high-pressure modification of the aluminium oxide [6].

Besides XRD we used ^6Li MAS NMR to enlighten local magnetic structures of the Li spins in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The corresponding spectra are shown in Figure 4. For $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ three signals can be resolved that may be attributed to the three magnetically different Li sites in the monoclinic structure (see above); according to the site occupation an intensity ratio of 1 : 1 : 2 is expected. This seems nicely fulfilled in our case especially when we consider a low amount of LTO present (see below). A ^6Li NMR spectrum of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ has also been reported recently [23].

Considering $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li ions reside on the 8a and 16c sites in the spinel structure yielding signals at 0.09 ppm and -0.26 ppm. This is in perfect agreement with data from the literature, see particularly the work of Irvine and co-workers [24]. The two partly overlapping lines nicely reflect the 3 : 1 ratio expected for $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$. The additional signal with very low intensity showing up at -0.89 ppm does, most likely, reflect X-ray invisible, i.e., amorphous, $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. The same line is found for $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$; in the case of $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ this NMR line, which seems to represent the Li(1) ions on the 8f position in the titanate, is the most intense signal. The same line also shows up after mechani-

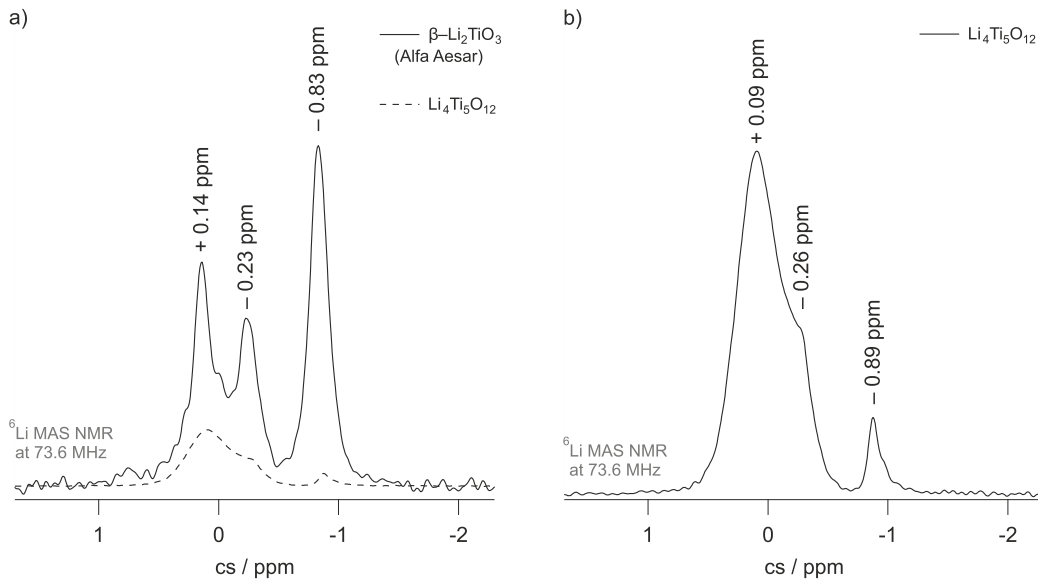


Figure 4: Li MAS NMR spectra of the starting materials β -Li₂TiO₃ (a) and Li₄Ti₅O₁₂ (b); cs denotes the chemical shift in ppm. Spectra have been referenced to aqueous LiCl. The spinning speed was 28 kHz (a) and 30 kHz (b), respectively. To record the NMR spectra an interpulse delay of 180 s was used. Presumably, considering the spectrum of Li₄Ti₅O₁₂ this is too short to make visible minor impurities such as crystalline Li₂TiO₃ being characterized by extremely long spin-lattice relaxation times. The dotted spectrum in a) is scaled such that it is a guide to the eye.

cal treatment of the sample. Note that a small amount of crystalline Li₄Ti₅O₁₂ is present in our β -Li₂TiO₃ sample (see Figure 3); for comparison, we have, therefore, included the NMR spectrum of Li₄Ti₅O₁₂ in Figure 4a) that is simply scaled such that it serves to guide the eye.

3.2 Long-range ion transport in lithium titanate as probed by impedance spectroscopy

Impedance spectroscopy was used to characterize ion transport in β -Li₂TiO₃ as a function of mechanical impact. A set of conductivity isotherms is shown in Figure 5; they are composed of a low-frequency region, the so-called dc-plateau, and a dispersive regime that reflects Li ion hopping on shorter length scales. The conductivity plateau entails σ_{dc} (see the filled symbols in Figure 5a)), which is plotted in Figure 6 as $\sigma_{dc}T$ vs the inverse temperature.

Starting with relatively low conductivities for the non-treated starting material, σ_{dc} increases by about two orders of magnitude upon milling for 30 min. A further, but smaller increase is observed after high-energy ball milling for many

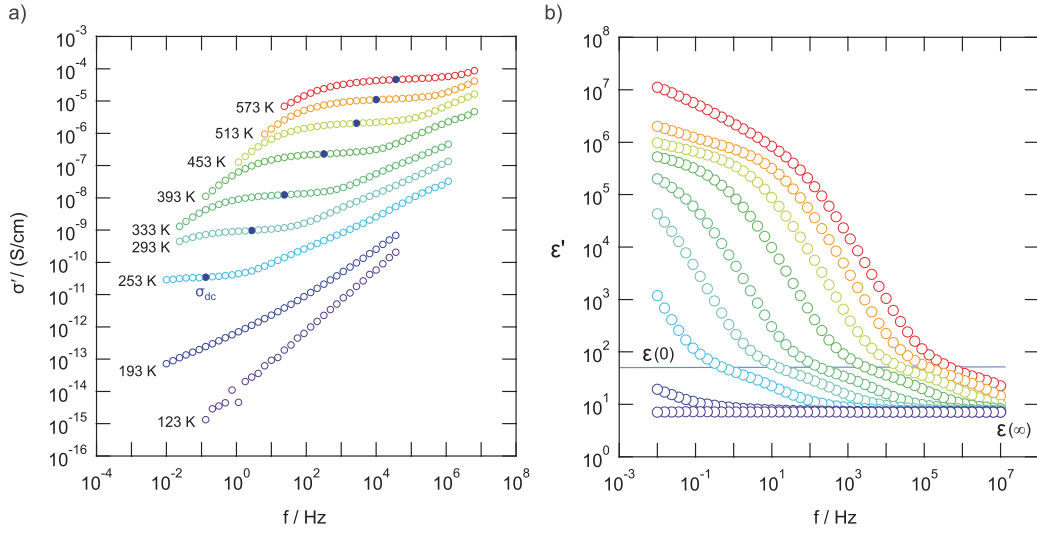


Figure 5: a) Conductivity spectra of β -Li TiO that has been ball milled for 2 h in a high-energy planetary mill. Besides electrode blocking effects, being apparent at high temperatures and low frequencies, the spectra are typically composed of a dc-plateau region and a Jonscher-type [25] dispersive regime showing up at higher frequencies. b) Permittivity spectra indicating that mainly bulk properties are sensed *via* dielectric spectroscopy, at least for the ball-milled samples. σ^2 and ϵ^2 denote, in each case, the real part of the complex conductivity and permittivity, respectively.

hours. Simultaneously, the activation energy decreases by about 0.1 eV. The $\sigma_{dc}T$ values can be best approximated with two Arrhenius lines. While the data points follow an Arrhenius law characterized by 0.62 eV at lower temperatures, above 450 K the activation energy increases to approximately 0.72 eV. This behaviour has already been observed recently on a (highly dense) β -Li₂TiO₃ sample that was prepared from a melt [7]. The dashed line in Figure 5 reflects previous results obtained for that sample, see Ref. [7]. Most likely, the lower conductivity values of our starting material compared to the sample studied recently [7] reflect the influence of blocking grain boundary regions and extra phases formed, such as Li₂CO₃. Such phases may form a thin cover of the surfaces of the β -Li₂TiO₃ crystallites. Here, an activation energy of 0.65 eV for the starting material agrees well with the result of 0.7 eV found recently. In previous studies activation energies ranging from 0.6 to 1.1 eV were found [17, 26]; these results, most likely, depend on the exact stoichiometry and morphology of the samples studied.

Irrespective of the choice of the reference material, for non-treated β -Li₂TiO₃ an increase in $\sigma_{dc}T$ by about three orders of magnitude is found at room temperature. While at short milling times this increase is anticipated to be due to defects introduced into the β -modification of Li₂TiO₃, the additional raise at longer

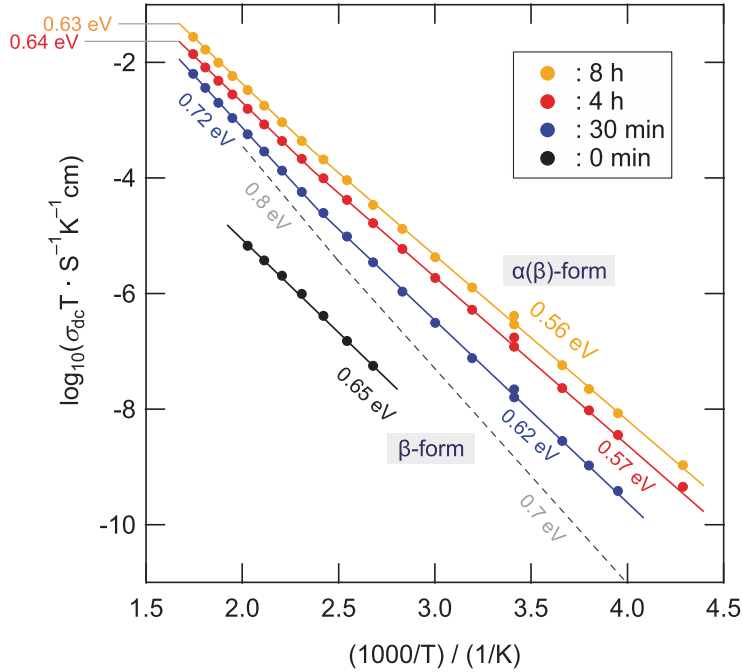


Figure 6: Arrhenius plot of $\sigma_{dc}T$ vs $1000/T$ of non-treated and ball-milled β -Li TiO₃; the dashed line indicates previous results on a microcrystalline sample that was obtained *via* quenching a Li TiO₃ melt [7].

milling times might be attributed, at least partially, to the increasing formation of amorphous Li₂TiO₃ as well as the transformation into the α -form.

Usually, the use of nanocrystalline, ball-milled powders yields more dense and less porous impedance pellets. On that score the amorphous structure of interfacial regions in samples that have been ball-milled for several orders is expected to be an additional advantage; they may serve as an aid to obtain dense pellets. Considering the permittivity spectra shown in Figure 5b) for a sample that has been treated for 2 h, $\epsilon(0)$ values being smaller than 100 correspond to capacities in the order of few pF. It turned out that $\epsilon(0)$ does not change if the milling time is increased; for the sample treated for 8 h the same value has been obtained. Hence, we assume that the electrical response mainly reflects bulk properties for all samples. Significant effects arising from ion blocking grain boundaries seem to be absent.

For comparison with the results obtained for nanocrystalline β -Li₂TiO₃, in the Arrhenius plot of Figure 7 conductivities for non-treated and ball-milled Li₄Ti₅O₁₂ are shown. In contrast to Li₂TiO₃ no large increase in overall conductivity is found even if we increase the milling time up to 8 h or more. We tend to explain the increase in σ_{dc} found after 8 h of milling to the formation of amorphous

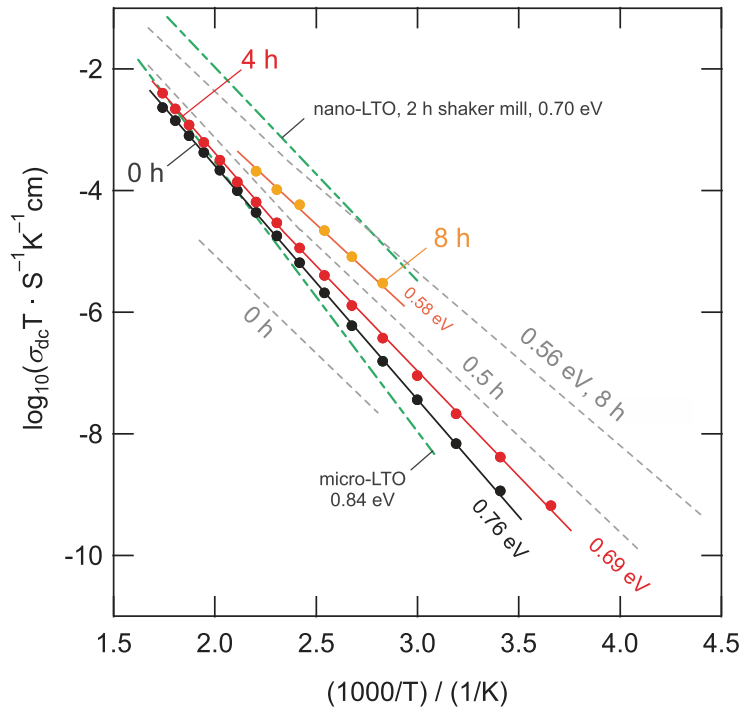


Figure 7: Arrhenius plot of $\sigma_{dc} T$ vs $1000/T$ of non-treated and ball-milled Li Ti O (LTO). The dashed lines represent the Arrhenius lines of Figure 6 used to approximate the trend of $\sigma_{dc} T$ for β -Li Ti O. The dashed-dotted lines refer to LTO (SüdChemie) that has been investigated by Iwaniak et al. [27], previously: the microcrystalline source material is characterized by 0.84 eV; after 2 h of milling in a shaker mill (SPEX) an increase of ion conductivity by about two orders of magnitude is seen when temperatures around 300 K are considered [27]. The corresponding XRD pattern of that sample does not reveal any large amounts of amorphous material; there is, however, abrasion of Al O that may also affect Li ion transport.

phases as well as the transformation into NaCl-type α -Li₂TiO₃ as is detected by XRD (see above).

Interestingly, and in contrast to our recent results, mechanical treatment of Li₄Ti₅O₁₂ in a shaker mill, as it was carried out by Iwaniak et al. [27], leads to a larger increase in $\sigma_{dc} T$. While the source material of Iwaniak et al. (purchased from SüdChemie, EXM1037) is comparable with our sample [27], milling the oxide for only 2 h in a shaker mill (SPEX), which is equipped with an alumina vial and a single ball of relatively large diameter (1 cm), seems to be more advantageous to enhance Li ion transport in LTO. A possible effect of abraded Al₂O₃ on Li dynamics [28–30] needs to be discussed in future studies; its influence, however, seems to be negligible here.

Compared to the present study, the corresponding XRD pattern in Ref. [27] does not reveal any large amounts of amorphous material formed. Obviously, the grinding effects known for planetary mills promotes the formation of disordered

phases to a much larger extent. This might be of advantage if mechanochemical reactions are desired to be induced but of disadvantage if nanocrystalline materials have to be prepared.

4 Summary

Ball milling is a versatile tool to change the morphology of a given material, to induce phase transformations, and to prepare nanocrystalline ceramics. Here, we focussed on poorly conducting β - Li_2TiO_3 to study the effect of mechanical treatment on overall conductivity. After a short milling period of only 30 min a significant increase in conductivity is found as was detected by impedance spectroscopy. This is ascribed to the large fraction of defects introduced during mechanical treatment.

At longer milling times amorphous phases are increasingly formed; furthermore, the oxide transforms into the α -modification which is a metastable form crystallizing with NaCl structure. The findings are comparable to a recent study on LiAlO_2 [6]. Comparisons with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ show that the increase in conductivity is much less pronounced for LTO when treated in planetary mills. As in the case of β - Li_2TiO_3 a significant amount of amorphous material is formed, which is in contrast when LTO is treated in shaker mills yielding phase-pure nanocrystalline lithium titanate [27]. The latter finding and its relationship to Li ion dynamics might be important for battery applications with (nanostructured) LTO anodes prepared *via* high-energy ball-milling.

Acknowledgement: We thank B. Bitschnau for the XRD measurements and the subsequent analysis of the data. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Research Unit 1277, grant no. WI3600/2-1 and 4-2, SPP 1415) as well as by the Austrian Federal Ministry of Science Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development is greatly appreciated.

References

1. R. V. Noorden, *Nature* **507** (2014) 26.
2. J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans, *Solid State Ionics* **135** (2000) 33.
3. P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, and M. Wilkening, *Faraday Discuss.* **134** (2007) 67.
4. M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 9291.

5. M. Pooley and A. Chadwick, *Radiat. Eff. Defekt. S.* **158** (2003) 197.
6. D. Wohlmuth, V. Epp, P. Bottke, I. Hanzu, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, F. Hofer, and M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 20295.
7. B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker, and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 11974.
8. P. Heitjans and S. Indris, *J. Phys.-Condens. Mat.* **15** (2003) R1257.
9. S. Indris, D. Bork, and P. Heitjans, *J. Mater. Synth. Proces.* **8** (2000) 245.
10. A. V. Chadwick, *Diff. Fundam.* **2** (2005) 44.
11. P. Heitjans, E. Tobschall, and M. Wilkening, *Eur. Phys. J. – Special Topics* **161** (2008) 97.
12. V. Epp, C. Brüning, M. Binnewies, P. Heitjans, and M. Wilkening, *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 513.
13. J. Dorrian and R. Newnham, *Mater. Res. Bull.* **4** (1969) 179.
14. J. Mikkelsen, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1980) 331.
15. H. Kleykamp, *J. Nucl. Mater.* **295** (2001) 244.
16. C. Gicquel, M. Mayer, and R. Bouaziz, *Compt. Rend. (Paris) Ser. C* **275** (1972) 1427.
17. T. Fehr and E. Schmidbauer, *Solid State Ionics* **178** (2007) 35.
18. M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2558.
19. T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, and H.-B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 1236.
20. G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, and Y.-Y. Xia, *Energ. Environ. Sci.* **5** (2012) 6652.
21. W. Schmidt, P. Bottke, M. Sternad, P. Gollob, V. Hennige, and M. Wilkening, *Chem. Mater.* **27** (2015) 1740.
22. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **2** (1918) 98.
23. M. Vijayakumar, S. Kerisit, Z. Yang, G. L. Graff, J. Liu, J. A. Sears, and S. D. Burton, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 20108.
24. J. Kartha, D. Tunstall, and J. T. Irvine, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 397.
25. A. K. Jonscher, *Nature* **267** (1977) 673.
26. Ğ. Vītiņš, G. Ķizāne, A. Lūsis, and J. Tīliks, *J. Solid State Electr.* **6** (2002) 311.
27. W. Iwaniak, J. Fritzsche, M. Zúkalová, R. Winter, M. Wilkening and P. Heitjans, *Def. Diff. Forum* **289-292** (2009) 565.
28. M. Wilkening, S. Indris, and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2225.
29. S. Indris and P. Heitjans, *J. Non-Cryst. Solids* **307** (2002) 555.
30. S. Indris, P. Heitjans, M. Ulrich, and A. Bunde, *Z. Phys. Chem.* **219** (2005) 89.

3.3 Lithiumphosphorsulfid $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

Im Allgemeinen unterscheidet man zwei verschiedene Arten von Festkörperbatterien [97]. Bei den Ersten handelt es sich um Dünnschicht-Batterien, wie bereits in Abschnitt 3.1 bzw. 3.2 besprochen und der zweite Ansatz bezieht sich auf *bulk*-Batterien (Abbildung 3.2) [98, 99, 100]. Für Dünnschicht-Batterien wurde bereits ausführlich das Lithium-Phosphor-Oxynitrid Glas (LiPON) als Elektrolyt beschrieben und auch andere Materialien, die bei Raumtemperatur ausgezeichnet zyklisierbar sind, kommen bereits zum Einsatz. Die Leitfähigkeit von z. B. LiPON liegt bei Raumtemperatur allerdings nur im Bereich von 10^{-6} S/cm, was im Vergleich zu bekannten hochleitenden Materialien, sehr gering ist [69]. Dennoch ist es möglich solche Materialien in Batterien einzusetzen, wenn, wie bei Dünnschicht-Batterien, der Gesamt(durchtritts-)widerstand ausreichend niedrig gehalten wird.

Im Vergleich dazu brauchen *bulk*-Festkörperbatterien eine große Menge an aktivem Material, um die hohen Kapazitäten, wie sie z. B. in elektrischen Fahrzeugen benötigt werden, zu erreichen. Dies erhöht in weiterer Folge den Volumenanteil des Festelektrolyten. Genau aus diesem Grund ist es nötig, hochleitende Festelektrolyte zu verwenden, um die *bulk*-Festkörperbatterie in der Realität umzusetzen [101].

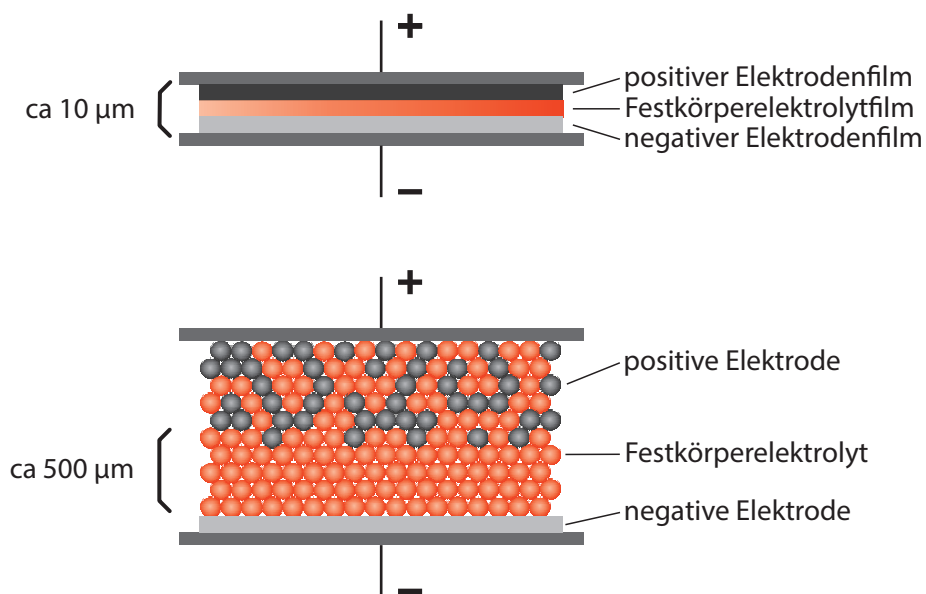


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Dünnschicht-Batterie im Vergleich mit einer *bulk*-Festkörperbatterie.

Das Schlüsselmaterial für die Entwicklung von Li-Festkörperbatterien ist deshalb der ionenleitende, anorganische Festkörperelektrolyt [79]. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, steht uns mittlerweile eine Reihe an hochleitenden Materialien zur Verfügung, wobei bei einigen die Leitfähigkeit schon im Bereich von Flüssigelektrolyten oder sogar höher liegt. In Abbildung 3.3 ist eine Arrhenius-Darstellung mit typischen ionenleitenden Materialien, die bisher entwickelt wurden, gezeigt [102]. Anorganische Festelektrolyte können im Groben in drei Materialklassen unterteilt werden: (i) oxidische Systeme, (ii) sulfidische Systeme und (iii) nitridische Systeme [79].

Unter ihnen haben sulfidische Systeme die höchste Leitfähigkeit, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ z. B. mit $1.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ [72], und auch die größte Reduktionsstabilität, was zu ihrem großen elektrochemischen Einsatzbereich führt. Ein weiterer Vorteil ist, dass im Vergleich zu oxidischen Systemen keine Sinterungsvorgänge, bzw. wenn, dann nur bei niedrigen Temperaturen nötig sind, um hohe Leitfähigkeiten zu erreichen. Eines der über Festkörpersynthese herzustellenden sulfidischen Systeme ist die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.

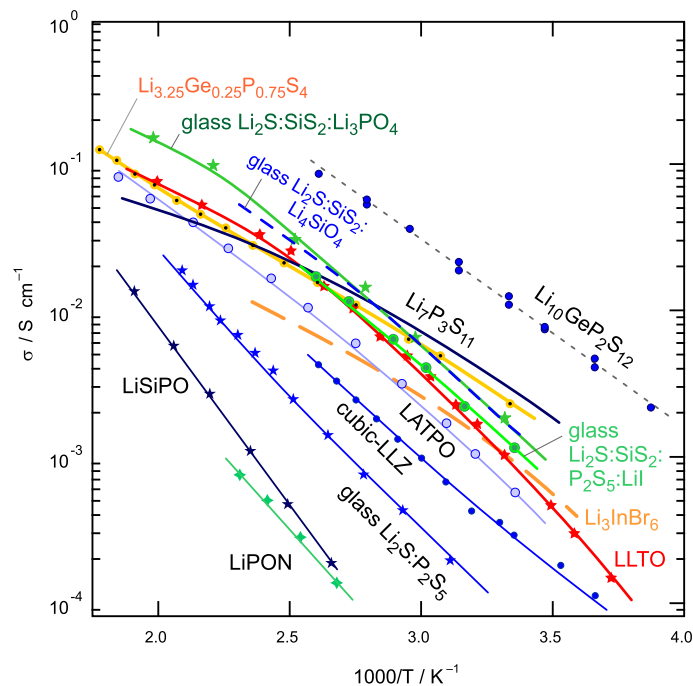


Abbildung 3.3: Vergleich von typischen Lithiumionenleitern die in Festkörperbatterien zum Einsatz kommen können in einer Arrheniusauftragung. Die Abbildung wurde aus Ref. [102] entnommen.

Sie ist ein bekannter schneller Li-Ionenleiter und daher auch ein potentiell Material für den Einsatz in Festkörperbatterien. Die Glaskeramik kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1(2) [103], hat eine sehr gute elektrochemische Stabilität bis 10 V [104] und erreicht durch spezielle Sinterungsmethoden Leitfähigkeiten bis zu 1.7×10^{-2} S/cm [105]. Zur *bulk*-Lithiumdynamik in der $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -Glaskeramik gibt es allerdings kaum Studien und das Verständnis dafür ist dementsprechend sehr gering. Aus diesem Grund wurde im Zuge dieser Dissertation das Material mittels Kugelmahlen und einem anschließendem Sinterungsvorgang bei niedrigen Temperaturen hergestellt und strukturell sowie morphologisch charakterisiert. ^7Li und ^6Li NMR Relaxationsmessungen über einen weiten Temperaturbereich im statischen sowie im rotierenden Koordinatensystem wurden zusammen mit Linienform-Experimenten durchgeführt und die Ergebnisse anschließend mit jenen aus der Impedanzspektroskopie verglichen. In weiterer Folge wurden zur Strukturaufklärung HR-TEM Aufnahmen gemacht, wobei sich das $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ unter dem Elektronenstrahl umzuwandeln beginnt und es daher leider nicht möglich war Kristalle in einer amorphen Matrix nachzuweisen.

3.3.1 Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by $^{6,7}\text{Li}$ NMR Spin-Lattice Relaxation

Wohlmuth, D.; Epp, V. and Wilkening, M. *Chemical Physics and Physical Chemistry* **16**, 2582-2593 (2015)

Seite 104-115

Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by ${}^6,7\text{Li}$ NMR Spin-Lattice Relaxation

Dominik Wohlmuth,^{*[a]} Viktor Epp,^[a, b] and Martin Wilkening^[a, b]

The development of safe and long-lasting all-solid-state batteries with high energy density requires a thorough characterization of ion dynamics in solid electrolytes. Commonly, conductivity spectroscopy is used to study ion transport; much less frequently, however, atomic-scale methods such as nuclear magnetic resonance (NMR) are employed. Here, we studied long-range as well as short-range Li ion dynamics in the glass-ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Li^+ diffusivity was probed by using a combination of different NMR techniques; the results are compared with those obtained from electrical conductivity measurements. Our NMR relaxometry data clearly reveal a very high Li^+ diffusivity, which is reflected in a so-called diffusion-induced ${}^6\text{Li}$ NMR spin-lattice relaxation peak showing up at temperatures as low as 313 K. At this temperature, the mean residence time between two successful Li jumps is in the order of $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, which corresponds to a Li^+ ion conductivity in the order of 10^{-4} to $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Such a value is in perfect agree-

ment with expectations for the crystalline but metastable glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. In contrast to conductivity measurements, NMR analysis reveals a range of activation energies with values ranging from 0.17 to 0.26 eV, characterizing Li diffusivity in the bulk. In our case, through-going Li ion transport, when probed by using macroscopic conductivity spectroscopy, however, seems to be influenced by blocking grain boundaries including, for example, amorphous regions surrounding the $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystallites. As a result of this, long-range ion transport as seen by impedance spectroscopy is governed by an activation energy of approximately 0.38 eV. The findings emphasize how surface and grain boundary effects can drastically affect long-range ionic conduction. If we are to succeed in solid-state battery technology, such effects have to be brought under control by, for example, sophisticated densification or through the preparation of samples that are free of any amorphous regions that block fast ion transport.

1. Introduction

Climate change and the rise in energy prices have an increasing impact on our daily lives and is a burden on society.^[1] The adverse effects associated with this trend are hoped to be mitigated by the widespread introduction of lithium-ion batteries,^[2–5] which can be used to power vehicles. Thus, they are seen to be of growing importance for both our mobility and the protection of our environment.^[6–10] The safety issues of lithium-ion batteries that originate from combustible organic electrolytes, however, are of greater concern with respect to electric vehicles due to the increased battery size.^[11,12] All-solid-state lithium secondary batteries taking advantage of electrochemically stable and highly conducting inorganic, solid electrolytes, for example garnet-type electrolytes,^[13,14] might be regarded as an ultimate solution to these issues.^[15]

There are two approaches for the development of all-solid-state batteries depending on the application in mind.^[16] The first focuses on thin-film microbatteries prepared by, for example, radio frequency (RF) sputtering and laser ablation, whereas the second approach refers to bulk-type batteries using powders of solid electrolytes and electrodes.^[17–19] Several all-solid-state thin-film batteries^[17] with lithium phosphorus oxynitride (LiPON) glass as electrolyte were reported to show excellent long-cycling performances at room temperature. The conductivity of LiPON at room temperature is only in the order of $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, which is rather low compared with many lithium ion conductors reported so far.^[20] The use of LiPON, however, is possible for thin-film batteries if the total resistance of the electrolyte is kept small. This can be achieved by reducing the overall thickness of the electrolyte film. In contrast, bulk-type batteries require large amounts of active material to reach high capacities needed for electric vehicles. This might also increase the volume fraction of the solid electrolyte employed. Therefore, utilizing highly conducting solid electrolytes is key to realizing bulk-type all-solid-state batteries.^[21]

The glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (LPS), mostly studied by Tatsumisago and co-workers, is a well-known fast ion conductor.^[22–24] Hence, it is clearly a promising ceramic to be used in bulk-type all-solid-state batteries.^[25] In general, two different approaches for the preparation of the glass ceramic are followed: the melt quenching method and the mechanochemical route using

[a] D. Wohlmuth, Dr. V. Epp, Prof. Dr. M. Wilkening
Christian-Doppler Laboratory for Lithium Batteries
Graz University of Technology
Institute for Chemistry and Technology of Materials
NAWI Graz, Stremayrgasse 9, 8010 Graz (Austria)
E-mail: wohlmuth@tugraz.at

[b] Dr. V. Epp, Prof. Dr. M. Wilkening
DFG Research Unit 1277
Mobility of Li Ions in Solids
Graz University of Technology
Institute for Chemistry and Technology of Materials
Stremayrgasse 9, 8010 Graz (Austria)

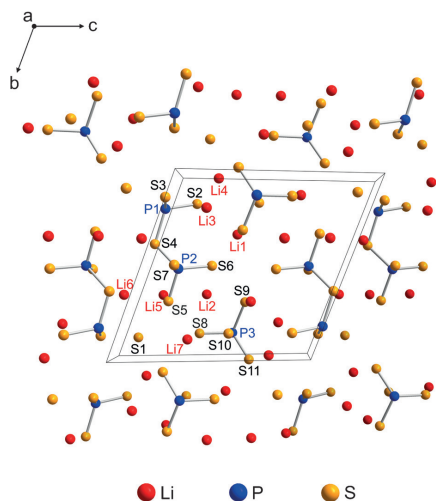


Figure 1. Structure of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramic crystallizing with the triclinic centrosymmetric space group $P\bar{1}(2)$. Seven crystallographically distinct Li sites are present giving rise to a broad distribution of jump rates and activation energies because of the various possible diffusion pathways and local defect structures.

high-energy ball mills,^[22] with the latter gaining more popularity recently. The glass ceramic obtained crystallizes in the triclinic centrosymmetric space group $P\bar{1}(2)$, see Figure 1.^[24] Kim et al. reported that systems being based on $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass ceramics have a good electrochemical stability up to 10 V, combined with a high ionic conductivity of about $3.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature; they also reported a reasonably high cell performance.^[23,26] Over the years, the lithium ion conductivity of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass ceramic has continuously been improved; recently, it was increased to $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature.^[27] This was achieved by densification of the material, which significantly reduces the grain boundary resistance. Recently, Fukunaga et al. visualized the complex conduction pathways in the glass ceramic by combining reverse Monte Carlo modeling and the bond valence sum method with the help of synchrotron X-ray and time-of-flight neutron diffraction data.^[28,29] Li ion dynamics in LPS is, however, far from being understood completely. In particular, this includes short-range ion dynamics; that is, the study of the elementary steps of Li hopping between next neighboring sites.

To shed light on this issue, we performed variable-temperature ^7Li (and ^6Li) NMR relaxation measurements^[30–34] over a wide temperature range on an LPS sample that was prepared by ball-milling with subsequent (soft) annealing. In combination with spin-lattice relaxation NMR experiments carried out in both the laboratory and rotating frame of reference,^[32,35,36] variable-temperature NMR line-shape measurements point to rather complex Li ion dynamics with several dynamically different spin reservoirs. This manifests itself in multicomponent ro-

tating-frame spin-lattice relaxation (SLR) ^7Li NMR transients as well as a pronounced diffusion-induced, heterogeneous ^7Li NMR line narrowing. The results are compared with those from impedance spectroscopy and recent NMR spectroscopic studies conducted by Hayamizu et al.^[37,38]

Most importantly, the measurements of NMR relaxation rates allowed us to quantify precisely Li self-diffusion in LPS: diffusion parameters were extracted from the purely diffusion-induced ^7Li SLR NMR rate peaks recorded.^[36] At 313 K, the mean residence time between two successful Li jumps is only approximately $3 \times 10^{-9} \text{ s}$; the low- T flank of the corresponding peak leads to an activation energy of only 200 meV. This value is in good agreement with that recently reported for densified LPS powder samples,^[27] which were investigated by using electrical impedance spectroscopy (176 meV).

Interestingly, the high- T flank of the rate peak, detectable above 350 K, is apparently characterized by an even smaller slope. The origin of this observation is yet unclear but it may be connected to the large distribution of different jump processes observed. Most likely, the overall peak is the result of a superposition of different relaxation rate peaks. Spin-lock NMR relaxometry, which can be used to probe the same features but at much lower T , underlines this assumption.

Experimental

Pure lithium sulfide (99.98%) and phosphorus pentasulfide (99%) were obtained from Alfa Aesar. The glass $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ with natural abundance of ^7Li and ^6Li (92.5% : 7.5%) was prepared by using high-energy ball milling of the two starting materials with a molar ratio of 7:3 in a planetary ball mill (Fritsch, Pulverisette 7). We used a grinding beaker made of zirconium dioxide (Fritsch) equipped with 171 milling balls (zirconium dioxide, 5 mm in diameter). The rotation speed was 500 rpm; milling was carried out for 7.5 h. After crystallization at 563 K for 18 h under an Ar atmosphere, the crystalline $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ powder sample was obtained. The color of the sample changed from pale-yellow to gray during crystallization.

For the broadband impedance measurements, dense tablets were prepared by cold-pressing the polycrystalline $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ samples with a uniaxial pressure of 1.5 kN using a 7 mm press set. Au electrodes of approximately 100 nm thickness were applied with a sputter coater (Leica EM SCD050). To avoid any contact with moisture, all preparation steps were performed in an Ar-filled glove box with less than 0.1 ppm water vapor inside; the tablets obtained were placed in an air-tight pouch cell for all of the subsequent impedance measurements.

For the structural characterization of the samples, X-ray powder diffraction patterns were recorded with a Bruker D8 Advance diffractometer with Bragg Brentano geometry using $\text{Cu K}\alpha$ radiation (10 to $100^\circ 2\theta$, step size $0.02^\circ 2\theta$, step time 1 s). Rietveld refinement was carried out with X-PertHighScorePlus (PANalytical).

Impedance measurements were carried out with a Novocontrol Concept 80 broadband analyzer (Alpha-AN, Novocontrol). The analyzer was connected to a BDS 1200 cell in combination with an active ZGS cell interface from Novocontrol, which allows temperature-variable two-electrode measurements. The temperature was automatically controlled by a QUATRO cryosystem (Novocontrol). To create a highly constant nitrogen gas flow, the cryosystem worked with a heating element that builds up a specified pressure

in a liquid nitrogen Dewar. After heating, the freshly evaporated nitrogen flowed directly through the sample cell mounted in the cryostat. The accuracy of the setup was ± 0.01 °C. Here, we recorded impedances and permittivities at frequencies ranging from a few microhertz up to 20 MHz at temperatures ranging from 170 to 370 K.

Temperature-variable and frequency-dependent ^7Li NMR measurements were carried out with an Avance III spectrometer (Bruker BioSpin) connected to a shimmed cryomagnet with a nominal magnetic field of 7 T; this field corresponds to a resonance frequency of $\omega_0/2\pi$ of 116.6 MHz. For temperatures ranging from 173 to 437 K, a commercial ceramic high-temperature probe (Bruker Biospin) together with a Eurotherm temperature controller in connection with a type T thermocouple was employed. The accuracy of the temperature measurements was ca. ± 2 K at the lowest T . Temperatures down to 97 K were measured with a cryoprobe cooled by liquid nitrogen. Here, the temperature was controlled by a LakeShore 331 unit using two Cernox sensors, one placed in the cryostat and the second in the vicinity of the sample; below 100 K, this setup allows temperature measurements with an accuracy of ca. ± 5 K. The output power levels of both probes allowed $\pi/2$ pulse lengths of about 3 to 5 μs , respectively. Prior to the measurements, the samples were fire-sealed in evacuated glass NMR tubes of 5 mm in diameter and ca. 3 cm in length.

The ^7Li and ^6Li NMR spectra shown here were obtained after Fourier transformation of the free-induction decays (FIDs) that were recorded with single pulse experiments using recycle delays of at least $5 \times T_1$ to ensure quantitative spectra. T_1 denotes the Li NMR spin-lattice relaxation (SLR) time. ^7Li SLR NMR rates $R_1 = 1/T_1$ in the laboratory frame of reference were acquired by means of the classical saturation recovery pulse sequence:^{34,391} $10 \times \pi/2 - t_d - \pi/2 - \text{acq}$ (acq). Ten initial $\pi/2$ pulses in rapid succession were used to destroy any longitudinal magnetization M_z . Immediately after this saturation comb, the recovery of M_z was recorded as a function of the delay time t_d at different temperatures.³⁶¹ In addition to ^7Li NMR experiments, ^6Li NMR line shape and ^6Li NMR SLR rates were recorded for $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ at a Larmor frequency of $\omega_0/2\pi = 44.2$ MHz (Avance III spectrometer) at temperatures ranging from 213 to 443 K.

^7Li SLR NMR rates were also recorded in the rotating frame of reference (SLRp).^{40,411} For this purpose, the spin-locking technique $\pi/2$

$p(t_{\text{lock}}) - \text{acq}$. was employed.^{34, 36, 32, 40, 411} The corresponding locking frequency was chosen to be $\omega_1/2\pi = \nu_1 = 25$ kHz with the duration of the locking pulse t_{lock} varying from 30 μs to 300 ms. Again the recycle delay was set to at least $5 \times T_1$ to guarantee full longitudinal relaxation between each scan. ^7Li NMR spin-spin relaxation (SSR) rates R_2 were recorded by taking advantage of a (two-pulse) solid-echo pulse sequence:⁴²² $\pi/2 - t_{\text{echo}} - \pi/2 - \text{acq}$. t_{echo} denotes the variable interpulse delay. The rates R_1 and R_{1p} (as well as R_2) were obtained by parameterizing the resulting magnetic transients $M_z(t_d)$ and $M(t_{\text{lock}})$ by stretched exponentials: $M_z(t_d) \propto 1 - \exp(-(t/T_1)^\gamma)$ and $M(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t_{\text{lock}}/T_2)^\gamma')$, respectively. Here, γ and γ' denote the stretching exponents. For $M_z(t_d)$ we obtained γ values near 1; the stretching factors γ' turned out to be smaller than 1 (see below).

2. Results and Discussion

2.1. Characterization by DTA and XRD

To synthesize the glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, we first prepared the corresponding sulfide glass of composition $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$. Subsequently, the glass was calcined at elevated temperatures to yield the desired glass ceramic. Glassy $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ was prepared by high-energy ball milling. Mechanochemical synthesis is basically a room-temperature process with no vaporization of sulfides.²¹¹ A DSC trace of the ball milled sample, which was treated for 7.5 h in a planetary mill, is shown in Figure 2a. The amorphous material exhibited a single crystallization peak with a peak maximum at 533 K and a tailing until 540 K. There were no further peaks visible until 670 K; no indications of a glass transition were observed in the cooling scan. Therefore, in this study, to obtain crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, the temperature at which the amorphous material should be calcined was set to 563 K.

The XRD patterns of the sample before and after heat treatment at 563 K in the 2θ range from 15° to 40° are presented in Figure 2b. From these patterns, information on the morphology of the samples can be inferred. According to Seino et al., even if the XRD pattern is considered to be a single phase of the metastable $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ phase, variations in the degree of crystallization can be found among the glass ceram-

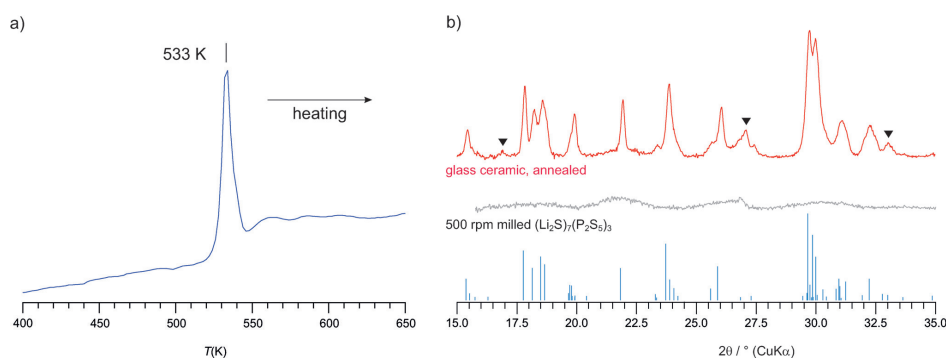


Figure 2. a) DSC curve of glassy $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$; crystallization sets in at ca. 533 K. b) XRD patterns of high-energy ball-milled $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ as obtained before and after the annealing step at 563 K; reflections marked with a triangle (▼) correspond to $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ being an impurity phase formed.

ic. For example, a different heat treatment duration was reported to change the conductivity without changing the precipitated phase.^[43] Here, the sample milled at 500 rpm only shows a halo pattern without any evident reflections, pointing to a glassy, amorphous starting material. After heat treatment, distinct reflections occur due to crystallization with subsequent grain growth setting in. The final XRD pattern obtained is in perfect agreement with that reported for the $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ class ceramic. As shown in Figure 1, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystallizes in the triclinic centrosymmetric space group $P\bar{1}(2)$ with two formula units per unit cell; the $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ di-tetrahedra as well as the PS_4^{3-} tetrahedra are surrounded by several Li^+ ions.^[24] The lattice parameters of our $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ sample are $a=6.035 \text{ \AA}$, $b=12.321 \text{ \AA}$, $c=12.508 \text{ \AA}$ and $\alpha=107.02^\circ$, $\beta=102.78^\circ$, $\gamma=102.58^\circ$ with a volume per formula of $V=826.52 \text{ \AA}^3$. The cell parameters were obtained by Rietveld refinement. Although the crystalline phase consists mainly of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, there is a small amount of an extra phase formed that can be identified as $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (see triangles in Figure 2b); it is generally found in sulfide electrolytes with Li_2S deficient composition. In our case, the annealing temperature for precipitating the metastable $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramic was chosen to be relatively high (563 K); this should ensure the complete transformation of the amorphous starting material into the crystalline phase. This is corroborated by the following comparison. Annealing the starting material at a slightly higher temperature of 573 K for a long time (240 h), as was shown by Seino et al.^[43] using ^{31}P magic angle spinning NMR analysis, converts $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ mainly into crystalline $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and Li_3PS_4 . The corresponding XRD pattern is dominated by these phases. Therefore, keeping the annealing temperature chosen

in mind and considering the small amount of crystalline side phases found, we conclude that our sample is composed mainly of crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ with a minor amount of amorphous material.

2.2. Conductivity Spectroscopy

To collect first insights on long-range ion transport of the glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ prepared as described above, broadband conductivity spectroscopy was employed to measure ionic conductivities and permittivities. The conductivity measurements were carried out both on heating and cooling the sulfide inside an airtight sample chamber that was permanently flushed with freshly evaporated nitrogen gas. The corresponding conductivity isotherms were recorded over a temperature range from 163 to 373 K; they are shown in Figure 3a. The isotherms reveal the typical characteristics of conductivity spectra for structurally disordered materials. They are composed a dc plateau at sufficiently low frequencies. At higher frequencies, the plateaus pass over into a Jonscher-type dispersive region,^[44] which can be approximated by a power law [Eq. (1)]:

$$\sigma' = \sigma_{\text{dc}} + A_\sigma \omega^n \quad (1)$$

where σ_{dc} is the frequency-independent dc conductivity and n represents the Jonscher exponent. Especially at higher T , Equation (1) is useful to describe the shape of the isotherms. Note that the decrease of σ' at very low frequencies, viz. at $\omega/2\pi < 100 \text{ Hz}$, is due to polarization effects because of the ion blocking electrodes used. At lower temperatures, a complex

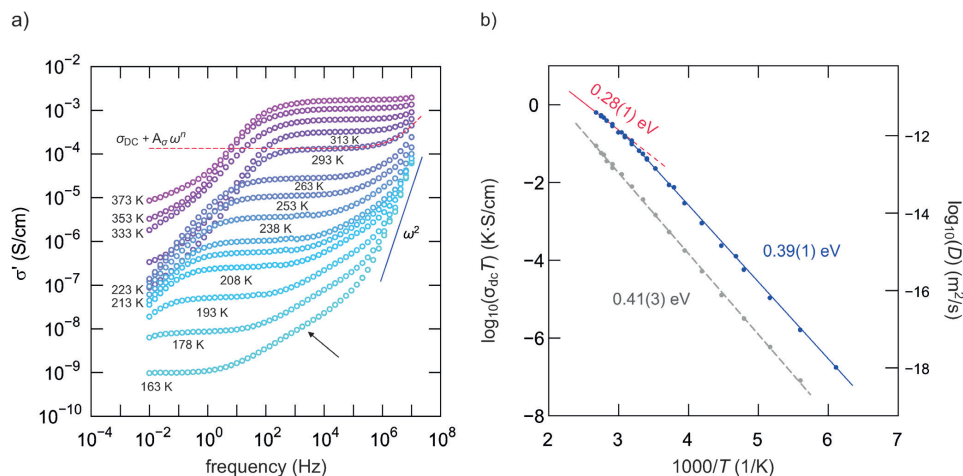


Figure 3. a) Conductivity spectra of $(\text{Li}_7\text{S})_3(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ annealed at 563 K; the spectra are composed of distinct dc plateaus, whereas dispersive regions show up at higher frequencies. In the low-frequency region, electrode polarization leads to deviations from the dc plateau at elevated temperatures. The dashed line represents a fit with an appropriate power law containing the Jonscher exponent n , see text for further explanation. b) Arrhenius plot of the ion conductivities and diffusion coefficients of annealed $(\text{Li}_7\text{S})_3(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ (blue). The solid lines represent fits according to Eq. (2). For comparison, a sample that had been stored for eight months under an Ar atmosphere is also shown (grey).

behavior of the dispersive regime shows up and the description with a single power law is no longer appropriate. In particular, at the lowest temperatures accessible with our setup (ca. 163 K), a disproportional increase of σ' is evident in the high frequency range. Due to the quadratic frequency dependence at very low T and sufficiently high frequencies $\omega/2\pi$, this increase points to the influence of lattice vibrations on the iso-therms.

To quantify long-range ion transport, we used the frequency-independent plateaus to read off dc conductivity values. At room temperature, the annealed sample exhibits an ionic conductivity of $2.09 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. This is about one order of magnitude lower than the ionic conductivity reported by Hayamizu et al.^[37] It should, however, be noted that we used cold-pressed pellets without applying further densification by hot-pressing to reduce grain boundary resistances. Although mainly crystalline, we cannot exclude the presence of a small, but non-negligible amount of amorphous regions presumably covering the $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystallites. Such boundary regions are expected to crucially influence long-range ion transport. As has recently been pointed out by Seino et al.,^[43] they seem to be less conducting than the crystalline phase, thus, significantly affecting through-going ion transport. Considering our impedance data, it turned out to be difficult to identify components being attributable to pure bulk properties. A second, distinct dc plateau value, which is shifted towards larger conductivities, is hardly seen in our case. The impression of slight curvatures in the dispersive regions (see the isotherm at very low T marked with an arrow) could be related to ion transport in the crystalline regions of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Indeed the curvature is shifted by approximately one order of magnitude towards higher values. This would be in line with the conductivities reported by Hayamizu et al.^[37] and by Seino et al.^[43]

To quantify thermal activation of the long-range ion transport, to which σ_{dc} is sensitive, dc conductivity values ($\sigma_{\text{dc}}(T)$) were fitted versus $1000/T$ (see Figure 3b). Solid lines represent fits according to an Arrhenius law [Eq. (2)]:

$$\sigma_{\text{dc}} T \propto \exp(-E_a/(k_B T)) \quad (2)$$

where k_B is Boltzmann's constant. Here, the activation energy of the ionic conductivity of the annealed sample turns out to be approximately 0.38 eV. Hayamizu et al.^[37,38] reported an activation energy of 0.33 eV for crystalline $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$, which is in good agreement with our value. For the densified glass ceramic, however, values as low as 0.176 eV were reported by Seino et al.^[27] quite recently. Note that at the highest temperature the conductivity values deviate from the Arrhenius law that is valid at low T . Above 330 K, the activation energies change from 0.38 to 0.28 eV. Interestingly, activation energies of approximately 0.2 eV were also determined based on NMR analysis, as will be presented and discussed below.

For comparison, ion conductivities of the same sample after storage for eight months in an Ar atmosphere are also shown in Figure 3b. Although the sample was kept in a glove box with less than 0.1 ppm water vapor inside to avoid contact with moisture, ionic conductivities decreased significantly and

the activation energy increased from 0.38 to 0.41 eV. This underpins the metastability of the glass ceramic phase, which seems to be unstable over a long period of time. Prevention of such ageing effects is crucial for the successful application of such materials in solid-state batteries that are intended to be used at higher T . Furthermore, for almost any large-scale application, a long shelf-life is needed, which requires negligible irreversible changes of the battery components. Further studies are clearly needed to resolve this point; to study this issue is, however, out of the scope of the present contribution, which focuses on freshly prepared $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.

It turned out to be impossible to separate the electrical (bulk) responses of the amorphous grain boundary and crystalline regions of our sample; therefore, we used the modulus representation of our impedance data to collect further information. The half-logarithmic plot of the imaginary part of the complex modulus M'' versus the frequency $\nu = \omega/2\pi$ is shown in Figure 4a. In the measured temperature range (163 to 283 K) only one peak is visible. As expected for a thermally activated electrical response, the maxima of the modulus spectra shift towards higher frequencies with increasing temperature. The corresponding electrical relaxation rates $1/\tau = 2\pi \times \nu_{\text{max}}$, which are plotted in Figure 4b, reveal an activation energy of 0.34 eV, which is in good agreement with the values deduced from analyzing the dc-conductivity plateaus. To explain the marginal difference between $E_{a,M''}$ and $E_{a,\sigma}$ we assume that the number density of charge carriers N increases slightly with temperature. However, the sample does not allow for a discrimination of the two different phases present. The line widths (fwhm) of the modulus peaks depend on temperature and range from 2.30 decades at low T to 2.15 decades at high T . Values larger than 1.14 decades, which would represent ideal Debye behavior, indicate a broad distribution of electrical relaxation rates. Clearly, the distribution widths become narrower with increasing T . This is the expected behavior for disordered solid ion conductors.

In contrast to impedance spectroscopy, NMR spectroscopy, and NMR relaxometry in particular, is mainly sensitive to ion dynamics on the angstrom length scale. Depending on the type of experiments used to quantify ion dynamics and the temperature range accessible, it is also possible to deduce valuable information of both short-range and long-range ion transport. Thus, we used various NMR techniques, which operate in the MHz and kHz timescale, to probe Li ion dynamics in the $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ sample prepared. By doing so, we were also able to investigate the expected high Li ion dynamics in the crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ regions.

2.3. ^7Li and ^6Li NMR Line Shapes

The measurement of temperature-variable ^7Li NMR spectra represents the first step to elucidating Li ion dynamics. In Figure 5 various NMR spectra recorded down to temperatures as low as 97 K are presented; their shapes are in good agreement with those reported recently by Hayamizu et al.^[37] At sufficiently low T , the complete NMR line is dipolarly broadened; in our case, the central transition is mainly broadened by homonu-

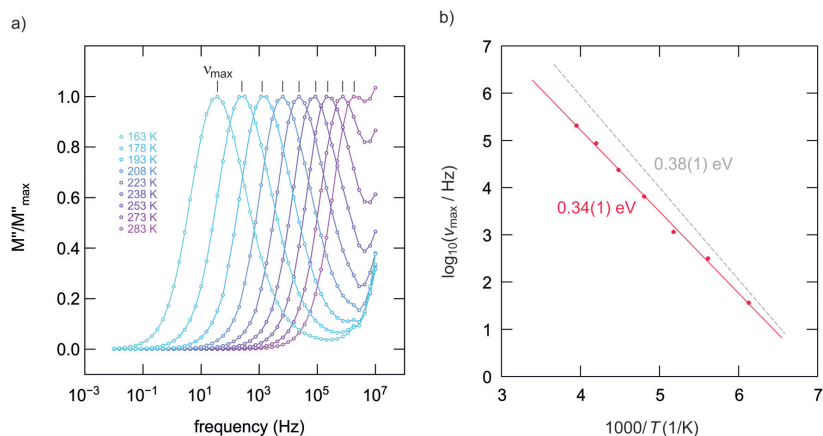


Figure 4. a) Modulus spectra, amplitude scaled according to M''/M''_{\max} , of the annealed sample recorded at temperatures ranging from 163 to 283 K and frequencies starting from 10 mHz and ending at 10 MHz. The shape of the modulus spectra remains almost unchanged with increasing temperature, pointing to a single, main electrical relaxation process governing the data. b) The activation energy as deduced from the modulus spectra (0.34 eV) is similar to that obtained from σ_{dc} (0.38 eV, indicated by the dashed line, for comparison). Most likely, the small deviation found is due to a change in the charge carrier density.

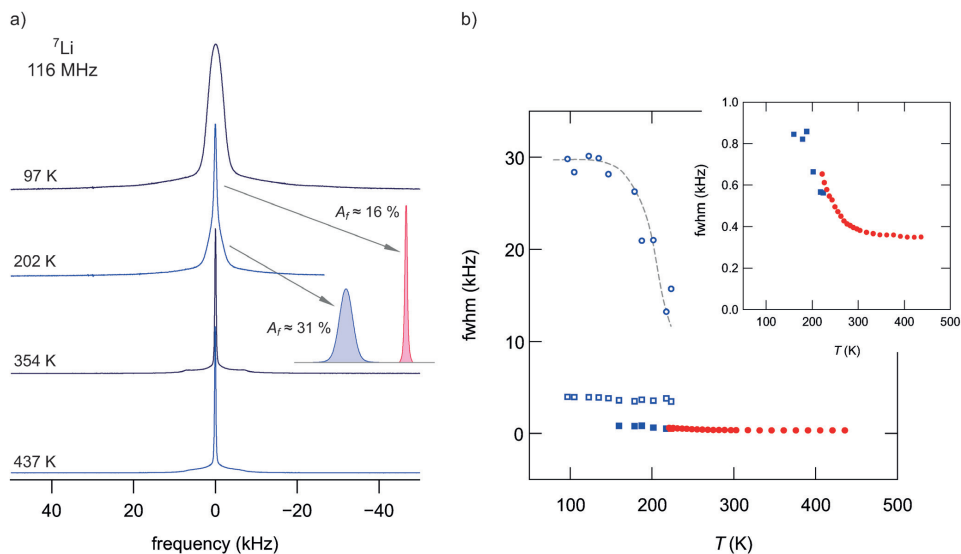


Figure 5. a) ^7Li NMR line shapes of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$ recorded at the temperatures indicated; the central line width decreases steadily with increasing temperature, reflecting a pronounced motional narrowing that has already set in at temperatures as low as 201 K (see Figure 5b). The three-component line shape evolving at elevated T reveals at least three spin reservoirs with quite distinct ion diffusivities (see text for further discussion). b) Temperature dependence of the NMR line width (fwhm) of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_5)_{1-x}$; the highest ones represent fwhm values of the broad quadrupole foot, the ones in the middle indicate the dipolarly broadened central line (ranging from 97 K to room temperature) and the lowest ones represent the narrowed line on top of the broad central one (also displayed in the inset). The dashed line is to guide the eye.

clear Li–Li interactions. ${}^7\text{Li}$ is a quadrupole nucleus (spin quantum number $I=3/2$), therefore the central line is flanked by satellite transitions because of the electric interaction between the quadrupole moment of the ${}^7\text{Li}$ spin and electric field gradients (EFGs) at the Li sites. In the case of a powder sample, the latter form a powder pattern that is often Gaussian shaped because of superimposed dipolar broadening. In particular, a wide distribution of EFGs is expected for amorphous materials or crystalline materials with a large number of electrically inequivalent Li sites, thus, reflecting a wide distribution of electrical interactions. Here, a Gaussian function is best suited to describe the satellite transitions. At 175 K, the corresponding area amounts to approximately 40%

of the total. This value was deduced from the corresponding (quantitative) ${}^7\text{Li}$ solid echo experiment. The theoretically expected ratio (area of the central line vs. the area of the satellite transitions) would be 3:2.^[39] Presumably, some of the quadrupole intensities are smeared out because of the rather large distribution of EFGs leading to a different ratio than expected.

Here, at low temperatures, that is, in the regime of the rigid lattice, the associated line width δ (full width at half maximum) of the broad quadrupole component is given by $\delta_{\text{H}}=30$ kHz. Assuming a mean EFG that is axially symmetric, this corresponds to a quadrupole coupling constant C_q of approximately 60 kHz. With increasing T , the electrical interactions are averaged because of rapid ion exchange on the NMR timescale (see Figure 5). Provided no full averaging is possible because of a limited number of exchange sites, a new, sharp powder pattern with a drastically reduced mean coupling constant is expected to finally appear at very high temperatures where dipolar interactions are completely averaged. Indeed, this is the case here. The broad Gaussian shaped quadrupole 'foot' is significantly influenced by motional averaging, leading to a distinct powder pattern at 354 K that is characterized by a C_q of only 15 kHz. This pattern directly reflects those Li ions residing in crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Given that the broad quadrupole interactions almost disappear, it is assumed that the amount of non-crystalline regions is small compared with the crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ phase. For any amorphous region one would not expect a residual quadrupole powder pattern; instead, full averaging of the associated electric interactions because of the large number of electrically inequivalent Li sites is expected.

It is worth mentioning that a second averaging process sets in at even higher T . The ${}^7\text{Li}$ NMR spectrum recorded at 437 K already reveals that the quadrupole powder pattern has under-

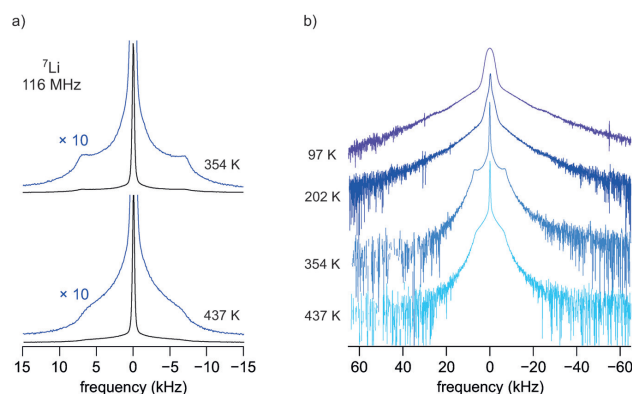


Figure 6. a) ${}^7\text{Li}$ NMR lines of $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ recorded at two different temperatures. Magnifications are used to illustrate the intensities of the quadrupole interactions that represent the Li ions in the crystalline regions. Interestingly, with increasing temperature, the well-defined quadrupole pattern, which emerges from the Gaussian-shaped quadrupole intensities, is subject to further averaging. This points to a stepwise activation of further diffusion pathways, enabling motion-induced line averaging. At 354 K, the powder pattern is characterized by an averaged C_q of ca. 15 kHz. b) Plot of the spectra shown in Figure 5a but with the ordinate axis having a logarithmic scale.

gone further changes (Figure 6a and Figure 6b). We expect that at higher T , a fully averaged quadrupole powder pattern should occur; however, such temperature regimes are not accessible in this case due to the sensitivity of the sample to heat. In general, Müller-Warmuth^[45] and co-workers call this observation a universal temperature behavior of electric quadrupole interactions that are subject to different but sufficiently fast Li exchange processes. Alternatively, the change observed at high T could also be attributed to slight changes of the crystal structure of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.

Besides the satellite intensities, the NMR central line is also exposed to motion-induced narrowing. The width of the dipolarly broadened central line superimposing the broad quadrupole intensities is approximately 4 kHz at 97 K (see Figure 5). At temperatures as low as 160 K, this is the temperature at which the quadrupole transitions start to be influenced by motional averaging, a tip on top of the broad central line emerges. Thus, the ions that are affecting the quadrupole powder pattern show up as a motionally narrowed NMR central line that can be approximated with a Lorentzian function. For instance, at 180 K the line width of the motionally narrowed Lorentzian-shaped component is only 820 Hz, whereas that of the dipolarly broadened component remains 4 kHz. At this temperature, the width of the broad satellite transitions is approximately 25 kHz.

The area fractions of the three NMR components have been estimated by fitting the spectra with a combination of appropriate Lorentzian and Gaussian shaped functions. Whereas A of the quadrupole foot remains at approximately 50% until the new quadrupole pattern is fully developed, the area fraction of the broad central line decreases steadily with increasing temperature. Starting with 47% for the broadened central line at

97 K, it decreases to 31% at 202 K; this is the temperature at which the narrow line emerges at first. At 224 K, which is approximately the temperature at which the broad quadrupole intensities are still visible, the volume fraction of the dipolarly broadened central line is only 22%; that of the narrowed contribution has increased to 28%. Above 273 K, only a single, motionally narrowed NMR central line is visible. Most importantly, even if we only regard the narrowed component, which shows up at 180 K at first, its fwhm changes from 820 Hz (180 K) to 350 Hz (350 K); the latter value represents the line width in the regime of extreme narrowing, see inset of Figure 5b. Hence, it is subject to its 'own' motional narrowing process, indicating complex and heterogeneous motional narrowing inside crystalline $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

A two-step motional narrowing is also observed in our ^6Li line-shape measurements, which are shown in Figure 7. Whereas at low T the line cannot be separated into two contributions, the two components, which show up in ^7Li NMR, become apparent at temperatures ranging from 190 to 225 K. Above 273 K, a reasonable separation is no longer possible. The NMR line undergoes further motional narrowing (see Figure 7b) until at 450 K the regime of extreme line narrowing is reached.

In summary, the number fraction of highly mobile Li ions on the NMR timescale increases steadily with rising temperature. The behavior observed points to a stepwise activation of diffusion pathways and, thus, to various spin reservoirs that govern overall ion transport (see also the field gradient NMR studies of Hayamizu et al.^[37,38] pointing in the same direction). With regard to the complex crystal structure of the glass ceramic, of-

fering a series of diffusion pathways, this observation might be expected. The two-component feature of the ^7Li NMR line shapes represents the dynamic NMR picture of such a complex spin system. Clearly, it does not mean that we have to deal with two spatially separated spin sub-ensembles differing in diffusivity.

2.4. ^7Li and ^6Li NMR Relaxometry

The complex Li ion dynamics affecting NMR line shapes should also be seen in NMR relaxometry, which provides even deeper insights into both short-range Li^+ hopping and long-range Li^+ diffusion. In Figure 8 the temperature dependence of the rates $R_{1(\rho)}$ measured in the laboratory and the rotating frame are shown in an Arrhenius plot.

Beginning at low temperatures, the rates R_i reveal a nonactivated background regime; in this range, showing up below 160 K, longitudinal recovery is predominantly caused by coupling of the spins with paramagnetic impurity centers or lattice vibrations. Above 200 K, however, the rates pass into a diffusion-induced region and an asymmetric diffusion-induced rate peak shows up. Its low-temperature flank can be subdivided into two regimes that reveal quite small activation energies of only 0.19(7) and 20(2) eV (see the inset of Figure 8). In this low- T range $\omega_0\tau \gg 1$ holds, thus, the rate R_i is sensitive to short-range, i.e. localized, rather than to long-range lithium diffusion.^[32] Long-range diffusion, on the other hand, should be reflected on the high- T side of the peak.^[31] For 3D uncorrelated motion, a symmetric rate peak is expected^[34] that relies on a single exponential motional correlation function reflecting

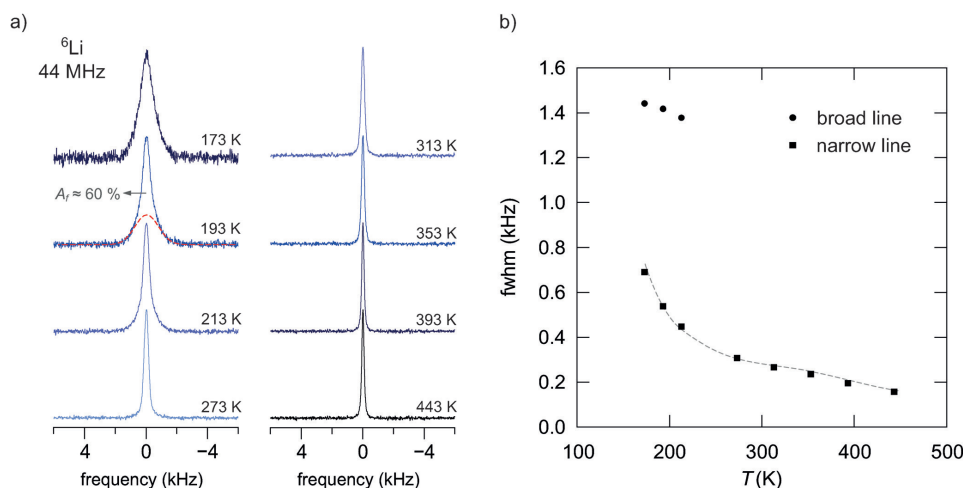


Figure 7. a) ^6Li NMR line shapes of $(\text{Li}_2\text{S})_x(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ recorded at the temperatures indicated; as an example, the two-component NMR line at 193 K is represented by a broad Gaussian foot and a super-positioned narrow Lorentzian on the top of the broad line. $A_r = f(T)$ of the narrow contribution represents the area fraction that is directly related to the number of very fast Li ions being exposed to dipolar averaging. The dashed line represents a guide to the eye. b) NMR line widths of the two contributions plotted vs. temperature.

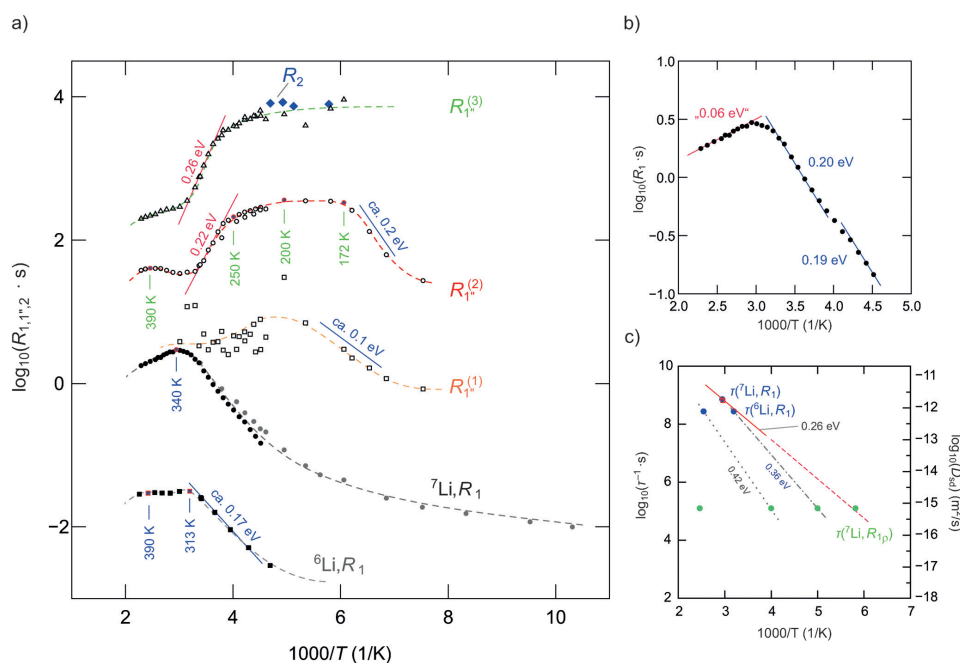


Figure 8. a) and b) Arrhenius plots of the ${}^7\text{Li}$ SLR NMR rates measured in both the laboratory and the rotating frame of reference. The Larmor frequency $\omega_L/2\pi$ was 116 MHz (R_1) and the locking frequency $\omega_L/2\pi$ was chosen to be 25 kHz (R_{1p}); note that the latter does not include local (dipolar) magnetic fields. Our multistep R_{1p} transients entail three different rates denoted $R_{1p}^{(1)}$, $R_{1p}^{(2)}$, and $R_{1p}^{(3)}$. From the main decay process, characterized by R_{1p} , activation energies ranging from 0.19 to 0.22 eV can be deduced; these values agree with those from our R_1 data. In addition to ${}^7\text{Li}$ SLR NMR, we recorded ${}^6\text{Li}$ SLR rates at a lower Larmor frequency compared with that used for the ${}^7\text{Li}$ experiments. Altogether, the various flanks obtained, see also (b) that magnifies the region around the R_1 peak, yield the activation energies indicated; the different values obtained point to a large distribution of jump rates in $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. The dashed lines represent guides to the eye. See text for further details. c) Arrhenius plot of the jump rates that can be deduced from some of the rate peaks shown in (a); the respective data points are highlighted by vertical bars indicating also the corresponding temperatures. At ambient temperature, the Li self-diffusion coefficient is in the order of $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. One of the data points (box) was taken from the literature; the R_1 NMR study by Hayamizu et al.^[37] is in perfect agreement with our results. Larger activation energies might also entail contributions of Li ion dynamics within the amorphous regions.

BPP-type behavior.^[46,47] In our case, however, the rates above the maximum reveal a flank with a very low slope that cannot be explained by low-dimensional diffusion for which such a feature is indeed expected but much less pronounced.^[34,48,33]

A closer inspection of the rates near the maximum of the peak points to a superposition of several relaxation peaks and, thus, to a series of diffusion pathways the ions can use to move over long distances. If we turn from ${}^7\text{Li}$ to ${}^6\text{Li}$ SLR NMR, the feature of a superposition of rate peaks can be better seen. At least two shallow maxima are visible showing up at $T_{\text{max}}(1) = 393 \text{ K}$ and $T_{\text{max}}(2) = 313 \text{ K}$. The observation of the rate maxima allows us to directly determine the corresponding Li jump rates τ^{-1} ; the motional correlation rate τ_c^{-1} can be estimated by using the maximum condition $\omega_0\tau_c \approx 1$.^[39,46] Here, at T_{max} the rate τ^{-1} , which is in the same order of magnitude as τ_c^{-1} , turns out to be approximately $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. This value corresponds to a self-diffusion coefficient D of approximately $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ if we use the Einstein–Smoluchowski equa-

tion,^[49] $D = a^2/(6\tau)$, to estimate this quantity. Here, we chose $a \approx 3 \text{ \AA}$, which is a good approximation for the mean Li jump distance in $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Roughly speaking, $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ would correspond to a Li ion conductivity in the order of $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, thus being in agreement with bulk-type ion transport as reported, for example by Seino et al.^[27,43] The feature of multiple rate maxima should come to light even better for the R_{1p} rates, which are sensitive to slower Li jump processes.

Taking a closer look at the SLR NMR measurements in the rotating frame of reference, which we performed at a locking frequency in the order of 25 kHz, the underlying transients from which R_{1p} can be deduced indeed exhibit a multi-step decay behavior (see Figure 9). We parameterized the transients with a sum of three stretched exponential functions to extract the rates $R_{1p}^{(1)}$, $R_{1p}^{(2)}$, and $R_{1p}^{(3)}$. The results are shown in Figure 9 and Figure 10.

To interpret the three decay steps, which cannot be explained simply by the spin physics of spin-3/2 nuclei, addition-

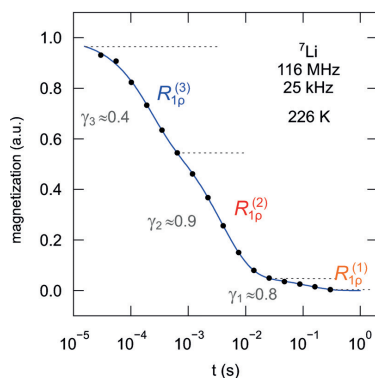


Figure 9. ${}^7\text{Li}$ NMR spin-lock magnetization transient of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (arbitrary units, a.u.) recorded at 226 K and at $\omega_0/2\pi$ of 116 MHz and $\omega_1/2\pi = 25$ kHz. The magnetization decay can be best parameterized by using a sum of three stretched exponential functions. The corresponding fit is represented by the solid line.

al ${}^7\text{Li}$ NMR spin-spin relaxation rate (R_2) measurements were carried out. The rates $R_{1p}^{(3)}$ of the fast decay step showing up at short locking times coincide with those obtained from independent R_2 ${}^7\text{Li}$ NMR experiments. Thus, the first decay step is mainly determined through transversal spin relaxation. The third decay step, which is seen at long locking times, yields the rates $R_{1p}^{(1)}$. Their temperature dependence resembles that of a 'background' relaxation, with a very low activation barrier. The low intensity of the associated magnetization amplitude means that the rates cannot be precisely determined. Nevertheless they roughly point to very fast Li diffusion pathways that are accessible because of very low activation barriers present in the glass ceramic $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$.

The main R_{1p} relaxation process, which shows up at intermediate locking times, is characterized by the rates $R_{1p}^{(2)}$. Above 140 K, they increase and pass through a broad rate peak, finally reaching a high- T flank at temperatures higher than 250 K. From this flank, an activation energy of approximately 0.22 eV can be deduced, which is comparable to the activation barriers derived from our R_1 measurements (cf. Table 1). Most interestingly, the rates $R_{1p}^{(2)}$ increase with increasing temperature once again; at approximately 400 K an

Table 1. Activation energies E_a from NMR and conductivity measurements in the indicated temperature range compared with reported values; from Figure 10c one can deduce the additional E_a values of 0.26, 0.36, and 0.42 eV. Values of up to 0.26 eV, as seen from NMR analysis, most likely refer to lattice Li ion dynamics in the glass ceramic

Method	E_a [eV]	Type	Temperature range [K], comment
σ_{dc}	0.39(1)	II	163–333
σ_{dc}	0.28(1)	I	343–373
τ_{gr}	0.34(1)	II	163–253
R_1 (${}^7\text{Li}$)	0.19(7)	I	221–237, low- T flank
R_1 (${}^6\text{Li}$)	0.20(2)	I	256–297, low- T flank
R_1 (${}^6\text{Li}$)	ca.	I	240–280, low- T flank
$R_{1p}^{(1)}$	0.17		
$R_{1p}^{(1)}$	ca.	III	133–165, low- T flank
$R_{1p}^{(2)}$	0.10		
$R_{1p}^{(2)}$	ca.	I	146–161, low- T flank
$R_{1p}^{(2)}$	0.20		
$R_{1p}^{(2)}$	0.22(5)	I	262–304, high- T flank
$R_{1p}^{(3)}$	0.26(5)	I	276–318, high- T flank
σ_{dc}	0.39	II	amorphous $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$, Hayashi et al. [16], [21], [51], [52]
σ_{dc}	0.12	I/III	crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Hayashi et al. [16], [21], [51], [52]
σ_{dc}	0.18	I	densified $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Seino et al. [27], and Ref. [43]
σ_{dc}	0.35	II	amorphous $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$, Hayamizu et al. [37], [38]
σ_{dc}	0.33	II	crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, Hayamizu et al. [37], [38]

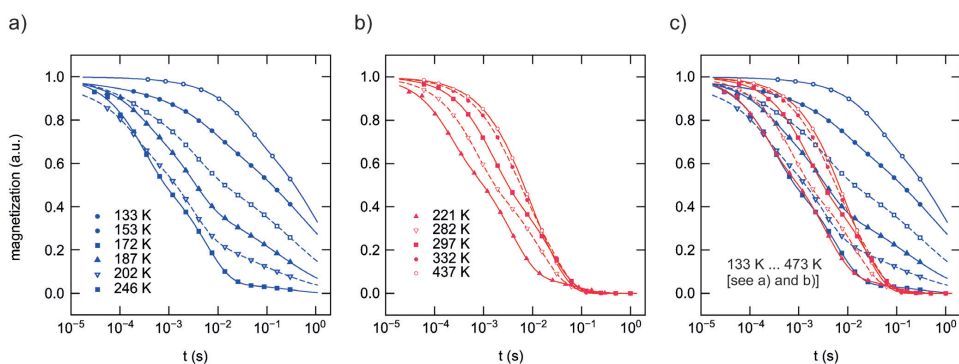


Figure 10. Temperature-variable ${}^7\text{Li}$ NMR R_{1p} transients recorded in the rotating frame by using a spin-locking frequency of 25 kHz. Solid and dashed lines represent fits with a combination of three stretched exponentials as shown in Figure 8 in detail for the transient recorded at 226 K. In a) the results obtained with the cryo-NMR probe are shown, in b) the transients recorded with the ceramic NMR probe are displayed. The latter is used to carry out the experiments above room temperature. c) Comparison of the data shown in (a) and (b).

additional, shallow rate peak is seen, pointing to diffusive dynamics in the glass ceramic that are only relevant at elevated T . The corresponding R_1 rate peak is expected to show up at even higher T , which is in a range not covered by our present measurements. Note that the glass ceramic decomposes at temperatures significantly larger than 573 K.^[43] For comparison, above 250 K the rates $R_{1p}^{(3)}$ reveal the same temperature dependence as $R_{1p}^{(2)}$ but they are shifted towards larger values. Similar to $R_{1p}^{(2)}$, the rates $R_{1p}^{(3)}$ indicate the presence of an additional high- T rate peak. It might be associated with the averaging of the quadrupole powder pattern observed at temperatures above 437 K (see Figure 7).

The extremely broad $R_{1p}^{(2)}$ rate peak governing ^7Li NMR spin-locking relaxation between 250 and 140 K is most likely a superposition of several asymmetric, i.e. non-BPP type,^[50,34] peaks reflecting a wide distribution of diffusion pathways and activation energies (see also Figure 8c). Although spin-lock SLR NMR measurements are per se sensitive to long-range ion transport, at least if the high-temperature rates are considered,^[34,32,31] we should also take into account that local hopping processes might contribute to the broad peak observed.

To sum up, the various activation energies probed by both impedance and NMR spectroscopy are listed in Table 1. For comparison, it also includes results taken from previous reports. The activation energies obtained reflect the sensitivity of the method chosen to a specific length scale. This is in nice agreement with the thorough studies by Hayamizu et al. reporting on distributions of Li jump rates in $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as evidenced from (pulsed) field gradient NMR analysis.^[37,38] Apart from the values ranging from 0.33 to 0.39 eV (Type II, see Table 1), most of the NMR values range from 0.17 to 0.26 eV (Type I). In our opinion, Type I likely reflects complex bulk Li ion dynamics in crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. This range is in perfect agreement with the mean value extracted from impedance measurements reported by Hayashi et al.^[16,21,51,52] on pure, densified $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramic (ca. 0.18 eV, see above; see also the recent work by Seino et al.^[27,43]). The Type III activation energies might be assigned to ion dynamics proceeding on a shorter length scale; likely, they also affect the R_1 rates at very low temperatures.

Li ion dynamics is fast, therefore the low- T SLR NMR response, in particular, reflects the motion of Li ions in bulk crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ rather than in any amorphous regions. Considering, in particular, the activation energies of the high- T flanks only, the values from SLR NMR (0.22 and 0.26 eV, see Figure 8a) are only slightly larger than the value deduced from impedance spectroscopy reported for densified samples (see Table 1). This result confirms nicely the findings of Hayashi et al.^[16,21,51,52] that point to low activation barriers and very fast Li ion dynamics in the glass ceramic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$.^[27] The small deviations found in activation energies can nonetheless be explained by differences in morphology and defect structure of the samples, which were prepared according to different synthesis routes. The present results point to the assumption that, in our case, the sample investigated consists of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystallites that are surrounded by thin amorphous regions having an influence on through-going ion transport rather than on the

bulk dynamic properties to which NMR relaxometry is sensitive.

3. Conclusions

We have synthesized the glass ceramic $(\text{Li}_2\text{S})_7(\text{P}_2\text{S}_5)_3$ by mechanical milling and subsequent heat treatment; low temperatures are needed to obtain the crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ phase. Charge carrier transport and Li ion dynamics of the glass ceramic prepared were complementarily investigated by conductivity and temperature-variable ^6Li NMR spectroscopy, including spin-lock experiments, in particular. Given that we cannot neglect the influence of a low amount of X-ray invisible amorphous material, our overall ionic conductivity is in the range of $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, which is in good agreement with the results found recently by Hayashi et al. for amorphous $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Most likely, this shows that the less conducting amorphous regions determine the so-called through-going Li ion transport.

Our NMR line shape analysis points to a stepwise activation of diffusion pathways, and thus, spin reservoirs, with increasing temperature. The fastest ions in crystalline, metastable $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ are represented by the sharp NMR line on top of a broader component. This line undergoes further motional narrowing at temperatures above 224 K; the same feature is seen by ^6Li NMR analysis.

Quantitative insights into short-range as well as long-range bulk diffusion parameters are accessible through SLR NMR measurements. The SLR measurements performed in the rotating frame of reference reveal magnetization transients that clearly show a multi-step decay behavior leading to at least three different relaxation rates, indicating a highly complex Li diffusion behavior in the glass ceramic. This manifests itself in broad diffusion-induced relaxation rate peaks from which a range of activation energies can be deduced. The activation energies extracted from the various flanks range from 0.17 to 0.26 eV. This result is in perfect agreement with the mean value obtained from impedance measurements reported by Tatsumisago and co-workers on the pure $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramic (ca. 0.18 eV). Hence, the SLR NMR response, especially that from SLR NMR analysis in the laboratory frame (ca. 0.20 eV), reflects bulk Li ion dynamics in the crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ rather than in any amorphous regions. The measurements carried out so far build a helpful basis with which to understand Li ion dynamics in the $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramics, which is, in our opinion, an important issue that needs to be controlled if the material is to be applied in bulk-type all-solid-state batteries.

Acknowledgements

We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions and, in particular, V. Pregartner (TU Graz, ICTM) for her help with sample preparation and characterization. Moreover, we thank Professor Dr. F. Mautner and Dr. B. Bitschnau for their help in carrying out the XRD measurements. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and De-

velopment is greatly appreciated. Furthermore, we thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the DFG Research Unit 1277, subproject 7, Li diffusion in nanostructured materials (WI 3600, 4-2) as well as within the DFG SPP 1415 (WI 3600, 5-2).

Keywords: ceramics · energy conversion · lithium · NMR spectroscopy · solid-state structures

- [1] S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 1704.
- [2] R. Palacin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2565.
- [3] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [4] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691.
- [5] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [6] R. M. Dell, D. A. J. Rand, *J. Power Sources* **2001**, *100*, 2.
- [7] E. Holden, K. G. Hoyer, *Trans. Res. D* **2005**, *10*, 395.
- [8] D. Larcher, J.-M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19.
- [9] R. van Noorden, *Nature* **2014**, *507*, 26.
- [10] J.-M. Tarascon, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 777.
- [11] D. Doughty, E. P. Roth, *Electrochem. Soc. Interface* **2012**, *21*, 37.
- [12] A. W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltzsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 3633.
- [13] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4714.
- [14] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7925.
- [15] T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka, *Solid State Ionics for Batteries*, Springer-Verlag, Tokyo, **2005**.
- [16] A. Hayashi, K. Minami, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1919.
- [17] J. B. Bates, N. J. Dudney, A. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 33.
- [18] K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada, S. Kondo, *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 288.
- [19] R. Komiya, A. Hayashi, M. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 83.
- [20] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911.
- [21] A. Hayashi, K. Minami, M. Tatsumisago, *J. Solid State Electrochem.* **2010**, *14*, 1761.
- [22] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918.
- [23] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2721.
- [24] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1163.
- [25] T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, T. Ohta, A. Sakuda, H. Sakaebe, H. Kobayashi, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *ECS Electrochem. Lett.* **2014**, *3*, 31.
- [26] J. Kim, M. Eom, S. Noh, D. Shon, *J. Power Sources* **2013**, *244*, 476.
- [27] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627.
- [28] Y. Onodera, K. Mori, T. Otomo, M. Sugiyama, T. Fukunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2012**, *81*, 44802.
- [29] K. Mori, T. Ichida, K. Iwase, T. Otomo, S. Kohara, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Oguni, Y. Onodera, T. Fukunaga, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *584*, 113.
- [30] M. Wilkening, A. Kuhn, P. Heitjans, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 54303.
- [31] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.-D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 2.
- [32] A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 94302.
- [33] V. Epp, M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **2012**, *82*, 20301.
- [34] P. Heitjans, J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*, Springer, Berlin, **2005**.
- [35] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2118.
- [36] V. Epp, Ö. Gün, H. Deiseroth, M. Wilkening, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7123.
- [37] K. Hayamizu, Y. Aihara, *Solid State Ionics* **2013**, *238*, 7.
- [38] K. Hayamizu, Y. Aihara, N. Machida, *Solid State Ionics* **2014**, *259*, 59.
- [39] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [40] D. C. Ailion, C. P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *12*, 168.
- [41] C. P. Slichter, D. C. Ailion, *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A1099.
- [42] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison - Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, Reading, Mass., **1981**.
- [43] Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756.
- [44] A. K. Jonscher, *Nature* **1977**, *267*, 673.
- [45] R. Bertemann, W. Müller-Warmuth, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53*, 863.
- [46] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679.
- [47] M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nuspil, W. Bensch, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6199.
- [48] P. Richards, *Solid State Commun.* **1978**, *25*, 1019.
- [49] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [50] W. Küchler, P. Heitjans, A. Payer, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* **1994**, *70-71*, 434.
- [51] A. Hayashi, K. Minami, S. Ujjie, M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356*, 2670.
- [52] A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electron. Mater. Lett.* **2012**, *8*, 199.

Received: April 16, 2015
Published online on July 16, 2015

4. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, an unterschiedlichen (teilkristallinen) Materialien, zu denen insbesondere nanokristalline Keramiken bzw. Glaskeramiken gehören sollten, den Einfluss von struktureller Ordnung und Unordnung auf die Li-Bewegungsprozesse zu studieren. Dabei sollten die (grob-)kristallinen und glasigen Stoffe gleicher chemischer Zusammensetzung als Referenzpunkte dienen. Die unterschiedlichen Proben wurden mit Hilfe einer Hochenergie-Planetenmühle aus den kommerziell erhältlichen mikrokristallinen Ausgangsmaterialien hergestellt. Die so gewonnenen nanostrukturierten Materialien, die sich durch einen z. T. hohen Anteil an Grenzflächenregionen auszeichnen, könnten für einige der bisher diskutierten Li-Batteriesysteme als Festelektrolyte oder Schutzschichten relevant werden. Die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Diffusionsparameter waren in erster Linie die Impedanzspektroskopie sowie die NMR-Spektroskopie. Durch Kombination der beiden Techniken konnte ein weites dynamisches Zeit- sowie Temperaturfenster abgedeckt werden.

LiAlO₂. Das mikrokristalline γ -Lithiumaluminiumoxid entpuppte sich neben Li-TaO₃ [107] und LiNbO₃ [108, 109] als ein weiteres wertvolles Beispiel, bei dem durch Kugelmahlen eine drastische Zunahme der Li-Ionendiffusion hervorgerufen wird. Bereits nach kurzen Mahldauern von nur 30 Minuten kommt es zu einer Zunahme der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen. Nach 8 Stunden Mahlen ist das mikrokristalline Ausgangsmaterial quasi amorph und die Leitfähigkeit steigt nochmal um weitere 2 Größenordnungen. Die Aktivierungsenergie sinkt dabei von 1.13 eV für das Startmaterial auf 0.79 eV für das 8 Stunden gemahlene Material. Neben der Ionenleitfähigkeit wurde auch der Einfluss des Kugelmahlens auf die strukturelle Änderungen untersucht. Mithilfe von HR-TEM Aufnahmen, XRD und SAXS konnte für lange Mahldauern eine eindeutige amorphe Matrix in der sich noch vereinzelt kleine Kristallite, befinden nachgewiesen werden. Auch die Bildung der Hochdruck- δ -Phase wurde mittels XRD und ²⁷Al MAS NMR beobachtet.

γ -LiAlO₂-Einkristalle dienten als Modellverbindung, um extrem langsame Ionen-sprünge zu erfassen. Die Einkristalle wurden mit Hilfe von elektrischer und mecha-nischer Anregung untersucht. Die ausgewerteten Impedanz- und DMA-Daten deu-ten auf ein einfaches Debye-Verhalten hin, die zugehörige Aktivierungsenergie von 1.12 eV und stimmen mit früheren NMR-Messungen, die den intrinsischen Ionen-transport erfasst haben, gut überein. Der ultralangsame Diffusionsprozess konnte mit den beiden Methoden über einen dynamischen Bereich von 10 Größenordnun-gen untersucht werden.

Li₂TiO₃ und **Li₂B₄O₇**. Genau wie im LiAlO₂ konnten auch in diesen beiden Mate-rialien eine Zunahme der Ionenleitfähigkeit durch mechanische Behandlung in ei-ner Hochenergie-Planetenmühle nachgewiesen werden. Im Falle des Tetraborates kommt es allerdings durch das Kugelmahlen zu keiner Verkleinerung der Kristallit-größe sondern nur zu einer Amorphisierung der Ausgangsmaterials, dies wird durch ¹¹B-MAS-NMR-Messungen gestützt.

Li₇P₃S₁₁. Die Glaskeramik Li₇P₃S₁₁ wurde durch Kugelmahlen und anschließen-dem Sintern der beiden Ausgangsprodukte Li₂S und P₂S₅ hergestellt. In weiterer Folge wurden der Ladungsträgertransport und die Li-Ionendynamik komplementär mithilfe von ⁶Li- und ⁷Li-NMR-Spektroskopie sowie Impedanzspektroskopie unter-sucht. Die gefundene Ionenleitfähigkeit von 2×10^{-4} S/cm stimmt sehr gut mit der für amorphes Li₇P₃S₁₁ überein, das von Hayashi *et. al.* untersucht wurde. Mithilfe der NMR-Spektroskopie ist ein Einblick in die kurzreichweitige, sowie in die lang-reichweitige *bulk*-Li-Diffusion möglich, wobei vor allem die $T_{1\rho}$ Ergebnisse darauf deuten, dass mindestens drei separate Kernspin-Relaxationsprozesse stattfinden. Dies erklärt die sehr komplexe Li-Diffusion in der Glaskeramik, die in ersten theo-retischen Studien erkennbar wurde. Die gewonnen Ergebnisse leisten einen wichti-gen Beitrag zum Verständnis der Transportprozesse in diesem Material und sind für einen möglichen Einsatz in einer *bulk*-Li-Ionenbatterie von hohem Interesse.

A. Anhang

A.1 Festkörper-NMR-Setup

Die gesamten NMR-Experimente wurden an Bruker Avance III Festkörper-NMR-Spektrometern durchgeführt. Dazu standen im Arbeitskreis an der TU Graz zwei Geräte zu Verfügung, ein Avance III 300 mit einem 7 T Magneten und ein Avance III 500 mit einem 11 T Magneten, was einer ^7Li Resonanzfrequenz von 116 MHz bzw. 194 MHz entspricht. Die verwendeten Festkörper-NMR-Probenköpfe sind alle kommerziell bei Bruker erhältlich und für den Einsatz in verschiedenen Temperaturbereichen konzipiert. Die meisten Experimente wurden mit dem Standard-Keramikkopf durchgeführt der für einen Temperaturbereich von 180 K bis 600 K ausgelegt ist. Die Temperaturkontrolle und -einstellung erfolgt dabei über ein Typ T Thermoelement (Cu-CuNi) welches mit einem Eurotherm Temperaturregler verbunden ist. Für tiefere Temperaturen, bis zu 97 K, wurde ein Kryoprobekopf verwendet der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Dabei wurde die Temperatur über eine LakeShore 331 Einheit geregelt, welche wiederum zwei Sensoren, einer im Kryostaten und einer in Probennähe, ausgestattet ist.

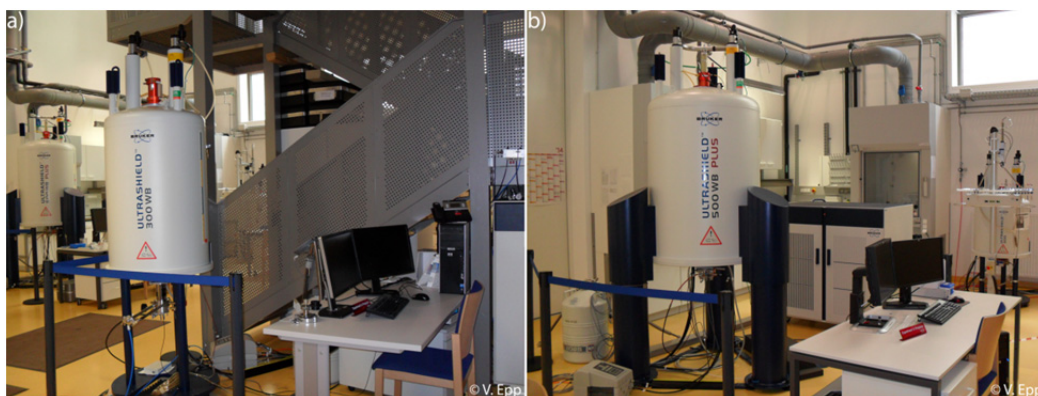


Abbildung A.1: Festkörper-NMR-Arbeitsplätze an der TU Graz; a) Bruker Avance III 300 und b) Bruker Avance III 500.

Der Vollständigkeit halber sollte an dieser Stelle auch noch der Teflonprobenkopf erwähnt werden. Mit ihm ist ein Temperaturbereich von 180 K bis 450 K zugänglich und auch er ist ebenso mit einem Typ T Thermoelement ausgestattet.

A.2 Impedanzspektroskopie-Setup

Die Impedanzmessungen wurden nach einer zweipoligen Wechselstrom Methode mit dem Breitband-Spektrometer Novocontrol Concept 80 Analyzer (Alpha-AN, Novocontrol) durchgeführt. Um einen temperaturregelbaren zwei Zellen-Aufbau zu gewährleisten, ist der Analyzer dabei mit einer BDS 1200 Zelle zusammen mit einer aktiven ZGS-Zellschnittstelle verbunden. Die Temperatur wird automatisch von einem QUATRO Kryosystem (Novocontrol) geregelt. Um einen möglichst konstanten Stickstoffstrom durch die Zelle zu erhalten ist das Kryosystem mit einem Heizelement verbunden, welches im Inneren eines Flüssigen-Stickstoff-Dewars einen spezifischen Druck erzeugt. Bei dem so frisch evaporierten Stickstoff kann mittels einer Gasdüse die Temperatur auf ± 0.1 K eingestellt werden, und so mit einer sehr

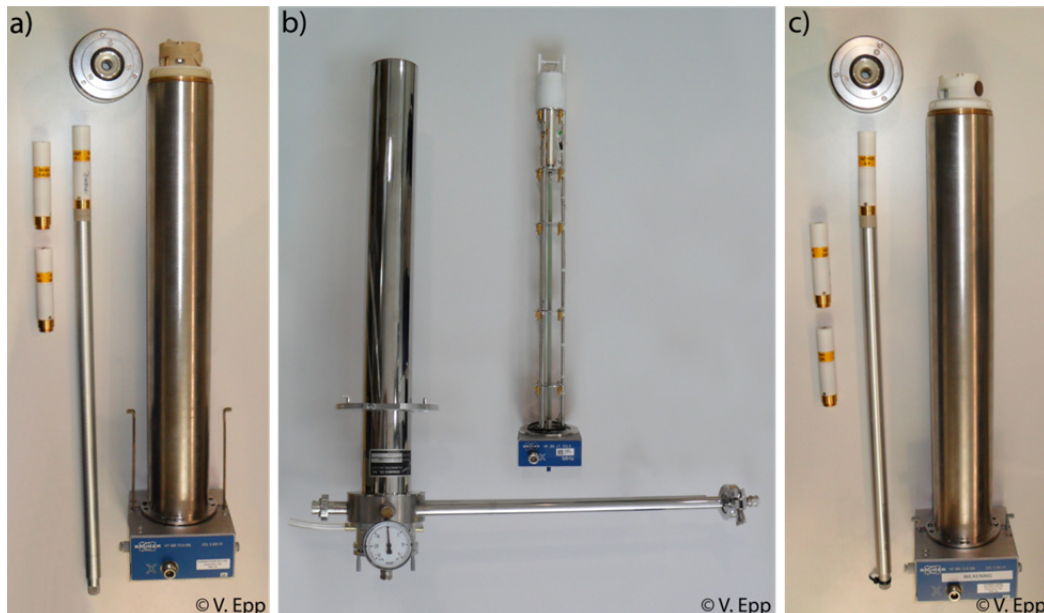


Abbildung A.2: Die in dieser Arbeit verwendeten Probenköpfe sind alle kommerziell bei Bruker erhältlich. a) zeigt den Keramikkopf mit dem in einem Temperaturbereich von 180 K bis 600 K gemessen werden kann, in b) ist der Kryokopf zu sehen. Durch kühlen mit flüssigem Helium sind Temperaturen bis zu 10 K erreichbar. In c) ist der Teflonkopf abgebildet, mit ihm ist lediglich ein Temperaturbereich von 108 K bis 450 K zugänglich.

stabilen Temperatur im Bereich von 170 K bis 573 K durch die Probenzelle geleitet werden.

Um Temperaturen bis theoretisch 1870 K zu erreichen, wird eine Novotherm-HT 1600 Zelle verwendet. Auch hier wird Stickstoff für die Temperatureinstellung verwendet, mit einer Temperaturauflösung von 0.1 K. Die Zellen wurden über eine IEEE 488 (GPIB), im Fall der HT-Zelle über eine ZG4, Schnittstelle mit der WinDETA Software betrieben. Alles in allem ist mit diesem Aufbau, der BDS-Zelle und der HT-Zelle, ein Frequenzbereich von wenigen μHz bis zu 20 MHz und ein Temperaturbereich von 170 K bis 1870 K zugänglich.



Abbildung A.3: Novocontrol Breitband-Spektrometer Concept 80 für dielektrische Messungen von wenigen μHz bis 20 MHz. a) ZGS-Messzelle, b) ZG4-Schnittstelle, c) AUSTRO-Temperatursteuerung, d) Alpha-A-Analyzer, e) Hochtemperaturofen bis 1870 K, g) NorECs Hochtemperaturzelle, h) Dewar zum Erhalten der Temperatur an der Messzelle mit einer Genauigkeit von ± 0.1 K, i) Hochfrequenzzelle mit zugehörigem Agilent E4991 Hochfrequenz-Impedanzanalysator, j), für einen Frequenzbereich von 1 MHz bis zu 3 GHz. Das System wird über den PC mit der WinDETA-Software gesteuert.

A.3 Software

Die für diese Arbeit verwendeten Softwares zum Erfassen, Auswerten und zur grafischen Darstellung ist hier aufgelistet.

WinDETA 5.73 (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. KG): Software zur Durchführung aller Impedanzexperimente und zum Export der erhaltenen Daten.

TopSpin 3.1 (Bruker BioSpin GmbH): Verwendet für alle NMR-Experimente am Avance III 300 und 500. Weiters wurden mit dieser Software Phasenkorrekturen der erhaltenen NMR-Spektren gemacht sowie diese damit Fourier transformiert.

IGOR Pro 6.37: Auswertung und Bearbeitung und Darstellung aller erhaltenen Daten aus NMR- und Impedanzspektroskopie.

Diamond 3.2: Verwendet für die Visualisierung von Kristallstrukturen.

DMFIT Programm: Software zum Umwandeln von großen Dateiformaten aus TopSpin 3.1 in ACSII-Dateien um sie in weiterer Folge in IGOR Pro bearbeiten zu können.

CorelDRAW X7: Zur grafischen Nachbearbeitung von Grafiken für Paper, Vorträge und Poster.

Microsoft Word 2010: Textprogramm zum Schreiben dieser Arbeit sowie für die Papers die in dieser Arbeit enthalten sind.

A.4 NMR-Pulsfolgen

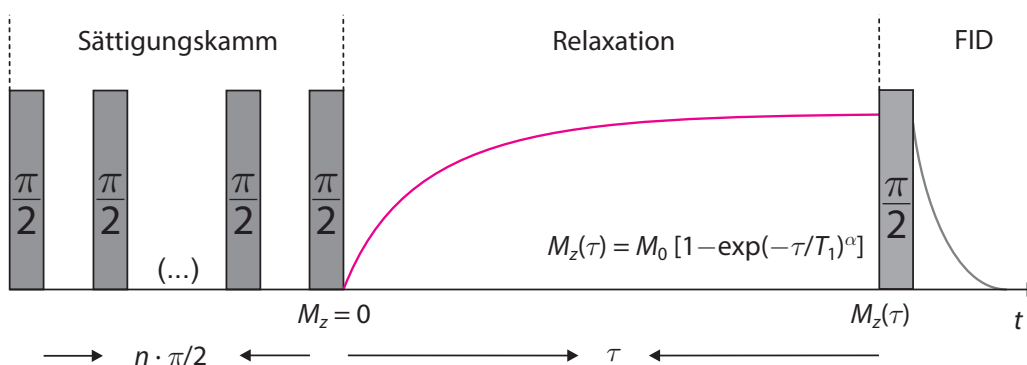


Abbildung A.4: Schematische Darstellung des Sättigungspulses zur Erfassung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 im Laborkoordinatensystem.

Sättigungspulsfolge. Zur Bestimmung der NMR-Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Laborkoordinatensystem T_1 wurden Sättigungspulsfolgen verwendet. Dabei wird zunächst mit Hilfe einer Pulsfolge der aus $n \pi/2$ -Zerstörungspulsen besteht die longitudinale Magnetisierung M_z der Probe zerstört. Der anschließende Wiederaufbau der Magnetisierung $M_z(t)$ kann über die Wartezeit τ variiert werden. Durch einen weiteren $\pi/2$ -Puls nach der Wartezeit wird ein FID erzeugt der dann gemessen werden kann. Die Amplitude des erhaltenen FIDs ist proportional zur Magnetisierung und ergibt bei Auftragung als Funktion von τ eine gestreckte Exponentialfunktion wie sie in Abb. A.4 dargestellt ist.

Spin-Locking-Pulsfolge. Mit der in Abbildung A.5 schematisch dargestellten Spin-Locking-Pulsfolge können Spin-Gitter-Relaxationszeiten im rotierenden Koordinatensystem gemessen werden [107, 108, 109, 110]. Dabei stellt der erste $\pi/2$ -Puls eine transversale Magnetisierung in der x - y -Ebene her wobei diese im Lockingfeld für eine variable Zeit τ „Spin gelockt“ durch das Magnetfeld B_1 ist. Nach dem Abschalten des Magnetfeldes B_1 wird die Magnetisierung wieder in Form eines FIDs aufgenommen. Die aufgenommenen Transienten als Funktion von τ können wiederum mit der in Abb. A.5 dargestellten Fitfunktion parametrisiert werden. Um sicher zu gehen, dass sich innerhalb des Systems ein Gleichgewicht eingestellt hat wird sowohl bei der Sättigungspulsfolge als auch bei der Spin-Locking-Pulsfolge ein „Recycle Delay“ von mindestens $5 \times T_1$ eingestellt.

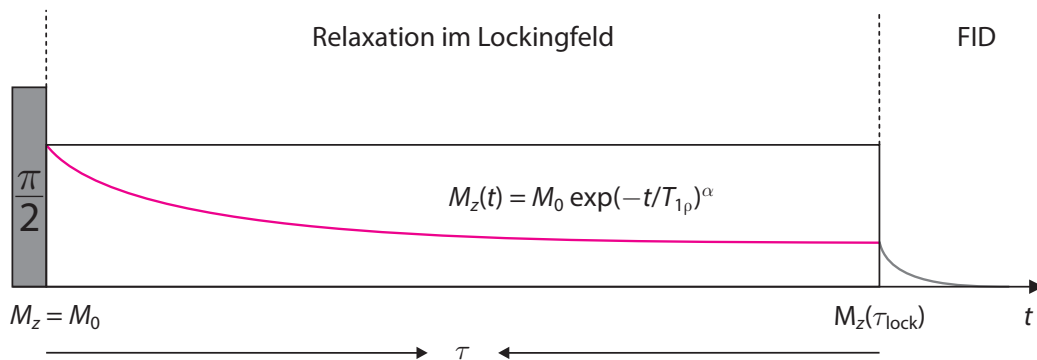


Abbildung A.5: Spin-Locking-Pulsfolge zur Bestimmung von $T_{1\rho}$, der Spin-Gitter-Relaxation im rotierenden Koordinatensystem.

^7Li NMR-SAE-Pulsfolge. Mit Hilfe der Jeener-Broekaert-Pulsfolge, wie in Abb. A.6 dargestellt, können Spin-Echos und ultralange Diffusionsprozesse aufgezeichnet werden. Sie ist eine modifizierte Spin-Echo-Pulsfolge der wieder ein $\pi/2$ -Puls vorangeht und nach einer Präparationszeit t_p von zwei $\pi/4$ -Pulsen gefolgt wird. Die Zeit zwischen den beiden $\pi/4$ -Pulsen wird als Mischzeit bezeichnet und kann von wenigen μs bis zu mehreren hundert s variieren.

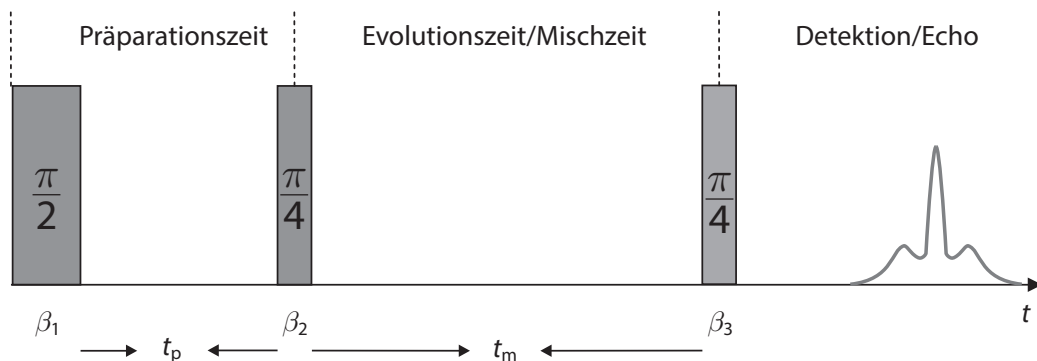


Abbildung A.6: Die Jeener-Broekaert-Pulsfolge wird verwendet um Spin-Aglnment-Echos als Funktion der Präparationszeit t_p und der Mischzeit t_m aufzunehmen.

B. Publikationsliste

B.1 Publikationen in referierten Journalen

Mechanical detection of ultraslow, Debye-like Li-ion motions in LiAlO₂ single crystals

Langer, J.; Wohlmuth, D.; Gregorova, A.; Epp, V.; Stelzer, F. and Wilkening, M.; Ann. Phys., 2015, 7-8, 523-530

Fast but Complex — Fast Li⁺ Ion Dynamics in the Solid Electrolyte Li₇P₃S₁₁ as Seen by ^{6,7}Li NMR Spin-Lattice Relaxation

Wohlmuth, D., Epp, V. and Wilkening, M.; ChemPhysChem. doi: 10.1002/cphc.201500321

Li ion dynamics in nanocrystalline and structurally disordered Li₂TiO₃

Brandstätter, H., Wohlmuth, D., Bottke, P., Pregartner, V. and Wilkening, M.; Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2015, in press

Order vs Disorder — Huge Increase in Ionic Conductivity of Nano-Crystalline LiAlO₂ Embedded in an Amorphous-Like Matrix of Lithium Aluminate

Wohlmuth, D., Epp, V., Bottke, P., Bitschnau, B., Letofsky-Papst, I., Kriechbaum, M., Amenitsch, H., Hofer, F., and Wilkening, M.; Journal of Materials Chemistry A, 2014, 47, 20295 – 20306

B.2 Vorträge

Fast but Complex — Ultrafast Li Ion Dynamics in the Li₇P₃S₁₁ Glass Ceramic as Seen by ^{6,7}Li NMR and Conductivity Studies

Wohlmuth, D. and Wilkening, M.; 11th CMCEE, Vancouver (CAN) (2015)

Extremely Mobile Ions- How to Probe Ultrafast Li⁺ Dynamics in Solid Electrolyts by Time-Domain NMR

Wohlmuth, D. and Wilkening, M.; Bunsen Kolloquium – Solid State Batteries from Fundamentals to Application, Frankfurt (DE) (2014)

Increasing the Li⁺ Diffusivity of Poorly Conducting Solids by Mechanical Treatment

Wohlmuth, D., Epp, V., Bottke, P., Bitschnau, B., Letofsky-Papst, I., Kriechbaum, M., Amenitsch, H., Hofer, F., and Wilkening, M.; Dimat, Münster (DE) (2014)

Increasing the Li Diffusivity of Poorly Conducting LiAlO₂ by Mechanical Treatment

Wohlmuth, D., Epp, V., Bottke, P., Bitschnau, B., Letofsky-Papst, I., Kriechbaum, M., Amenitsch, H., Hofer, F., and Wilkening, M.; DocDays & Summer School, Graz (AT) (2014)

Increasing the Li Diffusivity of Poorly Conducting Li₂B₄O₇ by Mechanical Treatment

Wohlmuth, D., Epp, V., and Wilkening, M.; Research period Montpellier (FR) (2014)

B.3 Posterpräsentationen

Fast Li Ion Transport in the Li₇P₃S₁₁ Glass Ceramic as Seen by ^{6,7}Li NMR Relaxometry

Wohlmuth, D, Epp, V and Wilkening, M.; 15th European Conference on Solid State Chemistry, Vienna (AT) (2015)

Complex Ultrafast Li Ion Dynamics in Li₇P₃S₁₁ as Seen by ^{6,7}Li NMR Relaxometry and Line Shape Studies

Wohlmuth, D, Epp, V and Wilkening, M.; Bunsen Kolloquium – Solid State Batteries from Fundamentals to Application, Frankfurt (DE) (2014)

High-energy and high-power electrochemical energy storage based on dual intercalation/radical electrodes

Wohlmuth, D., Fontaine, O., Freunberger, S. and Wilkening, M.; ECS 226th Meeting, Cancun (MEX) (2014)

^7Li ion diffusion in isotope-diluted glassy $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ - the generation of pure spin-3/2 spin-alignment NMR echoes

Wohlmuth, D., Epp, V., Bauer, U., Welsch, A.-M., Behrens, H., and Wilkening, M.; Diffusion Fundamentals V, Leipzig (DE) (2013)

Nanostructured solid electrolytes: Increasing the Li diffusivity of poorly conducting $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ by mechanical treatment

Wohlmuth, D., Epp, V., Dunst, A., and Wilkening, M.; International Battery Association Meeting, Barcelona (ES) (2013)

Li ion dynamics in isotope-diluted glassy $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ - The generation of pure spin-3/2 Jeener-Broekaert NMR echoes

Wohlmuth, D., Epp, V., Bauer, U., Welsch, A.-M., Behrens, H., and Wilkening, M.; 15. Österreichische Chemietage, Graz (AT) (2013)

Click Chemistry for Post-Modification of Polymers

Wohlmuth, D., Gallas, K., Knall, A.-C., and Slugovc, C.; 14. Österreichische Chemietage, Linz (AT) (2011)

Literatur

- [1] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**, 549-560 (1905).
- [2] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, Weinheim: WILEY-VCH (1995).
- [3] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Weinheim: WILEY-VCH (2001).
- [4] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids - An Introduction*, Berlin: Springer (1982).
- [5] P. Heitjans and S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1257 (2003).
- [6] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **1**, 1 (1992).
- [7] R. Siegel, *Encyclopedia of Applied Physics*, pp. 173-200, New York, WILEY-VCH (1994).
- [8] S. V. Divinski und L. N. Larikov, *Defect and Diffusion Forum*, **1469**, 143 (1997).
- [9] H. J. Höfler, H. Hahn und R. S. Averback, *Defect and Diffusion Forum*, **195**, 75 (1991).
- [10] C. C. Koch, *Materials Science and Technology*, Weinheim: WILEY-VCH (1991).
- [11] W. Schatt und H. Worch, *Werkstoffwissenschaft*, Weinheim: WILEY-VCH (2003).
- [12] H. Scholze, *Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften*, Berlin: Springer (1977).
- [13] F. Ernsberger, *Glass: Science and Technology*, New York: Elsevier (1980).
- [14] O. V. Mazurin und Y. V. Gankin, *Glass transition temperature: problems of measurements and analysis of the existing data*, in International Congress on Glass, Strasbourg (2007).
- [15] W. Vogel, *Glaschemie*, Berlin: Springer (1992).
- [16] H. Scholze, *Glas*, Berlin: Springer (1988).
- [17] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegung in Festkörpern*, Berlin: Logos (2005).
- [18] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids; Gases*, New York: Academic Press (1960).

- [19] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Berlin: Springer (2007).
- [20] J. Philibert, *Diffusion Fundamentals*, **2**, 1-10 (2005).
- [21] A. Fick, *Ann. Phys.*, **170**, 59-86 (1855).
- [22] A. Fick, *J. Membr. Sci.*, **100**, 33-38 (1995).
- [23] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **324**, 371-381 (1906).
- [24] M. Smoluchowski, *Ann. Phys.*, **326**, 756-780 (1906).
- [25] A. Einstein und M. Smoluchowski, *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung*, Thun/Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch (1997).
- [26] J. Perrin, *Ann. Chim.*, **18**, 5-114 (1909).
- [27] J. I. Frenkel, *Z. Physik*, **35**, 652 (1926).
- [28] C. Wagner und W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 162 (1930).
- [29] G. E. Murch, *In Phase Transformations in Materials*, pp. 171-238, Weinheim, WILEY-VCH (2001).
- [30] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2012).
- [31] W. Kleber, H.-J. Bausch und J. K. D. Böhm, *Einführung in die Kristallographie*, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH (2010).
- [32] P. Heitjans and J. Kärger, Eds., *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*, Berlin, Heidelberg: Springer (2005).
- [33] A. S. Wadhwa und H. S. Dhaliwal, *Textbook of Engineering Material and Metallurgy*, New Dehli: University Science Press (2008).
- [34] P. Heitjans, *Solid State Ion.*, **19**, 50-64 (1986).
- [35] S. Indris, P. Heitjans, R. Uecker und B. Roling, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14243 (2012).
- [36] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris, *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*, Berlin: Springer (2005).
- [37] P. Heitjans, *Solid State Ion.*, **18**, 50 (1986).
- [38] D. Wilmer, H. Feldmann und R. E. Lechner, *Physica B*, **276**, 232 (2000).
- [39] D. Haarer und H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Darmstadt: Steinkopf (1995).
- [40] J. R. M. Donald, *Impedance Spectroscopy*, New York: Wiley (1987).
- [41] E. Ratai, U. Schöo, C. Cramer und M. H., *Defect Diffus. Forum*, **194**, 925 (2001).

- [42] C. Martiny, S. Murugavel, B. Roling, F. Natrup, H. Bracht und M. D. Ingram, *Glass Technol.*, **43C**, 309 (2002).
- [43] E. Barsoukov und J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*, Hoboken: Wiley (2005).
- [44] J. C. Kimball und L. W. Adams, *Phys. Rev. B*, **18**, 5851 (1978).
- [45] A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673 (1977).
- [46] F. Bloch, *Nobel Lecture: The Principle of Nuclear Introduction*, Nobelprize.org, p. Nobel Media AB 2014. Web. (2015).
- [47] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford: Clarendon Press (1962).
- [48] D. Michel, *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*, Berlin: Akademie-Verlag (1981).
- [49] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Chichester, UK: WILEY (2010).
- [50] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag (1978).
- [51] M. Mehring, *Principle of High Resolution NMR in Solids*, Berlin: Springer-Verlag (1983).
- [52] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons (2008).
- [53] M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy Principles and Applications*, Oxford: Blackwell Science Ltd. (2002).
- [54] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford: Oxford University Press (1999).
- [55] S. W. Kelly und C. A. Sholl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 3317 (1992).
- [56] N. Bloembergen, E. M. Purcell und R. V. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
- [57] A. Bunde, W. Dieterich, P. Maass und M. Meyer, *Diffusion in Condensed Matter*, pp. 813-856, Berlin, Springer (2005).
- [58] W. Küchler, *Kernspinresonanz-Untersuchungen zur Diffusion von Li in der schichtstrukturierten und der kubischen Interkalationsverbindung Li_xTiS_2* , Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [59] P. Richards, *Solid State Commun.*, **25**, 1019 (1978).
- [60] M. Wilkening und P. Heitjans, *Phys. Rev. B*, **77**, 024311 (2008).
- [61] F. Qi, *^2H - und ^7Li -NMR-Untersuchungen zur Dynamik an Ionenleitern*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2003).

- [62] B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker und P. Heitjans, *PCCP*, **14**, 11974-11980 (2012).
- [63] M. Wilkening, W. Küchler und P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 65901 (2006).
- [64] M. Wilkening und P. Heitjans, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 9849-9862 (2006).
- [65] J. Jeener und P. Broekaert, *Phys. Rev.*, **157**, 232 (1967).
- [66] R. Böhmer, *J. Magn. Reson.*, **147**, 78-88 (2000).
- [67] R. Böhmer, K. R. Jeffrey und M. Vogel, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **50**, 87-174 (2007).
- [68] E. Quartarone und P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 2525 (2011).
- [69] P. Knauth, *Solid State Ion.*, **180**, 911 (2009).
- [70] R. Murugan, V. Thangadurai und W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7778 (2007).
- [71] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle und J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 19378 (2011).
- [72] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno und M. Yonemura, *Nature Mater.*, **10**, 628 (2011).
- [73] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. S. auf der Günne, S. Dehnen und B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15694 (2013).
- [74] Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone und L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 975 (2013).
- [75] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth und M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2118 (2013).
- [76] H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss und M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 755 (2008).
- [77] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck und J. D. Robertson, *Solid State Ion.*, **53-56**, 647 (1992).
- [78] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga und M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **17**, 918 (2005).
- [79] F. Mizuno, C. Yada und H. Iba, *Solid-State Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles*, Amsterdam, Elsevier (2014).
- [80] B. Roling und M. D. Ingram, *Phys. Rev. B*, **57**, 14192 (1998).

- [81] B. Roling, A. Happe, M. D. Ingram und K. Funke, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4122 (1999).
- [82] B. Roling und M. D. Ingram, *Solid State Ion.*, **105**, 48 (1998).
- [83] M. D. Ingram und B. Roling, *J. Non-Cryst. Solids*, **265**, 113 (2000).
- [84] M. D. Ingram und B. Roling, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S1595 (2003).
- [85] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumide, Y. Segawa, S. Ida, T. Fukuda und K. Yamanouchi, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3492 (1997).
- [86] T. Sugawara, R. Komatsu und S. Uda, *Solid State Commun.*, **107**, 233 (1998).
- [87] T. Nakamura, M. Katagiri, M. Ukibe, T. Ikeuchi und M. Ohkubo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **520**, 67 (2004).
- [88] O. T. Antonyak, V. Adamiv, Y. V. Burak und I. M. Teslyuk, *Funct. Mater.*, **3**, 452 (2002).
- [89] T. Sugawara, R. Komatsu und S. Uda, *Opt. Mater.*, **2**, 225 (1999).
- [90] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.*, **15**, 190 (1962).
- [91] H. Hain, M. Scheuermann, R. Heinzmann, L. Wünsche, H. Hahn und S. Indris, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **42**, 9-16 (2012).
- [92] N. Roux, S. Tanaka, C. Johnson und R. Verrall, *Fusion Engineering und Design*, **41**, 31-38 (1998).
- [93] X. Wu, Z. Wen, X. Xu und J. Han, *Solid State Ionics*, **1793**, 1779-1782 (2008).
- [94] J. W. Davis und A. A. Haasz, *Journal of Nuclear Materials*, **232**, 65-68 (1996).
- [95] J.-D. Lulewicz und N. Roux, *Fusion Engineering and Design*, **51**, 745-750 (1998).
- [96] M. Castellanos und A. R. West, *Journal of Material Science*, **14**, 450-454 (1979).
- [97] N. V. Tarakina, R. B. Neder, T. A. Denisova, L. G. Maksimova, Y. V. Baklanova, A. P. Tyutyunnik und V. G. Zubkov, *Dalton Trans.*, **39**, 8168-8176 (2010).
- [98] A. Hayashi, K. Minami und M. Tatsumisago, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 1919 (2009).
- [99] J. B. Bates, N. J. Dudley, A. Neudecker, A. Ueda und C. D. Evans, *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000).

-
- [100] K. Iwamoto, N. Aotani, K. Takada und S. Kondo, *Solid State Ionics*, **79**, 288 (1995).
- [101] R. Komiya, A. Hayashi, M. Morimoto, M. Tatsumisago und T. Minami, *Solid State Ionics*, **140**, 83 (2001).
- [102] A. Hayashi, K. Minami und M. Tatsumisago, *J. Solid State Electrochem.*, **14**, 1761 (2010).
- [103] V. Epp und M. Wilkening, „*Li-ion Dynamics in Solids as Seen Via Relaxation NMR*,“ in *Handbook of Solid State Batteries*, pp. 133-190, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2015).
- [104] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi und M. Tatsumisago, *Solid State Ion.*, **178**, 1163 (2007).
- [105] J. Kim, M. Eom, S. Noh und D. Shon, *J. Power Sources*, **244**, 476 (2013).
- [106] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi und M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014).
- [107] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff und P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, **97**, 9291 (2008).
- [108] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff und M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, **134**, 67 (2007).
- [109] P. Heitjans, E. Tobschall und M. Wilkening, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.*, **97**, 161 (2008).
- [110] D. C. Ailion und C. P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 168 (1964).
- [111] C. P. Slichter und D. C. Ailion, *Phys. Rev.*, **135**, A1099-A1110 (1964).
- [112] D. Wolf, *Phys. Rev. B.*, **10**, 2724-2732 (1974).
- [113] E. Fukushima und S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, Reading, Mass. (1981).

Danksagung

Im Zuge meiner Arbeit am ICTM durfte ich in den letzten drei Jahren so viele Menschen kennen lernen, die mir geholfen haben, mich unterstützt haben und mich beraten haben. Besonders möchte ich mich bedanken, dass sie meine Freunde geworden sind.

In erste Linie gilt mein größter Dank Herrn Prof. Dr. Martin Wilkening, der mir die Möglichkeit gegeben hat meine Dissertation an diesem Institut, in einer tollen Arbeitsgruppe mit einem spannenden Thema durch zu führen. Ich danke ihm für die Betreuung, die vielen Diskussionen, die Zeit die er sich stets für mich genommen hat, die Möglichkeit meine Arbeit im Ausland zu präsentieren und alle Annehmlichkeiten, die ich im Zuge der Arbeit genießen durfte.

Viele weitere Personen haben mit ihrem Wissen und der Bereitschaft dieses weiter zu geben, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ein ganz großer Dank geht an Herrn Dr. Viktor Epp für die ständige Unterstützung beim Erlernen der Messtechniken, die vielen Diskussionen und die kritischen Durchsicht meiner Dissertation. Weiters danke ich Prof. Dr. Franz Mautner sowie Dr. Brigitte Bitschnau für die Unterstützung bei den XRD-Messungen, Prof. Dr. Ferdinand Hofer und Dr. Ilse Letofsky-Papst für die SEM- und HR-TEM-Aufnahmen, Prof. Dr. Heinz Amentisch und Dr. Manfred Kriechbaum für die SAXS-Messungen, Dr. Ilie Hanzu für die Unterstützung bei elektrochemischen Fragen und Patrick Bottke sowie Bernhard Stanje für die Hilfe bei den MAS-NMR-Messungen. Ein großer Dank geht auch an Veronika Pregartner für die Hilfe bei den Laborarbeiten, sowie an alle Mitglieder der AG Wilkening und ganz speziell an meinen Schreibraumkollegen Julia Langer, Andreas Dunst und Viktor Epp, danke für die vielen Diskussionen und die vielen lustigen Stunden die wir zusammen hatten.

Ein ganz großer Dank geht an dich Kathi, für die Durchsicht der Arbeit und die Zeit mit dir. *Mit dir ist es endlich unendlich einfach.*

Danke auch an meine Eltern und meinem Bruder für die Unterstützung und die Motivation.