



Dipl.-Ing. Andreas Dunst, BSc

DYNAMIK UND LOKALE STRUKTUR
IN KONVERSIONSMATERIALIEN
FÜR ELEKTROCHEMISCHE
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

Graz, Dezember 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

Abstract

Electrochemical energy storage has become one of the most important topics of our modern society. The rise of electric vehicles and the explosive increase of electronic devices such as laptops, cell phones, tablets etc., call for reliable batteries with extraordinary capacities. Furthermore, the increasing storage of electricity from renewable resources exceeds the capacity of conventional Li-ion batteries. Thus, alternative energy systems have to be explored to secure the long-term needs of the upcoming decades. A thorough characterization plays a crucial role in the determination of the applicability of already existing and newly developed electrode materials. Since rechargeability and performance are directly connected to the mobility of the charge carriers, an in-depth understanding of the underlying diffusion processes is indispensable for the development of batteries with high-energy densities. To examine ion dynamics over a broad dynamic range a wide repertoire of methods can be applied. Together they allow to gain insights from both a macroscopic and a microscopic length scale and help profoundly understand the complex interplay of morphology, defect density, and ion transport.

In the following work the ionic (self-)diffusivity is studied by complementary techniques including variable-temperature conductivity measurements and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The first battery system under investigation addresses metal air batteries and especially the related storage materials forming at discharge. Nanostructured lithium peroxide reveals overall low conductivities even at high temperatures, which underlines the insulating nature of this material. With the introduction of structural disorder and defects *via* high energy ball milling, however, the total conductivity increased by approximately two orders of magnitude. At room temperature this yields an overall conductivity of approximately $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$. The electronic contribution turned out to make up less than 10 % of the total value. The corresponding activation energy decreases from 0.89 eV to 0.82 eV. Two-component ^7Li NMR line shapes point to the generation of a spin subsystem with fast Li ion diffusion due to mechanical treatment. Performing spin-lattice relaxation NMR experiments in the rotating frame of reference, the Li self-diffusion coefficient is estimated to be in the order of $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at $T = 473 \text{ K}$ for these defect-rich regions.

For comparison, the analogous Na peroxide is characterized by extremely low overall conductivities. Even after vigorous mechanical treatment a very poor total

conductivity of $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ was obtained, which is an increase of approximately one order of magnitude in relation to the base material. The milling time has no influence on the activation energy of approximately 1 eV.

The second non-insertion system studied deals with semiconductor grade monocrystalline silicon that served as anode material. The Li-Si alloy investigated revealed relatively fast Li self-diffusivity. Amorphous Li-Si was prepared under realistic electrochemical cycling conditions and exhibits a diffusion coefficient of $D \approx 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 246 K. High-resolution ^6Li MAS NMR demonstrates the temperature-induced structural evolution of this multiphase system towards stoichiometric Li-Si phases. In particular, it indicates the presence of structural motifs that already resemble those of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, which would be expected to form at higher temperatures only.

Keywords: ion diffusion, solid-state NMR spectroscopy, impedance spectroscopy

Kurzfassung

Die elektrochemische Energiespeicherung ist zu einem der wichtigsten Themen unserer modernen Gesellschaft geworden. Das Aufkommen von Elektrofahrzeugen sowie die rasante Zunahme tragbarer elektronischer Geräte wie Laptops, Mobiltelefone, Tablets etc. erfordern zuverlässige Batterien mit hohen Energiedichten. Außerdem drängt der Entwicklungsspielraum der Zwischenspeicherung von erneuerbarer Energie konventionelle Lithiumbatterien immer mehr an die Grenzen ihrer Kapazitäten. Um den langfristigen Bedarf an Energie der nächsten Dekaden zu sichern, ist die Erforschung alternativer Energiespeichersysteme von zentraler Bedeutung. Eine gründliche Charakterisierung bereits existierender aber auch neu entwickelter Elektrodenmaterialien spielt eine entscheidende Rolle bei der Erschließung ihres Anwendungspotentials. Da die Wiederaufladbarkeit und Leistung in unmittelbarem Zusammenhang mit der Mobilität der Ladungsträger stehen, ist ein eingehendes Verständnis der zugrundeliegenden Diffusionsprozesse für die Entwicklung neuer, leistungsstarker Batterien unabdingbar. Zur Bestimmung der Ionendynamik über einen weiten dynamischen Bereich sind eine Vielzahl von Methoden anwendbar. Zusammen ermöglichen sie Einblicke auf makroskopischen sowie mikroskopischen Längenskalen zu gewinnen und das komplexe Zusammenspiel von Morphologie, Defektdichte und dem ionischen Transport tiefgründig zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die ionische (Selbst-)Diffusion durch die komplementären Methoden bestehend aus temperaturvariablen Leitfähigkeitsmessungen und der magnetischen Kernresonanz-Spektroskopie untersucht. Das erste untersuchte Batteriesystem umfasst Metall-Luft-Batterien, insbesondere die bei der Entladung gebildeten Speichermaterialien. Nanostrukturiertes Lithiumperoxid zeigt allgemein sehr niedrige Gesamtleitfähigkeiten, auch bei hohen Temperaturen und bestätigt die angenommene hohe elektrische Isolationswirkung. Durch das Einbringen von struktureller Unordnung und Defekten mittels Hochenergie-Kugelmahlen lässt sich die Gesamtleitfähigkeit um ungefähr zwei Größenordnungen erhöhen. Die bei Raumtemperatur erhaltene Gesamtleitfähigkeit beträgt dann $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$. Der elektronische Beitrag trägt weniger als 10 % zum Gesamtwert bei. Entsprechend sinkt die Aktivierungsenergie von 0.89 eV auf 0.82 eV ab. Die aus zwei Komponenten bestehenden ^7Li -NMR-Linienformen weisen auf die Entstehung eines zweiten Spinsystems nach der mechanischen Behandlung hin. Aus Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im rotierenden Koordinatensystem kann ein Li-Selbstdiffusionskoeff-

fizient in der Größenordnung von $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 473 \text{ K}$ für diese defektreichen Regionen abgeschätzt werden.

Im Vergleich dazu kennzeichnet sich das entsprechende Natriumperoxid durch eine extrem schlechte Gesamtleitfähigkeit von $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ aus, die auch nach intensiver mechanischer Behandlung nur um eine Größenordnung zunimmt. Die Mahldauer hat keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie von ungefähr 1 eV.

Das Zweite nicht auf Insertion basierende System befasst sich mit dem Einsatz von monokristallinem Silizium in Halbleiterqualität als Anodenmaterial. Die untersuchte Li-Legierung zeigte eine relativ schnelle Li-Selbstdiffusion. Amorphes Li-Si wurde unter realistischen elektrochemischen Zyklisierungsbedingungen hergestellt und besitzt einen Diffusionskoeffizienten von $D \approx 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 246 K. Hochaufgelöste ^6Li -MAS-NMR-Messungen belegen die temperaturbedingte strukturelle Entwicklung stöchiometrischer Li-Si Phasen. Insbesondere konnte das Auftreten von Strukturmotiven, die der Phase $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ entsprechen, gezeigt werden.

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und Methoden	5
2.1	<i>Materialien</i>	5
2.1.1	Kristalline Materialien	6
2.1.2	Nanokristalline Materialien	7
2.1.3	Glas und amorphe Materialien	8
2.2	<i>Diffusion in Festkörpern</i>	10
2.2.1	Fick'sche Gesetze in isotropen Medien	12
2.2.2	Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	13
2.2.3	Diffusion und Defekte	14
2.2.4	Mechanismen der Diffusion	15
2.3	<i>Messung von Diffusionskoeffizienten</i>	19
2.3.1	Selbstdiffusion	21
2.3.2	Diffusion von Ladungsträgern im elektrischen Feld	23
2.3.3	Tracerdiffusion	24
2.4	<i>Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	25
2.4.1	Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie	25
2.4.2	Der Einfluss von Diffusion auf die Spin-Gitter-Relaxation	31
2.4.3	Stimulierte Echo-NMR	36
2.4.4	Magic Angle Spinning	36
2.5	<i>Impedanzspektroskopie</i>	39
2.5.1	Grundlagen	39
2.5.2	Das Sprung-Relaxations-Modell	42
2.5.3	Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsspektren	43

3	Ergebnisse	45
3.1	<i>Lithiumperoxid</i>	46
3.1.1	Short-range Li diffusion <i>vs.</i> long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 – the discharge product in lithium-air batteries	48
3.2	<i>Natriumperoxid</i>	63
3.2.1	Overall conductivity and NCL-Type Relaxation Behavior in Nanocrystalline Sodium Peroxide Na_2O_2 – the discharge product in Na-Air batteries	65
3.3	<i>Silizium</i>	84
3.3.1	Fast Li^+ Self-Diffusion in Amorphous Li–Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry	86
4	Zusammenfassung und Ausblick	97
A	Anhang	101
A.1	<i>Festkörper NMR-Aufbau</i>	101
A.2	<i>Impedanzspektroskopie-Aufbau</i>	101
A.3	<i>Software</i>	102
A.4	<i>NMR-Pulssequenzen</i>	103
B	Publikationsliste	106
B.1	<i>Veröffentlichungen in referierten Fachzeitschriften</i>	106
B.2	<i>Vorträge</i>	107
B.3	<i>Posterbeiträge</i>	107
	Literaturverzeichnis	110
	Danksagung	117

1 Einführung und Zielsetzung

Abgesehen von natürlichen Faktoren, die das globale Klima beeinflussen, kann die durch den Menschen verursachte Klimaveränderung nicht mehr geleugnet werden. Die zunehmende Erwärmung der Erdatmosphäre wird maßgeblich durch den Ausstoß von Treibhausgasen verursacht, die seit Beginn der Industrialisierung sukzessive angereichert wurden. Durch einen Technologiewechsel auf elektrochemische Energiespeicherung aus erneuerbaren Energien wäre es möglich den bislang überbeanspruchten Verbrauch fossiler Brennstoffe und den damit verbunden Emissionen entgegen zu wirken. Die Herausforderung nachhaltige und saubere Energie aus Solaranlagen, Wind- oder Wasserkraftwerken für eine kontinuierliche Stromversorgung zu nutzen liegt darin, dass diese nicht immer im gleichen Maße verfügbar ist, um in das Stromnetz eingespeist werden zu können. Aus genau diesem Grund ist die zwischenzeitliche Energiespeicherung von zentraler Bedeutung, um Verbrauchsschwanken innerhalb eines Energienetzwerkes bestmöglich zu decken und gleichzeitig eine stätige Versorgung zu gewährleisten. Darüber hinaus stellt das ständig wachsende Aufkommen von Hybrid- und Elektrofahrzeugen immer wieder neue Ansprüche an die Energie- und Leistungsdichte von bestehenden Batteriesystemen bei einem gleichzeitig erforderlichen Höchstmaß an Sicherheit. Zusätzlich fordert der enorm steigende Bedarf tragbarer Elektronikgeräte in den letzten zwei Dekaden die ständige Weiterentwicklung von Batterietechnologie mit hohen Energiedichten und geringen Kosten, um sich am Markt optimal durchsetzen zu können.

Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit werden konventionelle Lithiumionenbatterien (LIBs), die durch Einlagerung von Lithiumionen in interkalationsfähigen Elektrodenmaterialien funktionieren, noch für die nächsten Jahre verbreitete Energiespeichermedien darstellen. Auf lange Sicht werden jedoch neue Technologien notwendig werden, welche die natürlich begrenzte Energiespeicherkapazität der bestehenden Materialien überschreiten. Eine Strategie, um zu höheren theoretischen Energiedichten zu gelangen, ist von klassischen Interkalationsmaterialien zu

sogenannten Konversionsmaterialien zu wechseln. Die dabei signifikante Erhöhung der Energiespeicherung basiert auf der Verringerung der Anzahl und/oder der atomaren Massen von Atomen pro ausgetauschtem Li. Die sehr hohen theoretischen spezifischen Energien lassen sich z. B. für das in Metall-Luftbatterien gebildete Entladeprodukt Lithium- oder Natriumperoxid finden.

Die Leistung von Batteriesystemen hängt stark von der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit ihrer Komponenten sowie deren Morphologien ab. Durch unterschiedlichste Präparationsmethoden lassen sich maßgeschneiderte Proben herstellen, die als Grundlage zum Studium der Eigenschaften der betreffenden Materialien dienen. Mit Hilfe von Hochenergie-Kugelmahlen lässt sich nicht nur die durchschnittliche Kristallitgröße von Materialien verkleinern, es können auch systematisch strukturelle Unordnung und Defekte in ein Material eingebracht werden. Dies ist oft mit einer Verbesserung der Transporteigenschaften innerhalb des betreffenden Materials verbunden. Aus den erhaltenen Ergebnissen dieser Präparation von nanokristallinen Materialien lassen sich strukturelle Unterschiede herausarbeiten, die in weiterer Folge zum Verständnis des Ladungsträgertransports beitragen können.

Unabhängig von der gewählten Syntheseroute wird mit großem Aufwand an der Entwicklung neuer Energiespeichersysteme geforscht und an der ständigen Verbesserung bereits bestehender Systeme gearbeitet. Dabei hat es sich insbesondere die Materialwissenschaft zu einem zentralen Thema gemacht, durch eine ausführliche Charakterisierung das Wechselspiel von Struktur und Dynamik in zukünftigen Energiespeichermaterialien zu erforschen. Um die Komplexität der zugrunde liegenden Transportprozesse in Festkörpern zuverlässig zu untersuchen und zu verstehen, ist es oft notwendig mit komplementären Methoden zu arbeiten. Dabei lassen sich unterschiedliche Diffusionsparameter über große Zeitfenster, Längenskalen und einen weiten Temperaturbereich umfangreich bestimmen. Aus den erhaltenen Daten lässt sich sehr oft ein Gesamtbild der zugrunde liegenden Bewegungsmechanismen der mobilen Spezies konstruieren. Darauf aufbauend lassen sich wiederum für die Zukunft neue konzeptionelle Ansätze zur Verbesserung dieser Systeme realisieren.

Eine bewährte Methode zur Untersuchung von fundamentalen Diffusionsprozessen in Festkörpern ist die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR). Zu den wesentlichen Vorteilen dieser Methode können die einfache Probenvorbereitung und eine

zerstörungsfreie, elementspezifische Messung genannt werden. Die Methode beruht auf den Wechselwirkungen von Kernspins mit statischen und oszillierenden, lokalen magnetischen und elektronischen Feldern und bietet ein breites Spektrum an verschiedenen Techniken, die es erlauben elementare Sprungprozesse auf unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen zugänglich zu machen. Durch Kombination der unterschiedlichen Techniken gelingt es sowohl kurz- als auch langreichweite Sprungprozesse vom sub-Hz bis in den GHz Bereich zu detektieren. Im Idealfall liefern temperaturabhängige NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (SLR) einen charakteristischen Ratenverlauf, der ein Maximum aufweist. Aus dem erhaltenen Kurvenverlauf lassen sich dynamische Parameter wie die Li-Sprungrate, Aktivierungsenergie und der Selbstdiffusionskoeffizient bestimmen. Aus frequenzabhängigen Spin-Gitter-Relaxationsmessungen können weitere Informationen über Korrelationseffekte und die Dimensionalität des Diffusionsprozesses gesammelt werden. Extrem langsame Diffusionsprozesse lassen sich durch Stimulierte-Echo-NMR-Experimente beobachten, die einen direkten Zugang zu Sprungraten von einzelnen Spins liefern können. Als komplementäre Methode wurde die Impedanzspektroskopie verwendet. Mit Hilfe dieser makroskopischen Methode erhält man Informationen über den langreichweitigen Transport von Ladungsträgern und hat im Falle von nur einer mobilen ionischen Spezies einen einfachen experimentellen Zugang.

Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist es, die Ionenbewegungsprozesse in den Speichermaterialien zweier unterschiedlicher Batteriesysteme zu charakterisieren. Die Entladungsprodukte Lithium- und Natriumperoxid aus Metall-Luftbatterien wurden teilweise selbst hergestellt und auf den Einfluss von struktureller Unordnung untersucht. Im Vordergrund stand die Ermittlung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur sowie eine umfassende Bestimmung von Diffusionsparametern wie Sprungraten, Aktivierungsenergien und Diffusionskoeffizienten. Bei dem zweiten Material handelt es sich um monokristallines Silizium. Der starke Praxisbezug dieses Materials lässt sich insbesondere durch die innerhalb des Projekts „Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries“ durchgeführte Entwicklung einer μ -Batterie verdeutlichen. Um eine optimale Miniaturisierung dieser Zellen zu gewährleisten, sind die Transporteigenschaften in Bezug auf Kontamination durch Li-Diffusion von höchstem Interesse. Des Weiteren wurde der Einfluss kristalliner Phasen, die bei der elektrochemischen Zyklisierung auftreten, bestimmt.

Die vorliegende Dissertation ist folgendermaßen gegliedert: Beginnend mit einem Theorieteil wird auf die Grundlagen und Methoden eingegangen. Dabei wird zunächst auf die strukturellen Unterschiede verschiedener Materialien (Kap. 2.1) eingegangen. Anschließend werden das Grundkonzept und die Prinzipien der Diffusion (Kap. 2.2) gefolgt von einem kurzen Überblick zur Messung von Diffusionskoeffizienten (Kap. 2.3) vorgestellt. Die fundamentalen Grundlagen der eingesetzten Techniken NMR (Kap. 2.4) und Impedanzspektroskopie (Kap. 2.5) werden in den abschließenden Kapiteln beschrieben. In Kapitel 3 werden die erhaltenen Ergebnisse kumulativ in Form von bereits veröffentlichten bzw. zur Veröffentlichung vorbereiteten Artikeln präsentiert. Abgeschlossen wird diese Arbeit durch eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie einem Ausblick für weiterführende Experimente.

2 Grundlagen und Methoden

2.1 Materialien

Materialien im festen Aggregatzustand bilden die Grundlage für viele moderne technologische Anwendungen. Dazu zählen verschiedene Stähle in Architektur und Bauwesen als auch Halbleiter und metallische Leiter in der Informationstechnologie und Energietechnik. Außerdem finden synthetische und natürliche Polymere eine breite Anwendung in der Textil- und Konsumgüterindustrie.

Die vielfältigen Eigenschaften eines Festkörpers werden maßgeblich von den Eigenschaften seiner Atome, Moleküle und Ionen sowie deren räumlicher Anordnung beeinflusst. Dabei wird die Ansammlung dieser Teilchen durch die jeweilige charakteristische Bindungsart (z.B. ionische, kovalente oder Metallbindung und Van-der-Waals-Bindung) zusammengehalten. Ein besonderes Kennzeichen von Festkörpern beruht auf der Regelmäßigkeit des inneren Aufbaus ihrer Struktur (kristallin, nanokristallin, amorph). In kristallinen Systemen, mit hoher Ordnung dieser Bausteine, geschieht die Bewegung von Atomen oder Ionen einzig durch Defekte innerhalb der Grundstruktur des Kristalls [1, 2]. Ausgehend von einem Einkristall über mikrokristalline und nanokristalline bis hin zu amorphen Systemen steigt die Anzahl solcher Defekte, welche auch gezielt eingebracht werden können. Die wichtigsten Merkmale dieser strukturellen Ordnung werden für die wesentlichen Substanzklassen in Abbildung 2.1 dargestellt.

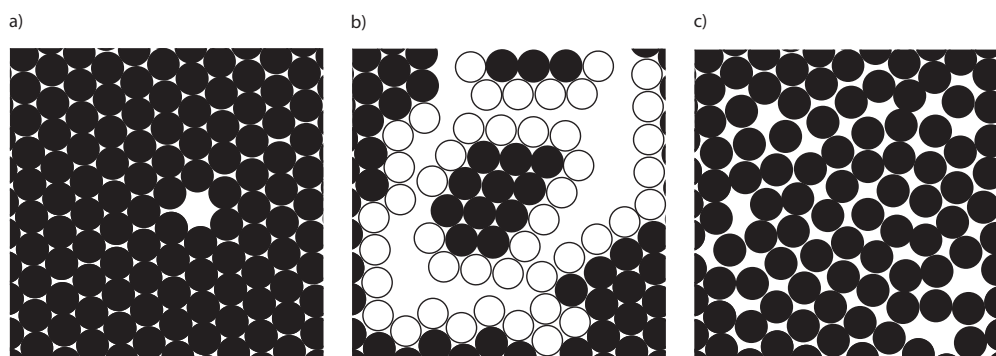


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Ordnungsgrades in Festkörpern. Im Kristall a) herrscht eine langreichweitige Ordnung, die nur durch vereinzelte Defekte gestört wird. Nanokristalline Materialien b) enthalten einzelne geordnete Kristallite welche von Grenzflächen struktureller Unordnung umschlossen werden. Glasig-amorphe Festkörper c) weisen eine ungeordnete Struktur mit einer Vielzahl an Defekten auf. Die Bilder wurden aus Ref. [3] adaptiert.

2.1.1 Kristalline Materialien

Ein Kristall ist ein Festkörper, in dem Atome, Moleküle oder Ionen in einer durchgehend, sich regelmäßig wiederholenden und homogenen Kristallstruktur angeordnet sind. Innerhalb eines vollkommen geordneten Raumgitters findet sich eine periodische dreidimensionale Anordnung von Punkten, die sich in alle Raumrichtungen ausbreitet. Das Grundelement dieses sich wiederholenden Musters im Kristallgitter wird als Elementarzelle bezeichnet, aus der sich das gesamte Kristallgitter aufbauen lässt. Kristalle werden durch das Erstarren aus einem geschmolzenen Ausgangsmaterial gewonnen, das oft durch Animpfen mit einem kleinen Impfkristall initiiert wird. Das Auftreten und die Konzentration von Defekten sind stark vom Herstellungsprozess abhängig. Unter idealen Bedingungen wird ein Einkristall mit hohem Ordnungsgrad erzeugt, in dem ein homogenes Kristallgitter ohne Störungen vorliegt. Grundsätzlich bilden sich unter realen Bedingungen oft viele Mikrokristalle gleichzeitig aus, und formen einen polykristallinen Feststoff [4].

2.1.2 Nanokristalline Materialien

Nanokristalline Materialien sind Agglomerate von polykristallinen Stoffen mit einer mittleren Kristallitgröße in der Größenordnung von 5 bis 50 nm [3, 5]. Innerhalb eines Zweiphasensystems befinden sich zufällig orientierte, perfekt kristalline Strukturbereiche umgeben von einer Matrix aus Korngrenzen und Grenzflächen. Der Volumenanteil dieser heterogen verteilten Regionen struktureller Unordnung (in Unterscheidung zur homogenen Unordnung in z. B. amorphen Materialien) ist sehr groß, und umfasst bis zu 50 % aller Atome mit verringerter Dichte [3]. Durch den sehr stark erhöhten Anteil an Korngrenzen besitzen nanokristalline Materialien vielseitig neue mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften. Zusätzlich können Quanteneffekte bei den makroskopischen Eigenschaften der Nanokristalle beobachtet werden. Diese lassen sich oft auf die räumliche Begrenzung von delokalisierten Valenzelektronen zurückführen [6, 7].

Betrachtet man die Diffusionseigenschaften von nanokristallinen Materialien, so ist eine erhöhte Teilchenbewegung an den verhältnismäßig zahlreichen Grenzflächen und ihren Defektstrukturen zu erwarten. Zu diesen Defektarten zählen Leerstellen, Agglomerate von Leerstellen und Nanoporen zwischen drei benachbarten Kristalliten (*triple junctions*). In diesen Bereichen bilden eindimensionale Liniendefekte ein Netzwerk aus, das sich über alle Raumrichtungen ausbreitet. Auch im Falle von Nanoporen entstehen dadurch Diffusionspfade, die eine schnellere Teilchenbewegung erlauben [8, 9]. Trotzdem bleiben die intrinsischen Eigenschaften der Poly- und Einkristalle maßgeblich für die Diffusionsgeschwindigkeit im vorliegenden Material mitverantwortlich und werden mit dem zugrundeliegenden Transportmechanismus in Verbindung gebracht. Geschieht der Transport über einen Leerstellenmechanismus, so ergibt sich eine erhöhte Diffusivität eines nanokristallinen Materials verglichen mit der betreffenden poly- bzw. einkristallinen Modifikation. Ist jedoch hauptsächlich ein Zwischengittermechanismus für den Transport verantwortlich, werden Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung erhalten [8, 10].

Für die Herstellung nanokristalliner Materialien gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Methoden, die sich grundlegend in zwei Arten einteilen lassen. Zum einen werden aus kleineren Elementen (Atomen, Molekülen) Nanokristallite zusammengesetzt. Zu diesen *bottom-up* Prozessen gehören Methoden wie das Edel-

gaskondensationsverfahren, elektrochemische Abscheidungen, Sol-Gel-Synthesen sowie Sputter- und Laser-Ablations-Verfahren. Das zweite Prinzip basiert darauf größere Kristallite durch Zerkleinern in Nanokristallite zu überführen (*top-down*). Als Vertreter der zweiten Variante, ist die seit den sechziger Jahren bekannte Methode des Kugelmahlens eine sich immer weiter etablierende Variante. Aufgrund kontrollierter mechanischer Belastung durch Torsionskräfte ist es nicht nur möglich Stoffe zu Zerkleinern, sondern auch in definierter Atmosphäre Substanzen zu legieren und zu synthetisieren [11]. Darüber hinaus ist es möglich Phasentransformationen bis hin zur kompletten Amorphisierung eines Materials durchzuführen. Zu den wesentlichen Vorteilen dieser Methode zählen die preisgünstige Herstellung vieler unterschiedlicher Materialien in großen Mengen und eine einfache Handhabung [12].

2.1.3 Glas und amorphe Materialien

Amorphe Materialien weisen ungeordnete Strukturen von Atomen auf, die über keine Fernordnung mehr verfügen [13]. Heutzutage werden die Begriffe glasig und amorph oft bedeutungsgleich verwendet [14]. Der Ausdruck amorph kann als Oberbegriff verstanden werden, der primär die Struktur eines Feststoffes beschreibt, in dem eine homogene Unordnung herrscht. Im Unterschied dazu wird der Begriff Glas häufig mit seinem Herstellungsprozess, dem raschen Abkühlen einer Schmelze, in Verbindung gebracht. Röntgenbeugungsexperimente bestätigen einerseits die ungeordnete Struktur von amorphen Materialien, aber belegen gleichzeitig auch das Auftreten kleiner Abschnitte, in denen die Anordnung der Atome noch über Nahordnung verfügt.

Im physikochemischen Sinn kann Glas als eine gefrorene, unterkühlte Flüssigkeit betrachtet werden [15]. Für die Herstellung von Gläsern ist das schnelle Abkühlen der Schmelze von entscheidender Bedeutung. Bei der Erstarrung der Schmelze zum Glas sollte die Beweglichkeit erster Kristallkeime stark genug limitiert sein, um einen Kristallisationsprozess und den Aufbau geordneter Strukturbereiche zu verhindern. Dies setzt eine hohe Viskosität der Schmelze voraus. Im sogenannten Transformationsbereich, zwischen Schmelze und Feststoff, dient die Transformations-temperatur T_G als eine der wichtigsten Charakterisierungsgrößen von Gläsern. Die Viskosität des Glases entspricht dabei einem Wert von 10^{13} Poise = 10^{12} Pa s [16].

Abgesehen von der klassischen Methode lassen sich amorphe Materialien durch das Aufdampfen auf Substrate, Sol-Gel-Prozesse oder durch die Zerstörung der kristallinen Ordnung durch starke mechanische Kräfte (z. B. in einer Kugelmühle) herstellen. Aufgrund der einfachen und kostengünstigen Nutzung von Kugelmühlen hat sich diese Methode in den letzten Jahren stark in der Industrie etabliert.

2.2 Diffusion in Festkörpern

Diffusion ist der temperaturabhängige Transport von Materie zum Ausgleich eines Konzentrationsunterschiedes [17]. Durch Brown'sche Molekularbewegung bewegen sich bei einer ungleichmäßigen Verteilung an Teilchen (Atome, Moleküle, Ladungsträger) statistisch mehr Teilchen aus Bereichen hoher Konzentration hin zu Bereichen niedriger Konzentration. Der dadurch entstehende Netto-Transport führt mit der Zeit zur vollständigen Durchmischung in einem System [18]. Während die Diffusion in Gasen sehr schnell geschieht, erfolgt sie in Flüssigkeiten langsamer und sehr langsam in Festkörpern [19].

Die Mechanismen vieler technischer Prozesse werden von Diffusionserscheinungen kontrolliert und gehen geschichtlich viel weiter zurück als die wissenschaftliche Aufklärung dieses natürlich ablaufenden Prozesses selbst. Schon seit Jahrhunderten vor Christus bekannt gewesen war das Verfestigen von Materialien durch Zementation. Dieses Verfahren wurde erstmals zur Silber- und Goldgewinnung ausgenutzt. Im Mittelalter wurde durch die Diffusion von Kohlenstoff aus Eisen von Schmieden Stahl erzeugt. Auch viele Gläser oder Töpferwaren konnten z. B. durch die Diffusion von Kupfer in die Glasur von Steingut eingefärbt werden [20].

Experimentell wurde das Phänomen der Diffusion 1827 von dem schottischen Botaniker Robert Brown beobachtet. Unter dem Mikroskop stellte er fest, wie sich in einer Suspension von frischen Pollenkörnern sichtbare Teilchen schwarmähnlich, stoßartig bewegten. Durch die Betrachtung dieser Zufallsbewegung wurde ihm zu Ehren auch die Bezeichnung „Brown'sche Bewegung“ eingeführt. Einige Jahre später sollte sie als Grundlage für die Beschreibung der Diffusion auf atomarer Ebene dienen [21].

Einer der Ersten, der systematische Diffusionsexperimente zu Beginn des 19. Jahrhunderts durchführte, war der schottische Chemiker Thomas Graham. Er gilt auch als Erfinder der Dialyse und definierte diese Separationsmethode mittels Diffusion durch eine Membran. Aus seinen Forschungsarbeiten zur Diffusion in Gasen leitete er das Graham'sche Gesetz ab. Dieses fordert, dass die Volumina der ausgetauschten Gase umgekehrt proportional zur Quadratwurzel ihrer Massen sind [22]. Grahams umfangreichen Arbeiten zur Diffusion von Salzen in Wasser veranlassten den damals 26 Jahre alten Adolf Fick sich intensiver mit einem Konzept zur Diffusion zu befassen. Bei seinen näheren Überlegungen erfasste er die

hintergründige Analogie zwischen Diffusion und der Leitung von elektrischem Strom. Im Jahr 1855 stellte er das erste mathematische Modell in Form der *Fick'schen Gesetze der Diffusion* auf [23, 24]. Die erste Entwicklung des Konzeptes eines Diffusionskoeffizienten kann ebenfalls seinen ersten phänomenologischen Ansätzen in einem kontinuierlichen Medium zugeschrieben werden.

Mit der immer weiter anerkannten Annahme, dass der Diffusionsprozess in Festkörpern durch Sprünge von Teilchen über Defekte innerhalb z. B. kristalliner Strukturen erfolgt, wurde eine Beschreibung auf der Grundlage atomarer Bewegung immer notwendiger. Schließlich gelang es Albert Einstein 1905 eine Brücke zwischen den Fick'schen Gesetzen für den durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Teilchenstrom und der Zufallsbewegung von Teilchen zu schaffen, wie sie schon Jahrzehnte zuvor von Robert Brown beobachtet wurden. Albert Einstein veröffentlichte mehrere Arbeiten basierend auf der Brown'schen Bewegung (1905-1908). Unabhängig von Einstein beschrieb Marian Smoluchowski 1906 die Brown'sche Bewegung anhand einer kinetischen Betrachtung der Wechselwirkung von Teilchen, die sich grundsätzlich von Einsteins thermodynamischem Ansatz unterschied. Aus diesem Grund wird die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Beweglichkeit der Teilchen auch Einstein-Smoluchowski-Gleichung genannt [25, 26, 27, 28].

Die Geschichte der Entdeckung der Diffusion ist in sich eine sehr spannende und weitreichende Verknüpfung vieler wissenschaftlicher Themengebiete und herausragender Persönlichkeiten und würde den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem überschreiten. Weiterführende Literatur zur diesem Thema können unter anderem in der Arbeit von Helmut Mehrer [19] oder im sehr gelungenem Buch „Leipzig, Einstein, Diffusion“ [29], das die Konferenzbeiträge der ersten Diffusion-Fundamentals-Konferenz in Leipzig umfasst, gefunden werden.

2.2.1 Fick'sche Gesetze in isotropen Medien

In isotropen Medien sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften unabhängig von ihrer Richtung, wohingegen in anisotropen Medien eine Richtungsabhängigkeit solcher Eigenschaften besteht. Isotrope Diffusion findet in Gasen, den meisten Flüssigkeiten, glasigen Festkörpern, in polykristallinen Materialien ohne Textur und in kubischen Kristallen statt [19].

In Analogie zur Wärmeleitung und Leitung von elektrischem Strom beschrieb Fick das heutzutage bekannte *erste Fick'sche Gesetz* für Teilchen in einem isotropen Medium. Die Teilchenstromdichte j_x in eine beliebige Richtung x ist proportional zum Gradienten der Konzentration $\partial c / \partial x$ in x -Richtung:

$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} . \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante D ist der *Diffusionskoeffizient* mit der Einheit $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Das negative Vorzeichen zeigt den Ausgleichsprozess der Konzentration durch entgegengesetzte Richtung des Teilchenstroms und des Konzentrationsgradienten. Zur Beschreibung der Diffusion in alle Raumrichtungen kann die Vektorschreibweise verwendet werden, woraus allgemein folgt:

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

Der Vektor des dreidimensionalen Teilchenstroms $\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z)$ ist somit direkt der Richtung des Konzentrationsgradienten ∇c entgegengesetzt. Das Symbol *nabla* (∇) stellt den Vektor-Differentialoperator $\nabla = (\partial_x, \partial_y, \partial_z)$ dar. In einem isotropen Medium können die Diffusionskoeffizienten aus Gl. 2.1 und 2.2 als gleich betrachtet werden. Dieser Spezialfall kann im Rahmen der durchgeführten Experimente angenommen werden, da es sich bei den untersuchten Proben um polykristalline und amorphe Materialien ohne makroskopische Kristallordnung handelt. Aus diesem Grund kann der hier ermittelte Diffusionskoeffizient als über alle Raumrichtungen gemittelter Diffusionskoeffizient angesehen werden.

Gehen die Teilchen keine chemische Reaktion ein und bleibt die Teilchenzahl konstant, gilt die Kontinuitätsgleichung:

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

Nun lässt sich die instationäre Diffusion unter Miteinbeziehung zeitlicher und örtlicher Konzentrationsunterschiede darstellen und man erhält in Kombination mit Gl. 2.2 das *zweite Fick'sche Gesetz*:

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

Aus mathematischer Sicht handelt es sich beim *zweiten Fick'schen Gesetz* um eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Sie verläuft nicht linear, wenn D eine Funktion von der Konzentration darstellt und kann für gewöhnlich nur schwer analytisch gelöst werden.

Ist der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration, wie im Falle von chemisch homogenen Systemen, lässt sich Gl. 2.4 vereinfachen zu

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

Hier gilt $\Delta = \nabla^2$, wobei Δ den Laplace-Operator kennzeichnet. Die analytische Lösung dieser Gleichung liefert nun die Konzentration in Abhängigkeit von $\mathbf{r} = (x, y, z)$ und der Zeit t mit bekannten Anfangs- und Randbedingungen. Die Messung der Diffusivität D kann mit Hilfe der Aufzeichnung von Konzentrationsprofilen $c_{\text{exp}}(\mathbf{r}, t)$ ermöglicht werden. Eine Vielzahl von Lösungen dieser Differenzialgleichung lässt sich u. a. in den Arbeiten von Murch [30] und Mehrer [19] finden.

2.2.2 Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lässt sich in den meisten Fällen durch ein Arrhenius Gesetz [17] beschreiben:

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

Hier ist D_0 der präexponentielle Faktor und ΔH die molare Aktivierungsenthalpie. Beruht die Diffusion auf Leerstellen oder Zwischengitterteilchen, so setzt sich die Aktivierungsenthalpie aus einer Defektbildungsenthalpie und einer Migrationsenthalpie zusammen. Die Bestimmung solcher Aktivierungsenergien kann z. B. durch

temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen erfolgen. Dennoch handelt es sich bei der Annahme des Arrheniusverhaltens um einen empirischen Ansatz, der nicht zwangsläufig für gesamten Temperaturbereich gültig sein muss [19, 30].

2.2.3 Diffusion und Defekte

Bei der Modellvorstellung eines idealen Kristalls geht man von einer regelmäßigen und vollkommenen Anordnung aller Atome in seiner Kristallstruktur aus. Im Unterschied dazu treten in einem realen Kristall kristallografische Defekte oder Leerstellen auf, die mikroskopisch erst die Voraussetzung für Diffusion in Festkörpern bilden [2, 4]. Oberhalb von 0 K existieren in jedem Kristall Gitterfehler. Diese können aufgrund ihrer Ausdehnung der räumlichen Dimensionen unterschieden und eingeteilt werden:

Nulldimensionale Defekte. — Punktdefekte sind atomare Defekte, die sich lokal auf ausschließlich einen Gitterplatz beschränken. Sie treten als einzige im thermodynamischen Gleichgewicht auf. Die Konzentration solcher Defekte ist eine Funktion der Temperatur. Ihre Anzahl nimmt mit steigender Temperatur zu, um die Entropie des Systems zu erniedrigen und einen energetisch günstigeren Zustand einzunehmen. Die intrinsische Beweglichkeit solcher Defekte spielt eine zentrale Rolle, insbesondere für die chemische Reaktivität und Diffusion innerhalb der Kristallstruktur. Nulldimensionale Gitterfehler können weiter in *intrinsische* und *extrinsische* Defekte unterteilt werden. Zu *intrinsischen* Defekten zählen die Frenkel und die Schottky-Fehlordnung [4, 19]. Im Falle der Frenkel-Defekte findet man ein Ion oder Atom auf einem regulär nicht besetzten Platz im Kristallgitter. Durch diesen Übergang auf einen Zwischengitterplatz hinterlässt das Teilchen eine Leerstelle im Gitter. Ein Schottky-Defekt entsteht dadurch, dass jeweils ein Kation und ein Anion in Zwischengitterplätze abwandern und unter Erhaltung der Ladungsneutralität Leerstellen bilden. Tauschen Kation und Anion ihre Plätze so spricht man von Antilagen-Defekten [31]. Ein extrinsischer Defekt entsteht, wenn Fremdatome reguläre oder Zwischengitterplätze besetzen. Bei der Dotierung kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden: mittels homo- oder heterovalenten Ionen. Für weiterführende Informationen zu Punktdefekten vgl. Ref. [4] oder [31].

Eindimensionale Defekte. — Liniendefekte oder Versetzungen unterliegen nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Man kann zwischen zwei Arten von eindimensionalen Fehlern unterscheiden: Stufen- und Schraubenversetzungen [32]. In beiden Fällen sind diese nicht nur für die mechanischen Eigenschaften im Kristall von entscheidender Bedeutung, sondern beeinflussen auch maßgeblich die Diffusionseigenschaften. Auch wenn sich ihre Struktur abhängig vom jeweiligen Kristallgitter zeigt, kann die Beweglichkeit solcher Versetzungen oft neue Diffusionsbahnen ausbilden [4].

Zweidimensionale Defekte. — Im einfachsten Fall sind es Flächenfehler, die auf der Oberfläche eines Kristalls zu finden sind. Diese Unterbrechung der Translations-symmetrie geschieht ebenfalls an Grenzflächen zu anderen Phasen. Treffen zwei unterschiedlich kristallographisch orientierte Kristallite aufeinander, so spricht man von einer Korngrenze. Im Gegensatz dazu entstehen Stapelfehler durch die Unterbrechung der regelmäßig angeordneten Ebenen eines Kristalls. Dies ist insbesondere für metallische Werkstoffe von Bedeutung. In polykristallinen Materialien bilden in vielen Fällen jedoch Korngrenzen Pfade erleichterter Diffusion aus [3, 19].

Dreidimensionale Defekte. — Poren und Einschlüsse von Fremdphasen gehören zu den dreidimensionalen Fehlern. Während Poren innerhalb eines Kristalls Hohlräume bilden, die im übertragenden Sinn als eine Anhäufung an Leerstellen gesehen werden kann, handelt es sich bei Einschlüssen um vollständige Fremdphasen. In beiden Fällen lassen sich große Auswirkungen auf die Diffusionseigenschaften im Material feststellen. Weiterführende Literatur zu dreidimensionalen Defekten ist in Ref. [33] zu finden.

2.2.4 Mechanismen der Diffusion

Der Diffusionsmechanismus, nach dem sich die Teilchen in einem Festkörper bewegen, hängt stark von den Eigenschaften der vorherrschenden Fehlstellen ab. Eine Zusammenfassung der am häufigsten auftretenden Mechanismen wird hier angeführt. Eine genauere Betrachtung findet man z. B. in Ref. [19] und [30].

Leerstellen-Mechanismus. — Als wichtigster Diffusionsmechanismus gilt der *Leerstellenmechanismus*, der in Abbildung 2.2 skizziert wird. Hierbei tauscht das Teilchen einfach seinen Platz mit einer Leerstelle aus. Dadurch kommt es zu einem Teilchenfluss in die eine Richtung und zu einem Leerstellenfluss in die Gegenrichtung. Die ausgetauschten Atome können Matrixatome sowohl als gelöste Substitutionsatome sein. In Abhängigkeit der gelösten Atome können anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen mit Leerstellen den Diffusionskoeffizienten beeinflussen und eine Quelle für Korrelationseffekte sein. Der Leerstellenmechanismus gilt als bevorzugter Mechanismus in Metallen und Legierungen [30].

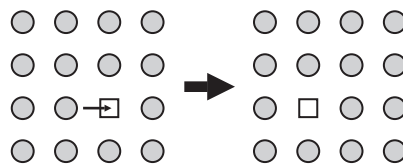


Abbildung 2.2: Leerstellen-Mechanismus

Zwischengitter-Mechanismus. — Beim *Zwischengittermechanismus* springt das Teilchen ausschließlich über Zwischengitterplätze. Das Auftreten von Defekten in der Nähe von einem Zwischengitteratom ist in diesem Zusammenhang nicht ausschlaggebend für seine Beweglichkeit, da es *per se* von Leerstellen umgeben ist (vgl. Abbildung 2.3). Aus diesem Grund lassen sich sehr hohe Diffusionskoeffizienten verglichen mit den anderen Mechanismen feststellen. Dieser Mechanismus wird vor allem von Teilchen bevorzugt, die kleiner sind als jene, die das Gitter formen.

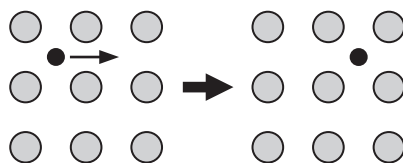


Abbildung 2.3: Zwischengitter-Mechanismus

Interstitialcy-Mechanismus. — Sind Zwischengitter- und Gitteratom von gleicher Größe, so ist ein direkter Sprung zum nächsten Zwischengitterplatz energetisch nicht begünstigt. Beim *Interstitialcy-Mechanismus* bewegen sich zwei Teilchen gleichzeitig. Das Zwischengitteratom bewegt sich auf einen regulären Gitterplatz während sich das Gitterteilchen auf einen Zwischengitterplatz bewegt (siehe Abbildung 2.4).

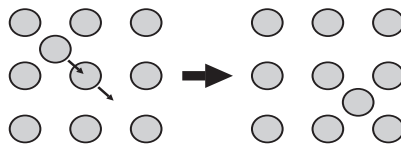


Abbildung 2.4: Interstitialcy-Mechanismus

Doppelleerstellen-Mechanismus. — Ähnlich dem Leerstellenmechanismus ist der *Doppel-Leerstellen-Mechanismus* (siehe Abbildung 2.5). Sofern die nötige Bindungsenergie aufgebracht werden kann, bilden sich aus einzelnen Leerstellen Agglomerate von Leerstellen (Divakanzen, Trivakanzen). Die Entstehung von Leerstellen und Doppel-Leerstellen wird thermisch verursacht, wobei die Konzentration an Doppelleerstellen bei steigender Temperatur entscheidend zunimmt. Der Doppel-Leerstellen-Mechanismus spielt vor allem in fcc-Metallen eine ausschlaggebende Rolle für die hohe Mobilität. Auch in Alkalihalogeniden tragen gebundene Leerstellen maßgeblich zur Diffusion bei.

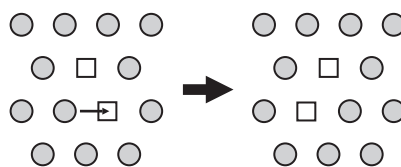


Abbildung 2.5: Doppelleerstellenmechanismus

Zwischengitter-Austausch-Mechanismus. — In diesem Fall handelt es sich um einen Sammelbegriff für zwei zusammengehörige, gekoppelte Mechanismen von Teilchensprüngen. Sofern die Teilchen sowohl Gitter- als auch Zwischengitterplätze besetzen können, ist die Diffusion durch den *dissoziativen* oder den *Kick-Out-Mechanismus* möglich. In beiden Fällen wandert ein Zwischengitterteilchen zuerst über einen Zwischengittermechanismus weiter. Setzt es sich in weiterer Folge auf

eine Leerstelle, handelt es sich um einen *dissoziativen Mechanismus*. Zu einem späteren Zeitpunkt kann dem Austausch eine Dissoziation folgen, und es entsteht eine Leerstelle sowie ein Zwischengitterteilchen (Frenkel-Defekt). Wechselwirkt es jedoch mit einem Gitteratom über den *Interstitialcy-Mechanismus* bezeichnet man diesen Mechanismus als *Kick-Out-Mechanismus* (vgl. Abbildung 2.6).

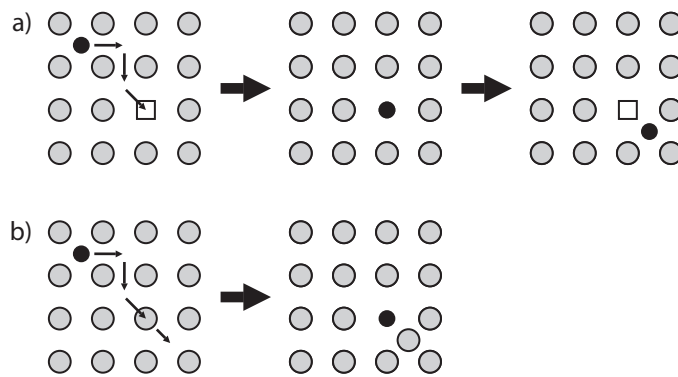


Abbildung 2.6: a) Dissoziativer Mechanismus; b) Kick-Out-Mechanismus

2.3 Messung von Diffusionskoeffizienten

Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten kann durch eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden erfolgen. Die Einteilung dieser Techniken kann entweder auf einer mikroskopischen oder einer makroskopischen Betrachtungsskala basieren [34]. Während makroskopische Methoden langreichweitige Diffusionsprozesse und den somit tatsächlich resultierenden Teilchentransport beobachten, können mittels mikroskopischen Methoden einzelne oder wenige Sprungprozesse untersucht werden. Im zweiten Fall werden neben Diffusionsparameter wie der Aktivierungsenergie E_A auch Sprungraten $1/\tau$ experimentell zugänglich. Häufig wird durch die gezielte Kombination verschiedener komplementärer Methoden ein umfangreiches Gesamtbild des zu Grunde liegenden Transportprozesses bestimmbar. Eine weitere Unterscheidung kann zwischen nuklearen und nicht-nuklearen Techniken getroffen werden. Tabelle 2.1 zeigt die Unterteilung der gängigsten Methoden.

Mikroskopische Methoden Zu den mikroskopischen Techniken gehören die unterschiedlichen NMR-Relaxationsmethoden [3, 35]. Bei diesen nuklearen Methoden können elementselektiv nach der Anregung ausgewählter Kerne Informationen interner Wechselwirkungen im Festkörper gewonnen werden. Durch die geeignete Wahl dieser Techniken können auf kurzen Längenskalen bis in den Ångströmbereich Korrelationsraten der Teilchenbewegung bestimmt werden. Die Arbeitsbereiche der verschiedenen Techniken machen in Kombination die Ionendynamik über mehr als zehn Dekaden zugänglich (siehe Abbildung 2.7). Dazu gehören Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Laborkoordinatensystem (T_1 -Messungen) und im rotierenden Koordinatensystem ($T_{1\rho}$ -Messungen) sowie die Spin-Spin-Relaxometrie (T_2 -Messungen) und Spin-Alignment-Echo-NMR (SAE). Weitere mikroskopische Methoden beinhalten die β -NMR [34, 35], Mößbauer-Spektroskopie [19], quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS) [17] und auch Wechselstromleitfähigkeitsmessungen [36].

Tabelle 2.1: Ausgewählte nukleare und nicht-nukleare Methoden zur Bestimmung von ionischer Bewegung in Festkörpern. Die Tabelle wurde von Ref. [34] entnommen.

	mikroskopisch	makroskopisch
nuklear	NMR-Relaxometrie β -NMR Quasielastische Neutronenstreuung Mößbauer-Spektroskopie	Tracermethoden Feldgradienten NMR
nicht-nuklear	Wechselstromleitfähigkeit	Gleichstromleitfähigkeit Mechanische Relaxation

Makroskopische Methoden Feldgradienten-NMR-Experimente können entweder in statischen (SFG-NMR) oder in gepulsten magnetischen Feldgradienten (PFG-NMR) durchgeführt werden. Durch die zusätzliche Überlagerung des externen Magnetfelds B_0 erfahren die Kerne ein örtlich variierendes Magnetfeld. Somit wird auch die Resonanzfrequenz der Kerne ortsabhängig. Durch diffusive Bewegung ändern die Kerne ihre Resonanzfrequenz unter dem irreversiblen Verlust ihrer Phasenbeziehung zueinander. Ihre Diffusivität wird mit Hilfe von Spin-Echo-Experimenten bestimmt [37, 19].

Bei Tracermethoden wird eine nachweisbare Spezies als dünner Film auf die Oberfläche der Probe aufgebracht. Aus den hergestellten Proben lassen sich in Abhängigkeit von Temperatur und einer vorgegebenen Diffusionszeit durch eine Vielzahl von Techniken Konzentrationsprofile erstellen [19, 30]. Obwohl sich mittels dieser Methode sehr exakte Werte für den Diffusionskoeffizienten bestimmen lassen, setzen Probenpräparation und die anschließende Messung oft sehr hohe Anforderungen voraus [19].

Mechanische Relaxationsmethoden basieren auf der Wirkung von anelastischer Relaxation in Folge von mechanischem Stress. Dabei treten unterschiedliche Effekte im Material auf die in Ref. [19] zusammengefasst sind.

Bei Gleichstromleitfähigkeitsmessungen wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes der resultierende Strom und die Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung bestimmt [36]. Wie die Mobilität einer einzelnen Spezies aus der Leitfähigkeit bestimmt werden kann, ist genauer in Abschnitt 2.5.3 erläutert.

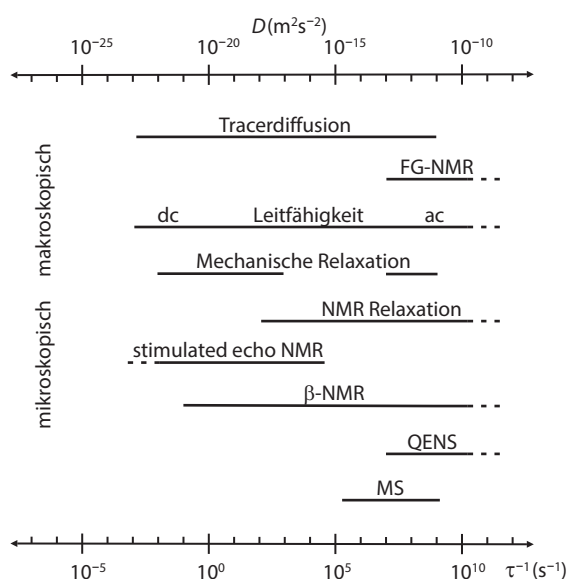


Abbildung 2.7: Ausgewählte mikroskopische und makroskopische Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Teilchensprungraten. Allein die NMR-Methoden decken mehr als 10 Dekaden ab. Darstellung nach Ref. [3].

2.3.1 Selbstdiffusion

Für dreidimensionale Diffusion ergibt sich nach Einstein und Smoluchowski [25, 28] der Zusammenhang zwischen dem atomaren Diffusionskoeffizienten D^{tr} und dem mittleren Verschiebungsquadrat $\langle R^2 \rangle$. Die Teilchenbewegung für den Grenzfall langer Zeiten $t \rightarrow \infty$ ist gegeben durch

$$D^{\text{tr}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2 \rangle}{6t} . \quad (2.7)$$

Allgemein für Diffusionsprozesse der Dimensionalität d gilt [17]:

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

Im einfachsten Fall, dass die Teilchen sich in einem kubischen Gitter durch N diskrete Sprünge fortbewegen, ist der Verschiebungsvektor \mathbf{R} gegeben durch die Summe der Verschiebungsvektoren der Einzelsprünge:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i . \quad (2.9)$$

Für Sprünge zwischen benachbarten Plätzen mit dem Abstand l zueinander und der mittleren Verweilzeit τ auf einem Gitterplatz im Festkörper ergibt sich daraus

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

Der mikroskopische Diffusionskoeffizient D^{uc} wird auch unkorrelierter Diffusionskoeffizient genannt. Seine Gültigkeit beschränkt sich auf unkorrelierte Sprünge (Random Walk) und schließt aber einen zufälligen Rücksprung des Teilchens auf seine ursprüngliche Position nicht aus. Ein korrelierter Rücksprung geschieht oft durch einen Doppelsprung in die zurückgelassenen Leerstelle. Da dieser Mechanismus nicht zum Teilchentransport beiträgt, wird das mittlere Verschiebungsquadrat auf $\langle \mathbf{R}_{\text{corr}}^2 \rangle \leq \langle \mathbf{R}_{\text{uc}}^2 \rangle$ reduziert und der Diffusionskoeffizient um dieses Verhältnis korrigiert:

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

Der Korrelationsfaktor f kann als Maß für die Korrelation der Teilchenbewegung betrachtet werden, und bildet somit die Verknüpfung zwischen mikroskopischem und makroskopischem Diffusionskoeffizienten:

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

Es gilt immer $0 < f \leq 1$, wobei $f = 1$ einen völlig unkorrelierten Teilchensprung kennzeichnet. Von einem Minimum an korrelierter Bewegung in realen Systemen kann stets ausgegangen werden, da selbst im hochwertigsten Kristall extrinsische oder intrinsische Defekte Leerstellen erzeugen [19, 30].

2.3.2 Diffusion von Ladungsträgern im elektrischen Feld

Im Allgemeinen setzt sich die Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{ges}}(T)$ als Summe aller Leitfähigkeiten der mobilen Ladungsträger (Kationen, Anionen, Elektronen und/oder Löcher) zusammen. Über die Nernst-Einstein-Beziehung ist die Leitfähigkeit $\sigma_i(T)$ für eine Spezies i mit dem Diffusionskoeffizienten D_i verbunden. Für die Gesamtleitfähigkeit ergibt sich somit:

$$\sigma_{\text{ges}}(T) = \sum_i \sigma_i(T) = \frac{n_i q_i^2 D_i}{k_B T}. \quad (2.13)$$

Hierbei sind n_i und q_i die Ladungsträgerdichte und die Ladung der Teilchen. Die aus der Impedanzspektroskopie erhaltene dc-Leitfähigkeit σ_{dc} liefert somit bei einem bekannten n den Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizienten:

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

Das *Haven-Verhältnis* H_R beschreibt Abweichungen vom makroskopischen Diffusionskoeffizienten D^{tr} und ist mit dem Nernst-Einstein-Diffusionskoeffizienten D^{NE} durch

$$D^{\text{tr}} = H_R \cdot D^{\text{NE}}. \quad (2.15)$$

verbunden. Das Verhältnis H_R ist ähnlich dem Korrelationsfaktor f der Selbstdiffusion ein Maß für Korrelationseffekte. Weiters gibt es Auskunft über Beiträge, die zwar die Leitfähigkeit beeinflussen, jedoch nicht zum Transport der Spezies beitragen. Diese Effekte umfassen (i) Korrelation in der Bewegung der Ladungsträger und (ii) elektronische Beiträge ($H_R < 1$) oder auch (iii) Beiträge zur Diffusion durch Leerstellenpaare ($H_R > 1$) oder Fremdatomleerstellenpaare. Im Idealfall vollständig unkorrelierter Bewegung einer einzelnen Ionensorte erhält man mit $H_R = f = 1$ und in weiterer Folge erhält man nach Gl. 2.12 $D^{\text{tr}} = D^{\text{NE}} = D^{\text{uc}}$.

2.3.3 Tracerdiffusion

Zur Bestimmung von Diffusionsparametern durch die Tracermethode müssen Konzentrationsprofile erstellt werden. Als Voraussetzung für alle Bestimmungsverfahren gilt es die Probe auf einer konstanten Temperatur für eine definierte Zeit t zu halten. Anschließend wird die Verteilung der Traceratome entlang ihres Konzentrationsgradienten bestimmt. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Start- und Randbedingungen erhält man den Diffusionskoeffizienten D^{tr} als Fitparameter. Wenn die Filmdicke des Tracers sehr gering im Vergleich zur Diffusionslänge $\sqrt{D^{\text{tr}}t}$ ist, ergibt sich ein Gaußprofil nach

$$c(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi D^{\text{tr}}t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^{\text{tr}}t}\right). \quad (2.16)$$

Dabei ist M die Teilchendichte des Tracers (Anzahl der Teilchen pro Flächeneinheit) im dünnen Film zur Zeit $t = 0$. Durch die Auftragung von $\ln c(x,t)$ als Funktion von x^2 erhält man eine Gerade mit der Steigung $-1/(4D^{\text{tr}}t)$. Dadurch kann bei gegebener Temperatur der Diffusionskoeffizient D^{tr} bestimmt werden [19].

2.4 Festkörper-NMR-Spektroskopie

2.4.1 Grundlagen der Festkörper-NMR-Spektroskopie [38, 39]

Die Kernspinresonanzspektroskopie beruht auf der resonanten Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ von Atomkernen mit externen und internen Magnetfeldern. Dabei sind nur jene Atomkerne oder Isotope zugänglich, die einen Kernspinvektor \mathbf{I} ungleich null besitzen und somit über ein magnetisches Moment verfügen. Das magnetische Moment wird mit dem magnetogyrischen Verhältnis γ , einer für die einzelnen Kernarten charakteristischen Konstante, beschrieben:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I} . \quad (2.17)$$

Der Kernspinvektor \mathbf{I} stellt eine quantenmechanische Größe dar und wird durch die Kernspinquantenzahl I bestimmt, die nur diskrete Werte einnehmen kann. Der Betrag von $|\mathbf{I}|$ ist gegeben durch:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad \text{mit } I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (2.18)$$

Die Energie eines Kerns hängt von der Ausrichtung des magnetischen Moments zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 ab. Bei der Wechselwirkung eines Spins mit einem externen, homogenen Magnetfeld entlang einer beliebigen z -Richtung $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ergibt sich für die messbare Komponente des Kernspins I_z

$$I_z = m_I \hbar \quad \text{bzw.} \quad \mu_z = \gamma \hbar m_I . \quad (2.19)$$

Hierbei ist \hbar das reduzierte Plank'sche Wirkungsquantum verknüpft mit der magnetischen Quantenzahl $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Für einen Kern mit einer Kernspinquantenzahl $I > 0$ hängt dessen Orientierung von m_I ab und kann $2I+1$ mögliche Einstellungsmöglichkeiten annehmen. Der Kernaufbau ist maßgeblich für die Kernspinquantenzahl verantwortlich und bestimmt aus der Anzahl von Protonen zu Neutronen, ob diese Null, halbzahlig oder ganzzahlig ist. Die zugehörigen diskreten Energiebeiträge E_{m_I} der möglichen Zustände des Kernspinvektors sind gegeben durch:

$$E_{m_I} = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B}_0 = -\gamma \hbar m_I B_0 . \quad (2.20)$$

Dieser Effekt ist als Zeemanaufspaltung bekannt, wodurch die energetische Entartung der Kernspinzustände aufgehoben wird. Für den Übergang der Spins zwischen den äquidistanten Energieniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta m_l = \pm 1$. Die für einen Übergang benötigte Frequenz ν_0 ist abhängig vom magnetogyrischen Verhältnis und der angelegten Feldstärke, die sich aus der Winkelgeschwindigkeit $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = -\gamma B_0$ ergibt. Die daraus erhaltene Resonanzbedingung lautet:

$$\Delta E = -\hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0 = h\nu_0 . \quad (2.21)$$

In einem äußeren magnetischen Feld \mathbf{B}_0 wirkt ein Drehmoment \mathbf{T} auf das magnetische Moment als Versuch dieses in die Vorzugsrichtung parallel auszurichten. Der Spin präzediert um \mathbf{B}_0 mit dem zeitabhängigen Drehmoment:

$$\mathbf{T} = d\mathbf{I} / dt = 1 / \gamma \cdot d\boldsymbol{\mu} / dt = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0 . \quad (2.22)$$

Daraus ergibt sich die Bewegungsgleichung für magnetische Dipolmomente zu:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0) . \quad (2.23)$$

In Abhängigkeit der Stärke des äußeren Magnetfeldes präzediert der Spin mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega_0 = -\gamma \cdot B_0$ oder auch *Lamorfrequenz* um die z-Achse des Laborkoordinatensystems **LKS**.

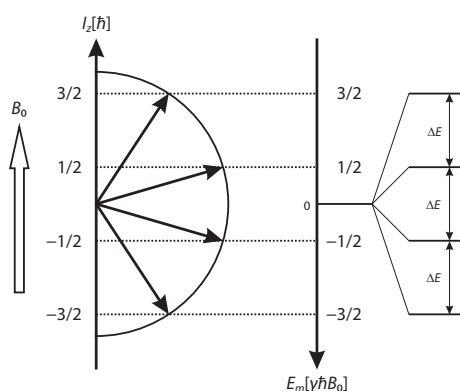


Abbildung 2.8: Zeemanaufspaltung für einen Spin $I = 3/2$ Kern in einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = (0,0,B_0)$. Durch die magnetische Quantenzahl gibt es vier Einstellmöglichkeiten mit vier diskreten Energiewerten E_m in äquidistantem Abstand.

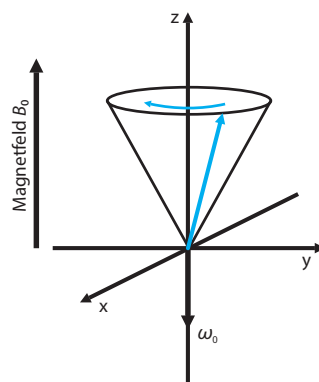


Abbildung 2.9: Die Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors im Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Die Richtung der Präzession ist für einen Kern mit positivem gyromagnetischen Verhältnis und dadurch einer negativen Larmorfrequenz gezeigt.

Zur Darstellung in einem rotierenden Koordinatensystem **RKS** mit der Winkelgeschwindigkeit ω fließt ein weiterer Term (Coriolisterm) in die Bewegungsgleichung mit ein [40]:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt}\right)_{\text{rot}} = \gamma \left[\boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right) \right]. \quad (2.24)$$

Bei einer Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_0$ ergibt sich:

$$\mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}_0}{\gamma} = 0. \quad (2.25)$$

Im **RKS** wird somit durch den Coriolisterm das äußere Magnetfeld zur Gänze aufgehoben. Hier erscheint das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ konstant und „steht still“.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Spins nach einer Boltzmann-Verteilung auf die Zeeman-Zustände verteilt. Für das Verhältnis der Besetzungszahlen gilt:

$$\frac{N_{m-1}}{N_m} = \exp\left[\frac{-(E_{m-1} - E_m)}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{-\hbar\gamma B_0}{k_B T}\right]. \quad (2.26)$$

Die makroskopisch messbare Nettomagnetisierung \mathbf{M} ergibt sich aus der Summe der Vektoren von N Kernspins in einem Einheitsvolumen. Im thermodynamischen

Gleichgewicht $\mathbf{M} = \mathbf{M}_0$ setzt sich diese nur aus den z -Komponenten der magnetischen Dipolmomente zusammen:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i . \quad (2.27)$$

NMR-Experimente beruhen auf der Störung des thermodynamischen Gleichgewichts des Spinsystems mit einem Radiofrequenzfeld. Die Kernspins wechseln dabei ihre Energieniveaus (Zeeman-Niveaus) und relaxieren anschließend wieder zurück. Dabei wird die makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} bis zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts in Abhängigkeit der Zeit beobachtet. Praktisch wird dieses Feld mit der Larmorfrequenz ω_0 durch eine Spule erzeugt, worin die befindliche Probe mit definierten Zeitpulsen untersucht werden kann. Die Orientierung des zusätzlich aufgebauten Magnetfeldes \mathbf{B}_1 ist senkrecht zum statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Dieses linear polarisierte Hochfrequenzfeld \mathbf{B}_1 lässt sich in zwei entgegengesetzt rotierende Felder zerlegt darstellen:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= 2B_1 \cos(\omega t) \mathbf{e}_x \\ &= B_1 \left[\cos(\omega t) \mathbf{e}_x - \sin(\omega t) \mathbf{e}_y \right] + B_1 \left[\cos(\omega t) \mathbf{e}_x + \sin(\omega t) \mathbf{e}_y \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Im **RKS** das sich mit ω um \mathbf{B}_0 bewegt, rotiert der erste Term entgegengesetzt mit 2ω zu diesem und kann vernachlässigt werden. Der zweite Term steht still längs der rotierenden x' -Achse. Durch das weitere Feld \mathbf{B}_1 wirkt also ein effektives Magnetfeld

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} . \quad (2.29)$$

Tritt nun Resonanz ein ($\omega = \omega_0$), wird im **RKS** die makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} mit $\boldsymbol{\omega}_1 = -\gamma \mathbf{B}_1$ um das Feld \mathbf{B}_1 präzedieren. Über die Änderung der Einstrahldauer τ_p ist es möglich den Magnetisierungsvektor um einen definierten Winkel Θ auszulenken

$$\Theta = \omega_1 \tau_p = |\gamma| B_1 \tau_p . \quad (2.30)$$

Da wiederum die Energie eines Kerns von seinem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu}$ und seiner Ausrichtung zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 abhängt

$$E = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{B}_0 = -\mu B_0 \cos\Theta \quad (2.31)$$

kommt es analog zu einer Änderung des Energiegehaltes des Spinsystems. Nach einem 180° -Puls (π -Puls) kommt es zu einer Inversion der Besetzungszahlen der Zeeman-Zustände. Die Magnetisierung zeigt in ($-z$)-Richtung. Nach einem 90° -Puls ($\pi/2$ -Puls) werden die Energieniveaus gleich verteilt besetzt, und es existiert keine Netto-Magnetisierung in z -Richtung mehr.

Nach der Auslenkung des Spinensembles relaxiert dieses wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Dabei können zwei verschiedene Relaxationsprozesse unterschieden werden, die durch die Zeitkonstanten T_1 und T_2 charakterisiert sind. Die zeitliche Änderung der Komponenten des Magnetisierungsvektors wird durch die Bloch'schen Gleichungen [41, 42] beschrieben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.32)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (2.33)$$

Für die transversalen Komponenten M_x und M_y ergibt sich die Relaxationszeit T_2 . Die *transversale* oder *Spin-Spin-Relaxationszeit* beschreibt die Relaxation der magnetischen Momente in der $x'y'$ -Ebene (siehe Abbildung 2.10). Bei dieser Entropierelaxation bleibt die Energie des Kernspinsystems konstant. Sie ist ein Maß für die zeitliche Änderung der Phasenkohärenz von M_x und M_y nach einem angelegten rf-Puls. Für den Zerfall der transversalen Magnetisierung können Wechselwirkungen der Spins untereinander verantwortlich sein, die ohne Energieübertragung passieren (Spin-Spin-Wechselwirkungen, Flip-Flop Prozesse). Die unterschiedliche Umgebung der Kerne z. B. durch Feldinhomogenitäten führen zu geringfügigen Unterschieden der Präzessionsfrequenzen, die wiederum zur transversalen Relaxation beitragen. Zur Detektion des Relaxationsprozesses wird die Magnetisierung \mathbf{M} in Abhängigkeit der Zeit als induziertes Spannungssignal durch Empfängerspulen in der $x'y'$ -Ebene aufgenommen.

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (2.34)$$

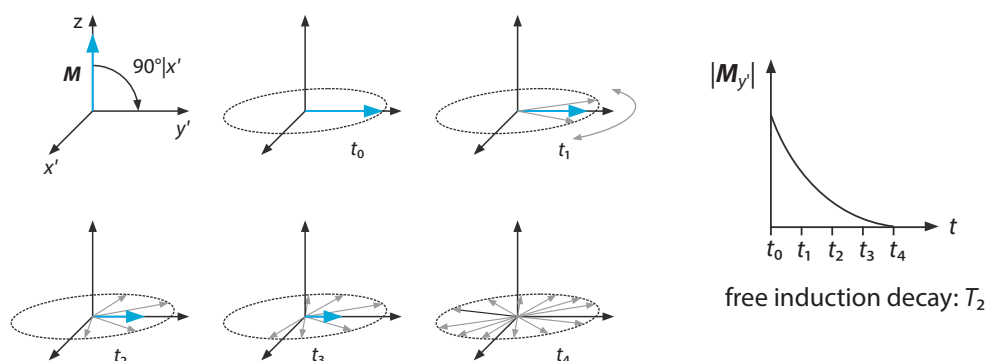


Abbildung 2.10: Veranschaulichung der T_2 -Relaxation und zugehörigem FID. Die makroskopische Magnetisierung wird durch einen oder mehrere 90° -Pulse auf die y' -Achse umgekippt. Anschließend wird die Abnahme der Magnetisierung $M_y(t)$ über die Zeit verfolgt. Durch die Dephasierung in der $x'y'$ -Ebene nimmt die makroskopische Magnetisierung in y' -Richtung ab, bis zu einer zufälligen Verteilung $M_y(t) = 0$.

Dieser sogenannte *Free Inductuion Decay (FID)* kann also einerseits aus der reinen Wechselwirkungen der Spins mit einer Zeitkonstante T_2 zustande kommen. Spielen jedoch Feldinhomogenitäten eine wesentliche Rolle, gelangt man zu verkürzten Zeitkonstanten $T_2^* < T_2$. Der Einfluss solcher Effekte kann z. B. durch Hahn-Echo-Experimente [37] beseitigt werden.

T_1 repräsentiert die longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit. Bei der longitudinalen Relaxation geschieht der Aufbau der Magnetisierung in z -Richtung des Koordinatensystems (siehe Abbildung 2.11). Somit strebt die longitudinale Relaxation zurück ins thermodynamische Gleichgewicht, durch die Abgabe der aus dem rf-Puls gewonnenen Energie. Da diese Energieübertragung vom Spin ins Gitter stattfindet, wird die longitudinale Relaxation auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Fluktuierende elektromagnetische Felder induzieren die nötigen Übergänge innerhalb der Zeeman-Niveaus. Verantwortlich hierfür können ionische oder atomare Bewegungen sein, wenn die Fluktuationsfrequenz der Larmorfrequenz entspricht. Oftmals werden einzelne Ratenbeiträge zur Gesamtrate $1/T_1$ addiert und es finden sich darin unterschiedliche Relaxationsprozesse wieder. Die Gleichung 2.32 lässt sich zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einer Magnetisierung $M_z = 0$ lösen zu:

$$M_z(\tau) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right) \quad (2.35)$$

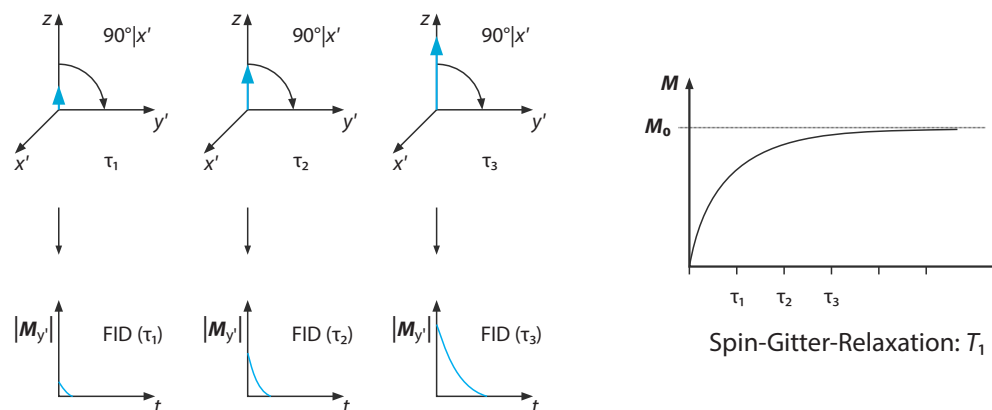


Abbildung 2.11: Spin-Gitter-Relaxation und zeitlicher Verlauf der Magnetisierung nach einem *Saturation-Recovery-Experiment*. Man geht von einer maximalen Magnetisierung in z -Richtung aus. Durch den sogenannten Sättigungspuls, der aus mehreren 90° -Pulsen besteht, wird die Magnetisierung zerstört und relaxiert immer von einem Wert 0 aus. Man variiert die Wartezeit τ , bis die Magnetisierung um 90° in die $x'y'$ -Ebene gekippt wird und der FID aufgenommen werden kann. Durch die Wiederholung dieses Experiments bei unterschiedlichen Wartezeiten wird schließlich das Anwachsen der Magnetisierung in z -Richtung abgetastet.

2.4.2 Der Einfluss von Diffusion auf die Spin-Gitter-Relaxation

Wie bereits erwähnt, beobachtet man in einem NMR-Experiment die Magnetisierung M , die proportional zur Summe der magnetischen Momente der Probe ist. Im thermischen Gleichgewicht ist diese parallel zum externen Magnetfeld \mathbf{B}_0 gerichtet und es gilt $M_z = M_0$. Durch ein externes Radiofrequenzfeld kann die Magnetisierung, z. B. durch die Umkehr der Spins, bezüglich \mathbf{B}_0 ausgelenkt werden. Diese Übergänge erreichen ihr Maximum, wenn die externe Radiofrequenz ω in Resonanz mit der Frequenz der Larmorpräzession des Kerns $\omega_0 = -\gamma B_0$ ist [35, 44]. Unmittelbar nach dem Ende des Radiofrequenzpulses relaxiert das Spinsystem ins thermodynamische Gleichgewicht zurück. Die Spin-Gitter-Relaxation kann wie zuvor beschrieben aufgenommen werden, und liefert nach Gleichung 2.35 die temperaturabhängige Spin-Gitter-Relaxationsrate $R_1 \equiv 1/T_1$. Die temperaturabhängige Bewegung der Kerne verursacht im Magnetfeld interne fluktuierende Felder, die zur Relaxation beitragen. Bei diesen Feldern kann es sich zum einen um direkte dipolare Wechselwirkungen der Kerne handeln, was sich z. B. in den aufgenommenen

Spektren durch eine Verbreiterung der Resonanzlinien bemerkbar macht. Zum anderen kann das elektrische Quadrupolmoment der Kerne mit lokalen elektrischen Feldgradienten (EFG) wechselwirken. Bildlich gesprochen besitzen Atomkerne mit einer Kernspinquanzenzahl $I \geq 1$ auf Grund der Ladungsverteilung im Kern ein solches Quadrupolmoment, das mit einer nicht-sphärischen Ladungsverteilung am Kernort wechselwirken kann.

Die Fluktuationen eines interner Felder lassen sich durch eine Korrelationsfunktion $G(t)$ beschreiben. Durch Modelle wie z. B. das von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) [45] wird ein Zusammenhang zu Größen wie dem temperaturabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergie hergestellt. Für isotrope, dreidimensionale Diffusion durch zufällige Sprünge kann $G(t)$ als einfach exponentiell angenommen werden:

$$G(t) = G(0) \exp(-|t|/\tau_c) . \quad (2.36)$$

τ_c steht für die Korrelationszeit und ist von der gleichen Größenordnung wie die mittlere Verweilzeit eines Teilchens auf seinem Gitterplatz.

Durch die Fouriertransformation von $G(t)$ erhält man die lorentzförmige Spekt-raldichtefunktion $J(\omega)$:

$$1/T_1 \equiv R_1 \propto J(\omega_0) \approx G(0) \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} . \quad (2.37)$$

Die Temperaturabhängigkeit von τ_c lässt sich typischerweise durch die Arrhenius-gleichung

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) . \quad (2.38)$$

beschreiben. Hierbei ist τ_0 der präexponentielle Faktor und E_A die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses. T steht für die absolute Temperatur und k_B ist die Boltzmann-Konstante. Für eine gegebene Lamorfrequenz ω_0 steigt die durch Diffusion induzierte Rate $R_{1,\text{diff}}$ (gemessen bei $\omega = \omega_0$) zunächst mit der Temperatur an, durchläuft ein Maximum T_{max} und sinkt von dort an mit steigender Temperatur. Der somit erhaltene Kurvenverlauf setzt sich aus einer Tieftemperaturflanke (TT-Flanke) und einer Hochtemperaturflanke (HT-Flanke) zusammen für die gilt:

$$\begin{aligned} \text{TT-Flanke: } \omega_0 \tau &\gg 1 \\ \text{HT-Flanke: } \omega_0 \tau &\ll 1 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit von $R_{1,\text{diff}}$ lässt sich jeweils für die frequenzunabhängige HT-Flanke und frequenzabhängige TT-Flanke wie folgt beschreiben:

$$R_{1,\text{diff}}(\omega_0, T) \sim \begin{cases} \exp(E_A^{\text{HT}} / k_B T) \\ \omega_0^\beta \exp(-E_A^{\text{TT}} / k_B T) \end{cases} \quad (2.40)$$

Im Falle von isotroper Sprungdiffusion kann $\beta = 2$ angenommen werden. Die TT-Flanke repräsentiert den Bereich kurzreichweitiger Diffusion, in dem in einem gegebenen Zeitintervall weniger Sprünge stattfinden mit der zugehörigen Aktivierungsenergie E_A^{TT} . Die Sprungrate ist hier sehr viel kleiner als die Larmorfrequenz. Auf der HT-Flanke werden im selben Zeitraum, thermisch aktiviert, längere Strecken zurückgelegt und die Sprungrate ist wesentlich größer als die Larmorfrequenz. Unter der Annahme des idealen BPP-Modells für unkorrelierte Bewegung würde man sich einen symmetrischen Kurvenverlauf mit gleicher Steigung der HT-Flanke und der TT-Flanke $E_A^{\text{TT}} = E_A^{\text{HT}}$ um das Ratenmaximum von $R_{1,\text{diff}}$ in einem Arrhenius-Diagramm erwarten. Besonders für strukturell ungeordnete Materialien und solche, in denen die Diffusionspfade strukturell eingeschränkt sind (etwa in Schichtstrukturen), findet man jedoch ein asymmetrisches Kurvenverhalten. Bei letzteren spielen Dimensionalitätseffekte und die langreichweitige Diffusion entlang dieser einzelnen Schichten eine wesentliche Rolle. Ein solches Verhalten lässt sich für zweidimensionale Diffusion sehr gut über das Richards-Modell beschreiben [46]. Da in dieser Arbeit keine niederdimensionale Diffusion untersucht wurde, sollte sie nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden. Die Abweichung vom idealen BPP-Modell durch strukturelle Unordnung äußert sich experimentell oft darin, dass die TT-Flanke eine niedrigere Steigung im Vergleich zur HT-Flanke aufweist. Stark vereinfacht kann man sich innerhalb der Probe eine heterogene Potentiallandschaft vorstellen, in der sich wesentlich unterschiedlich große Barrieren befinden. Durch das Einbringen struktureller Unordnung (Defekte) kommt es im Allgemeinen zu einer Erniedrigung dieser zu überwindenden Bereiche. Bilden sich somit statistisch defektreichere Bereiche (mit kleineren Barrieren) aus in welchen

die Diffusion nur noch über kurze Distanzen erfolgt, erhält man auch kleinere Aktivierungsenergien als sie vom BPP-Modell erwartet werden. Aus diesem Grund steigt die Abweichung vom idealen BPP-Verhalten auch mit dem Auftreten solcher Bereiche. Weiters können Korrelationseffekte oder Coulomb-Wechselwirkungen beitragen [47]. Diese Abweichung lässt sich, auf mehreren Modellen [48, 49] gestützt, durch den Exponenten β beschreiben. Im Falle von einem idealem BPP-Verhalten gilt $\beta = 2$. Für reale Proben mit nicht idealer Struktur findet sich $1 < \beta < 2$. Somit stellt β eine Verbindung zwischen der Frequenzabhängigkeit von $R_{1,\text{diff}}$ und der Asymmetrie des erhaltenen Ratenpeaks her in dem die Aktivierungsenergien der HT-Flanke mit denen der TT-Flanke wie folgt verbunden sind:

$$E_A^{\text{TT}} = (\beta - 1)E_A^{\text{HT}} . \quad (2.41)$$

Eine einfache modelunabhängige Abschätzung der Sprungrate kann aus der Bedingung am Maximum des Ratenpeaks erfolgen, wenn sich bei gegebener Temperatur die Korrelationsrate in der gleichen Größenordnung wie die Larmorfrequenz befindet.

$$\omega_0 \tau_c \approx 1 . \quad (2.42)$$

Die von der Spin-Gitter-Relaxationsmethode erfassten Sprungprozesse liegen somit in der Größenordnung der Larmorfrequenz. Für langsamere Bewegungsprozesse können Spin-Gitter-Relaxationsraten $R_{1\rho}$ im rotierenden Koordinatensystem aufgenommen werden. Hierbei wird die Relaxation der Spins in Anwesenheit eines schwachen *Locking*-Feldes untersucht, dessen Feldstärke ω_1 im kHz-Bereich liegt [50, 51]. Die erhaltenen Ratenpeaks können in ähnlicher Weise wie die im Laborkoordinatensystem interpretiert werden, wobei die Bedingung am Maximum $\omega_1 \tau_c \approx 0.5$ lautet. Der so erhaltene Ratenpeak ist in Richtung niedrigerer Temperaturen hin verschoben (siehe Abbildung 2.12).

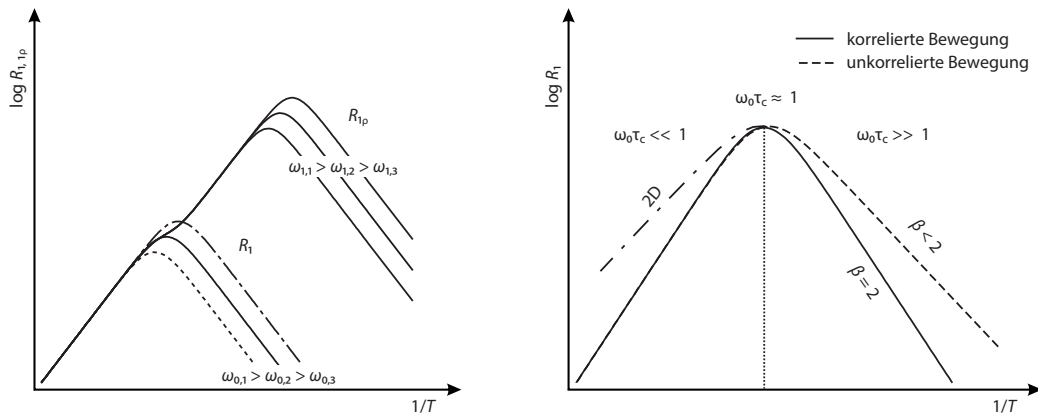


Abbildung 2.12: Links: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten R_1 und R_{1p} für den Fall unkorrelierter dreidimensionaler Diffusion nach dem BPP-Modell. Mit zunehmender Larmorfrequenz wandert das Peakmaximum zu höheren Temperaturen. Rechts: Darstellung des Einflusses von Korrelationseffekten auf die Spin-Gitter-Relaxationsrate R_1 . Für isotrope dreidimensionale Bewegung nach dem BPP-Modell (durchgezogene Linie) erhält man einen Peak mit $\beta = 2$. Auf der TT-Flanke beschreibt die gestrichelte Linie die korrelierte Diffusion durch strukturelle Unordnung oder Coulomb Wechselwirkungen ($\beta < 2$). Auf der HT-Flanke ist weiters der Fall von zweidimensionaler Spin-Gitter-Relaxation aufgezeigt.

Der entsprechende mikroskopische Diffusionskoeffizient lässt sich nach Gleichung 2.10 mit Hilfe der Einstein-Smoluchowski-Beziehung errechnen und kann mit dem Diffusionskoeffizienten aus DC-Leitfähigkeitsmessungen nach 2.14 verglichen werden. Der Selbstdiffusionskoeffizient D ist mit dem Nernst-Einstein Diffusionskoeffizienten D^{NE} (Gl. 2.14) über den Tracer-Diffusionskoeffizienten verbunden:

$$D^{\text{NE}} \cdot H_R = D^{\text{tr}} = D \cdot f \quad (2.43)$$

Somit erhält man aus der Kombination der Gleichungen 2.10, 2.12, 2.14 und 2.15:

$$H_R \frac{\sigma_{\text{dc}} \cdot k_B T}{n \cdot q^2} = f \cdot \frac{l^2}{2d\tau} \quad (2.44)$$

Woraus sich eine Sprungrate τ^{-1} ergibt zu:

$$\tau^{-1} = (H_R / f) \frac{2d \cdot k_B T}{nq^2 \cdot l^2} \cdot \sigma_{\text{dc}} \quad (2.45)$$

2.4.3 Stimulierte Echo-NMR

Der Vollständigkeit halber wird an dieser Stelle die Jeener-Broekaert-Pulsfolge [52] erwähnt, die zur Untersuchung des Zerfalls von *Spin-Alignment*-Echos (SAE) verwendet wird [53]. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich sehr langsame Ionenbewegungen feststellen [54, 55]. Im idealen Fall lassen sich aus der SAE-NMR direkt Sprungraten τ^{-1} bestimmen [56]. Die durch Diffusion bestimmten Zerfallsraten werden mit einer Pulssequenz bestehend aus drei Pulsen durchgeführt.

$$\beta_{1\phi_1} - t_p - \beta_{2\phi_2} - t_m - \beta_{3\phi_3} - t . \quad (2.46)$$

Für die entsprechenden Pulslängen gilt $\beta_1 = 90^\circ$ und $\beta_2 = \beta_3 = 45^\circ$. ϕ_i beschreibt die entsprechenden Pulsphasen und t_p sowie t_m die Evolutions- und Mischzeit. Die ersten beiden Pulse sind durch die Evolutionszeit t_p getrennt.

Die Intensität dieses Echos wird als Funktion der Mischzeit t_m beobachtet. Während dieser Mischzeit nimmt die Intensität des Echos ab, wenn die beweglichen Ionen unterschiedliche Plätze besuchen, die ihrerseits unterschiedliche elektrische Feldgradienten (EFGs) aufweisen. Der Abfall des Echos, und die damit verbundene Diffusion, kann als Änderung der Quadrupolfrequenz der „markierten“ Spins betrachtet werden, wenn sie z. B. durch ein Kristallgitter wandern. Grundsätzlich gilt die Quadrupolfrequenz als Maß für die Wechselwirkung eines Quatrupolmoments mit einem EFG [44]. Somit lassen sich die erhaltenen Sprungraten durch Sprünge zwischen zwei nicht elektrisch gleichwertigen Plätzen verstehen und es tritt eine Echodämpfung auf. Anders formuliert repräsentiert die Zerfallskurve eine Korrelationsfunktion mit der Wahrscheinlichkeit ein zu Beginn „markiertes“ Ion zu einem späteren Zeitpunkt auf einem anderen Platz mit der gleichen Quadrupolfrequenz wiederzufinden.

2.4.4 Magic Angle Spinning [39, 57]

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden meistens pulverförmige Proben vermessen. Diese Proben bestehen aus sehr vielen Kristalliten, die alle zufällig orientiert vorliegen. Durch diese Anisotropie können zwischen den Spins Wechselwirkungen entstehen, die sich in weiterer Folge auf die erhaltenen Spektren durch eine deutliche Linienverbreiterung oder das Auftreten sogenannter Pulverspektren aus-

wirkten. Letztere werden durch unterschiedliche spektrale Frequenzen hervorgerufen. Durch die Überlappung einzelner Linien stellvertretend für mögliche unterschiedliche nicht äquivalenter Plätze, z. B. innerhalb einer Kristallstruktur, gehen nützliche Informationen verloren. Zu den beitragenden Wechselwirkungen der Kernspins gehören die chemische Abschirmung, Dipol-Dipol-Kopplung und die quadrupolare Kopplung. All diese Effekte tragen zu einer schlechten Auflösung der erhaltenen Spektren bei und machen den Einsatz weiterer hochauflösender Techniken unabdingbar. Vergleichsweise rotieren die Moleküle in flüssigen Proben sehr viel schneller als mit der Frequenz der genannten Wechselwirkungen. Die Abhängigkeit der molekularen Orientierung der Übergangsfrequenzen mittelt sich in weiterer Folge aus. Die Grundidee des *Magic-Angle-Spinning* ist, das selbe Resultat auch für Festkörper zu erhalten. Um diese Anisotropie-Effekte zu überwinden, wird die Probe bei schneller Rotation um den sogenannten magischen Winkel (54.74°) vermessen. Die bereits erwähnten internen Wechselwirkungen können als Hamiltonoperatoren beschrieben werden und beinhalten alle einen von der molekularen Orientierung abhängigen Term $(3 \cos^2 \theta - 1)$, der sich durch ausreichend schnelle Rotation für die anisotropen Anteile bis zur ersten Ordnung ausmitteln lässt. In einer Pulverprobe kann der Winkel θ alle möglichen Werte annehmen und alle molekularen Orientierungen sind vertreten. Bei der Rotation der Probe um eine Achse die mit dem Winkel θ_R zum angelegten Feld, verändert sich der Winkel θ zeitlich durch gleichzeitige Rotation der Moleküle. Die durchschnittliche Abhängigkeit der Orientierung der Spin-Wechselwirkungen unter diesen Umständen kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_R - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) . \quad (2.47)$$

θ_R beschreibt den Winkel zwischen dem konstanten äußeren Feld \mathbf{B}_0 und der Rotationsachse und θ den Winkel zwischen dem internuklearen Vektor und dem äußeren Feld. Wird nun der Winkel θ_R bei der praktischen Durchführung im Experiment auf 54.74° gesetzt ergibt sich für den Term $(3 \cos^2 \theta_R - 1) = 0$. Nach Gleichung 2.47 wird nun auch der Durchschnitt $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ zum Wert Null, und bei genügend größerer Frequenz als die vorherrschenden Wechselwirkungen erhält man einen isotropen Peak mit diskreter Frequenz, und nicht mehr eine Verteilung von Frequenzen.

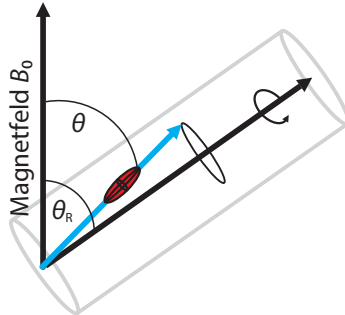


Abbildung 2.13: Veranschaulichung des *Magic-Angle-Spinning*-Experiments. Die Probe wird in einem zylindrischen Rotor sehr schnell um eine Rotationsachse mit dem magischen Winkel ($\theta_R = 54.74^\circ$) zum äußeren Magnetfeld B_0 rotiert. Willkürlich ausgerichtete Kernspins nehmen bei einer Rotation, die schnell genug ist, einen gemittelten Wert θ ihrer Orientierung an, der dem magischen Winkel entspricht. Mit geeigneten Rotoren können Rotationsfrequenzen von bis zu 60 kHz erreicht werden.

2.5 Impedanzspektroskopie

2.5.1 Grundlagen [58]

Das Messprinzip der Impedanzspektroskopie beruht auf dem Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung $V(\omega)$ mit der Amplitude V_0 und einer Frequenz $\nu = \omega / 2\pi$. Das zeitliche Verhalten dieser Wechselspannung kann wie folgt beschrieben werden:

$$V(\omega) = V_0 \sin(\omega t) . \quad (2.48)$$

Der resultierende Wechselstrom mit der Amplitude I_0 weist zwar die gleiche Frequenz auf, ist jedoch um $\phi(\omega)$ phasenverschoben:

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t - \phi(\omega)) . \quad (2.49)$$

Zur Bestimmung von Wechselstromwiderständen muss man zwischen den Strom-Spannung-Beziehungen von Ohm'schen, induktiven und kapazitiven Widerständen unterscheiden. Für den Fall reiner Widerstandselemente gilt das *Ohm'sche Gesetz*, das den Widerstand als Verhältnis von Spannung und Strom definiert: $R = U / I$. In diesem Fall kommt es zu keiner Phasenverschiebung $\phi(\omega)$ zwischen Strom und Spannung. Die Beschreibung des abweichenden Phasenwinkels ist mathematisch in der komplexen Zahlenebene möglich. Die komplexen Größen werden im Folgenden durch eine Tilde gekennzeichnet.

$$\tilde{V}(\omega) = V_0 \exp(i\omega t) . \quad (2.50)$$

$$\tilde{I}(\omega) = I_0 \exp(i\omega t - i\phi(\omega)) . \quad (2.51)$$

Hierbei ist $i = \sqrt{-1}$ die imaginäre Zahl. Analog zum ohmschen Gesetz lässt sich der komplexe Widerstand, die *Impedanz* \tilde{Z} , durch $\tilde{Z} = \tilde{U} / \tilde{I}$ darstellen:

$$\tilde{Z}(\omega) = \tilde{V}(\omega) / \tilde{I}(\omega) = |\tilde{Z}| \exp(i\phi) . \quad (2.52)$$

Als komplexer Leitwert bzw. *Admittanz* gilt der Kehrwert der Impedanz nach $\tilde{Y} = 1 / \tilde{Z}$:

$$\tilde{Y} = |\tilde{Z}|^{-1} \exp(-i\phi) . \quad (2.53)$$

Zur Darstellung des Real- und Imaginärteils in kartesischen Koordinaten lässt sich die Euler'sche Formel verwenden:

$$\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i\sin(\phi) . \quad (2.54)$$

Setzt man nun Gl. 2.21 bzw Gl. 2.22 in Gl.2.23 ein, erhält man für die Impedanz und die Admittanz jeweils:

$$\tilde{Z} = |\tilde{Z}|(\cos(\phi) + i\sin(\phi)) \quad \text{und} \quad \tilde{Y} = |\tilde{Y}|(\cos(\phi) - i\sin(\phi)) \quad (2.55)$$

bzw.

$$\tilde{Z} = Z' + iZ'' \quad \text{und} \quad \tilde{Y} = Y' + iY'' \quad (2.56)$$

Dabei sind der Realteil der Impedanz $Z' = |\tilde{Z}|\cos(\phi)$ und der Admittanz $Y' = |\tilde{Y}|\cos(\phi)$ als auch der Imaginärteil $Z'' = |\tilde{Z}|\sin(\phi)$ und $Y'' = |\tilde{Y}|\sin(\phi)$ mit einem Prime bzw. Doppelprime gekennzeichnet.

Somit lässt sich z. B. die Impedanz als Vektor in der gaußschen Zahlenebene darstellen. Die Polarkoordinaten $|\tilde{Z}|$ und ϕ werden in einem kartesischen Koordinatensystem mit dem Realteil Z' als Abszisse und dem Imaginärteil Z'' als Ordinate aufgetragen (Abbildung 2.14).

Als weitere verwandte Größe in der Impedanzspektroskopie ist die *Permittivität* $\tilde{\epsilon}$ ein Maß für den Ladungsfluss pro Frequenzzyklus.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{Y}{i\omega C_0} . \quad (2.57)$$

Dabei ist die Leerzellenkapazität $C_0 = \epsilon_0 \cdot A / d$ mit A als Elektrodenoberfläche und d als Elektrodenabstand gegeben.

Der Kehrwert der Permittivität ist die Modulusfunktion [59] und ist ebenfalls mit der Leerkapazität gegeben als

$$\tilde{M} = M' + iM'' = i\omega C_0 \tilde{Z} . \quad (2.58)$$

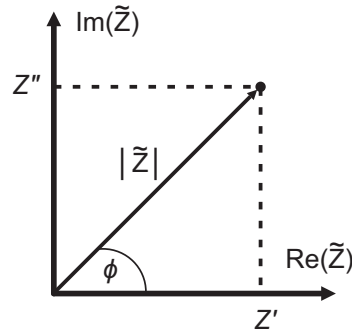


Abbildung 2.14: Darstellung der Impedanz in der gaußschen Zahlenebene

Zur Übersicht werden die hier genannten mit der Impedanz verwandten Funktionen nochmals in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Eine der wahrscheinlich wichtigsten Größen, die aus impedanzspektroskopischen Messungen erhalten wird, ist die *Gleichstromleitfähigkeit* σ_{dc} . Der Wert dieser Größe kann aus dem frequenzunabhängigen Plateauwert von Leitfähigkeitsspektren abgelesen werden und wird im Kapitel 2.5.3 genauer betrachtet. Immittanzgrößen sind von den Dimensionen der Probe abhängig. Die Größen der *spezifischen Impedanz* $\tilde{\rho}$ und der *spezifischen Admittanz* $\tilde{\sigma}$ lassen sich unter Berücksichtigung der Probengeometrie berechnen.

$$\tilde{\rho} = \tilde{Z} \cdot A / d . \quad (2.59)$$

$$\tilde{\sigma} = \tilde{Y} \cdot d / A . \quad (2.60)$$

Hierbei steht A für die Probenfläche und d für die Dicke der Probe.

Tabelle 2.2: Zusammenhang der vier zentralen Immittanzgrößen.

	\tilde{Z}	\tilde{M}	\tilde{Y}	$\tilde{\epsilon}$
\tilde{Z}	\tilde{Z}	$(i\omega C_0)^{-1} \tilde{M}$	\tilde{Y}^{-1}	$(i\omega C_0)^{-1} \tilde{\epsilon}^{-1}$
\tilde{M}	$i\omega C_0 \tilde{Z}$	\tilde{M}	$(i\omega C_0) \tilde{Y}^{-1}$	$\tilde{\epsilon}^{-1}$
\tilde{Y}	\tilde{Z}^{-1}	$(i\omega C_0) \tilde{M}^{-1}$	\tilde{Y}	$(i\omega C_0) \tilde{\epsilon}$
$\tilde{\epsilon}$	$(i\omega C_0)^{-1} \tilde{Z}^{-1}$	\tilde{M}^{-1}	$(i\omega C_0)^{-1} \tilde{Y}$	$\tilde{\epsilon}$

Da die gezeigten Größen allesamt äquivalent sind und somit ineinander überführbar, kommt der geeigneten Visualisierung der erhaltenen Daten besondere Bedeutung zu. Durch die graphische, zweidimensionale Darstellung der verschiedenen Funktionen lassen sich daraus charakteristische Strukturen erkennen. In Kombination liefern sie oftmals die nötigen Informationen zur Beschreibung des Gesamtcharakters des betrachteten Elektroden-Probe-Systems.

2.5.2 Das Sprung-Relaxations-Modell

Das von Funke entwickelte Sprung-Relaxationsmodell [49] dient als Modellvorstellung zur Beschreibung des Transports von geladenen Teilchen in z. B. ionenleitenden Materialien. Mit diesem Modell lässt sich die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit sehr anschaulich erklären.

Man betrachtet zunächst ein einzelnes geladenes Teilchen (in Folge Zentralteilchen genannt) in der Umgebung von weiteren gleich geladenen Teilchen auf einem zunächst energetisch günstigen Platz. Es bemerkt zwar die abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen seiner Nachbarn, doch sind diese noch sehr beschränkt. Springt das Zentralteilchen nun von diesem globalen energetischen Minimum auf einen anderen Platz, der nur ein relatives Minimum in der gesamten Potentiallandschaft darstellt, entsteht eine energetisch ungünstige Situation. Gibt das Teilchen der repulsiven Kraft nach und spring auf seine ursprüngliche Position zurück, so handelt es sich um einen *erfolglosen Sprung*. Im zweiten Fall verbleibt das Teilchen auf seiner Position und es kommt zur Relaxation seiner Umgebung. Die benachbarten Teilchen weichen durch Sprünge weiter aus, wodurch wieder ein globales Minimum für das Zentralteilchen entsteht. Hierbei handelt es sich um einen *erfolgreichen Sprung*.

Somit kann die Messfrequenz als inverses Zeitfenster aufgefasst werden. Bei kleinen Frequenzen werden nur erfolgreiche Sprünge betrachtet, da das Zeitfenster groß genug ist, um abzuwarten ob ein Sprung erfolgreich ist oder nicht. Umgekehrt werden bei hohen Frequenzen alle Sprünge aufgezeichnet, da sie oft nicht genug Zeit hatten in ihre Ausgangsposition zurückzuspringen. Aus diesem Grund erhöht sich die Leitfähigkeit mit zunehmender Frequenz.

2.5.3 Leitfähigkeit und Leitfähigkeitsspektren

Leitfähigkeitsmessungen lassen sich über einen sehr großen Frequenzbereich aufnehmen [17]. Der für diese Arbeit relevante Bereich wird *Impedanzbereich* genannt und liegt unterhalb einiger 10 MHz. Auf diesen ersten Abschnitt folgen der *Radiofrequenzbereich* (von einigen 10 MHz bis zu einigen GHz), der *Mikrowellenbereich* (von einigen GHz bis zu 150 GHz) und der (*Fern-*)*Infrarotbereich* (oberhalb von 150 GHz).

Zur Darstellung von Leitfähigkeitsspektren wird der Realteil σ' der spezifischen Leitfähigkeit $\tilde{\sigma} = \sigma' + i\sigma''$ gegen die Frequenz ν doppelt logarithmisch aufgetragen. Zur Veranschaulichung der charakteristischen Bereiche in einem Leitfähigkeitsspektrum dient Abbildung 2.15. Der bei dieser Messung abgedeckte Frequenzbereich erstreckt sich von 10^{-2} bis 10^{-7} Hz und wurde bei Temperaturen zwischen 133 bis 573 K aufgenommen. Im Bereich mittlerer Temperaturen zeigt sich ein niederfrequentes, frequenzunabhängiges Plateau, das sich mit steigender Temperatur in Richtung höherer Frequenzen verschiebt. Aus dem sogenannten *dc-Leitfähigkeitsplateau* $\sigma' = \sigma_{dc}$ kann direkt die elektrische Gleichstromleitfähigkeit abgelesen werden. Wird dieser erhaltene Wert mit der Temperatur in Kelvin multipliziert, zeigt sich in den meisten Fällen ein

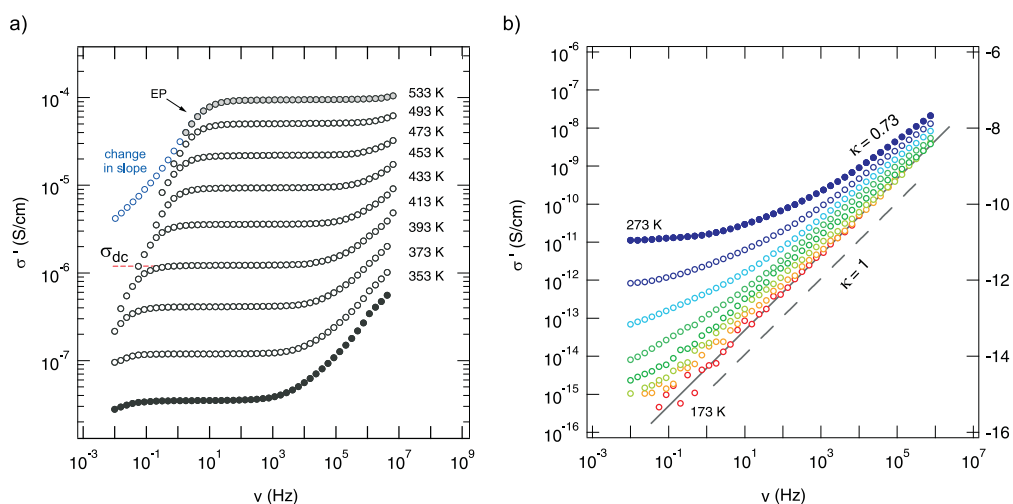


Abbildung 2.15: Exemplarische Darstellung der charakteristischen Bereiche von Leitfähigkeitsspektren anhand von nanokristallinem Li_2O_2 bei a) hohen Temperaturen und b) niedrigen Temperaturen.

Arrhenius-Verhalten. In einer logarithmischen Auftragung gegen die inverse Temperatur (Arrhenius-Plot) lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen [17].

Im dispersiven Bereich kommt es zu einem gleichförmigen Anstieg der ac-Leitfähigkeit bei steigender Frequenz. Dieses nicht-ideale Verhalten kommt z. B. durch die Wechselwirkung von Ionen oder Fehlstellen in realen Festkörpern zustande [60].

Diese ersten zwei Bereiche lassen sich in vielen Fällen durch ein „Universal Power Law“ nach Jonscher [61] beschreiben:

$$\sigma' = \sigma_{\text{dc}} + A\nu^n \quad (2.61)$$

Hier ist σ' der Realteil der komplexen Leitfähigkeit, A und n sind als konstanten gegeben. In einer doppelt-logarithmischen Auftragung findet man für viele Festkörper einen Exponent n zwischen 0.6 und 0.7 als Steigung im dispersiven Bereich.

Bei hohen Temperaturen und sehr niedrigen Frequenzen beginnt σ' wieder abzunehmen. Die dafür verantwortlichen Polarisationsseffekte stammen von Ionenblockierenden Elektroden.

Mit zunehmend sinkender Temperatur verlagert sich der Beginn des dispersiven Bereiches immer weiter zu niedrigen Frequenzen hin. Die Steigung von $\sigma'(\omega)$ nähert sich an den Wert 1 heran. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit zunehmend von der Temperatur unabhängig. Das entspricht einem frequenzunabhängigen dielektrischen Verlust und wird als *nearly constant loss* (NCL) bezeichnet [62, 63]. Dieses Phänomen wird mit strikt lokalisierten Bewegungen der Ionen, sog. „caged dynamics“ in Verbindung gebracht [17, 64].

Ab dem GHz-Bereich (in Abbildung 2.9 nicht mehr dargestellt) wird die Leitfähigkeit hauptsächlich durch Gitterschwingungen bestimmt. Hier wird die Leitfähigkeit quadratisch von der Frequenz abhängig $\sigma' \propto \omega^2$ [17, 65].

3 Ergebnisse

Die experimentellen Arbeiten und Ergebnisse, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt bzw. erhalten wurden, sind in diesem Kapitel kumulativ in Form von Artikeln publiziert in Fachjournalen (*peer reviewed*) sowie einem zur Einreichung vorbereiteten Manuskript zusammengefasst. Dabei wird zunächst auf die beiden Entladeprodukte von Metall-Luft-Batterien Li_2O_2 (Abschnitt 3.1) und Na_2O_2 (Abschnitt 3.2) eingegangen. Im darauf folgenden Abschnitt 3.3 wird die Verwendung von monokristallinem Silizium als Anodenmaterial sowie die dazugehörige festkörperspektroskopische Charakterisierung der Si-Legierung präsentiert. Jeder Abschnitt wird durch eine kurze Einleitung zum jeweiligen Material begonnen und beinhaltet Hintergrundinformationen zum betrachteten Batteriesystem.

Im ersten Artikel werden die Ergebnisse von nanokristallinem Li_2O_2 mit dem Titel „*Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 – the discharge product in lithium-air batteries*“ vorgestellt. Durch Hoch-Energie-Kugelmahlen hergestelltes nanokristallines Li_2O_2 wird durch die beiden komplementären Methoden der Impedanz- und ^7Li -NMR-Spektroskopie umfangreich auf kurz- und langreichweitige Li-Transporteigenschaften untersucht.

Das folgende Manuskript zeigt die impedanzspektroskopischen Untersuchungen von Na_2O_2 mit dem Titel „*Overall conductivity and NCL-Type Relaxation Behavior in Nanocrystalline Sodium Peroxide Na_2O_2 – the discharge product in Na-Air batteries*“. Das Ausgangsmaterial wurde auf den Einfluss von zunehmendem Eintrag struktureller Unordnung auf seine Leitfähigkeit hin untersucht.

Der letzte Abschnitt umfasst den Artikel „*Fast Li^+ Self-Diffusion in Amorphous Li–Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry*“. ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationsmessungen liefern direkten Zugang zu Li-Selbstdiffusionsparametern der elektrochemisch hergestellten Li-Si-Legierungen. Zusammen mit hochaufgelösten ^6Li -MAS-NMR-Ergebnissen werden Einblicke in die Li-Dynamik sowie die temperaturabhängige strukturelle Entwicklung amorpher Li-Si-Phasen vorgestellt.

3.1 Lithiumperoxid

Auf der ständigen Suche nach neuen Batteriekonzepten, die alternativ zu Lithiumionenbatterien eingesetzt werden können, hat die nichtwässrige Lithium-Luft-Batterie in der jüngsten Vergangenheit sehr großes Interesse seitens der Forschung und der Industrie geweckt. Die sehr hohe theoretische spezifische Energie (gespeicherte Energie pro Gewichtseinheit des Aktivmaterials Li_2O_2 von *ca.* 3500 Wh kg^{-1} übersteigt wesentlich die von konventionellen Li-Ionenbatterien. In Verbindung mit der forciert aufkommenden Elektromobilität wäre es denkbar mittels zukünftigen Lithium-Luftbatterien Fahrstrecken von über 500 km zu überwinden [66]. Die hohen theoretischen Werte werden aber durch praktische Aspekte des Aufbaus eines solchen Batteriesystems stark relativiert. Der Einsatz von metallischem Lithium anstelle von z. B. Graphit an der Anode wirft weitere Probleme (v. a. Sicherheitsprobleme) auf. Die Ausbildung einer stabilen Interphase zwischen Lithium und dem Elektrolyten (SEI) ist von entscheidender Bedeutung für die Funktionalität der Li-Anode. Da sich diese u. a. aus Lithiumsalzen bestehende Grenzschicht im Falle des metallischen Lithiums beim Laden und Entladen ständig neu ausbildet, ist es notwendig diesen Verbrauch der Elektrode durch eine Überdimensionierung von *ca.* 400 % zu kompensieren. Damit verbessert sich zwar die Zyklenzahl, jedoch müssen durch die reine Lithiumanode auch weitere Sicherheitsaspekte in Betracht gezogen werden. Der Schutz der Lithiumanode ist eine wesentliche Herausforderung, um Kurzschlüsse durch eine Abscheidung von Lithium zu unterdrücken und dem Wachstum von Dendriten entgegenzuwirken. Mögliche Ansätze zur Lösung dieser Probleme könnte der Einsatz von Festkörperelektrolyten [67] oder auch das Ersetzen von Li-Metall durch Sn oder Si basierende Anoden sein [68].

Wenn auch auf der Kathodenseite mehr Ladung pro Gewicht im Aktivmaterial gespeichert werden kann als bei klassischen Insertionsmaterialien wie LiCoO_2 oder LiFePO_4 , ist es dennoch notwendig das erhaltene Entladungsprodukt in einer porösen, leitfähigen Matrix aufzufangen. Die daraus resultierende Gewichts- und Volumenzunahme wirkt sich wiederum unmittelbar auf die praktische Energiespeicherkapazität aus und setzt diese herab. Um die Batterie an der Luft zu betreiben, muss die poröse Kathode zwar durchlässig für O_2 sein, sie sollte aber auch das Eindringen von H_2O , N_2 und CO_2 verhindern, um Nebenreaktionen wie die Bildung von LiOH , Li_3N und Li_2CO_3 zu unterbinden. In diesem Zusammenhang wird unter anderem

der Einsatz von Polymermembranen [69] oder Filmen [70] untersucht. Neben der Substratwahl ergeben sich viele Anforderungen, die das Design der Elektrode betreffen. Bereits bei der Abscheidung mit Filmdicken von mehreren 10 nm wird die Kinetik gehemmt [71]. In diesem Zusammenhang ist eine der größten Herausforderungen eine große Menge an isolierenden Li_2O_2 beim Entladen zu bilden und gleichzeitig wieder effizient beim Laden zu oxidieren. Beim Laden wird ein zweistufiger Prozess vorgeschlagen, der sowohl einen Li^+ -Abbau von der Oberfläche aus, als auch die Oxidation von Li_2O_2 im *bulk* beinhaltet [72, 73]. Der Transport hierfür setzt sich einerseits aus dem des Li zur Oberfläche von Li_2O_2 und andererseits aus dem Elektronentransport zur leitfähigen Oberfläche der Elektrode zusammen. Elektronen in Oberflächennähe wandern in Relation einfacher als jene des weiter entfernten Hauptanteils. Im Zusammenhang mit der Reversibilität und der Akkumulation/Auflösung von Li_2O_2 spielt die Leitfähigkeit im *bulk* also eine entscheidende Rolle. Bisher haben einzig Maier *et al.* experimentelle Untersuchungen zum Elektronen und Ionentransport in mikrokristallinem Li_2O_2 mittels impedanzspektroskopischer und Gleichstrommessungen durchgeführt [74]. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit der kurz- und langreichweitige Lithium-Ionen-Transport mittels Leitfähigkeitsspektroskopie und ^7Li -NMR-Relaxometrie über einen weiten Temperaturbereich ausführlich untersucht. Aus einem mikrokristallinen Ausgangsmaterial wurde *ex situ* durch Kugelmahlen nanokristallines Li_2O_2 mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von weniger als 50 nm hergestellt. Diese Partikelgröße ist vergleichbar mit der eines elektrochemisch erzeugten Produktes, wobei auch gleichzeitig Defekte in das Material eingebracht werden. In diesem Sinne lassen sich die Transporteigenschaften mit denen eines komplett amorphen Materials vergleichen und spiegeln die Obergrenze eines strukturell ungeordneten Materials wider. In weiterer Folge wurden Polarisationsmessungen durchgeführt, um den elektronischen Betrag zur Gesamtleitfähigkeit zu ermitteln.

3.1.1 Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 – the discharge product in lithium-air batteries

A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger and M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2739-2752, (2014)

Seite 49-62

Cite this: *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2739

Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2 —the discharge product in lithium-air batteries†

A. Dunst,^{*a} V. Epp,^{*ab} I. Hanzu,^{ab} S. A. Freunberger^a and M. Wilkening^{*ab}

Understanding charge carrier transport in Li_2O_2 , the storage material in the non-aqueous Li-O₂ battery, is key to the development of this high-energy battery. Here, we studied ionic transport properties and Li self-diffusion in nanocrystalline Li_2O_2 by conductivity and temperature variable ⁷Li NMR spectroscopy. Nanostructured Li_2O_2 , characterized by a mean crystallite size of less than 50 nm as estimated from X-ray diffraction peak broadening, was prepared by high-energy ball milling of microcrystalline lithium peroxide with μm sized crystallites. At room temperature the overall conductivity σ of the microcrystalline reference sample turned out to be very low ($3.4 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$) which is in agreement with results from temperature-variable ⁷Li NMR line shape measurements. Ball-milling, however, leads to an increase of σ by approximately two orders of magnitude ($1.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$); correspondingly, the activation energy decreases from 0.89 eV to 0.82 eV. The electronic contribution σ_{eon} , however, is in the order of $9 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ which makes less than 10% of the total value. Interestingly, ⁷Li NMR lines of nano- Li_2O_2 undergo pronounced heterogeneous motional narrowing which manifests in a two-component line shape emerging with increasing temperatures. Most likely, the enhancement in σ can be traced back to the generation of a spin reservoir with highly mobile Li ions; these are expected to reside in the nearest neighbourhood of defects generated or near the structurally disordered and defect-rich interfacial regions formed during mechanical treatment.

Received 12th February 2014

Accepted 15th May 2014

DOI: 10.1039/c4ee00496e

www.rsc.org/ees

Broader context

Electrochemical energy storage is considered as the key technology to enable the shift from fossil to renewable energies. Among the few alternatives to Li-ion batteries that theoretically exceed significantly their specific energy, the non-aqueous Li-O₂ battery has attracted intense interest. It relies on the reversible formation of lithium peroxide in the positive electrode, $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$. Major challenges, however, face its practical realization. One is poor charge transport in Li_2O_2 that is widely recognized as a major factor limiting its achievable amount on the conductive substrate during discharge and the rate and overpotentials at which it can be formed and decomposed during cycling. So far, charge transport in Li_2O_2 is only poorly understood. To shed light on Li ion dynamics in Li_2O_2 it needs to be investigated in a complementary way by both macroscopic as well as microscopic techniques. In particular, Li NMR relaxometry offers an atomic-scale access to information on the elementary steps of ion hopping. Such results will build a first basis to understand the complex interplay of morphology, defect density and ion transport in Li_2O_2 . They may help to improve the key metrics of the Li-O₂ battery, such as capacity, rate and efficiency.

1. Introduction

The development of new energy storage systems is a vital topic in materials science. In particular, the lithium-air battery causes tremendous interest not only from the part of scientific

community but also from an industrial point of view.^{1–5} The theoretical specific energy of non-aqueous lithium air batteries is *ca.* $3500 \text{ W h kg}^{-1}_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ based on the mass of active materials alone. Therefore, it significantly exceeds that of lithium-ion batteries with conventional insertion materials.^{6–10} Potential key applications, particularly in the long term, include electric vehicles as well as the storage of electricity from intermittent sources such as wind, solar, and tidal.

On discharge, at the positive electrode O₂ from the atmosphere enters the porous electrode, is dissolved in the non-aqueous electrolyte within the pores, and is reduced at the electrode surface forming solid lithium peroxide. Li_2O_2 can be (re-)oxidized upon charging.^{1,7,8,10} The achievable amount of

^aChristian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria. E-mail: andreas.dunst@tugraz.at; vikror.epp@tugraz.at; wilkening@tugraz.at

^bDFG Research Unit 1277, Graz University of Technology, Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4ee00496e

Li_2O_2 that can reversibly be formed upon discharge inside the porous electrode governs the reversible capacity. While the principal possibility to electrochemically form and decompose Li_2O_2 in non-aqueous electrolytes is well established, many challenges remain towards practical application.^{1,2,6–8,11,12} These include stability issues of the electrolyte and the porous electrode that lead to side reactions and compromised cycle-ability.^{13–19} Typical side reaction products at the cathode are Li_2CO_3 , Li alkyl carbonates and Li carboxylates.^{13,17,20,21}

Another major challenge is how to form a large amount of solid, insulating Li_2O_2 by O_2 reduction in the conductive porous substrate and to effectively oxidize it on charging.^{22–26} On discharge, formation of a film of insulating Li_2O_2 limits the film thickness to a few nm before electron tunnelling or bulk conduction becomes ineffective.^{23,24,27} This is because of the poor conductivity estimated for pure Li_2O_2 that is significantly lower than that of other battery materials. In many cases particle growth has been observed that typically leads to particles in the range of 200 to 400 nm composed of a few 10 nm large primary crystallites; this suggests additional transport mechanisms to be in place.^{5,28} On charging, a two-stage process has been disclosed involving Li^+ removal near the surface and bulk Li_2O_2 oxidation at low and high overpotentials, respectively.^{24,25,29} This requires Li motion in the surface region of Li_2O_2 and electron transport from the Li_2O_2 to the solid electron conducting surface. Electron transport may be relatively easy for Li_2O_2 directly in contact with the surface, but becomes difficult for the majority of Li_2O_2 more remote from the surface. When we consider issues such as the reversibility of Li peroxide accumulation and removal, it can be seen that transport in the solid state, that is, in the bulk, plays a major role. In general, enhanced Li diffusion in the bulk may assist in the electrochemical formation as well as the resorption and dissolution of Li peroxide. Considering recent studies, both electron and ion transport in Li_2O_2 are shown to be critical for the operation of the Li-air battery and improvements require their understanding on a microscopic level.^{5,26,30,31} In particular, it has been shown recently that finely crystalline or amorphous Li_2O_2 decomposes at lower voltages than large particles. The exact reasons, however, have not been identified yet.^{5,31}

In addition to these recent findings, there is a lively debate on charge transport properties in Li_2O_2 in general; several theoretical studies have been published until now^{23,24,32–35} including also a very recent one on amorphous Li_2O_2 by Siegel and co-workers.³⁶ As yet, only Maier and co-workers³⁷ have investigated electron and ion transport in microcrystalline Li_2O_2 experimentally by ac impedance spectroscopy and dc measurements; they showed that electronic conduction is governed by hole polarons, and ionic conduction is presumably mediated by negatively charged lithium vacancies; the crystal structure of Li_2O_2 (space group $P6_3/mmc$) is shown in Fig. 1. To the best of our knowledge, there is, so far, no investigation available reporting on activation energies of the elementary hopping processes of individual Li ions. Such information can be made available by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

The present work is aimed at understanding both short-range and long-range Li ion transport in nanocrystalline Li_2O_2 ,

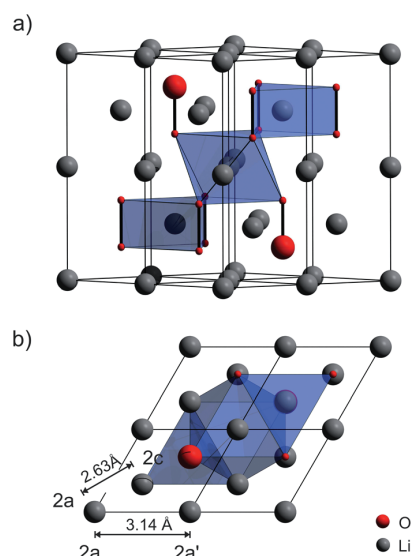


Fig. 1 Crystal structure of Li_2O_2 (hexagonal space group $P6_3/mmc$), see also ref. 24. (a) $2 \times 2 \times 1$ expansion of the unit cell. The covalently bonded O_2 dimers are arranged in an alternating ABAB stacking. There are two unique Li sites indicated by polyhedra. The trigonal prismatic Li is in the same layer as the peroxide anions. The octahedrally coordinated one resides between the peroxide layers. (b) View along the z-axis showing the Li–Li distances of the two crystallographically inequivalent Li sites 2a and 2c.

that is, a nanostructured sample with crystallites having a mean diameter of less than 50 nm which is comparable to that found in electrochemically formed Li_2O_2 . The samples investigated have been prepared *ex situ* via a top-down approach: chemically synthesised microcrystalline lithium peroxide was mechanically treated in a high-energy planetary ball mill. The starting material was obtained in high purity by dehydration of a mixture of LiOH and H_2O_2 . Although composed of crystallites with the same mean diameter, a nanocrystalline sample prepared by ball-milling is not directly comparable with the discharge product formed in a lithium-air battery. Here, however, we considered ball milling as an appropriate means to resemble the electrochemically formed Li_2O_2 as closely as possible with respect to both crystallite size and defects. From the point of view of structural disorder, the sample investigated might serve well to study the influence of structural disorder on ion transport properties. As has been shown also for other Li ion conductors, the transport properties of ball milled oxides may also resemble those of completely amorphous materials reflecting the upper limit of a disordered oxide or peroxide.

In the present study, long-range as well as short-range Li ion dynamics have been probed by temperature-variable conductivity spectroscopy and ^7Li NMR relaxometry. The overall conductivity σ_{dc} of the microcrystalline sample turned out to be very low which is in agreement with previous results as well as with ^7Li NMR line shape measurements presented here. Ball-milling, however, leads to an increase of σ_{dc} , being characteristic for long-range ion transport, by approximately two orders

of magnitude; correspondingly, the activation energy decreases. Similarly, also short-range Li ion dynamics are influenced by high-energy ball milling. In general, a large volume fraction of interfacial regions is formed and structural disorder is introduced by mechanical treatment. The defects generated are anticipated to largely influence both ionic transport over long distances as well as the elementary steps of ion hopping to which NMR is extremely sensitive when carried out at sufficiently low temperatures.

II. Experimental

A. Preparation, structural and thermal characterization of lithium peroxide

Lithium hydroxide monohydrate (Sigma Aldrich) was dissolved in water (dest.) and an equimolar aqueous solution of hydrogen peroxide 30% (Merck) was added under an Ar atmosphere. The solution was stirred under an argon atmosphere at ambient conditions. The initially produced lithium hydroperoxide LiOOH was dried *in vacuo* and subsequently treated at 493 K for 12 h yielding microcrystalline lithium peroxide Li₂O₂ of high purity. To prepare nanocrystalline Li₂O₂, the source material micro-Li₂O₂ was mechanically treated in a high-energy ball mill (Fritsch Pulverisette 7 (premium line)). A grinding beaker made of stabilized ZrO₂ (45 mL) and 140 milling balls (ZrO₂, 5 mm in diameter) were employed; the microcrystalline starting sample was milled for 180 min at a rotational speed of 600 rpm. The complete synthesis was carried out under an Ar atmosphere.

From then on, the samples prepared were stored in an argon-filled glove box. They were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) carried out at room temperature with a Bruker D8 Advance diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry with Cu-K_α radiation at 40 kV. Diffractograms were analyzed by Rietveld refinement with the programs FULLPROF and X'PertHighScorePlus (Panalytical). To determine decomposition temperatures we carried out thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) measurements; for simultaneous thermal analysis a 449C Jupiter (Netzsch) was used. The heating rate was 10 K min⁻¹ from 293 K to 773 K; experiments were carried out with a helium gas stream of 50 mL min⁻¹.

B. Characterization of ion transport and Li diffusivity

1. Impedance analysis and polarization measurements.

For the impedance measurements a Novocontrol Concept 80 broadband dielectric spectrometer equipped with an Alpha-A analyzer was employed. Conductivities were measured under an inert gas atmosphere produced by fresh evaporation of dry nitrogen gas (1 atm) within a ZGS active sample cell which is capable to measure conductivities down to 10⁻¹⁴ S at frequencies ranging from 3 μHz to 20 MHz. A Quattro cryosystem (Novocontrol) was employed for temperature regulation with an accuracy of *ca.* 0.5 K. For impedance measurements the powder samples were cold-pressed (P.O. Weber press) with a uniaxial pressure of 30 kN to cylindrical pellets (8 mm in diameter, approximately 1 mm in thickness). Electrodes were applied by plasma Au sputtering (Leica EM

SCD050). Complex impedance data were recorded at temperatures ranging from 133 K to 573 K.

In order to estimate the ionic and electronic contributions to the total conductivity, potentiostatic polarization measurements were carried out on the gold-sputtered Li₂O₂ pellets which were pressed under a protective Ar atmosphere. The pellets were placed inside air-tight Swagelok-type electrochemical cells in order to protect them during measurements from air and humidity. The polarization experiments were carried out at 293 K with a VMP3 instrument from Biologic that was equipped with a low-current option and controlled by EC-lab software. Polarization measurements were carried out with a constant voltage $U = 5$ V. The current I was recorded as a function of time t .

2. NMR spectroscopy. Temperature-variable and frequency-dependent ⁷Li NMR measurements were recorded with an Avance III spectrometer (Bruker BioSpin) connected to a shimmed cryomagnet with a nominal magnetic field of 7.04 T corresponding to a resonance frequency $\omega_0/2\pi$ of 116.5 MHz. A commercial high temperature probe (Bruker Biospin) was employed allowing $\pi/2$ pulse lengths of about 2.5 μs.

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 measurements were carried out at temperatures ranging from 133 K to 604 K. Temperature regulation and monitoring were carried out with a Eurotherm temperature controller in combination with a type T thermocouple.

⁷Li NMR spectra were obtained after Fourier transformation of the free induction decays (FIDs) recorded by a single pulse experiment using recycle delays of up to 60 s at the lowest accessible temperatures. ⁷Li NMR spin-lattice relaxation (SLR) rates R_1 in the laboratory frame of reference were acquired by means of the classical saturation recovery pulse sequence $10 \times \pi/2 - t_d - \pi/2 - \text{acquisition (acq.)}$.³⁸⁻⁴² 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 a function of delay time t_d at different temperatures. In addition, ⁷Li NMR SLR rates have also been recorded in the rotating frame of reference (SLRp). For this purpose, the spin-locking technique $\pi/2p(t_{\text{lock}}) - \text{acq.}$ ^{38,43-48} was employed. The corresponding locking frequency was chosen to be $\omega_1/2\pi = 28$ kHz with the duration of the locking pulse t_{lock} varying from 100 μs to 100 ms. The recycle delay was set to at least $5 \times R_1^{-1} \equiv 5 \times T_1$ in order to guarantee full longitudinal relaxation between each scan. Both R_1 and $R_{1\rho}$ were obtained by parameterizing the resulting magnetic transients $M_z(t_d)$ and $M_\rho(t_{\text{lock}})$, respectively, by stretched exponentials: $M_z(t_d) \propto 1 - \exp(-(t_d/T_{1d})^\gamma)$ and $M_\rho(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t_{\text{lock}}/T_{1\rho})^\gamma)$, respectively.

In addition, ⁷Li NMR stimulated echoes⁴⁹⁻⁵³ have been recorded by utilizing the Jeener-Broekaert⁵⁴ pulse sequence as a function of mixing time t_m ($10 \mu\text{s} \leq t_m \leq 100 \text{ s}$) at a fixed preparation time t_p : $(90^\circ)_x - t_p - (45^\circ)_y - t_m - (45^\circ) - t - \text{acquisition}$. Note that SAE NMR, that is, two-time correlation spectroscopy, takes advantage of interactions between the quadrupole moment of the nucleus and the electric field gradient (EFG) tensor at the nuclear site.⁵⁵ The technique gives

access to single-particle correlation functions, so-called ^7Li -sin hopping correlation functions. In general, the results from stimulated echo measurements are comparable to those from SLRP NMR measurements.⁵³ The difference is that Li SAE NMR, being comparable to Li exchange NMR,^{56–60} is sensitive to even slower Li diffusion processes.

III. Results and discussion

A. X-ray diffraction, chemical and thermal analysis

The purity of the lithium peroxide prepared was checked by X-ray powder diffraction (see Fig. 2), energy dispersive X-ray diffraction (EDX), infrared (IR) spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The powder diffractogram obtained for microcrystalline Li_2O_2 can be fully indexed with literature 2θ values. We could not detect any significant amounts of crystalline impurity phases. Fortunately, the same is true for the ball-milled material which was treated for 3 h in a planetary mill. It has also been characterized by XRD, EDX, IR spectroscopy and ICP-MS (see also the ESI†). As expected, the XRD peaks have broadened due to size effects and strain generated, but neither any mechanochemically induced phases were formed nor any traces of crystalline impurities,

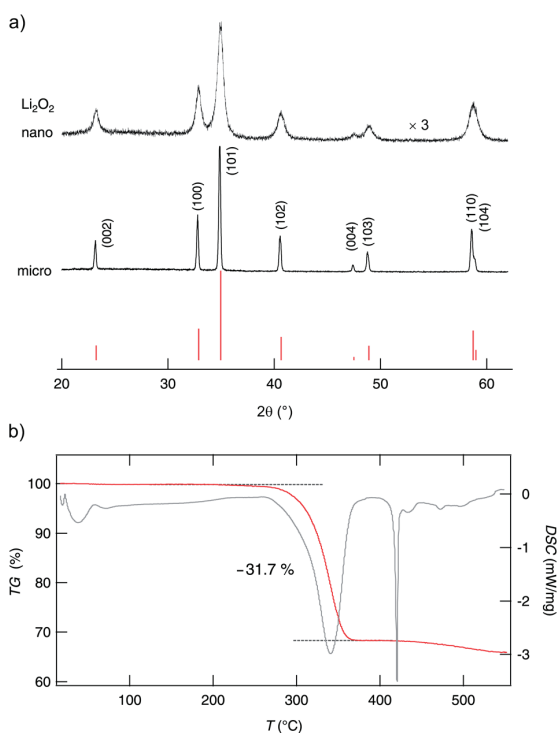


Fig. 2 (a) X-ray powder diffractograms of micro- and nanocrystalline lithium peroxide. Miller indices (hkl) indicate the reflections of Li_2O_2 . Vertical bars in the lower part of the figure illustrate peak positions and relative intensities of pure lithium peroxide. Compared to the pattern of micro- Li_2O_2 that of nano- Li_2O_2 is magnified by a factor of three. (b) TG (red line) and DSC measurements (grey line) of nano- Li_2O_2 ; above ca. 500 K Li_2O_2 starts to decompose. A weight loss of ca. 32% points to the release of oxygen leaving over Li_2O .

such as abrasion of ZrO_2 , show up. Negligible abrasion is also corroborated by ICP-MS (see ESI†). IR spectroscopy (see Fig. S1†) reveals a negligible amount of X-ray amorphous lithium carbonate which is most likely due to post-contamination. The impurity level concerning metal ions is fortunately very low as has been verified by EDX (see Fig. S2†) and particularly by ICP-MS (see Table S1 in the ESI†). Altogether, this is a perfect starting condition which helps us to interpret both results from NMR line shape measurements and relaxometry as well as conductivity spectroscopy.

The mean crystallite size of micro- Li_2O_2 , which is our source material, lies in the μm range as can be seen from the sharp XRD reflections. From the extent of peak broadening we can roughly estimate the mean diameter (d) of the crystallites. The well-known equation introduced by Scherrer yields $\langle d \rangle \approx 25$ nm. This is in good agreement with other oxides which had been treated in high-energy ball mills to produce nanocrystalline ceramics; usually the crystallite sizes are much less than 50 nm and centre about 10 to 20 nm.⁶¹

Unfortunately, nanocrystalline Li_2O_2 decomposes at elevated temperatures. Our TG/DSC measurements (see Fig. 2) reveal that oxygen is released at temperatures significantly larger than 493 K. The TG curve is very similar to that reported in ref. 37. Thus, NMR (and conductivity) measurements (see below) had to be restricted to this limit. Their interpretation needs careful consideration of the thermal stability of nano- Li_2O_2 , also with respect to grain growth and healing of defects initially introduced.

B. Long-range transport: conductivity measurements and potentiostatic polarization experiments

1. Conductivity spectroscopy – ionic conduction. Conductivity spectroscopy is able to probe both long-range ($\nu \rightarrow 0$) as well as short-range ion dynamics. In Fig. 3 conductivity spectra $\sigma'(\nu)$, where σ' is the real part of the complex conductivity $\hat{\sigma}$, of nanocrystalline Li_2O_2 are shown which were recorded during heating the sample from 353 K up to 533 K. They reveal distinct dc plateaus referring to $\sigma'(\nu \rightarrow 0) \equiv \sigma_{\text{dc}}$. At lower T , a dispersive regime shows up which can be associated with local, *i.e.*, short-ranged (forward-backward), jump processes. In many cases, a Jonscher power law, $\sigma' \propto \nu^k$, is appropriate to account for the frequency dependence of σ' in this frequency range. The deviation from σ_{dc} in the low-frequency regime is because of polarization effects of the ion-blocking electrodes applied. σ' in the regime of electrode polarization (EP) often shows a slight change in slope in this frequency range as indicated in Fig. 3(a); the arrow points to the EP flank of the isotherm recorded at 533 K.

At lower T (Fig. 3(b)), the dispersive part starts to dominate the spectra and σ' tends to obey the relation $\sigma' \propto \nu$. This is the signature of nearly-constant-loss (NCL) behavior being typical for complex crystalline and structurally disordered ion conductors, see ref. 62 for an overview on this topic. The behavior $\sigma' \propto \nu$ implies a negligible frequency dependence of the dielectric loss, that is the imaginary part of the complex permittivity $\epsilon''(\nu) = \sigma'(\nu)/(2\pi\nu)$ yielding $\sigma'_{\text{NCL}}(\nu) = 2\pi\nu\epsilon''_{\text{NCL}}(\nu) \approx A\nu^{1-\alpha}$ with $\alpha > 0$ but close to 0 and A being almost independent of T : $\epsilon''_{\text{NCL}}(\nu)2\pi \approx A\nu^{-\alpha}$.

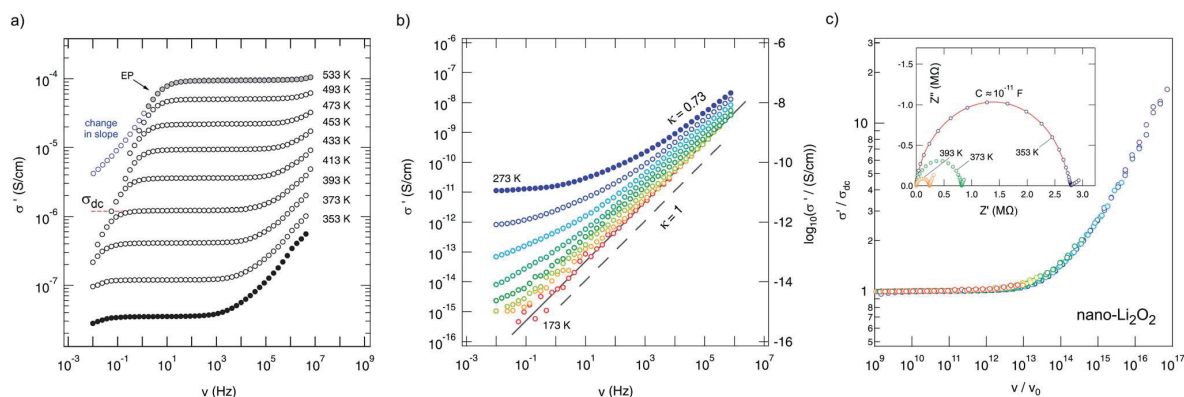


Fig. 3 (a) Conductivity spectra of nanocrystalline Li_2O_2 prepared by high-energy ball milling. (b) Conductivity spectra recorded under the same conditions as in (a) but at lower T . $k (= 1 - \alpha)$ is the Jonscher exponent; a value close to 1 (indicated by the dashed line) points to so-called NCL-type behaviour being frequently interpreted in terms of localized ion motions. The isotherms shown were recorded at 173 K, 183 K, 193 K, 213 K, 233 K, 253 K and 273 K. (c) Scaling of the isotherms shown in (a); the inset shows selected complex plane plots ($-Z''$ vs. Z').

NCL behavior is frequently interpreted in terms of strictly localized ion hopping which can be illustrated as caged dynamics in a double-well potential, for example.⁶² The activation energy associated is anticipated to be very small. The electrical response of crystalline Li_2O_2 found at low T clearly suggests the presence of NCL-type (ion) dynamics, most probably because of the short distances of possible occupied and unoccupied (interstitial) Li sites within the crystal structure (see Fig. 1).

In contrast to such shallow activated processes, σ_{dc} is sensitive to long-range ion transport usually determined by much higher activation energies being the sum of both the migration enthalpy and the enthalpy needed to form, e.g., vacant Li sites. Siegel and co-workers²⁴ clearly summarized the types of defects, their equilibrium formation energies and concentrations. As it turned out by first principle calculations, the dominant positively and negatively charged defects are hole polarons and Li vacancies, respectively. In single crystalline Li_2O_2 , the formation energies have been calculated to range from 0.93 to 0.95 eV with concentrations in the order of 10^7 cm^{-3} .²⁴

In general, slow Li ion transport in oxides is characterized by activation energies being much larger than 0.6 eV.^{63–65} σ_{dc} can either be read out from the distinct dc plateaus in Fig. 3(a) or determined by analyzing complex plane plots, which can be constructed when the imaginary part Z'' of the impedance is plotted as a function of the real part, that is Z' . An ideal Debye process, governed by an exponential relaxation function, would give a semicircle whose origin coincides with the abscissa. Depressed semicircles, as found for many complex ion conductors showing structural disorder,⁶⁶ directly correlate with the presence of a dispersive part of σ' and point to a non-Debye response as well as so-called correlated motion.^{67,68} The single semicircles, observed for each temperature here, have to be regarded as a sum of both the response from the bulk and that from the grain boundaries. Electrode effects show up as spikes or tails in the Nyquist plots presented in Fig. 3(c).

Analyzing $-Z''(Z')$ with an appropriate equivalent circuit unit including a resistance and a constant phase element connected in parallel yields a (total) capacity C in the order of 10^{-11} F (inset of Fig. 3) for the main relaxation process observed. This indicates that, to a major extent, the electrical response, and thus σ_{dc} , reflects bulk ion conduction.⁶⁹

The same can be deduced from permittivity spectra $\epsilon'(\nu)$ shown in Fig. 4. While EP shows up once again at low frequencies and high temperatures, the permittivity found at higher frequencies (or lower temperatures) is well below 100 and indicates presumably bulk response. The dashed line in Fig. 4(b) illustrates the permittivity plateau leading to $\epsilon'(0) \approx 30$. This is in line with the value ($\epsilon'(0) \approx 35$) which has been reported for microcrystalline Li_2O_2 by Gerbig *et al.*³⁷ Moreover, experiments with different electrodes (Ti or Pt) and ac conductivity measurements as a function of oxygen partial pressure³⁷ did not show any indications that oxygen ions determine the overall conductivity. In an O_2 atmosphere the incorporation of oxygen consumes electrons leading to the formation of holes that are quite localized corresponding to a superoxide ion O_2^- on O_2^{2-} sites as electron spin resonance (EPR) spectra had indicated; moreover, the superoxide O_2^- anions seem to associate with lithium vacancies.³⁷

It is interesting to note that $\epsilon'(0)$ decreases with increasing T although the temperature was still below the decomposition point. Since this process is irreversible, it might reflect the influence of defect healing due to soft sintering of the sample or reflect the smooth onset of Li_2O release. According to Sidebottom,⁷⁰ and similarly to Røling,⁷¹ with the help of the Debye model for dipolar relaxation the change in permittivity $\Delta\epsilon = \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)$ (see Fig. 4) can be related to the number fraction n' of the mobile ions and the distance traversed in a single hop. Thus, a slight decrease of n' , associated with a decrease in ion conductivity σ' (and consequently $\sigma'(\text{dc})$, as presented below), could explain the decrease observed. As pointed out by Ngai and Rendell,⁷² such a decrease could also be interpreted in terms of a change of the underlying motional correlation function. In a

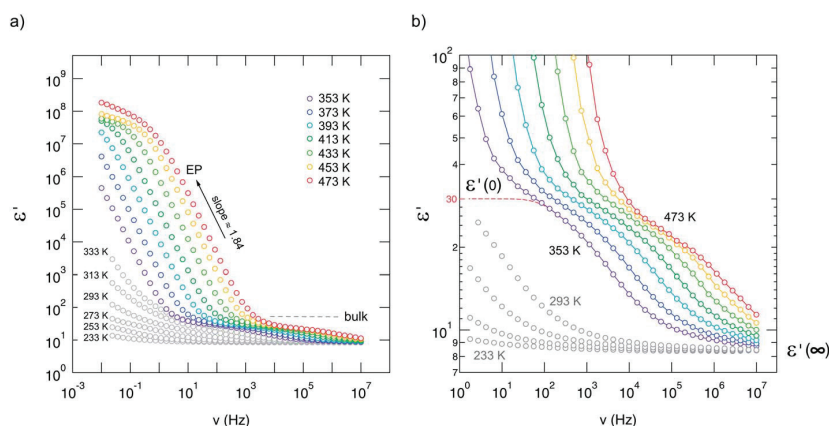


Fig. 4 (a) Permittivity spectra of nanocrystalline Li_2O_2 recorded at the temperatures indicated. (b) Magnification of the spectra shown on the left side. Spectra have been recorded in steps of 20 K. $\epsilon''(0) \approx 30$, which is in good agreement with that deduced for microcrystalline Li_2O_2 , see ref. 37, indicates bulk response rather than large contributions from grain boundaries.

wider sense, both interpretations reflect a change of the defect chemistry³⁷ in Li_2O_2 at elevated T because of the oxygen loss when the sample is exposed to a reducing nitrogen atmosphere.

Despite this slight irreversibility observed, the conductivity spectra $\sigma'(\nu)$ recorded up to 450 K (at least) can be scaled such that they collapse into a single master curve. This means that their shape does not vary significantly with increasing temperature. Here, ν_0 (see Fig. 3c) is meant to be the 'characteristic' frequency at which $\sigma' = 2\sigma_{\text{dc}}$ holds. This scaling behavior roughly proves that a single (main) charge carrier process seems to be relevant up to 473 K.

Finally, in Fig. 5 $\sigma_{\text{dc}}T$, determined from $\sigma'(\nu)$, is plotted for micro- and nanocrystalline Li_2O_2 as a function of inverse temperature. The arrows mark the conductivities recorded during the heating run and the cooling run, respectively. Heating up to 570 K has negligible influence on σ_{dc} of the micro-sample; a much larger influence, however, is observed for nanocrystalline Li_2O_2 . $\sigma_{\text{dc}}T$ of the nano-sample starts to deviate from the Arrhenius line drawn if the temperature was raised to 500 K. This temperature is in good agreement with that determined *via* TG/DSC (see above). Note that between each data point ($\sigma_{\text{dc}}T$) the equilibration time to reach a constant temperature was about 20 min. As mentioned above, this feature might be due to Li_2O release and/or a kind of sintering of the sample. Grain growth and significant sintering, however, could not be observed by XRD.

Most importantly, when comparing the initial conductivities of micro- and nanocrystalline Li_2O_2 (heating runs), that of nano- Li_2O_2 is by more than two orders of magnitude larger than that of micro- Li_2O_2 . At room temperature we have $\sigma_{\text{dc,nano}} \approx 1.35 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ which corresponds – when the Nernst–Einstein equation is applied – to an overall solid-state diffusion coefficient in the order of $4 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In accordance with the increase of σ_{dc} , the corresponding activation energy for overall (long-range) charge carrier transport is reduced from $E_{\text{a}} = 0.88 \text{ eV}$ to 0.82 eV . This result reflects the influence of crystallite size and structural disorder introduced *via* ball-milling on

macroscopic properties such as overall conductivity, which is the sum of both the electronic and ionic contributions. For comparison, Maier and co-workers, who measured ionic (ion) and electronic (eon) conductivities of microcrystalline Li_2O_2 , found $E_{\text{a,ion}} = 0.95(5) \text{ eV}$ (423–473 K) and $E_{\text{a,eon}} = 1.3(1) \text{ eV}$ (423–473 K), respectively.³⁷ The bulk ion conductivity $\sigma_{\text{ion,micro}}$ of 10^{-10} to $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ recorded at 373 K is in perfect agreement with our value of $2 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ (373 K) keeping in mind that the latter represents the total conductivity.

For Li_2O_2 which was treated for 1 h in a Pulverisette 5 mill, Gerbig *et al.* reported an activation energy being reduced by $\Delta E_{\text{a}} = 0.14 \text{ eV}$ compared to that of microcrystalline Li_2O_2 . This result agrees well with our value of 0.82 eV. In order to estimate

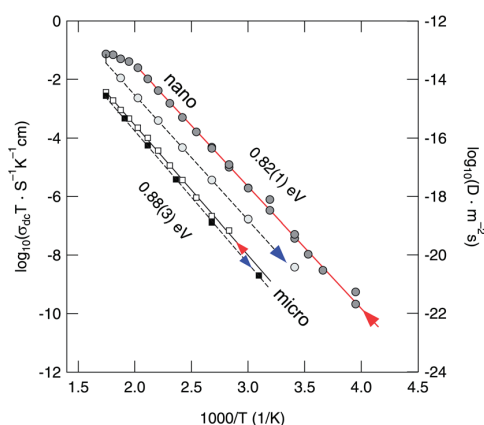


Fig. 5 Arrhenius plot of the total conductivity of nanocrystalline and microcrystalline Li_2O_2 measured under a flow of dry nitrogen. The arrows denote the heating and cooling runs, respectively. The activation energies refer to the heating runs. During cooling we obtain 0.90(7) eV (micro) and 0.83(7) eV (nano). To obtain the right axis, σ_{dc} values have been roughly converted into solid-state diffusion coefficients D *via* the Nernst–Einstein equation.

any electronic contributions to the total value of σ_{dc} , we carried out preliminary potentiostatic polarization measurements at room temperature.

2. Electronic vs. ionic conduction at 293 K. When an ionic conductor is polarized between blocking electrodes, a gold film in this case, the ions will start to migrate. After a while, a concentration gradient is established and the net ionic motion in the electric field stops, the electric field-induced migration being counterbalanced by the chemical back-diffusion of the mobile species. When this stationary state is reached, the residual current is due to electronic conduction only.

The nanocrystalline sample exhibited normal behavior and the current dropped exponentially (see Fig. 6). It has to be noticed that the time needed for stabilization of the current is very long, a fact that indicates a very low conductivity, and thus a very low mobility of the ionic species. Unfortunately, no clear plateau was reached during the experiment. Nevertheless, the electronic conductivity of nano- Li_2O_2 is estimated to be approximately $9 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$, that is less than 10% of the total conductivity measured at room temperature ($\approx 1.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$).

In the case of our microcrystalline sample, the conductivity was so low that it was impossible to measure any current at the same polarization voltage (0.5 V) that was used for the nanocrystalline material. Consequently, the voltage applied was increased tenfold, up to 5 V. Even in this case, it was not possible to see any unequivocal exponential decrease of the current. It has to be noticed that by being submitted to such high voltages, the electrodes will no longer be blocking and there will be no accumulation at the electrode since there is an ongoing chemical reaction. Remarkably, even under such harsh conditions micro- Li_2O_2 does not show any traces of damage during 1000 hours of the experiment. The conductivity of this sample seems to be extremely low at room temperature. This makes it impossible to measure it in such a direct way with our VMP3 instrument, which is so far limited to measurements at ambient temperature.

Maier and co-workers performed similar measurements but at higher T ; they were able to exactly determine both σ_{ion} and

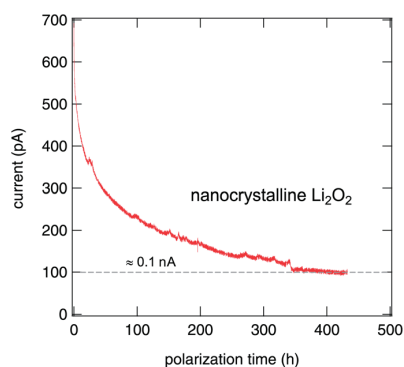


Fig. 6 Polarization curve (dc) of a nanocrystalline lithium peroxide prepared by high-energy ball milling. The electric contact to the pressed-pellet was realized by plasma gold sputtering. The voltage applied across the pellet was 0.5 V. The almost constant current which is reached at long polarization time, that is the (quasi) stationary state, is slightly below 100 pA.

σ_{eon} of microcrystalline lithium peroxide.³⁷ If we roughly extrapolate their data on micro- Li_2O_2 towards room temperature we get $\sigma_{ion}/\sigma_{eon} \approx 1000$. The same can be anticipated from our experiments. For our ball-milled sample, however, we found $\sigma_{ion}/\sigma_{eon} \approx 10$. This trend is in qualitative agreement with the result reported for nano- Li_2O_2 , which was, however, only softly milled in a Pulverisette 5 planetary mill for just 1 hour: Gerbig *et al.* reported on an increase of σ_{ion} by half an order and σ_{eon} by one order of magnitude.³⁷ As is well known, the milling conditions, such as the type of mill, the duration of milling, the atmosphere, the ball-to-powder ratio, *etc.*, can drastically influence the structural properties and defect chemistry of the material obtained.

Irrespective of the exact influence of the milling conditions, this comparison reveals that during milling σ_{eon} increases more than σ_{ion} does, leading to a smaller $\sigma_{ion}/\sigma_{eon}$ ratio. On the basis of EPR, see ref. 37, the increase of σ_{eon} (measured in an oxygen atmosphere) of a ball-milled sample has been associated with an increasing concentration of superoxide O_2^- species on peroxide sites corresponding to electron holes.

Before we look in detail on Li jump rates and activation energies deduced from NMR, we shall compare the conductivity results with other ion conductors. Taking into account the electronic contribution to the total conductivity, ion dynamics in nanocrystalline Li_2O_2 turned out to be relatively poor. Values of σ_{ion} in the order of $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ and σ_{eon} in the order of $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ are below those being desired for a lithium-oxygen battery. Preferably, ionic conductivities should be in the order of 10^{-5} to $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; electronic ones even two orders of magnitude higher. For comparison, the record holder in terms of extremely good ion conductivity is $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ with $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature,⁷⁵ followed by garnet-type oxides^{42,76} ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ at approximately 300 K) or Li-bearing argyrodites.⁷⁷ Activation energies range from 0.35 to 0.25 eV. The electronic conductivity of nanocrystalline Li_2O_2 prepared by ball-milling is still lower than that of LiFePO_4 ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 0.6 eV (ref. 37 and 78)) that may serve here as a yardstick for a mixed conductor with practical battery applications. In the case of LiFePO_4 , carbon coating and nanosizing are necessary to prepare an electrode material able to work as a cathode in lithium-ion batteries. Similar conductive coating, however, cannot be realized on the forming/disappearing Li_2O_2 ; the electronic conductivity values not to be rate limiting would have to be again several orders of magnitude higher. This might be achieved by further doping of the material as well as further introduction of structural disorder.³⁶ Taking advantage of non-trivial nano-size effects would lead to the question how does ion conductivity depend on the size of the crystallites? This would require a systematic study which is beyond the scope of the present investigation focussing on the elementary steps of hopping in ball-milled Li_2O_2 .

C. Short-range motions: NMR spectra and relaxation rates

Temperature-variable ^7Li NMR spectra, when recorded under static, *i.e.*, non-rotating conditions, are sensitive to Li ion hopping processes.^{79–83} In Fig. 7 ^7Li NMR spectra of both micro-

and nano-crystalline Li_2O_2 are shown. Although ^7Li is a quadrupole nucleus, due to symmetry reasons there is no electric field gradient present at the Li sites which would lead to a so-called quadruple powder pattern.⁷³ At sufficiently low temperature the NMR line is dipolarly broadened and its shape is similar to a Gaussian. For comparison, the corresponding rigid-lattice Li NMR spectrum of Li_2O , crystallizing with cubic symmetry, looks very similar.^{74,84} At temperatures below ambience, the Li hopping rate $1/\tau$ is low and does not affect the spectra. With increasing temperature, however, $1/\tau$ increases and causes line narrowing. If $1/\tau$ reaches the value of the NMR line width, which is 17.5 kHz at 290 K, homonuclear dipole-dipole interactions governing the line in the rigid lattice regime become increasingly averaged. In the present case, the so-called motional narrowing clearly proceeds in a heterogenous way which means that a narrow NMR line emerges at elevated T and superimposes the broad one.^{74,84,85} The spectrum of micro- Li_2O_2 reveals that this process starts at around 482 K; it can be even better recognized when the spectrum recorded at 604 K is regarded.

Importantly, in the case of nanocrystalline Li_2O_2 the same process occurs, however, it starts at significantly lower temperatures. For comparison, at 355 K the two dynamically different spin reservoirs can be well differentiated from each other while the corresponding spectra of the microcrystalline sample still show the broad Gaussian-shaped line. Regarding previous studies on nanocrystalline Li_2O by Heitjans and co-workers,^{85,86} such two-component NMR line shapes have been interpreted in terms of (mobile) Li spins residing in or near the large volume fraction of interfacial regions generated during milling.^{74,85} This assignment can also be adapted to explain the

spectra of nano- Li_2O_2 , which is anticipated to be characterized by a large number fraction of defects. Since the feature of a two-component line shape did also show up for micro- Li_2O_2 at elevated temperatures, the emergence of a narrow NMR line is either connected to thermally induced defects, formed also in micro- Li_2O_2 , or to an intrinsic heterogeneous Li^+ dynamics in the peroxide.

It is worth noting that the heterogenous narrowing shown in Fig. 7 for nanocrystalline Li_2O_2 is fully reversible. The irreversible decomposition into Li_2O , which smoothly starts above 500 K according to TG/DSC and which could also have its microscopic (atomic-scale) infancy at 473 K, cannot be used to explain the two-component behavior observed. Here, we believe that its origin is almost completely related to the mechanically induced defect-rich structure formed. The area fraction A_f of the narrow NMR component as well as the evolution of the widths of the two NMR lines of nano- Li_2O_2 are shown in Fig. 8.

Starting from approximately 18 kHz the broad component slightly decreases. The motionally narrowed NMR line shows up at elevated T ; its width is 1.7(1) kHz. A_f reaches 5% at 450 K, thus, indicating that only a small number fraction of Li ions is involved in the fast diffusion process. A_f corresponds to the area fraction of that component of the FIDs which after Fourier transformation yields a narrowed NMR line. In Fig. 9, two FIDs of a spin-locking $R_{1\rho}$ experiment (28 kHz) are shown, which have been recorded at quite different temperatures, *viz.* 233 K and 455 K. While in both cases the fast decaying part corresponds to the broad Gaussian obtained after Fourier transformation, only the FID recorded at 455 K reveals an additional intensity slowly decaying with acquisition time, see also ref. 84. Before we briefly discuss the separate analysis of this slowly

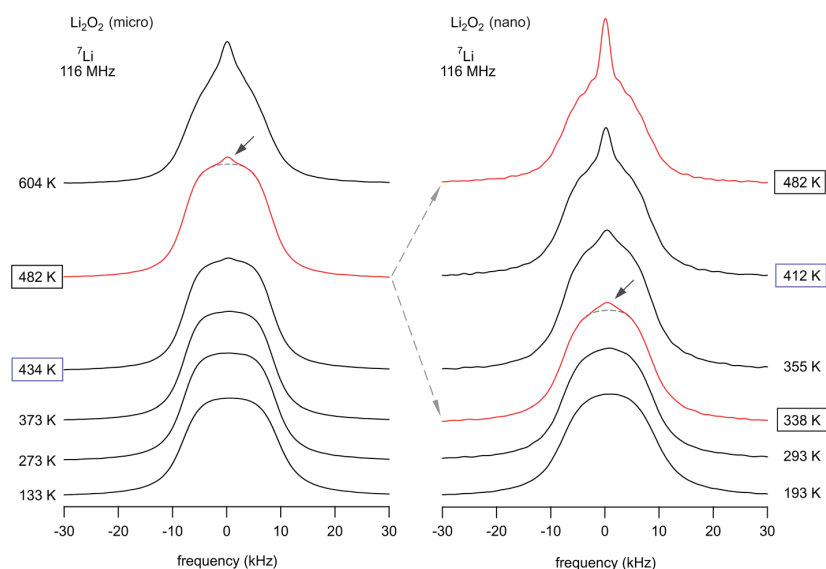


Fig. 7 Static ^7Li NMR spectra of microcrystalline (left) and nanocrystalline (right) Li_2O_2 recorded at 116 MHz and at the temperatures indicated. The arrows indicate a motionally narrowed NMR line superimposing the broad line, being characteristic for Li ions in microcrystalline Li_2O_2 . Since the electric field gradient at the Li sites in Li_2O_2 vanishes due to symmetry reasons, ^7Li NMR spectra of Li_2O_2 are composed of a single line (the 'central' line) only, see also ref. 73. The same situation was found, e.g., for Li_2O with perfect cubic symmetry.⁷⁴

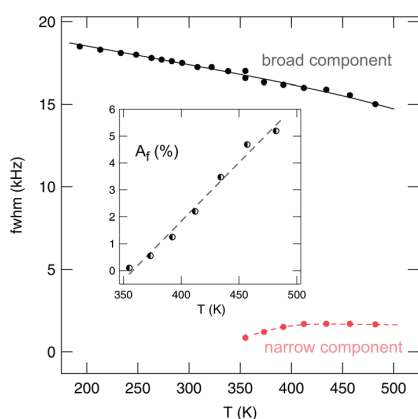


Fig. 8 Line widths (fwhm, full width at half maximum) of the two NMR components visible in the ^7Li NMR spectra shown in Fig. 7. A_f denotes the area fraction, which also equals the *number fraction*, of fast diffusing Li spins in nanocrystalline lithium peroxide prepared by high-energy ball milling.

decaying part in the frame of a spin-locking NMR experiment, which is certainly limited because of the low intensity of this contribution, we firstly present the rates R_1 and R_{1p} , which can be deduced from the FIDs when the whole area under the curve is evaluated as a function of waiting or locking time.

As an example, in Fig. 10 selected magnetization transients of our spin-locking experiments are shown. They quantify the transversal decay of $M_Q(t_{\text{lock}})$ according to $M_Q(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t_{\text{lock}}/T_{1\rho})^{\gamma_0})$. $\gamma_0(T)$ is shown in Fig. 11. Over the whole temperature range the transients can be best fitted with stretched exponentials; a separation of the two spin reservoirs discussed above, *e.g.*, by the use of two single exponentials, is hardly possible because of the low number fraction of fast relaxing spins. Therefore, the rates shown in Fig. 11, which gives an overview of the NMR rates (and stretching exponents γ)

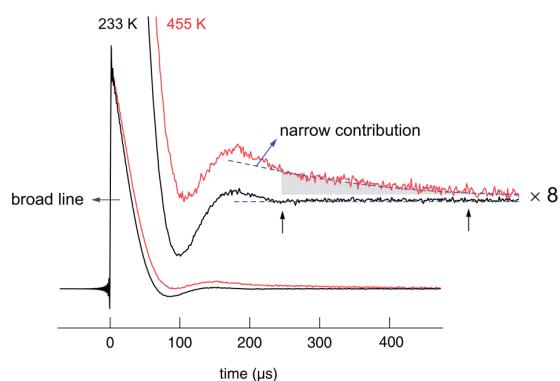


Fig. 9 ^7Li NMR (transversal) transients of nanocrystalline Li_2O_2 recorded by the spin-lock technique at 28 kHz and a Larmor frequency of 116 MHz. In contrast to the signal recorded at 233 K, the FID obtained at elevated T reveals a slowly decaying intensity, which is responsible for the motionally narrowed NMR line visible in the Fourier transforms in Fig. 7.

of the nano- Li_2O_2 measured, represent those ions which are not directly responsible for the motionally narrowed NMR line detected. The observation that the R_{1p} transients can only be fitted with stretched exponentials rather than with a single exponential might be connected to the fact that non-exponential curves can be expected for ^7Li ; this can be due to intrinsic as well as extrinsic reasons: (i) as a spin-3/2 nucleus ^7Li interacts with electric field gradients being associated with defects introduced, (ii) the interaction with paramagnetic impurities may also lead to such a behavior, and/or (iii) independent of such extrinsic influences the underlying hopping correlation function could be of non-exponential shape from the outset. If not being an intrinsic feature of a single ion hopping process in nanocrystalline Li_2O_2 , the latter could also be the result of heterogeneous dynamics, *i.e.*, the overall dynamics observed is the result of a superposition of many jump processes each being describable by single exponential motional correlation functions. The latter might be corroborated by the observation that at least γ of our R_{1p} transients varies with temperature. This points to a shift of Li dynamics in favor of an overall (non-exponential) diffusion process. Such a process increasingly may become governed by correlated motion either due to structural disorder or repulsive (Coulomb) interactions of the jumping ions.

Compared to the corresponding γ values of microcrystalline Li_2O_2 , which vary, over the temperature range covered, from 0.84 to 0.72 (R_1) and from 0.64 to 0.44 (R_{1p}), the results indicate that ball-milling shifts γ of R_1 towards values closer to one rather than affecting the stretching exponents in the opposite direction. At least, this is valid for the so-called non-diffusive temperature regime which in the case of R_{1p} becomes apparent below 200 K. For comparison, in the temperature regime covered here, the R_1 rates are clearly not induced by translational Li diffusion; even up to 500 K only a non-diffusive background rate is detected which does only weakly depend on T . This can be easily explained by the different sensitivities of the two methods to Li diffusivity.^{40,87} While R_{1p} measurements do probe Li dynamics with jump rates in the order of the locking

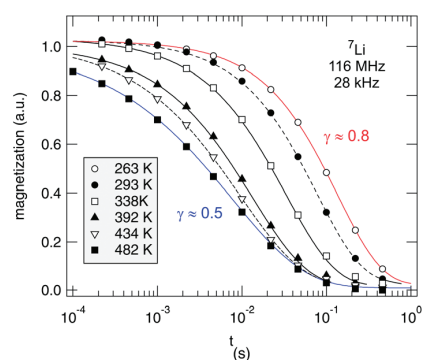


Fig. 10 Temperature-variable ^7Li NMR R_{1p} transients recorded in the rotating frame using a spin-locking frequency of 28 kHz. Solid and dashed lines show fits with stretched exponentials. The stretching exponents γ_0 are shown as a function of T in Fig. 10.

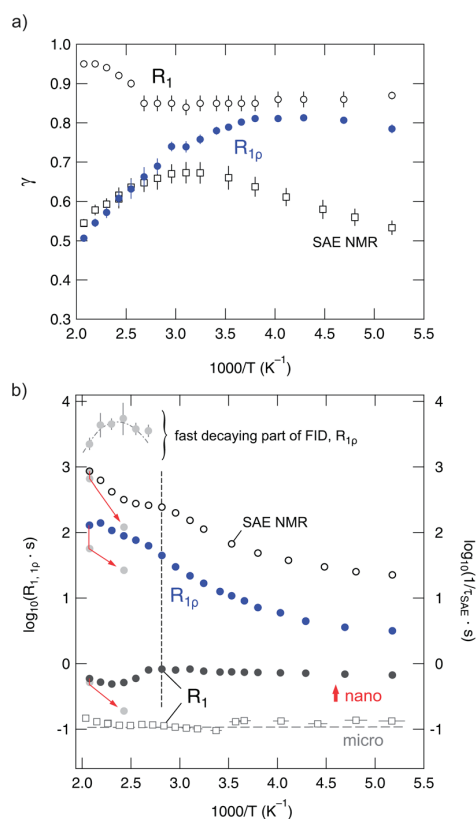


Fig. 11 (a) Stretching factors $\gamma_{(p)}$ used to parameterize the various magnetization transients (R_1 , R_{1p}) and echo decay curves (SAE NMR) of nano-Li₂O₂. (b) Arrhenius plot of the ⁷Li NMR relaxation rates of nanocrystalline Li₂O₂ measured. The rates shown were obtained by analysing the magnetization transients and echo damping curves with stretched exponentials. The data were acquired at 116 MHz and at a locking frequency of $\omega_L/2\pi = 28$ kHz. For comparison, the R_1 rates of microcrystalline Li₂O₂ are also shown. The arrows point to those rates which were recorded during cooling.

frequency, that is, 28 kHz in our case, R_1 is, however, sensitive to jumps with rates on the MHz time-scale. The latter is defined by the Larmor frequency itself.

It is worth mentioning that the R_1 rates apparently show a shallow local minimum around 430 K. In the same temperature regime, steps in $R_{1p}(1/T)$ (and $\tau_{SAE}^{-1}(1/T)$) show up (see Fig. 12). These might be related to variations in the diffusion mechanism and/or slight structural changes. The observations will be discussed in more detail below. When analyzing the low- T flanks of diffusion-induced NMR rate peaks, we expect activation energies being much smaller than those probed by conductivity spectroscopy in the dc limit. This is simply due to the fact that in the low- T limit, NMR relaxometry is in general sensitive to the local jump process rather than to long-range ion transport. This has been recently outlined by our group on a fluorine anion conductor.⁸⁸ Here, we use the results from NMR to make comparisons with recent theoretical predictions about local hopping barriers.

For this purpose and for further analysis of our data, it is important to emphasize that the poor ion conductivity probed expectedly manifests itself in the observation that only the rate R_{1p} is able to probe Li dynamics below 500 K. This also holds for the SAE NMR measurements, which reveal a diffusion-induced contribution at elevated temperatures. To separate the influence of non-diffusive and weaker-than-activated background effects on the (purely) diffusion-induced rates R_{1p} and τ_{SAE}^{-1} , we parameterized the low-temperature background rates with appropriate power laws $R_{1p} \propto T^\beta$. An extrapolation allowed for calculating the desired diffusion-induced $R_{1p,diff}$ rates (see unfilled symbols in Fig. 12(a) and (b)). After this correction procedure, $R_{1p,diff}(1/T)$ of microcrystalline Li₂O₂ reveals a low-temperature flank pointing to a (low- T) activation energy of 0.30 eV (Fig. 12(a)). This is in good agreement with calculated hopping barriers for negatively charged Li vacancies (0.33–0.39 eV) by Radin *et al.*²⁴ and Hummelshøj *et al.*^{32,33} The calculations of Radin and Siegel reveal that the lowest energy pathway (0.33 eV) corresponds to migration between adjacent octahedral sites.²⁴

At elevated temperatures, that is at 430 K, the NMR rates reach a plateau value. If not associated with slight microstructural changes of the material, which are not detectable *via* XRD, it might be related to a shallow local rate maximum. Since no substantial NMR line narrowing shows up, this, however, can only be an indication of localized, *i.e.*, strictly short-ranged Li motions between adjacent energy minima in the structure of the peroxide. As mentioned above, such localized motions appear as $\epsilon'' \neq f(\nu)$ (or $\sigma' \propto \nu$) in conductivity spectroscopy. With increasing temperature, the rates increase further and follow an Arrhenius line with an activation energy of 0.47 eV (Fig. 12(a)). Interestingly, this value is in agreement with that proposed for the binding or interaction energy between hole polarons and lithium vacancies (0.47 eV).³⁴ As we will see below, a somewhat smaller activation energy was found by SAE NMR in this region (0.41 eV), which is in agreement with the first-principle calculations of Radin and Siegel for nearest neighbor hole polaron hopping (0.42 eV).²⁴ For comparison, the model used by Luntz *et al.*, for example, points to 0.38 eV.²⁷ Hence, it cannot be excluded that also polaron dynamics can be indirectly seen by ⁷Li NMR. When comparing these values we have to keep in mind, however, that the involvement of trigonal prismatic sites in Li dynamics leads to a barrier of 0.39 eV.²⁴

Even after a generous background correction, the corresponding rates of the nanocrystalline sample are shifted towards larger values (see Fig. 12(b)) and follow an Arrhenius law as determined by a smaller activation energy of only 0.22 eV. As in the case of the microcrystalline sample, a discontinuity is observed. It shows up at 400 K and is most likely of the same origin as discussed for the non-treated sample. For comparison, in the case of τ_{SAE}^{-1} of nano-Li₂O₂ (see Fig. 12(c)) it is shifted towards even lower temperatures (360 K). The activation energy turned out to be slightly larger than that probed *via* the spin-lock NMR technique. Altogether, the shift of the relaxation and decay rates observed for the sample mechanically treated indicates enhanced local Li hopping as compared to the starting material, which has also been observed for nanocrystalline

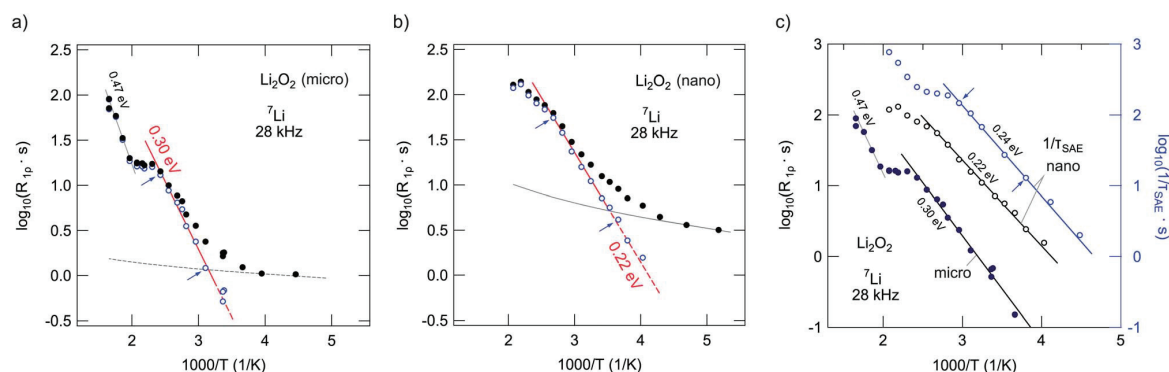


Fig. 12 (a) and (b) ${}^7\text{Li}$ spin–lattice relaxation rates (116 MHz, 28 kHz locking frequency) of micro- and nanocrystalline Li_2O_2 as a function of inverse temperature. The dashed lines correspond to power laws characterizing the non-diffusive background contributions to the overall rates. The correction procedure to obtain SLR rates mainly induced by diffusion is described in the text; solid lines represent Arrhenius fits, the activation energies obtained are indicated. Arrows mark the fitting ranges. (c) Comparison of the ${}^7\text{Li}$ SLR NMR rates recorded in the rotating frame of reference with those obtained from SAE NMR for nano- Li_2O_2 .

$\text{Li}_2\text{O}^{74,85}$ and other ion conductors prepared by milling.^{63,79,89–92} As in the case of R_1 of micro- Li_2O_2 , above 400 K the rates τ_{SAE}^{-1} increase further; the corresponding activation energy is approximately 0.42 eV (as already mentioned above).

Let us point out that the difference between R_{1p} and τ_{SAE}^{-1} of nano- Li_2O_2 likely reflects the increased sensitivity of SAE NMR to very slow Li exchange processes.^{55,87,93–99} These might be found in the crystalline cores of the nanostructured sample. Indeed, the shape of the curve $\tau_{\text{SAE}}^{-1}(1/T)$ resembles that of $R_{1p}(1/T)$ of micro- Li_2O_2 . In the present case, we tend to interpret the SAE decay rates as dipolar relaxation rates rather than taking them as real jump rates. The latter has been found for a variety of materials with Li migration pathways being formed by multiple electrically inequivalent Li sites.⁸⁷ Because of both the small activation energy found by SAE NMR and the low pre-exponential factor associated, we thus suspect that dipole-dipole interactions strongly influence the spin-alignment echo damping and hence govern the decay rates obtained. Furthermore, at the lowest temperatures τ_{SAE}^{-1} seems to be increasingly influenced by spin-diffusion, which hampers the detection of echo damping that is (purely) induced by particle diffusion.

Mechanical treatment has also an effect on the background rates measured by the various NMR techniques applied. For both R_1 and R_{1p} we observed an increase of the non-diffusion induced rates by one order of magnitude. Several phenomena could serve as origins for this observation such as (i) strictly localized motions, as characterized by an NCL effect (*vide supra*), (ii) coupling of spins to unpaired electrons, or (iii) a change of lattice vibrations. The increasing concentration of electron holes observed by Gerbig and co-workers³⁷ might be useful to explain such differences observed for ball-milled Li_2O_2 .

Taken together, enhanced long-range ion transport, as evidenced by conductivity spectroscopy, is also accompanied by increased short-range motions of all of the ${}^7\text{Li}$ NMR spins. This is reflected by decreased activation energies and increased (diffusion-induced) overall relaxation rates. Importantly, the

latter shows increased Li ion dynamics even in the bulk of Li_2O_2 nanocrystallites. To detail the fast ${}^7\text{Li}$ spin reservoir as seen *via* NMR line shapes, let us reconsider the two-component line shape and the associated FIDs of nanocrystalline Li_2O_2 at elevated T in a quantitative way. If we integrate only the slowly decaying part of the FID, it should be possible to separate the ions which are responsible for the narrowed line from those reflected by the broad one.

In Fig. 9 the two vertically drawn arrows indicate the integration range that we used to construct the corresponding temperature-variable magnetization transients. For comparison, in Fig. 11(b) the SLR rates obtained are shown as grey circles in the upper part of the Arrhenius diagram. Their temperature dependence might be interpreted as a shallow maximum since the rates indeed start to decrease with increasing temperature. With the maximum condition valid for a $R_{1p}(1/T)$ -peak, $\omega_1\tau_c \approx 0.5$, we obtained a motional correlation rate of $\tau_c^{-1} = 3.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ at 473 K. Within a factor of two the correlation time τ_c is expected to be equal to the Li residence time between two successful jumps. Assuming a mean jump distance of only 2.5 Å, the Einstein–Smoluchowski equation for 3D uncorrelated motion¹⁰⁰ yields a self-diffusion coefficient D in the order of $D(473 \text{ K}) = 1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. For comparison with conductivity spectroscopy, a diffusion coefficient within this order is in good agreement with $2.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ as probed at the same temperature. This agreement points out that ion transport to which σ_{dc} is sensitive seems to be mainly governed by the fast Li sub-ensemble detected by NMR. This Li reservoir could be a spatially local one *near* or *in* the surface-influenced interfacial regions of the nm sized, structurally disordered Li_2O_2 crystallites.^{74,85} It might be comparable to that expected for Li ion surface diffusion.

For comparison with other Li ion conductors, both active materials and solid electrolytes, a diffusion coefficient in the order of $D(473 \text{ K}) = 1 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ reflects rather poor ion diffusivity. Considering recent examples that have been investigated by NMR, Li-bearing argyrodite, $\text{Li}_6\text{PSe}_5\text{Br}$, shows values

as high as $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 263 K;⁸³ Li diffusion in the anode material LiC_6 is in the order of $10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 300 K, while we have $4 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in the case of nano- Li_2O_2 (see Fig. 5).⁸² In addition, the well-known garnet-type electrolyte, Al-doped $\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{La}_3\text{O}_{12}$, shows a D value of $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at ambient temperature rather than at 473 K; the corresponding activation energy is much lower and turned out to be 0.35 eV.⁴² Interestingly, quite recently, Siegel and co-workers³⁶ calculated the ionic conductivity for amorphous Li_2O_2 and found enhanced dynamics characterized by $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. This is three orders of magnitude larger than that for nanocrystalline Li_2O_2 prepared by ball milling.

Considering electronic properties, quite recently, Geng *et al.*¹⁰¹ have employed first-principles density functional theory calculations to study the properties of grain boundaries in Li_2O_2 . They report on electronic conduction channels in polycrystalline Li_2O_2 opened up by stable grain boundaries. Considering also space charge effects, which are known to influence both ionic and electronic charge carrier transport,^{102–105} it underpins the important role of interfaces to be considered when dynamic properties shall be engineered, see also ref. 5.

IV. Summary and conclusions

Charge carrier transport and Li ion dynamics of nanocrystalline lithium peroxide were investigated by the complementary techniques of conductivity and NMR spectroscopy. In agreement with the recent study by Gerbig *et al.* translational Li ion dynamics as well as electron transport turned out to be rather poor in microcrystalline Li_2O_2 . After high-energy ball milling, however, the overall conductivity has been increased by more than two orders of magnitude and reaches $1.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature. Potentiostatic polarization measurements reveal a discernable electronic contribution (approximately 10%) to the total conductivity. Compared to the non-milled starting material, the activation energy decreased from 0.88 eV to 0.82 eV.

While at very low temperatures the nearly constant loss phenomenon leaves its fingerprints in the frequency dependence of the conductivity σ' , above 250 K the ^7Li NMR relaxometry measurements on nano- Li_2O_2 point to sort-range motions with an activation energy of approximately 0.22 eV. In a similar way, this is also observed for microcrystalline lithium peroxide, the activation energy, however, is somewhat larger (0.30 eV). Most importantly, well below the decomposition range of nanocrystalline Li_2O_2 , the static ^7Li NMR line shapes are composed of two components. While the broad one is identical to that observed for micro Li_2O_2 , the motionally narrowed line represents a sub-ensemble of relatively fast Li ions. Analyzing this component in the frame of a $T_{1\rho}$ NMR experiment – to the best of our knowledge such a separation has not been reported so far for $R_{1\rho}$ rates – we were able to roughly estimate the corresponding Li jump rate at 473 K and, hence, the self-diffusion coefficient. The latter, which is in the order of $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, corresponds well with the dc conductivity probed at the same temperature.

In summary, enhancement of charge carrier dynamics in nanocrystalline Li_2O_2 is most likely related to various defects and strain that high-energy ball milling can introduce. Defects are introduced in both the bulk and the surface-influenced regions of the nanocrystallites. In many cases the large volume fraction of interfacial regions formed during the mechanical impact show structural disorder facilitating ion transport over short and long distances. Although the enhancement is easily measurable, compared to other oxidic lithium ion conductors it turned out to be much lower. It seems that ball-milling has a larger influence on σ_{eon} than on σ_{ion} ; at room temperature we found $\sigma_{\text{ion}}/\sigma_{\text{eon}} \approx 10$, which is much smaller than the ratio estimated for the microcrystalline counterpart.

Author contributions

The authors were equally involved in experimental work, data analysis and project planning. All authors have approved the final version of the manuscript.

Acknowledgements

We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions. Financial support from the Austrian Federal Ministry of Economy, Family and Youth, 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, grant no. WI3600/2-1 and 4-1, and the DFG Priority Program 1415, grant no. WI3600/5-1.

References

- 1 S. H. Oh, R. Black, E. Pomerantseva, J.-H. Lee and L. F. Nazar, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 1004.
- 2 K. M. Abraham and Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **1**, 143.
- 3 Y.-C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 750.
- 4 F. Li, H. Kitaura and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2302.
- 5 B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghib and L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 1772.
- 6 B. Scrosati, J. Hassoun and Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3287.
- 7 P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 19.
- 8 M. M. Thackeray, C. Wolverton and E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7854.
- 9 J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A1190.
- 10 T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1390.
- 11 L. Zhong, R. R. Mitchell, Y. Liu, B. M. Gallant, C. V. Thompson, J. Y. Huang, S. X. Mao and Y. Shao-Horn, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 2209.

- 12 G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2193.
- 13 S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8040.
- 14 F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi and H. Iba, *Electrochemistry*, 2010, **78**, 403.
- 15 B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar and A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1161.
- 16 W. Xu, J. Hu, M. H. Engelhard, S. A. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, J. Feng, M. Y. Hu, J. Zhang, F. Ding, *et al.*, *J. Power Sources*, 2012, **215**, 240.
- 17 M. M. Ottakam Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 494.
- 18 W. Xu, K. Xu, V. V. Viswanathan, S. A. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, D. Wang and J.-G. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 9631.
- 19 M. M. Ottakam Thotiyl, S. A. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu and P. G. Bruce, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 1050.
- 20 S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé and P. G. Bruce, *Angew. Chem., Inter. Ed.*, 2011, **50**, 8609.
- 21 B. D. McCloskey, A. Speidel, R. Scheffler, D. C. Miller, V. Viswanathan, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov and A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 997.
- 22 J. S. Hummelshøj, A. C. Luntz and J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem.*, 2013, **138**, 034703.
- 23 V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshøj and G. G. J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 214704.
- 24 M. D. Radin and D. J. Siegel, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2370.
- 25 S. Kang, Y. Mo, S. P. Ong and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3328.
- 26 Y. Chen, S. A. Freunberger, Z. Peng, O. Fontaine and P. G. Bruce, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 489.
- 27 A. C. Luntz, V. Viswanathan, J. Voss, J. B. Varley, J. K. Nørskov, R. Scheffler and A. Speidel, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3494.
- 28 R. R. Mitchel, B. M. Gallant, Y. Shao-Horn and C. V. Thompson, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1060.
- 29 Y.-C. Lu and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **4**, 93.
- 30 V. Timoshevskii, Z. Feng, K. H. Bevan, J. Goodenough and K. Zaghib, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 073901.
- 31 D. Zhai, H.-H. Wang, J. Yang, K. C. Lau, K. Li, L. A. Curtiss and K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15364.
- 32 J. S. Hummelshøj, J. Blomqvist, S. Datta, T. Vegge, J. Rossmeisl, K. S. Thygesen, A. C. Luntz, K. W. Jacobsen and J. K. Nørskov, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 071101.
- 33 J. Chen, J. S. Hummelshøj, K. S. Thygesen, J. S. G. Myrdal, J. K. Nørskov and T. Vegge, *Catal. Today*, 2011, **165**, 2.
- 34 S. P. Ong, Y. Mo and G. Ceder, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 081105.
- 35 M. D. Radin, J. F. Rodriguez, F. Tian and D. J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 1093.
- 36 F. Tian, M. D. Radin and D. J. Siegel, *Chem. Mater.*, 2014, in press.
- 37 O. Gerbig, R. Merkle and J. Maier, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 3129.
- 38 E. Fukushima and S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR: A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, Reading, Mass., 1981.
- 39 P. Heitjans, A. Schirmer, and S. Indris, in *Diffusion in Condensed Matter*, ed. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, 2005, ch. 9, p. 367.
- 40 A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. R. Goward, V. Thangadurai and M. Wilkening, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **83**, 94302.
- 41 A. Kuhn, J.-Y. Choi, L. Robben, F. Tietz, M. Wilkening and P. Heitjans, *Z. Phys. Chem.*, 2012, **226**, 525.
- 42 H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 19378.
- 43 D. Ailion and C. P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.*, 1964, **12**, 168.
- 44 C. P. Slichter and D. Ailion, *Phys. Rev.*, 1964, **135**, A1099.
- 45 D. C. Ailion and C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A235.
- 46 D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 2995.
- 47 T. J. Rowland and F. Y. Fradin, *Phys. Rev.*, 1969, **182**, 760.
- 48 D. Wolf, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1974, **10**, 2724.
- 49 X.-P. Tang and Y. Wu, *J. Magn. Reson.*, 1998, **133**, 155.
- 50 R. Böhmer, *J. Magn. Reson.*, 2000, **147**, 78.
- 51 F. Qi, G. Diezemann, H. Böhm, J. Lambert and R. Böhmer, *J. Magn. Reson.*, 2004, **169**, 225.
- 52 F. Qi, T. Jörg and R. Böhmer, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 2002, **22**, 484.
- 53 M. Wilkening and P. Heitjans, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **77**, 024311.
- 54 J. Jeener and P. Broekaert, *Phys. Rev.*, 1967, **157**, 232.
- 55 R. Böhmer, K. Jeffrey and M. Vogel, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2007, **50**, 87.
- 56 P. Bottke, D. Freude and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 8114.
- 57 L. S. Cahill, R. Chapman, J. Britten and G. Goward, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7171.
- 58 Z. Xu and J. Stebbins, *Science*, 1995, **270**, 1332.
- 59 C. Grey and N. Dupré, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4493.
- 60 J. Cabana, N. Dupré, G. Rousse, C. P. Grey and M. R. Palacin, *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 2205.
- 61 S. Indris, D. Bork and P. Heitjans, *J. Mater. Synth. Process.*, 2000, **8**, 245.
- 62 K. Funke, C. Cramer and D. Wilmer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, ed. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, Berlin, 2nd edn, 2005, ch. 21, pp. 857–893.
- 63 P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff and M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, 2007, **134**, 67.
- 64 B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11974.
- 65 B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz and M. Wilkening, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, **22**, 245901.
- 66 D. L. Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 999.
- 67 K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, 1993, **22**, 111.

- 68 A. Bunde, W. Dieterich, P. Maass and M. Meyer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, ed. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, Berlin, 2nd edn, 2005, ch. 20, pp. 813–856.
- 69 J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 132.
- 70 D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**, 3653.
- 71 B. Roling, *Solid State Ionics*, 1998, **105**, 185.
- 72 K. Ngai and R. W. Rendell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 9393.
- 73 M. Leskes, N. Drewett, L. Hardwick, P. Bruce, G. Goward and C. Grey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 8560.
- 74 M. Wilkening, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2225.
- 75 N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, *et al.*, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 682.
- 76 R. Murugan, V. Thangadurai and W. Weppner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 7778.
- 77 H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss and M. Schlosser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 755.
- 78 R. Amin, J. Maier, P. Balaya, D. P. Chen and C. T. Lin, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 1683.
- 79 M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 9291.
- 80 M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nusspl, W. Bensch and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 6199.
- 81 S. Narayanan, V. Epp, M. Wilkening and V. Thangadurai, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2553.
- 82 J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner and M. Wilkening, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 094304.
- 83 V. Epp, z. Gün, H.-J. Deiseroth and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2118.
- 84 P. Heitjans and M. Wilkening, *Mater. Res. Bull.*, 2009, **34**, 915.
- 85 S. Indris and P. Heitjans, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **307**, 555.
- 86 P. Heitjans, A. Schirmer and S. Indris, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, ed. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, Berlin, 2nd edn, 2005b, ch. 9, pp. 369–415.
- 87 M. Wilkening and P. Heitjans, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 53.
- 88 F. Preishuber-Pflügl, P. Bottke, B. Bitschnau and M. Wilkening, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, in press.
- 89 D. Bork and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7303.
- 90 D. Bork and P. Heitjans, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9162.
- 91 M. Wilkening, D. Bork, S. Indris and P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 3246.
- 92 M. Masoud and P. Heitjans, *Defect Diffus. Forum*, 2005, **237–240**, 1016.
- 93 X.-P. Tang, R. Busch, W. Johnson and Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**, 5358.
- 94 X.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. Johnson and Y. Wu, *Nature*, 1999, **402**, 160.
- 95 R. Böhmer, T. Jörg, F. Qi and A. Titze, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **316**, 419.
- 96 M. Wilkening, W. Kuchler and P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 065901.
- 97 M. Wilkening and P. Heitjans, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**, 9849.
- 98 M. Wilkening, C. Lyness, A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 4741.
- 99 M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 064302.
- 100 H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin, 2006.
- 101 W. T. Geng, B. L. He and T. Ohno, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 25222.
- 102 J. Maier, *Prog. Solid State Chem.*, 1995, **23**, 171.
- 103 J. Maier, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 805.
- 104 N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier, *Nature*, 2000, **408**, 946.
- 105 W. Puin, S. Rodewald, R. Ramlau, P. Heitjans and J. Maier, *Solid State Ionics*, 2000, **131**, 159.

3.2 Natriumperoxid

Alternativ zu Energiespeichersystemen basierend auf Lithium werden vermehrt Experimente zur Untersuchung der Leistung von Na-O₂-Batterien durchgeführt. Die auf den ersten Blick betrachtet einfache zugrunde liegende Zellreaktion von Metall-Luft-Batterien zeigt sich sehr unterschiedlich für die beiden Alkalimetalle Na und Li [75, 76]. Das allgemeine Funktionsprinzip einer Metall-Luft-Batterie ist in Abbildung 3.1. dargestellt. Beim Entladen tritt an der Kathode O₂ in eine poröse Elektrode ein, wird in einem nicht-wässrigen Elektrolyten gelöst und an der Elektrodenoberfläche zu einer O₂⁻-Spezies reduziert. Gleichzeitig wird an der Grenzschicht Anode/Elektrolyt das Alkalimetall Me zu einem löslichen Me⁺-Kation oxidiert, während das Elektron zum äußeren Stromkreis übertragen wird. Das Me⁺-Kation wandert durch den Elektrolyten hin zu Kathodenseite und bildet dort mit der O₂⁻-Spezies ein Alkalimetallsuperoxid MeO₂. Im Falle von LiO₂ ist dieses höchst instabil und reagiert wie in Abbildung 3.1 dargestellt entweder durch Reduktion oder Disproportionierung weiter zu Li₂O₂. Bei Natrium ist die gleiche Reaktion möglich, doch ist Natriumsuperoxid thermodynamisch stabiler und wird ebenfalls als Entladeprodukt in NaO-Batterien gefunden.

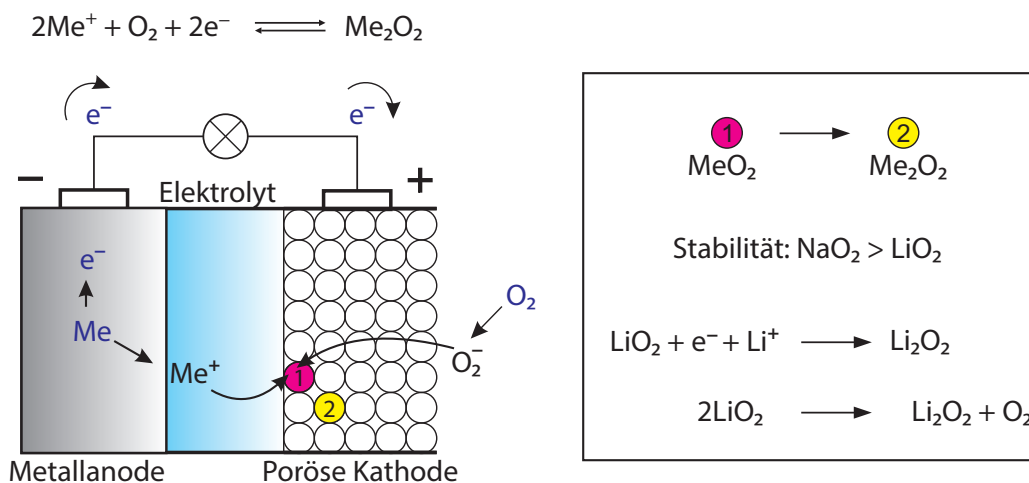


Abbildung 3.1: Das Funktionsprinzip einer Alkalimetall-Sauerstoff Batterie. Siehe Text für weitere Erklärung.

In diesem Zusammenhang wurde sehr viel Arbeit in die Untersuchung dieser komplexen Zellchemie investiert. Ein möglicher Grund für die begrenzte Wiederaufladbarkeit von Li-O₂-Batteriesystemen ist die Bildung des reaktiven Superoxidradikals, das mit dem Elektrolyten reagiert und diesen abbaut [77, 78]. Als Konsequenz tritt ein großes Überpotential beim Laden auf und in weiter Folge eine schlechte Energieeffizienz. Wie bereits erwähnt, entsteht im Fall von NaO₂-Batterien entweder Natriumperoxid Na₂O₂ [79] oder es wird Natriumsuperoxid NaO₂ [75, 76] gebildet. Dabei scheint die Stabilität der Superoxidspezies in direktem Zusammenhang mit der Überspannung beim Laden der Zellen zu stehen. Die Zellen, die zu Na₂O₂ entladen wurden, zeigen eine vergleichbar hohe Überspannung im Vergleich zu denen von Li-O₂-Batterien. Die Zellen die jedoch NaO₂ ausbilden, sind durch eine Ladeüberspannung von weniger als 200 mV charakterisiert [75].

Im Allgemeinen ist es eine der größten Herausforderungen, die Limitierungen der Ladungstransporteigenschaften der beiden Systeme zu bestimmen. Dafür wurde die Gesamtleitfähigkeit über einen großen Temperatur- und Frequenzbereich bestimmt. Die Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von der Morphologie oder der Defektstruktur wurde nach dem *top-down-Prozess* mit Hilfe einer Kugelmühle umgesetzt. Dafür wurde ein kommerziell erhältliches, perfekt mikrokristallines Ausgangsmaterial bei unterschiedlicher Mahldauer bis hin zur teilweisen Amorphisierung mechanisch behandelt und anschließend vermessen. Obwohl die nanokristallinen Proben eine höhere Gesamtleitfähigkeit aufweisen, fällt der Effekt von eingebrachter struktureller Unordnung im Vergleich zu Li₂O₂ gering aus.

3.2.1 Overall conductivity and NCL-Type Relaxation Behavior in Nanocrystalline Sodium Peroxide Na_2O_2 – the discharge product in Na-Air batteries

A. Dunst and M. Wilkening

Seite 66-83

Overall Conductivity and NCL-Type Relaxation Behavior in Nanocrystalline Sodium Peroxide Na_2O_2 — the discharge product in Na-Air batteries

A. Dunst^{†*} 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: andreas.dunst@tugraz.at

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

Abstract

Metal air batteries are considered as promising candidates for room-temperature batteries with high-energy densities. On discharge, atmospheric oxygen is reduced at the positive electrode which ideally forms oxides in a reversible cell reaction. In Na-O₂ batteries upon discharge either sodium peroxide (Na_2O_2) or sodium superoxide (NaO_2) is reported to be formed. So far, the charge carrier transport remains relatively unexplored but is expected to crucially determine the efficiency of such energy storage systems. Na_2O_2 is predicted to be an electrical insulator wherein the transport presumably is determined by very slow charge hopping between O₂ dimers. Understanding the basic fundamental properties of the charge carrier transport, including also nanostructured forms of Na_2O_2 , is key to developing high-energy metal oxygen batteries. The present study answers the question how overall conductivity changes from micro- to nanocrystalline Na_2O_2 . Nanocrystalline Na_2O_2 was prepared *via* a top-down approach, *viz* by high-energy ball milling. Milling does not only shrink the average crystallite diameter but also introduces defects which are anticipated to influence total conductivity. Even after vigorous mechanical treatment the sample has to be characterized by extremely low overall conductivity. Such low conductivity values might directly influence further developments in the field of sodium oxygen batteries.

Keywords: impedance spectroscopy, ionic transport, high-energy ball milling

Introduction

Current and future energy storage technologies are attracting tremendous attention from both the university community and the industrial site.¹⁻⁵ Climate change and the incessantly growing demand for energy call for the development of new and affordable energy storage systems with high energy densities. Their impact on our society comprises not only the development of electric vehicles, but also the realization of decentralized energy storage for the grid. Of course, the integration of sustainable and efficient storage systems relying on electrochemical cells will also greatly help protect our environment.

In particular, non-aqueous metal-air batteries are promising new candidates for such applications and become a widespread investigated technology as they can store an approximately 10 times higher theoretical specific energy than conventional Li-ion batteries based on the mass of active materials alone.⁶⁻¹⁰ Although Li-O₂ batteries are currently one of the most extensively studied battery systems with great advantage in energy density, they suffer from a hampered cycle life due to electrolyte decomposition and poor kinetics.¹¹⁻¹⁶ A reactive superoxide radical^{5,11,17} is produced when the cell is discharged, which limits the ability of recharge due to decomposition of the electrolyte. Consequently, the cells suffer from a poor energy efficiency because of large polarization effects during charging.^{12,18-20} For this purpose there is an ongoing trend to replace the lithium anode by a sodium one while maintaining a high energy density.²¹⁻²³

Recent experiments have shown that the cell performance of Na-O₂ batteries differs from that of the analogous Li-O₂ systems. In Li-oxygen cells, Li₂O₂ (besides Li₂CO₃) is the primary discharge product; in the case of Na-oxygen cells either sodium peroxide (Na₂O₂)²⁴ or sodium superoxide (NaO₂) along with the peroxide is formed.^{21,25} The stability of the superoxide species is directly connected to the charging overpotentials. Those cells that form Na₂O₂ as discharging product exhibit similar high charging overpotentials as those observed for Li-O₂ batteries. On the other hand, cells that form NaO₂ show less than 200 mV charging overpotentials making these system kinetically more favorable and reasonably energy efficient.^{21,25,26} In general, one of the major challenges is to identify the limitations of charge transport properties of the two systems.

So far, less effort has been devoted to examine overall conductivity in the Na-O system. In order to understand the limitations of Na-O₂ batteries resulting from ion transport, the intrinsic conductivity properties of Na₂O₂ need to be investigated. One of the key questions we have to ask is to which extent overall conductivity does depend on the morphology or defect structure of the discharge product formed. Thus, we started to investigate ion conductivity of coarse-grained, i.e., microcrystalline, Na₂O₂, whose crystal structure²⁷ is shown in Figure 1. Microcrystalline Na₂O₂ was then exposed to heavy mechanical treatment in a planetary mill. This usually creates structural disorder directly affecting ion transport in a positive way. Although the nanocrystalline samples prepared exhibit higher overall conductivities the increase found falls short of our expectations. This is in contrast to Li₂O₂ that was mechanically treated in a similar way.

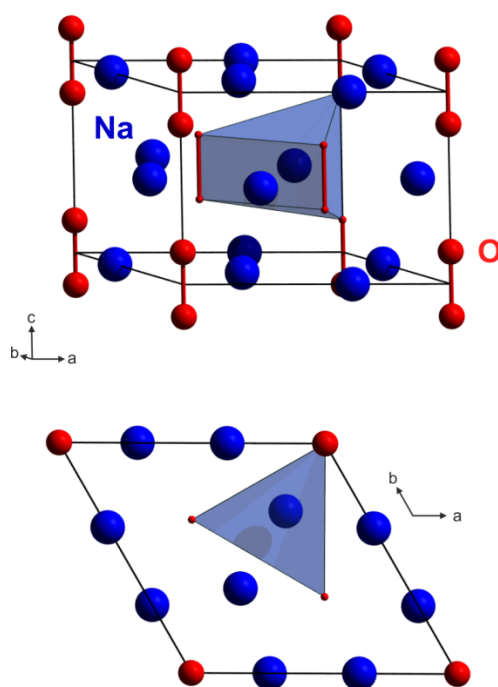


Fig. 1: Crystal structure of Na₂O₂ (hexagonal space group, *P62m*) viewed along two directions of the unit cell. Blue spheres represent sodium cations and red spheres denote oxygen anions. The peroxide O₂²⁻ ions reside along the *c* axis, one at each corner and two additional ones inside each unit cell. They are arranged in an alternating ABAB stacking sequence forming the prism vertices of the distorted trigonal coordinated sodium cations.

Experimental

Sodium peroxide (granular, 98 %) was obtained from Sigma Aldrich. An agate mortar was used to grind the granular Na_2O_2 into a microcrystalline powder. Nanocrystalline Na_2O_2 was prepared by high-energy ball milling in a Fritsch Pulverisette 7 (Premium Line). A grinding beaker made of stabilized ZrO_2 with a volume of 45 mL and 171 milling balls (zirconium dioxide, 5 mm in diameter) was employed. The microcrystalline starting sample was mechanically treated for milling times ranging from 60 min to 240 min at a rotation speed of 500 rpm.

For the subsequent impedance measurements the powdered samples were pressed to cylindrical pellets (6 mm in diameter, approximately 1 mm in thickness) with a uniaxial pressure of 2 kN. Electrodes were applied by plasma Au sputtering (Leica EM SCD050). In order to avoid any contact with ambient air, all preparation steps were strictly performed in an Ar-filled glove box with less than 0.1 ppm water vapor inside. For all further measurements the samples were placed in an air-tight pouch cell.

The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) at room temperature with a Bruker D8 Advance diffractometer in Bragg Brentano geometry using $\text{Cu K}\alpha$ radiation at 40 kV. Diffractograms were analyzed by Rietveld refinement with the programs FULLPROF and X'PertHighScorePlus (Panalytical). Prior to the measurements the samples were fire-sealed in small glass capillaries.

Impedance measurements were carried out on 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; this setup allowed temperature-variable two-electrode measurements. A QUATRO cryosystem (Novocontrol) was used for temperature regulation with an accuracy of $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Here, we recorded complex impedance at frequencies ranging from few μHz up to 20 MHz at temperatures ranging from 170 K to 370 K.

Results and Discussion

X-ray analysis. Prior to the impedance measurements the phase purity of the Na_2O_2 samples was checked by powder X-ray diffraction (XRD). In Fig. 2 the XRD powder patterns measured in the 2θ range from 20° to 60° of microcrystalline Na_2O_2 and several nanocrystalline Na_2O_2 samples are shown; the milling times are indicated. The reflections seen for microcrystalline Na_2O_2 match perfectly with those known from literature.²⁷ In addition, a crystalline impurity phase was detected; its amount is, however, below 0.1 % and this almost negligible.

The sharp XRD reflexes of the starting material micro- Na_2O_2 point to a highly crystalline source material with a mean crystallite size in the μm range. Ball milling produces nanocrystalline Na_2O_2 , the corresponding XRD peak widths are broadened due to size effects and lattice strain. Most importantly, no other reflections than those being characteristic for Na_2O_2 emerge. This indicates the absence of any phase transformations or undesirable reactions induced by mechanical treatment under the conditions chosen here.

From the broadening of the reflexes we can roughly estimate the mean crystallite size $\langle d \rangle$. According to Scherrer's equation²⁸ $\langle d \rangle$ amounts to approximately 10 nm. Such a value is in line with that typically found for other oxides mechanically treated to produce nanocrystalline ceramics. Close examination of the XRD background signal (see the inset of Fig. 2) reveals a background line that increases in intensity when going to lower 2θ values. Obviously, this feature, which should not be mixed with the increase of background signal below 30° because of the glass capillary used, implies the presence of some amorphous material that is formed during mechanical treatment. This is supported by the change of intensity observed for the reflections when t_{mill} is increased from 60 to 240 min. The peak at $2\theta = 35^\circ$ serves as an example to illustrate this effect: in the case of the nano- Na_2O_2 sample milled for 240 min its intensity clearly decreased while the width remains almost untouched.

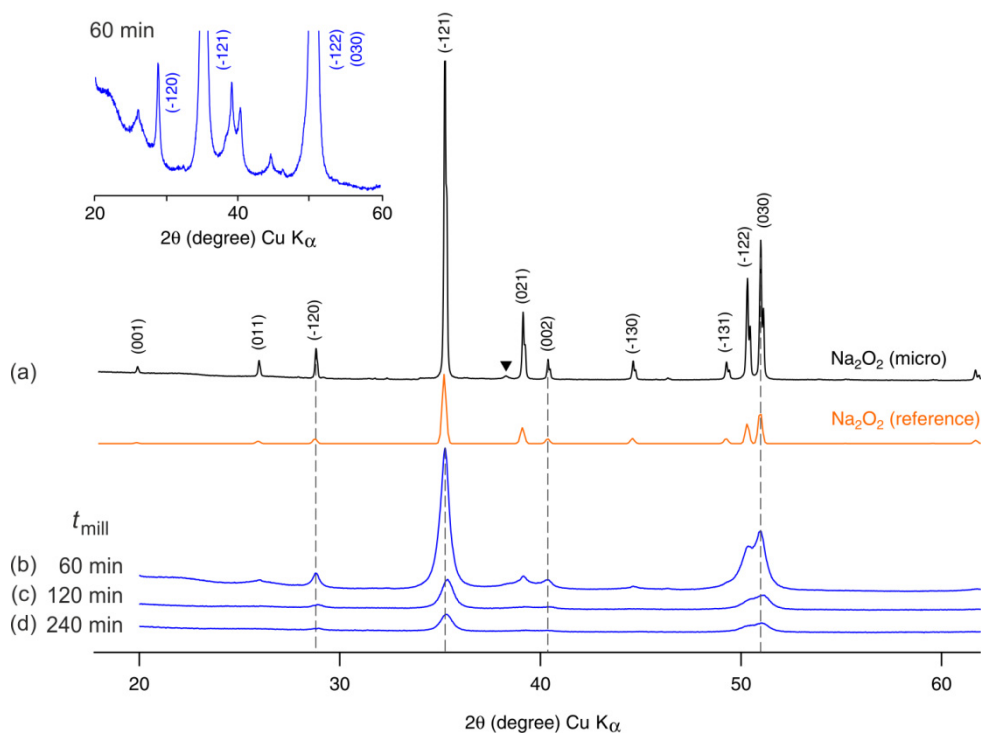


Fig. 2: X-ray powder diffraction patterns of (a) micro- and nanocrystalline Na_2O_2 prepared by high energy ball milling at 500 rpm for different milling times (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 240 min. Miller indices (hkl) indicate the reflections of Na_2O_2 . The inset shows the influence of a second amorphous phase on the background line. Note that the increase below 30° arises from the glass capillary.

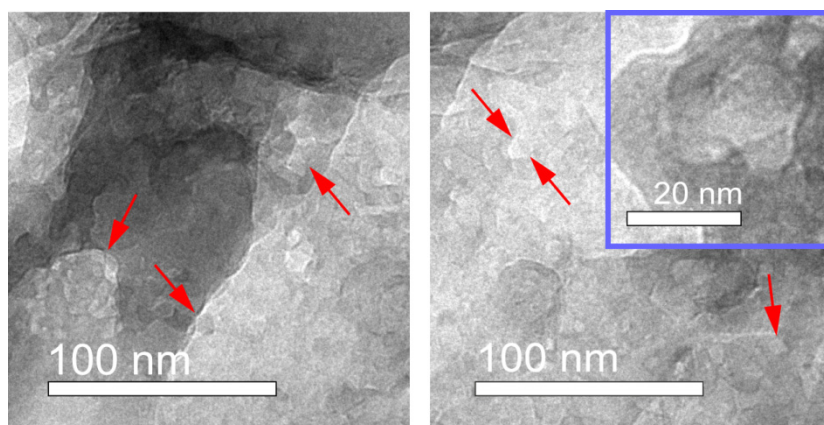


Fig. 3: TEM images showing agglomerates of Na_2O_2 particles consisting of small crystallites with diameters less than 20 nm (see also inset). The arrows point to some nanocrystals selected.

Overall conductivities. Conductivity spectroscopy is known to be a powerful tool to probe long-range as well as short range ion dynamics. In order to gain insights about ion transport in micro- and nanocrystalline Na_2O_2 complex conductivities and permittivities, respectively, were measured. The corresponding conductivity isotherms were recorded covering a temperature range from 163 K to 373 K. The temperature was continually changed in steps of 10 K either on heating or cooling the sample inside the airtight sample chamber, which was permanently flushed with freshly evaporated nitrogen gas.

In Fig. 4a the conductivity spectra of nanocrystalline Na_2O_2 obtained after milling the source material for 60 min are shown. The isotherms, *i.e.*, the real part σ' of the complex conductivity $\sigma(\nu)$ plotted *vs* frequency $\nu = \omega / 2\pi$, show the first heating run starting from 293 K up to 373 K. At elevated temperatures and low frequencies distinct frequency independent plateaus show up referring to the dc conductivity: $\sigma'(\nu \rightarrow 0) \equiv \sigma_{\text{dc}}$. At low frequencies and high T electrode polarization is seen which is more pronounced in the permittivity spectra (*vide infra*). With increasing frequency the plateaus merge into a dispersive regime²⁹ $\sigma'(\nu)$. Coming from high temperatures it can be approximated with a power law according to $\sigma' \propto \nu^n$ yielding $\sigma' = \sigma_{\text{dc}} + A \nu^n$ with $0 < n < 1$; usually, n takes values ranging from 0.5 to 0.8 if 3D ionic conductors are considered. At higher frequencies ionic motions taking place on a shorter length scale contribute to the conductivity. Generally speaking they include forward-backward jumps of the charge carriers. Close inspection of the dispersive part shows a knee at intermediate frequencies which becomes apparent at temperatures higher than 363 K; see the arrow in Fig. 4a pointing to this region of the isotherm recorded at 373 K. Therefore, the isotherms cannot be described with a single term. The curvature might indicate a second bulk electrical relaxation processes taking place in Na_2O_2 . Intriguingly, at the highest frequencies σ' depends linearly on frequency, thus, yielding $\sigma' \propto \sigma_{\text{dc}} + A_0 \nu^n + A' \nu^\kappa$ with the exponent κ being close to 1. To shed light on this behavior of the dispersive regions we have to take a look on the κ values obtained for the isotherms recorded at lower temperatures (see also Fig. 4b).

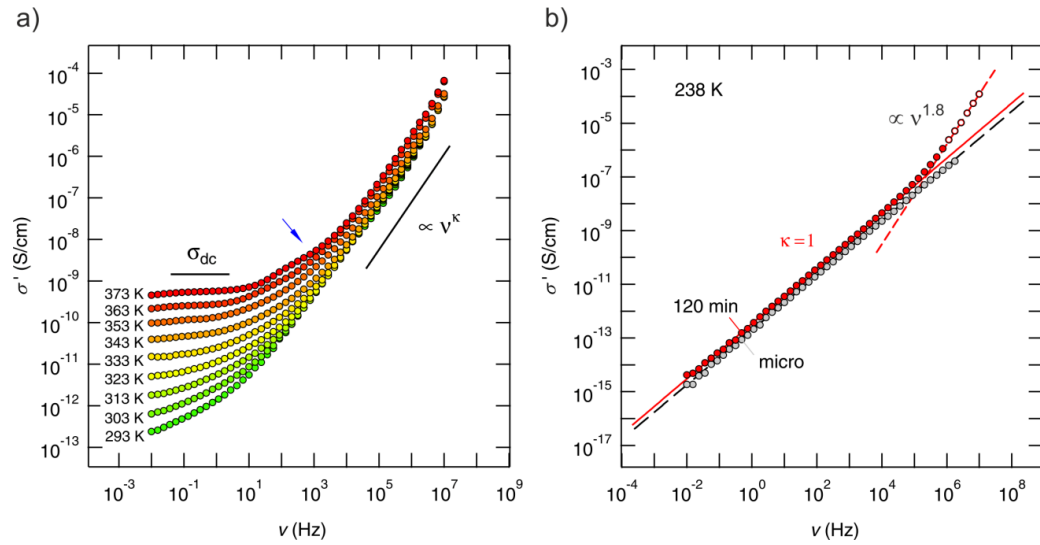


Fig. 4: a) Selected conductivity isotherms of nanocrystalline Na_2O_2 (60 min) prepared by high energy ball milling ranging from 293 K up to 373 K. The spectra are composed of a distinct dc plateau at higher temperatures and low frequencies while a dispersive region at high frequencies governs the isotherms at higher T . The corresponding dc conductivities can directly be read off from the frequency independent σ_{dc} plateau. b) Conductivity spectra recorded at 238 K of the microcrystalline sample compared with the nanocrystalline (120 min) one. Below the temperature indicated, the exponent κ adopts a value being equal to 1; this clearly reveals NCL-type relaxation behavior, see text for further explanation. The samples mechanically treated exhibit a deviation from the NCL-type behavior at higher frequencies. The $\nu^{1.8}$ dependence found indicates the influence of lattice vibrations on electrical relaxation.

At low temperatures the isotherms clearly reveal a linear dependency of σ' on frequency. $\kappa = 1$ can be interpreted in terms of a (nearly) constant loss phenomenon which is a ubiquitous term in ac conductivity of ionic oxides. This feature directly implies a negligible frequency dependence of the imaginary part of dielectric permittivity since ϵ'' is given by $\epsilon'' \propto \sigma'/\nu$. NCL-type behavior is frequently related to a strictly localized, or caged, relaxation process at short length scales.³⁰

Considering isotherms recorded at sufficiently low T , *i.e.*, considering those for which the second bulk process (see above) cannot be resolved, the dc plateau seems to pass directly over into an NCL-type dispersive behavior. A similar behavior has been observed for Y-ZrO₂:SrTiO₃ heterolayers with thicknesses of 1 nm (Y-ZrO₂) and 10 nm (SrTiO₃), respectively.³¹ In our opinion a marked dispersive Jonscher-type regime characterized by $\sigma' \propto \nu^n$ is almost missing in the present case: $\sigma' \propto \sigma_{\text{dc}} + A'\nu^k$. This behavior means that n is close to 0 at low T . As an example, the

isotherm recorded at 293 K (see Fig. 4a) has already passed into the NCL-regime at frequencies ν higher than 10 Hz. The solid line shown in Fig. 4a indicates linear frequency dependence that is followed by the isotherm between 100 Hz and 10^6 Hz. At even higher frequencies, and if low temperatures are considered, an almost quadratic frequency dependence $\sigma' \propto \nu^{1.8}$ is found (see Fig. 4b) that points to an increasing influence of lattice vibration on $\sigma'(\nu)$.

If we assume that the underlying electrical relaxation function $\Phi(t)$ is of KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) type, the fractional exponent n , might be interpreted as the extensive of cooperative effects taking place. A value of n close to 0 would point to uncorrelated motion of the charge carriers, *i.e.*, at low temperatures we have to deal with weak ion-ion correlations that impose little penalty for long-range motions. An explanation could be that the number density of charge carriers in Na_2O_2 is extremely low, which would result in very low conductivities. And indeed, this is the case with the samples investigated.

In order to quantify long-range electrical transport, the dc conductivity values were read out from the dc plateaus. At 373 K the conductivity of nanocrystalline Na_2O_2 milled for 60 min turned out to be ca. $5.5 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$, which is a typical value of a poor ionic conductor. The dc-conductivity σ_{dc} can also be determined from the corresponding resistance of the low-frequency intercept of the complex impedance arcs on the real axis of a Nyquist plot. In Fig. 5 the negative imaginary part $-Z''$ of the complex impedance is plotted vs. the real part Z' . At sufficiently high temperatures, *i.e.*, at temperatures where the second electrical relaxation process is seen, depressed semicircles are obtained: the respective centers lie below the Z' axis. This is in agreement with the response for structurally disordered materials. Depressed semicircles point to non-Debye behavior, *i.e.*, correlated motion. Such a process often comprises both grain and bulk responses. To analyze the overall response we used an appropriate equivalent circuit unit including a resistance and a constant phase element connected in parallel. This yields a (total) capacity C in the order of 10^{-11} F . Therefore, the electrical response of the overall relaxation process might reflect both bulk and interfacial effects.³²

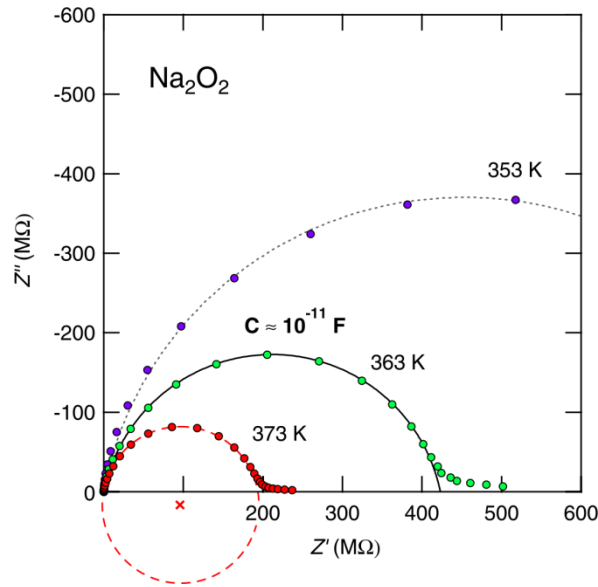


Fig. 5: Selected complex plane plots of nanocrystalline Na_2O_2 ball milled for 60 min ($-Z''$ vs. Z'). Using an equivalent circuit consisting of a resistance and a constant phase connected in parallel a total capacity C in the order of 10 pF could be determined. This value confirms that σ_{dc} is indeed predominately determined by electrical relaxation in the bulk.

Permittivities. To comparatively assess which capacities and permittivities are associated with the impedance spectra and dc plateaus obtained, we plotted ϵ' as a function of frequency ν (see Fig. 6a and b). At low frequencies and high temperatures polarization effects because of the ion blocking electrodes applied show up. The permittivity spectra reveal a complex behavior comprising the dc-response and the bulk-type dispersive region seen at higher T and larger frequencies. Moreover, they clearly entail the signature of the NCL-type process at the lowest temperatures accessible.

The two non-NCL-type processes, one of which leading to the distinct dc plateau governing the conductivity isotherms at low frequencies, are characterized by $\epsilon'(0) < 200$ as well as $\epsilon'(0)$ ranging from of ca. 78 (see Fig. 6b). Thus, one might assume that the first process is slightly influenced by interfacial or grain boundary processes while the other one reflects an electrical relaxation process taking place solely in the bulk regions. Considering the frequency dependence of ϵ' we recognize a behavior according to $\epsilon'' \propto \nu^{m-1}$ with m being close to unity. As an example, in Fig. 7 the permittivity isotherms recorded between 193 and 238 K are shown.

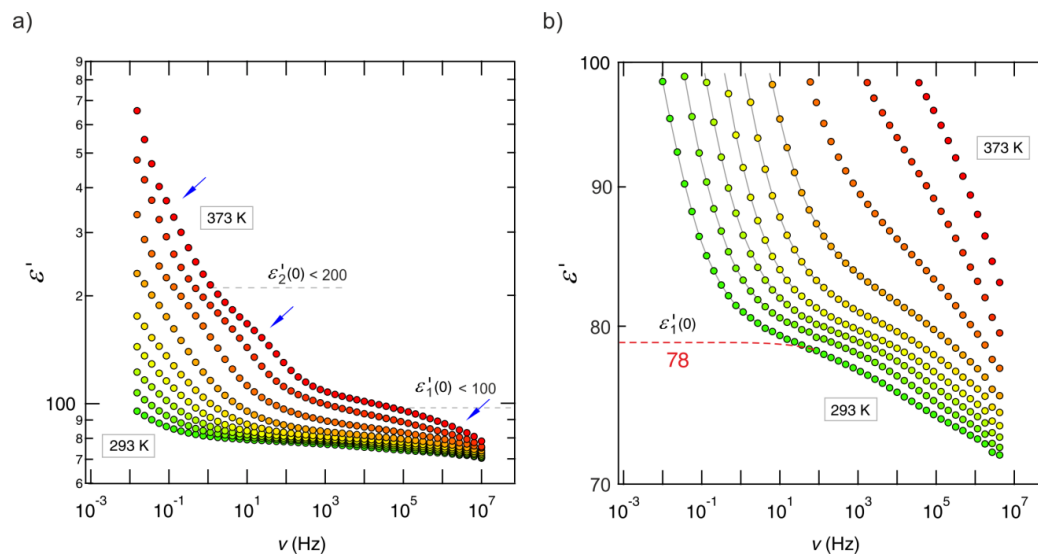


Fig. 6: a) Real part of the complex permittivity ϵ' of nanocrystalline Na_2O_2 (60 min) as a function of frequency ν . As a guideline, $\epsilon(0)$ values below 100 are often a good indication for bulk response. The isotherms were recorded in temperature steps of 10 K b) Magnification of the spectra shown on the left in order to estimate $\epsilon(0)$ from the change in curvature. For low temperatures $\epsilon(0) \approx 80$ indicate the bulk response.

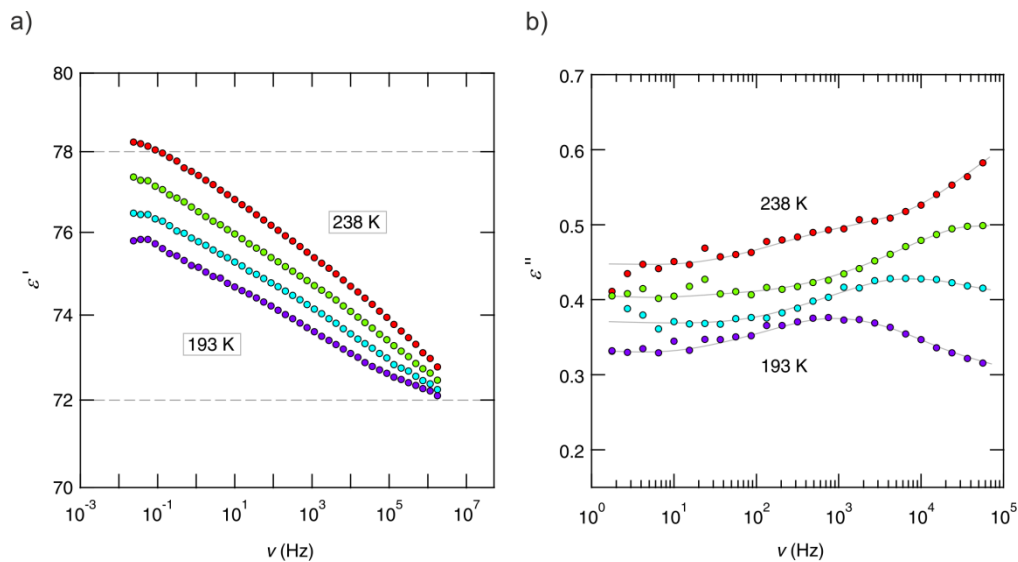


Fig 7: a) Dependence of the real part of the complex permittivity on frequency at low temperatures. Most likely, the slight increase of ϵ' with decreasing frequency is related to NCL-type behavior. b) The variation of the imaginary part of the complex permittivity with frequency. The marginal change of ϵ' between 238 K and 193 K reveals nearly constant loss that would translate into an almost temperature independent conductivity σ' .

Activation energies. To quantify thermal activation of long-range transport of the charge carriers, dc conductivity values ($\sigma_{dc}T$), read off of the isotherms, have been plotted as a function of inverse temperature $1000/T$, see Fig. 8. The solid lines represent linear fits according to an Arrhenius law

$$\sigma_{dc}T \propto \exp(-E_{a,dc} / (k_B T))$$

whereby E_a denotes the activation energy and k_B Boltzmann's constant. The activation energy E_a turns out to be 1.06(6) eV for microcrystalline Na_2O_2 . For the nanocrystalline samples ($t_{\text{mill}} = 60, 120$ and 240 min) prepared by mechanical treatment very similar values were obtained. It is evident that milling has no strong influence on E_a but increases the absolute conductivity. When comparing the initial conductivities of micro- and nanocrystalline Na_2O_2 the conductivity of nano- Na_2O_2 increases by approximately one order of magnitude compared to that of the source material. Extrapolating these data to room temperature yields $\sigma_{dc} \approx 1.12 \times 10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$. By applying the Nernst-Einstein equation, with which σ_{dc} can be converted into a solid-state diffusion coefficient D , we end up with $D = 1.8 \times 10^{-27} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. As mentioned above we cannot rule out that this value is somewhat influenced by any grain boundary transport processes.

The second relaxation process, which we attributed to pure bulk-type hopping, on the other hand, seems to be not significantly enhanced compared to the low frequency response. If we look at the isotherm recorded at 373 K (see Fig. 4a), the corresponding conductivity estimated from the curvature showing up would be in the order of $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. This is only one order of magnitude higher than that associated with the dc plateau being visible at low ν . Assuming that the associated activation energy is similar to that found for σ_{dc} , the corresponding diffusion coefficient D would be in the order of $10^{-26} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at room temperature — still illustrating extremely low conductivity.

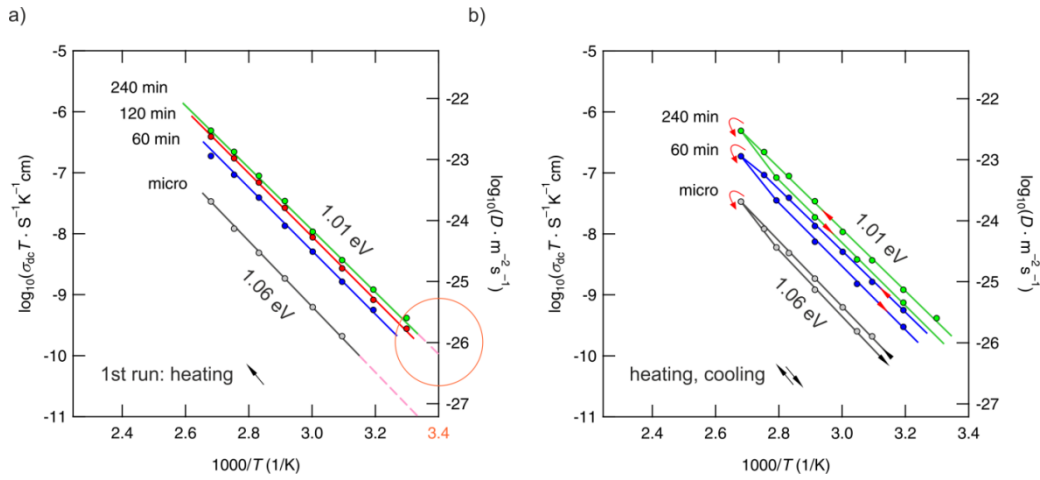


Fig. 8: a) Arrhenius plot of $\sigma_{dc}T$ representing the total conductivity of micro- and nanocrystalline Na_2O_2 (60, 120 and 240 min milled). σ_{dc} values refer to the conductivity of the frequency independent plateaus seen at low frequencies in the conductivity isotherms (see Fig. 4); the data correspond to the first heating run, conductivities were measured under dry N_2 atmosphere. The solid lines represent fits according to Arrhenius. The resulting activation energy (approximately 1 eV) does not change much with milling time; the value obtained characterize long range-range transport of the charge carriers. For comparison, on the right axis the σ_{dc} values have been converted into solid-state diffusion coefficient D via the Nernst-Einstein equation. At room temperature we obtain values as low as $10^{-26} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. b) Change of $\sigma_{dc}T$ upon cooling: the cooling step reveals a slight decrease of the overall conductivity. Compared to initial values, the corresponding activation energies are only marginally influenced.

In order to capture the slight increase in conductivity ball milling from another point of view, we used the modulus representation³³ to extract characteristic relaxation frequencies τ_M^{-1} from the peak positions of the M'' -curves. In Fig. 9a) the imaginary part of the complex modulus, M'' , is plotted vs frequency ν . At low temperatures (170 K to 353 K) only a single modulus peak is visible. This observation is in line with the corresponding isotherms $\sigma'(\nu)$ which are composed of a dc plateau and a dispersive region. As expected, for a thermally activated electrical response the peak maxima of M'' decrease towards higher frequencies with increasing T . The slightly asymmetric modulus curves have peak widths in the order of 1.55 decades at temperatures between 323 K and 343 K.

At sufficiently high temperature, starting at approximately 353 K, a second peak shows up: it agrees with the curvature of $\sigma'(\nu)$ indicated by the arrow shown in Fig. 4a). The corresponding electrical relaxation rates $1/\tau_{\max} = 2\pi \times \nu_{\max}$ differ again by one order of magnitude, thus reflecting the ratio already seen by $\sigma'(\nu)$. In Fig. 9b) the temperature dependence of the relaxation rates is shown. In agreement with Fig. 8

an activation energy of approximately 1 eV is obtained. As in the case of σ' , the analysis of the position of the $M''(\nu)$ reveals that ball-milling causes $1/\tau$ to increase by one order of magnitude. Despite of the enhancement seen, the corresponding activation energy does not depend much on the microstructural state of the sample. There is only a slight decrease detected when going from microcrystalline Na_2O_2 (1.06 eV) to the nanocrystalline form (1.03 eV). In agreement with the very low conductivities expected at room temperature, the relaxation rate $1/\tau_{\text{max}}$ is only 10^{-2} s^{-1} .

Since both the $\sigma'(\nu)$ and $M''(\nu)$ analyses yield comparable activation energies for each sample we assume that the charge carrier concentration does not vary much with temperature. The fact, however, that $1/\tau_{\text{max}}$ as well as σ_{dc} increases by one order of magnitude while E_a remains almost untouched needs special attention. The finding may be discussed in view of the known expression for the conductivity pre-factor $\sigma_{\infty} \propto (e^2 a^2 \omega_0 N / k_B) \cdot \exp(S/k_B)$ where e denotes the elementary charge of the electron, a is the jump distance, ω_0 the attempt frequency and N the concentration of charge carrier. S is a configurational entropy term. The difference of σ_{∞} could be explained by either an increased number density of charge carriers or by an increase in S . Mechanical treatment may lead to an enhancement of both via the generation of, e.g., sodium and oxygen defects. In structurally disordered Na_2O_2 , as it is obtained by high-energy ball-milling, the number of charge carriers as well as the number of available positions for the mobile species might be enhanced. Even a rather small change in defect balance could result in a quantifiable effect. Nevertheless, the effect seen for nanocrystalline Na_2O_2 is many times lower than that seen for oxides.

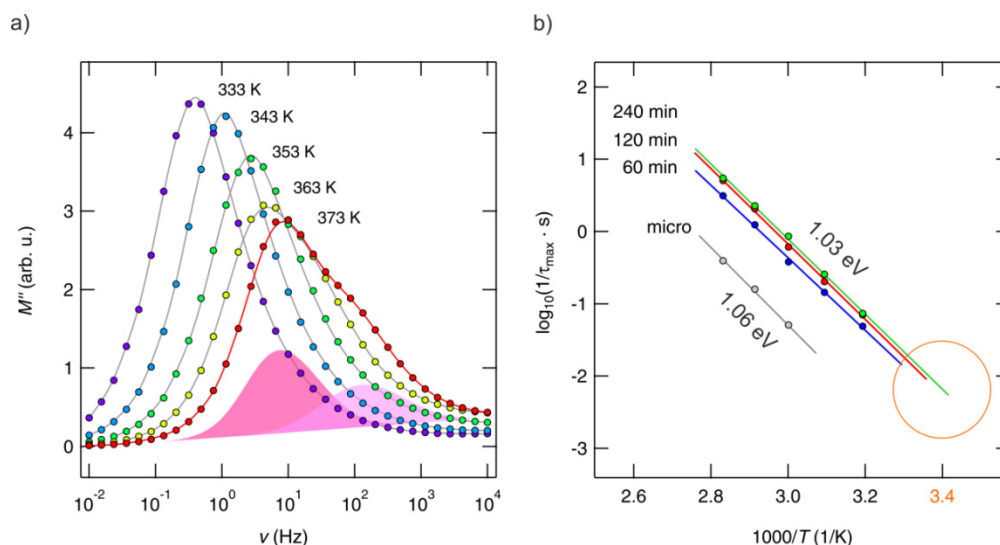


Fig. 9: a) Modulus representation of the impedance data obtained for the sample milled for 60 min. While at low temperature a non-Debye modulus peak with a width of 1.55 decades is seen, at elevated T a two-component peak shows up that might reflect two distinct bulk relaxation processes. This behavior is in line with the feature seen in the $\sigma'(\nu)$ representation. b) Electrical relaxation rates deduced from the modulus peaks shown in a). Even after mechanical treatment for 60 to 240 min, at room temperature the rate is in the order of 10^{-2} s corroborating extremely slow charge carrier dynamics in nanocrystalline Na_2O_2 .

Conclusions

Nanocrystalline Na_2O_2 was prepared by high-energy ball milling taking advantage of the large mechanical impact of planetary mills. By varying the milling time several samples consisting of cluster assembled nm-sized crystallites were obtained. The phase purity of the samples was verified by X-ray powder diffraction. Conductivity measurements revealed extremely low overall electrical conductivity following Arrhenius-type behavior with an activation energy of ca. 1 eV. The nanocrystalline samples are characterized by almost the same activation energy; the total conductivity, however, increased by approximately one order of magnitude. At ambient it turned out to be in the order of 10^{-12} S cm^{-1} only. This value, as well as the data from the inspection of modulus peaks, definitely classifies the peroxide as a very poor electric conductor. Most likely, the enhancement in conductivity found for structurally disordered, nanocrystalline Na_2O_2 could be justified by both an increase of (i) the number of charge carriers and (ii) an increased (configurational) entropy term.

At very low temperatures the dc conductivity plateaus seen pass over into a dispersive regime being characterized by a linear frequency dependence. The fact that the conductivities in this regime do not depend on temperature points to a behavior that is known as nearly constant loss. It is frequently related to caged (ion) dynamics.

Acknowledgement. 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 Prof. 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 Development is greatly appreciated.

References

1. S. H. Oh, R. Black, E. Pomerantseva, J.-H. Lee and L. F. Nazar, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 1004–1010.
2. K. M. Abraham and Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1–5.
3. Y.-C. Lu, B. M. Gallant, D. G. Kwabi, J. R. Harding, R. R. Mitchell, M. S. Whittingham and Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 750.
4. F. Li, H. Kitaura and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2302.
5. R. Black, S. H. Oh, J. Lee, T. Yim, B. Adams and L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2902–5.
6. B. Scrosati, J. Hassoun and Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3287–3295.
7. P. G. Bruce, S. a. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, 2011, **11**, 172–172.
8. M. M. Thackeray, C. Wolverton and E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 7854.

9. J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A1190.
10. T. Ogasawara, M. Holzapfel, P. Nova and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1390–1393.
11. S. A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J. M. Griffin, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. Novák and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 8040–8047.
12. B. D. McCloskey, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. Girishkumar and A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1161–1166.
13. W. Xu, J. Hu, M. H. Engelhard, S. a. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, J. Feng, M. Y. Hu, J. Zhang, F. Ding, M. E. Gross and J.-G. Zhang, *J. Power Sources*, 2012, **215**, 240–247.
14. M. M. Ottakam Thotiyl, S. a. Freunberger, Z. Peng and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 494–500.
15. W. Xu, K. Xu, V. V. Viswanathan, S. a. Towne, J. S. Hardy, J. Xiao, Z. Nie, D. Hu, D. Wang and J. G. Zhang, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 9631–9639.
16. M. M. Ottakam Thotiyl, S. a. Freunberger, Z. Peng, Y. Chen, Z. Liu and P. G. Bruce, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 1050–1056.
17. F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi and H. Iba, *Electrochemistry*, 2010, **5**, 403–405.
18. G. Girishkumar, B. McCloskey, a. C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2193–2203.
19. B. D. McCloskey, R. Scheffler, A. Speidel, D. S. Bethune, R. M. Shelby and a C. Luntz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 18038–41.
20. Y. C. Lu, Z. Xu, H. a. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli and Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12170–12171.

21. P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vračar, A. K. Dürr, A. Garsuch, J. Janek and P. Adelhelm, *Nat. Mater.*, 2013, **12**, 228–32.
22. P. Hartmann, D. Grübl, H. Sommer, J. Janek, W. G. Bessler and P. Adelhelm, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 1461–1471.
23. P. Hartmann, C. L. Bender, J. Sann, A. K. Dürr, M. Jansen, J. Janek and P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 11661.
24. Q. Sun, Y. Yang and Z. W. Fu, *Electrochem. commun.*, 2012, **16**, 22–25.
25. B. D. McCloskey, J. M. Garcia and A. C. Luntz, *Phys. Chem. Lett.*, 2014, 2–7.
26. N. Zhao, C. Li and X. Guo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 15646.
27. H. Föppl, *ZAAC*, 1957, **291**, 12–50.
28. P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 1918, **2**, 98–100.
29. A. K. Jonscher, *Nature*, 1977, **267**, 673–679.
30. K. Funke, C. Cramer and D. Wilmer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, eds. P. Heitjans and J. Kärger, Springer, Berlin, 2nd edn., 2005, pp. 857–893.
31. J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela, Z. Sefrioui, M. R. Díaz-Guillén, K. J. Moreno, J. a Díaz-Guillén, E. Iborra, A. F. Fuentes, S. J. Pennycook, C. Leon and J. Santamaria, *Chemphyschem*, 2009, **10**, 1003–11.
32. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 132–138.
33. I. M. Hodge, K. L. Ngai and C. T. Moynihan, *J. Non. Cryst. Solids*, 2005, **351**, 104–115.

3.3 Silizium

Silizium gehört zu den am meist untersuchten Anodenmaterialien. Das ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass elementares Silizium eine außerordentlich hohe spezifische Kapazität besitzt. Die maximale elektrochemisch erreichbare Kapazität einer Si-Anode beträgt 3579 mAh g^{-1} in der reinen Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ [80]. Im Vergleich mit der theoretischen Kapazität von Graphit (372 mAh g^{-1}) wäre das *ca.* 10 Mal so hoch.

Bereits in den 70er Jahren untersuchte man die Legierung von metallischen und halbmolekularen Elementen mit Li in Anwesenheit eines nichtwässrigen Elektrolyten bei Umgebungstemperatur [81]. Jedoch stellt die starke Volumenexpansion (bis zu 300 %) hohe Anforderungen an die praktische Umsetzung solcher Materialien in aufladbaren Lithiumionenbatterien. Volumenänderungen während der Lade/Entlade-Zyklen resultieren in Materialdegradation der Elektrode, die wiederum zu Kontaktproblemen bzw. irreversiblen Kapazitätsverlusten führen kann. Eine mögliche Strategie dieser Volumenexpansion entgegenzuwirken, ist der Einsatz von Nanomaterialien in Form von Pulvern oder speziell angefertigter Architekturen wie Röhren oder Drähten. Durch das hohe Oberflächen/Volumen-Verhältnis werden nicht nur die zur Lithiierung nötigen Diffusionswege verkürzt, sondern es wird auch gleichzeitig der erforderliche Raum geschaffen, die Wirkung der Materialexpansion zu minimieren. Auch der Einsatz von Kompositelektroden, z. B. Silizium/Kohlenstoff mit Bindern wie CMC (Carboxymethylcellulose), verbessert den Kontakt der Partikel noch nach mehreren Lade/Entladezyklen. Ein weiterer Ansatz die Volumenexpansion zu begrenzen, wäre das Potential, mit dem das Anodenmaterial zyklisiert wird, zu limitieren, was aber Abstriche in der Kapazität bedeutet [82, 83, 84, 85, 86]. All dies wären nur einige Ansätze, über ein Zyklusleben die Kapazität zu erhalten und für die nahe Zukunft Silizium als Anodenmaterial für Li-Ionenbatterien einsatzfähig zu machen.

Das Phasendiagramm von Lithium und Silizium zeigt vier kristalline intermetallische Zintelphasen, von $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ zu den steigend lithiumreicheren Phasen Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, und $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ [87, 88]. Bei Raumtemperatur formt Silizium jedoch keine dieser Phasen. Bei elektrochemischer Lithiierung findet sowohl für amorphes (*a*-Si) als auch kristallines Silizium (*c*-Si) ein Phasenübergang statt und es wird ein amorphes Lithium-Silizid gebildet. Diese Phase wird durch Rekristallisation bei einer Tieft-

ladung unterhalb 50 mV vs. Li/Li⁺ in die metastabile Phase Li₁₅Si₄ umgewandelt [80, 89].

Seitens der Anwendung solch komplexer mehrphasiger Systeme ist es von fundamentaler Bedeutung die vorherrschenden Lithiierungsmechanismen sowie die zugrundeliegende Kinetik und Thermodynamik ausführlich zu untersuchen und zu verstehen. Die Leistung von Li-basierenden Batterien hängt entscheidend von der Diffusivität der eingesetzten Elektrodenmaterialien aber auch der Diffusion an den verschiedenen mikro- und makroskopischen Grenzflächen ab. In vielen vorangegangenen Studien kamen hauptsächlich elektrochemische Methoden zum Einsatz, um einen makroskopischen Diffusionskoeffizienten in verschiedensten nanostrukturierten und amorphen Si-Proben zu ermitteln. Die erhaltenen chemischen Diffusionskoeffizienten erstrecken sich über einen weiten Bereich von 10⁻¹⁴ bis 10⁻¹⁷ m² s⁻¹ bei Raumtemperatur [90, 91, 92, 93, 94, 95, 96].

Um den Li⁺-Austauschprozess auf atomarer Ebene zu untersuchen, wurden ⁷Li-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsmessungen im Labor- und im rotierenden Koordinatensystem durchgeführt, die im Idealfall Parameter wie Aktivierungsenergien und absolute Li-Sprungraten liefern. Zum Vergleich wurden zwei unterschiedliche Proben hergestellt. Zum einen eine rein amorphe Li-Si-Probe, und zum anderen eine zum Teil kristalline Probe mit einem Anteil der Phase Li₁₅Si₄. Die Proben wurden *ex situ* unter realistischen Lade/Entlade-Bedingungen elektrochemisch hergestellt. Als Anode wurde monokristallines Silizium mit Halbleiterqualität verwendet, das seitens Infineon Technologies Austria zur Verfügung gestellt wurde. Frei von Bindern und sonstigen Leitfähigkeitsadditiven konnte die Li⁺-Diffusion anhand eines idealen Modellsystems untersucht werden.

Zusätzlich zu den statischen ⁷Li-NMR-Linienformmessungen wurden hochaufgelöste ⁶Li-MAS-Spektren einer mit ⁶Li angereicherten Probe aufgezeichnet, die erste Einblicke in die strukturelle Evolution der Probe geben.

3.3.1 Fast Li⁺ Self-Diffusion in Amorphous Li–Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 12183-12192, (2015)

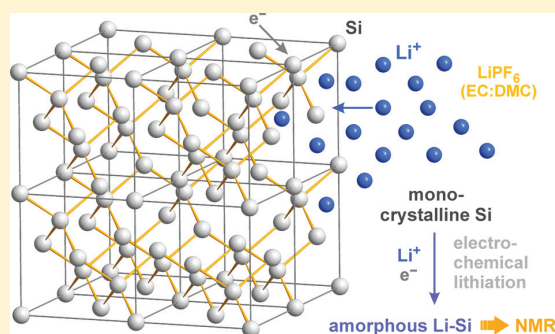
Seite 87-96

Fast Li⁺ Self-Diffusion in Amorphous Li–Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry

Andreas Dunst,[†] Michael Sternad,[†] Viktor Epp,^{†,‡} and Martin Wilkening^{*,†,‡}[†]Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Institute for Chemistry and Technology of Materials, and [‡]DFG Research Unit 1277 'molife', Graz University of Technology (NAWI Graz), 8010 Graz, Austria

Supporting Information

ABSTRACT: Silicon is one of the most promising anode materials for lithium-based rechargeable batteries. Provided the volume changes during Li uptake can be brought under control, Li ion diffusivity is expected to crucially determine the performance of such next-generation energy storage systems. Therefore, studying diffusion properties in e.g. amorphous Li–Si underpins applied research that is being directed toward the development of powerful storage devices. So far, only little information is available on Li⁺ self-diffusion in amorphous Si. Here, we used ⁷Li NMR spectroscopy to precisely quantify microscopic activation energies and Li jump rates in amorphous Li–Si which is primarily formed if monocrystalline Si is lithiated electrochemically. Surprisingly, our results reveal relatively fast Li ion diffusivity with low activation energies for localized Li⁺ motions being in agreement with results from theory. The average activation energy for long-range ion transport is as high as ca. 0.65 eV; jump rates turn out to be in the order of $2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ at 246 K. Our results point to complex dynamics that is most likely governed by nonexponential motional correlation functions originating from a distribution of activation energies. The data obtained might help optimizing Li-based silicon batteries whose performance critically depend on fast Li ion transport.



1. INTRODUCTION

New energy systems have become one of the basic needs in modern society.^{1–8} The vast increase of portable electronic devices, such as cell phones, laptop computers, and the storage of electricity from renewable resources, calls for reliable batteries with extraordinary high energy densities. Moreover, the development of electric vehicles as well as grid storage systems urgently needs new or modified concepts and advanced materials. For this purpose, tremendous research effort has been devoted to develop novel systems and electrode materials offering high charge capacities.^{7–11}

Silicon is one of the most promising next-generation anode materials.^{8,9,12–19} This is not only due to its extremely large theoretical charge capacity but also owing to the availability of state-of-the-art methods from semiconductor industry, such as the well-established lithographic techniques, which can be used to design numerous microstructured Si anodes useful for Li–Si microbatteries using monocrystalline Si wafers as the anode material. Therefore, this class of material currently attracts a lot of interest not only from the scientific community but also from industry: the goal is to routinely implement Si-based microbatteries directly on a chip.

The intense dilatation during lithiation of up to 300% of the volume,^{9,10,19,20} however, results in severe fractures leading, e.g., to irreversible capacity losses and contact problems. So far,

many studies have been published to solve this issue; fortunately, significant progress has been achieved over the past couple of years.^{8–10,13,18,19} For instance, to counteract the severe volumetric expansions, micro-sized and nano-sized Si powders, Si composites, and Si nanoarchitectures,^{8–19,21–24} such as wires, have been developed and tested. Nano-sized dimensions reduce diffusion length for both ions and electrons and prevent localized stress. Additionally, large surface-to-volume ratios provide the necessary space at the surface for expansion and buffer stress and crack formation during lithiation/delithiation. Generally, this strategy is assumed to enable effective electrical contacts and to overcome limitations in capacity and lifetime of the cells by avoiding irreversible processes taking place during operation.

Upon lithiation at voltages below 50 mV (versus Li/Li⁺) substantial structural changes within the Si “host” material have been a widely investigated topic for the Li/Si system. The results presented so far unanimously outline that crystalline Si first becomes amorphous^{25,26} and may later form the crystalline phase Li₁₅Si₄.^{27–29} The formation of phases such as Li_{15+x}Si₄ with $x \geq 0$ can be avoided by using a discharge cutoff voltage of

Received: March 14, 2015

Revised: May 7, 2015

Published: May 8, 2015

at least 50 mV.^{27,30} Other binary Li_xSi , Zintl phases, such as Li_7Si_3 , are usually seen only at much higher temperatures than ambient, e.g., above 460 K as reported by Dahn and co-workers.²⁹ Apparently the electrochemical reaction of Li with crystalline Si, which turned out to be highly anisotropic,³¹ represents a myriad series of phenomena including electrochemical amorphization of a rigid solid and recrystallization of the $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase.^{27,29}

From an application point of view, gaining an in-depth understanding of the fundamental science, that is the lithiation mechanisms^{32–39} and the underlying kinetics³⁹ and thermodynamics²⁹ in multiphase Si systems, is indispensable if we are to develop batteries with high storage capacity. Lithiation kinetics are tightly connected to ion dynamics; thus, it is also necessary to provide insights into the transport properties of Li–Si samples—preferentially measured over a large dynamic range and investigated from an *atomic-scale* point of view. Such understanding, including the relation between chemical diffusion in the presence of potential gradients and self-diffusion, might help overcome the current hurdles of Si-based batteries.

In detail, the performance of Li-based batteries critically depends on Li ion diffusivity both inside the electrode materials and across the various micro- and macroscopic interfaces present. Of course, in electrochemical cells we have to deal with chemical diffusion coefficients. Fast lithium insertion and deinsertion is, however, intrinsically tied also to a fast Li ion self-diffusion process. Li ion dynamics is of course expected to change with composition; that is, Li concentration and stress generated that itself depends on the anode's geometry and the charge rate applied. In previous studies, mainly electrochemical methods such as potentiostatic and/or galvanostatic intermittent titration techniques (PITT, GITT) have been used to estimate *macroscopic* chemical Li ion diffusion coefficients of Si-based anode materials.^{40–46} Most of the (overall) diffusion coefficients reported for the various Si samples, which also include nanostructured Si and thin amorphous films, range from 10^{-14} to 10^{-17} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ when temperatures around ambient are regarded.^{40–46} Very recently, a comprehensive study on nanometer-sized thin films applying neutron reflectometry and secondary ion mass spectrometry has been published that reports on Li tracer diffusion coefficients.⁴⁷ Data on Li ion self-diffusion, however, which has been extracted from *microscopic* methods, can rarely be found.

To our knowledge, the measurement of the Li ion self-diffusion coefficient of electrochemically lithiated silicon using methods that probe Li^+ exchange processes around ambient temperatures from an *atomistic* point of view, that is the angstrom length scale, has yet not been reported. Under certain conditions such data are suited to be compared with recent results from theory studies.^{32,48} Here, we took advantage of ^7Li nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to probe Li ion self-diffusion parameters^{49–51} via time-domain spin-locking relaxometry measurements under static conditions, i.e., on nonrotating samples.^{49,52,53} For comparison, we evaluated a completely amorphous and a partly crystalline Li–Si sample; the latter contains the $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase. Here, semiconductor grade, pure monocrystalline silicon served as the anode; it provides a unique model system being free of any interfering effects from binders and conductive additives, hence representing a system ideally suited to be studied by NMR.

2. EXPERIMENTAL SECTION

The two samples have been prepared *ex situ* by electrochemical lithiation under realistic cycling conditions. A monocrystalline Si anode provided by Infineon Technologies Austria was employed without any additional binder and conductive additives to have an ideal model system at hand to study Li^+ diffusion in amorphous Li–Si.

Cell Assembly and Charging. All samples were prepared via inserting lithium electrochemically into the host material in an airtight Swagelok-type cell following a standard assembly procedure. As anode highly boron-doped monocrystalline silicon (100 orientation, electrical resistivity 8 $\text{m}\Omega \text{ cm}$). A layer of copper was electrodeposited onto the wafer surface; it was cut into squares of $4 \times 4 \text{ mm}^2$ (thickness $d = 200 \mu\text{m}$), three of which were employed for the assembly. Half-cells with Li-metal counter electrode and reference electrode were used with 1 M LiPF_6 dissolved in a 7:3 (m/m) mixture of battery grade ($\text{H}_2\text{O} < 30 \text{ ppm}$) ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) as electrolyte (Merck). A Freudenberg FS 2190 (Freudenberg Vliesstoffe KG, Germany) wetted with the electrolyte was used as separator. The cells were assembled in an argon-filled glovebox and charged/discharged for 2.5 cycles using a Maccor S4000 battery tester (MACCOR Ltd., USA) under constant current (CC) and constant voltage (CV) conditions, respectively. CC and CV steps were carried out one after the other. We applied charge cutoff and current limitation until the desired specific capacity (641 mAh g^{-1}) for each cell was reached. The exact cycling conditions are given in the Supporting Information. Depending on the potential limitation either fully X-ray amorphous Li–Si (lower voltage limit: 100 mV vs Li/Li^+) or partly crystalline Li–Si/ $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (lower voltage limit: 20 mV vs Li/Li^+) was obtained. Subsequently, the samples were washed with anhydrous hexane (Aldrich, 98%). All preparation steps were strictly done in an argon-filled glovebox to avoid any reaction with air or any traces of moisture. The composition of the amorphous sample studied is Li_{15}Si according to electrochemical lithiation. Thus, regarding the known series of binary Li–Si Zintl phases, the Li amount inserted is comparable with that of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\equiv \text{Li}_{1.71}\text{Si}$), which is the phase with the lowest Li content (*vide infra*).

X-ray Diffraction. All diffraction patterns were acquired at room temperature using a Bruker D8 Advance diffractometer (Bragg–Brentano geometry) with $\text{Cu K}\alpha$ radiation at 40 kV. Diffractograms were analyzed by Rietveld refinement with the programs FULLPROF and X'PertHighScorePlus (Panalytical). Prior to the measurement the samples were fire-sealed in small glass tubes.

NMR Spectroscopy. Variable-temperature and frequency-dependent ^7Li NMR measurements were carried out with an Avance III spectrometer (Bruker BioSpin) connected to a shimmed cryomagnet that has a nominal magnetic field B_0 of 7.04 T. This field corresponds to a ^7Li Larmor frequencies of $\omega_0/2\pi = 116.5 \text{ MHz}$. A commercial high-temperature probe (Bruker Biospin) was employed to measure NMR lines and relaxation rates. Typically the $\pi/2$ pulse lengths were ca. 2.5 μs . For all NMR measurements the lithiated samples were fire-sealed in evacuated glass NMR tubes (5 mm in diameter and ca. 3 cm in length) to protect the samples permanently from any influence of humidity, oxygen, or nitrogen. The measurements were performed at temperatures ranging from 174 to 333 K. Adjusting and monitoring of temperature were carried

out with a Eurotherm temperature controller in combination with a type T thermocouple.

^7Li NMR spin–lattice relaxation (SLR) rates $1/T_1$ ($\equiv R_1$) in the laboratory frame of reference were acquired by means of the classical saturation recovery pulse sequence $10 \times \pi/2 - t_d - \pi/2$ –acquisition (acq).⁵⁴ An initial pulse train, consisting of ten $\pi/2$ pulses separated by $80 \mu\text{s}$ were used to destroy any longitudinal magnetization M_z prior to recording its temperature- and frequency-dependent recovery as a function of the delay time t_d at different temperatures. Additionally, rotating-frame ^7Li NMR SLR rates $1/T_{1\rho}$ ($\equiv R_{1\rho}$) have been recorded with the spin-locking technique $\pi/2 - p(t_{\text{lock}}) - \text{acq}$.^{55,56} The corresponding (angular) locking frequency was chosen to be $\omega_1/2\pi = 20 \text{ kHz}$ with the duration of the locking pulse t_{lock} varying from $40 \mu\text{s}$ to 400 ms . The corresponding B_1 field is much lower than the external one B_0 . Note that the recycle delay for our SLR experiments was set to at least $5 \times T_1$ in order to guarantee complete longitudinal recovery between each scan. Both types of relaxation rates were obtained by parametrizing the resulting magnetization transients $M_z(t_d)$ and $M_{\rho}(t_{\text{lock}})$, respectively, by stretched exponentials. Here, we used $M_z(t_d) \propto 1 - \exp(-(t/T_1)^\gamma)$ and $M_{\rho}(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t/T_{1\rho})^\gamma)$, respectively.

Static ^7Li NMR spectra were obtained after Fourier transformation of the corresponding free induction decays (FIDs) which have been recorded with a single $\pi/2$ excitation pulse experiment using recycle delays of up to 60 s at the lowest temperatures accessible with our setup. For high-resolution NMR, we prepared Li–Si samples being enriched in ^6Li ; the natural abundance of ^6Li is only 7.5%. Because of its smaller quadrupole moment q well-resolved spectra can be obtained under magic angle spinning (MAS) eliminating first-order broadening effects. As ^6Li has a relatively low NMR sensitivity enrichment is necessary to achieve a sufficiently good signal-to-noise ratio. We used a commercial Bruker MAS probe designed for 2.5 mm MAS rotors that allow spinning speeds of up to 30 kHz . Lithium acetate served as secondary reference for the chemical shift values corresponding to $\text{LiCl}(\text{aq})$ as the primary reference. The rotor synchronized 1D ^6Li MAS spectra were recorded at different temperatures.

3. RESULTS AND DISCUSSION

X-ray Diffraction. Before we start to show and interpret our NMR results, we will discuss the XRD powder patterns obtained for the two samples investigated. The XRD pattern of the sample charged with a lower voltage limit of 100 mV vs Li/Li^+ shows no significant evidence of any crystalline Li/Si phase formed; the small arrow in Figure 1 might point to an almost negligible amount of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. On the other hand, decreasing the lower voltage limit to 20 mV vs Li/Li^+ a large amount of crystalline Li/Si emerges that could be identified as the $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ is the primary crystalline phase formed during lithiation of a Si anode; it cannot be prepared via high-temperature synthesis methods. Recently, Fässler and co-workers reported on Al-stabilized $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.⁵⁷ It is known that anode potentials above 50 mV help prevent its formation. The sample obtained at a potential limit of 20 mV is a mixture of amorphous and crystalline Li–Si; from XRD we estimated that about 20% of the total volume seems to be crystalline. We assume that the amount of Li that may be located in the crystalline Si matrix is negligible and thus invisible for NMR.

NMR Relaxometry. Variable-temperature ^7Li NMR relaxometry is known to be a powerful tool for the investigation of

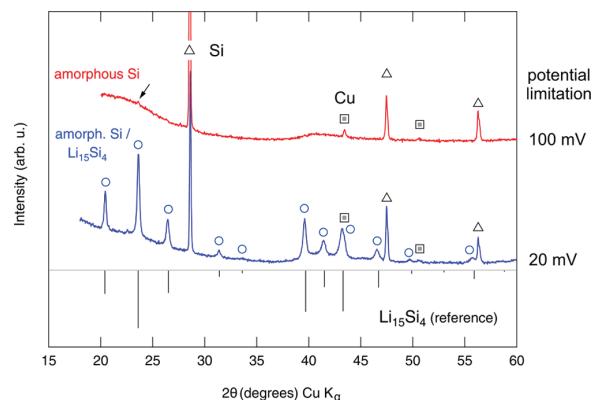


Figure 1. XRD patterns of the two samples prepared from monocrystalline B-doped semiconductor grade Si via electrochemical lithiation with potential limitation of 100 and 20 mV, respectively. The reflections of the Cu current collector and those of nonlithiated Si are marked with triangles and squares. The reflections of the crystalline Li–Si phase formed match perfectly with those known for $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Li ion dynamics in crystalline as well as amorphous solids;^{49–51,58–60} it provides direct access to both Li^+ jump rates and activation energies of both short-range and long-range translational ion dynamics.^{49,58} In the ideal case, diffusion-induced Li NMR relaxation rates $R_{1(\rho)}$ recorded as a function of inverse temperature pass through a maximum (see Figure 2) that is located at $1/T_{\text{max}}$; at this temperature the angular Larmor (ω_0) or locking frequency (ω_1) is in the order of the Li^+ correlation rate $1/\tau_c$.⁴⁹

$$\omega_{0(1)}\tau_c \approx 1 \quad (1)$$

Since τ_c is within a factor of 2 identical with the Li^+ residence time τ , this gives access to Li jump rates which can be converted into self-diffusion coefficients D_{NMR} according to the Einstein–Smoluchowski equation that reads for 3D diffusion

$$D_{\text{NMR}} = a^2/(6\tau) \quad (2)$$

with a being the (average) jump distance. Varying ω_0 or ω_1 shifts the peak maximum toward lower or higher temperatures, respectively. Since ω_1 is much smaller than ω_0 , via $R_{1(\rho)}$ jump rates in the order of 10^5 – 10^6 s^{-1} are accessible, whereas R_1 is sensitive to jump rates of the order of 10^9 s^{-1} .

The flanks of the rate peak $R_{1(\rho)}$ entail the activation energies E'_a ($\omega_{0(1)}\tau_c \gg 1$) and E_a ($\omega_{0(1)}\tau_c \ll 1$). While in the limit with $\omega_{0(1)} \ll 1/\tau_c$ the value E_a should reflect the average activation energy for long-range ion transport, E'_a reflects barriers corresponding to short-range, more localized Li jumps on the angstrom length scale. As has been shown experimentally and underpinned by theory, correlation effects such as Coulomb interactions and structural disorder may influence the slope in the limit $\omega_{0(1)}\tau_c \gg 1$, giving the impression of a smaller activation energy E'_a . Since E_a is not affected by such effects, an asymmetric rate peak is expected for 3D correlated motion being affected by Coulomb interactions and structural disorder.⁶¹ This asymmetry is taken into account via the parameter β ($1 < \beta \leq 2$) replacing the (simple) $\omega_{0(1)}^2$ frequency dependence of the isotropic BPP model in the limit $\omega_{0(1)}\tau_c \gg 1$ by $\omega_{0(1)}^\beta$.

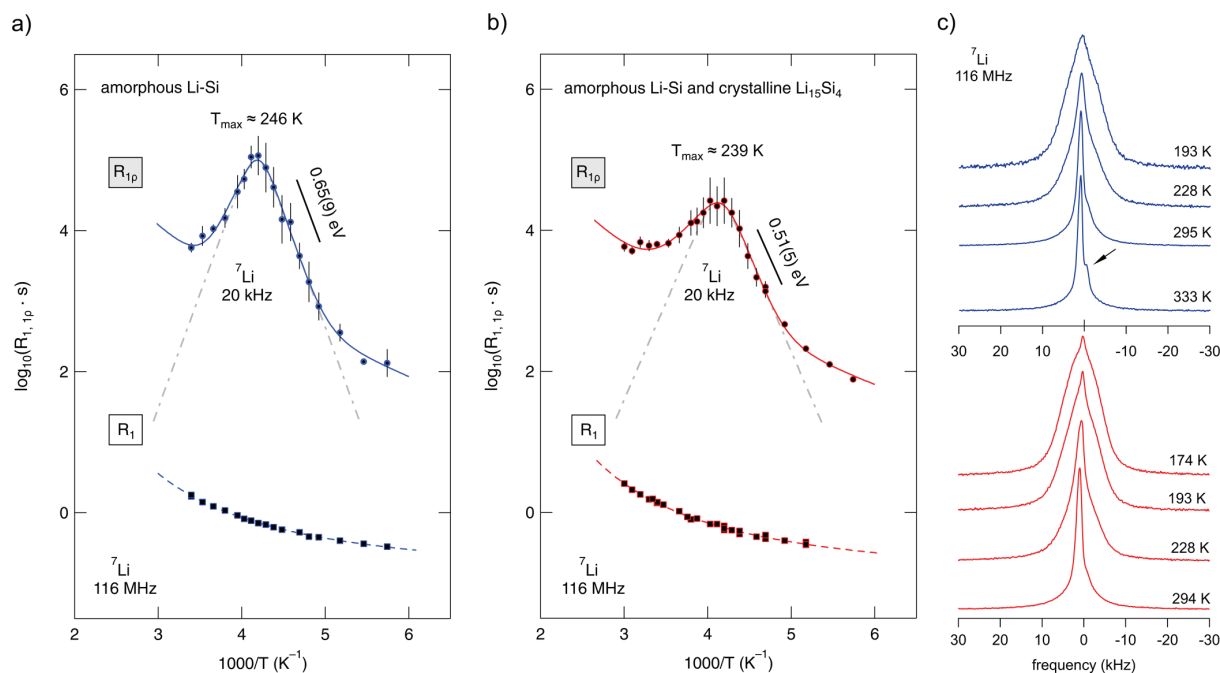


Figure 2. (a, b) Arrhenius plots of the rates R_1 and R_{1p} obtained for the two samples investigated by NMR relaxometry. While R_1 refers to longitudinal relaxation at $\omega_0/2\pi = 116$ MHz in the laboratory frame, R_{1p} reflects transversal relaxation along the spin-locking field applied. Here, the locking field B_1 applied corresponds to $\omega_1/2\pi = 20$ kHz. The solid lines represent fits including the BPP-type spectral density function to parametrize the data and to extract activation energies and prefactors of the underlying Arrhenius equation. (c) ^7Li NMR line shapes recorded at the temperatures indicated; the upper figure refers to the amorphous Li–Si samples, whereas the figure at the bottom presents lines of the partly crystalline one. The arrow points to heterogeneous motional narrowing as well as local environments with chemical shift values being quite different from that of the main signal. See text for further discussion.

In summary, such a modified BPP model relies on the following type of spectral density functions $J(\omega_{1(0)})$, being based on a Lorentzian, to which the rate $R_{1(p)}$ is proportional to

$$J(\alpha\omega_{1(p)})_{\alpha=1,2} = C_{1(p)}\tau_c / (1 + (\alpha\omega_{1(0)}\tau_c)^\beta) \quad (3)$$

In the present case, only the rates R_{1p} ($\alpha = 2$) recorded in the rotating frame of reference (see Figure 2) reveal diffusion-induced rate peaks that can be approximated with the following expression for 3D correlated motion sensing the fluctuations of homonuclear Li–Li interactions^{62,63}

$$R_{1p, \text{diff}}^{3D} = C_p \left(J(2\omega_1) + \frac{5}{3}J(\omega_0) + \frac{2}{3}J(2\omega_0) \right) \quad (4)$$

In contrast, the NMR spin–lattice relaxation rates in the laboratory frame (Figure 2) seem to be predominantly governed by nondiffusive effects that likely include the interaction of the Li spins with conduction electrons and/or lattice vibrations. In order to find out what interaction is responsible, in Figure 3 $\log(R_1)$ is plotted vs $\log(T)$. At low temperatures the rates follow a power law $R_1 \propto T^\kappa$ with $\kappa \approx 2$, indicating the influence of phonons on longitudinal relaxation. At higher temperatures the rates start to deviate from $R_1 \propto T^2$ (Figure 3); however, no significant diffusion-induced contributions show up. Instead, the rates R_1 follow an Arrhenius law with activation energies as low as 0.1 eV pointing to localized Li jump processes between adjacent sites. A distribution of activation energies, and thus complex ion dynamics in amorphous Li–Si, was found by Kaxiras and co-workers; the authors report on values spanning a large range of activation

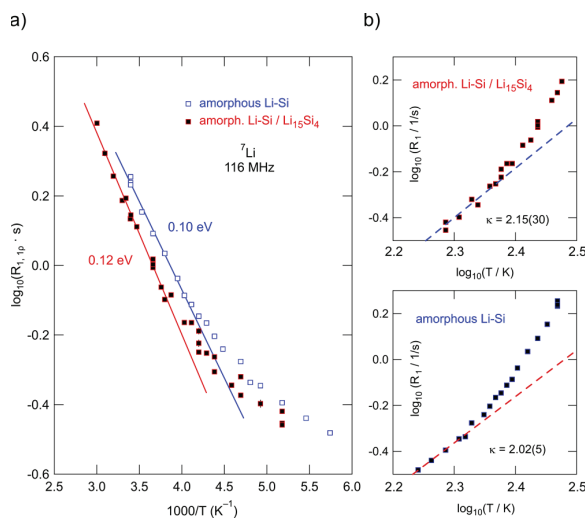


Figure 3. (a) Arrhenius plot of the rates R_1 ; the rates do only slightly increase with T , indicating weakly activated, localized Li jumps. (b) R_1 of the two samples plotted as $\log(R_1)$ vs $\log(T)$; according to $R_1 = s'T^\kappa$ the exponent κ can be extracted. $\kappa = 2$ is expected for coupling of the Li spins with phonons; here, s' for amorphous Li–Si turned out to be $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

energies including, most importantly, also values as low as 0.1 eV (see also below).⁴⁸

The absence of any diffusion-induced rate peaks clearly shows that Li^+ hopping in amorphous Li–Si is slow compared to the NMR frequency scale of 116 MHz. Diagnostic peaks are expected to appear at much larger temperatures than covered by our experiments. Measurements at higher T have intentionally been avoided because of the anticipated heat sensitivity of the samples; we did not want to risk any phase transitions or changes of the Li distribution.

The aforementioned background effects also influence the $R_{1\rho}$ rates shown in Figure 2; in the present case we have taken these effects into account by a power law ansatz. The overall rate is then given by

$$R_{1\rho}^{3D} = R_{1\rho, \text{diff}}^{3D} + BT^\kappa \quad (5)$$

Solid lines in Figure 2 show the resulting fits containing, besides the parameters β and κ , the activation energy E_a and the corresponding prefactor τ_0^{-1} ; the latter obey the Arrhenius relation

$$\tau_c^{-1} \approx \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a/k_B T) \quad (6)$$

where k_B denotes Boltzmann's constant. The dashed-dotted lines in Figure 2 represent the underlying diffusion-induced rate peak $R_{1\rho, \text{diff}}^{3D}(1/T)$ which is analyzed in terms of homonuclear Li–Li interactions (see eq 4). The best fit is obtained if we chose $\beta = 2$. Thus, the rate peak of amorphous Li–Si is at best represented by assuming BBP-type isotropic uncorrelated motion. $\beta = 2$ means $E'_a = E_a$; hence, the mean activation energy that can be deduced from the low- T flank already mirrors so-called long-range ion transport. This, however, does not rule out the presence of a distribution of Li residence times in amorphous Li–Si.

Most interestingly, for the fully amorphous sample the activation energy is quite high and turns out to be 0.65(9) eV. For comparison, similar values have been reported earlier by Pell but for Li motion in single crystalline Si that was studied by drift rate measurements.⁶⁴ Notwithstanding such a high mean barrier, here the rate peak appears at relatively low temperature as low as 246 K. At this temperature we have to deal with a Li jump rate in the order of $\tau^{-1} = 2 \times 20 \text{ kHz} \times 2\pi \approx 2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. The corresponding maximum of the peak $R_1(1/T)$ is expected to show up below 400 K, thus indicating moderate to fast ion dynamics. Because of the strong thermally activated motion, at room temperature the jump rate is estimated to be 10^7 – 10^8 s^{-1} , pointing to relatively fast ion dynamics if compared with other Li ion conductors such as Li_xTiS_2 , for which 10^6 s^{-1} is found near room temperature.

If we assume a mean jump distance a of 2.5 Å, this yields according to eq 2, a diffusion coefficient $D_{\text{NMR}} = a^2/(6\tau) = 2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 246 K. Jump rates τ^{-1} in the order of 10^7 – 10^8 s^{-1} translate into D_{NMR} values of 10^{-13} – $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (300 K). This value is in the upper range of (chemical) diffusivities that have been reported in the various studies mentioned above. In particular, it is in good agreement with the coefficient reported by Yoshimura et al. on amorphous Si films.^{45,46} Similar results were anticipated by Balke et al.⁶⁵ to successfully analyze Li ion transport in an amorphous Si anode in an operational battery. Moreover, the *ab initio* molecular simulations of Johari et al.³⁹ point to Li ion diffusivities in amorphous Si that are given by diffusion coefficients ranging from 1.25×10^{-13} to $3.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (300 K); this result agrees very well with the range found by NMR given above.

In their comprehensive theoretical study, Kaxiras and co-workers⁴⁸ analyzed local Li diffusion pathways that are characterized by a mean value for the energy barriers of 0.43 eV. Such pathways also contain low energy barriers between neighboring Li sites that are connected by values as low as 0.1–0.2 eV;⁴⁸ remembering the results from R_1 NMR (see above), we have indeed found indications for such barriers. Finally, this leads to $D = 1.04 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 300 K—a value that is also not too far away from our finding. For low Li concentrations and short diffusion lengths, however, these low energy barriers make only a small percentage of the total number of pathways.⁴⁸ Likely, the position of the NMR $R_{1\rho, \text{diff}}^{3D}(1/T)$ peak detected here is determined by these Li ion hopping processes.

For comparison with values obtained at much higher temperature, Hüger et al.⁴⁷ recently reported on a Li ion diffusivity derived from permeability measurements using secondary ion mass spectrometry; they found D_5 values in the order of $6 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 498 K. This value is much lower than the self-diffusion coefficient that has been deduced from NMR spectroscopy on our lithiated sample. Obviously, the morphology of the different samples crucially determine the Li ion diffusivities. In contrast to our sample, Hüger et al. started with nonlithiated amorphous Si;⁴⁷ in our case, however, the monocrystalline source material becomes amorphous during electrochemical lithiation. This might greatly influence local structures and, hence, diffusivities obtained. Identifying D_5 as the tracer diffusion coefficient entails difficulties for a direct comparison with our values. This is simply because of the unknown Haven ratio connecting the two diffusion coefficients.⁶⁶

Interestingly, for the partly crystalline sample the mean activation barrier found by NMR (0.51(5) eV) is somewhat lower than that for the amorphous sample. Recently, Eckert and co-workers⁶⁷ presented thorough NMR line narrowing measurements on crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ stating that Li ion diffusivity decreases when going from $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ to $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ due to increasing Coulomb interactions. Thus, either Li diffusivity in pure $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ seems to be much slower than in the partly crystalline sample studied by us, or in our case, due to extremely long T_1 times of ^7Li in $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ we were not able to detect the NMR response of the $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase (see below). The rigid-lattice line width of crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ documented by Dupke et al.⁶⁷ is much larger than the overall value that was estimated here. We should keep in mind that once again the morphology and crystal size of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ formed during electrochemical lithiation presumably differs from the crystalline phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ that has been prepared by ball milling of Si together with elemental Li.⁶⁷

In the present study, we assume that Li ions located in the amorphous matrix fully govern the $R_{1\rho}$ rates measured; this indirectly means that Li ion diffusivity in $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ is slower than in amorphous Li–Si. Most likely, sufficiently fast spin-diffusion is responsible for the observation of a single relaxation rate peak only; regarding the magnetization transients presented below, a separation between two dynamically distinct spin reservoirs is not reasonable. To explain the slightly enhanced diffusivity found for this sample, one could think about an increased Li ion diffusivity at the interface between (nano)-crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ regions and amorphous Li–Si that reduces the overall Li^+ barrier.

In order to gain insights into (i) the kind of spin interactions present as well as (ii) on the shape of the underlying motional

correlation function, one should have a look on the magnetization transients used to extract the rates R_1 and $R_{1\rho}$. In Figure 4 the stretching exponents and some selected

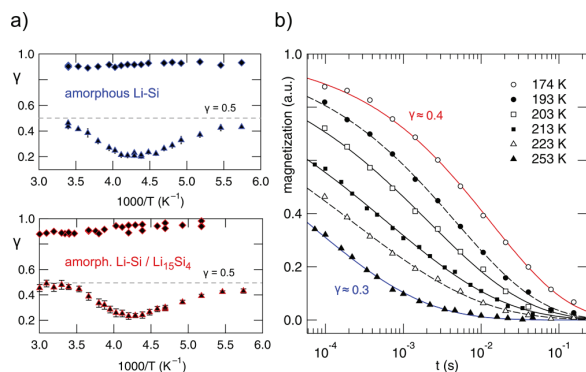


Figure 4. (a) Stretching exponents (γ) used to parametrize the R_1 and $R_{1\rho}$ transients recorded. (b) Selected magnetization transients $M_\rho(t_{\text{lock}})$ of the sample consisting of amorphous Li–Si and crystalline regions of Li₁₅Si₄. Dashed and solid lines represent the fits used to extract the relaxation rates.

transients $M_\rho(t_{\text{lock}})$ are shown. They were recorded at the temperatures indicated. While those that refer to our R_1 measurements can be satisfactorily fitted with almost single exponentials, the $R_{1\rho}$ transients deviate from purely exponential behavior. At low and at high temperatures γ_ρ tends to be 0.5, which is especially at low T expected for coupling of the spins to conduction electrons or paramagnetic impurities, in general.⁶⁸ Interestingly, the stretching exponents determined pass through minima at the temperatures T_{max} where the relaxation rate peaks appear. At about 240 K, we obtain $\gamma_\rho \approx 0.2$; thus, significantly stretched functions govern the motional correlation function near the rate peak. We attribute this behavior to a distribution of activation barriers in the samples studied.

We assume that lithiation of monocrystalline Si proceeds in a highly heterogeneous way leading to a nonuniform lithium distribution (or an orientation-dependent lithiation anisotropy)^{31,32} with surface regions being, of course, rich in Li concentration. Note that Grey and co-workers have identified numerous Li–Si clusters that form upon lithiation.⁶⁹ Recently, Chan et al.,³² who modeled the process of lithiation and subsequent delithiation of crystalline Si, have shown by first-principles calculations that a variety of multiatom Si structural motifs form. These structural elements, being invisible for X-ray if present as small noncrystalline clusters or in the form of extremely small nanometer-sized crystallites, naturally give rise to an irregular diffusion landscape. We think that these motifs (see also the studies by Cubuk et al.⁷⁰ and Morris et al.⁷¹) also play a role in a Li-rich X-ray amorphous Li–Si sample for which expansive long-range order is missing.

The local and magnetically distinct environments can also be conjectured considering the ⁷Li NMR line shapes that are shown in Figure 2c. First of all, even at very low temperatures, i.e., in a dynamic window close to the beginning of the rigid-lattice regime, the lines reveal a small tip on top of a much broader resonance. This rather small contribution might stem from relatively fast Li ions that are already exposed to full motional averaging. With increasing temperature also the broad signal starts to narrow because of ⁷Li–⁷Li dipole–dipole

averaging. Such averaging results from increasing Li⁺ hopping between magnetically distinct sites covering a sufficiently long migration path.

Here, line narrowing is clearly of heterogeneous nature: if we consider the lines recorded at 228 K, they are composed of a broad and narrow contribution. Obviously, some of the Li ions are already mobile on the NMR line narrowing time scale defined by the rigid lattice line widths, whereas the others are still in the dynamic state of the rigid lattice. For the amorphous sample, we estimated a rigid-lattice line width in the order of 11 kHz. In Figure 5 the corresponding line narrowing curves are

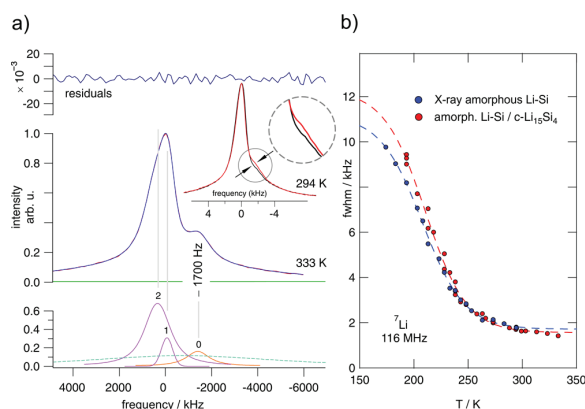


Figure 5. (a) Deconvolution of the ⁷Li NMR spectrum of the partly crystalline sample recorded at 333 K. The spectrum is not referenced; the main signal has been placed at 0 kHz on the x -axis without cause. To reproduce the anisotropic main signal two Lorentzians have to be used, labeled “1” and “2”. The minor NMR line at ca. 1700 Hz takes approximately 16% of the total area. In ⁶Li MAS NMR, if an LiCl(aq) reference is used, it appears at ca. +0.7 ppm whereas the main signal shows up at ca. 20 ppm. The inset shows differences between the ⁷Li NMR spectra of the two samples investigated. (b) Motional line narrowing of the ⁷Li NMR main signal of amorphous and partly crystalline Li–Si as deduced from the static ⁷Li NMR measurements shown in Figure 2c. The curves indicate that Li ion diffusivity in amorphous Li–Si is much faster than in the pure compounds Li₁₅Si₄ and Li₁₃Si₄.⁶⁷

shown that have been constructed simply by plotting the overall line width (full width at half-maximum) vs temperature. The narrowing curve obtained is comparable with that found for the recently investigated anode material LiC₆.⁷² The inflection point at 220 K underpins the findings from $R_{1\rho}$ measurements pointing to relatively fast Li ion exchange below ambient.

In addition to heterogeneous line narrowing, averaging of dipolar interactions uncovers slight asymmetries of the NMR lines. In particular, a weak signal shows up that is marked in Figure 2c by the arrow shown. Additional NMR signals, which are shifted either toward lower or higher magnetic fields, have also been found by Grey and co-workers using *in situ* ⁷Li NMR.⁶⁹ They were assigned to different structural motifs in amorphous, semiconducting Li–Si viz. Li nearby (i) mixtures of small Si clusters and isolated Si atoms (15–10 ppm), (ii) isolated Si anions (10–0 ppm), and (iii) small Si clusters (around 20–15 ppm). Larger clusters show up around 0 ppm. Additionally, the signals may overlap with NMR lines from Li in regions of crystalline Li₁₅Si₄ (2 ppm);⁷³ finally, Li in overlithiated (crystalline) Li_{15+ δ} Si₄ shows up at more negative

ppm values.⁶⁹ These observations are in agreement with those of the study by Eckert and co-workers,⁷³ who used ⁶Li MAS NMR to describe the Li–Si structural units formed during lithiation; ppm values reported (⁶Li and ⁷Li) range from 6 to 16 ppm; chemical shift values increase from isolated Si (ca. 5–6 ppm)^{38,73,74} to Si dimers and Si clusters (ca. 16–18 ppm).^{73,74}

Li MAS NMR. To analyze the Li NMR signal in more detail, we recorded ⁶Li (spin-1) MAS NMR spectra. For this purpose, ⁶Li metal has been used as counter electrode to prepare amorphous Li–Si being enriched in ⁶Li. This was done to drastically enhance the ⁶Li signal-to-noise ratio, which otherwise suffers from the poor sensitivity of the spin-1 nucleus (see above). Interestingly, the main signal of our variable-temperature ⁶Li MAS NMR spectra shows up at 20 ppm when referenced to lithium acetate serving as a secondary reference for aqueous LiCl being the primary one (see Figure 6). The

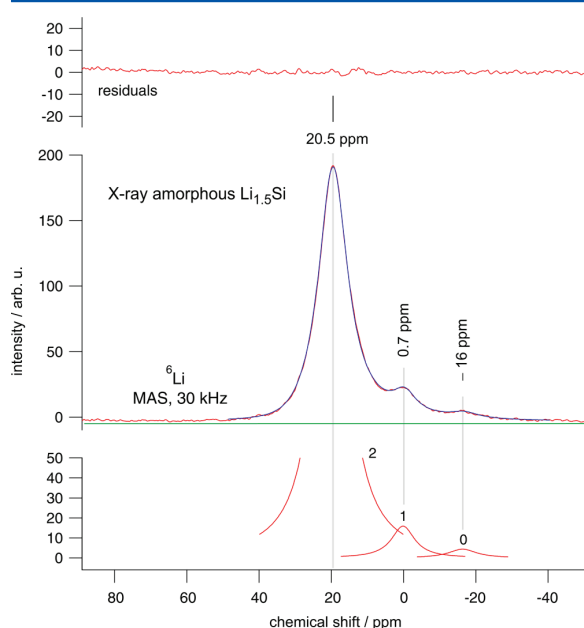


Figure 6. ⁶Li MAS NMR spectrum of amorphous Li–Si that has been enriched in ⁶Li to achieve a better signal-to-noise ratio. It has been acquired with cooled bearing gas (273 K). ⁶Li (spin-1) spectra do not suffer from second-order quadrupole broadening and shift of the NMR central line due to a much smaller quadrupole moment $q(^6\text{Li})$, [$q(^6\text{Li}) = 1/50 q(^7\text{Li})$]. Moreover, any first-order quadrupole interactions are eliminated by MAS. The signal, being referenced with LiCl(aq), is composed of a main intensity at 20 ppm and two minor lines showing up at +0.7 and –16 ppm. While the intensity at +0.7 ppm can overlap with signals from Li in the diamagnetic SEI layer or from decomposition products such as Li₃N; the line at 20 ppm (as well as that showing up at –16 ppm) points to Li nearby Si–Si clusters³⁸ or even amorphous Li₁₂Si₇. Lines which chemical shift ranging from 20 to 15 ppm are indicative of Li ions near small Si clusters.

minor signal under question is seen at around 1 ppm. It might represent Li ions in the (diamagnetic) solid electrolyte interphase (SEI) that is formed due to the passivation process because of electrolyte decomposition. In addition, minor decomposition products such as Li₃N, which is formed if Li–Si is in contact with nitrogen gas from the atmosphere, might contribute to this signal. For the partly crystalline sample, the

intensity of the signal at ca. 1 ppm is slightly larger than for the amorphous one (see inset of Figure 5a).

Most importantly, the main signal found at 20 ppm seems to reflect an amorphous phase that is based on the previous NMR studies mentioned,^{69,73} primarily composed of (small) Si clusters. It might represent amorphous Li₁₂Si₇; the overall composition of our sample Li_{1.5}Si would correspond to this Zintl phase (Li_{1.71}Si); it is the one with the lowest Li content. During lithiation the bonds in the tetrahedral (cubic) diamond structure of Si have to be broken that results in the formation of Si₅ rings and Y-shaped Si₄ star units in Li₁₂Si₇. For comparison with NMR data available for Li₁₂Si₇, at room temperature the main resonances of the crystalline Li₁₂Si₇ show up at approximately 16 and –17 ppm.^{69,73,75} The signal at –17 ppm has recently been attributed to those Li ions being centered between two five-membered Si₅ rings. The upfield shift reveals Hückel aromaticity of the silicon rings,⁷⁶ i.e., delocalization of contiguous electrons leading to a ring current. A further signal of Li₁₂Si₇ is seen at 2 ppm, which has tentatively been assigned to defect-rich Li₁₂Si₇.⁷⁷ In our case, however, we think that the signal near 1 ppm simply represents Li in a surface layer (see above).

Thus, the line observed around –16 ppm here might serve as a further indication of an amorphous Li–Si phase that already resembles structural motifs of crystalline Li₁₂Si₇ (or Li₇Si₃ with its Si–Si dumbbells³⁹); quite recently this has been reported by Cubuk et al.⁷⁰ and Morris et al.⁷¹ Generally, well crystalline Li₁₂Si₇ is otherwise only formed electrochemically at much higher temperatures. Usually it is prepared by high-temperature solid-state synthesis.^{78,79} The transition temperature depends on the overall Li concentration; starting with amorphous Li–Si, Li₇Si₃ is formed that partly transforms into Li₁₂Si₇ at temperatures as high as 573 K; above 773 K only Li₁₂Si₇ is found.^{29,80} We would like to emphasize that the line at –16 ppm increases after the sample has been exposed to ca. 330 K for several hours inside the rotating MAS rotor; this observation might be connected with the formation of small Li₁₂Si₇ clusters.

To be complete and for further comparison with the NMR lines of other possible Li silicides,^{69,73,74} the corresponding signal of Li₇Si₃ (Li_{2.33}Si) with its Si–Si dumbbells can be detected at slightly smaller values than 18 ppm. Most likely, our samples also features some motifs that resemble those of Li₇Si₃. A further NMR shift toward lower ppm values (11.5 ppm) is reported for Li₁₃Si₄ (Li_{3.25}Si); it is composed of dumbbells but also contains isolated Si anions. Li₁₅Si₄ (Li_{3.75}Si) is expected to give an NMR line at approximately 6 ppm. As has been shown in detail by Grey and co-workers,⁶⁹ NMR intensities at around –10 ppm can be attributed to an overlithiated crystalline Li_{15+δ}Si₄ phase. The precise variable-temperature NMR MAS study of Dupke et al. proved that (i) temperature shifts and (ii) Li ion dynamics have to be taken into account when interpreting the data: additional NMR signals of the binary phases are visible at very low *T*; at elevated temperatures they disappear because of coalescence due to increasing Li ion dynamics.⁶⁷

Comparison with Li Ion Dynamics in Li₁₂Si₇. If we assume that amorphous Li–Si is formed that already entails structural motifs of the Zintl phase Li₁₂Si₇ (and partly Li₇Si₃), the small motionally narrowed tip of the static ⁷Li NMR lines in Figure 2c might represent Li ions near or in such regions. For instance, extremely fast Li⁺ motions in crystalline Li₁₂Si₇ prepared by solid-state synthesis have recently been detected

by NMR relaxometry at very low temperatures.⁸¹ At such low T a quasi-1D ultrafast Li ion diffusion process has been probed;⁸¹ field-gradient (FG) NMR experiments, using both pulsed and static gradients, corroborated channel-like Li ion diffusion over long distances.⁷⁷

Compared to crystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, overall Li ion diffusivity in amorphous Li–Si, which has been prepared via electrochemical lithiation, seems to be significantly lower at first glance. In detail, the diffusion-induced $R_{1\rho}(1/T)$ peak of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ appears at 154 K when recorded at a locking frequency of 12.4 kHz that is comparable to our B_1 field. In $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ activation energies range from 0.18 to 0.55 eV; these values have recently been ascribed to the different diffusion pathways available for the Li ions.^{77,81} The fastest diffusion process is characterized by 0.18 eV with a diffusion coefficient D_{FG} in the order of $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at ca. 250 K.⁷⁷ This is by about 2 orders of magnitude faster than the mean diffusion behavior found here at this temperature. The rather large activation energy of 0.65 eV, however, causes a steep increase of D_{NMR} with raising temperature; at room temperature D_{NMR} of amorphous Li–Si would be comparable to the value found for crystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ that is in the order of $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Such fast diffusivity greatly supports the performance of structurally disordered Si anodes and ensures sufficiently fast lithiation and delithiation of the electrode material. Besides its high capacity, this is another favorable and needed property of lithiated silicon being the heart of Si-based microbatteries that can directly be implemented on the chip.

4. CONCLUSIONS AND OUTLOOK

To sum up, Li self-diffusion in amorphous Li–Si, which has directly been prepared from monocrystalline Si via electrochemical lithiation, is characterized by a mean activation energy of ca. 0.65 eV. This was deduced from spin-lock NMR relaxometry being sensitive to Li^+ jump processes on the angstrom length scale. NMR line shapes presented can be understood in terms of a large distribution of Li jump rates and hopping barriers including also diffusion pathways enabling very fast Li^+ motion. Our diffusion-induced NMR spin–lattice relaxation rate peaks point to an average Li^+ self-diffusion coefficient in the order of $D_{\text{NMR}} = 2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ at 246 K. Considering results from literature studies reporting on (chemical) diffusion coefficients ranging from 10^{-14} to $10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, this is in the upper range of Li ion diffusivities presented for amorphous Li–Si so far. Worth mentioning, our results agree with those of Yoshimura et al. Insights into Li ion diffusivity in amorphous Li–Si are regarded as highly important to gain a better understanding of Si-based electrode materials and their performance in post-lithium-ion battery technology using noninsertion compounds. In particular, it is important to know about Li ion diffusivities for the design, the dimensioning, and the use of barrier layers with respect to microbatteries that directly use monocrystalline Si as anode material.

Interestingly, first high-resolution ^6Li MAS NMR experiments on X-ray amorphous Li–Si, which have been carried out using isotope-enriched samples, indicate the presence of structural motifs that resemble those of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Intentionally, the present study has focused on ion dynamics in the low- T regime, i.e., slightly above and below room temperature, to avoid crystallization of our samples that is reported to take place at higher T . Further work, however, is of course needed to study the temperature-induced structural evolution and the associated ion dynamics of the Li–Si samples.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Charging procedure applied to prepare amorphous Li–Si from monocrystalline Si wafers. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02490.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: wilkening@tugraz.at (M.W.).

Author Contributions

The authors were equally involved in experimental work, data analysis, and project planning. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank our colleagues at the TU Graz for valuable discussions. Moreover, we gratefully acknowledge the support by Infineon Technologies Austria. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Economy, Family and Youth and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development is greatly appreciated. Further financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is also highly appreciated (DFG Research Unit 1277, Grant WI3600/4-1).

■ REFERENCES

- (1) Whittingham, M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- (2) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- (3) Palacin, M. R. Recent Advances in Rechargeable Battery Materials: A Chemist's Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2565–2575.
- (4) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691–714.
- (5) Ellis, B. L.; Nazar, L. F. Sodium and Sodium-Ion Energy Storage Batteries. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, *16*, 168–177.
- (6) Aricó, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Schalkwijk, W. V. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- (7) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19–29.
- (8) Li, H.; Wang, Z.; Chen, L.; Huang, X. Research on Advanced Materials for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4593–4607.
- (9) Park, C.-M.; Kim, J.-H.; Kim, H.; Sohn, H.-J. Li-Alloy Based Anode Materials for Li Secondary Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3115–3141.
- (10) Szczech, J. R.; Jin, S. Nanostructured Silicon for High Capacity Lithium Battery Anodes. *Energy Environm. Sci.* **2011**, *4*, 56–72.
- (11) Chen, J.; Cheng, F. Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 713–723.
- (12) Zhu, X.; Yang, D.; Li, J.; Su, F. Nanostructured Si-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 15–30.
- (13) Liang, B.; Liu, Y.; Xu, Y. Silicon-Based Materials as High Capacity Anodes for Next Generation Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 469–490.
- (14) Terranova, M. L.; Orlanducci, S.; Tamburri, E.; Guglielmotti, V.; Rossi, M. Si/C Hybrid Nanostructures for Li-Ion Anodes: An Overview. *J. Power Sources* **2014**, *246*, 167–177.

- (15) Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A.; Lu, W.; Sheldon, B. W.; Wu, J. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300882.
- (16) Wang, Y.; Wang, T.; Da, P.; Xu, M.; Wu, H.; Zheng, G. Silicon Nanowires for Biosensing, Energy Storage, and Conversion. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5177–5195.
- (17) Zamfir, M. R.; Nguyen, H. T.; Moyen, E.; Lee, Y. H.; Pribat, D. Silicon Nanowires for Li-Based Battery Anodes: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9566–9586.
- (18) Wu, H.; Cui, Y. Designing Nanostructured Si Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nano Today* **2012**, *7*, 414–429.
- (19) Kasavajula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003–1039.
- (20) Jerliu, B.; Hüger, E.; Dörrer, L.; Seidhofer, B.-K.; Steitz, R.; Oberst, V.; Geckle, U.; Bruns, M.; Schmidt, H. Volume Expansion during Lithiation of Amorphous Silicon Thin Film Electrodes Studied by In-Operando Neutron Reflectometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9395–9399.
- (21) Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Wu, Z.; Liang, Y. A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Soc. Lett.* **1999**, *2*, 547–549.
- (22) Liu, W.-R.; Guo, Z.-Z.; Young, W.-S.; Shieh, D.-T.; Wu, H.-C.; Yang, M.-H.; Wu, N.-L. Effect of Electrode Structure on Performance of Si Anode in Li-Ion Batteries: Si Particle Size and Conductive Additive. *J. Power Sources* **2005**, *140*, 139–144.
- (23) Guo, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Dou, S. Study of Silicon/Polypyrrole Composite as Anode Materials for Li-ion Batteries. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 448–451.
- (24) Chew, S.; Guo, Z.; Wang, J.; Chen, J.; Munroe, P.; Ng, S.; Zhao, L.; Liu, H. Novel Nano-Silicon/Polypyrrole Composites for Lithium Storage. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 941–946.
- (25) Limthongkul, P.; Jang, Y.-L.; Dudney, N.; Chiang, Y.-M. Electrochemically-Driven Solid-State Amorphization in Lithium-Metal Anodes. *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 604–609.
- (26) Li, J.; Dahn, J. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si Batteries and Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156–A161.
- (27) Obrovac, M.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid State Lett.* **2004**, *7*, A93–A96.
- (28) Liu, X. H.; et al. In Situ Atomic-scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 749–756.
- (29) Wang, Y.; Dahn, J. Phase Changes in Electrochemically Lithiated Silicon at Elevated Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A2314–A2318.
- (30) Hatchard, T.; Dahn, J. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838–A842.
- (31) Liu, X. H.; Liu, Y.; Kushima, A.; Zhang, S.; Zhu, T.; Li, J.; Huang, J. Y. In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 722–741.
- (32) Chan, M. K. Y.; Wolverton, C.; Greeley, J. P. First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14362–14374.
- (33) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4966–4984.
- (34) Zhang, W.-J. Lithium Insertion/Extraction Mechanism in Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 877–885.
- (35) Huang, S.; Zhu, T. Atomistic Mechanisms of Lithium Insertion in Amorphous Silicon. *J. Power Sources* **2012**, *196*, 3664–3668.
- (36) Chevrier, V. L.; Dahn, J. R. First Principles Model of Amorphous Silicon Lithiation. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A454–A458.
- (37) Jerliu, B.; Dörrer, L.; Hüger, E.; Borchardt, G.; Steitz, R.; Geckle, U.; Oberst, V.; Bruns, M.; Schneider, O.; Schmidt, H. Neutron Reflectometry Studies on the Lithiation of Amorphous Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7777–7784.
- (38) Key, B.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. Pair Distribution Function Analysis and Solid State NMR Studies of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Understanding the (De)lithiation Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 503–512.
- (39) Johari, P.; Qi, Y.; Shenoy, V. B. The Mixing Mechanism during Lithiation of Si Negative Electrode in Li-Ion Batteries: An Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5494–5500.
- (40) Truong, T. T.; Qin, Y.; Ren, Y.; Chen, Z.; Chan, M. K.; Greeley, J. P.; Amine, K.; Sun, Y. Single-Crystal Silicon Membranes with High Lithium Conductivity and Application in Lithium-Air Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4947–4952.
- (41) Arie, A. A.; Lee, J. K. A Study of Li-Ion Diffusion Kinetics in the Fullerene-coated Si Anodes of Lithium-Ion Batteries. *Phys. Scr.* **2010**, *T139*, 014013-1–014013-3.
- (42) Xie, J.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Li-Ion Diffusion in Amorphous Si Films Prepared by RF Magnetron Sputtering: A Comparison of Using Liquid and Polymer Electrolytes. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 421–425.
- (43) Ding, N.; Xu, J.; Yao, Y.; Wegner, G.; Fang, X.; Chen, C.; Lieberwirth, I. Determination of the Diffusion Coefficient of Lithium Ions in Nano-Si. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 222–225.
- (44) Kulova, T.; Skundin, M.; Pleskov, Y.; Terukov, E.; Kon'kov, O. Lithium Insertion into Amorphous Silicon Thin-Film Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 217–225.
- (45) Yoshimura, K.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Takamura, T. Measurement of the Diffusion Rate of Li in Silicon by the Use of Bipolar Cells. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 653–657.
- (46) Yoshimura, K.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Takamura, T. Evaluation of the Li Insertion/Extraction Reaction Rate at a Vacuum-Deposited Silicon Film Anode. *J. Power Sources* **2005**, *146*, 445–447.
- (47) Hüger, E.; Dörrer, L.; Rahn, J.; Panzner, T.; Stahn, J.; Lilienkamp, G.; Schmidt, H. Lithium Transport through Nanosized Amorphous Silicon Layers. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1237–1244.
- (48) Tritsaris, G. A.; Zhao, K.; Okeke, O. U.; Kaxiras, E. Diffusion of Lithium in Bulk Amorphous Silicon: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22212–22216.
- (49) Wilkening, M.; Heitjans, P. From Micro to Macro: Access to Long-Range Li Diffusion Parameters in Solids via Microscopic $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ Spin-Alignment Echo NMR Spectroscopy. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 53–65.
- (50) Wilkening, M.; Heine, J.; Lyness, C.; Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. Li Diffusion Properties of Mixed Conducting $\text{TiO}_2\text{-B}$ Nanowires. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 064302-1–064302-8.
- (51) Kuhn, A.; Kunze, M.; Sreeraj, P.; Wiemhöfer, H. D.; Thangadurai, V.; Wilkening, M.; Heitjans, P. NMR Relaxometry as a Versatile Tool to Study Li Ion Dynamics in Potential Battery Materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 2–8.
- (52) Kuhn, A.; Narayanan, S.; Spencer, L.; Goward, G.; Thangadurai, V.; Wilkening, M. Li Self-Diffusion in Garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ as Probed Directly by Diffusion-induced ^7Li Spin-Lattice Relaxation NMR Spectroscopy. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 094302-1–094302-11.
- (53) Epp, V.; Gün, O.; Deiseroth, H.-J.; Wilkening, M. Highly Mobile Ions: Low Temperature NMR Directly Probes Extremely Fast Li^+ Hopping in Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PSe}_5\text{Br}$. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2118–2123.
- (54) Fukushima, E.; Roeder, S. *Experimental Pulse NMR*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1981.
- (55) Ailion, D.; Slichter, C. P. Study of Ultraslow Atomic Motions by Magnetic Resonance. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *12*, 168–171.
- (56) Slichter, C. P.; Ailion, D. Low-Field Relaxation and the Study of Ultraslow Atomic Motions by Magnetic Resonance. *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A1099–A1110.
- (57) Zeilinger, M.; Baran, V.; van Wüllen, L.; Häussermann, U.; Fässler, T. F. Stabilizing the Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ through Lithium-Aluminum

Substitution in $\text{Li}_{15-x}\text{Al}_x\text{Si}_4$ ($0.4 < x < 0.8$) – Single Crystal X-ray Structure Determination of $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ and $\text{Li}_{14.37}\text{Al}_{0.63}\text{Si}_4$. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4113–4121.

(58) Wilkening, M.; Mühle, C.; Jansen, M.; Heitjans, P. Microscopic Access to Long-Range Diffusion Parameters of the Fast Lithium-Ion Conductor Li_7BiO_6 by Solid State ^7Li Stimulated Echo NMR. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8691–8694.

(59) Böhmer, R.; Jeffrey, K.; Vogel, M. Solid-state Lithium NMR with Applications to the Translational Dynamics in Ion Conductors. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *50*, 87–174.

(60) Brinkmann, D. *Prog. Nucl. Magn. Res. Spectrosc.* **1992**, *24*, 527.

(61) Bunde, A.; Dieterich, W.; Maass, P.; Meyer, M. In *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials Models*, 2nd ed.; Heitjans, P., Kärger, J., Eds.; Springer: Berlin, 2005; Chapter 20, pp 813–856.

(62) Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism*; Clarendon: Oxford, 1961.

(63) Heitjans, P.; Schirmer, A.; Indris, S. In *Diffusion in Condensed Matter*; Heitjans, P., Kärger, J., Eds.; Springer: Berlin, 2005.

(64) Pell, E. M. Diffusion Rate of Li in Si at Low Temperature. *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 1222–1225.

(65) Balke, N.; Jesse, S.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Tselev, A.; Ivanov, I. N.; Dudney, N. J.; Kalinin, S. V. Real Space Mapping of Li-Ion Transport in Amorphous Si Anodes with Nanometer Resolution. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3420–3425.

(66) Mehrer, H. *Diffusion in Solids*; Springer: Berlin, 2006.

(67) Dupke, S.; Langer, T.; Poettgen, R.; Winter, M.; Passerini, S.; Eckert, H. Structural Characterization of the Lithium Silicides $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, and Li_7Si_3 Using Solid State NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6496–6508.

(68) Tse, D.; Hartmann, S. R. Nuclear Spin-Lattice Relaxation via Paramagnetic Centers without Spin Diffusion. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 511–514.

(69) Ogata, K.; Salager, E.; Kerr, C. J.; Fraser, A. E.; Ducati, C.; Morris, A. J.; Hofmann, S.; Grey, C. P. Revealing Lithium-Silicide Phase Transformations in Nano-Structured Silicon-Based Lithium-Ion Batteries via In Situ NMR Spectroscopy. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3217.

(70) Cubuk, E. D.; Kaxiras, E. Theory of Structural Transformation in Lithiated Amorphous Silicon. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4065–4070.

(71) Morris, A. J.; Grey, C. P.; Pickard, C. J. Thermodynamically Stable Lithium Silicides and Germanides from Density Functional Theory Calculations. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 054111–1–054111–9.

(72) Langer, J.; Epp, V.; Heitjans, P.; Mautner, F. A.; Wilkening, M. Li Motion in the Anode Material LiC_6 as Seen via Time-domain ^7Li NMR. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 094304–1–094304–9.

(73) Cattaneo, A. S.; Dupke, S.; Schmitz, A.; Badillo, J. P.; Winter, M.; Wiggers, H.; Eckert, H. Solid State NMR Structural Studies of the Lithiation of Nano-silicon: Effects of Charging Capacities, Host-Doping, and Thermal Treatment. *Solid State Ionics* **2013**, *249*, 41–48.

(74) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P.; Real-Time, N. M. R. Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239–9249.

(75) Dupke, S.; Langer, T.; Pöttgen, R.; Winter, M.; Eckert, H. Structural and Dynamic Characterization of $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ and $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7$ Using Solid State NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *42*, 17–25.

(76) Kuhn, A.; Sreeraj, P.; Pöttgen, R.; Wiemhöfer, H.-D.; Wilkening, M.; Heitjans, P. Li NMR Spectroscopy on Crystalline $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Experimental Evidence for the Aromaticity of the Planar Cyclopentadienyl-Analogous Si_5^{6-} Rings. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12099–12102.

(77) Kuhn, A.; Dupke, S.; Kunze, M.; Puravankara, S.; Langer, T.; Pöttgen, R.; Winter, M.; Wiemhöfer, H.-D.; Eckert, H.; Heitjans, P. Insight into the Li Ion Dynamics in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Combining Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance, One- and Two-Dimensional Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, and Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28350–28360.

(78) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271–278.

(79) Boukamp, B. A.; Lesh, G. C.; Huggins, R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 725–729.

(80) Chevrier, V. L.; Dahn, H. M.; Dahn, J. R. Activation Energies of Crystallization Events in Electrochemically Lithiated Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1207–A1213.

(81) Kuhn, A.; Sreeraj, P.; Pöttgen, R.; Wiemhöfer, H.-D.; Wilkening, M.; Heitjans, P. Li Ion Diffusion in the Anode Material $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: Ultrafast Quasi-1D Diffusion and Two Distinct Fast 3D Jump Processes Separately Revealed by ^7Li NMR Relaxometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11018–11021.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Li- und Na-Bewegungsprozesse in den Speichermaterialien von zukunftsorientierten *post*-Lithium-Ionen-Batteriesystemen zu untersuchen, die nicht auf dem Interkalationsprinzip beruhen. Im Falle von Li_2O_2 und Na_2O_2 wurde der Einfluss struktureller Unordnung auf die Diffusionseigenschaften untersucht, die mittels einer Hochenergie-Kugelmühle eingebracht worden sind. Die *ex situ* hergestellten nanokristallinen Materialien entsprachen von der Kristallitgröße den Entladeprodukten, wie man sie auch in realen Batteriesystemen erwarten würde. Durch unterschiedlich lange Mahldauern ließen sich zunehmend Defekte einbringen, und/oder auch die Anteile an Grenzflächenregionen erhöhen. Anhand des Ausmaßes an eingebrachter Unordnung, bis hin zur Amorphisierung, konnte die Obergrenze der Diffusivität der eingesetzten Materialien abgeschätzt werden. Andererseits wurde für Li-Si mit einem einzig auf monokristallinem Silizium basierenden idealen Modellsystem gearbeitet, das gleichzeitig seine praktische Anwendung durch die parallele Entwicklung einer μ -Batterie widerspiegelt. Die ebenfalls *ex situ* hergestellten Proben wurden unter Realbedingungen, wie sie für das Laden und Entladen einer solchen Batterie verwendet werden, lithiiert und garantieren somit sehr systemnahe Ergebnisse.

Die Proben wurden mittels Impedanzspektroskopie auf ihre langreichweitigen Diffusionseigenschaften hin untersucht. Es konnten neben der erhaltenen Gesamtleitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich auch Diffusionsparameter wie Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie sowie einzelne Eigenschaften der Art der Diffusionsprozesse gewonnen werden.

Die NMR-Spektroskopie mit ihren verschiedenen Techniken wurde hauptsächlich zur Untersuchung von kurzreichweitigen, atomaren Selbstdiffusionsprozessen im *bulk* verwendet. Allein die hier am häufigsten eingesetzten Relaxationsmethoden erfassen Sprungprozesse vom sub-Hz- bis in den GHz-Bereich.

Kombiniert lieferten diese beiden Methoden ein komplementäres Gesamtbild der Diffusionseigenschaften und machen es möglich einen großen dynamischen Zeit- und Temperaturbereich abzudecken.

Li₂O₂. Der Einfluss von mechanischer Behandlung unterstützt den Ladungsträgertransport und die Li-Ionendynamik und konnte sowohl für den kurz- als auch den langreichweitigen Transport nachgewiesen werden. Der mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersuchte Ladungsträgertransport deutet auf einen relativ schlechten ionischen Leiter hin. Aus der Gesamtleitfähigkeit ließ sich durch potentiostatische Polarisationsmessung der elektronische Anteil bestimmen. Nach dem Kugelmahlen konnte eine Zunahme der Gesamtleitfähigkeit des nanokristallinen Materials im Vergleich zum mikrokristallinen Ausgangsmaterial um mehr als zwei Größenordnungen festgestellt werden. Gleichzeitig sinkt die Aktivierungsenergie von 0.88 eV auf 0.82 eV. Bei Raumtemperatur beträgt die Gesamtleitfähigkeit $1.1 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ und liegt deutlich unter einem erwünschten Wert in der Größenordnung von 10^{-5} bis $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für die praktische Anwendung in einem Batteriesystem. Der elektronische Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit beträgt weniger als 10 %. Aus den statischen ⁷Li-NMR-Linienformen lassen sich sowohl für mikro- als auch nano-Li₂O₂ deutlich zwei Komponenten erkennen. Die bewegungsverschmälerte Line deutet auf Bereiche relativ schneller Li-Ionen hin, die z. B. in den defektreichen Regionen von Grenzflächen, die durch das Mahlen eingetragen wurden, zu finden sind. Aus den Transienten der $T_{1\rho}$ -Messungen war es möglich die beiden Spin-Reservoirs zu trennen und einen Selbstdiffusionskoeffizienten von $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 473 K abzuschätzen. Dieser liegt in der gleichen Größenordnung wie der aus der Impedanzspektroskopie berechnete Diffusionskoeffizient. Aus diesem Ergebnis kann abgeleitet werden, dass der langreichweitige Ladungstransport hauptsächlich durch diese Bereiche schneller Diffusion bestimmt wird. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich die limitierenden Faktoren der ionischen aber vor allem elektronischen Leitfähigkeit des Materials, auch nach dem Einbringen struktureller Unordnung auf. Für den praktischen Einsatz einer Li-O₂-Batterie werden Dotierungsmaßnahmen sowie der Eintrag weiterer struktureller Unordnung unerlässlich sein. Impedanz- sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie können als wertvolle Methoden dienen, um auf der Ebene von Modellsystemen den Einfluss von Maßnahmen zur Erhöhung der Leitfähigkeit zu überwachen und wertvolle Beiträge zur Aufklärung

von Mechanismen des Ladungstransports zu liefern. Weiterführende Messungen sollen dazu beitragen, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kristallitgröße zu bestimmen.

Na₂O₂. In ähnlicher Weise zum Li₂O₂ wurde nanokristallines Na₂O₂ hergestellt. Durch Variation der Mahldauer wurden vier verschiedenen Proben präpariert, die sich aus ungefähr 10 nm großen Kristalliten zusammensetzten, aber zunehmend größere Anteile amorpher Bereiche aufwiesen. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen eine extrem niedrige Gesamtleitfähigkeit, die sich unabhängig von der Mahldauer um nur *ca.* eine Größenordnung erhöhen lässt. Für Raumtemperatur erhält man einen Wert in der Größenordnung von 10^{-12} S cm⁻¹ mit einer dazugehörigen Aktivierungsenergie von *ca.* 1 eV. Die Ladungsträgerkonzentration bleibt mit steigender Temperatur konstant. Es konnte gezeigt werden, dass sich durch das Kugelmahlen nicht nur die Anzahl der Ladungsträger erhöhen lässt, sondern auch die Anzahl der möglichen Positionen der mobilen Spezies. Dennoch zeigt sich, dass dieser Effekt im Vergleich zu Li₂O₂ um ein Vielfaches geringer ausfällt. Na₂O₂ lässt sich daher als extrem schlechter elektrischer Leiter klassifizieren. Da die Leitfähigkeitsmessungen aufgrund der hohen H₂O-Empfindlichkeit der Probe in einem Pouchsystem durchgeführt wurden, war die höchste zugängliche Messtemperatur auf 100 °C beschränkt. Weitere Messungen, wie z. B. ²³Na-NMR-Experimente könnten in Zukunft weitere wertvolle Aufschlüsse über die Diffusivität bei höheren Temperaturen liefern.

Li–Si. Monokristallines Silizium konnte als geeignetes Ausgangsmaterial für die Herstellung zweier unterschiedlicher Proben herangezogen werden, die jeweils durch elektrochemische Lithiierung präpariert wurden. Durch die Abwesenheit störender Leitfähigkeitsadditive oder Binder war es möglich, die Li⁺-Diffusion in einem idealen Modellsystem zu untersuchen. Komplette amorphes Li–Si mit einer Gesamtzusammensetzung von Li_{1,5}Si sowie eine teilkristalline Probe, die die Phase Li₁₅Si₄ beinhaltet, wurden einer umfassenden SLR-NMR-Studie unterzogen. Aufgrund der begrenzten Temperaturstabilität der Proben waren die Untersuchungen auf den Tieftemperaturbereich bis Raumtemperatur beschränkt gewesen, um eine mögliche Phasentransformationen und eine Änderung der Lithiumverteilung auszuschließen. Die Messungen im Laborkoordinatensystem zeigen keine durch Diffu-

sion induzierten Ratenpeaks. Stattdessen folgen die Raten einem Arrheniusgesetz mit sehr niedrigen Aktivierungsenergien von *ca.* 0.1 eV, die auf stark lokalisierte Li-Sprünge zwischen zwei benachbarten Plätzen hindeuten. Im rotierenden Koordinatensystem konnte ein diffusionsinduziertes Maximum bei relativ niedriger Temperatur von 246 K für die amorphe Probe aufgezeichnet werden. Ein gemittelter Li⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten wurde mit $D = 2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert liegt im oberen Bereich der bereits berichteten (chemischen) Diffusionskoeffizienten und stimmt mit dem Koeffizienten von Yoshimura *et al.* für amorphe Si-Filme überein [95, 96]. Die Li-Selbstdiffusion ist durch eine relativ hohe Aktivierungsenergie von *ca.* 0.65 eV gekennzeichnet – verglichen mit der der teilkristallinen Probe (0.51 eV). Es ist anzunehmen, dass der amorphe Anteil der Probe die gemessenen $R_{1\rho}$ -Raten bestimmt und die Diffusivität der kristallinen Phase Li₁₅Si₄ signifikant langsamer ist. An der Grenzfläche zwischen kristallinen Bereichen und amorpher Matrix können Bereiche erhöhter Li-Diffusion die Energiebarriere und somit die Aktivierungsenergie reduzieren. Die erhaltenen ⁷Li-NMR-Linienformen lassen sich als große Verteilung von Li-Sprungraten und Energiebarrieren verstehen die ebenfalls Bereiche sehr schneller Li⁺-Bewegung enthält. Lokal unterschiedliche Bereiche lassen sich sehr gut mit statischen NMR-Linienformmessungen unterscheiden und man kann stellvertretend für relativ schnelle Li-Ionen eine schmale Spitze auf dem bereits vollständig bewegungsverschmälerten Hauptsignals finden.

Durch erste hochaufgelöste ⁶Li-MAS-NMR-Untersuchungen an einer mit ⁶Li angereicherten Probe konnte gezeigt werden, dass sich strukturähnliche Bereiche in der amorphe Matrix ausbilden, die denen von Li₁₂Si₇ entsprechen, jedoch noch nicht über langreichweitige Ordnung verfügen. Die erhaltenen Parameter der Li-Dynamik sind von besonderer Bedeutung für das zukünftige Design und die Dimensionierungsfragen bei der Entwicklung von Mikrobatterien auf Basis von monokristallinem Silizium. Weitere Arbeiten sind notwendig, um die exakte Temperaturabhängigkeit der strukturellen Entwicklung zu verfolgen. Auch die Bestimmung von Diffusionsparametern bei unterschiedlichen Stufen des Lade/Entlade-Prozesses sowohl *in situ* als auch *ex situ* können zum besseren Verständnis der Leistung von Si-basierenden Elektrodenmaterialien beitragen.

A Anhang

A.1 Festkörper NMR-Aufbau

Alle durchgeführten NMR-Experimente wurden auf NMR-Spektrometern des Typs Avance III von Bruker vorgenommen. Das Avance III 300 ist mit einem 7-Tesla-Magneten ausgestattet, was einer ^7Li -Resonanzfrequenz von 116 MHz entspricht. Das Avance III 500 verfügt über einen 11-Tesla-Magneten, mit einer entsprechenden Resonanzfrequenz von 194 MHz für ^7Li sowie 94 MHz für ^6Li .

Alle verwendeten Probenköpfe für statische als auch MAS-Experimente sind kommerziell erhältliche Standardprobenköpfe von Bruker und sind für unterschiedliche Temperaturbereiche entwickelt worden. Der Teflonprobenkopf wird für Messungen im Temperaturbereich zwischen 180 K und 450 K verwendet. Mit dem keramischen Hochtemperaturprobenkopf lassen sich Messungen bis zu 620 K durchführen. Die Temperaturkontrolle erfolgt über einen Eurotherm-Temperaturregler in Verbindung mit einem Thermoelement vom Typ T.

A.2 Impedanzspektroskopie-Aufbau

Impedanzmessungen wurden mittels des Breitband-Spektrometers Novocontrol Concept 80 Analyzer (Novocontrol) durchgeführt. Der Analyzer ist mit einer BDS-1200-Zelle in Kombination mit einer aktiven ZGS-Zellschnittstelle verbunden. Dieser Aufbau ermöglicht temperaturgeregelter Zwei-Elektroden-Messungen. Zur Temperaturregelung wird ein QUATRO-Kryosystem (Novocontrol) mit einer Genauigkeit von ± 0.01 °C verwendet. Mit diesem Aufbau war es möglich, Messungen in einem Frequenzbereich von weinigen μHz bis 20 MHz und in einem Temperaturbereich von 113 K bis 620 K durchzuführen. Die Leitfähigkeiten wurden unter Inertgasatmosphäre in frisch evaporiertem, trockenem Stickstoffgas (1 atm) gemessen.

A.3 Software

Die hier angeführte Liste beinhaltet die verwendete Software, die zur Erfassung, Verarbeitung, Analyse und der grafischen Aufbereitung der hier vorliegenden Daten verwendet wurde.

TopSpin 3.1 (Bruker BioSpin GmbH): Zur Durchführung der NMR-Experimente auf den verwendeten Avance-III-Spektrometern. Mit den darin enthaltenen Funktionen wurden Phasenkorrekturen sowie Fourier-Transformationen der erhaltenen Spektren durchgeführt.

DMFIT Program: Zur Umwandlung des Bruker-Dateiformats in ASCII Dateien für die weitere Bearbeitung.

WinDETA 5.73 (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. KG): Zur Durchführung aller Impedanzmessungen am Concept-80-System, und zum Exportieren der erhaltenen Daten.

IGOR Pro 6.34: Zur Verarbeitung, Analyse und Darstellung der erhaltenen Daten.

Diamond 3.2: Grafische Darstellung von Kristallstrukturen.

CorelDRAW X4: Grafischen Aufbereitung von Abbildungen.

Microsoft Word 2010: Zum Erstellen von Texten.

A.4 NMR-Pulssequenzen

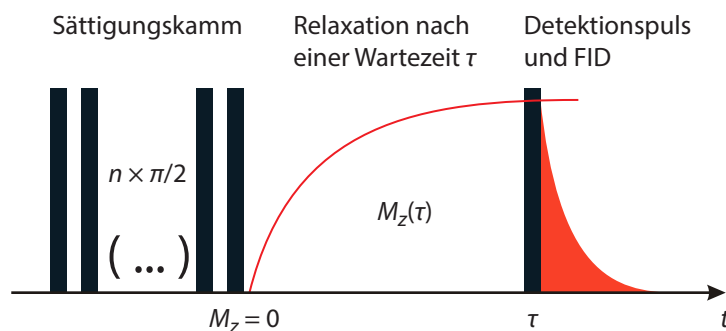


Abbildung A.1: Darstellung der *Saturation-Recovery*-Pulssequenz zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 im Laborkoordinatensystem.

Zum Erfassen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 im Laborkoordinatensystem wurde die *Saturation-Recovery*-Pulssequenz verwendet. Die Zerstörung der longitudinalen Magnetisierung M_z erfolgt durch einen Sättigungskamm bestehend aus zehn $\pi/2$ -Pulsen. Anschließend wird die sich wiederaufbauende Magnetisierung $M_z(\tau)$ mit einer variablen Wartezeit τ verfolgt. Zur Detektion wird ein weiterer $\pi/2$ -Puls angewandt. Aus der Amplitude der gemessenen FIDs werden gestreckte Exponentialfunktionen erhalten, wenn diese als Funktion der Wartezeit τ dargestellt werden.

$$M_z(\tau) = M_0 \left[1 - \exp \left(- \left[\frac{\tau}{T_1} \right]^\gamma \right) \right] \quad (\text{A.1})$$

M_0 beschreibt die Gleichgewichtsmagnetisierung und γ den exponentiellen Streckfaktor der Funktion.

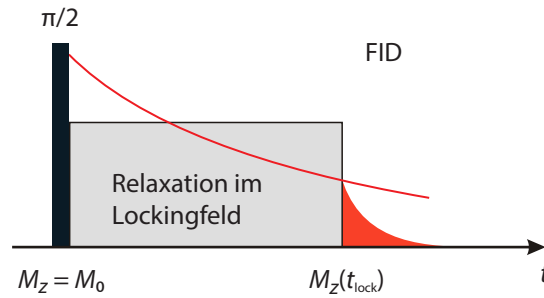


Abbildung A.2: *Spin-Locking*-Pulssequenz zur Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_{1\rho}$ im rotierenden Koordinatensystem.

Zur Messung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten $T_{1\rho}$ im rotierenden Koordinatensystem wurde die *Spin-Locking*-Pulssequenz [97, 98] verwendet. Durch den ersten $\pi/2$ -Puls wird die Magnetisierung in die xy -Ebene gekippt. Mit Hilfe eines zweiten Pulses wird die entstandene transversale Magnetisierung im Lockingfeld B_1 festgehalten. Schaltet man das Lockingfeld B_1 nach einer variablen Zeit t_{lock} ab, wird die Magnetisierung wiederum durch einen FID detektierbar. Die Transienten werden als Funktion von t_{lock} erhalten durch:

$$M_z(t_{\text{lock}}) = M_0 \exp\left(-\left[\frac{\tau}{T_{1\rho}}\right]^\gamma\right) \quad (\text{A.2})$$

Zur Sicherstellung des Gleichgewichtszustandes des Systems vor jedem Scan muss eine Wartezeit (*recycle delay*) von zumindest $5 \times T_1$ gewählt

^7Li -NMR-*Spin-Alignment*-Echos wurden mit Hilfe der Jeener-Broekaert-Pulssequenz aufgenommen. Die Echoamplituden $S_2(t_p, t_m)$ wurden bei einer festgelegten Präparationszeit ($t_p \approx 10 \mu\text{s}$) als Funktion der Mischzeit detektiert. Nach einem ersten $\pi/2$ -Puls folgen zwei weitere $\pi/4$ -Pulse. Die resultierenden Zerfallskurven lassen sich durch gestreckte Exponentialfunktionen beschreiben.

$$S_2(t_p, t_m) = A \exp(-[t_m / \tau_{\text{SAE}}]^\gamma) \quad (\text{A.3})$$

τ_{SAE} ist die SAE-Korrelationszeit und γ der exponentielle Streckfaktor.

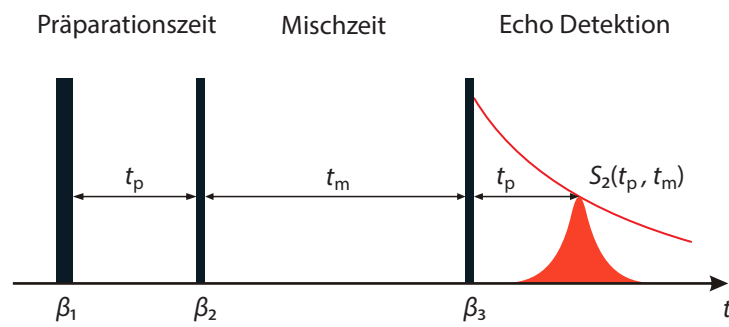


Abbildung A.3: Schematische Darstellung der Jeener-Broekaert-Pulssequenz zur Aufnahme von *Spin-Alignment*-Echos.

B Publikationsliste

B.1 Veröffentlichungen in referierten Fachzeitschriften

Fast Li⁺ Self-Diffusion in Amorphous Li–Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 12183-12192, (2015)

Revisiting the Zincke disulfide reaction for the post-polymerization functionalization of unsaturated polyolefins

A. Dunst, J. Kienberger and C. Slugovc, *Polymer*, **22**, 5557-5560, (2014)

Short-range Li diffusion vs. long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li₂O₂ – the discharge product in lithium-air batteries

A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger and M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2739-2752, (2014)

In-Situ Generation of “Clickable” Thiols for alpha,beta Functionalization of Polyolefins

J. Kienberger, A. Dunst and C. Slugovc, *Polymer preprints*, **53**, 222-223, (2012)

B.2 Vorträge

Lithium ion dynamics in amorphous Li-Si electrochemically prepared from semiconductor grade, monocrystalline silicon — An NMR Study

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, 15th European Conference on Solid State Chemistry, Wien, (AT), (2015)

Short-range Li diffusion vs long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li_2O_2

A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger and M. Wilkening, DocDays & Summer School, Graz, (AT), (2014)

B.3 Posterbeiträge

Lithium ion dynamics in amorphous Li-Si electrochemically prepared from semiconductor grade, monocrystalline silicon — An NMR Study

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, Materials Day, Graz, (AT), (2015)

Fast Li^+ Self-Diffusion in Amorphous Li-Si Electrochemically Prepared from Semiconductor Grade, Monocrystalline Silicon: Insights from Spin-Locking Nuclear Magnetic Relaxometry

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, 20th International Conference on Solid State Ionics, Colorado, (USA), (2015)

Li Self-Diffusion in Amorphous Li/Si Prepared from Monocrystalline Si — A ^7Li NMR Relaxometry Study

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne, (CHE), (2014)

Li Self-Diffusion in Metastable $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ prepared from Monocrystalline Si — An Ex Situ ^7Li NMR Relaxometry Study

A. Dunst, M. Sternad, V. Epp and M. Wilkening, 17th International Meeting on Lithium Batteries, Como, (IT), (2014)

Research on Li-air Batteries: Ionic Conductivity of Nanocrystalline Lithium Peroxide Li_2O_2

A. Dunst, V. Epp, S. A. Freunberger and M. Wilkening, Materials Day, Graz, (AT), (2013)

A Comprehensive Mobility Study of Charge Carrier Transport in Micro- and Nanocrystalline Li_2O_2 as probed by Conductivity Spectroscopy and Temperature Variable Solid-State NMR Spectroscopy

A. Dunst, V. Epp, S. A. Freunberger and M. Wilkening, 15. Österreichische Chemietage, Graz, (AT), (2013)

Research on Li air Batteries: Ionic Conductivity of Nanocrystalline Lithium Peroxide Li_2O_2

A. Dunst, V. Epp, S. A. Freunberger and M. Wilkening, 1st Graz Batterie Days, Graz, (AT), (2013)

Charge Carrier Transport in Micro and Nanocrystalline Li_2O_2 as probed by Conductivity Spectroscopy

A. Dunst, V. Epp, S. A. Freunberger and M. Wilkening, International Battery Association Meeting, Barcelona, (ES), (2013)

Biocidic Postmodification of Common Elastomers

A. Dunst, J. Kienberger and C. Slugovc, 14th Österreichische Chemietage, Linz, (AT), (2011)

Literaturverzeichnis

- [1] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, (2001).
- [2] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids - An Introduction*, Berlin: Springer, (1982).
- [3] P. Heitjans und S. Indris, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1257-1289, (2003).
- [4] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, Weinheim: VCH, (1995).
- [5] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, **1**, 1-19, (1992).
- [6] W. Puin und P. Heitjans, *Nanostruct. Mater.*, **6**, 885, (1995).
- [7] G. F. Grom, D. J. Lockwood, J. P. McCaffrey, H. J. Labbé, P. M. Fauchet, B. White, J. Diener, D. Kovalev, F. Koch und L. Tsybeskov, *Nature*, **407**, 358, (2000).
- [8] H. J. Höfler, H. Hahn und R. S. Averbach, *Defect and Diffusion Forum*, **75**, 195, (1991).
- [9] S. V. Divinski und L. N. Larikov, *Defect and Diffusion Forum*, **143-147**, 1469, (1997).
- [10] R. Siegel, *Encyclopedia of Applied Physics*, New York: VCH, (1994).
- [11] J. S. Benjamin und T. E. Volin, *Metall. Trans.*, **5**, 1929, (1974).
- [12] C. C. Koch, *Materials Science and Technologie*, Weinheim: Wiley-VCH, (1991).
- [13] W. Schatt und H. Worch, *Werkstoffwissenschaft*, Weinheim: Wiley-VCH, (2003).

- [14] W. Vogel, *Glaschemie*, Berlin: Springer, (1992).
- [15] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, Berlin: Springer, (1988).
- [16] O. V. Mazurin, *Glass Physics and Chemistry*, **33**, 22-36, (2007).
- [17] P. Heitjans und J. Kärger (Editoren), *Diffusion in Condensed Matter - Methods, Materials, Models*, Berlin: Springer, (2005).
- [18] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegungen in Festkörpern*, Berlin: Logos, (2005).
- [19] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Berlin: Springer, (2007).
- [20] J. Philibert, *Diffusion Fundamentals*, **4**, 1-19, (2006).
- [21] R. Brown, *Phil. Mag.*, **4**, 161-173, (1828).
- [22] T. Graham, *The American Journal of Medical Sciences*, **23**, 189-193, (1833).
- [23] A. Fick, *Ann. Phys.*, **170**, 59-86, (1855).
- [24] A. Fick, *J. Membr. Sci.*, **100**, 33-38, (1995).
- [25] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**, 549-560, (1905).
- [26] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **324**, 371-381, (1906).
- [27] Smoluchowski, *Ann. Phys.*, **326**, 756-780, (1906).
- [28] A. Einstein und M. Smoluchowski, *Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung*, Thun/Frankfurt am Main: Harri Deutsch, 3. Auflage (1997).
- [29] J. Kärger (Editor), *Leipzig, Einstein, Diffusion*, Leipzig: Leipziger Universitätsverlag, 2. Auflage (2010).

- [30] G. Murch, in: *Phase Transformations in Materials*, G. Kostorz (Editor), 171-238, Weinheim: Wiley-VCH, (2001).
- [31] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm und D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 19. Auflage (2010).
- [32] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Chichester: (UK) Wiley-VCH, (1984).
- [33] A. Wadhwa und H. S. Dhaliwal, *A Textbook of Engineering Material and Metallurgy*, New Delhi: University Science Press, (2008).
- [34] P. Heitjans, *Solid State Ionics*, **18-19**, 50, (1986).
- [35] P. Heitjans, A. Schirmer und S. Indris, in: *Diffusion in Condensed Matter- Methods, Materials, Models*, P. Heitjans and J. Kärger (Editoren), 367-415, Berlin: Springer, (2005).
- [36] J. R. M. Donald, *Impedance Spectroscopy*, New York: Wiley, (1987).
- [37] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **80**, 580, (1950).
- [38] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Chichester: (UK) Wiley, (2010).
- [39] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Chichester: (UK) Wiley & Sons, (2001).
- [40] S. Indris, *Dissertation*, Universität von Hannover, (2001).
- [41] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**, 460, (1946).
- [42] F. Bloch, W. W. Hansen und M. Packard, *Phys. Rev.*, **70**, 474, (1946).
- [43] E. Fukushima und S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Reading: Addison-Wesley, (1981).

- [44] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon: Oxford, (1961).
- [45] N. Bloembergen, E. M. Purcell und V. R. Pound, *Phys. Rev.*, **73**, 679, (1948).
- [46] P. Richards, *Solid State Commun.*, **25**, 1019, (1978).
- [47] A. Bunde, W. Dietrich, P. Maass und M. Meyer, in: *Diffusion in Condensed Matter*, P. Heitjans und J. Kärger (Editoren), 813-856, Berlin: Springer, (2005).
- [48] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.*, **9**, 141, (1980).
- [49] K. Funke, *Prog. Solid State Chem.*, **22**, 111-195, (1993).
- [50] C. P. Slichter und D. Ailion, *Phys. Rev.*, **135**, A1019, (1964).
- [51] D. C. Look und I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2995, (1966).
- [52] J. Jeener und P. Broekaert, *Phys. Rev.*, **157**, 232, (1967).
- [53] R. Böhmer, T. Jörg, F. Qi und A. Titze, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 419, (2000).
- [54] M. Wilkening und P. Heitjans, *Phys. Rev. B*, **77**, 024311, (2008).
- [55] M. Wilkening, W. Kuchler und P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 65901, (2006).
- [56] M. Wilkening und P. Heitjans, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 53, (2012).
- [57] M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy*, Oxford: Wiley, (2004).
- [58] E. Barsoukov und J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*, Hoboken: Wiley, (2005).
- [59] P. B. Macedo, C. T. Moynihan und R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 171-179, (1972).
- [60] J. C. Kimball und L. W. Adams, *Phys. Rev. B*, **18**, 5851-5858, (1978).

- [61] A. K. Jonscher, *Nature*, **267**, 673-679, (1977).
- [62] W. K. Lee, J. F. Lui und A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1559-1561, (1991).
- [63] H. Jain und S. Krishnaswami, *Solid State Ionics*, **105**, 129-137, (1998).
- [64] K. Funke, P. Singh und R. D. Banhatti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5582-5590, (2009).
- [65] U. Strom, J. R. Hendrickson, W. R. J. und T. P. C., *Solid State Commun.*, **15**, 1871-1875, (1974).
- [66] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick und J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **11**, 19, (2012).
- [67] P. Stevens, G. Toussaint, G. Caillon, P. Viaud, P. Vinatier, C. Cantau, O. Fichet, C. Sarrazin und M. Mallouki, *ECS Trans.*, **28**, 1-12, (2010).
- [68] J. Hassoun und B. Scrosati, *Angew. Chem.*, **122**, 2421-2424, (2010).
- [69] D. Wang, J. Xiao, W. Xu und J. G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A760-A764, (2010).
- [70] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li und X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1531-1537, (2010).
- [71] P. Albertus, G. Girishkumar, B. McCloskey, R. S. Sanchez-Carrera, B. Kozinsky, J. Christensen und A. C. Luntz, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A343-A351, (2011).
- [72] M. D. Radin und D. J. Siegel, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2370, (2013).
- [73] S. Kang, Y. Mo, S. P. Ong und G. Ceder, *Chem. Mater.*, **25**, 3328, (2013).
- [74] O. Gerbig, R. Merkle und J. Maier, *Adv. Mater.*, **25**, 3129, (2013).

- [75] P. Hartmann, C. L. Bender, M. Vracar, A. K. Durr, A. Garsuch, J. Janek und P. Adelhelm, *Nat. Mater.*, **12**, 228-232, (2013).
- [76] B. D. McCloskey, J. M. Garcia und A. C. Luntz, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1230-1235, (2014).
- [77] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson und W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193-2203, (2010).
- [78] P. Hartmann, C. L. Bender, J. Sann, A. K. Durr, M. Jansen, J. Janek und P. A. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11661-11672, (2013).
- [79] Q. Sun, Y. Yang und Z. W. Fu, *Electrochem. Commun.*, **16**, 22-25, (2012).
- [80] M. N. Obrovac und L. Christensen, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A93, (2004).
- [81] M. R. Palacin, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2565-2575, (2009).
- [82] N. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Woehrle, C. Wurm und M. Winter, *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, A76-A80, (2008).
- [83] Li, J., L. Christensen, M. N. Obrovac, K. C. Hewitt und J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A234-A238, (2008).
- [84] M. N. Obrovac und L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A103-A108, (2007).
- [85] M. Holzapfel, H. Buqaa, L. J. Hardwick, M. Hahna, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novak, R. Kötz, C. Veit und F. M. Petrat, *Electrochim. Acta*, **52**, 973-978, (2006).
- [86] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu und Y. Liang, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 547-549, (1999).
- [87] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.*, **20**, 1, (1990).

- [88] V. L. Chevrier, J. W. Zwanziger und J. R. Dahn, *J. Alloys Compd.*, **25**, 496, (2010).
- [89] T. D. Hatchard und J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A838, (2004).
- [90] T. T. Truong, Y. Qin, Y. Ren, Z. Chen, M. K. Chan, J. P. Greeley, K. Amine und Y. Sun, *Adv. Mater.*, **23**, 4947-4952, (2011).
- [91] A. A. Arie und J. K. Lee, *Phys. Scr.*, **T139**, 014013-1-3, (2010).
- [92] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda und O. Yamamoto, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 421-425, (2010).
- [93] N. Ding, J. Xu, Y. Yao, G. Wegner, X. Fang, C. Chen und I. Lieberwirth, *Solid State Ionics*, **180**, 222-225, (2009).
- [94] T. Kulova, M. Skundin, Y. Pleskov, E. Terukov und O. Kon'kov, *J. Electroanal. Chem.*, **600**, 217-225, (2007).
- [95] K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine und T. Takamura, *J. Power Sources*, **174**, 653-657, (2007).
- [96] K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine und T. Takamura, *J. Power Source*, **146**, 445-447, (2005).
- [97] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff und P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, **97**, 9291, (2008).
- [98] P. Heitjans, E. Tobschall und M. Wilkening, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.*, **97**, 161, (2008).

Danksagung

Der größte Dank gebührt an dieser Stelle Prof. Dr. Martin Wilkening für die Möglichkeit, dass ich meine Dissertation am ICTM in Graz durchführen konnte. Neben einem spannenden Themengebiet in einer sehr aufgeschlossenen und motivierten Arbeitsgruppe durfte ich sehr viele interessante Menschen mit unterschiedlichsten Ideen kennenlernen. Besonders danke ich ihm, dass er mich zu jedem Zeitpunkt mit Rat und Tat unterstützte und mit einem offenen Ohr und aufmunternden Worten für alle meine Fragen immer Zeit gefunden hat. Meine wissenschaftliche Arbeit auf vielen Konferenzen im Ausland präsentieren zu können sowie ein Teil einer tollen Arbeitsgruppe gewesen zu sein, dafür möchte ich ihm herzlichst danken.

Sehr großer Dank geht an alle Kollegen der Arbeitsgruppe Wilkening, für eine großartige Arbeitsatmosphäre und die ständige Hilfsbereitschaft von allen Seiten. Besonderer Dank geht an Dr. Viktor Epp für die Einführung in die Messmethoden, seine ständige Unterstützung bei Fragen aller Art sowie für viele Diskussionen und die Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Meinen Schreibraumkollegen Julia Langer, Dominik Wohlmuth und Viktor Epp danke ich für die vielen lustigen Stunden und einen wertvollen Wissensaustausch.

Viele weitere Personen haben mit tatkräftiger Unterstützung zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen: Prof. Dr. Franz Mautner und Dr. Brigitte Bitschnau danke ich für die XRD-Messungen, Prof. Dr. Ferdinand Hofer und Dr. Ilse Letofsky-Papst für die HR-TEM-Bilder, Dr. Stefan Freunberger, Dr. Michael Sternad und Dr. Ilie Hanzu für die Hilfe zu elektrochemischen Fragestellungen, Dr. Patrick Bottke für die Unterstützung bei MAS-Messungen sowie Veronika Pregartner und Georg Hirtler für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten.

Großer herzlicher Dank geht an Klaus Bleymaier für eine großartige Freundschaft und deine endlose Hilfsbereitschaft immer, überall!
Meiner Familie danke ich für die immerwährende Liebe, Geduld, Unterstützung und Motivation, seit ich denken kann.