



Dipl.-Ing. Marlena Uitz

**Von flüssig zu fest –  
Alterungsuntersuchungen an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien  
und Charakterisierung von keramischen Festkörperelektrolyten**

**DISSERTATION**

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktorin der technischen Wissenschaften  
eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Prof. Dr. Martin Wilkening

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Graz, August 2017

### **EIDESTATTLICHE 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.

---

Datum

Unterschrift

## Kurzfassung

Die Realisierung von leistungsfähigen, sicheren und nachhaltigen elektrochemischen Energiespeichern ist eine der zentralen Aufgaben der aktuellen Materialwissenschaft. Besonders die langfristige Leistungsfähigkeit von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien, welche in aktuellen Elektrofahrzeugen eingesetzt werden, ist für die Automobilindustrie von größter Bedeutung. Aufgrund dessen wurde eine systematische Alterungsstudie an 18650 Panasonic-Zellen durchgeführt. Ziel war es, die Ursachen des Kapazitätsverlustes und Widerstandsanstieges während der Kalender- und Zyklusalterung, zu eruieren. Die Alterung der Zellen erfolgte in Abhängigkeit von Temperatur, Zyklenanzahl und *state of charge* Lagerbedingungen. Als größter Einflussfaktor auf Kapazitätsverlust als auch Widerstandserhöhung wird der Betrieb bei hohen Temperaturen identifiziert. *Post mortem*-Analysen zeigen, dass die Abnahme der elektrochemischen Leistungsfähigkeit mit der Änderung der Zusammensetzung und Dicke der gebildeten *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) korreliert. Dafür wurde die Bildung von LiF, einem elektrischen Isolator und Bestandteil der SEI, quantitativ bestimmt. Es konnte eine Korrelation zwischen Widerstandsanstieg der Zellen und Fluoridkonzentration in der SEI gezeigt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich Festkörperbatterien, welche eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Batteriesystemen darstellen. Diese beinhalten intrinsisch sichere Festelektrolyte anstelle von brennbaren, organischen Flüssigkeiten. Um die Ionenleitfähigkeit bereits bekannter Festelektrolyte zu verbessern bzw. neue zu entwickeln, ist eine grundlegende Kenntnis über die Lithium-Ionen-Dynamik unentbehrlich. Es wurden Techniken wie NMR-Relaxometrie und Leitfähigkeitsspektroskopie verwendet, um z.B. Hydride in Bezug auf ihre lokale und weitreichende Leitfähigkeit, Aktivierungsenergien und Sprungraten zu charakterisieren. Darüber hinaus wurde die Eignung von mikro- und nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> als Festelektrolyt in *all-solid-state* Batterien untersucht. Um Information über die elektrochemische Stabilität gegen Lithium, mögliche Selbstentladungsprozesse, Langzeit-Zyklusverhalten und den Einfluss von Grenzflächenwiderständen auf die Batterieleistung zu erhalten wurden Techniken wie zyklische Voltammetrie, galvanostatisches Zyklieren, Polarisationsexperimente und Impedanzmessungen angewendet. Erste Ergebnisse mit nanostrukturiertem Rutil als Kathodenmaterial zeigen, dass die Batterie Temperaturen bis zu 390 K standhält und reversible, stabile Entladekapazitäten von 125 mAh g<sup>-1</sup> bei C/5 liefert.

## Abstract

The realization of powerful, safe and sustainable electrochemical storage is one of the central tasks of current materials science. Especially the long-term performance of commercial lithium-ion batteries used in today's electric vehicles is of utmost importance for automotive industry. Therefore, we performed a systematical ageing study on 18650 Panasonic cells and tried to elucidate the origins of capacity fading and impedance increase during both calendar and cycle ageing. Ageing of the cells was carried out as a function of temperature, cycle number and SOC storage conditions. Operation at high temperatures turns out to have the largest effect on capacity fade and DC impedance increase. *Post mortem* analyses indicate that the changes in electrochemical performance correlate with the change in composition and thickness of the solid electrolyte interphase (SEI) formed. In particular, we quantitatively measured the formation of electrically insulating LiF and observed a correlation between overall DC impedance of the cells and lithium fluoride of the SEI.

The second part of this thesis is dedicated to solid state batteries, which represent an attractive alternative to conventional ion battery systems. They contain intrinsically safe solid electrolytes instead of flammable organic liquids. To improve the ionic conductivity of already existing solid electrolytes and develop new ones the knowledge about lithium-ion dynamic is indispensable. Techniques like NMR relaxometry and conductivity spectroscopy were used to characterize candidates such as hydrides, in terms of local and long-range conductivity, activation energies and jump rates. Additionally, we investigated the suitability of high energy ball milled micro and nanostructured LiBH<sub>4</sub> as solid electrolyte in all-solid-state batteries. We carried out cyclic voltammetry, galvanostatic cycling at different discharge rates, impedance measurements as well as polarization experiments to understand electrochemical stability vs. metallic lithium, possible self-discharge processes, long-term cycling behavior and the influence of interfacial resistances on battery performance. First results using rutile nanorods as cathode material show that the battery withstands temperatures as high as 390 K operating at reversible discharge capacities in the order of 125 mAh g<sup>-1</sup> at a C-rate of C/5.

## Danksagung

An erster Stellen möchte ich mich bei Prof. Dr. Martin Wilkening bedanken, da er mir ermöglicht hat in den letzten dreieinhalb Jahren meine Dissertation am Institut für chemische Technologie von Materialien an der TU Graz durchzuführen. Er war stets ein vorbildlicher Betreuer auf wissenschaftlicher als auch menschlicher Ebene. Es wurde mir die Möglichkeit geboten an diversen, nationalen und internationalen Konferenzen teilzunehmen und industrieorientierte Forschung zu betreiben. Dadurch konnte ich wertvolle Erfahrungen sammeln die für meine weitere Laufbahn sicher sehr hilfreich sein werden.

Ebenso möchte ich Dr. Michael Sternad, für die Unterstützung bei den Alterungsuntersuchungen, und Dr. Ilie Hanzu für die Beantwortung diverser elektrochemischer Fragen danken. Da diese Arbeit im Rahmen des CD-Labors für Lithium-Ionen-Batterien entstanden ist möchte ich auch meinen Dank für die gute Zusammenarbeit mit unserem industriellen Partner AVL List, mit Dr. Volker Hennige, Dr. Thomas Traußnig und Dr. Corina Täubert ausdrücken.

Während der Durchführung der Dissertation durfte ich nicht nur neue Arbeitskollegen, sondern teilweise auch neue Freunde kennenlernen. Ich möchte allen aktuellen und ehemaligen Arbeitsgruppenkollegen für die gute Zusammenarbeit danken – besonders jedoch meinen aktuellen, ehemaligen (und so gut wie) Schreibraumkollegen Denise Prutsch, Walter Schmidt, Bernhard Gadermaier, Veronika Pregartner und Stefan Breuer – es war stets eine Freude für mich meine Zeit mit euch verbringen zu dürfen.

Ohne organisatorische Unterstützung ist eine ungestörte Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten natürlich nicht möglich – deshalb gilt auch ein großer Dank an Liane Hochgatterer und Christina Albering.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Christian Doppler Gesellschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich auch meinen Eltern und meinem Freund aussprechen, sowie meinen Freunden, die mich stets begleitet und unterstützt haben.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Theorie und Methoden .....	4
2.1	Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen.....	4
2.2	Lithium-Ionen-Batterien.....	9
2.2.1	Anodenmaterialien.....	12
2.2.2	Kathodenmaterialien .....	16
2.2.3	Flüssige Elektrolyte.....	16
2.3	Alterung von Lithium-Ionen-Batterien .....	18
2.4	Anorganische Festkörperelektrolyte .....	21
2.4.1	All-Solid-State Batterien.....	23
2.4.2	Nanostrukturierung von Festkörpern.....	25
2.4.3	Diffusion in Festkörpern .....	27
2.5	Analytische Methoden .....	33
2.5.1	Zyklische Voltammetrie .....	33
2.5.2	Galvanostatisches Zyklieren .....	35
2.5.3	Impedanzspektroskopie .....	37
2.5.4	Festkörper - Kernspinresonanz (NMR).....	42
3	Ergebnisse und Diskussion .....	46
3.1	Alterung an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien.....	47
3.2	Ionendynamik in Festkörperelektrolyten für Lithium Batterien.....	67
3.3	Festkörperbatterien basierend auf mikro- und nanokristallinem $\text{LiBH}_4$ .....	84
3.3.1	Statische NMR-Messungen an nanokristallinem $\text{LiBH}_4$ .....	99
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
A	Anhang.....	107
B	Veröffentlichungen.....	109
	Literaturverzeichnis .....	118

# 1 Einleitung

---

Energie, in den verschiedensten Formen, spielt in unserer Gesellschaft mehr denn je eine entscheidende Rolle. Vor allem der stetig steigende Bedarf in Form von elektrischer Energie stellt die Industrie, als auch die Wissenschaft vor eine große Herausforderung [1].

Der Anspruch diese Energie möglichst umweltschonend zu gewinnen, umzusetzen und zu speichern ist von oberster Priorität. Vor allem erneuerbare Energien gelten dabei als Hoffnungsträger für die Zukunft der Energiewirtschaft und werden mannigfaltig kommerzialisiert. Dazu zählen etwa Kraftwerke die durch Wasser-, Wind- oder Sonnenenergie gespeist werden. Da diese Energie meist diskontinuierlich zur Verfügung steht, wird die Überproduktion an erzeugtem Strom bzw. elektrischer Energie in Energiespeicher überführt [2].

Die vielseitig anwendbarste Art und Weise diese Energie zu speichern ist in Form von Sekundärbatterien gegeben. Abgesehen von der stationären Speicherung liegt die Hauptanwendung von wiederaufladbaren Batterien jedoch im Einsatz als Energiequelle in portablen elektronischen Geräten. Dies wurde erst ermöglicht durch die Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterie von Sony im Jahre 1991 [3].

Lithium-Ionen-Batterien zeichnen sich besonders durch ihre hohe spezifische Leistungsdichte [4] bei geringem Gewicht und langer Lebensdauer aus. Als Energiequellen in Laptops oder Handys sind sie aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. In den letzten Jahren sind Lithium-Ionen-Batterien darüber hinaus auch als Energiespeicher für die Elektromobilität immer mehr in den Fokus gerückt [5, 6]. Dieses neue Einsatzgebiet stellt natürlich ganz andere Anforderungen an die bereits weit entwickelte Lithium-Ionen-Technologie. Neben der Leistungsfähigkeit müssen vor allem Faktoren wie Sicherheit, Langlebigkeit und Kosten für die Anwendung im Automobilbereich neu definiert und realisiert werden.

Neben der Entwicklung neuer Materialien ist es wichtig bereits bestehende Konzepte zu verbessern. Dazu gehört vor allem ein Verständnis über Alterungs-

mechanismen und deren Ursachen an bereits kommerzialisierten Lithium-Ionen-Batterien zu entwickeln. Der erste Abschnitt dieser Arbeit wird sich genau mit diesem Thema beschäftigen.

Ziel war es, gezielte Kalender- und Zyklus-Alterung an einer kommerziellen Panasonic 18650 Lithium-Ionen-Batterie, welche einem Tesla Model S entnommen wurde, durchzuführen. Es wurde versucht, die dadurch entstandenen Alterungsmechanismen zu evaluieren und den Betriebsbedingungen, wie Temperatur und Anzahl an Zyklen, zuzuordnen. Das Verständnis und die Identifizierung der wichtigsten Versagensmechanismen, welche durch bestimmte Betriebsbedingungen verursacht wurden, ist ein wichtiger Schritt in Bezug auf Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Traktionsbatterien in Elektrofahrzeugen [7].

Dennoch ist es teilweise sehr schwierig, Kapazitäts- und Leistungsverluste einem bestimmten Alterungsprozess zuzuordnen, da oft eine Vielzahl an unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen daran beteiligt ist [8]. Um die Einbußen in der elektrochemischen Performance durch die zyklische Alterung der Vollzellen besser analysieren zu können, wurden diese geöffnet und *post mortem*-Analysen an der Anode (Graphit) durchgeführt. Prinzipiell kann Alterung an allen Zellkomponenten auftreten und wird meistens durch Zersetzungsreaktionen des organischen Elektrolyten verursacht. Dennoch ist, laut Literatur und bisher durchgeführten Studien, vor allem die Bildung der *Solid Electrolyte Interphase* (SEI), und deren Änderung im Verlauf der Lebensdauer einer Batterie, eine der Hauptursachen für Alterung [9].

Hier wurde im Speziellen die chemische Zusammensetzung der SEI quantitativ bei unterschiedlichen Alterungszuständen bestimmt und anschließend mit den entsprechenden elektrochemischen Daten verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die Anreicherung von LiF in der SEI mit dem Anstieg des Innenwiderstandes und teilweise mit dem Kapazitätsverlust korreliert.

Wie bereits erwähnt ist die elektrochemische und thermische Instabilität von konventionellen organischen Elektrolyten ein großes Manko in puncto Alterung, aber hauptsächlich wenn es ums Thema Sicherheit geht [10]. Neben der Toxizität ist vor allem die Gefahr der Entflammbarkeit bei erhöhten Temperaturen ein großes Sicherheitsrisiko. Dadurch ist die Motivation diese organischen Elektrolyte durch Festkörperelektrolyte zu ersetzen natürlich groß. Verglichen mit konventionellen Li-Ionen-Batterien würde ein *all-solid-state* System über eine überlegene Lebensdauer bei guter thermischer Stabilität, und somit erhöhter Sicherheit, verfügen [11]. In Folge dessen wird sich die zweite Hälfte dieser Arbeit mit dem Thema Festkörperelektrolyte



im Allgemeinen und deren Einsatz in *all-solid-state* Batterien im Speziellen beschäftigen.

Eines der wichtigsten Kriterien für die Eignung von Festkörperelektrolyten ist eine gute ionische Leitfähigkeit. Normalerweise liegt diese mehrere Größenordnungen unterhalb derer von flüssigen Elektrolyten. Dennoch ist es in den letzten Jahren gelungen, Materialien zu identifizieren und so zu modifizieren, dass bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten im Bereich von  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  erreicht wurden [12].

Um diese Materialien so zu verändern, dass sie für den Einsatz als Festkörperelektrolyt geeignet sind, ist natürlich ein grundlegendes Verständnis über den Ionentransport und dessen zugrundeliegenden Mechanismen unabdingbar. Hierfür eignen sich besonders Techniken wie Impedanzspektroskopie, um langreichweitige, ionische (und elektronische) Leitfähigkeiten zu bestimmen, als auch Festkörper-Kernspinresonanz (NMR), um die Lithium-Ionendynamik in Abhängigkeit zur lokalen Struktur zu studieren [13].

Den leitfähigkeitstechnisch besten Elektrolyten zu synthetisieren reicht natürlich nicht aus. Er muss chemisch und mechanisch stabil, kompatibel mit den anderen Zellkomponenten, und wenn möglich elektrochemisch inert gegen metallisches Lithium, sein [14]. Die großtechnische Synthese der Materialien, aber vor allem deren Verarbeitung für die Herstellung der Festkörperbatterien, wird sowohl die Wissenschaft als auch die Industrie noch vor eine große Herausforderung stellen.

Im Zuge dieser Arbeit wird ein Überblick über die Charakterisierung der Ionendynamik von gängigen keramischen Festkörperelektrolyten wie z.B. Granate, Phosphate, Sulfide und Hydride gegeben.

Zusätzlich wurde mikro- und nanostrukturiertes Lithiumborhydrid  $\text{LiBH}_4$ , welches in hexagonaler Form eine gute ionische Leitfähigkeit aufweist, für die Tauglichkeit als Festkörperelektrolyt in *all solid state* Batterien untersucht. Vor allem der geringe Widerstand, als auch die Stabilität der Grenzfläche von  $\text{LiBH}_4$  zu metallischem Lithium, stellte sich als große Stärke dieses Elektrolyten heraus. Ebenso zeichnet sich  $\text{LiBH}_4$  durch seine gute Verarbeitbarkeit und eine gute Stabilität bei hohen Temperaturen aus. Bei der elektrochemischen Charakterisierung wurden sehr gute Kapazitäten mit nanostrukturiertem Rutil, als Aktivmaterial, erzielt.

Darüber hinaus wurden temperaturabhängige  $^7\text{Li}$ -NMR Linienspektren und Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  durchgeführt, um schnelle und langsame Transportprozesse im selben Material getrennt voneinander charakterisieren zu können.

## 2 Theorie und Methoden

---

Der folgende Theorieteil soll dazu dienen, dem Leser dieser Arbeit die niedergeschriebenen Ergebnisse besser vermitteln zu können. Keinesfalls soll dieser Abschnitt Lehrbuchcharakter annehmen, wodurch bei den unterschiedlichen Themengebieten keine Garantie auf Vollständigkeit gegeben wird. Gegebenenfalls wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

### 2.1 Thermodynamische und elektrochemische Grundlagen

Taucht man ein Metall  $M$  in eine Lösung entstehen durch Oxidation des Metalls Metallionen  $M^+$ , welche in Lösung gehen, als auch Elektronen, welche im Metall zurückbleiben.



Dadurch entsteht eine negative Ladung an der Oberfläche der Metallelektrode, woraufhin sich die positiv geladenen Metallionen im Elektrolyten an der Grenzfläche zur Elektrode anlagern. Aufgrund dieser Reaktion entsteht eine Potentialdifferenz zwischen Metall und (Metall-)Lösung, die auch als Galvani-Potential  $\varphi$  bezeichnet wird, und das Elektrodenpotential  $E$  einer elektrochemischen (Halb-)Zelle darstellt. Dieses Elektrodenpotential kann nicht direkt, sondern nur gegen eine Referenzelektrode, meistens eine Normalwasserstoffelektrode (NHE), gemessen werden.

Die Ausbildung von entgegengesetzten Ladungen an der Grenzfläche zweier Phasen wird elektrochemische Doppelschicht genannt. Werden die generierten Elektronen nicht verbraucht, stellt sich mit der Zeit ein elektrochemisches Gleichgewicht

$$\tilde{\mu}_{(I)} = \tilde{\mu}_{(II)} \quad (2.2)$$

zwischen den beiden Phasen (I) und (II) ein. Dabei ist die Anzahl der Metallionen die in Lösung gehen (Oxidation) gleich derer die sich wieder als Metall auf der Elektrode abscheiden (Reduktion). Aufgrund der Anwesenheit eines elektrischen Potentials muss zur Einstellung des chemischen Gleichwichts  $\mu_{(I)} = \mu_{(II)}$  noch zusätzlich die elektrische Arbeit  $z_i F \varphi_i$  berücksichtigt werden, welche aufgebracht werden muss [15]. Daraus ergibt sich

$$\mu_{(I)} + z_i F \varphi_{(I)} = \mu_{(II)} + z_i F \varphi_{(II)} \quad (2.3)$$

wobei  $\mu_i$  das chemische Potential,  $z_i$  die Anzahl der Ladungsträger und  $F$  die Faraday-Konstante ( $F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1} = N_A \cdot e$  mit  $N_A$  als Avogadro Konstante und  $e$  als Elementarladung) ist. Das (konzentrationsabhängige) chemische Potential ist definiert als

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.4)$$

mit  $\mu_i^0$  als chemischem Potential unter Standardbedingungen,  $R$  als idealer Gaskonstante,  $T$  als Temperatur in  $K$  und  $a_i$  als thermodynamische Aktivität der Komponente  $i$  [16]. Daraus ergibt sich für das elektrochemische Potential der Komponente  $i$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi_i \quad (2.5)$$

Die Potentialdifferenz  $\varphi_{(I)} - \varphi_{(II)}$  zwischen Elektrode und Elektrolyt im Gleichgewicht lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$\mu_{(I)}^0 + RT \ln a_{(I)} + z_i F \varphi_{(I)} = \mu_{(II)}^0 + RT \ln a_{(II)} + z_i F \varphi_{(II)} \quad (2.6)$$

Durch Umformen dieser Gleichung ergibt sich für das Galvani-Potential  $\Delta\varphi$

$$\Delta\varphi = \varphi_{(I)} - \varphi_{(II)} = \frac{\mu_{(II)}^0 - \mu_{(I)}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(II)}}{a_{(I)}} \quad (2.7)$$

Der erste Term der Gleichung kann durch  $\Delta\varphi^0$  ersetzt werden wodurch sich folgende Formel ergibt:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(II)}}{a_{(I)}} \quad (2.8)$$

Die maximal nutzbare elektrische Arbeit  $w_e$  ( $w_e = zFE$ ), die während des Betriebs einer reversiblen elektrochemischen Zelle gewonnen werden kann, entspricht der maximalen nutzbaren Arbeit einer chemischen Reaktion, welche durch die freie Enthalpie bzw. Gibbs-Energie  $G$  angegeben wird [15]. Durch die Beziehung  $G = -w_e$  er ergibt sich der Zusammenhang

$$G = -zFE \quad (2.9)$$

Betrachtet man die Redox-Reaktion  $Ox + z e^- \rightleftharpoons Red$  einer Metallelektrode so kann die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials  $E$  durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.10)$$

Die reversible Zellspannung  $\Delta E$  ergibt sich aus der Potentialdifferenz zweier elektrochemischer Halbzellen

$$U = \Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (2.11)$$

Wie schnell eine elektrochemische Reaktion an der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche abläuft hängt von unterschiedlichen Prozessen ab [17]:

- Massetransport der reagierenden Spezies vom Elektrolyt zur Elektrodenoberfläche. Massetransport kann in drei unterschiedliche Arten unterteilt werden:

- Migration – Bewegung von geladenen Teilchen aufgrund eines elektrischen Feldes
- Diffusion – Bewegung aufgrund eines Konzentrationsgradienten (kann mithilfe der Fick'schen Gesetze beschrieben werden)
- Konvektion – Bewegung verursacht durch Rührung oder Dichtegradienten
- Kinetik des Elektronentransfers an der Grenzfläche
- Ablauf von Folgereaktionen
- Oberflächenreaktionen (Adsorption)

Der langsamste dieser Teilschritte bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion. Laufen alle involvierten Prozesse schnell ab, ist der Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Eine galvanische Zelle besteht aus zwei elektrochemischen Zellen, einer Anode und einer Kathode, sowie dem Elektrolyten. Per Definition fließt in einer galvanischen Zelle ein faradayscher Strom, der durch spontane Redoxreaktionen an den Elektroden erzeugt wird und zur Gewinnung von elektrischer Energie genutzt werden kann [17]. Nimmt man zum Beispiel zwei unterschiedliche Metalle, verbindet diese über einen externen Stromleiter und taucht beide Elektroden in denselben Elektrolyten findet an der negativen Elektrode (Anode) eine Oxidation und an der positiven Elektrode (Kathode) einer Reduktion des jeweiligen Metalls statt. Hierbei fließen die Elektronen über den externen Stromkreis, und die Ionen intern über den Elektrolyten von der negativen zur positiven Elektrode. Zwischen diesen beiden Elektroden kann nun eine Spannung gemessen werden, welche der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale  $\Delta E$  entspricht.

Welches Metall aufgelöst (oxidiert) bzw. abgeschieden (reduziert) wird kann durch die elektrochemische Spannungsreihe abgeschätzt werden. Die elektrochemische Spannungsreihe ist eine Auflistung der unterschiedlichen Redox-Potentiale unter Standardbedingungen die angeben, wie bereitwillig die Elemente Elektronen aufnehmen, und somit reduziert werden. Positive Redox-Potentiale repräsentieren hierbei Elemente, welche bereitwillig Elektronen aufnehmen, wohingegen negative bevorzugt Elektronen abgeben.

Um möglichst hohe Zellspannungen in einer galvanischen Zelle zu erreichen, versucht man Elemente zu kombinieren, deren Redox- bzw. Elektrodenpotentiale möglichst weit auseinanderliegen. Hierbei ist Lithium als Ladungsträger in Batterien

von besonderem Interesse, da es über das negativste Standardelektrodenpotential von  $-3.04\text{ V}$  (vs. NHE) verfügt, und in weitere Folge eine hohe Zellspannung ermöglicht. Darüber hinaus hat Lithium einen geringen Ionenradius von  $0,76\text{ \AA}$  und ist das leichteste Metall im Periodensystem, was zu einer hohen spezifischen Ladung von  $3862\text{ mAh g}^{-1}$  führt [18].

Aus dieser Theorie heraus entwickelte sich Anfang der 70er Jahre die erste primäre Batterie mit metallischem Lithium als Anode und Mangandioxid als Kathode [3]. Durch die Weiterentwicklung zu sekundären Batterien wurde bald klar, dass der Einsatz von metallischem Lithium, zum damaligen Zeitpunkt, aus Sicherheitsgründen nicht möglich war. Um trotzdem die Vorteile des Lithiums als mobilem Ladungsträger nutzen zu können, ging man dazu über Lithium-Einlagerungsverbindungen auf beiden Elektrodenseiten zu verwenden. Durch die geringe Größe des Lithiums stehen eine Vielzahl von Interkalationsverbindungen zur Verfügung, die aber eine deutlich geringere Kapazität als metallisches Lithium aufweisen. Nichts desto trotz führte diese Entwicklung zum Durchbruch der Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterie.

## 2.2 Lithium-Ionen-Batterien

Im Folgenden Kapitel soll die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie, sowie deren Komponenten, erläutert werden. Als weiterführende Literatur werden folgende Handbücher [3, 18-21] über Lithium-Ionen-Batterien empfohlen.

In Abbildung 1 ist der Aufbau einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie schematisch dargestellt. Sie besteht aus einer positiven und einer negativen Elektrode, einem ionenleitfähigen Elektrolyten und einem Separator, der die beiden Elektrodenräume elektrisch voneinander trennt, aber trotzdem für Lithium-Ionen permeabel ist. Der Elektrolyt darf keine elektrische, sollte aber eine gute ionische Leitfähigkeit aufweisen, weshalb er meistens aus organischen Lösungsmitteln und einem darin gelösten Lithiumsalz besteht. Als Stromableiter für die positive Elektrode wird Aluminium verwendet, da es sich durch gute Stabilität bei höheren Potentialen und eine gute elektrische Leitfähigkeit auszeichnet. Aufgrund der niedrigen Potentiale an der negativen Elektrode würden sich Lithium-Aluminium-Legierungen bilden, wodurch hier Kupfer zum Einsatz kommt [3].

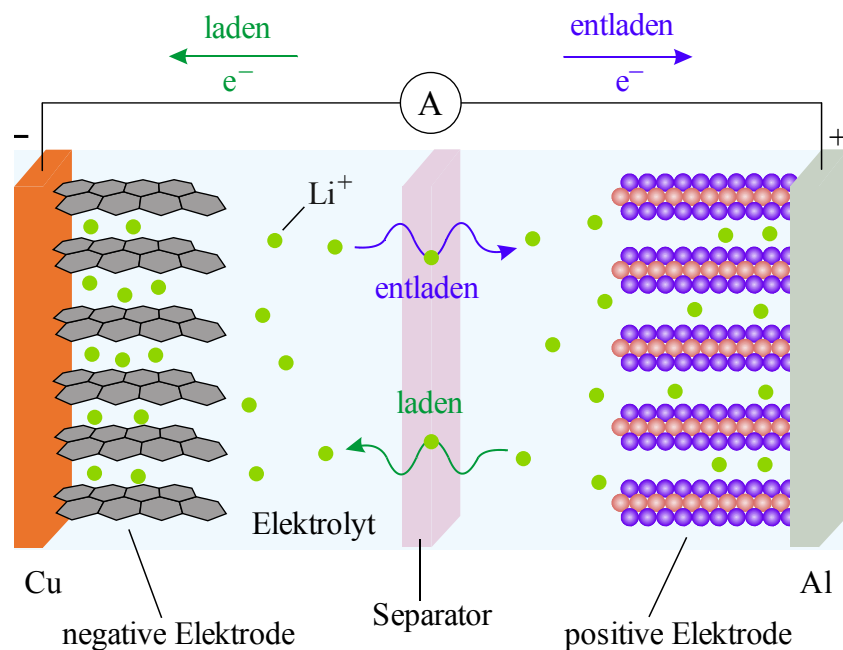
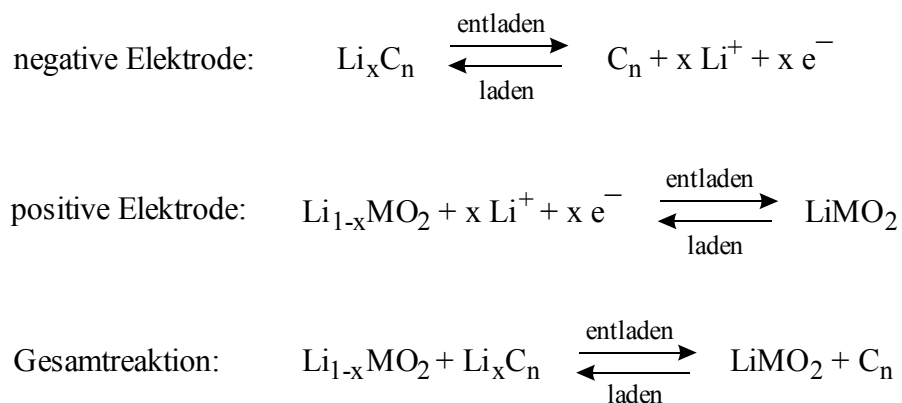


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer sekundären Lithium-Ionen-Batterie

Beim Entladen werden Lithium-Ionen aus dem Aktivmaterial der negativen Elektrode ausgelagert und wandern über den Elektrolyten bis zur positiven Elektrode, wo sie wieder ins Aktivmaterial interkaliert werden. Gleichzeitig zu diesem Prozess fließt ein externer Elektronenstrom über eine elektrische Verbindung von der negativen zur positiven Elektrode. Dieser Elektronenstrom stellt den nutzbaren elektrischen Strom einer Batterie dar. Die Interkalation bzw. Extraktion des Lithiums aus dem Aktivmaterial führt zu dessen Reduktion bzw. Oxidation. Beim Entladen kommt es also zu einer Oxidation des Aktivmaterials an der negativen Elektrode (Anode) und zu einer Reduktion des Aktivmaterials an der positiven Elektrode (Kathode). Beim Laden einer Lithium-Ionen-Batterie laufen die gerade beschriebenen Prozesse in die inverse Richtung ab.

Die maximale spezifische Energie einer Batterie ergibt sich aus dem Produkt der spezifischen Kapazität und der Spannung. Um eine hohe Zellspannung zu erreichen verwendet man Aktivmaterialien mit niedrigem Potential ( $\mu_A$ ) versus Lithium auf der Anodenseite bzw. hohem Potential ( $\mu_K$ ) auf der Kathodenseite. Häufig verwendete Aktivmaterialien in kommerziell erzeugten Lithium-Ionen-Batterien sind Graphit als Anode bzw. Lithium-Metalloxide ( $\text{LiMO}_2$  mit  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}$ ), wie zum Beispiel  $\text{LiCoO}_2$ , als Kathode. Lithium-Metalloxide dienen hierbei als Lithiumquelle. Für die genannte Materialkombination laufen während des Ladens bzw. Entladens folgende Teilreaktionen an den Elektroden ab:



Um eine Batterie mit guter Zyklenstabilität und Effizienz zu realisieren müssen die Elektrodenprozesse möglichst reversibel ablaufen.

In Abbildung 2 ist das Energiediagramm einer Batterie im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt [10]. Die Potentiale der Anode  $\mu_A$  und Kathode  $\mu_K$  liegen



hierbei im Stabilitätsfenster des Elektrolyten  $E_g$ . Dieser Stabilitätsbereich wird durch das *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) und das *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) begrenzt. Sind beide Elektrodenpotentiale außerhalb von  $E_g$ , wird der Elektrolyt an der Anode reduziert und an der Kathode oxidiert. Dabei bildet sich eine *Solid Electrolyte Interphase* an den Elektroden, welche als passivierende Schicht für den Elektronentransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wirken kann und somit eine weitere Zersetzung verhindert [21].

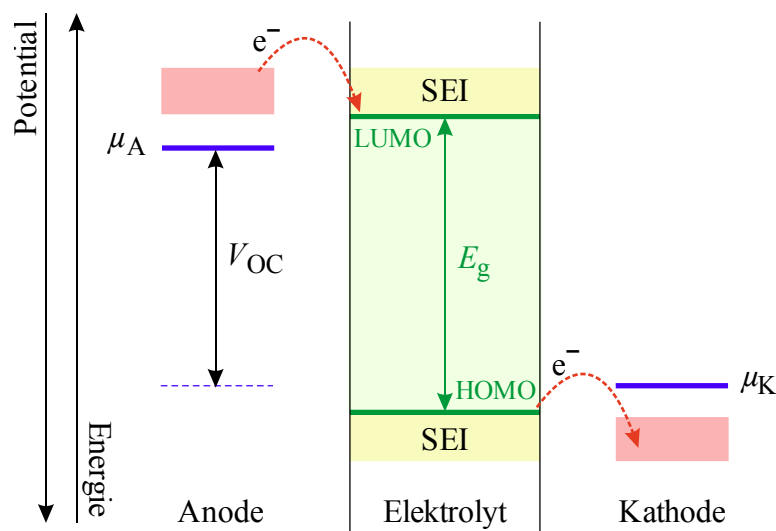


Abbildung 2: Energiediagramm einer Batterie im stromlosen Zustand. Das HOMO und LUMO des Elektrolyten definieren das thermodynamische Stabilitätsfenster  $E_g$ . Liegen sowohl  $\mu_A$  und  $\mu_B$  außerhalb von  $E_g$  kommt es zu einer Reduktion bzw. Oxidation des Elektrolyten an der Anoden- bzw. Kathodenseite, wodurch sich eine SEI bildet. Die Zellspannung  $V_{OC}$  wird durch die Differenz von  $\mu_A$  und  $\mu_K$  bestimmt.

Um eine thermodynamisch stabile Batterie zu bauen, ist es wichtig, dass die Elektrodenpotentiale nicht außerhalb des Stabilitätsfensters des Elektrolyten sind. In der Regel wird eine Lithium-Ionen-Batterie aber außerhalb des thermodynamischen Stabilitätsfensters betrieben. Bildet sich jedoch eine stabile SEI, kann eine Batterie auch außerhalb von  $E_g$  betrieben werden.

### 2.2.1 Anodenmaterialien

Generell können drei unterschiedliche Arten von Aktivmaterialien, in Anhängigkeit ihres Reaktionsmechanismus, beschrieben werden [22]:

- Interkalationsmaterialien – kohlenstoffbasierte Materialien, titanbasierte Oxide, Lithium-Metalloxide
- Legierungsmaterialien – Silizium, Germanium, Zinn, Aluminium, ...
- Konversionsmaterialien – Übergangsmetall -oxide, -sulfide, -phosphide, -nitride

Zum heutigen Stand der Technik werden hauptsächlich Interkalationsmaterialien verwendet [23]. Hier ist es besonders wichtig, dass das Wirtsgitter des Aktivmaterials während der reversiblen Einlagerung des Lithiums nicht zerstört wird. Vorteile sind die gute Verfügbarkeit, geringe Kosten, eine gute chemische und elektrochemische Stabilität und eine gute Reversibilität bei der Lithium Interkalation. Nachteile sind eine moderate Kapazität und irreversible Kapazitätsverluste (Graphit) bzw. eine geringe Energiedichte ( $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ ).

Legierungsmaterialien wie zum Beispiel Silizium, Germanium und Zinn sind besonders attraktiv, aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazität und Energiedichte. Bei der Zyklisierung von z.B. Silizium kommt es jedoch zu einer starken Volumenänderung von ca. 400 %. Dies hat zur Folge, dass es zu starken irreversiblen Kapazitätsverlusten und einer schlechten Zyklenfähigkeit kommt. Ein Lösungsansatz, um die starke Volumenschwankung zu minimieren, wäre die Nanostrukturierung von Silizium, um das notwendige freie Volumen für die Expansion zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Prä-Lithierung des Siliziums [24], was aber einen immensen Kostenaufwand bedeutet.

Konversionsmaterialien der Zusammensetzung  $M_xN_y$  ( $M = \text{Fe, Co, Cu, Mn, Ni}$  und  $N = \text{O, P, S, N}$ ) verfügen über eine hohe spezifische Kapazität und Energiedichte, weisen aber eine schlechte Stabilität und Zyklenfähigkeit auf. Die Lithierung dieser Materialien läuft folgendermaßen ab:  $M_xN_y + z\text{Li}^+ + ze^- \leftrightarrow \text{Li}_zN_y + xM$

## Graphit

Graphit ist das am häufigsten verwendete Anodenmaterial mit einer spezifischen Kapazität von ca.  $350 \text{ mAh g}^{-1}$  [25]. Es besitzt eine Schichtstruktur in welche Lithium bei einem niedrigen Potential von ca. 200 - 20 mV (vs. Lithium) reversibel ein- und wieder ausgelagert werden kann. Dieses niedrige Potential ermöglicht einerseits eine hohe Zellspannung, ist aber gleichzeitig dafür verantwortlich, dass es während des Ladevorgangs (speziell bei hohen Strömen, Überladung der Zelle und niedrigen Temperaturen) zu einer Lithium-Dendritenbildung kommen kann. Diese Dendriten können den Separator durchstechen und einen internen elektrischen Kurzschluss in der Batterie erzeugen. Die dadurch entstehende Wärmeentwicklung kann zu einer Entzündung des organischen Elektrolyten und in weiterer Folge zum Brand der Zelle führen.

Da das Stabilitätsfenster der gängigen organischen Elektrolyten ( $E_g$ ) außerhalb des Betriebsbereichs von Graphit liegt, kommt es bei der ersten Interkalation von Lithium zu der Bildung einer *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) [10, 26-33]. Dabei wird der organische Elektrolyt zersetzt bzw. reduziert und scheidet sich als dünne Schicht auf der Anode ab. Diese SEI ermöglicht erst den Betrieb bei niedrigen Potentialen und schützt die Elektrode vor weiteren Nebenreaktionen. Während des Zyklisierens der Graphitelektrode findet jedoch eine Volumenänderung von ca. 10 % statt [8]. Aufgrund dessen kommt es immer wieder zu einem Aufbrechen der SEI und deren Neubildung. Mit zunehmender Zyklenzahl wird der Elektrolyt stetig verbraucht. Dies führt zu einem Austrocknen der Zelle, einem Verlust an zyklisierbarem Lithium und in Folge dessen zu einem Kapazitätsverlust.

## Titanbasierte Oxide

Als Alternative zu kohlenstoffbasierten Materialien bieten sich titanbasierte Oxide wie zum Beispiel Lithiumtitanoxid  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) [34] und Titandioxid  $\text{TiO}_2$  an [35]. Diese Materialien haben ein Interkalationspotential von  $> 1 \text{ V}$  gegen Lithium, weshalb es weder zu Bildung von Dendriten, noch zur Bildung einer SEI bzw. einer Zersetzung des Elektrolyten kommt. Die um 1 V niedrigere Zellspannung, die schlechte elektronische Leitfähigkeit (Zugabe von Leitruß), als auch die relativ niedrigen spezifischen Kapazitäten im Bereich von ca.  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  (LTO), schränken den Einsatz in kommerziellen Systemen noch ein. Dennoch zeigen

Titanoxide eine sehr gute Zyklenstabilität bei geringer Volumenänderung und Toxizität.

Die elektrochemische Leistungsfähigkeit hängt stark von der Struktur, der Morphologie und der Größe der Titanoxide ab. In den letzten Jahren wurde intensiv an der Nanostrukturierung [36, 37] dieser Materialien geforscht da dadurch höhere Kapazitäten, eine längere Lebensdauer und bessere Ratenfähigkeiten erzielt werden konnten [38, 39].

### **Lithiumtitanoxid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$**

LTO ist das am häufigsten verwendete alternative Anodenmaterial anstelle von kohlenstoffbasierten Stoffen. Es zeichnet sich durch eine hohe Sicherheit und eine exzellente Reversibilität der Lithium-Interkalation bzw. -Extraktion bei ca. 1,55 V vs. Lithium aus.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ist ein dreidimensionaler Ionenleiter, kristallisiert in der Spinellstruktur und kann drei zusätzliche Lithium-Ionen pro Mol Aktivmaterial aufnehmen.  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  stellt die lithierte Form des LTO dar, die während des Ladens der Batterie gebildet wird und in einer kubischen Struktur kristallisiert. LTO wird auch als *zero strain* Material bezeichnet, da es während der Interkalation von Lithium zu keiner Volumenänderung kommt [40]. Diese Tatsache macht LTO zu einem attraktiven Kandidaten für einen möglichen, zukünftigen Einsatz in Festkörperbatterien, da hier geringe bis keine Volumenänderung von großem Vorteil ist.

Generell zeigt LTO kaum Alterung weder in Form von Kontaktverlust zum Stromableiter noch durch Bildung einer SEI. Um die Diffusionswege des Lithiums zu verkürzen, und die volle Kapazität bei hohen Strömen nutzen zu können, wird eine Nanostrukturierung des LTO vorgenommen. Darüber hinaus wird das LTO mit Kohlenstoff beschichtet, um die geringe elektronische Leitfähigkeit zu erhöhen.

## Nanostrukturiertes $\text{TiO}_2$ – Rutil

Als Alternative zu LTO bieten sich Titandioxide an, welche bis zu einem Mol Lithium pro Mol  $\text{TiO}_2$  aufnehmen können [41]. Dadurch ergibt sich eine spezifische Kapazität von ca.  $330 \text{ mAh g}^{-1}$ , welche vergleichbar mit derer von Graphit ist. Vorteile sind eine hohe Leistungsdichte, Reversibilität und Sicherheit, eine geringe Toxizität, gute Verfügbarkeit und die Möglichkeit diverse Strukturen herzustellen.

Die Möglichkeit Lithium zu interkalieren, hängt stark von der Struktur, Partikelgröße und Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  ab. Die am häufigsten vorkommenden Polymorphe sind Rutil, Anatase und Brookite.

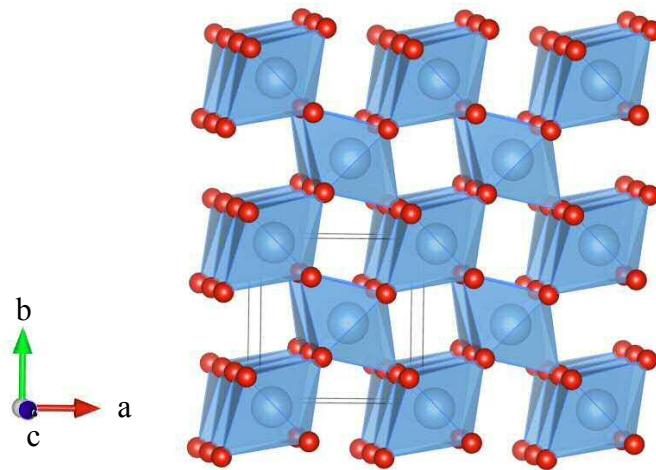


Abbildung 3: Polyederverknüpfung von Rutil (tetragonal). Pro Einheitszelle erfolgt die Verknüpfung der  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder über 2 Kanten (entlang der c-Achse) und 2 Ecken (entlang der ab-Ebene). Dadurch entsteht entlang der c-Achse eine kanalförmige Struktur, welche schnelle Lithium Diffusionsprozesse ermöglicht.

Rutil (siehe Abbildung 3) kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  und ist die thermodynamisch stabilste Form, welche bei Raumtemperatur aber kaum elektrochemische Aktivität zeigt. Ganz im Gegensatz dazu ist nanostrukturiertes Rutil sehr wohl in der Lage Lithium reversibel zu interkalieren [42]. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Diffusion von Lithium in Rutil stark anisotropisch, also richtungsabhängig, ist [43]. Schnelle Diffusionsprozesse sind nur entlang der c-Kanäle möglich, wohingegen die Diffusion entlang der ab-Ebene nur sehr langsam

stattfindet. Sobald Rutil in seiner mikrostrukturierten Form vorliegt, ist die Diffusion entlang der c-Kanäle kinetisch gehemmt.

Nanostrukturiertes Rutil kann zwischen einem Potentialbereich von 1 - 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> betrieben werden. Es zeigt eine steile Entladekurve, was darauf hindeutet dass die Interkalation über einen breiten Spannungsbereich abläuft. Der Mechanismus der Ladungsspeicherung bei nanostrukturiertem Rutil ist zurzeit noch nicht vollständig geklärt [44]. Neben der Insertion kann es auch zu einer kapazitiven Ladungsspeicherung an der Oberfläche kommen. Dies würde unter anderem die exzellente Ratenfähigkeit dieses Materials erklären.

### 2.2.2 Kathodenmaterialien

Auf die klassischen Kathodenmaterialien wird hier nicht genauer eingegangen, da sie in dieser Arbeit keine relevante Rolle spielen. Kathodenmaterialien stellen die Lithiumquelle einer sekundären Lithium-Ionen-Batterie dar und haben in der Regel relativ geringe spezifische Kapazitäten von ca. 150 - 170 mAh g<sup>-1</sup>. Da die Zellen im entladenen Zustand assembliert werden, muss das gesamte Lithium, welches als Ladungsträger genutzt wird, im Kathodenmaterial vorhanden sein. Auch hier ist es besonders wichtig, dass das Wirtsgitter des Aktivmaterials während der reversiblen Einlagerung des Lithiums nicht zerstört wird. Je nach Einlagerungsmechanismus kann zwischen 1D (Kanalstruktur), 2D (Schichtstruktur) und 3D Lithium-Ionenleitern unterschieden werden. Die wichtigsten Vertreter sind: Oxide mit einem schichtartigen Aufbau (LiMO<sub>2</sub> mit M = Co, Ni, Mn, Al) z.B. LiCoO<sub>2</sub>, NCA (LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>), NMC (LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>); Spinelle (LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit M = Mn, Ni) z.B. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Phosphate (LiMPO<sub>4</sub> mit M = Fe, Mn, Co, Ni) z.B. LiFePO<sub>4</sub> [10, 45].

### 2.2.3 Flüssige Elektrolyte

Die Zusammensetzung eines Elektrolyten hängt sehr stark vom Anwendungsfeld und den verwendeten Aktivmaterialien ab. Neben flüssigen Systemen, die bis dato die besten Leitfähigkeiten aufweisen, können auch Gele bzw. organische und anorganische Feststoffe verwendet werden [21].

Wässrige Elektrolyte, welche zum Beispiel in Blei Batterien eingesetzt werden, haben nur ein sehr eingeschränktes Stabilitätsfenster von 1,3 V. Aufgrund der

Tatsache, dass Aktivmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien bei weitaus höheren Potentialdifferenzen betrieben werden, ist es notwendig geworden organische anstatt wässriger Elektrolyte zu verwenden [10].

In kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien findet man meistens eine Mischung aus organischen Alkylcarbonaten mit einem darin gelösten Lithium-Leitsalz und Additiven. Organische Elektrolyte haben ein Stabilitätsfenster von ca. 1 - 4,7 V vs. Li [46], was für den Gebrauch von Kathoden, welche in einem höheren Potentialbereich betrieben werden, essenziell ist. Um eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit zu erzielen müssen Komponenten mit einer hohen Dielektrizitätskonstante (zyklische Carbonate) und niedriger Viskosität (lineare Carbonate) miteinander kombiniert werden. In Folge dessen entstehen meist Elektrolytmischungen aus Ethylencarbonat (EC) bzw. Propylencarbonat (PC) mit Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) [3]. Je nach Anwendung und Zusammensetzung des Elektrolytgemisches muss noch ein Leitsalz, meistens Lithiumhexafluorophosphat  $\text{LiPF}_6$  [47] zugegeben werden. Vorteile dieses Lithiumsalzes sind eine hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, eine hohe elektrochemische Stabilität von ca. 4,7 V vs. Li und eine gute Kompatibilität mit den anderen Zellkomponenten. Bei erhöhten Temperaturen zersetzt sich  $\text{LiPF}_6$  jedoch zu Lithiumfluorid  $\text{LiF}$  und Phosphor-pentafluorid  $\text{PF}_5$  [48]. Zusätzlich ist  $\text{LiPF}_6$  sehr hydrolyseempfindlich, wodurch es schon bei kleinsten Verunreinigungen mit Wasser zur Bildung von Fluorwasserstoff (HF) kommt.

Die Zersetzung von  $\text{LiPF}_6$  bzw. des gesamten Elektrolyten ist einer der größten Einflussfaktoren, wenn es um die Lebensdauer bzw. Alterung, als auch um die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien geht. Die verwendeten organischen Lösungsmittel sind leicht entflammbar und somit ein großes Sicherheitsrisiko, vor allem wenn es um die Anwendung in Consumer-Artikeln und Fahrzeugen geht. Aufgrund dessen wird in den letzten Jahren intensiv daran geforscht, eine Alternative zu organischen Elektrolyten zu finden. Als große Hoffnung werden hier Festkörperelektrolyte gehandelt, da sie sowohl die Alterung reduzieren als auch die Sicherheit erhöhen sollen.

### 2.3 Alterung von Lithium-Ionen-Batterien

Für die Anwendung von Lithium-Ionen-Batterien als Energiespeicher in Elektrofahrzeugen ist die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit von größter Priorität. Dennoch kommt es bei zunehmender Anzahl an Lade-Entlade-Zyklen zu einer Alterung, die sich meistens in Form von Kapazitäts- und Leistungsverlust bemerkbar macht [49]. Kapazitäts- und Leistungsverluste sind nicht auf eine einzige Ursache zurückzuführen, sondern setzen sich aus einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse zusammen. Die Identifizierung von Alterungsmechanismen stellt sich als eine sehr schwierige Aufgabe dar, da diese von den unterschiedlichsten Faktoren wie Betriebsbedingungen, Zellchemie, äußeren Umwelteinflüssen etc. abhängen [9].

Alterungsphänomene sind meistens auf Nebenreaktionen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zurückzuführen [50], welche durch erhöhte Temperaturen beschleunigt werden [51, 52]. Diese Reaktionen können an beiden Elektroden stattfinden. Dennoch gilt die Grenzfläche zwischen Anode (Graphit) und Elektrolyt als die am häufigsten genannte Ursache für Alterung an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien [53].

Wie im nächsten Abschnitt genauer beschrieben, kommt es hier zu einer Zersetzung des Elektrolyten und zur Bildung der SEI. Dabei wird sowohl Elektrolyt als auch zyklisierbares Lithium irreversibel verbraucht [54]. Trotz der passivierenden Eigenschaften der SEI kann es zu weiteren Zersetzungsreaktionen (Dickenwachstum) und Änderungen in der chemischen Zusammensetzung kommen. Generell kann zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung unterschieden werden. Unter stromlosen Bedingungen ist die Batterie quasi immer kalendarischer Alterung ausgesetzt. Hier kommt es zu vermehrter Alterung je höher die Lagertemperatur und der *State of Charge* (SOC) sind.

Die zyklische Alterung ist von der Anzahl der Zyklen, den applizierten Strömen, dem SOC-Betriebsfenster während des Zyklisierens und der Temperatur abhängig.

Kapazitätsverlust kann durch folgende Prozesse verursacht werden:

- Verlust an elektrochemisch aktivem Lithium, verursacht durch irreversible Nebenreaktionen an der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche



- Verlust an Aktivmaterial aufgrund von Partikelisolation, Delamination, Kontaktverlust und struktureller Zersetzung an den Elektroden
- Erhöhung des Gesamtwiderstands der Batterie, wodurch die verfügbare Zeit für Ladung bzw. Entladung reduziert wird bevor die Grenzpotentiale erreicht werden

Leistungsverlust macht sich meistens durch die Erhöhung des Gesamtwiderstandes der Zelle bemerkbar. Ursachen dafür sind einerseits die Zunahme der SEI-Schichtdicke durch Zersetzungsreaktionen als auch die Änderung der chemischen Zusammensetzung. Es wird vermutet das die Hauptursache für den Widerstandsanstieg durch den Austausch von karbonatischen SEI Komponenten ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{ROLi}$ ) mit Lithiumfluorid verursacht wird [52]. Lithiumfluorid entsteht als Zersetzungsprodukt von  $\text{LiPF}_6$  und ist, im Vergleich zu Lithiumkarbonaten ein noch schlechterer Ionenleiter. Durch die Anreicherung von  $\text{LiF}$  wird der Transport der Lithium-Ionen in der SEI gehemmt.

### **Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt**

An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt finden die elektrochemischen Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse der Aktivmaterialien bei niedrigen (Anode) und hohen (Kathode) Potentialen statt.

Neben den verwendeten Komponenten, wie Aktivmaterialien und Elektrolyt, spielt deren Grenzfläche eine entscheidende Rolle, wenn es um die Themen Leistungsfähigkeit, Zyklenstabilität, Lebensdauer und Sicherheit geht. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität des Elektrolyten kommt es zu einer Zersetzung an der Grenzfläche, und der Bildung einer *Solid Electrolyte Interphase* an den Elektroden. Die SEI stellt eine für Elektronen undurchlässige passivierende Schicht dar, welche die Elektrode kinetisch stabilisiert, und den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung schützt. Diese dünne Schicht ist für Lithium-Ionen permeabel und sollte eine gute ionische Leitfähigkeit aufweisen, um die Diffusion der Lithium-Ionen nicht zu behindern. Die SEI muss mechanisch stabil sein, eine gute Adhäsion zur Elektrode haben, und so flexibel sein, um Volumenänderungen der Elektroden Stand zu halten. Besonders bei der Verwendung von metallischem Lithium und Graphit als Anode wurde klar, dass diese Schichtbildung eine zentrale Rolle spielt [26, 27].

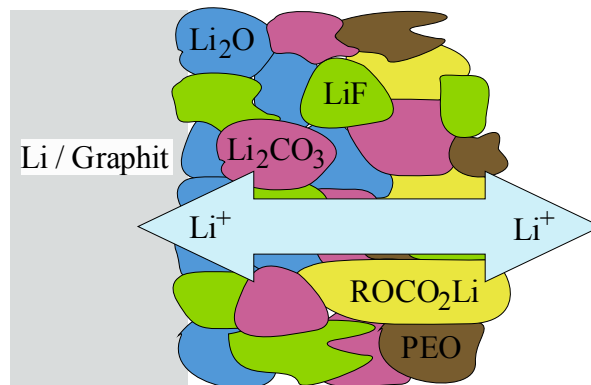


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer *Solid Electrolyte Interphase* auf einer Lithium oder Graphit Elektrode. Sie besteht aus organischen ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ , PEO) als auch anorganischen ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ ) Zersetzungsprodukten. Anorganische Zersetzungsprodukte lagern sich eher an der Grenzfläche zur Elektrode ab, wohingegen die organischen Zersetzungsprodukte eher an der Grenzfläche zum Elektrolyten zu finden sind. Die SEI ist für Lithium-Ionen permeabel aber elektronisch isolierend.

Trotz immenser Forschung, welche in den letzten Jahrzehnten betrieben wurde, ist die genau Zusammensetzung der SEI (auf der Anodenseite) noch immer nicht geklärt. Generell hängt sie von der Art des Aktivmaterials und dem Elektrolyten ab und kann in eine anorganische bzw. organische Unterschicht, mit den jeweiligen Zersetzungsprodukten, unterteilt werden [55]. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau der SEI, mit den häufigsten anorganischen Zersetzungsprodukten Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ), als auch den organischen Zersetzungsprodukten wie Polyethylenoxid (PEO) und Lithiumalkylcarbonat ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) [29, 30, 56-58].

Ein Großteil der SEI wird innerhalb des ersten Ladevorgangs, bereits ab einem Potential von 0,8 V vs. Lithium, gebildet. Dabei kommt es beim ersten Lade-Entlade-Zyklus zu einem irreversiblen Verlust an zyklisierbarem Lithium, da dieses durch die Bildung von Zersetzungsprodukten konsumiert wird. Dieser irreversible Kapazitätsverlust entspricht der Ladung, welche für die Schichtbildung benötigt wird. Da die Stabilität der SEI für die Leistungsfähigkeit einer Batterie unabdingbar ist versucht man diese durch die Verwendung möglichst gute Filmbildner (EC und PC), als auch den Zusatz von Additiven (z.B. Vinylencarbonat (VC) [59, 60]), soweit als möglich zu optimieren.

## 2.4 Anorganische Festkörperelektrolyte

Durch den immer größer werdenden Anwendungsbereich von sekundären Lithium-Ionen-Batterien sind die Anforderungen an dieses System enorm gestiegen. Neben der Rolle als Energiespeicher in portablen Systemen stellt vor allem der Einsatz in Elektrofahrzeugen eine große Herausforderung dar, da hier Langlebigkeit und Sicherheit von besonderer Wichtigkeit sind.

Aufgrund dessen wird große Hoffnung in die *all-solid-state* Technologie gesetzt, welche sich durch folgende Aspekte auszeichnet [61]:

- Organische, leicht entflammbare Elektrolyte werden durch keramische Festkörperelektrolyte ersetzt, was einerseits die Sicherheit und Lebensdauer erhöhen und andererseits die Alterung, ausgelöst durch unerwünschte Nebenreaktionen, reduzieren würde. Ebenso erlauben Festkörperelektrolyte den Einsatz bei höheren Temperaturen ( $> 60\text{ °C}$ ).
- Elektrochemisch stabile (0 - 5 V vs. Li), und dichte keramische Elektrolyte würden den erneuten Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial erlauben wodurch die Realisierung von Batterien mit einer hohen Energie- und Leistungsdichte möglich wäre. Ebenso könnten Hochvoltkathoden, mit einem Redox-Potential von 5 V eingesetzt werden, was bei organischen Elektrolyten zurzeit nicht möglich ist.

Festkörperelektrolyte (*solid state electrolytes* – SSE) können in kristalliner und gläserner Form oder als Glas-Keramik vorliegen. Die Palette an Festkörperelektrolyten reicht von LISICON (*lithium superionic conductor* – z.B.  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ) und NASICON-Strukturen (*sodium superionic conductor* – z.B. LATP:  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ) über Granate, Lithium-nitride ( $\text{Li}_3\text{N}$ ), -hydride ( $\text{LiBH}_4$ ), bis hin zu Argyroditen ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ) und Perovskiten [62-65].

SSE müssen elektronisch isolierend sein und eine möglichst hohe langreichweitige Ionenleitfähigkeit aufweisen. Generell ist die Leitfähigkeit um einige Größenordnungen kleiner als die von flüssigen, organischen Elektrolyten. Nichtsdestotrotz ist in den letzten Jahren viel Forschung in die Entwicklung neuer Festkörperelektrolyte geflossen, deren Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur im Bereich von  $10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$  liegen. Beispiele hierfür sind Sulfide bzw. Thiophosphate wie  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  [12] bzw.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  [66] oder Argyrodite in der Form von  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [67].

Trotz der guten Leitfähigkeiten von Sulfiden stellt sich deren Einsatz in *all-solid-state* Batterien (ASSBs) als problematischer heraus da die thermodynamische, als auch elektrochemische Stabilität gegen metallisches Lithium nicht gegeben ist [14].

Oxidische Systeme gelten als vielversprechende Klasse da sie, im Vergleich zu Sulfiden, eine bessere thermodynamische und elektrochemische Stabilität bei etwas geringerer Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  zeigen. Die besten Ergebnisse ( $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  bei RT) konnten mit Aluminium stabilisierten kubischen Granaten der chemischen Zusammensetzung  $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Al}_x\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) erzielt werden [68]. Durch die Dotierung von Granaten mit Al, Ge, Ga, Ta usw. können deren Eigenschaften individuell verändert werden [69]. Granate verfügen über ein großes elektrochemisches Stabilitätsfenster von 0 - 5 V gegen metallisches Lithium, was auf eine gute Grenzflächenstabilität hindeutet. Dennoch ist ein relativ hoher Grenzflächenwiderstand zwischen Lithium und Granaten ein Problem für den Einsatz in ASSBs [70, 71].

Lithiumborhydrid ( $\text{LiBH}_4$ ) zeigt eine gute Stabilität gegen metallisches Lithium da es selbst eine stark reduzierende Wirkung hat [72, 73]. Bei Raumtemperatur kristallisiert  $\text{LiBH}_4$  in orthorhombischer Form (Raumgruppe  $Pnma$ ) [74], welche eine schlechte ionische Leitfähigkeit aufweist (siehe Abbildung 5). Ab einer Temperatur von  $108^\circ\text{C}$  kommt es zu einer reversiblen Umwandlung in die hexagonale Phase (Raumgruppe  $P6_3mc$ ), welche über eine gute Leitfähigkeit im Bereich von  $1\text{ mS cm}^{-1}$  verfügt [75]. Diese Hochtemperaturphase weist eine Schichtstruktur, mit 2D Ionenbewegung [76] auf, welche durchs Einbringen von  $\text{LiI}$  auch bei Temperaturen  $< 108^\circ\text{C}$  stabilisiert werden kann [77-80].

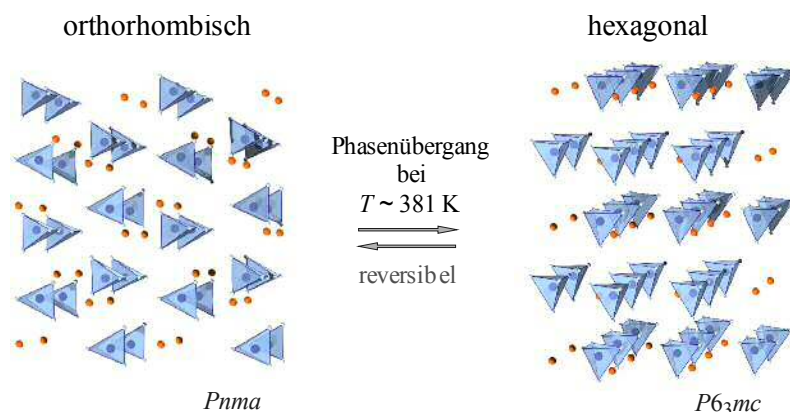


Abbildung 5: Kristallstruktur von  $\text{LiBH}_4$  in orthorhombischer und hexagonaler Form.

### 2.4.1 All-Solid-State Batterien

Trotz der großen Erwartungen langlebige, leistungsfähige ASSBs entwickeln zu können, müssen noch einige Hindernisse aus dem Weg geräumt werden. In Abbildung 6 ist der schematische Aufbau einer *all-solid-state* Batterie, mit ihren möglichen Problemquellen, skizziert (adaptiert aus ref. [81]).

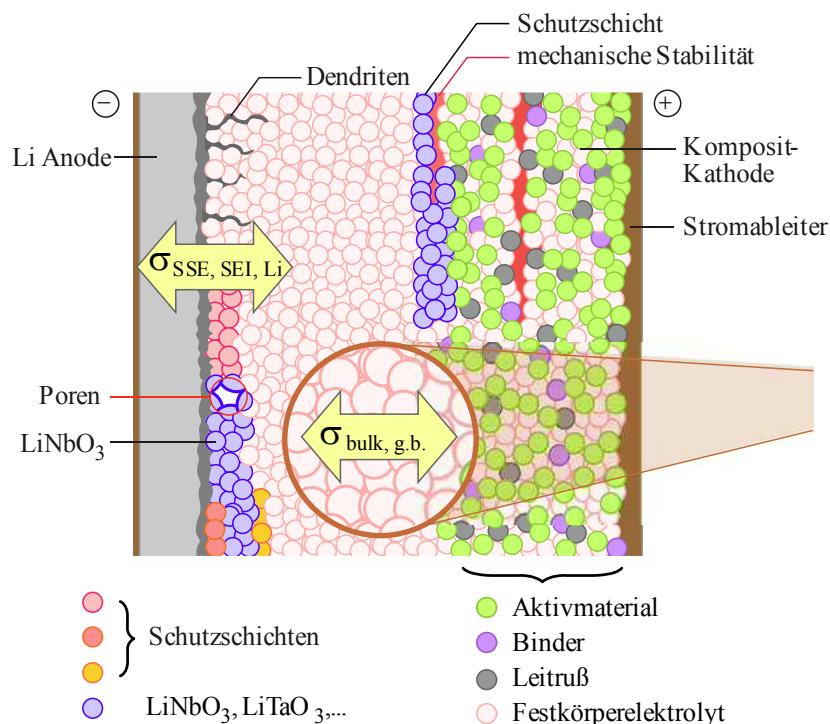


Abbildung 6: Querschnitt durch einer Festkörperbatterie bestehend aus Lithium-Anode und Komposit-Kathode welche durch eine (optionale) Schutzschicht zum Festkörperelektrolyten getrennt werden. Damit die elektrochemischen Prozesse an der Grenzfläche zum Aktivmaterial ablaufen können, muss der Komposit-Kathode neben Leitruß (und evtl. Binder) auch Festkörperelektrolyt beigemischt werden. Je nach Partikelgröße des Aktivmaterials ändert sich die gewichtsprozentige Zusammensetzung der Kathode, um eine möglichst große Grenzfläche zwischen SSE und Aktivmaterial zu haben. Die Leitfähigkeit des Festkörperelektrolyten setzt sich aus dessen Bulk- und Korngrenzenleitfähigkeit ( $\sigma_{\text{bulk, g.b.}}$ ) zusammen, und kann mittels Impedanz- bzw. NMR-Spektroskopie gemessen werden.

Viele bereits bekannte Festkörperelektrolyte besitzen zwar ein weites Stabilitätsfenster, sind aber nicht elektrochemisch stabil gegen metallisches Lithium [14, 63]. Dadurch kommt es zur Bildung von passivierenden Zwischenphasen die sich entweder positiv aber meistens negativ auf die Lebensdauer und Leistungsfähigkeit der ASSBs auswirken. Die Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes kann eine Folge dieser unerwünschten Nebenreaktion sein und stellt sich als wichtiger Parameter in der *all-solid-state* Technologie dar. Generell kann der Grenzflächenwiderstand durch Erhöhung der Grenzfläche zwischen Festkörperelektrolyt und Elektrode erniedrigt werden [71].

Um etwaige Freiräume (Poren) zwischen Elektrode und Festkörperelektrolyt aufzufüllen versucht man sehr dünne Zwischenschichten von z.B.  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$  einzubauen. Neben der positiven Wirkung auf die Grenzflächenstabilität kann auch der Lithiumtransport durch die Grenzflächen verbessert werden [70, 82]. Dennoch stellt sich die Einbringung solcher Schutzschichten gerade was Kosten und großtechnische Machbarkeit angehen als großer Herausforderung dar.

Eine Tatsache, die man trotz dichter keramischer Elektrolyte nicht ausschließen darf, ist die Möglichkeit von Dendritenbildung. Besonders bei spröden, oxidischen Festkörpern wie Granaten, welche nicht ausreichend verdichtet wurden, hat sich gezeigt, dass Dendriten entlang der Korngrenzen wachsen können [83, 84]. Folglich muss neben chemischer und elektrochemischer Stabilität eines Festkörperelektrolyten auch auf dessen mechanische Eigenschaften wie Härte oder Bruchzähigkeit geachtet werden [85].

Mechanische Stabilität und Elastizität des Festkörperelektrolyten spielt nicht nur aufgrund von Fahrzeugvibrationen eine Rolle – auch während des Zyklisierens kann es durch die Volumenänderung des Aktivmaterials, während Interkalation bzw. Extraktion von Lithium, zu einer Rissbildung an der Grenzfläche zwischen SSE zur Elektrode, oder innerhalb der Elektrode, kommen. Der SSE muss in der Lage sein diese Volumenschwankung kompensieren zu können. Ansonsten geht der Kontakt der Partikel untereinander verloren, was von einem Leistungsverlust bis zum vollständigen Versagen einer Batterie führen kann. Aufgrund dessen wird versucht einerseits Nanomaterialien zu verwenden, welche das notwendige freie Volumen für die Expansion zur Verfügung stellen, als auch Aktivmaterialien, welche nur eine geringe Volumenänderung – z.B. LTO – aufweisen.

### 2.4.2 Nanostrukturierung von Festkörpern

Die Performance der ASSBs hängt von der Leitfähigkeit des Elektrolyten an sich, und der Leitfähigkeit durch die Grenzfläche zu den Elektroden ab, wobei meist letzteres der limitierende Faktor ist. Je nach Partikelgröße der Festkörperelektrolyte wird die Leitfähigkeit entweder durch die bulk-Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{bulk}}$  (mikrokristallin) oder die Korngrenzenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{g.b.}}$  (nanokristallin) bestimmt. Liegen Festkörper in mikrokristalliner Form vor ist der Anteil an Grenzflächen relativ klein und die Diffusivität wird durch die des Bulks bestimmt [86].

Oft zeigen nanostrukturierte Festkörperelektrolyte, im Vergleich zu ihrer mikrokristallinen Form, eine bessere Lithiumdiffusivität [87, 88]. Dies ist auf den hohen Anteil an Grenzflächen zurückzuführen, in denen sich sehr mobile Ionen befinden. Ursache dafür könnten die erhöhte Anzahl an Defekten sowie ungeordnete wenn nicht sogar amorphe Strukturen sein [89].

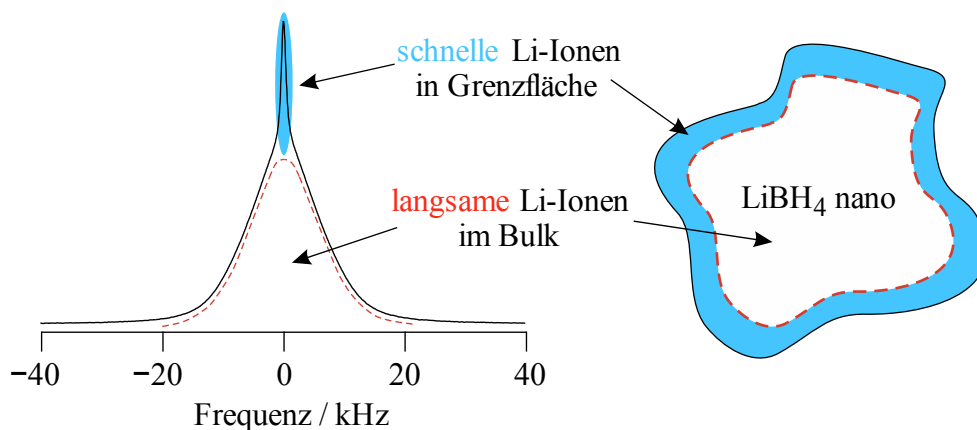


Abbildung 7:  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von nanokristallinem  $\text{LiBH}_4$ , welches 10 h in einer Kugelmühle gemahlen wurde. Die Linie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen – schnellen Lithium-Ionen in den Grenzflächenregionen und langsamen Lithium-Ionen im Bulk des Kristalls.

Eine Möglichkeit, zwei unterschiedlich schnelle Spezies an Ladungsträgern in einem Material festzustellen, bietet die Festkörper-NMR. In Abbildung 7 ist ein  ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von nanokristallinem  $\text{LiBH}_4$  dargestellt. Die Form der Linie zeigt, dass in diesem Material zwei unterschiedliche Spezies an Lithium vorhanden sind, die sich in

Bezug auf ihre Diffusivität unterscheiden. Die ca. 20 kHz breite Linie stellt hier die langsamen Lithium-Ionen im inneren des Kornes (Bulk) dar. Die sozusagen aufgesetzte schmale Linie kann den schnellen Lithium-Ionen in den Grenzflächenregionen zugeordnet werden [90].

Das Prinzip der Steigerung der Diffusivität durch Nanostrukturierung ist neben der Anwendung bei Festkörperelektrolyten auch für Aktivmaterialien gültig. Hier erhofft man sich durch Reduktion der Dimension eine Erhöhung der reversiblen Interkalationsrate von Lithium im Aktivmaterial, wodurch höhere Leistungen in einer Batterie erreicht werden können. Neben diesem Vorteil gibt es natürlich auch einige Nachteile, welche die Nanotechnologie nicht zum Allheilmittel für die Leistungssteigerung von Batterien macht.

Im Folgenden sind einige Vor- und Nachteile aufgelistet [91]:

- Nanostrukturierung ermöglicht elektrochemische Aktivität, welche beim Vorliegen von Materialien im Mikrometerbereich nicht möglich ist. Ein Beispiel wäre Rutil, welches erst elektrochemische Aktivität aufweist wenn dessen Partikelgröße im Nanometerbereich liegt (siehe Abschnitt 2.2.1)
- Aufgrund der kleineren Partikel wird die Diffusionslänge für Lithium-Ionen (und Elektronen) innerhalb des Partikels reduziert, wodurch höhere Interkalations- bzw. Extraktionsraten von Lithium erreicht werden können.
- Durch die große Oberfläche von Nanomaterialien ist die Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt, an welcher die elektrochemischen Reaktionen stattfinden, erhöht. Dies ermöglicht einen gesteigerten Lithium-Ionen-Transport durch die Grenzfläche. Diese große Grenzfläche ist vor allem bei ASSBs von großer Bedeutung, da es keinen flüssigen Elektrolyten gibt der in die Poren der Elektroden eindringen kann, und somit der Grenzflächenkontakt zwischen den beiden festen Phase (Elektrolyt und Aktivmaterial) ausschlaggebend für den Ladungsdurchtritt ist.
- Aufgrund des technologischen Fortschritts ist es möglich geworden, Nanomaterialien zu synthetisieren. Dennoch ist es oft schwierig deren Dimension zu kontrollieren, wodurch dies meist nur unter einem nicht besonders ökonomischen Aufwand möglich ist.



- Die große Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt kann zu einer erhöhten Anzahl an unerwünschten Nebenreaktionen, und Agglomeration der Partikel, führen.
- Nanomaterialien haben eine geringere Dichte als ihre mikrostrukturierten Formen. Dadurch ergibt dieselbe Masse an Aktivmaterial ein höheres Elektrodenvolumen, wodurch die volumetrische Energiedichte der Batterien sinkt.

### 2.4.3 Diffusion in Festkörpern

Schon im Jahre 1820 erkannte Michael Faraday an den Materialien  $\text{PbF}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  dass Diffusionsvorgänge nicht nur in gasförmiger und flüssiger, sondern auch in fester Materie ablaufen können [92]. Diffusion in Festkörpern erfolgt über Sprungprozesse von Atomen zwischen diskreten, verfügbaren Gitterplätzen. Diese freien Plätze sind auf das Vorhandensein von Defekten zurückzuführen und unabdingbar für den Transport der Teilchen durchs Kristallgitter. Leerstellen und Zwischengitterplätze spielen hier eine große Rolle und werden am Ende dieses Abschnitts genauer beschrieben.

Der ionische Transport im Kristallgitter ist über den Diffusionskoeffizient  $D$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ], (auch Diffusivität genannt) beschreibbar und kann mittels der Einstein-Smoluchowski-Gleichung [93] berechnet werden.

$$D = - \frac{a^2}{2 d \tau} \quad (2.12)$$

Dabei ist  $a$  die Sprungdistanz zwischen zwei Gitterplätzen,  $d$  ( $d=1,2,3$ ) die Dimensionalität und  $\tau$  die Verweilzeit (bzw. Zeitdauer) des Teilchens zwischen 2 erfolgreichen Sprüngen. Bei einem schnellen Ionenleiter liegt der Diffusionskoeffizient bei ca.  $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bis  $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Die Sprungrate  $\tau^{-1}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] gibt die Anzahl der Sprünge pro Zeiteinheit an und kann mittels NMR indirekt bestimmt werden [94]. Damit ein Sprung erfolgreich ist, muss eine bestimmte Energiebarriere  $E_a$  überwunden werden (siehe Abbildung 8), wodurch sich folgende Arrhenius-Beziehung ergibt:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

Mit  $\tau_0^{-1}$  als prä-exponentiellem Faktor,  $k_B$  als Boltzmann-Konstante und  $T$  als Temperatur in K. Je höher die Temperatur, desto leichter kann ein Teilchen die Energiebarriere überwinden.

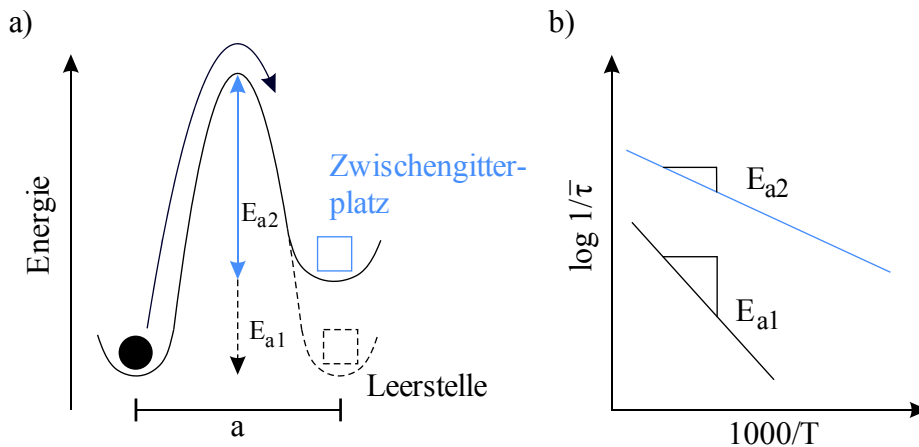


Abbildung 8: a) Schematische Darstellung der Potentiallandschaft in einer starren Kristallgitterstruktur. Die Gitterteilchen schwingen dabei in einer Potentialmulde – unter der Voraussetzung das Gitterfehler vorhanden sind kann das Gitterteilchen, unter Aufbringung einer gewissen Aktivierungsenergie, seinen Platz wechseln. Fall 1: Leerstellenmechanismus – das Teilchen springt auf eine Leerstelle (unter Überwindung der Aktivierungsenergie  $E_{a1}$ ) und dann gleich wieder zurück. Diese Art von Bewegung wird auch als Selbstdiffusion bezeichnet. Fall 2: Zwischengitterplatzmechanismus – das Teilchen springt auf einen Zwischengitterplatz – dabei kommt es zu einer Relaxation und Anpassung der Umgebung – ansonsten würde das Teilchen wieder auf seinen ursprünglichen Platz zurückspringen. Bei diesem Mechanismus muss eine geringere Aktivierungsenergie  $E_{a2}$  als in Fall 1 aufgebracht werden. b) Trägt man den Logarithmus der mittleren Sprungrate  $\bar{\tau}^{-1}$  gegen die inverse Temperatur auf kann aus der negativen Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie berechnen werden. Dabei ist  $E_{a2}$  kleiner als  $E_{a1}$ .

Wie unter Punkt 2.1 bereits kurz erwähnt ist die Diffusion als eine Bewegung von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgradienten definiert. Die treibende Kraft dieses Prozesses ist die Zunahme der Entropie  $\Delta S$ , wodurch es zu einer Angleichung der Konzentrationen kommt.

Durch die Fick'schen Gesetze [93] kann der Zusammenhang zwischen Teilchenfluss  $j$  und Konzentration  $c$  dargestellt werden. Das erste Fick'sche Gesetz besagt, dass die treibende Kraft für den eindimensionalen Teilchenfluss  $j_x$ , entlang der  $x$ -Achse (in isotropischen Medien), der Konzentrationsgradient  $\partial c/\partial x$  in  $x$ -Richtung ist:

$$j_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.14)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $D$  wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet, und beschreibt wie viele Teilchen pro Zeiteinheit durch eine definierte Fläche in  $x$ -Richtung durchtreten. Das Minuszeichen ergibt sich durch den entgegengesetzten Fluss der Teilchen zum Konzentrationsgradienten.

Wird der Teilchenstrom  $j$  auf dreidimensionale Diffusion in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung erweitert ergibt sich mit  $\nabla c$  – als Vektor des Konzentrationsgradienten – folgende Vektordarstellung:

$$j = -D \nabla c \quad (2.15)$$

Erfolgt die Diffusion anisotropisch – als richtungsabhängig – wird  $D$  als Tensor dargestellt.

Durch die Kombination vom ersten Fick'schen Gesetz mit der Kontinuitätsgleichung  $\partial c/\partial t = -\nabla j$  ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz, welches auch unter dem Namen Diffusionsgleichung bekannt ist:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D \nabla c) \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  kann (in Analogie zu Gleichung (2.13)) empirisch durch eine Arrhenius-Beziehung beschrieben werden:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

mit  $D_0$  als prä-exponentiellem Faktor.

## Defekte in Festkörpern

Defekte in Festkörpern sind notwendig, damit Ladungsträger überhaupt diffundieren können. In idealen Kristallen schwingt jedes Teilchen an seinem festen Gitterplatz und kann diesen nicht verlassen. Im Gegensatz zu diesen idealen Strukturen, die keine Defekte aufweisen, ist es in realen Strukturen aufgrund von Fehlern im Kristall thermodynamisch unvermeidbar, dass Defekte auftreten. Das liegt daran, dass ein ungeordneter Kristall einen niedrigeren Energiezustand  $\Delta G$  (Gibbs-Energie) im Vergleich zu seinem idealen Pendant aufweist (siehe Abbildung 9) [95].

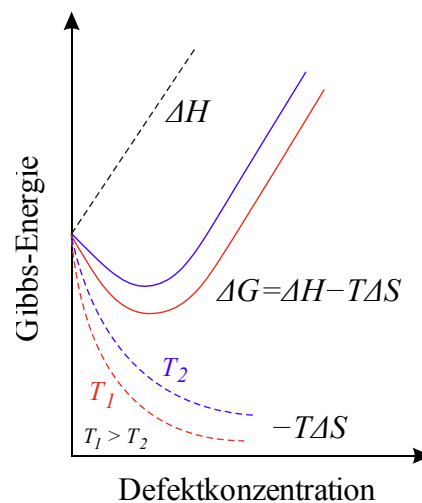


Abbildung 9: Abhängigkeit der Gibbs-Energie von der Defektkonzentration. Aufgrund höherer Temperaturen kommt es zu einer Zunahme an Defekten und der Entropie  $\Delta S$ . Je höher die Anzahl an Defekten desto niedriger die Gibbs-Energie des Kristalls (thermodynamisch bevorzugt) – dieser Zusammenhang kann mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  beschrieben werden.

Je nachdem wie groß der Bereich der Fehlern ist unterscheidet man zwischen Punktdefekten (nulldimensional), welche Fehlern im Kristallgitter beschreiben, und Defekten, welche einen größeren Bereich des Kristalls betreffen, wie z.B. Versetzungen (eindimensional), Stapelfehler und Korngrenzen (zweidimensional) [96].

Punktdefekte, die sich über verschiedene Mechanismen durch den Kristall bewegen und somit die Diffusion ermöglichen, können in intrinsische und

extrinsische Defekte unterteilt werden [97]. Intrinsische Defekte treten im „reinen Kristall“ auf, und können, wie in Abbildung 10 gezeigt, mittels Schottky- und Frenkel-Defekten beschrieben werden.

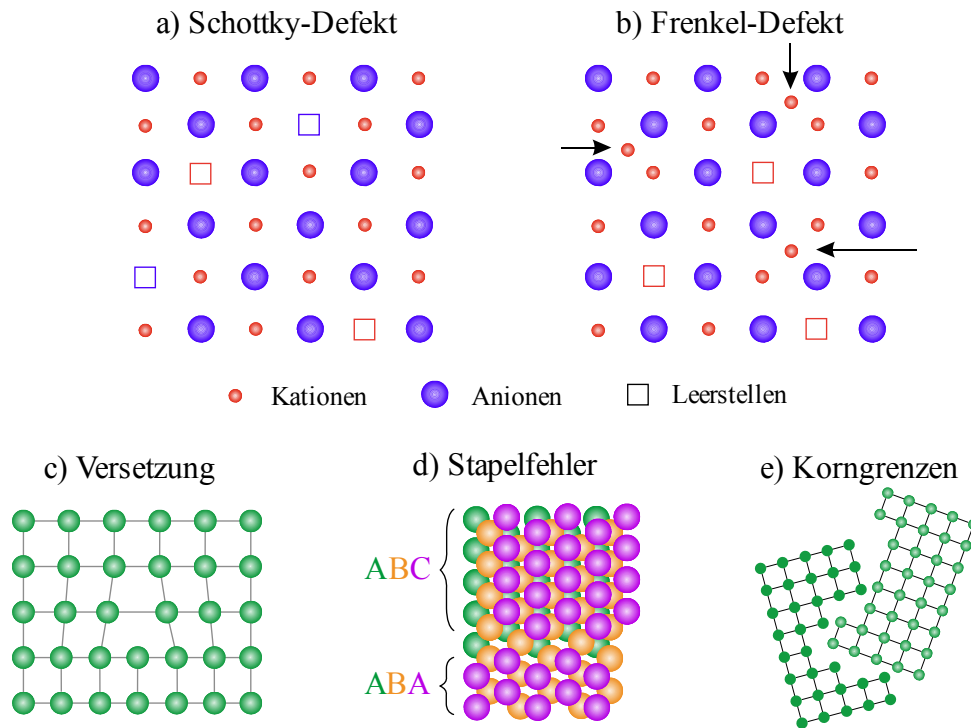


Abbildung 10: Schematische Darstellung von möglichen Punktdefekten in einem Kristallgitter. a) Schottky-Defekte entstehen durch Wanderung von Ionen an die Kristalloberfläche wodurch es zur Bildung (einer identen Anzahl) von Anion- als auch Kationenleerstellen an regulären Gitterplätzen kommt. b) Frenkel-Defekte entstehen durch Wanderung von Kationen auf normalerweise nicht besetzte Zwischengitterplätze (Oktaeder- oder Tetraeder-Lücken) wobei sie Leerstellen an ihren regulären Gitterplätzen erzeugen. Neben den Kationen können auch Anionen fehlgeordnet sein, wobei dies – aufgrund der Größe - eher seltener der Fall ist.

Extrinsische Defekte werden durch Dotierung oder Verunreinigungen verursacht. Beim Dotieren werden durch das Einbringen von Fremdatomen anderer Valenz – unter Einhaltung der Ladungsneutralität – zusätzliche Leerstellen generiert.

Eindimensionale Defekte treten als Kanten- (Abbildung 10c) oder Schrauben-Versetzung auf. Sie ergeben sich aus der Fehlausrichtung der Gitterebene im Kristall

und können sich über das gesamte Gitter erstrecken, was einen großen Einfluss auf die innere Struktur der Kristalle hat.

Zweidimensionale Defekte in Form von Stapelfehlern und Korngrenzen treten in polykristallinen Material überall dort auf, wo zwei oder mehrere Körner aufeinandertreffen. Oft weisen Korngrenzen, welche eine hohe Defektkonzentration bzw. ungeordnete Struktur in den Oberflächenregionen besitzen, eine höhere Diffusivität als im Bulk auf (siehe 2.4.2). Dies ist meist bei nanokristallinen Materialien der Fall. Liegen Festkörper in mikrokristalliner Form vor, ist der Anteil an Grenzflächen relativ klein und die Diffusivität wird durch die des Bulks bestimmt.

Der Sprung-Mechanismus des diffundierenden Atoms hängt von dessen Chemie und Größe ab, und wird stark von der Struktur des Kristallgitters und den darin vorhandenen Defekten beeinflusst. Generell kann man zwischen zwei Arten von Diffusionsmechanismen unterscheiden [93]:

- Diffusion über Leerstellen: Springt ein Atom, unter der Aufbringung einer gewissen Aktivierungsenergie, auf eine benachbarte Leerstelle hinterlässt es auf seinem ursprünglichen Platz eine Leerstelle. In diese Leerstelle kann wiederum ein benachbartes Atom springen. Diese Art von Diffusion findet hauptsächlich in Metallen und Legierungen statt. Handelt es sich um ein reines Metall kann diese Form der Diffusion als Selbstdiffusion bezeichnet, und durch Einbringung von radioaktiven Isotopen messen werden.
- Diffusion über Zwischengitterplätze: Diese Art von Diffusion ist nicht auf Defekte im Kristallgitter angewiesen. Vorwiegend kleine Atome springen von einem zum nächsten verfügbaren Zwischengitterplatz. Im Vergleich zur Diffusion über Leerstellen ist der Diffusionskoeffizient hier um einiges größer.

## 2.5 Analytische Methoden

### 2.5.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (CV) ist eine sehr beliebte und weit verbreitete Technik, um quantitative Informationen über elektrochemische Reaktionen zu erhalten. Sie gibt Aufschluss über ablaufende Redox-Prozesse (Redox-Potentiale), Reaktionsmechanismen (Kinetik von heterogen ablaufenden Elektronen-Transfer Reaktionen) und Absorptionsprozesse [98].

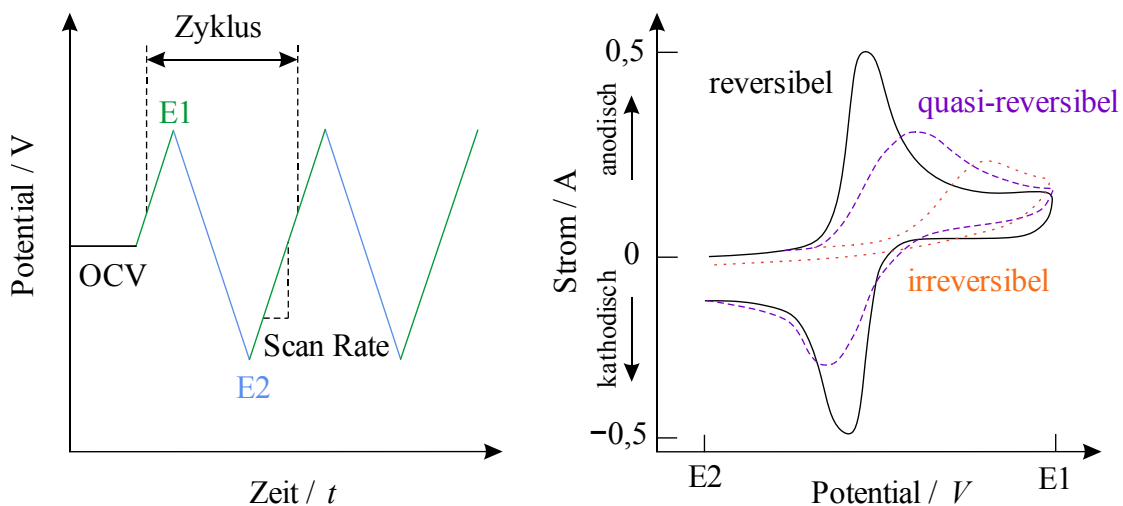


Abbildung 11: a) Schematischer Ablauf einer CV Messung b) charakteristische CVs von elektrochemischen Reaktionen welche reversibel (diffusionskontrolliert, schnelle Kinetik) quasi-reversibel (abhängig von Kinetik und Massetransport) und irreversibel (Kinetik gehemmt) ablaufen.

Bei dieser Technik wird das Elektrodenpotential linear, mit einer gewissen Potentialänderung pro Zeit (Scan Rate in  $\text{mV s}^{-1}$ ) geändert, und der daraus resultierende Strom gemessen. Der abgetastete Potentialbereich ist durch die beiden Endpotentiale E1 und E2 begrenzt (siehe Abbildung 11). Welche Reaktionen ablaufen (Oxidation/Reduktion bzw. Auflösung/Abscheidung), hängt von der Wahl der Endpotentiale ab.

Ein voller Scan von E1 zu E2 und wieder zurück wird als Zyklus bezeichnet. Werden mehrere Zyklen aufgezeichnet können Änderungen der elektrochemischen Reaktionen (z.B. durch ein Verschwinden oder Hinzukommen von Peaks) beobachtet werden. Ein CV zeigt also den resultierenden Strom als eine Funktion des Potentials. Dadurch können elektrochemisch aktive Bereiche bzw. Redox-Potentiale (welche an den Elektroden ablaufen) identifiziert und zugeordnet werden.

Die Form der resultierenden Strom-Potential Kurve ist charakteristisch für die ablaufenden elektrochemischen Reaktionen, wodurch es möglich ist abzuschätzen ob diese kinetischer oder diffusionskontrollierter Natur sind. Es kann zwischen drei unterschiedlichen Reaktionsarten unterscheiden werden [99]:

- Reversibel: Bei einer reversiblen Reaktion ist die Rate des Elektronentransfers bzw. Ladungsdurchtritt bei allen Potentials so schnell, dass der diffusionskontrollierte Massetransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Bei Änderung der Scan-Rate bleiben die Redox-Potentiale konstant. Wird eine höhere Scan-Rate gewählt, kommt es zu höheren Strompeaks und umgekehrt. Die Scan-Rate definiert die Dicke der Diffusionsschicht. Bei geringen Raten bildet sich diese weiter weg von der Elektrodenoberfläche wodurch es zu einem niedrigeren Elektronenfluss, und somit messbarem Strom, kommt.
- Quasi-reversibel: Hier sind die Rate des Elektronentransfers als auch des Massetransports in derselben Größenordnung. Durch die Erhöhung der Scan-Rate kommt es zu einem Anstieg des Massetransports. Dies äußert sich durch eine Verschiebung der Potentiale da eine Überspannung notwendig ist um die Rate des Elektronentransfers aufrecht zu erhalten.
- Irreversibel: Die Rate des Ladungsdurchtritts ist kleiner als die des Massetransports. Meistens kommt es bei der Rückreaktion zu keinem Strompeak.



### 2.5.2 Galvanostatisches Zyklisieren

Beim galvanostatischen Zyklisieren wird ein konstanter (positiver bzw. negativer) Strom an die Arbeitselektrode angelegt und der sich daraus ergebende Spannungsverlauf aufgezeichnet [100]. Dieser Strom wird so lange appliziert, bis ein gewähltes Endpotential erreicht wird. Die dabei generierte Ladung  $Q$  ist das Produkt aus dem Strom  $I$  mal der Zeit  $t$  (siehe Abbildung 12). Danach kann entweder eine stromlose Phase programmiert, oder gleich die Stromrichtung geändert werden. Durch das Laden und Entladen einer Elektrode können charakteristischen Spannungskurven generiert werden.

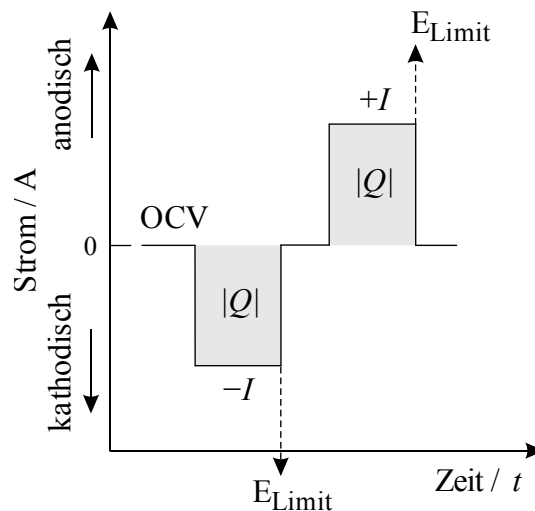


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf einer galvanostatischen Zyklisierung mit Potentialbegrenzung.

Das Faraday-Gesetz [19] besagt, dass während einer elektrochemischen Reaktion die generierte Ladungsmenge  $Q$  proportional zur umgesetzten Stoffmenge ist.

Mit welchem Strom  $I$  eine Elektrode betrieben wird, kann mit Hilfe dieses Zusammenhanges bestimmt werden:

$$I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} \quad (2.18)$$

wobei  $m$  die elektrochemisch aktive Masse der Elektrode,  $z$  die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $M$  die molare Masse des Aktivmaterials angibt. Da sich die Ströme meist auf eine sogenannte C-Rate beziehen ist  $t = 3600$  s bzw. 1 h.

Die C-Rate ist eine sehr wichtige Kenngröße bei der Zyklisierung einer Batterie. Dabei wird der maximale Lade- bzw. Entlade-Strom  $I_{max}$  auf die Nennkapazität der Batterien  $C_N(\text{Ah})$  bezogen:

$$C = \frac{I_{max}}{C_N} \quad (2.19)$$

Die Einheit der C-Rate wird in  $\text{h}^{-1}$  angegeben. Wird beispielsweise eine Batterie mit einer Kapazität von 20 Ah mit 1 C zyklisiert so fließen in einer Stunde 20 A. Bei höheren C-Raten werden höhere Ströme in einer kürzeren Zeit appliziert.

Werden Batterien bei hohen C-Raten bzw. Strömen betrieben, ist der dadurch beeinflusste Ionentransport nicht mehr diffusionskontrolliert, sondern kinetisch gehemmt. Dadurch kann nur eine geringere Ladung bzw. Kapazität aus der Zelle entnommen werden.

Die Coulomb Effizienz (angegeben in %) ist eine wichtige Kenngröße, wenn es um die Lebensdauer eine Batterie geht. Sie ergibt sich aus dem Quotienten der Ladung welche aus der Batterie entnommen ( $Q_{entladen}$ ) wurde durch die Ladung, welche zuvor hineingesteckt wurde ( $Q_{laden}$ ):

$$\text{Coulomb Effizienz \%} = \frac{Q_{entladen}}{Q_{laden}} \cdot 100 \quad (2.20)$$

### 2.5.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine weitverbreitete Methode, um Diffusionsparameter in Festkörperelektrolyten bzw. Festkörpern im Allgemeinen zu untersuchen. Dabei wird das zu untersuchende Material in Form einer Tablette zwischen zwei Elektroden platziert. Neben der Impedanz an sich kann die langreichweitige Leitfähigkeit  $\sigma'$  (und die dielektrische Permittivität  $\varepsilon$ ) in Abhängigkeit von der Frequenz, bei unterschiedlichen Temperatur, bestimmt werden. Genauere Informationen über Impedanzspektroskopie können folgendem Buch [101] entnommen werden.

Bei der Impedanzspektroskopie wird eine sinusförmige Wechselspannung  $U(t)$ , als eine Funktion der Zeit  $t$ , mit der Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  und einer Amplitude von  $U_0$  an die Probe angelegt:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.21)$$

Der daraus resultierende, über die Probe fließende, sinusförmige Strom  $I(t)$ , hat dieselbe Frequenz wie das Spannungssignal, weist aber eine Phasenverschiebung  $\varphi$  und eine andere Amplitude  $I_0$ , auf (siehe Abbildung 13).

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.22)$$

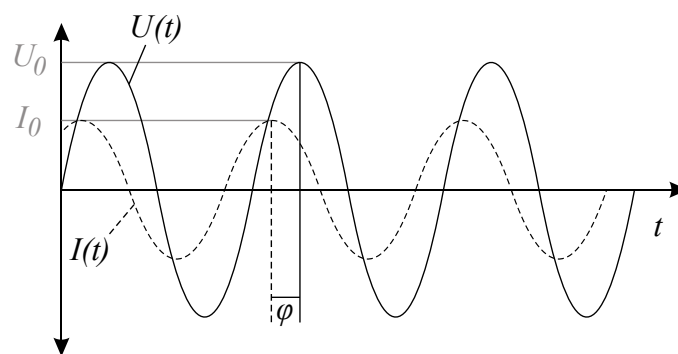


Abbildung 13: Darstellung der sinusförmigen Wechselspannung  $U(t)$  und des nachlaufenden, um die Phase  $\varphi$  verschobenen, sinusförmigen Strom  $I(t)$ .  $U_0$  und  $I_0$  stellen den maximalen Ausschlag, der jeweiligen Funktion, dar.

Kommt es zu keiner Phasenverschiebung, so handelt es sich um einen idealen Widerstand  $R$  welcher mithilfe des Ohm'schen Gesetzes  $R = U_0/I_0$  beschrieben werden kann. Analog dazu kann der komplexe Widerstand  $Z$  folgendermaßen formuliert werden:

$$Z(t, \omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \varphi)} \quad (2.23)$$

Die Impedanz setzte sich also als Produkt aus einem Term  $|Z|$  und der Phasenverschiebung  $\varphi$  zusammen. Aufgrund der Eulerschen Formel

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (2.24)$$

ist es möglich die Impedanz als eine komplexe Funktion zu beschreiben, wodurch sich die Formeln 2.21 und 2.22 folgendermaßen darstellen lassen:

$$\tilde{U}(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (2.25)$$

$$\tilde{I}(t) = I_0 e^{i\omega t - i\varphi} \quad (2.26)$$

Daraus ergibt sich für die Impedanz  $\tilde{Z}$  in Anlehnung an Formel 2.23:

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{U}(t)}{\tilde{I}(t)} = |\tilde{Z}| e^{i\varphi} = |\tilde{Z}| (\cos \varphi + i \sin \varphi) \equiv Z' + i Z'' \quad (2.27)$$

Die Impedanz setzt sich also aus einem Realteil  $Z'$  und einem Imaginärteil  $Z''$  zusammen. Dabei stellt der Realteil den Widerstand  $Z'$  ( $R$ ) gegen einen Stromfluss dar und der Imaginärteil  $Z''$  gibt Aufschluss über die Fähigkeit elektrische Energie zu speichern (Kondensator).

Eine häufige Darstellungsweise ist das Nyquist-Diagramm wo der Realteil auf der x-Achse und der negative Imaginärteil  $Z''$  auf der y-Achse aufgetragen sind (siehe Abbildung 14). Jeder Punkt im Nyquist-Diagramm entspricht der Impedanz  $\tilde{Z}$  bei einer bestimmten Frequenz und kann als Vektor mit der Länge  $|\tilde{Z}|$  und dem Phasenwinkel  $\varphi$ , als auch über den Schnittpunkt von  $Z'$  mit  $Z''$ , beschrieben werden. Die Frequenz nimmt dabei von rechts nach links zu.

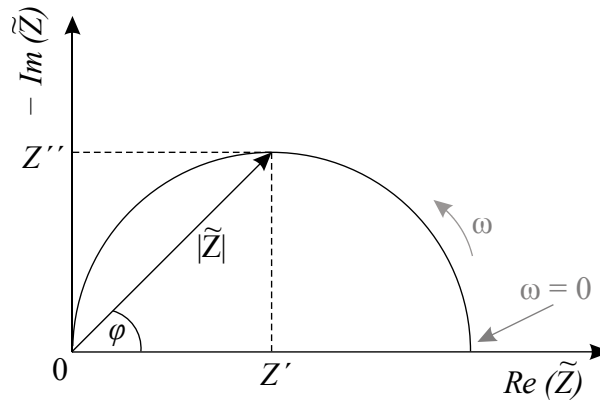


Abbildung 14: Nyquist-Darstellung der Impedanz  $\tilde{Z}$  in einer komplexen Zahlenebene mittels Polarkoordinaten ( $|\tilde{Z}|/\varphi$ ) und kartesischen Koordinaten ( $Z'/Z''$ ).

Die Interpretation von Impedanzspekten erfolgt durch Zuordnung von elektrischen Bauteilen. Dabei handelt es sich um eine Kombination von Widerständen ( $R$ ), Kondensatoren ( $C$ ) und Induktivitäten ( $L$ ). Das Nyquist-Diagramm in Abbildung 14 würde beispielweise dem Ersatzschaltbild eines RC-Gliedes entsprechen. Das RC-Glied setzt sich aus einer Parallelschaltung von einem Widerstand mit einem Kondensator zusammen und erscheint typischerweise als ein Halbkreis.

Die spezifische Impedanz  $\tilde{\rho}$  bezieht sich auf die Fläche  $A$  und die Dicke  $l$  des zu untersuchenden Materials:

$$\tilde{\rho} = \tilde{Z} \cdot \frac{A}{l} \quad (2.28)$$

Der Kehrwert der spezifischen Impedanz ergibt die spezifische Leitfähigkeit  $\tilde{\sigma}$ ,

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot \frac{l}{A} \quad (2.29)$$

welche sich wiederum aus einem Realteil  $\sigma'$  und einem Imaginärteil  $\sigma''$  zusammensetzt.

$$\tilde{\sigma} = \sigma' + i \sigma'' \quad (2.30)$$

Leitfähigkeitsspektren setzen sich aus Isothermen unterschiedlicher Temperaturen zusammen wobei der Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma'$  in Abhängigkeit von der Frequenz doppelt logarithmisch aufgetragen wird. Die Isothermen zeigen dabei unterschiedliche charakteristische Regionen (siehe Abbildung 15), welche Informationen über den Ionentransport im Material liefern.

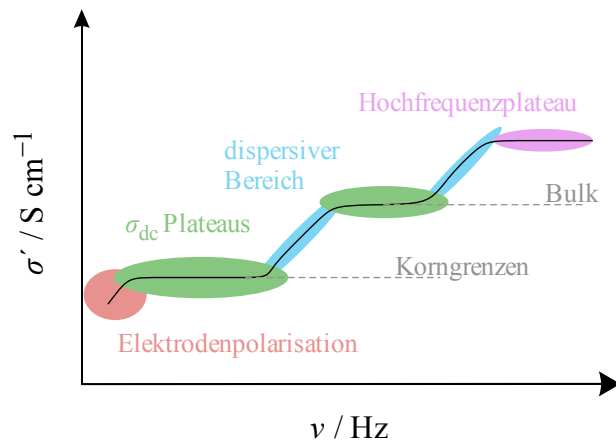


Abbildung 15: Darstellung einer typischen Leitfähigkeitsisotherme mit charakteristischen Bereichen.

Werden blockierende Elektroden verwendet kommt es bei höheren Temperaturen und niedrigen Frequenzen zu Polarisierungseffekten. Diese werden durch die Akkumulation von Ionen an der Grenzfläche zur Elektrode hervorgerufen. Die daraus resultierende Raumladung hemmt den weiteren Ionentransport zur Elektrode wodurch die Leitfähigkeit sinkt.

Der frequenzunabhängige Teil der Leitfähigkeit wird als  $\sigma_{dc}$  Plateau bezeichnet und spiegelt den langreichweitigen Ionentransport über das untersuchte Material wider. Anhängig von der Temperatur kann man unterschiedliche Leitfähigkeitsbeiträge aus dem  $\sigma_{dc}$  Plateau der Isothermen ablesen. Bei niedrigen Temperaturen wird die Bulkleitfähigkeit sichtbar, wohingegen bei hohen Temperaturen der Leitfähigkeitsbeitrag der Korngrenzen erfasst werden kann [102].

In Festkörpern folgt die  $\sigma_{dc}$ -Leitfähigkeit der Isothermen einem Arrhenius-Verhalten gemäß

$$\sigma_{dc} T \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

mit  $T$  als Temperatur in K,  $E_a$  als Aktivierungsenergie und  $k_B$  als Boltzmann-Konstante. Durch diesen Zusammenhang ist es möglich, die durchschnittliche Aktivierungsenergie der langreichweitigen Ionenleitfähigkeit zu bestimmen. Im dispersiven Bereich nimmt die Leitfähigkeit mit der Frequenz zu, was auf das nicht ideale Verhalten von realen Festkörpern, mit korrelierter Bewegung der Ladungsträger, zurückzuführen ist.

Was bei der Interpretation von langreichweitiger Ionenleitfähigkeiten aus dem  $\sigma_{dc}$  Plateau berücksichtigt werden muss ist die Möglichkeit das auch andere Ladungsträger wie z.B. Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen können.

Die Leitfähigkeit ist gekoppelt an den Ladungs-Diffusionskoeffizient  $D^\sigma$ , welcher über die Nernst-Einstein-Gleichung berechnet werden kann:

$$D^\sigma = \frac{\sigma_{dc} k_B T}{N q} \quad (2.32)$$

Wobei  $N$  die Ladungsträgerdichte und  $q$  die Ladung der Ionen darstellt.

### 2.5.4 Festkörper - Kernspinresonanz (NMR)

Zusammen mit der Leitfähigkeitsspektroskopie ist die Kernspinresonanz die Analysetechnik der Wahl, um Ionendynamik in Festkörpern auf unterschiedlichen Längenskalen zu messen. Man nutzt die Wechselwirkung von Atomkernen mit Magnetfeldern und elektrischen Feldgradienten, um dynamische Parameter und deren Beziehung zur lokalen Struktur zu untersuchen [81]. Es ist möglich zwischen dem lokalen und langreichweitigen Ionen-transport zu unterscheiden. Neben Informationen über Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) und Sprungraten ( $\tau^{-1}$ ) kann auch auf Diffusionspfade im Kristallgitter (Dimensionalität) rückgeschlossen werden. Detaillierte Information kann folgenden Referenzen entnommen werden [103].

Kernspinresonanz beruht auf der Wechselwirkung eines Atomkerns, welcher einen Kernspin besitzen, mit einem Magnetfeld. Der Kernspin verfügt über einen Drehimpuls  $I$  (einen Vektor bestimmter Orientierung), welcher ein messbares magnetisches Moment  $\mu$  erzeugt:

$$\mu = \gamma \cdot I \quad (2.33)$$

mit  $\gamma$  als gyromagnetischem Verhältnis, einer Art Proportionalitätsfaktor der sich je nach Atomkern unterscheidet. Die Summe der magnetischen Momente der Atomkerne erzeugt eine Magnetisierung  $M$  im externen Magnetfeld  $B_0$ . Der messbare Betrag des Spin-Drehimpulses  $I_z$  (ein Vektor bestimmter Richtung und Größe) wird durch die Kernspinquantenzahl  $i$  bestimmt und kann laut Quantenmechanik nur diskrete Werte annehmen:

$$|I| = \sqrt{i(i+1)}\hbar \quad (2.34)$$

Wobei  $i$  nur halb- oder ganzzahlige Werte annehmen kann und  $\hbar$  die Planck-Konstante darstellt. Jedem Drehimpuls kann eine magnetische Kernspinquantenzahl  $m_I$  zugeordnet werden  $I_z = m_I\hbar$ , welche Werte von  $-I, -(I-1), \dots, (I-1), I$  annehmen kann. Ohne ein äußeres Magnetfeld sind die Zustände  $m_I$  energetisch entartet. Wird ein externes Magnetfeld  $B_0$  (mit Ausrichtung in der z-Achse) auf das magnetische Moment ausgeübt, so erfährt dieses Moment einen Drehimpuls da es versucht sich am Feld auszurichten. Infolge dessen verläuft  $\mu_z$  (bzw.  $M_0$ ) in Richtung  $B_0$  um die z-



Achse mit der Larmor-Frequenz  $\omega_0 = -\gamma B_0$  (Abbildung 16 a). Aufgrund des Zeemann-Effekts kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus  $E_m$  in  $(2I + 1)$  mögliche Zustände.

$$E_m = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma m_I \hbar B_0 \quad (2.35)$$

Betrachtet man zum Beispiel den  ${}^7\text{Li}$ -Kern, welcher einen Spin  $I=3/2$  hat, kommt es zu einer Aufspaltung in 4 energetisch unterschiedliche Niveaus (siehe Abbildung 16).

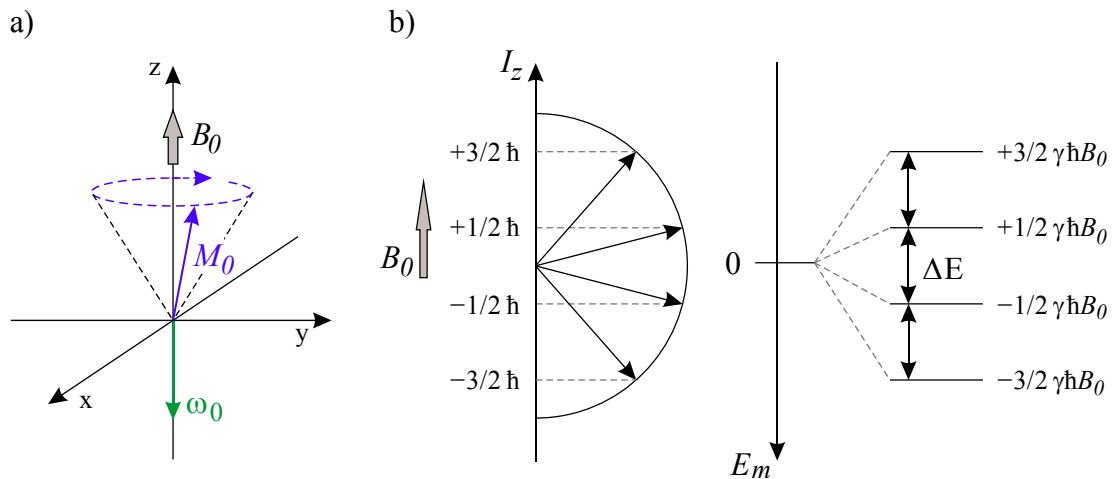


Abbildung 16: a) Darstellung des Magnetisierungsvektors  $M_0$  in externen Magnetfeld  $B_0$  unter thermodynamischem Gleichgewicht. Der Drehimpuls von  $M_0$  erfolgt mit der Larmor-Frequenz  $\omega_0 = -\gamma B_0$ . b) Aufspaltung der Zeemann-Energieniveaus  $N$  für einen Spin  $I=3/2$  Kern in einem externen Magnetfeld  $B_0$ .  $I_z$  kann hier 4 diskrete Orientierungen annehmen, was wiederum zu einer Aufspaltung in 4 abstandsgleiche Energieniveaus  $E_m$  führt.

Im thermischen Gleichgewicht erfolgt die Besetzung der Zeeman-Niveaus  $N$  gemäß der Boltzmann-Verteilung und ist temperaturabhängig. Durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung der Energie  $\Delta E = h\nu$  können Übergänge zwischen den Energieniveaus unter folgender Resonanz-Beziehung stattfinden:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 = h\nu \quad (2.36)$$

Die während eines NMR-Experiments messbare Gesamtmagnetisierung  $M$ , einer Probe mit dem Volumen  $V$ , setzte sich aus der Vektorsumme aller magnetischen Momente  $\mu_i$  (von  $n$  Kernspins) zusammen:

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i=0}^n \mu_i \quad (2.37)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt  $M = M_0$ , wobei sich  $M_0$  nur aus der Summe der  $z$ -Komponenten  $M_z$  zusammensetzt. Wird nun während des NMR-Experiments das thermische Gleichgewicht durch einen Radiofrequenzpuls (rf-Puls), der Energie  $\Delta E$  gestört, kommt es durch Energieniveauechsel der Spins zu einem Nicht-Gleichgewichtszustand (siehe Abbildung 17). Die Relaxation zurück in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand folgt mit der Rate  $1/T_1$ :

$$\frac{\partial M_z}{\partial t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.38)$$

Die zugehörige Zeit  $T_1$  wird auch als Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet, da während dieser Zeit die durch den Puls aufgenommene Energie wieder an die Umgebung – also das Gitter – abgegeben wird. Ist zur Zeit  $t = 0$  die Magnetisierung  $M_z(t) = 0$  kommt es während der  $T_1$ -Relaxation zu einem Wiederaufbau des Magnetisierungsvektors  $M_z$ , wodurch sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$M_z(t) = M_0 - M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (2.39)$$

Der Wiederaufbau des Magnetisierungsvektors  $M_z$  – also die Relaxation in den Gleichgewichtszustand – induziert in der Spule eine Wechselspannung, welche exponentiell abklingt. Dieser Induktionszerfall (*free induction decay* – FID) wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Durch Fouriertransformation des FID erhält man das typische NMR-Spektrum.

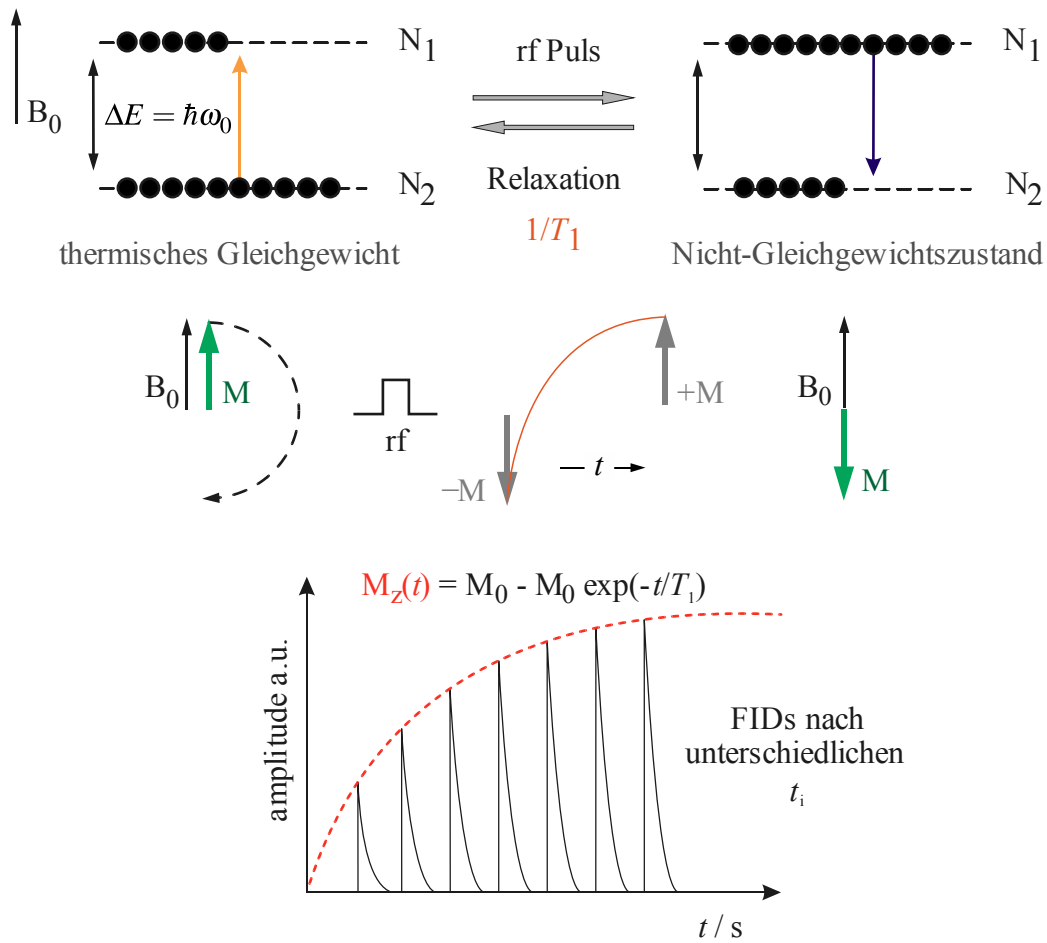


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer Spin-Gitter-Relaxationsmessung. Wird eine Probe im thermischen Gleichgewicht durch einen ein rf-Puls, welcher senkrecht zu  $B_0$  wirkt und mittels einer Spule in der  $xy$ -Ebene erzeugt wird, gestört kommt es zu Energieübergängen der Kernspins. Die Zeit  $T_1$ , auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, spiegelt die Rückkehr in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand wider. Bei einer  $T_1$  Messung wird der Magnetisierungsvektor  $M_z$  durch einen  $90^\circ$  Puls umgeklappt – der Wiederaufbau der Magnetisierung  $M_z(t)$  wird nach unterschiedlichen Zeiten  $t_i$  gemessen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

---

Die Ergebnisse dieser Dissertation werden in einer kumulativen Form zusammengetragen. Es handelt sich um ein *peer-review* Paper **P1** in einer Fachzeitschrift, und zwei noch nicht veröffentlichte, aber zum Teil eingereichte Manuskripte **M1** und **M2**.

Diese Dissertation ist durch eine grundlagenorientierte Zusammenarbeit mit einem industriellen Partner (AVL List) entstanden. Die behandelten Themengebiete sind dadurch sehr unterschiedlich aufgestellt. Dennoch verfolgen sie das gleiche Ziel – die Realisierung von leistungsstarken, sicheren und nachhaltigen elektrochemischen Speichern.

Die Ergebnisse der Dissertation, mit den dazugehörigen Veröffentlichungen, lassen sich in zwei unterschiedliche Teile gliedern:

- **Alterungsuntersuchungen an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien**
  - 3.1 **M1:** *Ageing of Tesla Model S 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid Electrolyte Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power*
  
- **Charakterisierung von Festkörperelektrolyten in Bezug auf ihre Lithium-Dynamik und deren Einsatz in *all-solid-state* Batterien**
  - 3.2 **P1:** *Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries - Probing jump rates and activation energies through time-domain Li NMR*
  - 3.3 **M2:** *All-Solid State Batteries based on Micro- and Nanocrystalline LiBH<sub>4</sub>*
    - 3.3.1 *Statische NMR-Messungen an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub>*

Im den folgenden Abschnitten 3.1 - 3.3.1 werden die einzelnen Paper bzw. Manuskripte präsentiert und genauer beschrieben.

### 3.1 Alterung an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien

In enger Partnerschaft mit unserem industriellen Partner (AVL List) haben wir das Alterungsverhalten von kommerziellen Lithium-Ionen Zellen untersucht. Die verwendeten Zellen wurden einem bereits betriebenen Tesla Modell S Elektrofahrzeug entnommen.

Ziel war es, die Zellen einer gezielten Alterung auszusetzen. Die Einbußen in der elektrochemischen Leistungsfähigkeit wurden in Form von Kapazitätsverlust und Widerstandserhöhung eruiert. Durch *post mortem*-Analyse wurde versucht, die Änderung in der Leistungsfähigkeit gewissen Alterungsmechanismen zuzuordnen.

Die zyklische Alterung wurde in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und Zyklenanzahl aufgezeichnet. Die kalendarische Alterung wurde simultan, in Abhängigkeit zur Temperatur und dem *state of charge*, beobachtet.

Bei der untersuchten *high-energy* 18650 Panasonic Zelle stellte sich heraus, dass der Betrieb bei hohen Temperaturen der Haupteinflussfaktor für Alterung in Form von Kapazitätsverlust und Impedanzerhöhung ist. Nach 500 Zyklen bei 25 °C und 40 °C liegt der Kapazitätsverlust bei etwa 12 %, wohingegen er bei 60 °C schon 22 % beträgt. Die Impedanzmessungen widerspiegeln denselben Trend.

Der Aufbau der SEI, insbesondere die Anreicherung von LiF durch Elektrolytzersetzung, wurde als Funktion der Zyklenanzahl und der Temperatur verfolgt. *Post mortem*-Analysen zeigen, dass die Lithium- und Fluoridkonzentration in der SEI, sehr gleichmäßig über den Anodenwickel erfolgt. Die steigende Anzahl an Zyklen, aber vor allem die Temperatur, führen zu einem Anstieg der Fluoridkonzentration, wohingegen die Lithiumkonzentration mehr oder weniger konstant bleibt. Die quantitative Analyse von Fluorid scheint ein geeignetes Instrument zu sein, um Alterung in Form von SEI-Änderungen zu erfassen. In der Tat konnte eine Korrelation zwischen Widerstandsanstieg der Zellen (elektrochemische Tests) und Zunahme an Fluoridkonzentration in der SEI (*post mortem*-Analysen) gezeigt werden. Dieser Zusammenhang scheint auf den ersten Blick keine neue Erkenntnis zu sein – dennoch wurde diese Aussage nach unserem Wissen kaum mit elektrochemischen als auch quantitativ, analytischen *post mortem*-Messungen an Vollzellen untermauert.

Manuskript 1:

M. Uitz,<sup>1</sup> M. Sternad,<sup>1</sup> S. Breuer,<sup>1</sup> C. Täubert,<sup>2</sup> T. Traußnig,<sup>2</sup> V. Hennige,<sup>2</sup> I. Hanzu<sup>1</sup>  
and M. Wilkening<sup>1</sup>

**Ageing of Tesla Model S 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid  
Electrolyte Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power**

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

<sup>2</sup>AVL LIST GmbH, 8020 Graz, Austria

*under review*

# Ageing of Tesla Model S 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid Electrolyte Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power

*M. Uitz,<sup>1</sup> M. Sternad,<sup>1</sup> S. Breuer,<sup>1</sup> C. Täubert,<sup>2</sup> T. Traußnig,<sup>2</sup> V. Hennige,<sup>2</sup> I. Hanzu<sup>1</sup> and M. Wilkening<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Institute for Chemistry and Technology of Materials,

Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria.

<sup>2</sup>AVL LIST GmbH, 8020 Graz, Austria

**Abstract.** The long-term performance of commercial lithium-ion batteries used in today's electric vehicles is of utmost importance for automotive industry. Here, we use 18650 cells of Panasonic to elucidate the origins of capacity fading and impedance increase during both calendar and cycle ageing. Full cell testing is systematically carried out at three different temperatures (25 °C, 40 °C, 60 °C). The cells are galvanostatically cycled at different C-rates (0.33 C to 1 C) and calendar ageing is monitored at 4 different state-of-charges (SOC). Operation at high temperatures turns out to have the largest effect on both the capacity and direct current (DC) impedance. As an example, after 500 cycles at 25 °C and 40 °C capacity fading is approximately 12 %, while at 60 °C the fading reaches 22 %. Our DC impedance measurements reveal the same trend. Post mortem analysis indicate that ageing is strongly related to changes of the solid electrolyte interphase (SEI). Hence, the changes in electrochemical performance are correlated with the change in composition (and thickness) of the SEI formed. In particular, we quantitatively measure the formation of electrically insulating LiF and observe a correlation between overall DC impedance of the cells and lithium fluoride of the SEI.

**keywords:** lithium-ion batteries; ageing; capacity fade; impedance; solid electrolyte interphase (SEI)

## 1 Introduction

Li-ion batteries are considered one of the most attractive energy storage devices for years to come. They benefit from a high specific capacity combined with a good cycle life. In order to further enhance conventional lithium-ion technology it is necessary to develop new materials and to improve existing concepts. In particular, the latter includes ageing studies on, *e.g.*, commercially available batteries. Such studies are essential for predicting the practical lifetime of the batteries and for assisting in identifying the main failure mechanisms that may, for

example, involve lithium plating, passivating surface films properties, co-intercalation, dissolution or electrochemical re-plating of metal ions.

In particular, for automotive applications, where long cycle and calendar life is indispensable, accurate knowledge about the origins of battery ageing is a major point of interest since it helps predict the operational lifetime of the systems. Understanding and identifying the main failure mechanisms, induced by certain operating conditions, would be a significant step forward in terms of reliability and lifetime costs of electric vehicles. Due to the fact that battery ageing is a very complex matter, which is sensitively influenced by many factors such as temperature, storage and operating conditions as well as the types of active materials or electrolytes used, the variety of studies that focused on different ageing phenomena is immense. Studies range from detailed material and component tests, *e.g.*, on electrolytes, anodes and cathodes used, to investigations on fully commercial systems. As early as 1979 Peled [1, 2] introduced the idea of the formation of a passivating surface layer, the well-known but still not fully understood solid electrolyte interphase (SEI). Typically, this SEI forms in reductive conditions at the negative electrode, *i.e.*, the anode. In the 90s Aurbach and co-workers [3-6] and the Besenhard's group [7, 8] studied the surface/interface chemistry between electrolyte and electrodes, *e.g.*, metallic lithium and carbonaceous active materials. These pioneering studies lead to a better understanding of the SEI formation, which remains one of the major issues of battery ageing. Vetter *et al.* [9] summarized the causes, effects and factors influencing the main ageing mechanism in lithium-ion batteries, namely capacity fading and increase of cell impedance, which leads, in many cases, to a non-negligible power capability loss. Aurbach *et al.* [10] described four main reasons for capacity fading of lithium-ion batteries, which can be ascribed to the degradation of (i) the carbonaceous materials used as active species, (ii) the electrolyte solution, (iii) the active mass of the cathode and (iv) the surface reactions on both electrode surfaces. In particular, the formation of the SEI is supposed to be the one of the main sources for the increased impedance of aged cells.

Important chemical SEI components of cells with graphite anodes and electrolytes containing cyclic carbonates/LiPF<sub>6</sub> are mainly organic components like polyethylene oxide (PEO), lithium alkyl carbonates (ROCO<sub>2</sub>Li) [4, 5, 11, 12] as well as inorganic components like Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [4, 5, 11, 12] and LiF [5, 12]. Well-known electrolyte additives, such as vinylene carbonate, react with the anode to a further class of products [13, 14]. Stress caused by extended deep cycling, causing repeated anode dilatation, elevated temperatures and undesired contaminations of the electrodes or the electrolyte, *e.g.*, with traces of H<sub>2</sub>O also results in accelerated electrochemical ageing of lithium-ion batteries. During long-term operation, the SEI layer thickness increases and the interphase is enriched by the inorganic decomposition products such as carbonates or fluorides (*e.g.*, LiF) [15]. Contrary to the carbonaceous decomposition products, lithium fluoride is analytically easily accessible by ion-exchange chromatography, which establishes a way to quantitatively determine the state-of-health (SoH) of a classical lithium-ion battery.



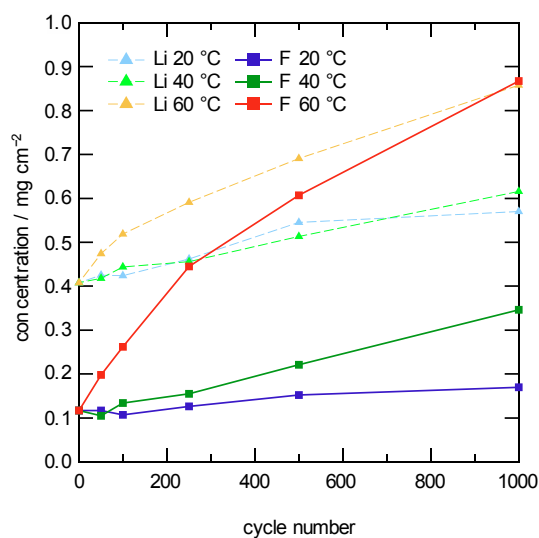


Figure 1 : Change of the fluorine and lithium concentration in the anodic SEI (surface load) of commercially available A123 cells, using graphite and LiFePO<sub>4</sub> as active components, upon charging and discharging at different temperatures.

As an introductory example, Figure 1 displays data acquired from an earlier, not yet published ageing study for a car manufacturer done by our group. It focuses on the development of an analytical way to quantify the evolution of inorganic SEI components with increasing operation time of a full cell, *i.e.*, with the growth and change of the passivating solid electrolyte interphase. For that purpose cycle aged anodes of commercially available graphite/lithium iron phosphate (LFP) full cells (A123) were investigated *post mortem* after severe cycling. Figure 1 reveals that the formation of Li- and F-containing species on the anode clearly increases with cycle number. In particular, the analysis of F traces seems to be an appropriate tool to study the correlation between composition changes as well as the growth of the SEI, and, the increase in overall full cell resistance with cell ageing. Here, we used this idea to systematically investigate the response of commercially available Panasonic Tesla Model S batteries upon ageing as a function of (i) calendar ageing, (ii) cycle ageing and (iii) temperature. In contrast to other ageing studies, where mostly individual battery components are systematically aged, we studied full cells for a defined number of cycles. Capacity fade as well as DC impedance increase was measured after every ageing step. The decision to use Tesla cells was made due to the following reasons: (i) the ageing behavior of cells actually used in an electric vehicle could be of potential interest and (ii) the Panasonic cell allows a disassembling of the cell components without destroying the SEI. It is sometimes difficult to separate the anode from the cathode because they stick together due to SEI growth – this situation was not met in the present case. After post mortem analysis of the anode we found a strong correlation of SEI change with the formation of inorganic salts at the electrode-electrolyte interface. We attribute the clear-cut increase in full cell impedance of the 18650 cells to the evolution of the insulating SEI. The parameter chiefly influencing SEI formation is temperature.

## 2 Experimental

### 2.1 Galvanostatic cycling

The electrochemical characterization of the 18650 Tesla cells used was carried out using a MACCOR 4000 series battery cycler. Data was processed with the corresponding MIMS client v1.4 software. In general, the cells were operated within the commonly allowed potential window. Thus the cells were cycled between 4.2 V (end of charge; 100 % SOC) and 2.5 V (end of discharge; 0 % SOC). All electrochemical tests were carried out at three different temperatures viz. 25 °C, 40 °C and 60 °C at air in a forced-circulation temperature controlled chamber (Weiss Umwelttechnik, 125SB) to guarantee constant cell temperature. According to the different ageing steps different charging and discharging rates were used ranging from 0.33 C to 1 C.

The standard capacity evaluation procedure at 25 °C, which was carried at the beginning of the ageing study and after every ageing step, was the following: charging of the cells with 0.33 C constant current (CC) to 4.2 V (100 % SOC), followed by a constant voltage (CV) step of 4.2 V until the current has decreased to C/45, which was normally reached after 1 h. After a 2 h rest period the cells were discharged with 0.5 C CC to 2.5 V (0 % SOC).

For the evaluation of the DC impedance we applied a five seconds 4 C discharge pulse after an open circuit voltage (OCV) period. The following equation was used to calculate  $R_{DC}$ :

$$R_{DC} = \frac{U_I - U_0}{I_0 - I_I}$$

Voltage  $U_0$  and current  $I_0$  were taken just prior to the pulse, whereas  $U_I$  and  $I_I$  were recorded at the end of the pulse.

### 2.2 *Post mortem* analysis

Both cycle aged and not aged (as received) cells were analyzed *post mortem*. The cells were discharged to 2 V followed by a 2 V CV step for 6 h to ensure complete lithium extraction from the anode without applying abuse conditions. For our *post mortem* analysis the cells were dismantled in an argon-filled glove box ( $H_2O < 1\text{ppm}$ ;  $O_2 < 1\text{ppm}$ ). After disassembling the jelly-roll components samples (electrode discs) with a diameter of 20 mm have been punched out at different locations of the unrolled graphitic anode (see Figure 2) to investigate whether uniform or non-uniform ageing took place. The connection of the current collector with the negative pole (the connection tab) of the housing is located at the outside of the roll (marked in red). This means that sample 1 is at the inner side of the jellyroll at the farthest point from the negative connection tab, whereas sample 10 is at the outer side, the closest to the connection tab. The area marked with roll inside was not used due to exfoliation of the active material

caused by narrow winding. Additionally, we took SEM images to investigate the different areas of the electrode.

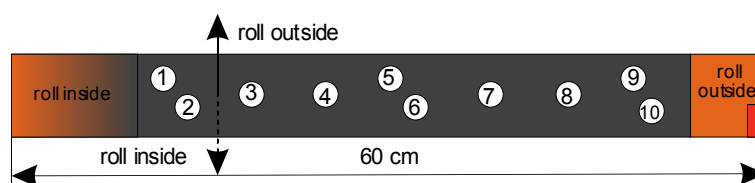


Figure 2: Location of sample spots across the anode strip of the 18650 cell used to analyze the inorganic decomposition products formed

Each sample was transferred into a separate vial and washed with DEC (diethyl carbonate) three times to remove any  $\text{LiPF}_6$  and any residuals of the electrolyte in the pores of the anode. Afterwards we dried the samples outside the glovebox at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  overnight. To detach the graphite from the copper current collector and consequently dissolve the SEI components, we added 10 g of Millipore water (into each vial) and mixed the resulting solution. To ease and guarantee the full elution of SEI components, *e.g.*, LiF, we placed the containers with the samples and water in an oven for 24 hours at  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Please note, the solubility of LiF in water is approximately  $3\text{ g L}^{-1}$ , meaning that for 10 g water we could dissolve 30 mg of LiF, which is by far more LiF than our samples contain; the whole mass of the 20 mm electrode disc subtracting the copper current collector is approximately 70 mg. The resulting aqueous solutions were quantitatively analyzed to obtain information about the Li and F concentrations, which refer to the amount of Li-containing compounds and LiF formed at the electrode surface.

For fluoride concentration determination anion-exchange chromatography (Dionex, USA) was used. To quantify the amount of fluoride ions Chromeleon V6.8 SR14 Build 4522 software was used. The chromatograms were recorded with a runtime of 12 minutes. Li contents were analyzed with the help of an Agilent 7500ce ICPMS (Agilent Technologies, Germany). For each sample 5 replicates were analyzed and reported as average value. For data analysis Mass Hunter 4.2 Workstation Version C.01.02 was used. More information about aqueous sample preparation and analysis is given in the supporting material section.

### 2.3 Scanning electron microscopy (SEM)

Focused ion beam cross-section cutting was employed to study the morphology and chemical composition of the SEI; in general, this method is well suited for preparing sections of porous and brittle materials. The cross-sections were investigated with a Zeiss Ultra 55. Beside SEM pictures, which reveal the internal structure and thickness of the graphite anodes, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)-mapping was carried out to collect qualitative information about the distribution of fluoride-bearing components distributed over the graphite surface.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Characterization of the active components of the Tesla 18650 cells

##### The anode and cathode

The anode consists of naturally folded graphite (see Figure 3 b) with no evidence of Si in the electrode as verified by EDX. The electrode thickness in the initial state is approximately  $98\ \mu\text{m}$  on each side of the Cu current collector; The current collector itself has a thickness of  $9\ \mu\text{m}$ . As confirmed by EDX the cathode active material is NCA ( $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ). The cathode has a thickness of approximately  $77 - 79\ \mu\text{m}$  on each side of the Al current collector. As can be seen in Figure 3 c) the cathode slurry was probably roll-pressed quite strongly into the Al current collector to ensure a good electrical contact.

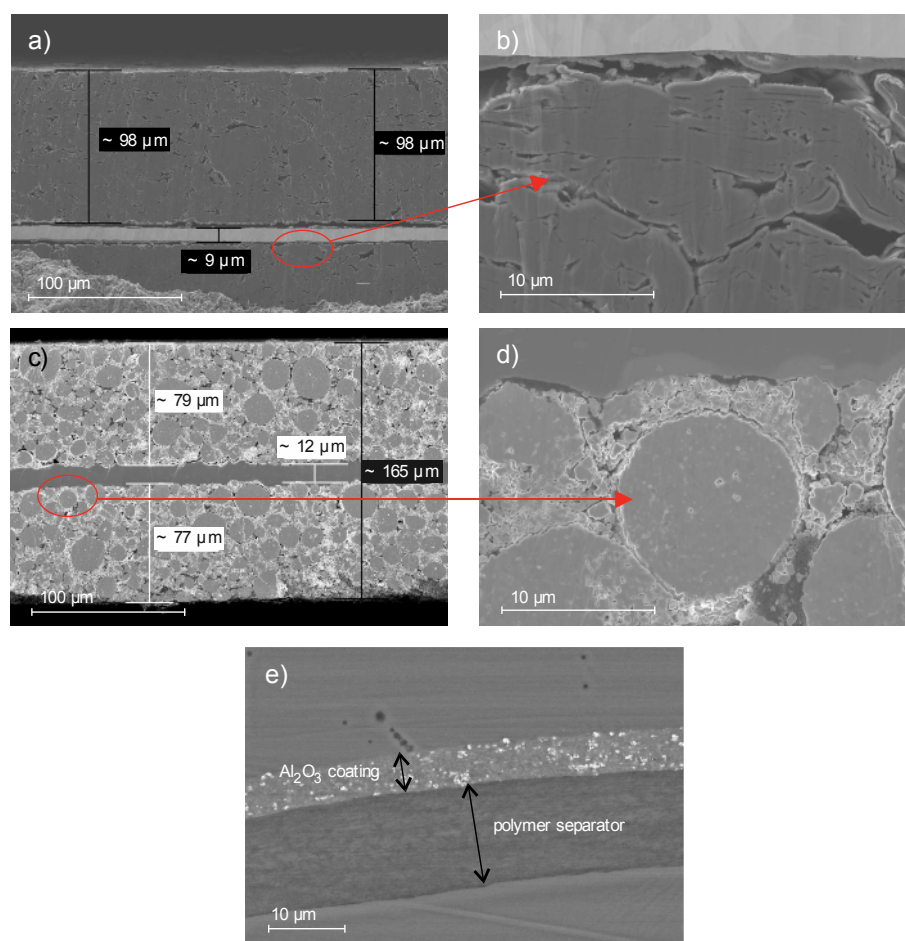


Figure 3: SEM images show in a) the focused ion beam (FIB)-prepared cross-section of the anode. The thicknesses of the current collector and the electrode are indicated. b) magnification of the naturally folded graphite seen in a). c) a FIB-prepared cross-section of the cathode; d) magnification of the NCA particles in the electrode e) cross-section of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated polymer separator

### **Electrolyte and separator**

The electrolyte of a zero aged cell was analyzed with GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry). According to our qualitative analysis the electrolyte consists of the following components: OPF<sub>3</sub> (phosphoroxyfluoride) [10], a thermal decomposition product of LiPF<sub>6</sub>; DMC (dimethyl carbonate); EC (ethylene carbonate); EMC (ethyl methyl carbonate) and MPC (methyl phenyl carbonate). The exact percentage composition is not known. In general, it was very difficult to extract some electrolyte from the jelly-roll, which was done via centrifugation, due to the very economical use of electrolyte in the cell. Therefore, it was only possible to qualitatively analyze the electrolyte on a zero aged cell because the electrolyte consumption within ageing did not allow further sample analysis. The average pore size of the separator is 0.125 μm as has been verified by Hg porosimetry. The cross-section of the separator is shown in Figure 3 e. The polymer part of the separator has a thickness of ca. 13 μm with an additional coating of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ca. 5 μm) on the side facing the cathode.

### **3.2 Electrochemical cell characterization**

As mentioned above, we used commercial high-energy 18650 lithium-ion battery cells (Panasonic) for the ageing study. The typical nominal capacity of a cell is 3.03 Ah with a voltage operation window from 2.5 V to 4.2 V. The cells tested were taken from a Tesla model S electric vehicle, which was barely used for approximately 6 months. After careful disassembling of the cells from one of the modules as-received condition of the cells had to be first evaluated. To this end, the cells were selected on the basis of their characteristic parameters such as initial capacity and DC impedance. This is required in order to define an initial starting point (time zero) of our ageing study. The initial capacity and DC impedance evaluation was carried out at 25 °C with every cell according to section 2.1. Only cells achieving the nominal capacity, and DC impedance values lower than 60 mOhm were allowed to pass through a 10 cycle galvanostatic cycling program (0.3 C CC charge to 4.2 V followed by a CV step; and 0.5 C CC discharge to 2.5 V). The cells with Coulomb efficiencies above 99.95 % have been selected for the subsequent cycle and calendar ageing tests.

### **3.3 Ageing of the commercially available graphite/NCA cells**

To perform reasonable ageing tests it is of great importance to set up a systematic ageing test procedure. All electrochemical tests were carried out at three different temperatures viz. 25 °C, 40 °C and 60 °C with three and two cells, respectively. To ensure constant cell temperature we placed them in a temperature chamber with forced air circulation. For cycle ageing we used galvanostatic cycling to record any capacity decrease as a function of different temperatures. Cycle ageing was separated in 2 steps with 250 cycles each; the steps only differ in the C-rates applied. After each ageing step the capacity fade and increase in DC impedance was determined at 25 °C, according to the standard procedure described above. Calendar ageing was electrochemically monitored at four different SOCs viz. at 100 %, 80 %, 50 % and 20 %.

For ageing step 1 we cycled three cells for each temperature. The cells were charged at a CC rate of 0.33 C to 4.2 V, followed by a 4.2 V constant voltage (CV) charging step until the resulting current decreased to  $C/45$ . The CC discharging was performed with 0.5 C to 2.5 V. After completion of ageing step 1 and evaluation of the capacity fade at 25 °C for each cell, the cell with the highest fade per temperature was used for the subsequent *post mortem* analysis. The remaining 6 cells, 2 cells per temperature, were subjected to further aging according to step 2. Ageing step 2 was carried out in an identical manner to step 1 except that CC rates were increased to 0.5 C charging and 0.75 C discharging, respectively.

Calendar ageing was also monitored at three different temperatures with three cells per SOC (100 %, 80 %, 50 % and 20 %). The period of ageing time was identical to that of the cycle ageing tests.

### 3.4 Cycle ageing

Figure 4 shows the cycling behavior of the first 2 ageing steps at 25 °C (6a), 40 °C (6b) and 60 °C (6c). Discharge capacities (left y-axis) as well as Coulombic efficiencies (right y-axis) are plotted as a function of cycle number.

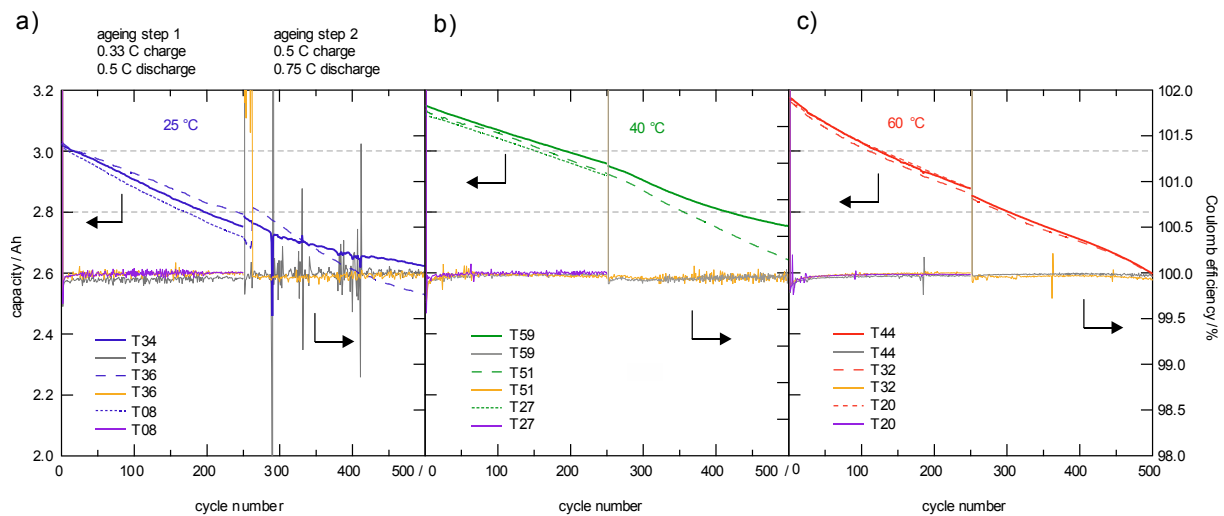


Figure 4: Discharge capacities (left axis) as determined via galvanostatic cycle ageing at three different temperatures a) 25 °C b) 40 °C and c) 60 °C. Ageing step 1 was carried out with 3 cells per temperature with a 0.33 C charge and 0.5 C discharge rate for 250 cycles. For the second ageing step 2 cells per temperature with a 0.5 C charge and 0.75 C discharge rate for additional 250 cycles were analyzed. On the vertical axis on the right the Coulombic efficiencies are plotted.

At elevated temperatures, *e.g.*, at 40 °C and 60 °C, we obtained higher initial capacities of approximately 3.2 Ah because of enhanced kinetics of the system. Initial capacities at 25 °C are in good accordance with the nominal capacity. The decrease of capacity upon cycling is quite similar considering the data recorded at 40 °C (until cycle 250) and at 60 °C. The capacity of

each cell was measured after every ageing step and related to its initial capacity to yield the capacity fade per cell. The mean values of capacity fade over the first two ageing steps are summed up in Table 1. It is worth mentioning that the mean values always refer to the number of cells cycled for each temperature and ageing step (step 1: three individual capacity fade values are summed up and divided by three because 3 cells were cycled in the first step; in accordance to this step 2 was calculated with 2 cells). In detail the capacity fade is shown in the supporting material section. During cycle ageing it clearly turned out that temperature has a much larger effect on capacity fade as compared to the number of cycles performed. The evolution of capacity fade at 25 °C and 40 °C after 500 cycles shows a quite similar decrease with 12 - 13 % of the initial value, whereas at 60 °C a steeper decrease with already 22 % occurs (see Table 1). Obviously, the applied current, which was increased from step 1 to step 2, does not influence the capacity fade measured (see Table 1). Any measurable influence of the applied current would have led to a higher percentage increase in capacity fade from step 1 to step 2; this is not the case here. In general, capacity fade can have different origins: (i) loss of electrochemically available lithium caused by irreversible side reactions on electrode/electrolyte interfaces, (ii) loss of active material due to isolation of particles, delamination of electrodes and contact loss, structural degradation, and (iii) increase of overall cell impedance, which reduces the available time for the battery to discharge/charge before the limiting potentials are reached [16].

Table 1: Capacity fading after cycle ageing steps 1 and 2 depending on temperature; data represent mean values given in %.

Ageing step / cycles	25 °C	40 °C	60 °C
<b>1 / 250</b>	8.3	7.6	9.7
<b>2 / 500</b>	12.5	13.3	21.9

Table 2: DC impedance growth after cycle ageing steps 1 and 2 depending on temperature; values are given as mean values in %.

Ageing step / cycles	25 °C	40 °C	60 °C
<b>1 / 250</b>	33	53	81
<b>2 / 500</b>	46	60	138

Considering the Coulombic efficiencies at 40 °C und 60 °C the values obtained are almost constant and lie in the range of 99.95 %, whereas at 25 °C the dispersion is slightly higher.

Additionally, the increase in DC impedance was determined after each ageing step. Average values of DC impedance growth are 46 % (25 °C), 60 % (40 °C) and 138 % (60 °C) after 500 cycles, shown in Table 2. The increase in DC impedance is shown in the supporting material section in detail. Here, we observed a similar trend, that the main ageing source is induced by high temperatures. These phenomena may be related to temperature enhanced/accelerated side reactions, which can occur on both electrodes, but mainly at the graphite/electrolyte interface leading to consumption and decomposition of electrolyte and in consequence to a more consistent solid electrolyte interphase (SEI) growth. As Aurbach *et al.* [10] have already discussed, as the surface films become thicker they directly cause an increase in the overall cell impedance. The main reason for this increase in impedance is expected to be caused by replacement of carbonic SEI components (*e.g.*,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{ROLi}$ ) with LiF. LiF is, in comparison to lithium carbonates, a very poor Li ion conductor. As an illustration we measured the conductivity of structurally disordered LiF, prepared by high-energy ball milling for 15 h. Although both Li cation and F anion conductivity can be enhanced by a larger concentration of structural defects, nanocrystalline defect-rich LiF is characterized by an overall ionic conductivity of only  $1 \times 10^{-13} - 10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ , as has been determined by impedance spectroscopy on Ag | LiF | Ag cells (see supporting material). The conductivity of similarly treated  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (8 h ball milling), for comparison, turned out to be higher by some orders of magnitude; it is in the range of  $1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  (see supporting material). Of course, also lithium carbonate is a poor ion conductor, but in relative terms, the ion dynamics in LiF, however, point towards much lower ion transport. Hence, the changes in electrochemical performance may correlate with the thickness and change in composition of the SEI formed. Therefore, we carried out some *post mortem* analysis to shed light on the correlation between the growth in DC impedance and LiF formation in the SEI.

Figure 5 shows the complete cycle ageing procedure including the last ageing step with high C-rates. The cells exposed to 60 °C and especially those treated at 40 °C show failures because of the high-current charging and discharging at 1 C. The reason for failure might be ascribed to the fact that the high energy cells with their relatively thick electrodes are not able to handle such high currents. The breakdown of the cells could already be predicted by the noticeable decrease of Coulombic efficiencies beginning immediately after cycle no. 500. Only the cell charged and discharged at 25 °C was able to survive these operating conditions. For the sake of completeness, data from ageing step 3 is also shown, but has not been included in the data discussed here.



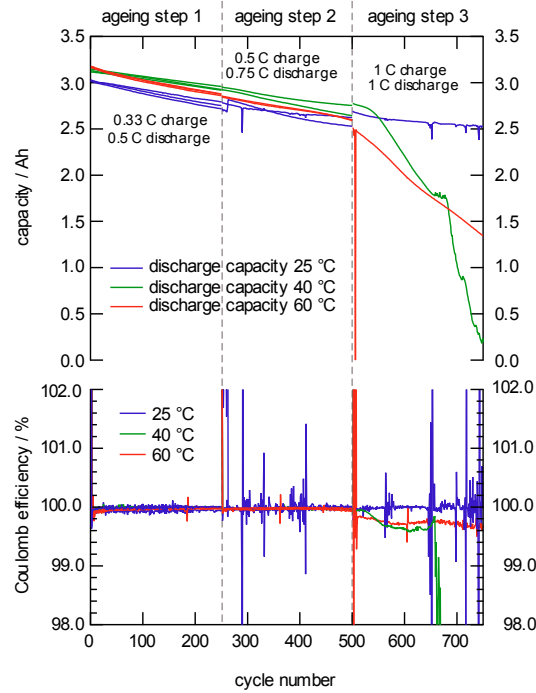


Figure 5: Ageing tests performed over 750 cycles at 25, 40 and 60 °C. The C-rates used are indicated. Upper panel: Capacity vs. cycle no.; lower panel: Variation of Coulomb efficiency.

### 3.5 Calendar Ageing

Table 3 summarizes the results of the capacity fade upon calendar ageing, which was carried out at different temperatures and SOCs. It turned out that the temperature, in contrast to cycle ageing, seems not to be the only ageing cause. The capacity fade observed increased in a non-negligible way with increasing SOC, reaching its highest value at 80 %. Taking into account that capacity fade is always the sum of both calendar and cycle ageing we end up with the result that approximately 20 % at 25 °C, 40 % at 40 °C and ca. 30 % at 60 °C of the total capacity fade during cycling is simply caused by calendar ageing. The lowest capacity fade occurred at 20 % SOC.

Table 3: Capacity fade after calendar ageing step 2 (500 cycles) – depending on temperature and SOC during storage. Values are displayed as mean values in % and were calculated from three cells per SOC. The values in the brackets refer to capacity fade after calendar ageing step 1 (250 cycles).

SOC	25°C	40°C	60°C
100	(1.8) 2.3	(3.5) 3.7	(4.0) 5.5
80	(2.2) 2.8	(3.9) 5.0	(5.0) 6.6
50	(0.4) 0.9	(1.5) 2.7	(2.7) 4.2
20	n.a.	(0.0) 0.8	(1.2) 2.3

### 3.6 *Post mortem* analysis

To gain more information about the source of capacity fade and the increase in DC impedance we analyzed the cells *post mortem*; 6 cells aged under different conditions were chosen for the analysis; another one that was not exposed to ageing served as reference. As already described in chapter 3.4 we assume that ageing, among other effects, is linked to the growth of the SEI, which is accompanied by an enrichment of LiF. Fortunately, an increasing quantity of fluoride ions can only originate from the decomposition of the conducting salt LiPF<sub>6</sub>. Through washing of the electrode samples with DEC we get rid of any electrolyte and LiPF<sub>6</sub> residuals. The elution of the dried electrode disc in water is accompanied by the elution of LiF originating from the SEI. The solubility of LiF in water is 3 g L<sup>-1</sup>. Polyvinylidene fluoride-binder (PVdF), which is the only other fluoride source in the electrodes, is not soluble in water. It is therefore possible to study the F content in the SEI layer quantitatively via ion-exchange chromatography as a function of cycle no. and temperature (see Figure 6). In Figure 6 also the Li contents are shown. We anticipate that the effect of the exact surface area  $S$  for each sample, which is difficult to access experimentally due to the porosity of the electrode, is negligible. The Li and F concentrations seen are much larger than variations induced by different surface area values. Hence, Li and F concentrations are given in mg L<sup>-1</sup> to highlight the relative change in concentration from zero to aged cells.

Each sample number refers to a certain position on the anode (see Figure 2), starting with 1, which is at the inner end of the jellyroll, and ending with 10, which corresponds to the disc punched out at the outer end. With this method it is possible to get some ‘space-resolved’, albeit only coarsely, information about the composition of the SEI. Here, we observe that the distribution of the decomposition products seems to be quite uniform over the electrode area investigated, see Figure 6.

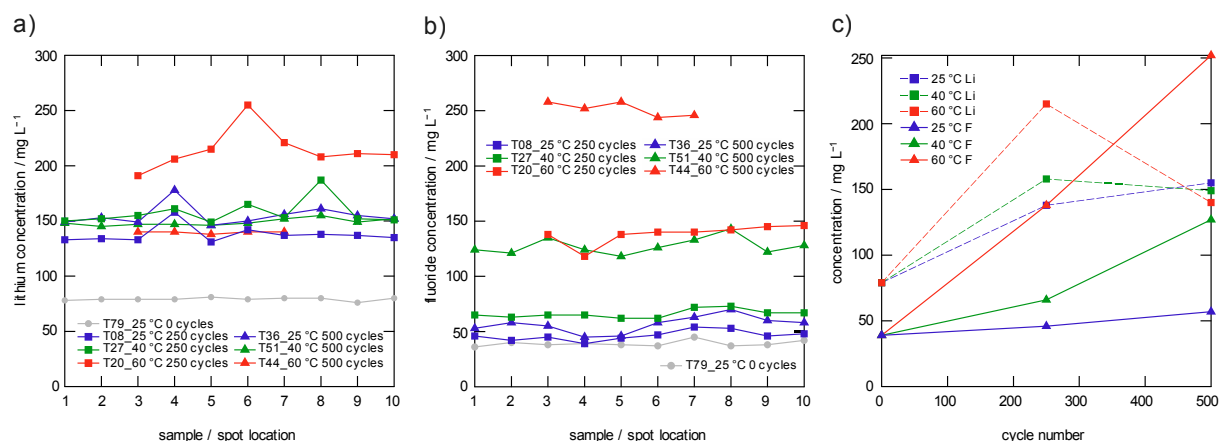


Figure 6: Quantitative evaluation of the a) lithium and b) fluoride concentration of a range of disc specimen displayed as a function of sample position, cycle number and temperature. The sample numbers represent different positions on the anode from where the specimens were punched out. Sample numbers with no data-point show cases where it was not possible to take a specimen due to exfoliation of the active material from the current collector. c) Linear change in fluoride concentration with temperature and cycle number; the change in Li concentration shows no clear correlation.

For the Li concentrations (see Figure 6 a)) we obtained typical values of approximately  $150 \text{ mg L}^{-1}$  over the whole electrode surface; these values are independent of temperature and cycle number. Cell T20 (250 cycles at  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) is the only exception with a concentration higher by  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Most likely, this cell was not fully discharged due to loss of electronic contact of the active material with the current collector, which leads to incomplete extraction of lithium ions from the active material during discharging. Another reason could be an insufficient washing procedure. The Li concentration of the zero aged cell is about half the value of the aged cells with approximately  $79 \text{ mg L}^{-1}$  clearly indicating that at the beginning of the battery life the surface films are thinner with less Li-bearing components.

Analyzing the F content of the SEI yields the full picture of what is taking place at the electrolyte-electrode interface. Figure 6 b) illustrates that the fluoride concentration increases with increasing cycle number and temperature. At zero age state we start with a fluoride concentration of approximately  $39 \text{ mg L}^{-1}$ . This value increases slightly after the cells were charged and discharged for 250 and 500 cycles at  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively. Further cycling at  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  causes a significant increase in fluoride concentration reaching values ranging from 127 (500 cycles,  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) to  $138 \text{ mg L}^{-1}$  (250 cycles,  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Further charging and discharging at  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  reaching 500 cycles results in a fluoride concentration of  $252 \text{ mg L}^{-1}$ . The data unequivocally show that temperature has an immense effect on the decomposition of the electrolyte and the enrichment of the SEI with F-containing compound. Table 4 shows the fluoride concentration depending on cycle number and temperature; values are given in relative

percentage with respect to the reference cell (100 %). For more information on lithium and fluoride concentrations we refer to the supporting material section.

Table 4: Relative fluoride concentrations given in % as obtained from post mortem analysis. The data points represent the mean fluoride concentrations over the whole electrode area investigated.

Ageing step / cycles	25 °C	40 °C	60 °C
<b>0</b>	100	100	100
<b>1 / 250</b>	119	169	355
<b>2 / 500</b>	145	327	645

To sum up, the quantitative SEI investigations revealed that at the beginning of the ageing processes the amount of Li-containing SEI components increases and reach a certain level (see also Figure 6 a) c)). During further operation the amount of lithium components hardly changes; upon further cycling, however, F-containing products are increasingly deposited at the interface. To better illustrate the change in composition we calculated the molar concentration of Li and F, for the reference (T79) and the aged cell (T44) after the cells have been exposed to 500 cycles at 60 °C (see Table 5). For the reference cell approximately 18 % of Li is bound to F, whereas for the aged cell already 65 % of Li exists in the form of LiF.

Table 5: Molar concentrations of Li and F depending on the ageing state of the commercial cells.

LiF (1:1)	Li (mol/L <sup>-1</sup> )	F (mol/ L <sup>-1</sup> )
<b>0 cycles</b>	$1.14 \times 10^{-2}$	$2.05 \times 10^{-3}$
<b>500 cycles 60 °C</b>	$2.02 \times 10^{-2}$	$1.33 \times 10^{-2}$

To support the results extracted from ion-exchange chromatography and to reveal the internal structure and thickness of the natural graphite anodes, before and after ageing, we recorded cross-section scanning electron micrographs. In addition, we used elemental mapping to obtain qualitative information about the fluoride concentration and distribution over the graphite surface/interface. Figure 7 shows the corresponding cross-sections and EDX F mapping at three different ageing states. The finely dispersed F signal presumably originates from fluoride in the binder. However, as can be seen in b) and c) an increase in fluoride signal is noticeable, supporting the quantitative analysis given above. With the help of the SEM cross-section images it was also possible to estimate the increase in electrode thickness; in the present case an increase of about 10 % for cells exposed to 500 cycles at 40 °C and 60 °C was found.

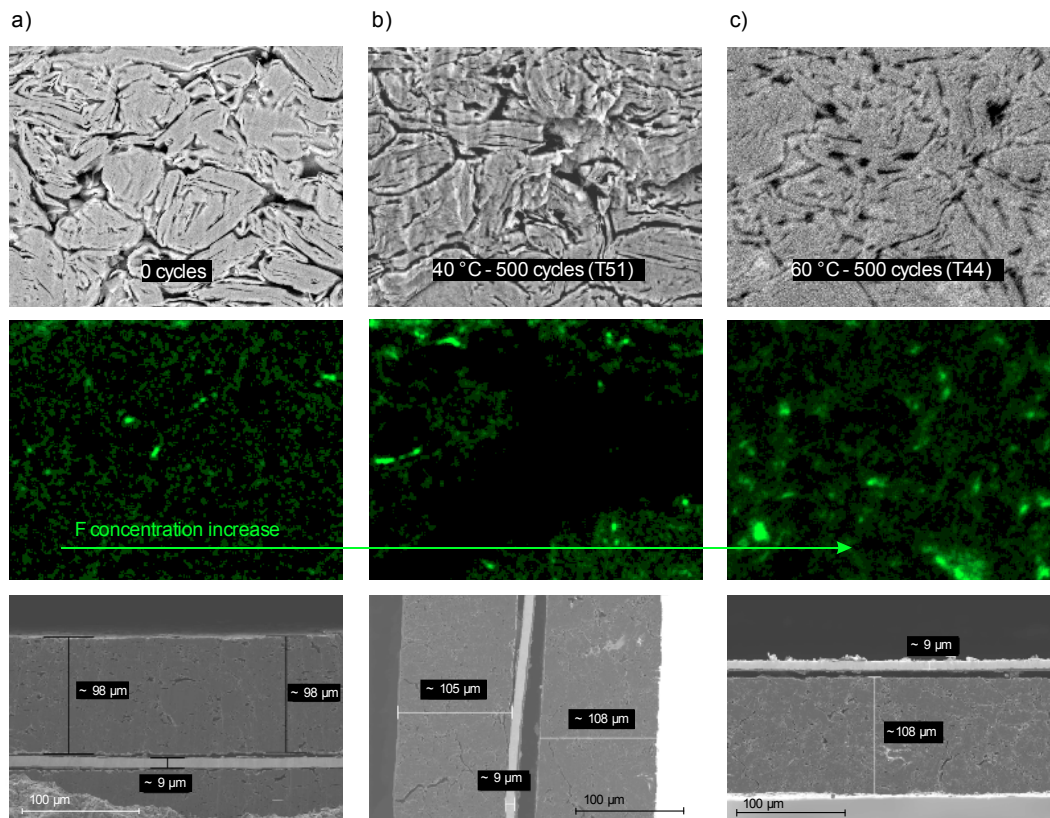


Figure 7: SEM cross section pictures (upper and lower panel) of the graphite electrodes with the corresponding results obtained via EDX fluorine mapping (middle panel); in a) sample T79 served as reference, in b) cell T51 (500 cycles, 40 °C) and in c) sample T44 (500 cycles, 60 °C) are shown.

Figure 8 combines the results obtained through electrochemical tests and *post mortem* analysis. We clearly witness a correlation between fluoride concentration (see Table 4) and the increase in overall DC impedance with cycle number. Figure 8 b) illustrates that at 60 °C the increase in F concentration is directly linked with the impedance response observed. Hence, the source of impedance growth can be mostly ascribed to the enrichment of F in the SEI. The correlating behavior observed shows that in the present case DC impedance measurements represent a suitable tool to measure the SoH of a given cell by non-destructive means.

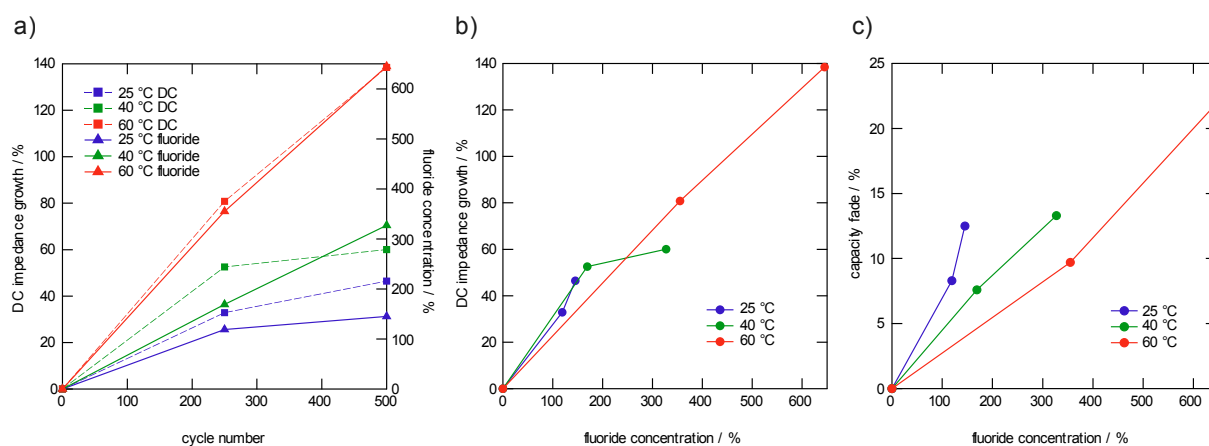


Figure 8 a) The relation between DC impedance growth in % (received by electrochemical tests) and the fluoride concentration in % (received by quantitative post mortem analysis) at different temperatures, depending on cycle number. b) linear correlation of DC impedance growth and fluoride concentration shows that DC impedance growth is mainly induced by fluoride concentration increase c) Capacity fade vs. fluoride concentration plot. It can be seen that capacity fade is only partially caused by the fluoride concentration increase.

Beside the increase in cell impedance, capacity fade is the second important aspect related to battery ageing. Bringing capacity fade and fluoride concentration into relation with each other indicates that capacity fade is only partially caused by an increase in fluoride concentration (see Figure 8 c)). This capacity fade can be explained as an aftereffect of DC impedance increase, due to the fact that less time for charging or discharging is available caused by a higher IR drop. Hence, considering section 3.4 it seems that capacity fade is additionally influenced by other factors such as loss of cyclable lithium or active material. To look at these origins in more detail we investigated electrodes of the aged anodes separately in three-electrode half-cells. We cycled the cells vs. metallic Li, using Li reference electrode, and recorded the available capacity. The specific capacities measured are in the order of  $350 \text{ mAh g}^{-1}$ ; see supporting material section. This value indicated that the whole active material is still participating in the charge/discharge processes. Thus, here the loss of electrochemically available lithium in the full cells might be responsible for the capacity fade observed [17].

## 4 Conclusion

In this study commercial 18650 lithium-ion battery cells were used to analyze cycle and calendar ageing. Parameters such as capacity fade with cycle and calendar ageing, as well as the DC impedance increase, were recorded as a function of different temperatures, storage and cycling conditions. It turned out that capacity fade and DC impedance increase during cycle ageing are predominantly driven by high temperatures rather than the number of cycles. After 500 cycles at 25 °C and 40 °C, capacity fade is about 13 %, whereas at 60 °C the fade already

reached 22 %. The same trend is shown by the 46 % (25 °C), 60 % (40 °C) and 138 % (60 °C) DC impedance increase after 500 cycles. During calendar ageing capacity fade increases with increasing temperature and SOC, reaching its highest values at 80 % SOC.

Correlating electrochemical performance tests with quantitative *post mortem* analysis on the graphitic anode shows that the ageing effect can be linked to a change in composition of the SEI formed. Worth noting, we did not take into account effects taking place on the cathode side such as degradation of the NCA. Independent of that we found that the change of the SEI at the anode side directly correlates with the change in impedance of the full cells. The change in SEI at the anode is reflected in an increase of the amount of SEI formed, *i.e.*, its thickness, and is accompanied by an enrichment with LiF, which finally leads to the aforementioned clear increase of the impedance of the full cell. Quantitative analysis of lithium shows that, at the beginning of the ageing processes, the amount of Li-containing SEI components increases up to a certain point. Further charging and discharging causes the amount of lithium to change only little. In contrast to that observation the SEI enriches in F species. Both, number of cycles and temperature controls LiF enrichment. Considering the whole electrode area analyzed it turned out that ageing takes place in a fairly uniform way.

The observed linear correlation of fluoride concentration and growth in DC impedance leads to the assumption that the cell impedance is mainly controlled by the formation of poorly conducting LiF that progressively turns the SEI into an ionically insulating interphase. Capacity fade, on the other hand, can only partly be ascribed to LiF formation. The loss of mobile lithium or electrical isolation of active material seems to play a non-negligible role in the present case.

**Acknowledgement.** We thank V. Pregartner for her help with the conductivity measurements. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development (CD-Laboratory of Lithium Batteries: Ageing Effects, Technology and New Materials) is greatly appreciated.

## References

- [1] E. Peled, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 2047-2051.
- [2] E. Peled, J. Power Sources, 9 (1983) 253-266.
- [3] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3809-3820.
- [4] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, Electrochim. Acta, 45 (1999) 67-86.
- [5] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, Langmuir, 15 (1999) 2947-2960.
- [6] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, Solid State Ion., 148 (2002) 405-416.

- 
- [7] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources*, 54 (1995) 228-231.
- [8] M.R. Wagner, P.R. Raimann, A. Trifonova, K.C. Moeller, J.O. Besenhard, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A201.
- [9] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources*, 147 (2005) 269-281.
- [10] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocar, E. Levi, H.J. Kim, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 1899-1911.
- [11] K. Xu, G.V. Zhuang, J.L. Allen, U. Lee, S.S. Zhang, P.N. Ross, T.R. Jow, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7708-7719.
- [12] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4895-4905.
- [13] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1659.
- [14] H. Ota, Y. Sakata, Y. Otake, K. Shima, M. Ue, J.-i. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1778.
- [15] C.L. Champion, W. Li, B.L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2327.
- [16] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, *J. Power Sources*, 241 (2013) 680-689.
- [17] M. Safari, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A1123-A1135.



### 3.2 Ionendynamik in Festkörperelektrolyten für Lithium Batterien

Wie in Abschnitt 3.1 bereits diskutiert wird die Alterung von konventionellen Batterien unter anderem durch Zersetzungsreaktionen des flüssigen Elektrolyten beeinflusst. Flüssige Elektrolyte stellen zudem ein Sicherheitsrisiko, durch ihre leichte Entflammbarkeit bei Temperaturen  $> 60\text{ °C}$  dar.

Aus diesem Grund werden *all-solid-state* Batterien mit Festkörperelektrolyten als vielversprechende Zukunftstechnologie gehandelt. Eines der wichtigsten Kriterien für Festkörperelektrolyte ist eine ausreichende langreichweitige, ionische Leitfähigkeit. Um bestehende Materialien so zu verändern bzw. neue zu synthetisieren, sodass sie konkurrenzfähig zu flüssigen Systemen mit Leitfähigkeiten im  $\text{mS cm}^{-1}$  Bereich sind, ist natürlich ein grundlegendes Wissen in Bezug auf die Ionendynamik der Festkörper unabdingbar.

Es wurde eine Kombination von diversen NMR-Methoden zusammen mit Impedanzspektroskopie eingesetzt, um die kurz- und langreichweitige Ionendynamik in potenziellen Festkörperelektrolyten zu untersuchen. Dabei bediente man sich zum Großteil der Relaxometrie um die Spin-Gitter-Relaxationsraten als Funktion der Temperatur aufzuzeichnen. Dadurch war es möglich, die Zusammenhänge zwischen dynamischen Parametern, wie Diffusionskoeffizienten, Sprungraten und Aktivierungsenergien, zur lokalen Struktur zu studieren.

Im folgenden Paper wird ein Überblick über die bekanntesten, mittels NMR- und Impedanzspektroskopie untersuchten Festkörperelektrolyte wie Granate, Sulfide, Phosphate und Hydride gegeben. Ebenso werden, neben der Diffusivität auch Anforderungen für den Einsatz in *all-solid-state* Batterien diskutiert.

Paper 1:

M. Uitz,<sup>1</sup> V.Epp,<sup>1</sup> P. Bottke,<sup>1</sup> and M. Wilkening<sup>1,2</sup>

**Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries  
Probing jump rates and activation energies through time-domain Li NMR**

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

<sup>2</sup>Alistore-ERI European Research Institute, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France

*J. Electroceram.* (2017) 1-15.

**doi:** 10.1007/s10832-017-0071-4

*published online: 07 March 2017*

# Ion dynamics in solid electrolytes for lithium batteries

## Probing jump rates and activation energies through time-domain Li NMR

Marlena Uitz<sup>1</sup> · Viktor Epp<sup>1</sup> · Patrick Bottke<sup>1</sup> · Martin Wilkening<sup>1,2</sup> 

Received: 6 September 2016 / Accepted: 6 February 2017  
© The Author(s) 2017. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** All-solid-state batteries with ceramic electrolytes and lithium metal anodes represent an attractive alternative to conventional ion battery systems. Conventional batteries still rely on flammable liquids as electronic insulators. Despite the great efforts reported over the last years, the optimum solid electrolyte has, however, not been found yet. One of the most important properties which decides whether a ceramic is useful to work as electrolyte is ionic transport. The various time-domain nuclear magnetic resonance (NMR) techniques might help characterize and select the most suitable candidates. Together with conductivity measurements it is possible to analyze ion dynamics on different length-scales, *i.e.*, to differentiate between local, within-site hopping processes from long-range ion transport. The latter needs to be sufficiently fast in the ceramic, in the best case competing with that of liquid electrolytes. In addition to conductivity spectroscopy, NMR can help understand the relationship between local structure and dynamic parameters. Besides information on activation energies and jump rates the data also contain suggestions about the relevant elementary steps of ion hopping and, thus,

diffusion pathways through the crystal lattice. Recent progress in characterizing ion dynamics in ceramic electrolytes by NMR relaxometry will be briefly reviewed. Focus is put on presently discussed solid electrolytes such as garnets, phosphates and sulfides, which have so far been studied in our lab.

**Keywords** Solid electrolytes · Nuclear magnetic resonance spectroscopy · Relaxation · Bulk Li ion diffusivity

### 1 Introduction

The march of global warming caused by overmuch greenhouse gas emissions is hoped to be met, at least in the medium run, by powerful electrochemical energy storage systems [1, 2]. Abandoning combustion engines will greatly cut our dependencies on fossil fuels. Systems based on mobile lithium ions are currently the most advanced batteries with which most of the portable devices and electric vehicles are powered [2–15]. Although we have witnessed remarkable advances in the last decades further progress in lithium-ion battery technology based on liquid electrolytes [12, 16–18] might crest in the future. All-solid-state lithium metal batteries with solid electrolytes [19–22] (*cf.* Fig. 1) represent one of the next-generation technologies [23–31].

Such systems, taking advantage of ceramic solid electrolytes [19, 22, 58, 59], are advantageous because of two considerations: (i) turning away from highly flammable liquid electrolytes is expected to greatly improve safety and longevity, *i.e.*, to reduce aging processes; (ii) (highly) dense and electrochemically stable inorganic electrolytes would allow the use of metallic Li as anode material, instantly increasing current charge capacities. The search for suitable materials that are characterized by ultra-fast ion dynamics

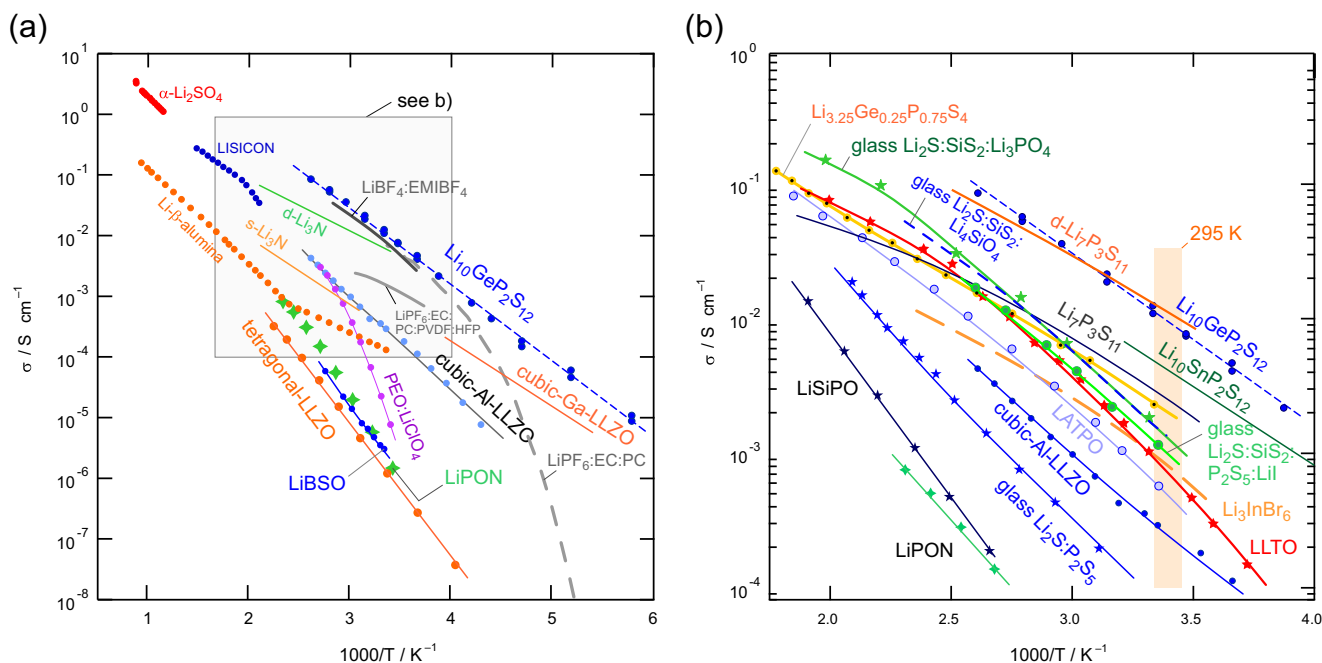
---

Support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) is highly appreciated (FOR 1277).

✉ Martin Wilkening  
wilkening@tugraz.at

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

<sup>2</sup> Alistore-ERI European Research Institute, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France



**Fig. 1** Temperature dependence of the conductivity of various solid, inorganic electrolytes. For comparison, some liquid electrolytes are also included. For the sake of clarity, in Fig. 1(b) a cut-out is shown including the most important solid electrolytes with high  $\text{Li}^+$  conductivity near ambient temperature. (a) Data were taken from the literature:  $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$  [32]; LISICON ( $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ) [33];  $\text{Li-}\beta\text{-alumina}$  [34];  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  [35];  $s\text{-Li}_3\text{N}$  (pure, sintered) [36];  $d\text{-Li}_3\text{N}$  (doped with H) [37]; tetragonal LLZ ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) [38]; cubic-Al-LLZO ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with 0.9 wt% Al added) [39]; cubic-Ga-LLZO (Ga-containing garnet, bulk values)

and negligible electronic transport has already reached an unprecedented level. If chemically and electrochemically stable against Li metal, such ceramics can not only be used for lithium metal (or lithium-ion) batteries but also for systems with even higher discharge capacities such as all-solid-state Li/sulfur batteries. Moreover, their implementation in non-aqueous, and possibly even aqueous, Li/oxygen batteries seems to be promising.

Regarding (hybrid) automotive applications the all-solid-state concept may be advantageous because ceramics easily withstand higher operation temperatures. This feature also enables them to be used in stationary energy storage systems. In the majority of cases ion transport in solid electrolytes is usually some orders of magnitude slower than that in liquid or gel-type organic electrolytes. Over the last couple of years some breakthroughs have, however, been reported. As an example, in 2011 Kanno and co-workers reported on extremely high ionic conductivity  $\sigma_{\text{ion}}$  of  $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  for  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  [35] which exhibits quasi-isotropic three-dimensional lithium diffusion pathways [60]; for  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , on the other hand, Seino et al. [52] showed that in heat-treated and highly dense  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$   $\sigma_{\text{ion}}$  can reach values up to  $1.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  at room

temperature, too. The same holds for  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  that was prepared through spark plasma sintering [61]. Already in 2008 Deiseroth and co-workers reported on argyrodite-type Li ion conductors, especially  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , with ionic conductivities being on a par with those of liquid organic electrolytes [62]. Regarding possible oxides, in 2007 Weppner and Thangadurai introduced the garnet  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) with cubic symmetry that is characterized by ionic conductivities in the order of  $10^{-4}$  to  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  [63]. In the meantime many LLZO-based materials have been presented and an overview is given in refs. [19, 22] where the relationships between chemical composition, structure and ionic conductivity of the Li-stuffed garnet-type oxide as well as relevant Li ion conduction mechanisms are discussed. Among the known Li-stuffed garnets,  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  and Al(Ga)-stabilized cubic- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  exhibit the highest Li-ion conductivity ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  at 295 K) [19, 22, 40]. While activation energies derived from impedance spectroscopy lie around 0.2 eV for the sulfides [64], for the highly conducting garnet-based oxides values of ca. 0.35 eV were reported [19]. During recent years titanium phosphates again entered the spotlight; for some of the  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  samples investigated so far bulk ion

conductivities have been reported to be in the order of  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  with activation energies ranging from approximately 0.2 to 0.35 eV [65]. An overview of conductivities of earlier and just recently studied ceramic electrolytes is given in Fig. 1.

To study ion dynamics in promising ceramics on the angstrom length scale, that is, from an atomic scale point of view, nuclear magnetic resonance (NMR) can be applied [18, 66, 67]. NMR plays on the various interactions of the Li spins with external and internal magnetic fields. By sensing the dipolar-magnetic or quadrupolar-electric fluctuations as a function of temperature, through NMR relaxation techniques bulk ion dynamics are probed that shed light on the elementary steps governing ion hopping. Moreover, in ideal cases NMR also allows to draw conclusions about the underlying motional correlation functions [68–72]. In contrast to impedance or conductivity measurements no post-preparation of the synthesized powder, *i.e.*, pressing of dense pellets, applying of electrodes, is necessary. NMR is a non-destructive and non-contact method applicable to all kinds of powder samples or single crystals including also mixed-conducting materials [73, 74]. Before we present some of the recently collected results on selected electrolytes, the demands on solid electrolytes and all-solid-state batteries are briefly discussed. A high ionic conductivity or diffusivity is just one of several requirements that need to be fulfilled to realize an efficiently working system.

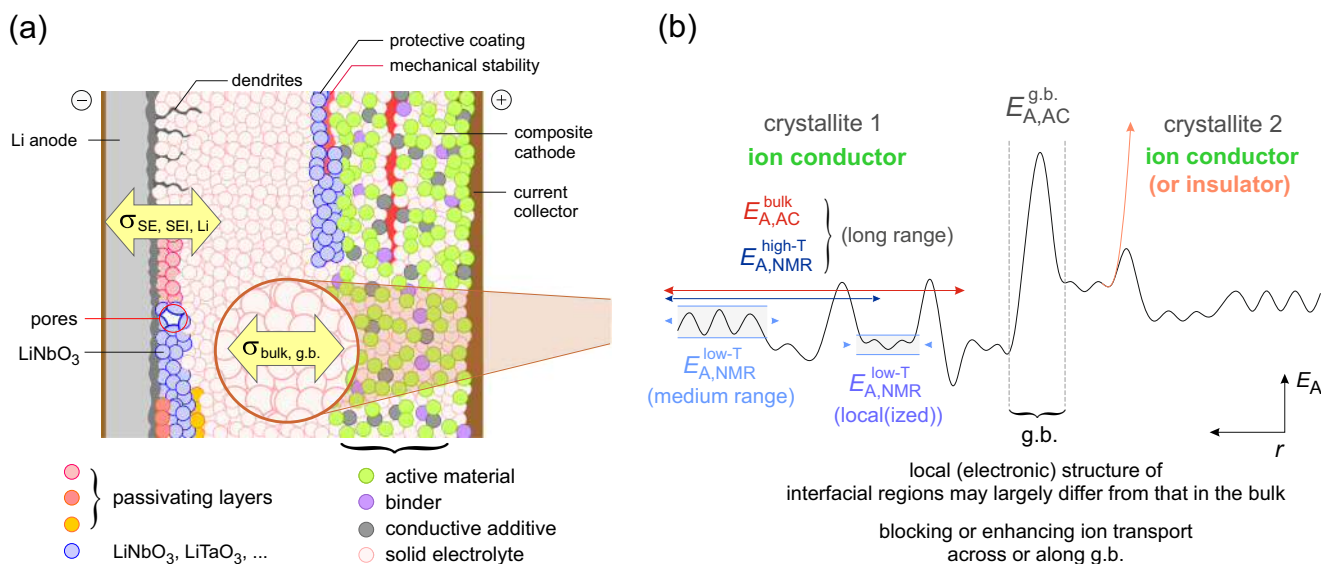
## 2 The demands on solid electrolytes and all-solid-state batteries

A number of hurdles still need to be overcome to develop a long-lasting and powerful all-solid-state system; some of these aspects are illustrated in Fig. 2. Even if an electrolyte with sufficiently high ionic but negligible electronic conductivity is at hand, its chemical and electrochemical stability has to be studied thoroughly. In many cases, especially if nanostructured materials with large interfacial regions are considered [75–77], we do not know much about any possible low electronic contributions. These may lead to slow self-discharge of the whole system during long-term operation. Such long-term observations are also key to other issues. While for thin-film batteries, prepared by cost-intensive sputtering or other (vacuum) deposition techniques, Li metal anodes might be difficult to implement, for bulk-type batteries the use of metal anodes will provide the necessary jump in energy density to make them a serious option for electric vehicles. Although the ceramic acts as a 'dense' membrane the risk of unsolicited Li plating and dendrite formation along grain boundaries is still given [78].

Besides Li dendrites, which may cause short-circuits leading to increased fire hazards, a passivating layer at the

electrode-electrolyte interface, see, *e.g.*, ref. [79], as well as at the solid electrolyte-liquid electrolyte interface in hybrid batteries may form [80]. The formation of such layers, which in most cases consist of decomposition products of the electrolyte, depend on the electrochemical stability of the ion conductor. Many electrolytes known are unstable against Li metal [81–84]. If high-voltage cathode materials are used to increase the power and energy density of the system, the electrolyte has to withstand potentials as high as 5 V. Although electrochemical stability of solid electrolytes has been shown to be much better than that of liquid organic blends [84], the long-term stability of a given solid at high cathode potentials or being in contact with Li metal is still one of the white areas future research has to tackle. Placing a very thin, artificial interlayer such as crystalline (or amorphous)  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  or even  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [85] at the cathode-electrolyte interface may increase chemical and electrochemical stability [21, 79, 86, 87]. These electronically insulating extra phases may, however, suffer from low intrinsic conductivity. They should be kept as thin as possible in order to not increase the corresponding charge transfer resistance. Paying attention to cost-effective processing techniques, able to implement such layers, is another key factor that might delay the breakthrough of large scale solid-state batteries.

Crossing the macroscopic boundaries and interfaces in a solid-state battery, which may change in chemical composition and morphology during the diverse operating conditions, represent the major hurdle the ions themselves have to master [79, 80, 86]. Impedance spectroscopy might be the method of choice to study internal resistances as a function of ageing. Considering the 'internal' barriers of the solid electrolyte a picture with similar complexity shows up. While, in ideal cases, AC conductivity spectroscopy is able to differentiate between bulk and grain boundary responses [65, 88], ion dynamics inside the lattice is often controlled by a highly irregular potential landscape. Hence,  $\sigma_{\text{bulk}}$  and its activation energy  $E_{a, \text{AC}}$  represent mean values. For many materials there is not a single diffusion mechanism or jump process at work but many processes run in parallel. Depending on the frequency range looked at, the weighed superposition of these processes yields  $E_{a, \text{AC}}$ . With the use of NMR the ion dynamics on the angstrom length scale can be (separately) characterized. Differences between results from NMR and AC conductivity spectroscopy [89–91], even if carried out in the MHz range where NMR operates [92], can be explained by the different motional correlation functions to which the methods are sensitive. The difference in results from NMR, driven by spin fluctuations, and conductivity spectroscopy, driven by electrical relaxation, has been the topic of many studies employing several models to assist in interpretation; see refs. [93–95] that serve as some of the early examples dealing with this aspect. Worth noting, NMR



**Fig. 2** Even if suitable candidates with high ionic conductivities have been identified, additional hurdles need to be overcome to realize a stable working all-solid-state battery. Stability concerns chemical and electrochemical robustness as well as mechanical solidity. For instance, the battery has to withstand mechanical stress originating from vehicle vibrations. **(a)** Schematic illustration of a solid-state battery with a ceramic solid electrolyte (SE), a Li metal anode and a composite cathode; see text for further explanation. While conductivity measurements are able to probe charge transfer across the macroscopic interfaces including the formation of passivating layers such as 'solid

is not only restricted to measure short-range motions but is also able to get access to long-range ion transport parameters [18]. This simply depends on the temperature window and on the effective resonance frequency used to monitor any changes in magnetization [66, 70, 96].

### 3 The NMR point of view: from fast to ultra-fast ion diffusivity

In NMR relaxometry the spin-lattice relaxation rate ( $R_1$ ) is the central parameter that is recorded as a function of temperature [97]. It is a measure of how fast an ensemble of spins recovers from a non-equilibrium to the state of equilibrium defined by thermodynamics. At the beginning, *i.e.*, in thermal equilibrium, the spins occupy the energetically distinct Zeeman levels according to Boltzmann's distribution term. This distribution can be perturbed by exciting the spin systems with radio frequency pulses. Without any interactions of the spins with, *e.g.*, phonons, electrons, spins of paramagnetic impurities, this non-equilibrium state generated is conserved for an extremely long time since spontaneous transitions are negligible. Apart from spin-phonon or spin-electron interactions, which usually control  $R_1$  at low temperatures, Li ion hopping processes have a much larger effect on relaxation toward thermal equilibrium. In many

cases the purely diffusion-induced recovery can be well separated from non-diffusive effects if a wide temperature range is covered.

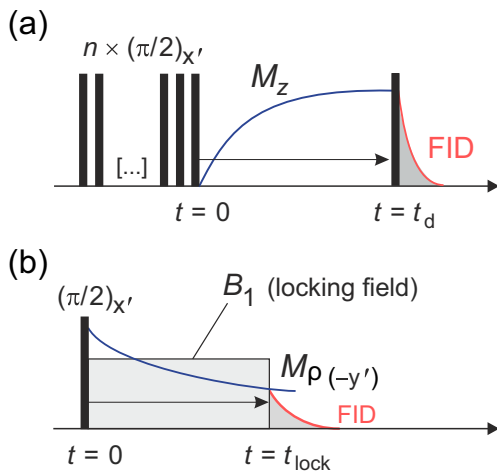
**3.1 Some basics of NMR relaxometry, 3D motion in solids**

To extract the  $R_1$  rates the change of the magnetization  $M = M_z$ , which is the sum of the magnetic moments of the spins, has to be followed as a function of delay time. Usually, we use a saturation recovery pulse sequence [98] with a comb of closely spaced  $\pi/2$  pulses to prepare a defined non-equilibrium state (Fig. 3). From this state, which is given by  $M_z(t_d = 0) = 0$ , the amplitude of  $M_z$  increases, in the simplest case exponentially, according to

$$M_z(t)/M_0 = 1 - \exp(-t_d/T_1). \quad (1)$$

The rate  $1/T_1 \equiv R_1$  depends on the fluctuations of internal fields sensed during ionic motions. They can be described by a so-called correlation function  $G(t)$ . According to the model introduced by Bloembergen, Purcell and Pound (BPP) [99], developed for random jump diffusion in three dimensions,  $G(t)$  is assumed to be a single exponential

$$G(t) = G(0) \exp(-|t|/\tau_c). \quad (2)$$



**Fig. 3** (a) Pulse sequence to record spin-lattice relaxation rates in the laboratory frame of reference. (b) The spin-lock sequence used to acquire the rates  $R_{1\rho}$ . During the locking pulse the transversal magnetization is exposed to the much weaker  $B_1$  field.  $M_\rho$  has to adapt itself to the new energetic situation. Hence, it decays toward a new, much smaller equilibrium amplitude that fits to  $B_1$ . FID: free induction decay

$\tau_c$  is the correlation time which, within a factor of the order of unity, equals the mean residence time  $\tau$  between two successive jumps. The Fourier transform of  $G(t)$ , to which  $R_1$  is related, is the spectral density function  $J(\omega)$ . It has a Lorentzian shape when  $G(t)$  is an exponential. Most importantly, spin-lattice relaxation becomes effective when  $J(\omega)$  has intensities at the resonance frequency  $\omega_0$ , which is in the MHz range [97].

$$1/T_1 \equiv R_1 \propto J(\omega_0) \approx G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0\tau_c)^2} \quad (3)$$

The temperature dependence of  $\tau_c$  in Eq. 3 is typically given by an Arrhenius relation

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/(k_B T)), \quad (4)$$

where  $\tau_0$  is the pre-exponential factor and  $E_A$  the (mean) activation energy of the diffusion process.  $T$  is the absolute temperature and  $k_B$  denotes Boltzmann's constant. Thus, for a given Larmor frequency  $\omega_0$ , the so-called diffusion-induced relaxation rate  $R_{1\text{diff}}$ , measured at  $\omega = \omega_0$ , first increases with increasing  $T$  (low- $T$  range,  $\omega_0\tau \gg 1$ ), passes through a maximum at a specific temperature  $T_{\text{max}}$  and decreases when temperature is further increased (high- $T$  range,  $\omega_0\tau \ll 1$ ). Taking into account the frequency dependence of  $R_{1\text{diff}}$  the behavior can be summarized as follows:

$$R_{1\text{diff}} \sim \exp(E_a^{\text{low-}T}/k_B T), \text{ if } T \gg T_{\text{max}}(\omega_0) \quad (5)$$

$$R_{1\text{diff}} \sim \omega_0^\beta \exp(-E_a^{\text{high-}T}/k_B T), \text{ if } T \ll T_{\text{max}}(\omega_0). \quad (6)$$

The lower the Larmor frequency the lower  $T_{\text{max}}(\omega_0)$ . Especially in disordered materials  $E_a^{\text{high-}T}$  is larger than

$E_a^{\text{low-}T}$  so that an asymmetric diffusion induced rate peak is observed. This behavior is in contrast to uncorrelated BPP behavior that leads to a symmetric  $R_{1\text{diff}}(1/T)$  peak in the Arrhenius plot [97].

For BPP-type relaxation the exponent  $\beta$  is 2. For correlated motion, however,  $1 < \beta \leq 2$  is found. This is in line with several models developed to describe ion motions in disordered ion conductors where the ions are subjected to, e.g., Coulomb interactions in a heterogeneous potential landscape (see above). In particular, the coupling concept [90], the jump relaxation model [89], the dynamic structure model [100] or the assumption of a distribution of jump correlation times [101] predict exponents  $\beta < 2$ . The parameter  $\beta$ , being thus a rough measure of deviation from uncorrelated motion, links the frequency dependence of  $R_{1\text{diff}}$  to the asymmetry of the peak, i.e., the two activation energies are related according to the simple relationship

$$E_a^{\text{low-}T} = (\beta - 1)E_a^{\text{high-}T}. \quad (7)$$

NMR relaxation entails an almost model independent access to diffusion parameters if  $\tau_c$  is read out via the maximum condition,  $\omega_0\tau_c = 0.62$  (BPP behavior) [96]). With  $\tau_c \approx \tau$  a microscopic self-diffusion coefficient can be calculated via the Einstein-Smoluchowski relation  $D_{\text{(NMR)}} = a^2/(6\tau)$ .  $a$  denotes the average jump length which can be estimated from the lattice parameters of the crystals.  $D$  values obtained from NMR can be compared with those estimated from AC conductivity measurements (see above). The conductivity  $\sigma$ , if recorded at low frequencies, is directly related to the long-range diffusion coefficient  $D_{\text{cond}}$  via the Nernst-Einstein relation

$$D_{\text{cond}} = \frac{\sigma k_B T}{Nq^2}, \quad (8)$$

where  $q$  denotes the charge and  $N$  the number density of charge carriers.  $\sigma T$  also follows Arrhenius behavior according to

$$\sigma T = A \exp(-E_{a, AC}/(k_B T)). \quad (9)$$

Finally, the self-diffusion coefficient  $D$  is linked to  $D_{\text{cond}}$  via the relations  $D_{\text{tracer}} = H_r D_{\text{cond}}$ , and  $D_{\text{tracer}} = fD$  where  $D_{\text{tracer}}$  is the so-called tracer diffusion coefficient.  $H_r$  as well as  $f$  represent the Haven ratio and the correlation factor connecting  $D_{\text{tracer}}$  with  $D$ . This yields

$$D_{\text{tracer}} = H_r \frac{\sigma k_B T}{Nq^2} = fa^2/(6\tau) \quad (10)$$

which gives

$$\tau^{-1} = (H_r/f) \frac{6k_B T}{Nq^2 a^2} \cdot \sigma \quad (11)$$

directly relating the motional correlation rate  $\tau^{-1}$  available by NMR with  $\sigma$ . Assuming  $H_r \approx 1$  and uncorrelated motion ( $f = 1$ ) the ratio  $H_r/f$  is almost 1.

Since  $\omega_0$  is in the order of some MHz if external magnetic fields of several Tesla are used to measure  $M_z(t_d)$ , the corresponding residence time  $\tau(T_{\max})$  takes values in the ns regime.  $\tau \approx 1$  ns roughly transforms into conductivities in the order of  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ; the corresponding diffusion-induced rate peak  $R_{1 \text{ diff}}$  should desirably show up at or even below ambient temperature [18]. Replacing  $\omega_0$  formally with a much smaller frequency in the kHz regime would shift the corresponding peak toward much lower temperatures. The measurement technique that can be used for this purpose is called spin-lock NMR where transversal spin-lattice relaxation is observed in the rotating frame of reference [102–106]: Immediately after a  $\pi/2$ -pulse the magnetization  $M_\rho$ , pointing along the  $(-y')$ -axis, is locked by the magnetic field  $B_1$  used to generate the excitation pulse (Fig. 3). The decay of  $M_\rho(-y')$  is then probed as a function of the locking pulse length  $t_{\text{lock}}$ . [107]. In the easiest case  $M_\rho(-y')$  follows an exponential decay governed by  $R_{1\rho}$ . Because of  $\omega_0 \gg \omega_1$ , spin-lock NMR is able to probe slower ionic motions. In many cases this enables access to the high- $T$  flank of the corresponding rate peak [97]. As for  $R_1$ , the slope of this flank describes long-range ionic motion through the crystal lattice.

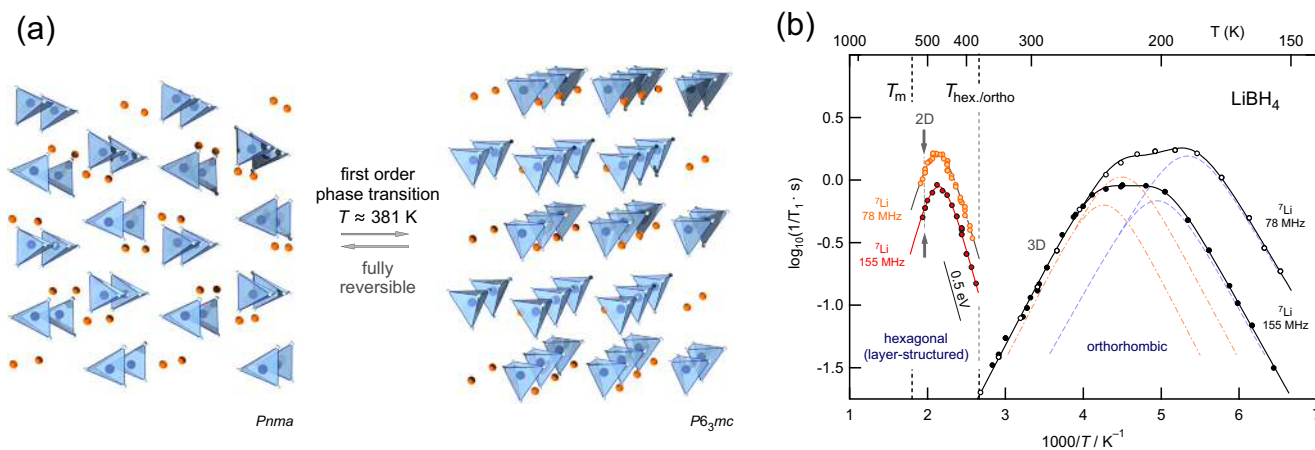
In the following we will review some examples where both laboratory frame ( $R_1$ ) and rotating frame ( $R_{1\rho}$ ) NMR relaxometry has been used to characterize ion dynamics in some of the most promising solid electrolytes. Emphasis is put on extracting Li jump rates and activation energies describing both short-range and long-range ion dynamics.

### 3.2 2D diffusion in lithium boron hydride: LiBH<sub>4</sub>

Lithium boron hydride (see Fig. 4) is known as a reducing agent in organic synthesis. At room temperature the

orthorhombic modification is stable that exhibits only a poor ion conductivity. While the Li ions are rather immobile on the MHz time scale, fast reorientations of the BH<sub>4</sub> units are seen through <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H NMR, and indirectly through the <sup>7</sup>Li spins [108, 109]. At  $T_{\text{hex./ortho}} \approx 381$  K ortho-LiBH<sub>4</sub> reversibly transforms into its hexagonal modification, see Fig. 4, which may be used as solid electrolyte in a lithium battery (see ref. [110, 111] and Fig. 5). Hexa-LiBH<sub>4</sub> shows a layered structure that facilitates ion diffusion. The associated jump in ion conductivity is well documented by Maekawa et al. [112, 113]. At approximately 393 K the ionic conductivity is in the order of  $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  and  $E_a$  turns out to be ca. 0.51 eV. These parameters are in excellent agreement with what has been found by <sup>7</sup>Li NMR relaxometry carried out at temperatures above  $T_{\text{hex./ortho}}$ , see Fig. 4(b).

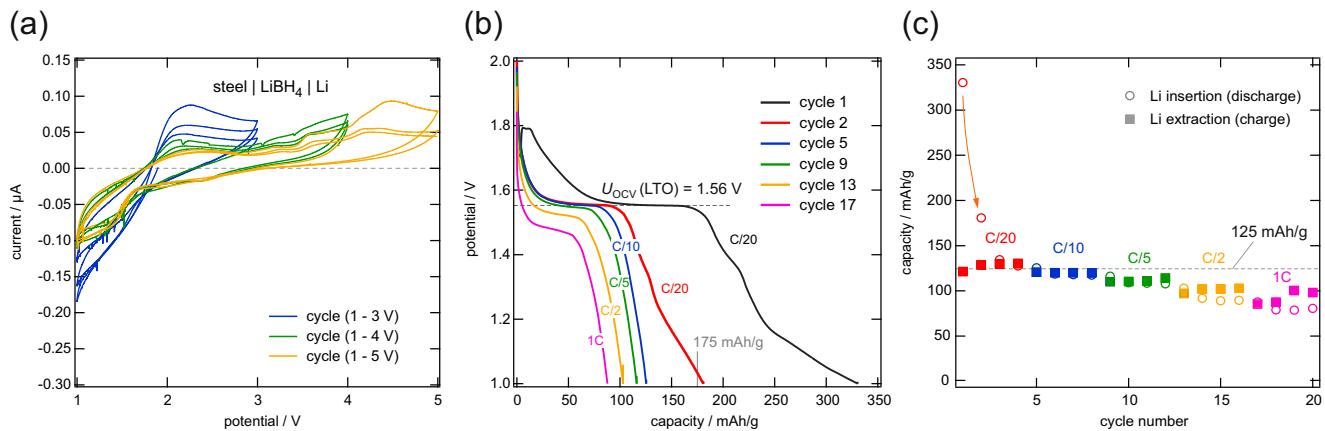
Above the phase transition temperature, the static <sup>7</sup>Li NMR line is drastically narrowed because of fast Li exchange processes that average Li-Li homonuclear dipole interactions of the 3/2-spins. This corroborates that the relaxation rate peaks seen in the hexagonal regime are due to extremely fast Li<sup>+</sup> translational motions. At  $T_{\max} \approx 450$  K the jump rate  $\tau^{-1}$  is in the order of  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . From conductivity spectroscopy,  $\sigma \approx 14 \text{ mS cm}^{-1}$  is obtained which is in reasonable agreement with results from NMR [113]. Worth noting, the frequency dispersion of the high- $T$  flank of the rate peaks indicates spatially confined Li ion diffusion. Indeed, <sup>6</sup>Li NMR spin-lattice relaxation reveals the same characteristics which can be interpreted as 2D ionic motions [70, 114, 115] in the layered structure of LiBH<sub>4</sub> [116]. As the <sup>6</sup>Li nucleus (spin-quantum number  $I = 1$ ) is subject to much less dipolar and quadrupolar interactions it can be described as a quasi spin-1/2 nucleus. This circumstance is important for the meaningful use of 2D relaxation models



**Fig. 4** (a) LiBH<sub>4</sub> exists in two modifications below its melting point of 548 K. Below 381 K the poorly conducting orthorhombic phase is stable, whereas at elevated  $T$  the layered modification is available. Through variable-temperature and variable-frequency <sup>7</sup>Li and

<sup>6</sup>Li NMR relaxometry Li ion diffusion in the hexagonal form has been shown to be 2D in nature. In (b) the rate  $R_{1 \text{ diff}} \equiv 1/T_1$  is plotted vs. the inverse temperature;  $R_{1 \text{ diff}}$  was recorded at two different Larmor frequencies as indicated





**Fig. 5** LiBH<sub>4</sub> as solid electrolyte: **(a)** electrochemical stability tested via cyclic voltammetry in the potential range from 1 V to 5 V, the scan rate was 0.05 mV s<sup>-1</sup> (BioLogic VMP3 multichannel potentiostat/galvanostat). **(b)** Discharge curves of a Li | LiBH<sub>4</sub> | LTO cell prepared by cold pressing of the battery components. The cell was

placed in an airtight Swagelok cell and galvanostatically cycled with potential limitation between 2 V and 1 V at 393 K; discharge refers to the reaction  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  **(c)** Discharge capacities obtained at different C-rates and cycles

[115] which only take into account dipolar interacting spins. Interestingly, the corresponding <sup>6</sup>Li NMR rate peaks indeed reveal a smaller slope in the high-*T* range [116] which is, in combination with the frequency dependence observed, indicative for low-dimensional diffusion and in line with the semi-empirical model for 2D diffusion introduced by Richards [115]. The low-*T* regime can be approximated with  $\beta = 2$ , *i.e.*, pointing to an exponential motional correlation function controlling the magnetic-dipolar fluctuations of the low-dimensional diffusion process.

Because of the favourable ion conductivities of hexa-LiBH<sub>4</sub> at elevated *T* we evaluated the solid electrolyte in a lithium metal cell with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) as cathode material. The insertion potential of LTO is at 1.56 V vs. metallic lithium. Via cyclic voltammetry we tested the electrochemical stability of polycrystalline LiBH<sub>4</sub>. The material was ball-milled for 5 min in a planetary mill for better processability. Currents recorded do not exceed  $\pm 20 \mu\text{A}$ ; with increasing cycle no. negligible decrease in current *I* is seen. These observations point to a rather stable electrolyte. From cycling the system with a constant current of  $I = 100 \mu\text{A}$  we deduced a specific charge transfer resistance at the LiBH<sub>4</sub> | Li interface of 34 Ω cm<sup>2</sup>. The overall, initial conductivity of the symmetric Li | LiBH<sub>4</sub> | Li cell used is 2.4 mS cm<sup>-1</sup>; compared to the ionic conductivity of LiBH<sub>4</sub> at 393 K this suggests that the overall resistance is mainly given by that of the solid electrolyte. Of course, this might change when batteries are tested at temperatures much lower than 393 K as in the present case.

Cycling the cell with potential limitation at different C-rates results in initial capacities that significantly exceed the theoretical capacity of LTO which is 175 mAh g<sup>-1</sup>. Further cycling, especially if C-rates of C/10 (148 μA cm<sup>-2</sup>) are considered, reveal that a stable capacity of 125 mAh g<sup>-1</sup> can

be reached without any remarkable overpotentials seen in the discharge curves; this is in agreement with recent studies by Sveinbjörnsson et al. [111]. The drastic fade in capacity occurring after the first cycles has to be looked for in electrochemical side reactions and the formation of interface layers (at the cathode side). Further fading because of increased C-rates might be traced back to kinetic reasons. Nevertheless, capacities in the order of 125 mAh g<sup>-1</sup> at C/10 mark a starting point for further research. Pure LiBH<sub>4</sub> can also be replaced with LiBH<sub>4</sub>:LiI solid solutions; the incorporation of LiI stabilizes the highly conducting hexagonal modification of LiBH<sub>4</sub> down to lower temperatures [111, 113].

### 3.3 Garnet-type oxides: cation-stabilized cubic LLZO and LLZMO

The chemical robustness and high ionic, but negligible electronic, conductivities of various garnet-type oxides [19] are beneficial for the design of all-solid-state lithium batteries with metal anodes. Regarding Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, its tetragonal modification is a moderate Li ion conductor [119]. The replacement of La and Zr ions with isovalent or aliovalent cations greatly affects, however, (i) the defect chemistry, (ii) the crystal structure parameters and (iii) also the Li content of the garnets [40, 120–122]. These variations lead to a series of oxides that may largely differ in ionic conductivities [19]. Furthermore, grain boundary structures and distinct morphologies because of the different preparation routes used influence overall ion transport, too [19].

If trivalent cations such as Al<sup>3+</sup> or Ga<sup>3+</sup> are used to replace the Li ions by a few percent, vacant sites in the Li sublattice are introduced. The small change in lattice constants as well as the existence of vacant Li sites immediately

causes the tetragonal form to adopt cubic symmetry [123]. The Li ions, which originally have occupied the 16f and 32g sites in tetragonal LLZO, now reside on the 96h positions which corresponds to the empty 16e site in tetra-LLZO; ions on 8a in tetra-LLZO now occupy the 24d position in the cubic polymorph [123]. In Al-stabilized cubic-LLZO the trivalent “dopants” also reside on the 24d and 96h sites [124]. Since many of these sites are vacant, facile Li ion diffusivity can be expected; indeed, Al-bearing c-LLZO belongs to the fastest oxide ion conductors known [39]. The arrangement of the Li sites is sketched in Fig. 6, see also ref. [118]. Li diffusion along the 3D 24d-96h-24d diffusion pathways (see Fig. 7(c)) is expected to largely depend on the Li content, the dopant distribution as well as the kind and number of defects, mainly vacancies, in the vicinity of the Li ions [22]. Thus, we expect a heterogeneous potential landscape with many correlated jump processes running in parallel and for which the activation energies for forward and backward jumps will also differ. The immobile trivalent dopant ions may easily block some of the fast diffusion pathways, thus clearly interacting with the mobile charge carriers.

Through conductivity spectroscopy the average activation energy for long-range ion transport in Al-stabilized c-LLZO is given by ca. 0.35 eV [39]. Similar values have also been deduced from NMR relaxometry (see below and ref. [39]); the temperature dependence of the rates  $R_{1\text{diff}}$  and  $R_{1\rho\text{diff}}$ , however, clearly reveals complex length-scale dependent ion dynamics, see Fig. 7. While in the limit  $\omega_0\tau \gg 1$  the flank of  $R_{1\text{diff}}(1/T)$  is governed by only 0.12 eV,  $R_{1\rho\text{diff}}$  data in the range  $\omega_1\tau \ll 1$  points to larger (mean) barriers the ions have to surmount. Other garnets, not necessarily those with trivalent cations on 24d and 96h, have to be characterized by the same  $R_{1\text{diff}}$  behavior [118], see Fig. 7(b).

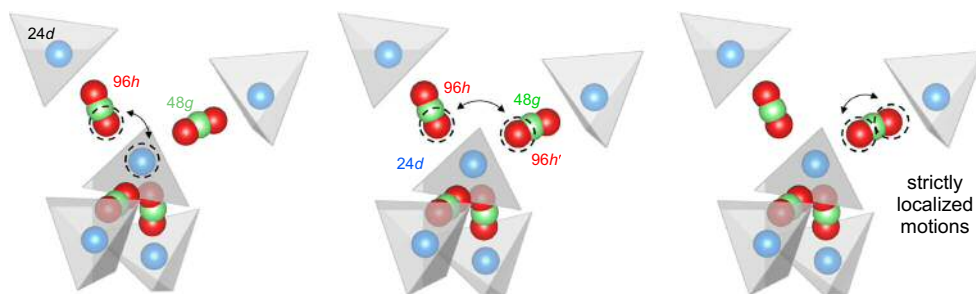
Another almost universal feature of  $R_{1\rho\text{diff}}$  in the case of cation-disordered LLZO is the broad relaxation rate peak that spans an extraordinary large temperature range [39, 117]. It is definitely the result of a superposition of distinct

local and long-range jump processes. This is in contrast to crystal structures with similarly high ionic diffusivity but with no foreign ions on the Li sites [118]. As an example, in Fig. 7 the diffusion-induced NMR relaxation rates of polycrystalline Al-free  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{12}$  (LLZMO) are shown. In LLZMO the Li-sublattice is not influenced by blocking dopant ions and the  $R_{1\rho\text{diff}}$  data can be approximated with two individual rate peaks. These peaks represent two almost similarly activated jump processes that differ in the pre-exponential factor of the underlying Arrhenius equation. From the peak, which is shifted toward higher temperatures, at  $T_{\text{max}} = 315\text{ K}$  a jump rate of  $4.2 \times 10^5\text{ s}^{-1}$  is obtained. This translates, using the Einstein-Smoluchowski equation, into a self-diffusion coefficient  $D$  of  $1.9 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  [118].

The jump rate obtained via spin-lock NMR agrees well with that directly measured through  $^7\text{Li}$  stimulated (spin-alignment) echo (SAE) NMR measurements [118]. With SAE NMR Li jumps between electrically inequivalent Li sites are probed. For the present case, this principle means that the garnet sites 24d and 96h are definitely involved in Li jump diffusion. Note that the SAE NMR method [38, 66–70, 96, 126–131] is able to sense very low exchange rates  $< 10^5\text{ s}^{-1}$ .

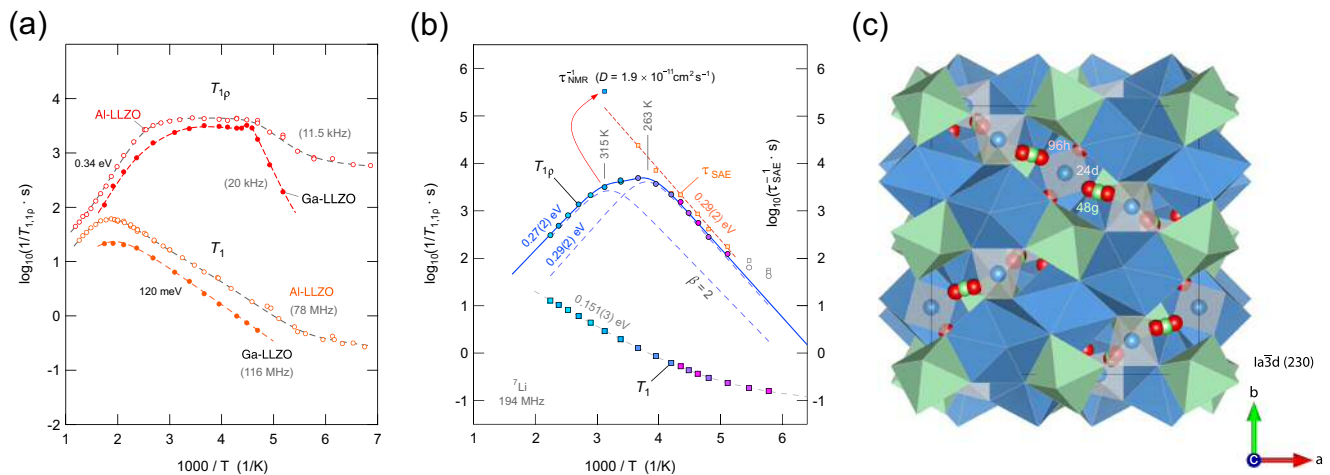
### 3.4 Phosphates with NASICON structure: $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{PO}_4$

The titanium phosphate  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{PO}_4$  with  $x = 0.5$  is one of the most promising compounds of the LATP family with ionic conductivities high enough to realize solid-state lithium batteries [65]. Its electrochemical stability against Li metal and other high-voltage cathode materials needs to be ensured by protective coatings. Via NMR we have investigated bulk ion dynamics in LATP with the composition  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{PO}_4$  [125]. In contrast to a recent NMR study [132], the sample investigated by us was prepared by a novel sol-gel method that allowed precisely controlling the composition and morphology of the product



**Fig. 6** Illustration of some of the elementary hopping steps of ion hopping in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with cubic symmetry ( $Ia3d$ ). The 96h-24d exchange leads to correlated 3D diffusion (a); larger activation energies are expected for jumps between the atom-split

sites (96h-48f-96h), see (b). In c = (c) strictly localized movements are indicated that are expected to be controlled by lower activation energies



**Fig. 7** (a)  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation rates of Al-containing and Ga-bearing  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). (b) Arrhenius plot of the  $^7\text{Li}$  SLR NMR rates of crystalline  $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{12}$  (194 MHz, 33.3 kHz locking frequency). The continuous line represents the sum of two single rate peaks shown each with a dashed line. The dashed-dotted line drawn through the  $T_1^{-1}$  data points is a combination of an

Arrhenius fit with a power-law fit that takes into account background relaxation at low  $T$ . For comparison, decay rates obtained from  $^7\text{Li}$  stimulated echo NMR, able to measure slower exchange processes, are also shown. (c) Cubic crystal structure ( $Ia\bar{3}d$ ) of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Figures adapted from refs. [39, 117, 118]

obtained. Importantly, the low sintering temperatures particularly prevent Li loss during the final annealing step.

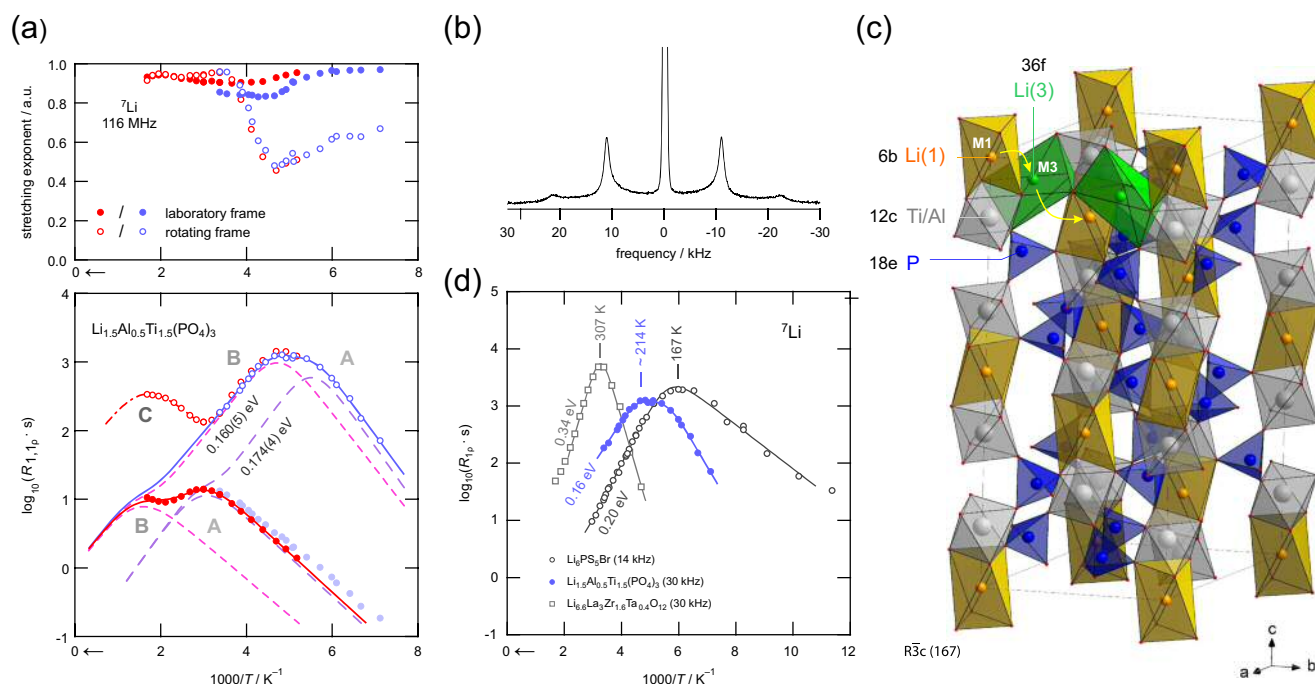
Rhombohedral  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{PO}_4$  crystallizes with the space group  $R\bar{3}c$  and adopts the NASICON structure (Na super-ionic conductor,  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ )). It is composed of alternating, corner-sharing  $[\text{PO}_4]$  tetrahedra and  $[\text{TiO}_6]$  octahedra in which Li can occupy interstitial sites such as the M1(6b) site (see Fig. 8(c)). If starting from  $\text{LiTi}_2\text{PO}_4$  the  $\text{Ti}^{4+}$  are consecutively replaced by lower valent  $\text{Al}^{3+}$  ions, for the reason of charge neutrality additional Li ions are inserted that occupy the M3 voids (Fig. 8(c), [134]). This enhancement of the charge carrier concentration directly affects Li ion dynamics. Indeed, at room temperature an already fully motionally narrowed  $^7\text{NMR}$  line is recorded that is characterized by a quadrupolar powder pattern with a (mean) coupling constant of 45.4 kHz, see Fig. 8b = (b). The sharp (residual) powder pattern emerges from a featureless quadrupole hump with low intensity seen at very low  $T$ .

Li NMR relaxometry corroborates the high Li diffusivity indicated by line shape measurements; the rates  $R_{1\text{diff}}$  and  $R_{1\rho\text{diff}}$  when plotted vs the inverse temperature reveal several distinct peaks that point to multiple Li jump processes in  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{PO}_4$  [125]. The first  $R_{1\rho\text{diff}}(1/T)$  peak shows up at ca. 182 K (Fig. 8(a)). Thus, well below ambient temperature the jump rate has already reached values in the order of  $10^5\text{s}^{-1}$ . For comparison, for LLZMO the first maximum, at a similar locking frequency, is seen at 263 K [118]. The corresponding  $R_{1\text{diff}}(1/T)$  peak of LATP is found at ca. 333 K. A second pair of relaxation rate peaks is seen at somewhat higher  $T$ . The dashed lines in Fig. 8(a) represent so-called joint or global fits that simultaneously reproduce

the peak in the laboratory and in the rotating frame. For the two pairs of relaxation processes activation energies were found to be rather small (0.174 eV and 0.160 eV) [125]. Such low values are in agreement with a diffusion pathway that involves interstitial positions as has been the outcome of recent calculations performed by Lang et al. using density functional theory [135].

The differences in  $T_{\text{max}}$  might be explained by the pre-exponential factors  $\tau_0$  determining the two underlying Arrhenius relations. Although thermally activated with rather equal activation energies the configurational entropy terms may differ for the two pathways. In LATP Li ions that are (i) displaced from their original sites in Al-free LTP or (ii) trapped in the neighbourhood of Al cations might have access to a different number of available sites to jump to. As in the case of Al-stabilized LLZO, the low- $T$  flank of the  $R_{1\text{diff}}(1/T)$  is characterized by an even lower activation energy (0.11 eV) than found with  $R_{1\rho\text{diff}}(1/T)$  in the limit  $\omega_0\tau \gg 1$ . While for the rotating-frame data  $\beta = 2$  well reproduces the peak, for those measured in the lab frame the small slope causes  $\beta$  to adopt a value of 1.66. Localized M1-M3 exchange processes or within-site motions in the rather large and distorted M3 voids might be responsible for this behavior [135], which would be in analogy to the caged Li ion dynamics in the split-site 96h-48g-96h in LLZO, see the discussion above.

In Fig. 8(d) the NMR rate peaks of LATP are compared with those of garnet-type  $c\text{-Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$  [125] and one of the best ion conducting sulfides:  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , which, in terms of conductivity, is comparable to  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , see above [35, 62]. Since the locking frequencies used are comparable, the lower the temperature at which the



**Fig. 8** (a)  ${}^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation rates  $R_{1,\text{diff}}$  and  $R_{1,\rho,\text{diff}}$  of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{PO}_4$  recorded at 116 MHz and 30 kHz. In the upper graph the stretching exponents of the magnetization transients are given; values smaller than 1 show deviations from single exponential behavior:  $M_\rho(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t_{\text{lock}}/T_{1\rho})^\gamma)$ . The smallest values of  $\gamma_\rho$  are found when the rate  $R_{1,\rho,\text{diff}}$  passes through the maxima. Figure adapted from ref. [125]. (b) Quadrupole powder pattern of a  ${}^7\text{Li}$  NMR static spectrum recorded at 295 K; the intensities next to the

central line originate from the interaction of the quadrupole moment of  ${}^7\text{Li}$  with the average electric field gradient the ions are exposed to in LATP. Assuming axial symmetry of the corresponding tensor, the spikes at  $\pm 11.35$  kHz yield a coupling constant of 45.4 kHz. (c) Crystal structure of LATP; the M1 and M3 sites form 3D zig-zag pathways the ions can use to migrate through the crystal. For the sake of clarity only 2 (adjacent) M3 sites have been filled. Al and Ti cations share the 12c site. (d) Comparison with results from other electrolytes

diffusion-induced rate peak shows up, the higher the diffusivity seen via time-domain NMR. Thus, Li ion self-diffusion increases in the order  $c\text{-Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12} < \text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{PO}_4 < \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . While LATP adopts an intermediate position, ultra-fast Li ion exchange is seen for the sulfide [133].

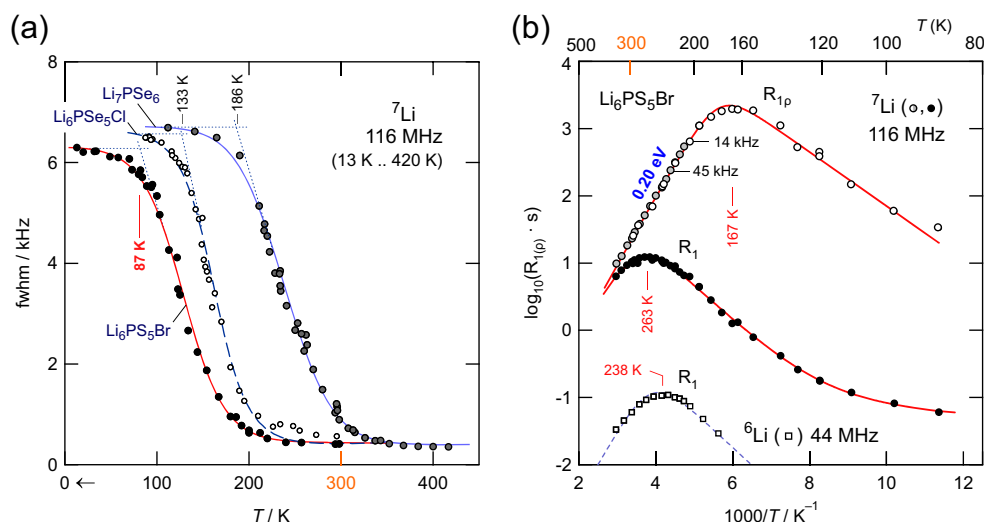
### 3.5 Sulfides: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

The NMR rate peaks  $R_{1,\text{diff}}(1/T)$  and  $R_{1,\rho,\text{diff}}(1/T)$  of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  are shown in Fig. 9. The rates recorded at a locking frequency of 14 kHz pass through a rate maximum at temperatures as low as 167 K. In the limit  $\omega_1\tau \gg 1$  the rates turned out to be independent of frequency which points to 3D diffusion. The asymmetric shape of the peaks with its lower slope on the high- $T$  side ( $\omega_1\tau \ll 1$ ) clearly reveals correlated motions because of the influence of disorder on the angstrom length scale combined with Coulomb interactions. From a global fit, represented in Fig. 9(b) by the solid line, an activation energy as low as 0.2 eV is obtained [133]. It represents translational long-range Li ion dynamics; the corresponding value on the low- $T$  side is only 0.08 eV, which is indicative for local(ized) ion dynamics.

In line with the  $R_{1,\rho,\text{diff}}(1/T)$  data, the rate peaks measured with the saturation recovery sequence show up at temperatures well below ambient. In the limit  $\omega_1\tau \gg 1$  the rates  $R_{1,\text{diff}}$  sense the same local hopping as  $R_{1,\rho,\text{diff}}$  does. At  $T = T_{\text{max}}$ , with  $\omega_0/2\pi = 116$  MHz we end up with a diffusion coefficient in the order of  $7.6 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  at 263 K. This value is obtained if we assume a mean jump distance of ca. 2.5 Å.  $D$  translates into a Li ion conductivity in the order of  $10^{-2} \text{S cm}^{-1}$  which definably makes  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  an ultra-fast ionic conductor with a liquid-like diffusion behavior [133].

The finding that  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  offers rapid Li ion exchange processes was corroborated by  ${}^7\text{Li}$  NMR line width studies (see Fig. 9(a)) and  ${}^6\text{Li}$  NMR relaxometry measurements in the lab frame, see Fig. 9(b). Due to the weaker electric and magnetic interactions of the  ${}^6\text{Li}$  spins the absolute rates  $R_{1,\text{diff}}$  are shifted toward lower values. Because of the lower resonance frequency used to acquire the  $R_{1,\text{diff}}(1/T)$  peak in the case of  ${}^6\text{Li}$  the rate maximum shows up at lower  $T_{\text{max}}$ , as expected [133].

As is seen in Fig. 9a = (a), motional line narrowing reveals that while Li self-diffusion in  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  is the fastest, the incorporating of Cl and Br anions in general lead to a jump in Li ion diffusivity. The lower the onset temper-



**Fig. 9** (a)  $^7\text{Li}$  NMR motional line narrowing of  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$ ,  $\text{Li}_6\text{PSe}_5\text{Cl}$ , and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  observed over a temperature range from 13 K to 420 K. The almost independent line width in the rigid-lattice allows for a direct comparison of the narrowing curves. As is indicated, the introduction of Cl and Br anions into the structure shifts the onset of line narrowing toward lower temperatures. This means Li ion diffusivity gets faster in the following order:  $\text{Li}_7\text{PSe}_6 < \text{Li}_6\text{PSe}_5\text{Cl} < \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ . Obviously, the mismatch in ionic radii as well as polarization effects immensely influence Li self-diffusion resulting in extraordinary low

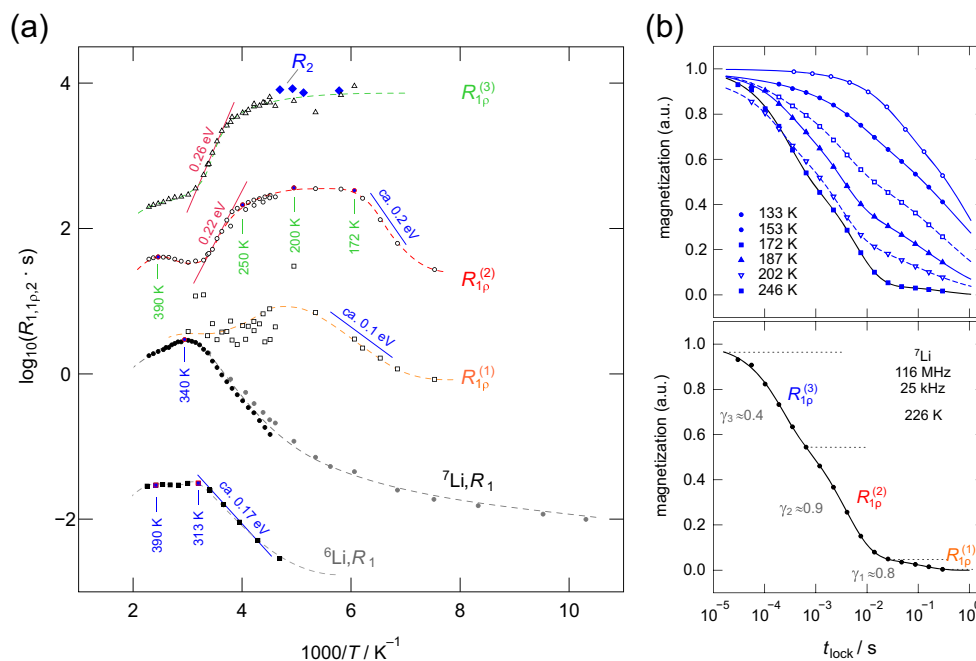
onset temperatures for the Br-bearing compound. (b)  $^7\text{Li}$  NMR rate peaks  $R_{1\text{diff}}(1/T)$  and  $R_{1\rho\text{diff}}(1/T)$  of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  that were recorded in both the rotating frame and the laboratory frame. For comparison, also the analogous  $^6\text{Li}$  NMR data are shown. From the high- $T$  flank an activation energy for long-range Li ion diffusion of only 0.2 eV is obtained that perfectly agrees with the low onset temperature seen in line shape studies. See text for further explanation. Figure adapted from ref. [133]

ature of motional narrowing, the faster Li self-diffusivity. Line narrowing results from averaging of (homonuclear) dipole-dipole interactions due to sufficiently fast hopping processes. At very low temperatures ion diffusivity can be regarded as frozen with respect to the NMR time scale. With increasing temperature, however, Li diffusivity rapidly increases. When mean jump rates in the order of the low- $T$  line width are reached, this is ca. 6 to 7 kHz in the present case (*cf.* Fig. 9(a)), the line starts to narrow. Therefore, we conclude that at approximately 90 K the jump rate in  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  has already reached values in the order of  $10^4$  to  $10^5\text{s}^{-1}$ . For other solid electrolytes, such results are usually seen at 200 K and higher. It is evident that the replacement of S or Se anions with Cl or Br differing in ionic radii causes local strain that may facilitate ionic diffusion [133]. This mismatch in size combined with the different polarizabilities of the halogen ions could serve as an explanation of the enhancement seen when going from  $\text{Li}_7\text{PS}(\text{e})_6$  to  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

As a last example of a fast ion conductor, which plays an increasing role in all-solid state batteries,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  is presented. If at hand in the form of a glass ceramic, the NMR spin-lattice relaxation behavior at both frequencies in the MHz and kHz range turned out to be rather complex. As an example, in Fig. 10 the  $^6\text{Li}$  and  $^7\text{Li}$  NMR relaxation rates are shown [64]. The rates recorded in the laboratory frame,  $R_1$ , show Arrhenius-type flanks from which a series

of activation energies in different ranges of temperature were deduced. For example, the  $^7\text{Li}$  NMR rate  $R_1$  starts to be influenced by dynamic processes at temperatures being larger than 250 K. Then the rate runs through a peak area with unusual shape. Usually the high- $T$  side of a given relaxation peak is expected to be characterized by an activation energy larger than that of the low- $T$  side. In the present case, this is not fulfilled. A similar behavior is seen if the  $^6\text{Li}$  nucleus is used to follow spin-lattice relaxation. The anomalous shape of the rate peaks can be explained if we simply assume a number of dynamic phenomena, including also rotational motions of the P-S units, to be responsible for overall longitudinal relaxation.

Indeed, on the kHz range, even the magnetization transients cannot be represented with a single (stretched) exponential. Only a combination of three decay functions is able to properly describe the decay of  $M_\rho$  as a function of locking frequency, see Fig. 10(b). In the upper part of the figure some selected transients  $M_\rho$  are shown, in the lower part the transient recorded at 226 K and a locking frequency of 25 kHz is displayed together with the fit used to parameterize its shape;  $\gamma_i$  with  $i = 1, 2, 3$  denote the stretching exponents in  $M_{\rho,i}(t_{\text{lock}}) \propto \exp(-(t_{\text{lock}}/T_{1\rho})^{\gamma_i})$ . Interestingly, the fast decay at short locking times  $t_{\text{lock}}$  resembles that of spin-spin relaxation behavior. Further NMR experiments making use of  $^{31}\text{P}$  spin-lattice relaxation may throw some light on the dynamic situation in  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ .



**Fig. 10** (a)  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  NMR (variable-temperature) spin-lattice relaxation rates of the glass-ceramic  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Extremely complex spin-lattice relaxation behavior is seen manifesting in multiple relaxation processes that take place simultaneously in the sulfide. The magnetization transients to extract  $R_{1\rho}$  cannot be parameterized with a single (stretched) exponential function of the Kohlrausch-Williams-

Watts (KWW) type. Instead, a sum of three KWW functions have to be used to describe the decay of transversal magnetization adequately, see (b). One of the components seen in  $M_\rho(t_{\text{lock}})$  was rather similar to the rate characterizing spin-spin relaxation. For comparison, spin-spin-relaxation rates ( $R_2$ ) are shown in the Arrhenius plot, too

Looking at activation energies from conductivity and impedance spectroscopy, the values received from NMR are indeed in agreement with barriers as low as 0.1 eV and 0.2 eV reported for the glass ceramic  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , see the overview in ref. [64] and ref. [52]. Interestingly, purely amorphous  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  needs, however, to be characterized by larger activation energies in the order of 0.35 eV or higher [136]. For Li ion conductors, usually the glassy (or x-ray amorphous) forms represent better ion conductors than their crystalline counterparts, see, e.g., refs. [137–143] and ref. [144] for a recent investigation on the thiophosphate  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ .  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  constitutes an exception. Large amorphous fractions need to be avoided since they seem to hinder the ions to move easily over long distances. Just recently, a systematic *in situ* study has been published to find out the optimum synthesis parameters to prepare crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  as a glass ceramic [145].

## 4 Conclusions and outlook

All solid-state batteries are expected to become one of the principal actors in battery research for, e.g., electric (hybrid) vehicles. The route to realize such batteries is, however, two-fold. (i) Suitable materials have to be developed and

characterized with the help of (physical) solid state chemistry and electrochemistry, then, materials engineering is needed to optimize properties and to find the right synthesis strategies to prepare processable or machineable materials. (ii) In parallel, manufacturing processes have to be developed to enable a cost-effective large scale production of batteries. The second task is as complex as the first that has to deal with conductivities and defect chemistries, the interplay of interfaces as well as chemical and electrochemical stabilities.

Over the last couple of years enormous progress has been presented especially if we regard solid electrolytes that exhibit ionic conductivities able to compete with those known for liquids. Currently, we are witnessing an encouraging starting point to develop such systems. If solid batteries with ceramic electrolytes should become the next-generation technology, of course, we have to find and develop even better inorganic conductors also with regard to their energy footprint and environmental friendliness. Some of these highly promising examples have been presented above. They take advantage of fast Li ion dynamics necessary to guarantee a low overall resistance of the battery, at least from the point of view of bulk properties. While conductivity spectroscopy, mostly applied to characterize the electrolytes, is able to monitor (average) activation energies

from a rather macroscopic view, NMR may assist in specifying the underlying rules that determine fast ion movements. Thanks to its atomic-scale point of view local barriers can be characterized and assigned to the elementary steps of  $\text{Li}^+$  hopping. The results obtained need to be compared with those from computational chemistry to allow for a meaningful interpretation. Of course, in many cases NMR is also able to provide valuable structural information, e.g., as a function of state of charge or ageing processes, to complement our understanding of solid electrolytes.

**Acknowledgments** Open access funding provided by Graz University of Technology. We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for any support (FOR 1277, Mobility of Lithium Ions in Solids). Moreover, financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development (CD-Laboratory of Lithium Batteries: Ageing Effects, Technology and New Materials) is greatly appreciated.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

## References

- J.M. Tarascon, Chem. Sus. Chem. **1**, 777 (2008)
- R. van Noorden, Nature **507**, 26 (2014)
- M.S. Whittingham, Chem. Rev. **104**, 4271 (2004)
- M. Armand, J.M. Tarascon, Nature **451**, 652 (2008)
- P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 2930 (2008)
- B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, Chem. Mater. **22**(3), 691 (2010)
- J.B. Goodenough, Y. Kim, Chem. Mater. **22**(3), 587 (2010)
- B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, Science **334**, 928 (2011)
- Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Chem. Rev. **111**(5), 3577 (2011)
- F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, Adv. Mater. **23**(15), 1695 (2011)
- H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, Adv. Mater. **21**(45), 4593 (2009)
- M.R. Palacin, Chem. Soc. Rev. **38**, 2565 (2009)
- M. Wakihara, Mater. Sci. Engin. Rep. **33**, 109 (2001)
- C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, Chem. Soc. Rev. **39**, 3115 (2010)
- M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochem. Acta. **45**, 31 (1999)
- N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Mater. Today **18**(5), 252 (2015)
- M. Winter, J. Besenhard, M. Spahr, P. Novak, Adv. Mater. **10**(10), 725 (1998)
- V. Epp, M. Wilkening, Handbook of Solid State Batteries (World Scientific, Singapore, 2015), chap. Li ion dynamics in solids as seen via relaxation NMR
- V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzarú, Chem. Soc. Rev. **43**, 4714 (2014)
- J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, Chem. Rev. **116**(1), 140 (2016)
- F. Mizuno, C. Yada, H. Iba, in *Lithium-Ion Batteries*, ed. by G. Pistoia (Elsevier, Amsterdam, 2014), pp. 273–291
- V. Thangadurai, D. Pinzarú, S. Narayanan, A.K. Baral, J. Phys. Chem. Lett. **6**(2), 292 (2015)
- M. Tatsumisago, M. Nagao, A. Hayashi, J. Asian Ceram. Soc. **1**(1), 17 (2013)
- K. Takada, Acta Mater. **61**(3), 759 (2013)
- J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. Evans, Solid State Ion **135**, 33 (2000)
- L. Jin, X. Junyi, L. Yue, L. Jie, L. Yanqing, Y. Changfu, Z. Jin, Z. Kai, Acta Chim. Sinica. **71**(6), 869 (2013)
- S. Jie, W. Qihui, D. Quanfeng, Z. Mingsen, W. Suntao, S. Shigang, Progr. Chem. **19**(1), 66 (2007)
- J.G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M.J. Choi, H.Y. Chung, S. Park, J. Power Sources **282**, 299 (2015)
- P.H.L. Notten, F. Roozeboom, R.A.H. Niessen, L. Baggetto, Adv. Mater. **19**(24), 4564 (2007)
- L. Baggetto, R.A.H. Niessen, F. Roozeboom, P.H.L. Notten, Adv. Funct. Mater. **18**(7), 1057 (2008)
- E. Quartarone, P. Mustarelli, Chem. Soc. Rev. **40**(5), 2525 (2011)
- M.A.K.L. Dissanayake, M.A. Careem, P.W.S.K. Bandaranayake, C.N. Wijayasekera, Solid State Ion. **48**, 277 (1991)
- H.Y.P. Hong, Mater. Res. Bull. **13**, 117 (1978)
- J.L. Briant, J. Electrochem. Soc. **128**, 1830 (1981)
- N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, Nature Mater. **10**, 682 (2011)
- U. von Alpen, M.F. Bell, T. Gladden, Electrochim. Acta **24**, 741 (1979)
- T. Lapp, S. Skaarup, A. Hooper, Solid State Ion **11**, 97 (1983)
- A. Kuhn, S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, M. Wilkening, Phys. Rev. B **83**, 094302 (2011)
- H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 19378 (2011)
- D. Rettenwander, G. Redhammer, F. Preishuber-Pflügl, L. Cheng, L. Miara, R. Wagner, A. Welzl, E. Suard, M.M. Doeff, M. Wilkening, J. Fleig, G. Amthauer, Chem. Mater. **28**(7), 2384 (2016)
- K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H.J. Sohn, Solid State Ion. **160**, 51 (2003)
- Z. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, J. Electrochem. Soc. **144**, 524 (1997)
- F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nature **394**, 456 (1998)
- H. Saruwatari, T. Kuboki, T. Kishi, S. Mikoshiba, N. Takami, J. Power Sources **195**, 1495 (2010)
- P.E. Stallworth, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, C.D. Scheidler, J.J. Immel, S.G. Greenbaum, A.S. Gozdz, J. Power Sources **81-82**, 739 (1999)
- J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J. Electrochem. Soc. **147**, 3219 (2000)
- R. Kanno, M. Murayama, J. Electrochem. Soc. **148**(7), A742 (2001)
- S. Kondo, K. Takada, Y. Yamamura, Solid State Ion **53-56**, 1183 (1992)
- Y. Kawakami, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, Thermochim. Acta **299**, 7 (1997)
- J.H. Kennedy, Z. Zhang, Solid State Ion **2830**, 726 (1988)
- F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, Adv. Mater. **17**, 918 (2005)
- Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Energy Environ. Sci. **7**, 627 (2014)
- P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J.S. auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, J. Am. Ceram. Soc. **135**(42), 15694 (2013)

54. Y.W. Hu, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1240 (1977)
55. N. Imanaka, T. Shimizu, G. Adachi, *Solid State Ion* **62**, 167 (1993)
56. Y. Tomita, H. Ohki, K. Yamada, T. Okuda, *Solid State Ion* **136137**, 351 (2000)
57. Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993)
58. P. Knauth, *Solid State Ion* **180**, 911 (2009)
59. J.W. Fergus, *J. Power Sources* **195**(15), 4554 (2010)
60. D.A. Weber, A. Senyshyn, K.S. Weldert, S. Wenzel, W. Zhang, R. Kaiser, S. Berendts, J. Janek, W.G. Zeier, *Chem. Mater.* **28**(16), 5905 (2016)
61. I.H. Chu, H. Nguyen, S. Hy, Y.C. Lin, Z. Wang, Z. Xu, Z. Deng, Y.S. Meng, S.P. Ong, *A.C.S. Appl. Mater. Interfac.* **8**(12), 7843 (2016)
62. H.J. Deiseroth, S.T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiss, M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 755 (2008)
63. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7778 (2007)
64. D. Wohlmuth, V. Epp, M. Wilkening, *ChemPhysChem.* **16**(12), 2582 (2015)
65. S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pflügl, F. Tietz, M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A* **3**, 21343 (2015)
66. M. Wilkening, P. Heitjans, *ChemPhysChem.* **13**, 53 (2012)
67. R. Böhmer, K. Jeffrey, M. Vogel, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **50**, 87 (2007)
68. B. Ruprecht, M. Wilkening, R. Uecker, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 11974 (2012)
69. M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Phys. Condens. Matter.* **18**, 9849 (2006)
70. M. Wilkening, P. Heitjans, *Phys. Rev. B* **77**, 024311 (2008)
71. M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Phys. Rev. B* **80**, 064302 (2009)
72. M. Wilkening, A. Kuhn, P. Heitjans, *Phys. Rev. B* **78**, 054303 (2008)
73. M. Wilkening, C. Lyness, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4741 (2009)
74. A. Kuhn, P. Sreeraj, R. Pöttgen, H.D. Wiemhöfer, M. Wilkening, P. Heitjans, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11018 (2011)
75. P. Heitjans, S. Indris, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**(30), R1257 (2003)
76. J. Jamnik, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5215 (2003)
77. J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3011 (2009)
78. C.-L. Tsai, V. Roddatis, C.V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, Bram M., Heitjans P., O. Guillon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(16), 10617 (2016)
79. Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Handbook of Solid State Batteries* (World Scientific, Singapore, 2015), chap. Solid Electrode-Inorganic Solid Electrolyte Interface for Advanced All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries
80. M.R. Busche, T. Drossel, T. Leichtweiss, D.A. Weber, M. Falk, M. Schneider, M.-L. Reich, H. Sommer, P. Adelhelm, J. Janek, *Nature Chem.* **8**(5), 426 (2016)
81. S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D.A. Weber, J. Sann, W.G. Zeier, J. Janek, *Chem. Mater.* **28**(7), 2400 (2016)
82. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *J. Mater. Chem. A* **4**, 3253 (2016)
83. W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder, *Chem. Mater.* **28**(1), 266 (2016)
84. Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**(42), 23685 (2015)
85. X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, *Nature Mater.* pp. in press, doi:10.1038/nmat4821 (2016)
86. K. Takada, *Handbook of Solid State Batteries* (World Scientific, Singapore, 2015), chap. Interface of 4 V Cathodes with Sulfide Electrolytes
87. M. Gellert, K.I. Gries, J. Sann, E. Pfeifer, K. Volz, B. Roling, *Solid State Ion* **287**, 8 (2016)
88. W.E. Tenhaeff, E. Rangasamy, Y. Wang, A.P. Sokolov, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, N.J. Dudney, *ChemElectroChem.* **1**, 375 (2014)
89. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22**, 111 (1993)
90. K.L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* **9**, 141 (1980)
91. K.L. Ngai, *J. de Physique IV* **2**, C2 61 (1992)
92. M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C* **112**(25), 9291 (2008)
93. K.L. Ngai, *Phys. Rev. B* **48**, 13481 (1993)
94. C. León, M.L. Lucía, J. Santamaría, M.A. París, J. Sanz, A. Várez, *Phys. Rev. B* **54**, 184 (1996)
95. I. Svare, F. Borsa, D.R. Torgeson, S.W. Martin, *Phys. Rev. B* **48**, 9336 (1993)
96. M. Wilkening, W. Küchler, P. Heitjans, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 065901 (2006)
97. P. Heitjans, A. Schirmer, S. Indris, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*. 2nd edn, ed. by P. Heitjans, J. Krger (Springer, Berlin, 2005), pp. 369–415
98. E. Fukushima, S. Roeder, *Experimental Pulse NMR* (Addison-Wesley, Reading, 1981)
99. N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948)
100. A. Bunde, W. Dieterich, P. Maass, M. Meyer, in *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*. 2nd edn, ed. by P. Heitjans, J. Krger (Springer, Berlin, 2005), pp. 813–856
101. E. Goebel, W. Müller-Warmuth, H. Olyschläger, H. Dutz, *J. Magn. Res.* **36**, 371 (1979)
102. D.C. Ailion, C.P. Slichter, *Phys. Rev.* **137**, A235 (1965)
103. D.C. Look, I.J. Lowe, *J. Chem. Phys.* **44**, 2995 (1966)
104. C.P. Slichter, D. Ailion, *Phys. Rev.* **135**, A1099 (1964)
105. D. Wolf, *Phys. Rev. B* **10**, 2724 (1974)
106. T.J. Rowland, F.Y. Fradin, *Phys. Rev.* **182**, 760 (1969)
107. A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **42**, 2 (2012)
108. A. Solonin, A. Skripov, A. Buzlukov, A. Stepanov, *J. Solid State Chem.* **182**(9), 2357 (2009)
109. R.L. Corey, D.T. Shane, R.C. Bowman, M.S. Conradi, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19784 (2008)
110. K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, M.M.K. Takada, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *J. Power Sources* **226**, 61 (2013)
111. D. Sveinbjörnsson, A.S. Christiansen, R. Viskinde, P. Norby, T. Vegge, *J. Electrochem. Soc.* **161**(9), A1432 (2014)
112. M. Matsuo, H. Takamura, H. Maekawa, H. Li, S. Orimo, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 084103 (2009)
113. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, S. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 894 (2009)
114. A.F. McDowell, C.F. Mendelsohn, M.S. Conradi, R.C. Bowman, A.J. Maeland, *Phys. Rev. B* **51**, 6336 (1995)
115. P.M. Richards, in *Topics in Current Physics*, ed. by M.B. Salamon, Vol. 15 (Springer, Berlin, p. 1979)
116. V. Epp, M. Wilkening, *Phys. Rev. B* **82**, 020301 (2010)
117. R. Wagner, G.J. Redhammer, D. Rettenwander, A. Senyshyn, W. Schmidt, M. Wilkening, G. Amthauer, *Chem. Mater.* **28**, 1861 (2016)
118. P. Bottke, D. Rettenwander, W. Schmidt, G. Amthauer, M. Wilkening, *Chem. Mater.* **27**, 6571 (2015)
119. J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **182**, 2046 (2009)



120. J. Sakamoto, Handbook of Solid State Batteries (World Scientific, Singapore, 2015), chap. Super-ionic conducting oxide electrolytes
121. D. Rettenwander, A. Welzl, L. Cheng, J. Fleig, M. Musso, E. Suard, M.M. Doeff, G.J. Redhammer, G. Amthauer, Inorg. Chem. **54**(21), 10440 (2015)
122. D. Rettenwander, C.A. Geiger, M. Tribus, P. Tropper, R. Wagner, G. Tippelt, W. Lottermoser, G. Amthauer, J. Solid State Chem. **230**, 266 (2015)
123. M.D. Johannes, N.A.W. Holzwarth, Handbook of Solid State Batteries (World Scientific, Singapore, 2015), chap. Crystalline Inorganic Solid Electrolytes: Computer Simulations and Comparisons with Experiment
124. D. Rettenwander, J. Langer, W. Schmidt, C. Arrer, K.J. Harris, V. Terskikh, G.R. Goward, M. Wilkening, G. Amthauer, Chem. Mater. **27**(8), 3135 (2015)
125. V. Epp, Q. Ma, E.M. Hammer, F. Tietz, M. Wilkening, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 32115 (2015)
126. R. Böhmer, T. Jörg, F. Qi, A. Titze, Chem. Phys. Lett. **316**, 419 (2000)
127. R. Böhmer, J. Magn. Res. **147**, 78 (2000)
128. B. Koch, M. Vogel, Solid State Nucl. Magn. Res. **34**, 37 (2008)
129. C. Brinkmann, S. Faske, B. Koch, M. Vogel, Z. Phys. Chem. **224**, 1535 (2010)
130. B. Ruprecht, H. Billetter, U. Ruschewitz, M. Wilkening, J. Phys. Cond. Matter. **22**, 245901 (2010)
131. M. Storek, R. Böhmer, J. Phys. Chem. C **120**(14), 7767 (2016)
132. C. Vinod Chandran, S. Pristat, E. Witt, F. Tietz, P. Heitjans, J. Phys. Chem. C **120**(16), 8436 (2016)
133. V. Epp, O. Gün, H.J. Deiseroth, M. Wilkening, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 2118 (2013)
134. G. Redhammer, D. Rettenwander, S. Pristat, E. Dashjav, C. Kumar, D. Topa, F. Tietz, Solid State Sci. **60**, 99 (2016)
135. B. Lang, B. Ziebarth, C. Elsässer, Chem. Mater. **27**(14), 5040 (2015)
136. Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, J. Mater. Chem. A **3**, 2756 (2015)
137. D. Wohlmuth, V. Epp, B. Stanje, A.M. Welsch, H. Behrens, M. Wilkening, J. Am. Ceram. Soc. **99**(5), 1687 (2016)
138. T. Matsuo, M. Shibusaki, T. Katsumata, Y. Onoda, Jap. J. Appl. Phys. **33**(7R), 3913 (1994)
139. T. Matsuo, M. Shibusaki, N. Saito, T. Katsumata, J. Appl. Phys. **79**(4), 1903 (1996)
140. P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, Faraday Discuss. **134**, 67 (2007)
141. D. Wohlmuth, V. Epp, P. Bottke, I. Hanzu, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, F. Hofer, M. Wilkening, J. Mater. Chem. A **2**, 20295 (2014)
142. S.G. Bishop, P.J. Bray, J. Chem. Phys. **48**(4), 1709 (1968)
143. W. Franke, P. Heitjans, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**(11), 1674 (1992)
144. C. Dietrich, M. Sadowski, S. Siculo, D.A. Weber, S.J. Sedlmaier, K.S. Weldert, S. Indris, K. Albe, J. Janek, W.G. Zeier, Chem. Mater. **28**(23), 8764 (2016)
145. M.R. Busche, D.A. Weber, Y. Schneider, C. Dietrich, S. Wenzel, T. Leichtweiß, D. Schröder, W. Zhang, H. Weigand, D. Walter, S.J. Sedlmaier, D. Houtarde, L.F. Nazar, J. Janek, Chem. Mater. **28**, 6152 (2016)

### 3.3 Festkörperbatterien basierend auf mikro- und nanokristallinem LiBH<sub>4</sub>

Charakteristische Merkmale wie ionische Leitfähigkeiten, Aktivierungsenergien, Sprungraten und Diffusivitäten reichen alleine nicht aus um die Tauglichkeit von Festkörperelektrolyten in *all-solid-state* Batterien zu gewährleisten. Auch die chemische, elektrochemische und mechanische Stabilität der Festkörperelektrolyte in Kontakt mit anderen Zellkomponenten spielt eine entscheidende Rolle.

Hier wurde LiBH<sub>4</sub> als Modellschubstanz verwendet, um sich mit der Verarbeitung, der Herstellung und dem Testen von *all-solid-state* Batterien zu beschäftigen. Um die Verarbeitbarkeit während der Herstellung der Zellen zu vereinfachen, und den Einfluss unterschiedlicher Kristallitgrößen auf die Leistungsfähigkeit zu studieren, wurde LiBH<sub>4</sub> mikro- und nanokristallin gemahlen. Leitfähigkeitsspektren an (bulk) mikro- und nanostrukturiertem LiBH<sub>4</sub> zeigen kaum einen Unterschied in der Aktivierungsenergie ( $\sim 0,5$  eV) sobald sich die hexagonale Phase bei Temperaturen  $> 390$  K gebildet hat. Der Grenzflächenwiderstand zwischen metallischer Lithium-Elektrode und LiBH<sub>4</sub> wurde mittels Leitfähigkeitsspektroskopie als auch der DC-Polarisation abgeschätzt. Beide Methoden zeigen einen niedrigen Grenzflächenwiderstand mit Werten  $< 17 \Omega \text{ cm}^2$  (DC-Polarisation) bzw.  $50 \Omega \text{ cm}^2$  (Leitfähigkeitsspektroskopie). Vergleicht man die Leitfähigkeit während der Auflösungs-Abscheidungsreaktion an einer symmetrischen Li | LiBH<sub>4</sub> | Li Zelle mit der bulk-Leitfähigkeit von LiBH<sub>4</sub>, scheint die Hauptwiderstandsquelle der Elektrolyt selbst zu sein. Liegt LiBH<sub>4</sub> in seiner nanostrukturierten Form vor, geht der Anstieg in der Gesamtleitfähigkeit mit einer Erniedrigung des Grenzflächenwiderstand einher. Trotz guter elektrochemischer Stabilität gegen metallisches Lithium, konnten parasitäre Nebenreaktionen und Dendritenbildung nicht ausgeschlossen werden.

Galvanostatisches Zyklieren mit nanostrukturiertem Rutil bei 393 K zeigt sowohl für mikro- als auch nanostrukturiertes LiBH<sub>4</sub> Kapazitäten von  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  bei C/5. Nanostrukturiertes LiBH<sub>4</sub> zeigt höhere Kapazitätswerte bei höheren C-Raten und eine bessere Zyklenstabilität. Zyklieren von Rutil | LiBH<sub>4</sub> (nano) | Li bei 90 °C deutet darauf hin, dass auch in der orthorhombischen Phase schnelle Lithium-Transportprozesse in den defektreichen Grenzflächenregionen von nano-LiBH<sub>4</sub> zur Verfügung stehen. Die Aufklärung dieses Effekts wird in Abschnitt 3.3.1 behandelt.

Manuskript 2:

M. Uitz,<sup>1</sup> S. Breuer,<sup>1</sup> C. Täubert,<sup>2</sup> V. Hennige,<sup>2</sup> I. Hanzu<sup>1</sup> and M. Wilkening<sup>1</sup>

## **All-Solid-State Batteries based on Micro- and Nanocrystalline Lithiumborohydride**

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

<sup>2</sup>AVL LIST GmbH, 8020 Graz, Austria

*under review*

# All-Solid-State Batteries based on Micro- and Nanocrystalline LiBH<sub>4</sub>

*M. Uitz<sup>1</sup>, S. Breuer<sup>1</sup>, C. Täubert<sup>2</sup>, V. Hennige<sup>2</sup> and M. Wilkening<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>AVL LIST GmbH, 8020 Graz, Austria

**Abstract.** All-solid-state batteries with solid-state electrolytes and a metallic lithium anode represent one of the future technologies in battery development. We investigate the suitability of LiBH<sub>4</sub>-based solid electrolytes that were mechanically treated in high-energy ball mills to obtain fine micro and nanostructured powders that can be cold-pressed to fabricate the Li | LiBH<sub>4</sub> | rutile cells. At room temperature LiBH<sub>4</sub> crystallizes with orthorhombic structure, at elevated T, however, it transforms into the highly conducting hexagonal, layer-structured polymorph. The latter form can be stabilized through incorporation of large iodine anions leading to nanocrystalline LiBH<sub>4</sub>:LiI composites. We carried out cyclic voltammetry, galvanostatic cycling at different discharge rates, impedance measurements as well as polarization experiments to understand electrochemical stability, possible self-discharge processes, long-term cycling behavior and the influence of interfacial resistance on battery performance. First results using rutile nanorods as cathode material show that the battery withstands temperatures as high as 390 K operating at reversible discharge capacities in the order of 125 mAh g<sup>-1</sup> at a C-rate of C/5. Beside rutile we tested the compatibility of other active materials such as graphite and rutile Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

## 1 Introduction

Lithium ion batteries with solid electrolytes such as oxidic or sulfidic ceramics are regarded as intrinsically safe; they are expected to offer a long cycle life with stable capacity retention. Compared to systems with liquid electrolytes such systems may, however, suffer from low discharge rates due to large inner resistances especially at the macroscopic interfaces (grain boundaries). Moreover, mechanical instability and yet unknown methods of large-scale production may delay their availability. Over the last couple of years we have witnessed an impressive progress in developing highly conducting solids [1]. The materials presented so far are single ion conductors with room-temperature conductivities in some cases, particularly if sulfides are considered, reaching values in the order of mS cm<sup>-1</sup> known for conventional liquid, but flammable electrolytes, see, e.g., [2-4]. Moreover, drawbacks such as low electrochemical

stability window (especially for sulfides) and instability vs. metallic lithium need to be overcome.

Lithiumborohydride  $\text{LiBH}_4$ , which belongs to another class of materials suitable for the use as solid electrolytes [5], has attracted attention only recently. In contrast to other solid electrolytes,  $\text{LiBH}_4$  – being itself a rather strong reducing agent – is electrochemically quite stable versus metallic lithium, which is of mayor interest for the use in all-solid-state batteries to increase the energy density. It shows good stability up to 5 V vs. lithium, thus offering a broad electrochemical operation window.  $\text{LiBH}_4$  crystallizes with orthorhombic symmetry at room temperatures and has to be described as a very poor ion conductor. However, at approximately 381 K the hydride reversibly transforms into the highly conducting hexagonal phase, which shows high ionic conductivities of about  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  [6-8]. To stabilize the hexagonal, layer-structured form even at temperatures lower than the transition-temperature Lithiumhalides e.g.  $\text{LiI}$  can be incorporated via mechanochemical synthesis [9]. The resulting solid-solution  $\text{LiBH}_4\text{:LiI}$  is however only stable up to 3 V [5].

To tune solid electrolytes in terms of enhanced ion dynamics the introduction of structural disorder and a large volume fraction of interfacial regions is well established [10, 11]. High energy ball milling is one possible way to reduce the dimension of solids down into the nanometer range [12]. Nanocrystalline materials offer a large surface area, thus facilitating the lithium ion transport across the interface. Here, we studied the influence on the performance of an all-solid-state battery by nanostructuring of the solid electrolyte  $\text{LiBH}_4$ . First, we characterized  $\text{LiBH}_4$  micro and nano in terms of bulk ionic conductivity via conductivity spectroscopy. Afterwards we looked at the Lithium |  $\text{LiBH}_4$  interface with regards to interfacial / polarization resistance and electrochemical stability during stripping/plating measurements. For galvanostatic cycling tests we used rutile nanorods, LTO and graphite as active material to evaluate the compatibility with the solid electrolyte.

## 2 Experimental

Before using the commercially available coarse-grained  $\text{LiBH}_4$  (Sigma-Aldrich  $\geq 95\%$ ), it was ball milled in a high-energy ball mill (Fritsch Pulverisette 7 Premium line) for either 5 minutes at 300 rpm or 10 h ( $\text{LiBH}_4$ ; Alfa Aesar 95 %) at 600 rpm (15 min. milling; 15 min. pause) to receive a micro and nanostructured fluffy powder, which later on greatly eases the processability. Additionally, we prepared the composite material  $\text{LiBH}_4\text{:LiI}$  with a weight ratio of 3:1 via high energy ball milling for 10 h at 600 rpm. We checked the purity of the samples via powder X-Ray diffraction with a Bruker D8 diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation. In general, due to the moisture sensitivity of  $\text{LiBH}_4$  all milling, preparation and pressing procedures were strictly carried out under inert-gas atmosphere in an

argon filled glovebox ( $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ;  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ),. Before used, all solid materials were dried under vacuum at  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  to get rid of any adsorbed moisture and nitrogen.

Depending on the conductivity and crystallite size of the active material used, the composite working electrode consists of different weight percent ratios of active material, solid electrolyte and carbon black (Super C65, Timcal). The following composite cathodes were accurately homogenized in an agate mortar: i) rutile nanorods (commercially available in high purity, Nanoamor) :  $\text{LiBH}_4$  : C (20 : 70 : 10 wt%), ii) LTO (Südchemie, LTO 1037) :  $\text{LiBH}_4$  : C (38 : 58 : 4 wt%) and iii) graphite :  $\text{LiBH}_4$  : C (58 : 38 : 4 wt%). The assembly of the all-solid state half-cells was realized via uniaxial cold pressing at room temperature. First, the  $\text{LiBH}_4$  powder was pressed with 0.3 tons, in a stainless steel die with 8 mm in diameter leading to a pellet with a surface area of approximately  $0.5 \text{ cm}^2$ . Subsequently, the cathode composite powder was pressed onto the as prepared  $\text{LiBH}_4$  pellet with the same load. Acting as negative electrode, metallic lithium foil (Sigma Aldrich, 99.9 %) was gently pressed on the opposite side of the positive electrode. As current collector  $20 \text{ }\mu\text{m}$  thick etched copper (Schlenk) was used on both sides. To prepare the symmetric cells metallic lithium was pressed on both sides of the  $\text{LiBH}_4$  pellet. The resulting all-solid-state specimen were incorporated into Swagelok cells, which were further put into a forced air temperature oven (Mettler UF30) for operation at higher temperatures. Electrochemical measurements were carried out between 333 K and 393 K using a Biologic VMP-3 multichannel potentiostat. Techniques used were chronopotentiometry (CP), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic cycling with potential limitation (GCPL). The area specific resistance  $R$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) and the conductivity  $\sigma'$  were estimated from the direct current (DC) polarization measurements. During cyclic voltammetry a slow scan rate of  $0.05 \text{ mV s}^{-1}$  was applied to record all redox-reactions that may occur. To galvanostatically cycle the solid-state half-cells current rates of  $C/10$  to  $C/2$  were stepwise increased to collect information on capacity retention.

Additionally, impedance spectroscopy was carried out on a Concept 80 broadband dielectric spectrometer (Novocontrol), using a frequency range of 10 mHz to 10 MHz. For experiments with blocking electrodes Au was sputtered (Leica) on both sides of the  $\text{LiBH}_4$  pellet. Experiments with non-blocking electrodes were done with metallic lithium. Temperatures were varied from 173 K to 453 K.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Conductivity measurements

Conductivity measurements with ion-blocking electrodes were done on micro and nanocrystalline  $\text{LiBH}_4$  as well as on  $\text{LiBH}_4:\text{LiI}$ . Additionally, we recorded conductivity isotherms of a symmetric  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano}) | \text{Li}$  cell, with lithium as non-blocking electrodes, which is shown in Figure 1 a. Here you can see an increase in conductivity  $\sigma'$  of more than one order of magnitude from  $1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  (373 K) to  $0.5 \text{ mS cm}^{-1}$  (393 K), caused by the transformation from the orthorhombic into the highly conducting, hexagonal phase. This jump in ion conductivity is associated with a decrease in activation energy from ca. 0.66 eV (orthorhombic) to 0.56 eV for the hexagonal form, which is shown in Figure 1 b. Activation energies in the highly conducting phase are quite similar for bulk micro and nanocrystalline  $\text{LiBH}_4$  ranging from 0.52 to 0.49 eV. As comparison  $\text{LiBH}_4:\text{LiI}$  shows a quite uniform activation energy of 0.51 eV, even at temperatures lower than 381 K due to stabilization of the hexagonal structure.

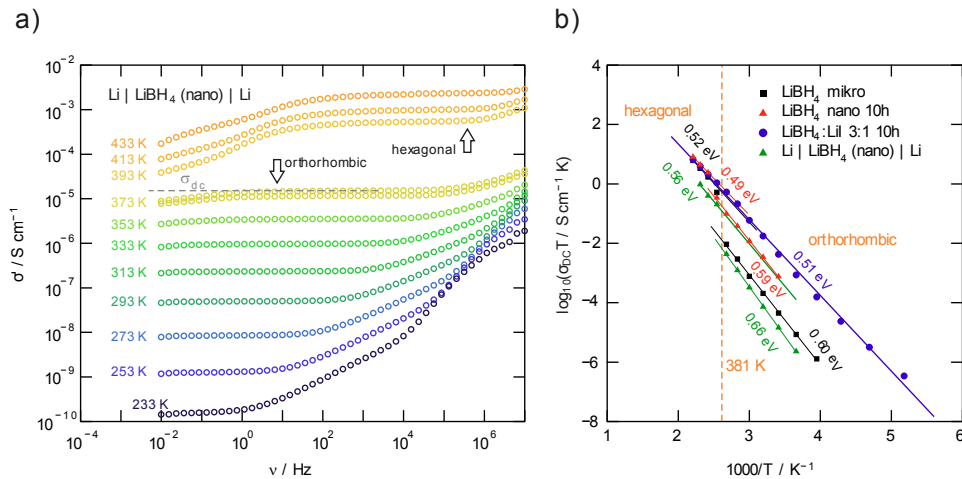


Figure 1 a) Conductivity isotherms of nanostructured  $\text{LiBH}_4$  with Lithium as non-blocking electrodes. b) Arrhenius plot, of  $\text{LiBH}_4$  samples differing in particle size and composition;  $\sigma_{dc}T$  conductivities were directly readout from the conductivity spectra and plotted as a function of inverse temperature.

Through conductivity measurements, we calculated the total bulk (bulk and grain boundary) resistance  $Z'$  of micro and nanostructured  $\text{LiBH}_4$ , and the total  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano}) | \text{Li}$  cell resistance at different temperatures using the following equation:

$$Z' = \frac{1}{\sigma'} \cdot \frac{l}{A}$$

Where  $\sigma'$  is the real part of the conductivity,  $l$  is the thickness and  $A$  is the area of the electrolyte pellet. Data in Table 1 shows that from 373 K to 393 K the resistance decreases significantly

from the  $k\Omega$  to the  $\Omega$  range caused by the phase transition of  $\text{LiBH}_4$ . At 393 K the bulk resistance of  $\text{LiBH}_4$  nano is  $670 \Omega \text{ cm}^2$ , which is surprisingly higher than for  $\text{LiBH}_4$  micro. Looking at the 393 K data of the  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano}) | \text{Li}$  cell, which reveals an resistance comparable to bulk  $\text{LiBH}_4$  micro, we guess that the temperature holding time during conductivity measurement of  $\text{LiBH}_4$  nano at 393 K was too short. Therefore, we decided to use the resistance values of 413 K to estimate the interfacial resistance in the hexagonal phase. To determine the interfacial resistance of  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano})$  we subtracted the electrolyte bulk resistance of  $\text{LiBH}_4$  nano ( $100 \Omega \text{ cm}^2$ ) from the total symmetric cell resistance ( $200 \Omega \text{ cm}^2$ ), dividing by two [13,14]. This leads to an interfacial resistance of approximately  $50 \Omega \text{ cm}^2$  for the  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano})$  interface estimated from conductivity spectroscopy. From a conductivity measurements point of view we can say that once reaching the highly conducting hexagonal phase crystallite size is no longer a crucial parameter for the dynamic behavior of  $\text{LiBH}_4$ .

Table 1: Total bulk resistance  $Z'$  of micro and nanocrystalline  $\text{LiBH}_4$ , and resistance of symmetric  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 (\text{nano}) | \text{Li}$  cell at different temperatures calculated from conductivity spectroscopy

	$Z' 373 \text{ K} / \Omega \text{ cm}^2$	$Z' 393 \text{ K} / \Omega \text{ cm}^2$	$Z' 413 \text{ K} / \Omega \text{ cm}^2$
<b>bulk <math>\text{LiBH}_4</math> micro</b>	17000	330	100
<b>bulk <math>\text{LiBH}_4</math> nano</b>	2000	670	100
<b><math>\text{Li}   \text{LiBH}_4 (\text{nano})   \text{Li}</math></b>	17000	380	200



### 3.2 Stability of LiBH<sub>4</sub> vs. Li

In Figure 2 CVs of a [steel | LiBH<sub>4</sub> | Li] cell are shown to test the electrochemical stability of the electrolyte at 120 °C.

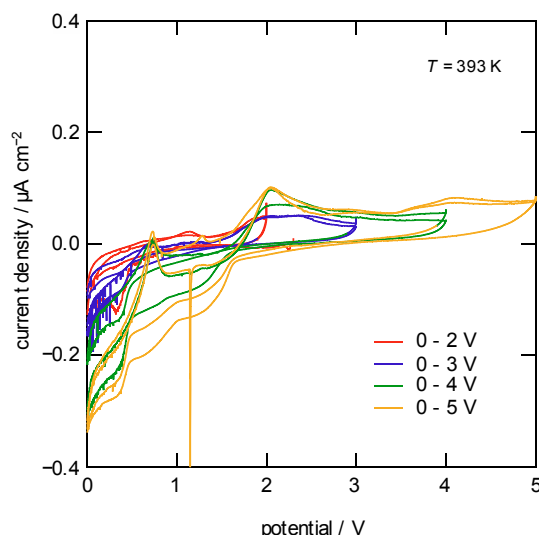


Figure 2: Cyclic voltammogram of steel | LiBH<sub>4</sub> | Li with steel as blocking electrode. The CV was recorded at a temperature of 393 K with a scan rate of 0.05 mV s<sup>-1</sup>. LiBH<sub>4</sub> shows good electrochemical stability vs. metallic lithium within a potential range of 0 to 5 V. However, charge in the order of 10<sup>-3</sup> C is accumulated in the system indicating that decomposition reactions, occurring at the interface between Li and the solid electrolyte, cannot be excluded.

As is illustrated, when applying a scan rate of 0.05 mV s<sup>-1</sup>, the corresponding current density does not exceed  $\pm 0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ , which is a very low value. With increasing potential range, negligible increase in current is seen. From this point of view we can say that LiBH<sub>4</sub> is rather stable vs. Li over a wide potential window of 0 to 5 V, which is also verified in literature [15]. Nonetheless, during the measurements from 0 to 5 V, positive as well as negative charge in the order of 10<sup>-3</sup> C is accumulated in the cell. This relatively high charge, which is not in the dimension of capacitive charge (10<sup>-11</sup> C) [5], indicates that there are some side or decomposition reactions taking place at the interface of Li and the solid electrolyte. To further increase the energy density in lithium ion batteries the use of metallic lithium and solid electrolytes could be a mayor game changer. Therefore, the electrochemical stability of the solid electrolyte vs. metallic lithium is indispensable [16]. Most classes of materials used as solid electrolytes are not stable vs. metallic lithium (sulfides). In contrast, LiBH<sub>4</sub>, being itself a rather strong reducing agent is, thus, an attractive material to be used in such systems.

To further analyze the interfacial resistance and the lithium transport across the lithium | LiBH<sub>4</sub>-interface, measurements with lithium plating and stripping were carried out via DC polarization on symmetric Li | LiBH<sub>4</sub> | Li cells (see Figure 3 a and b). Therefore, a constant current of  $\pm 200 \mu\text{A cm}^{-2}$  was applied. The resulting potential of the micro LiBH<sub>4</sub> was approximately

6.8 mV over 800 h, which indicates a reversible transport of Li across the interface, and in consequence a good stability of the Li | solid electrolyte interface. The calculated overall specific resistance of the symmetric cell, based on Ohm's law, is  $34 \Omega \text{ cm}^2$ . This resistance is composed of the electrolyte resistance itself and the two Li | LiBH<sub>4</sub>-interfacial resistance. Dividing the overall specific resistance by two yields the interfacial resistance of approximately  $17 \Omega \text{ cm}^2$ . Taking into account the contribution of the solid electrolyte itself leads to the assumption that the specific interfacial resistance at the LiBH<sub>4</sub>|Li must be lower than  $17 \Omega \text{ cm}^2$ . The overall conductivity of the symmetric cell is  $2 \text{ mS cm}^{-1}$ , which is comparable to the ionic conductivity of LiBH<sub>4</sub> [6]. This observation suggests that the overall resistance is mainly given by that of the solid electrolyte. Figure 3 b shows that nanostructuring of the LiBH<sub>4</sub> can further decrease the interfacial resistance down to  $< 1 \Omega \text{ cm}^2$  and, simultaneously, increases the conductivity to  $95 \text{ mS cm}^{-1}$ . After 250 h of cycling the potential response increases a little, indicating possible side reactions or agglomeration of the material. Comparing the interfacial resistance gained from conductivity spectroscopy with those from polarization measurements reveal values in the same order of magnitude.

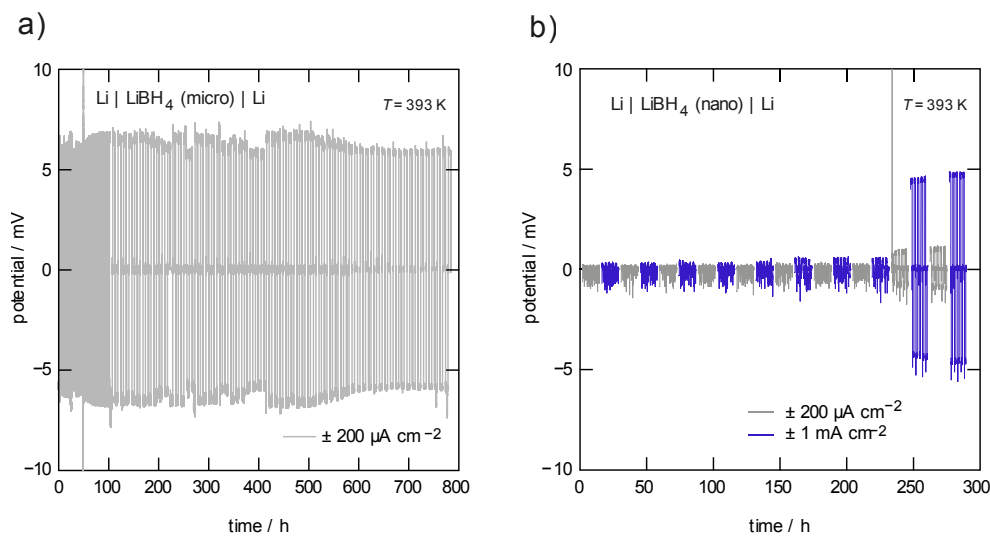


Figure 3: a) and b) DC polarization measurements of 2 symmetric Li | LiBH<sub>4</sub> | Li cells at 393 K, which differ in particle/crystallite size. a) microcrystalline LiBH<sub>4</sub>; a current of  $\pm 200 \mu\text{A cm}^{-2}$  causes a potential answer of 6.8 mV; constant cyclability is achieved over a long period of time (800 h), which indicates a stable interface of Li and LiBH<sub>4</sub>. b) for nano-LiBH<sub>4</sub> a larger current of  $\pm 1 \text{ mA cm}^{-2}$  can be applied; nanostructuring decreases the resistance down to  $< 1 \Omega \text{ cm}^2$  being one of the lowest values known for Li | electrolyte interfaces.

To extend the electrochemical investigation of the Li-electrolyte interface from an electrochemical point of view, we measured the polarization resistance  $R_p(T)$ , as well as the exchange current density  $i_0(T)$  as a function of temperature [17]. For this purpose, variable-temperature cyclic voltammograms were recorded within a narrow potential window of  $\pm 0.1 \text{ V}$ , where the electrode kinetics can be described by the linear Butler-Volmer equation:

$I = i_0 F\eta/(RT)$  where,  $i$  is the current density,  $i_0$  is the exchange current density, and  $\eta$  denotes the overpotential. Figure 4 illustrates the resulting current-potential plots of the orthorhombic and the hexagonal phase showing linear behavior in the anodic as well as in the cathodic direction. This observation indicates that the reactions taking place at the electrode surface/interface are reversible.

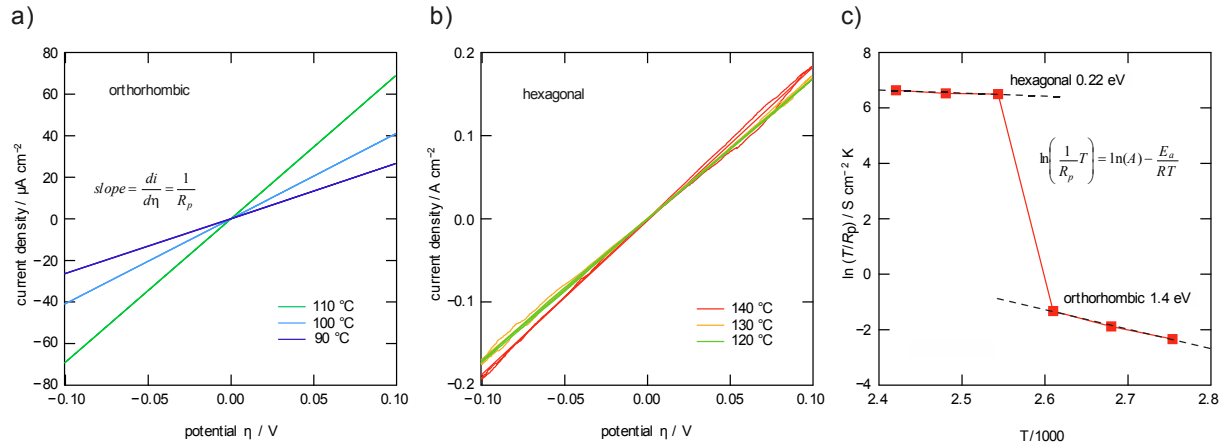


Figure 4: Current-potential plots of a) the orthorhombic phase of  $\text{LiBH}_4$  (90 °C to 110 °C) and b) the hexagonal one (120 °C to 140 °C) c) Arrhenius plot of  $\ln(T/R_p)$  vs. the inverse temperature; the corresponding 'activation energy' of orthorhombic and hexagonal  $\text{LiBH}_4$  are indicated.

For the low-temperature phase (363 - 383 K) of  $\text{LiBH}_4$ , the slopes increase with increasing  $T$  whereas for the high-temperature phase (393 - 413 K) the slopes remain quite constant. By linear fitting, the polarization resistance was deduced. For the orthorhombic phase  $R_p$  is in the order of 3.8 to 1.4  $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$  depending on  $T$ ; ca.  $0.6 \Omega \text{ cm}^2$  is obtained for the hexagonal phase. The values for the hexagonal phase are in good agreement with the estimated interfacial resistance values from DC polarization measurement. The temperature dependence of  $R_p$  ( $T$ ) was analyzed with an Arrhenius approach. For the hexagonal phase, we obtained a very low activation energy of 0.22 eV; in contrast, for the orthorhombic phase a rather high value of 1.4 eV determines charge transfer. The corresponding current exchange densities are in the order of 8.5 - 22.8  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (orthorhombic phase) and range from 57 to 66  $\text{mA cm}^{-2}$  for the hexagonal one.

### 3.3 All-solid state half cells with different active materials

In the following, we present the results of our half cells with an additional interface between the solid electrolyte and the cathode material used, in our case we started with an LTO cathode. The best performance, however, was achieved with rutile nanorods acting as cathode active material. Additionally, graphite anodes were used for compatibility reasons. Galvanostatic cycling with microcrystalline  $\text{LiBH}_4$  was carried out at 393 K at a potential from 0.5 to 1.8 V

(see Figure 5). Cycling within this potential window turned out to be the most stable, at least for nanostructured rutile.

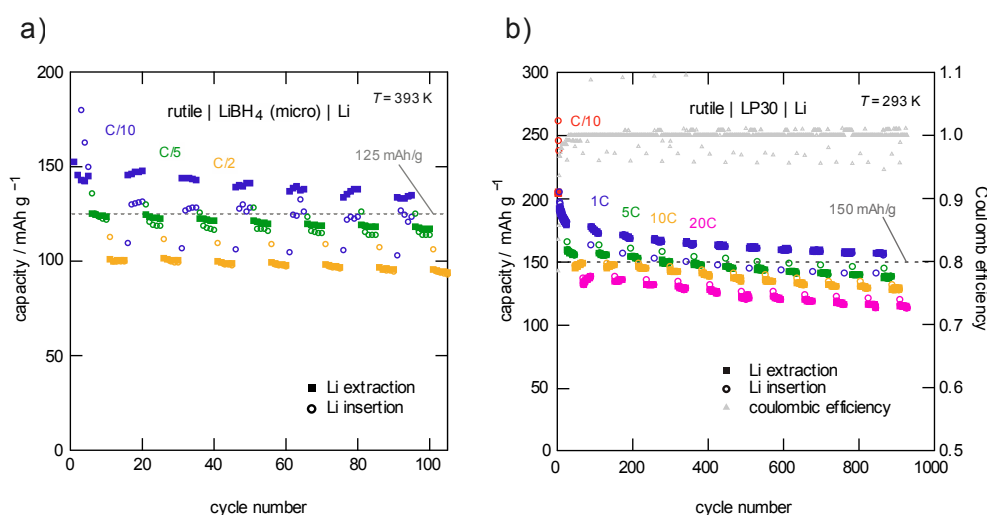


Figure 5: Comparison of liquid-state and solid-state half cells: nano-TiO<sub>2</sub> vs. metallic lithium operating with microcrystalline LiBH<sub>4</sub>. a) solid-state cell (393 K) testes at potentials ranging from 0.5 to 1.8 V. The thickness of the electrolyte was ca. 380  $\mu\text{m}$ . C-rates are indicated, they correspond to currents ranging from 62 to 312  $\mu\text{A}$ . The capacity during charging, *i.e.*, Li extraction turned out to be always somewhat higher than for the discharging step; presumably, side reactions at the interfaces or slight self-discharge of the cell are responsible for that observation. b) Cell with nano-TiO<sub>2</sub> but with a liquid electrolyte (LP 30). In contrast to the solid-state cell, the system can be operated at 293 K with much higher C-rates (C/10 to 20 C). Note that the operation window of the liquid electrolyte cells was shifted toward higher potentials (1 - 3 V) because the liquid electrolyte is not stable at potentials < 1 V vs. Li.

The C-rates applied were stepwise increased from C/10 to C/2, *i.e.*, from 62 to 312  $\mu\text{A}$ . In the first few cycles, we observed irreversible capacity fade during the lithium intercalation process, which could be caused by surface reactions. Afterwards, the capacity fade is little and capacity retention turned out to be good over 100 cycles. Surprisingly, when cycling with C/10, capacity values for charging, *i.e.*, lithium extraction (ca. 130 to 140  $\text{mAh g}^{-1}$ ), are higher than for discharging, *i.e.*, lithium insertion (ca. 125  $\text{mAh g}^{-1}$ ). At first glance, this is not possible because only lithium, which is intercalated into the active material, can be extracted again, at least for active materials used as negative electrodes in a full cell. The effect decreases with increasing C-rate (C/2) leading to capacity values of ca. 100  $\text{mAh g}^{-1}$  for charging and discharging. Self-discharge could be responsible for this kind of behavior. This would also explain the dependency on time, *i.e.*, on C-rate. Side reactions either on the LiBH<sub>4</sub> | Li interface, which, however, seems to be quite stable considering our DC polarization measurements, or at the LiBH<sub>4</sub> | rutile interface might occur. Such parasitic reactions are planned to be investigated in further studies by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. Li-Borides may form as undesired, parasitic side products [18].

For comparison we also constructed a [rutile | LP30 | Li cell] with LP30 (1M Lithiumhexafluorophosphate in ethylene carbonate:dimethyl carbonate 1:1) as liquid electrolyte. Galvanostatic cycling was carried out at room temperature (293 K) with much higher C-rates ranging from C/10 to 20 C, as shown in Figure 5 b. Capacity retention and rate performance of nanostructured rutile, in combination with a liquid (and a solid) electrolyte turned out to be rather good. Even after 1000 cycles, rutile is able to handle 1 C or 20 C with capacities of up to 160 and 120 mAh g<sup>-1</sup> at Coulombic efficiencies of ca. 100 %. A high irreversible capacity fade from 450 mAh g<sup>-1</sup> (first cycle) to approximately 200 mAh g<sup>-1</sup> is characteristic for the first galvanostatic cycles. This irreversible capacity fade is even higher than that for the solid-state cells. It might be explained by increased surface reactions because of the much larger interfacial area between liquid electrolyte and the electrode material. Note that in a liquid cell the electrode is literally soaked with electrolyte facilitating the electrochemical reactions at the electrode-electrolyte interface. In a solid-state cell, on the other hand, the contact area formed is much lower.

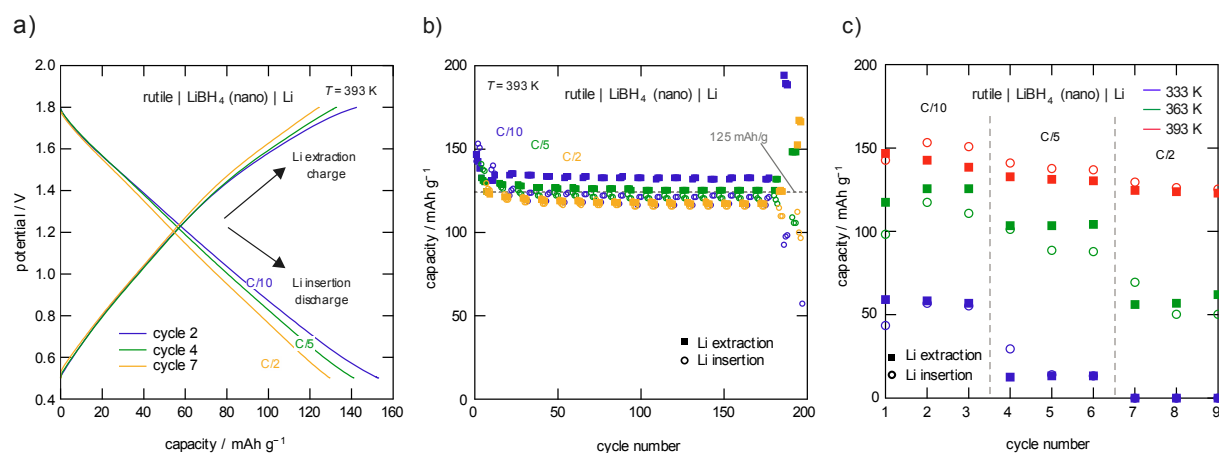


Figure 6: A solid-state Li battery with nanostructured LiBH<sub>4</sub> as ceramic electrolyte; the cell was charged and discharged at 393 K in a potential window of 0.5 to 1.8 V. The thickness of the electrolyte was ca. 470  $\mu\text{m}$ . C-rates applied range from C/10 to C/2 (41 - 205  $\mu\text{A}$ ). a) Discharge curve (Li insertion) and charge curve (Li extraction) depending on the C-rate applied. b) Galvanostatic cycling shows good capacity retention over 200 cycles. c) The energy density depends on C-rate and, of course, on T, which determines the charge transfer kinetics greatly, see above.

Increasing the interface of active material and solid electrolyte was realized via nanostructuring of LiBH<sub>4</sub>. Electrochemical testing of a [rutile | LiBH<sub>4</sub> (nano) | Li] cell was carried out in the same way. Figure 6 shows that the capacities obtained at C/10 are similar to that of microcrystalline LiBH<sub>4</sub>; we obtained values of ca. 130 mAh g<sup>-1</sup>. For higher C-rates, however, we reached stable values at ca. 120 mAh g<sup>-1</sup> at C/2. The cell reveals a remarkably good stability over 200 cycles; moreover, the irreversible capacity fade during the first cycles is marginal. So far, we received the best results with nanostructured LiBH<sub>4</sub> as solid electrolyte and rutile nanorods as active material. In addition, we evaluated the temperature dependent performance

of the cell at 363 K and 333 K.  $T$  dependent capacity values are shown in Figure 6 c. At lower  $T$  cycling at 333 K is only possible at C/10 because of poor kinetics accompanied by a higher resistance; moreover the  $\text{LiBH}_4$  is still in its poorly conducting orthorhombic phase. Increasing the temperature to 363 K allows cycling at C/2 with capacities of  $50 \text{ mAh g}^{-1}$ . For lower rates (C/5 to C/10)  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  were reached. Further tests focused on Li cells with LTO and graphite as cathode materials. For these experiments, we used microcrystalline  $\text{LiBH}_4$ ; the main results are shown in Figure 7. For LTO capacities of ca.  $125 \text{ mAh g}^{-1}$  were reached. Both types suffer from large irreversible capacities seen at the first cycling steps. Failure, in terms of voltage drop, of the LTO cell occurred after cycling with 1 C (see Figure 7 b). Visual post mortem inspection of the failed cell revealed dendrite formation through the solid electrolyte, which indicates that the C-Rate applied was too high.

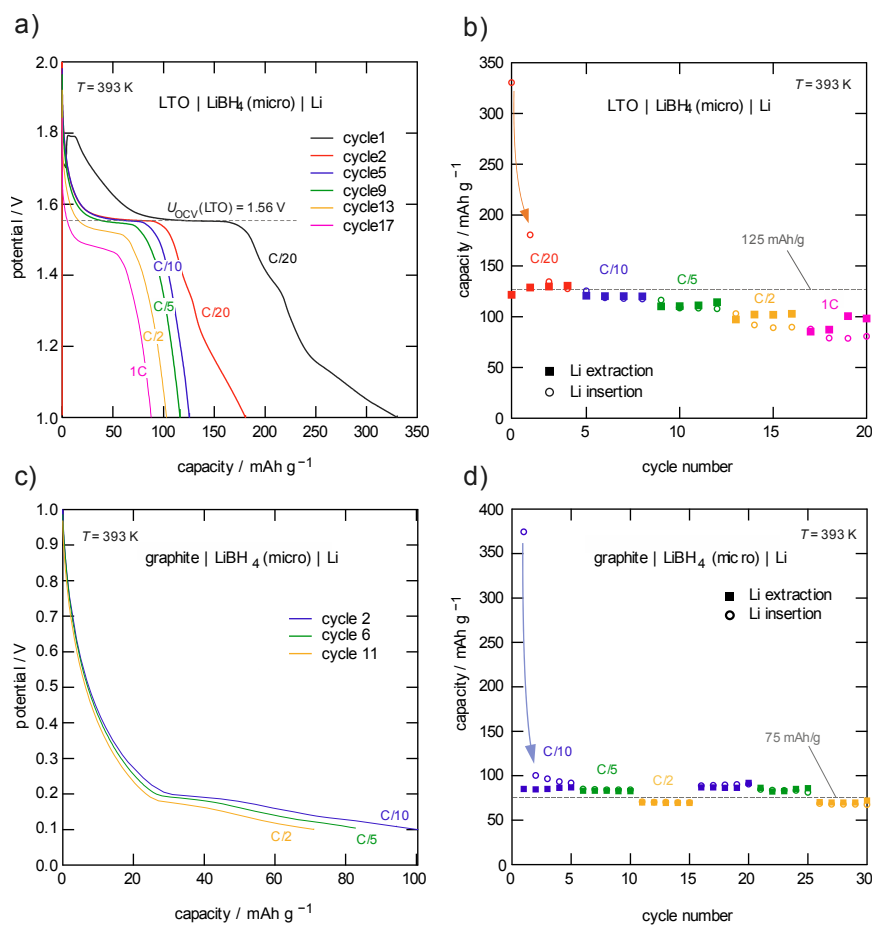


Figure 7: Solid-state Li cells with  $\text{LiBH}_4$  and LTO (a) and b)) as well as graphite (c) and d)) as active materials. The performance of LTO-based cells is clearly visible. Most likely the graphite |  $\text{LiBH}_4$  interface is less stable under the cycling conditions chosen. Experiments were carried out as described for the  $\text{TiO}_2$ -nano- $\text{LiBH}_4$  cell.

## 4 Conclusion

The aim of this work was to study the suitability of micro and nanocrystalline  $\text{LiBH}_4$  as solid electrolyte in all-solid-state batteries. Therefore, we measured the bulk conductivity and activation energies of both, micro and nanostructured  $\text{LiBH}_4$ , which turned out to be quite similar ( $\sim 0.5$  eV) once the highly conducting phase at temperatures higher than 393 K is formed. Although  $\text{LiBH}_4$  shows a broad electrochemical stability window of 0 - 5 V vs. metallic lithium the possibility of parasitic side reactions cannot be excluded. We estimated the conductivity and the interfacial resistance of symmetric  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 | \text{Li}$  cells from conductivity spectroscopy (nano:  $0.5 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $50 \Omega \text{ cm}^2$ ) and DC polarization (micro:  $2 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $< 17 \Omega \text{ cm}^2$ ; nano:  $95 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $< 1 \Omega \text{ cm}^2$ ), which both turned out to be in the same order of magnitude.

The main resistance source, during plating/stripping experiments, is given by the resistance of the solid electrolyte itself. However, nanostructuring of the solid electrolyte can further increase the overall conductivity while simultaneously decreasing the interfacial resistance. During galvanostatic cycling, we achieved the best results with nanostructured rutile as active material. In terms of capacity and cyclability micro as well as nanostructured  $\text{LiBH}_4$  showed similar results. However, when applying higher current rates nanostructured  $\text{LiBH}_4$  reveals better capacity values. This could be explained by the higher contact area, thus increasing the interfacial lithium ion transport.

**Acknowledgement.** We thank V. Pregartner for her help with the conductivity measurements. Financial support by the Austrian Federal Ministry of Science, Research and Economy, and the Austrian National Foundation for Research, Technology and Development (CD-Laboratory of Lithium Batteries: Ageing Effects, Technology and New Materials) is greatly appreciated.

### References:

- [1] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 140-162.
- [2] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 682.
- [3] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 2118-2123.
- [4] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy. Environ. Sci.*, 7 (2014) 627-631.
- [5] D. Sveinbjörnsson, A.S. Christiansen, R. Viskinde, P. Norby, T. Vegge, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A1432-A1439.

- 
- [6] M. Matsuo, Y. Nakamori, S.-i. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 224103.
- [7] V. Epp, M. Wilkening, *Phys. Rev. B*, 82 (2010).
- [8] V. Epp, M. Wilkening, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 3706-3713.
- [9] H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, S.-i. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 894-895.
- [10] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 9291–9300.
- [11] J. Maier, *Nat Mater*, 4 (2005) 805-815.
- [12] F. Preishuber-Pflugl, M. Wilkening, *Dalton. Trans.*, 45 (2016) 8675-8687.
- [13] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, *Nat Mater*, advance online publication (2016).
- [14] K. Fu, Y. Gong, B. Liu, Y. Zhu, S. Xu, Y. Yao, W. Luo, C. Wang, S.D. Lacey, J. Dai, Y. Chen, Y. Mo, E. Wachsman, L. Hu, *Science Advances*, 3 (2017).
- [15] M. Matsuo, S.-i. Orimo, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 161-172.
- [16] J. Janek, W.G. Zeier, *Nature Energy*, 1 (2016) 16141.
- [17] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek, *J. Power Sources*, 206 (2012) 236-244.
- [18] A. Unemoto, T. Ikeshoji, S. Yasaku, M. Matsuo, V. Stavila, T.J. Udovic, S.-i. Orimo, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 5407-5416.



### 3.3.1 Statische NMR-Messungen an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub>

Auf der Grundlage des letzten Papers: ‚All-Solid State Batteries based on Micro- and Nanocrystalline Lithiumborohydride‘, wurden noch weiterführende Messungen an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt um die Ionendynamik genauer zu untersuchen. Dafür wurden temperaturabhängige statische Linienspektren an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> (10 h gemahlen – siehe voranstehendes Paper) aufgenommen. Wie in Abbildung 18 gut sichtbar kommt es ab einer Temperatur von 60 °C zu einer deutlichen Veränderung der Linienform. Sie setzt sich aus einer breiten Basislinie, welcher eine schmale Linie aufgesetzt ist, zusammen. Die Linienform deutet darauf hin, dass sich in nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> zwei unterschiedliche Spezies an Lithium-Ionen in Bezug auf ihre Dynamik befinden [86].

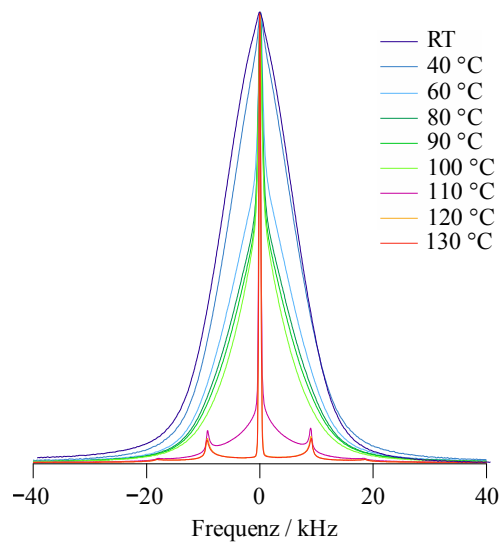


Abbildung 18: *One pulse*-Experiment an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> (10 h kugelmahlen). <sup>7</sup>Li-NMR-Linien als eine Funktion der Temperaturen (RT bis 130 °C). Ab 60 °C bis 100 °C ist der breiter Basislinie eine schmale Linie aufgesetzt – die schmale Komponente der Linie kann den schnelleren Lithiumtransportprozessen zugeordnet werden, wohingegen die breite Komponente die langsameren widerspiegelt. Ab 110 - 130 °C liegt LiBH<sub>4</sub> in seiner hochleitenden, hexagonalen Phase vor, wodurch die Lithium-Ionen eine höhere Diffusivität aufweisen und eine charakteristische schmale Zentrallinie mit Quadrupolsatelliten sichtbar wird.

Die schmale Linie widerspiegelt hier höchstwahrscheinlich schnelle Lithium-Ionen in den Grenzflächen wohingegen der breite Anteil den langsamen Lithium-Ionen im Bulk zugeordnet werden kann. Durch den, in nanokristallinen Materialien, relativ großen Anteil an ungeordneten Grenzflächen ist das Sichtbarmachen heterogener Diffusivität überhaupt erst möglich. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer Verschmälerung der Linie. In Folge dessen, kommt es bei nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> nicht mehr zu einem abrupten Anstieg der Lithiumdiffusivität ab 110 °C, sondern zu einem sukzessiven Anstieg im Bereich zwischen 60 °C und 110 °C. Oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur (ab 110 °C) betrachten wir ein, für die hexagonale Phase charakteristisches, *quadrupol powder pattern*. Ein ähnliches Verhalten konnte schon in [104] beobachtet werden, doch handelte es sich hierbei um kein reines LiBH<sub>4</sub>, sondern um ein nanokristallines Zweiphasenmaterial aus LiBH<sub>4</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mithilfe zusätzlicher  $T_1$ -NMR-Messungen an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> war es möglich, zwei unterschiedliche diffusionsinduzierte Spin-Gitter-Relaxationsraten und -Zeiten (*Spin-Lattice Relaxation* – SLR) zu beobachten. Die Magnetisierungsversuche eines bei 116 MHz durchgeführten <sup>7</sup>Li-NMR-Sättigungs-Erholungs-Experiments zeigen ein Relaxationsverhalten, welches sich aus zwei Komponenten zusammensetzt. Die temperaturabhängigen Magnetisierungstransienten und die daraus resultierenden SLR-Raten sind in Abbildung 19 dargestellt.

Dabei wurden die Transienten aus Abbildung 19 a durch die Integration des gesamten FID generiert. Bei den Transienten kann die schnelle Zunahme der Magnetisierung den schnellen Lithium-Ionen zugewiesen werden, wohingegen langsamere Prozesse eine längere Zeit in Anspruch nehmen. Bei Temperaturen höher als 110 °C (hexagonale Phase) ist nur die schnelle Komponente sichtbar – es kommt zu einer schnellen Sättigung der Magnetisierung, wodurch sich (durch Anpassung der Kurve mit einer einfach exponentiell gestreckten Funktion) eine  $T_1$ -Zeit von ca. 2 s ergibt. Bei Temperaturen kleiner 110 °C zeigt die Transientenform zwei unterschiedliche Beiträge, es kann jedoch nur eine  $T_1$ -Zeit von ca. 6 - 10 s bestimmt werden. Für die  $T_1$ -SLR-Rate ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0.44 eV (siehe Abbildung 19 b).

Eine Möglichkeit die beiden unterschiedlichen  $T_1$ -Zeiten in der orthorhombischen Phase getrennt voneinander berechnen zu können, ist die separate Integration des FID. Die FIDs der NMR-Messungen an nanokristallinem LiBH<sub>4</sub> bestehen aus zwei unterschiedlich schnell abfallenden Teilen. Dabei steht der schnell abfallende Teil für

die langsamen ( $T_{1\_slow}$ ) Transportprozesse in bulk, wohingegen der langsam abfallende Teil den schnellen ( $T_{1\_fast}$ ) Transportprozessen in den Grenzflächenregionen zugeschrieben werden kann. Integriert man die beiden Teile des FID getrennt voneinander können aus den Magnetisierungstransienten  $T_{1\_slow}$  und  $T_{1\_fast}$ , (welche jetzt nur mehr aus einem Anteil bestehen – also mit einer einfach exponentiell gestreckten Funktion angepasst werden) zwei unterschiedliche  $T_1$ -Zeiten und Aktivierungsenergien abgelesen werden.

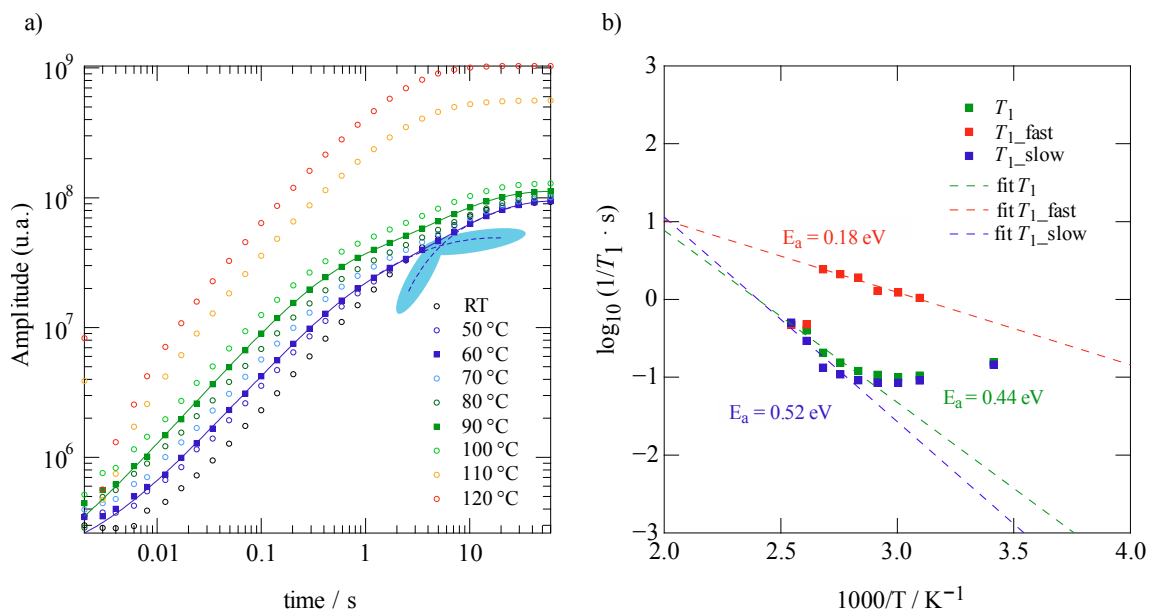


Abbildung 19: Magnetisierungsversuche (bzw.  $T_1$ -Messung) eines bei 116 MHz durchgeführten  $^7\text{Li}$ -NMR-Sättigungs-Erholungs-Experiments an nanokristallinem  $\text{LiBH}_4$ . a) Magnetisierungstransienten für Temperaturen von 25 °C bis 120 °C. Die durchgezogenen Linien bei 60 °C und 90 °C repräsentieren den Fit einer doppelt-logarithmisch gestreckten Exponentialfunktion. Die Transienten der  $T_1$ -Messung  $< 110$  °C (generiert durch Integration des gesamten FIDs) setzen sich aus zwei Exponentialfunktionen zusammen welche langsame und schnelle Lithium-Ionen im selben Material repräsentieren. b) SLR-Raten, die aus den Magnetisierungstransienten extrahiert wurden. Die Relaxationsraten wurden auf unterschiedliche Weise generiert und stehen für unterschiedlich schnelle Lithium-Spezies: (i)  $T_1$ -Rate: Integration des gesamten FID (ii) Separate Integration des schnell ( $T_{1\_slow}$ ) und langsam ( $T_{1\_fast}$ ) abfallenden Teils des FID.

Die orthorhombische Phase zeigt ein  $T_{1\_fast}$  von  $< 1$  s und ein  $T_{1\_slow}$  von 6 - 10 s. Die dazugehörigen  $T_{1\_fast}$  bzw.  $T_{1\_slow}$  SLR-Raten sind 0.18 eV und 0.52 eV (siehe Abbildung 19 b). Man kann annehmen, dass die schnellen Ionen in den Grenzflächen, im Gegensatz zu denen in den kristallinen Körnern, Zugang zu schnelleren Diffusionswegen mit einer mittleren Aktivierungsenergie von ca. 0,18 eV haben. Sobald sich die hexagonale Phase gebildet hat, kann nur mehr eine schnelle Komponente mit einer  $T_{1\_slow}$ - und  $T_{1\_fast}$ -Zeit von ca. 2 s beobachtet werden.

Die zwei unterschiedlichen Beiträge der Magnetisierungstransienten bei Temperaturen kleiner 110 °C können auch mithilfe einer doppelt-logarithmisch gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden. Dadurch ist es möglich ohne separate Integration des FIDs die schnellen und langsamen Prozessen getrennt zu berechnen. Die durch Anpassung der Transienten erhaltenen  $T_{1\_slow}$ - und  $T_{1\_fast}$ -Zeiten liegen im selben Bereich wie die durch separate Integration erhaltenen.

Nach unserem Wissen ist es das erste Mal, dass für eine nanokristalline Keramik zwei unterschiedliche Spin-Arten, mit unterschiedlichen dynamischen Parametern, durch Spin-Gitter-Relaxations-NMR sichtbar gemacht wurden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

---

Während der Durchführung der hier vorliegenden Dissertation wurden zwei, zum Teil sehr unterschiedliche, Themengebiete behandelt. Einerseits wurden Alterungsuntersuchungen an kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien durchgeführt und andererseits wurden Festkörperelektrolyte auf ihre grundlegenden dynamischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Diese Themen scheinen auf den ersten Blick wenig miteinander gemein zu haben, dennoch wurde immer das gleiche Ziel verfolgt, nämlich einen Beitrag zu leisten für die Realisierung von leistungsfähigen, sicheren und nachhaltigen Batterien.

Die Alterungsstudie an kommerziellen 18650 Lithium-Ionen-Batterien zeigte, dass die Alterungserscheinungen in Form von Kapazitätsverlust und Widerstandserhöhung bei der zyklischen Belastung stark von der Betriebstemperatur und weniger von der Anzahl der Zyklen abhängen. Bei der Kalenderalterung steigt der Kapazitätsverlust mit steigender Temperatur und dem Ladezustand.

Die Verknüpfung von elektrochemischen Leistungstest mit quantitativen *post mortem*-Analysen an der Anode zeigt, dass Alterungseffekte mit einer Veränderung der Zusammensetzung der gebildeten SEI korrelieren. Konkret ist die Veränderung der SEI an den Anstieg der Impedanz der Vollzelle gekoppelt. Die Alterung der SEI geht einher mit einem Dickenwachstum und einer Änderung der chemischen Zusammensetzung, welche in Form einer LiF Anreicherung sichtbar wird und zu einer deutlichen Erhöhung des Widerstandes führt. Die quantitative Analyse von Lithium zeigt, dass zu Beginn der Alterungsprozesse die Menge an lithiumhaltigen SEI-Komponenten bis zu einem gewissen Punkt steigt. Bei weiterer Belastung der Zellen durch Lade- und Entladeprozesse bleibt die Lithiumkonzentration weitestgehend konstant. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung kommt es mit steigender Zyklenanzahl, aber vor allem mit steigender Temperatur, zu einer

Anreicherung an Fluorid, in der Form von LiF, in der SEI. Die Alterung an sich erfolgt recht gleichmäßig über die gesamte Elektrodenfläche.

Die beobachtete Korrelation der Fluoridkonzentration mit dem Wachstum des Widerstandes führt zu der Annahme, dass die Zellimpedanz hauptsächlich durch die Bildung von schlecht leitendem LiF gesteuert wird, welches die SEI schrittweise in eine ionisch isolierende Zwischenphase umwandelt. Der Kapazitätsverlust kann wiederum nur teilweise der LiF-Bildung zugeschrieben werden. Es scheint, dass hier der Verlust an zyklisierbarem Lithium oder die partielle Isolation des Aktivmaterials eine größere Rolle spielt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass insbesondere für automobiler Anwendungen, bei denen eine lange Zyklus- als auch Kalenderlebensdauer unentbehrlich ist, ein genaues Wissen über die Herkunft der Batteriealterung ein wichtiger Punkt ist. Erst dadurch wird es möglich eine Vorhersage über die Lebensdauer zu treffen. Das Verständnis und die Identifizierung der wichtigsten Alterungsmechanismen, die durch bestimmte Betriebsbedingungen verursacht werden, wäre ein wesentlicher Fortschritt in Bezug auf Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Elektrofahrzeugen.

Ein alternativer Weg zur Realisierung von leistungsfähigen, sicheren und langlebigen Batterien ist die Entwicklung von Festkörperbatterien. Diese sogenannten *all-solid-state* Batterien werden als vielversprechende Zukunftstechnologie, vor allem für den Einsatz in Hybrid- und Elektrofahrzeugen gehandelt. Für die praktische Umsetzung dieser Art von Batterien gilt es jedoch noch einige Hürde zu überwinden. Geeignete Materialien müssen mit Hilfe der Festkörperchemie und der Elektrochemie entwickelt und charakterisiert werden.

Hier wurden Festkörperelektrolyte wie Granate, Sulfide, Phosphate und Hydride mittels Leitfähigkeitsspektroskopie und NMR-Methoden (z.B. Relaxometrie) auf ihre dynamischen Parameter wie Diffusionskoeffizienten, Sprungraten und Aktivierungsenergien untersucht. Die Leitfähigkeitsspektroskopie dient zur Charakterisierung der Leitfähigkeit der Elektrolyte auf makroskopischer Längenskala. NMR ist in der Lage schnelle, lokale als auch langreichweitige Ionenbewegungen und elementare Sprungmechanismen genauer zu beobachten.

Als praktisches Beispiel wurde LiBH<sub>4</sub> als Modellschubstanz mittels elektrochemischer Methoden charakterisiert. Dafür wurde LiBH<sub>4</sub> mikro- und nanokristallin gemahlen, um einerseits die Verarbeitbarkeit während der Fertigung der *all-solid-state* Batterien zu

verbessern als auch den Einfluss der Kristallitgröße auf die Leistungsfähigkeit zu verfolgen. Die durch Leitfähigkeitsspektroskopie erhaltenen Aktivierungsenergien des mikro- und nanostrukturiertem  $\text{LiBH}_4$  zeigen ähnliche Werte mit  $\sim 0,5$  eV, sobald sich die hochleitende Phase bei Temperaturen höher als 393 K gebildet hat. Obwohl  $\text{LiBH}_4$  ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster von 0 - 5 V gegenüber metallischem Lithium zeigt, kann es dennoch zu parasitären Nebenreaktionen und Dendritenbildung kommen. Der Grenzflächenwiderstand von symmetrischen  $\text{Li} | \text{LiBH}_4 | \text{Li}$  Zellen wurde mithilfe der Leitfähigkeitsspektroskopie und DC-Polarisation abgeschätzt, wobei beide Methoden Werte in derselben Größenordnung zeigen. Es scheint, dass die Hauptwiderstandsquelle, während der Auflösungs-Abscheidungsreaktionen von Lithium an der  $\text{LiBH}_4$ -Grenzfläche, durch den Widerstand des Festelektrolyten selbst gegeben ist. Eine Nanostrukturierung des Festkörperelektrolyten kann die Gesamtleitfähigkeit weiter erhöhen, während gleichzeitig der Grenzflächenwiderstand verringert wird. Galvanostatisches Zyklisieren mit nanostrukturiertem Rutil als Aktivmaterial zeigt in Bezug auf Kapazität und Zyklenstabilität sowohl für mikro- als auch nanostrukturiertes  $\text{LiBH}_4$  ähnliche Ergebnisse. Bei der Anwendung höherer C-Raten zeigt das nanostrukturierte  $\text{LiBH}_4$  jedoch bessere Kapazitätswerte. Dies kann einerseits durch die höhere Kontaktfläche, als auch durch die erhöhte Lithiumdiffusivität in den Grenzflächen des nanostrukturierten  $\text{LiBH}_4$  erklärt werden.

Infolge dessen wurden Spin-Gitter-Relaxationsmessungen mittels  $^7\text{Li}$ -NMR an nanokristallinem  $\text{LiBH}_4$  durchgeführt. Diese zeigen, dass in nanokristallinem  $\text{LiBH}_4$  Lithium-Ionen mit unterschiedlicher Diffusivität vorliegen. Die schnellen Lithium-Ionen befinden sich in den Grenzflächen, wohingegen die langsamen Lithium-Ionen im Bulk des Kornes zu finden sind. Dieser Effekt wird vor allem bei Temperaturen  $< 110$  °C sichtbar, da sich das  $\text{LiBH}_4$  hier noch in der orthorhombischen, schlechter leitenden Phase befindet.

Neben den intrinsischen Eigenschaften des Materials spielen auch Faktoren wie Kristallitgröße, Kontaktflächen und mechanische Eigenschaften eine große Rolle für den Erfolg der *all-solid-state* Technologie. Hier gilt es die Eigenschaften zu optimieren, geeignete Synthesewege zu eruiieren und einen Weg für die maschinelle Verarbeitung der Festkörper zu *all-solid-state* Batterien zu finden. Vor allem die großtechnische Herstellung und Prozessgenauigkeit in Bezug auf Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit, Defekte, Grenzflächen, chemische und elektrochemische Stabilität werden die Wissenschaft und Industrie noch vor eine große Herausforderung stellen.

Dennoch konnten in den letzten Jahren enorme Fortschritte in der Entwicklung ionisch hochleitfähiger Festkörperelektrolyte erzielt werden, was als ermutigende Tatsache für den zukünftigen, technologischen Durchbruch von *all-solid-state* Batterien betrachtet werden sollte.



## A Anhang

---

### A.1 Geräte

Maccor 4000: Dieser Batterie Zylisierer wurde für die Alterungsuntersuchungen an den 18650 Panasonic Zellen verwendet.

Biologic VMP3/MPG2: Diese beiden multi-channel Potentiostaten wurde für die Messungen an den  $\text{LiBH}_4$  *all-solid-state* Batterien verwendet.

Gloveboxen: 1) Alterungsuntersuchungen wurde in einer MBRAUN Model 150B-G ( $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm) durchgeführt 2) Festkörperglovebox: MBRAUN Model LABstar ( $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O} < 1$  ppm).

Festkörper-NMR: Es wurde ein Bruker Avance III 300 Festkörper-NMR-Spektrometer mit 7 T Magneten (Lamorfrequenz für  $^7\text{Li}$  116 MHz) verwendet.

Impedanzspektrometer: Ein Novocontrol Concept 80 Breitband-Dielektrikums-Spektrometer wurde für die Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Kugelmühle: Fritsch Pulverisette 7 Premium line mit gasdichtem, verschließbaren 45 ml Mahlbecherbecher aus  $\text{ZrO}_2$ ; für mechanochemische Synthese bzw. Nanostrukturierung wurden 180 Stück  $\text{ZrO}_2$  Kugeln (5 mm Durchmesser) verwendet. Das Homogenisieren der Slurries ist mit 3  $\text{ZrO}_2$  Kugeln (10 mm Durchmesser) in einer Fritsch Pulverisette Classic Line durchgeführt worden.

## **A.2 Software**

EC-Lab: Anwendungs- Kontroll- und Auswertesoftware für die Biologic Potentiostaten VMP3/MPG2.

MIMS Client: Anwendungs- Kontroll- und Auswertesoftware für den Maccor 4000 Batterie-Zyklisierer.

IGOR-Pro: Software zur Auswertung und grafischen Darstellung der Daten.

Top-Spin 3.1: Bruker Biospin GmbH – Auswertesoftware des Bruker 300 Wb Spektrometer. Es diente zur Fouriertransformation der gemessenen Daten sowie zur Phasenkorrektur.

CorelDraw X8: Grafikprogramm zum Bearbeiten von Bildern, Grafiken und Abbildungen.

## B Veröffentlichungen

---

### B.1 Posterbeiträge

- Bunsen Kolloquium: Lithium in Solids: Structure and Dynamics, Hannover, 2014; Li Insertion Behaviour of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods as Anode Material in Lithium-Ion Batteries; M. Uitz, P. Bottke, W. Schmidt, M. Wark, I. Hanzu, and M. Wilkening
- Advanced Materials Day, Austria Graz, 2014; Li Insertion Behaviour of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods as Anode Material in Lithium-Ion Batteries; M. Uitz, P. Bottke, W. Schmidt, M. Wark, I. Hanzu, and M. Wilkening
- LiBD-7 – “Electrode materials”, France, Arcachon, 2015; Li Insertion Behaviour of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods as Anode Material in Lithium-Ion Batteries; M. Uitz, P. Bottke, W. Schmidt, M. Wark, I. Hanzu and M. Wilkening
- European Conference on Solid State Chemistry ECSSC, Austria, Vienna, 2015; The Electrochemical Performance of Rutile Nanorods for Lithium-Ion Batteries; M. Uitz, P. Bottke, W. Schmidt, M. Wark, I. Hanzu and M. Wilkening
- IBA International Battery Association, France, Nantes, 2016; Ageing studies on commercial 18650 batteries used in Tesla model S electric vehicles; M. Uitz, M. Sternad, T. Traussnig, C. Täubert, V. Hennige and M. Wilkening

- IMLB International Meeting on Lithium Batteries, USA, Chicago, 2016; Ageing of Commercial 18650 Batteries Used in Tesla Model S Electric Vehicles; M. Uitz, M. Sternad, T. Traussnig, C. Täubert, V. Hennige and M. Wilkening
- 2nd Graz Battery Days GBD, Austria, Graz, 2016; All-Solid-State High-Temperature Batteries with Nanocrystalline LiBH<sub>4</sub> as Solid Electrolyte; M. Uitz, S. Breuer, C. Täubert, V. Hennige and M. Wilkening
- MRS Spring Meeting, USA, Phoenix, 2017; All-Solid-State Batteries Based on Nanocrystalline LiBH<sub>4</sub>; M. Uitz, S. Breuer, C. Täubert, V. Hennige and M. Wilkening

## B.2 Vorträge

- Doc Days, Austria, Graz, 2015; Li Insertion Behaviour of Rutile TiO<sub>2</sub> Nanorods as Anode Material in Lithium-Ion Batteries; M. Uitz, P. Bottke, W. Schmidt, M. Wark, I. Hanzu, and M. Wilkening
- 5 years evaluation of the Christian Doppler Laboratory for Li-batteries, Austria, Graz, 2017; From Liquids to Solids - Ageing of Commercial Li ion Cells and Ceramic Batteries with Nanocrystalline Solids; M. Uitz, M. Sternad, S. Breuer, C. Täubert, T. Traußnig, V. Hennige, I. Hanzu and M. Wilkening

### B.3 Publikationen

- M. Uitz, V. Epp, P. Bottke, M. Wilkening, J. Electroceram. (2017) 1-15.
- D. Prutsch, S. Breuer, M. Uitz, P. Bottke, J. Langer, S. Lunghammer, M. Philipp, P. Posch, V. Pregartner, B. Stanje, A. Dunst, D. Wohlmuth, H. Brandstätter, W. Schmidt, V. Epp, A. Chadwick, I. Hanzu, M. Wilkening, in: Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2017, pp. 1361.
- Solid Electrolytes: Extremely Fast Charge Carriers in Garnet-Type  $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$  Single Crystals; B Stanje, D. Rettenwander, S. Breuer, M. Uitz, S. Berendts, M. Lerch, R. Uecker, G. Redhammer, I. Hanzu, M. Wilkening, Ann. Phys. (2017)

### B.4 Manuskripte

- Ageing of Tesla Model S 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid Electrolyte Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power; M. Uitz, M. Sternad, S. Breuer, C. Täubert, T. Traußnig, V. Hennige, I. Hanzu and M. Wilkening, J. Electrochem. Soc. (2017)
- All-Solid State Batteries based on Mikro- and Nanocrystalline Lithiumborohydride; M. Uitz, S. Breuer, C. Täubert, V. Hennige, I. Hanzu and M. Wilkening;

## B.5 Supporting information

### Ageing of Tesla Model S 18650 Lithium-Ion Cells: Correlating Solid Electrolyte Interphase Evolution with Fading in Capacity and Power

*M. Uitz,<sup>1</sup> M. Sternad,<sup>1</sup> S. Breuer,<sup>1</sup> C. Täubert,<sup>2</sup> T. Traußnig,<sup>2</sup> V. Hennige,<sup>2</sup> I. Hanzu<sup>1</sup> and M. Wilkening<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Christian Doppler Laboratory for Lithium Batteries, Institute for Chemistry and Technology of Materials,

Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria.

<sup>2</sup>AVL LIST GmbH, 8020 Graz, Austria

#### **Aqueous sample preparation and analysis of lithium and fluoride concentration:**

**Sample preparation:** The samples were filtrated with 3 mL syringes (polypropylene (PP), Terumo, US) through 0.2 µm Nylon® filters (Whatman, US). For fluoride measurements with anion-exchange chromatography the samples were further diluted 1+9 with purified water (18.2 MΩ cm) into 15 mL PP flasks (Greiner Bio-One, Austria) and refilled in 0.7 mL PP (VWR, Germany) vials.

For the Li determination, the samples were diluted 1+9 and 1+99 in 15 mL PP flasks with 1 % v/v aqueous nitric acid (purified in house via sub boiling).

**IC instrumentation:** For the anion-exchange chromatography an AS50 autosampler (Dionex, USA), ICS 3000 pump (Dionex, USA) and an ICS 5000 suppressed conductivity detector with an AERS 500 2 mm suppressor (Thermo Scientific, Germany) were used. For the chromatographic separation a Dionex Ion Pac™ AS15 2 x 250 mm column with an AG15 4 x 50 mm pre-column (both Dionex, USA) was used. Potassium hydroxide (≥99.99 % semiconductor grade pellets, Sigma Aldrich, US) was used to prepare a 50 mM aqueous solution for anion-exchange chromatography, which was further diluted online in the IC system with purified water. A 10 mM potassium hydroxide solution at 30 °C column temperature at a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup> served as mobile phase. The injection volume was set to 20 µL. External calibration standards were prepared from a fluoride standard solution (Carl Roth, Germany) in the range of 0.05 to 10 mg L<sup>-1</sup>. For quantification of the fluoride signal peak areas were calculated with Chromeleon V6.8 SR14 Build 4522 software. The chromatograms where recorded with a runtime of 12 minutes.

**ICPMS instrumentation:** The lithium quantification was performed on an Agilent 7500ce ICPMS (Agilent Technologies, Germany) with octopole reaction system, equipped with a micro mist nebulizer (Glass Expansion, Australia), a Scott double pass spray chamber, a 2.5 mm ID quartz torch, and nickel sample and skimmer cone (all Agilent Technologies, Germany). The ICPMS was tuned for suitable sensitivity and robustness with oxide ratios below 1.5 % (<sup>156</sup>CeO<sup>+</sup>/<sup>140</sup>Ce<sup>+</sup>) and < 2.0 % doubly charged ions (<sup>70</sup>Ce<sup>++</sup>/<sup>140</sup>Ce<sup>+</sup>). The samples were introduced with an ASX 500 auto sampler (Agilent Technologies, Germany).

The samples were quantified with an external calibration of Li from 0.5 to 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  in 1 % nitric acid aqueous solution. The lithium signal was recorded at the isotope  $^7\text{Li}$  without collision or reaction gas. Beryllium and germanium (added online via a t-piece) were used as internal standards at a concentration of  $\sim 40 \mu\text{g L}^{-1}$ . From each sample 5 replicates were analyzed and reported as average value (no analytical replicates). For Data Analysis Mass Hunter 4.2 Workstation Version C.01.02 was used.

**Table S 1:** Summary of lithium and fluoride concentration values gained from quantitative analysis of aqueous solutions from post mortem analyzed cells. Mean values of Li and F concentration over the whole electrode area (sample number 1-10) are highlighted in bold.

reference	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
Millipore	< 0,005	< 0,05
T79_1	78	36
T79_2	79	40
T79_3	79	38
T79_4	79	39
T79_5	81	38
T79_6	79	37
T79_7	80	45
T79_8	80	37
T79_9	76	38
T79 A10	80	42
<b>Mean value</b>	<b>79</b>	<b>39</b>

reference	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
<b>25 °C_250Z</b>		
T08_1	133	46
T08_2	134	42
T08_3	133	45
T08_4	158	39
T08_5	131	44
T08_6	142	47
T08_7	137	54
T08_8	138	53
T08_9	137	46
T08_10	135	48
<b>Mean value</b>	<b>138</b>	<b>46</b>

reference	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
<b>40 °C_250Z</b>		
T27_1	150	65
T27_2	152	63
T27_3	155	65
T27_4	161	65
T27_5	149	62
T27_6	165	62
T27_7	153	72
T27_8	187	73
T27_9	152	67
T27_10	151	67
<b>Mean value</b>	<b>158</b>	<b>66</b>

reference	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
<b>60 °C_250Z</b>		
T20_3	191	138
T20_4	206	118
T20_5	215	138
T20_6	255	140
T20_7	221	140
T20_8	208	142
T20_9	211	145
T20_10	210	146
<b>Mean value</b>	<b>215</b>	<b>138</b>

<b>25 °C_500Z</b>			<b>40 °C_500Z</b>		
	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>		Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
T36_1	149	53	T51_1	148	124
T36_2	153	58	T51_2	145	121
T36_3	149	55	T51_3	147	135
T36_4	178	45	T51_4	147	124
T36_5	146	46	T51_5	146	118
T36_6	150	58	T51_6	148	126
T36_7	156	63	T51_7	152	133
T36_8	161	70	T51_8	155	143
T36_9	155	60	T51_9	149	122
T36_10	152	58	T51_10	152	128
<b>Mean value</b>	<b>155</b>	<b>57</b>	<b>Mean value</b>	<b>149</b>	<b>127</b>

<b>60 °C_500Z</b>		
	Li / mg L <sup>-1</sup>	F / mg L <sup>-1</sup>
T44_3	140	258
T44_4	140	252
T44_5	138	258
T44_6	140	244
T44_7	140	246
<b>Mean value</b>	<b>140</b>	<b>252</b>

**Table S 2:** Table with mean values of Li and F concentration over the whole electrode area (samples 1-10). Values for Li and F concentrations shown in Table 4 were calculated on the base of data shown in this table. Cell T79 acts as reference cell and is set to 100 % for further calculation

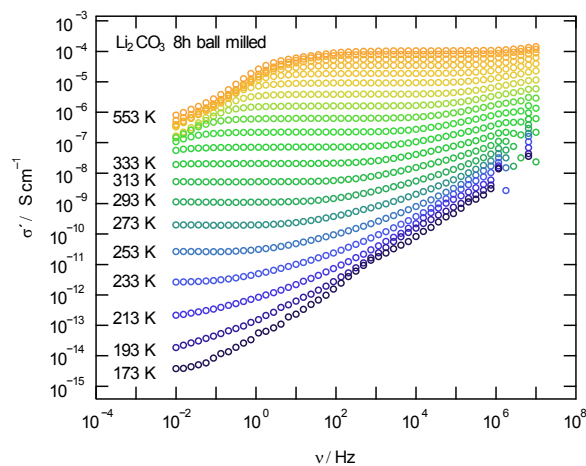
cell	T and cycle number	MW F / mg L <sup>-1</sup>	MW Li / mg L <sup>-1</sup>
T79	25 °C_0Z	39	79
T08	25 °C_250Z	46	138
T27	40 °C_250Z	66	158
T20	60 °C_250Z	138	215
T36	25 °C_500Z	57	155
T51	40 °C_500Z	127	149
T44	60 °C_500Z	252	140



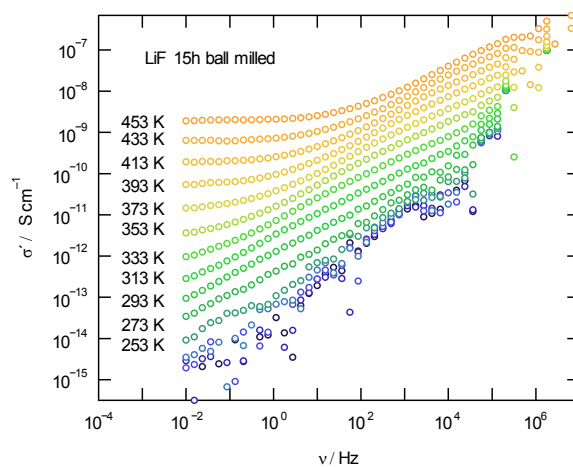
**Table S 3:** Table with capacity and DC impedance values from the cycle aged cells after 250 and 500 cycles. Capacity fade and DC impedance increase after 250 and 500 cycles is given in % relative to the initial values (bold columns). Data shown in Table 1 and 2 was calculated from delta capacity after 250 and 500 cycles in % and delta DC Imp. after 250 and 500 cycles in % as mean value per temperature, respectively.

cell	temperature	<b>Initial capacity / Ah</b>	capacity 250Z / Ah	<b>Δ capacity 250Z / %</b>	capacity 500Z / Ah	<b>Δ capacity 500Z / %</b>	Initial DC Imp. / mOhm	DC Imp. 250Z / mOhm	<b>DC Imp. 250Z / %</b>	DC Imp. 500 Z / mOhm	<b>Δ DC Imp. 500Z / %</b>
<b>T08</b>	25 °C	<b>3.064</b>	2.777	<b>9.375</b>			58.159	69.085	<b>18.786</b>		
<b>T34</b>	25 °C	<b>3.047</b>	2.795	<b>8.248</b>	2.679	<b>12.051</b>	51.071	76.043	<b>48.897</b>	81.527	<b>59.635</b>
<b>T36</b>	25 °C	<b>3.046</b>	2.828	<b>7.178</b>	2.654	<b>12.875</b>	53.834	70.552	<b>31.055</b>	71.76	<b>33.299</b>
<b>T27</b>	40 °C	<b>3.037</b>	2.776	<b>8.589</b>			52.65	79.809	<b>51.584</b>		
<b>T51</b>	40 °C	<b>3.037</b>	2.803	<b>7.715</b>	2.608	<b>14.125</b>	55.226	80.910	<b>46.507</b>	89.037	<b>61.223</b>
<b>T59</b>	40 °C	<b>3.031</b>	2.834	<b>6.477</b>	2.655	<b>12.405</b>	57.511	91.752	<b>59.538</b>	91.400	<b>58.926</b>
<b>T44</b>	60 °C	<b>3.008</b>	2.719	<b>9.607</b>	2.338	<b>22.277</b>	51.946	96.193	<b>85.179</b>	125.68	<b>141.944</b>
<b>T32</b>	60 °C	<b>3.002</b>	2.729	<b>9.075</b>	2.356	<b>21.524</b>	52.253	95.848	<b>83.431</b>	122.782	<b>134.976</b>
<b>T20</b>	60 °C	<b>3.000</b>	2.688	<b>10.416</b>			51.154	88.955	<b>73.896</b>		

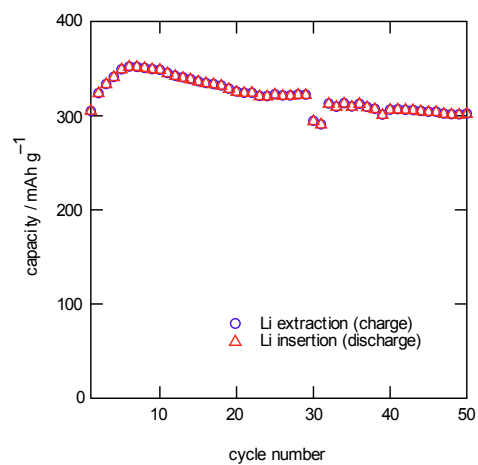
**Conductivity spectra:** have been measured using a Novocontrol Alpha-AN broadband analyzer, that allows measurements from  $10^{-4}$  Hz to 10 MHz with an active ZGS-cell. The cells operate in a cryostat where temperature is controlled by a Novocontrol QUATRO cryo system.



**Figure S 1:** Conductivity spectra of nanocrystalline  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ball milled for 8 h



**Figure S 2:** Conductivity spectra of nanocrystalline  $\text{LiF}$  ball milled for 15 h



**Figure S 3:** capacity data gained from cycling of a graphite electrode vs. metallic lithium after post mortem analysis. The sample was taken from cell T51.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 3577-3613.
- [2] D.H. Doughty, P.C. Butler, A.A. Akhil, N.H. Clark, J.D. Boyes, *The Electrochemical Society Interface*, 19 (2010) 49-53.
- [3] *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Reiner Korthauer, 2013.
- [4] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [5] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, 334 (2011) 928-935.
- [6] M. Armand, J.M. Tarascon, *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [7] M. Ecker, J.B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent, D.U. Sauer, *J. Power Sources*, 215 (2012) 248-257.
- [8] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources*, 147 (2005) 269-281.
- [9] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, D. Riu, *J. Power Sources*, 241 (2013) 680-689.
- [10] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 587-603.
- [11] J. Motavalli, *Nature*, 526 (2015) S96-S97.
- [12] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 682.
- [13] A. Kuhn, M. Kunze, P. Sreeraj, H.D. Wiemhöfer, V. Thangadurai, M. Wilkening, P. Heitjans, *Solid State Nucl Magn Reson*, 42 (2012) 2-8.
- [14] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *Acs. Appl. Mater. Inter.*, 7 (2015) 23685-23693.
- [15] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.
- [16] J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 52 (2013) 4998-5026.
- [17] *Handbook of Electrochemistry*, 1 ed., Elsevier, 2007.
- [18] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, 2002.

- [19] C. Daniel, J.O. Besenhard, Handbook of Battery Materials, Wiley, 2011.
- [20] G.A. Nazri, G. Pistoia, Lithium Batteries: Science and Technology, Springer US, 2009.
- [21] X. Yuan, H. Liu, J. Zhang, Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies, CRC Press, 2016.
- [22] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, J. Power Sources, 257 (2014) 421-443.
- [23] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Adv. Mater., 10 (1998) 725-763.
- [24] Y. Domi, H. Usui, D. Iwanari, H. Sakaguchi, J. Electrochem. Soc., 164 (2017) A1651-A1654.
- [25] P. Verma, P. Maire, P. Novák, Electrochim. Acta, 55 (2010) 6332-6341.
- [26] E. Peled, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 2047-2051.
- [27] E. Peled, J. Power Sources, 9 (1983) 253-266.
- [28] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 3809-3820.
- [29] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, Electrochim. Acta, 45 (1999) 67-86.
- [30] D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, A. Schechter, Langmuir, 15 (1999) 2947-2960.
- [31] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, Solid State Ion., 148 (2002) 405-416.
- [32] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, J. Power Sources, 54 (1995) 228-231.
- [33] M.R. Wagner, P.R. Raimann, A. Trifonova, K.C. Moeller, J.O. Besenhard, M. Winter, Electrochem. Solid-State Lett., 7 (2004) A201.
- [34] E. Ferg, R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) L147-L150.
- [35] G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, Energy. Environ. Sci., 5 (2012) 6652.
- [36] M. Wagemaker, F.M. Mulder, Acc. Chem. Res., 46 (2013) 1206-1215.
- [37] Z. Liu, Y.G. Andreev, A. Robert Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, P.G. Bruce, Progress in Natural Science: Materials International, 23 (2013) 235-244.
- [38] T. Froschl, U. Hormann, P. Kubiak, G. Kucerova, M. Pfanzelt, C.K. Weiss, R.J. Behm, N. Husing, U. Kaiser, K. Landfester, M. Wohlfahrt-Mehrens, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 5313-5360.
- [39] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K.M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu, J. Power Sources, 192 (2009) 588-598.
- [40] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 1431-1435.

- 
- [41] M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources, 196 (2011) 6815-6821.
- [42] Y.S. Hu, L. Kienle, Y.G. Guo, J. Maier, Adv. Mater., 18 (2006) 1421-1426.
- [43] P. Kubiak, M. Pfanzelt, J. Geserick, U. Hörmann, N. Hüsing, U. Kaiser, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources, 194 (2009) 1099-1104.
- [44] M.V. Koudriachova, J. Power Sources, 196 (2011) 6898-6901.
- [45] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Mater. Today, 18 (2015) 252-264.
- [46] R. Imhof, P. Novák, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 1702-1706.
- [47] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, Chem. Eur. J., 17 (2011) 14326-14346.
- [48] K. Xu, Chem. Rev., 104 (2004) 4303-4418.
- [49] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng, Z. Li, J. Power Sources, 251 (2014) 38-54.
- [50] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, J. Power Sources, 146 (2005) 90-96.
- [51] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources, 262 (2014) 129-135.
- [52] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi, H.J. Kim, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1899-1911.
- [53] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, Applied Energy, 154 (2015) 160-172.
- [54] M. Safari, C. Delacourt, J. Electrochem. Soc., 158 (2011) A1123-A1135.
- [55] P.B. Balbuena, Y. Wang, Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase, 2004.
- [56] K. Xu, G.V. Zhuang, J.L. Allen, U. Lee, S.S. Zhang, P.N. Ross, T.R. Jow, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 7708-7719.
- [57] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 4895-4905.
- [58] C.L. Champion, W. Li, B.L. Lucht, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) A2327.
- [59] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1659.
- [60] H. Ota, Y. Sakata, Y. Otake, K. Shima, M. Ue, J.-i. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1778.
- [61] V. Thangadurai, D. Pinzaru, S. Narayanan, A.K. Baral, The Journal of Physical Chemistry Letters, 6 (2015) 292-299.
- [62] P. Knauth, Solid State Ion., 180 (2009) 911-916.

- [63] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 140-162.
- [64] M. Tatsumisago, M. Nagao, A. Hayashi, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1 (2013) 17-25.
- [65] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, *Nature Reviews Materials*, 2 (2017) 16103.
- [66] D. Wohlmuth, V. Epp, M. Wilkening, *ChemPhysChem*, 16 (2015) 2582-2593.
- [67] V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, M. Wilkening, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 (2013) 2118-2123.
- [68] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7778-7781.
- [69] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 4714-4727.
- [70] K. Fu, Y. Gong, B. Liu, Y. Zhu, S. Xu, Y. Yao, W. Luo, C. Wang, S.D. Lacey, J. Dai, Y. Chen, Y. Mo, E. Wachsman, L. Hu, *Science Advances*, 3 (2017).
- [71] J. van den Broek, S. Afyon, J.L.M. Rupp, *Advanced Energy Materials*, 6 (2016) 1600736-n/a.
- [72] M. Matsuo, S.-i. Orimo, *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 161-172.
- [73] K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *J. Power Sources*, 226 (2013) 61-64.
- [74] J.P. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, K. Yvon, *J. Alloys Compd.*, 346 (2002) 200-205.
- [75] M. Matsuo, Y. Nakamori, S.-i. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 224103.
- [76] M. Wilkening, P. Heitjans, *Phys. Rev. B*, 77 (2008).
- [77] H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, S.-i. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 894-895.
- [78] D. Sveinbjörnsson, A.S. Christiansen, R. Viskinde, P. Norby, T. Vegge, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A1432-A1439.
- [79] D. Sveinbjörnsson, J.S.G. Myrdal, D. Blanchard, J.J. Bentzen, T. Hirata, M.B. Mogensen, P. Norby, S.-I. Orimo, T. Vegge, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 3249-3257.
- [80] K. Yoshida, S. Suzuki, J. Kawaji, A. Unemoto, S.-i. Orimo, *Solid State Ion.*, (2015).
- [81] M. Uitz, V. Epp, P. Bottke, M. Wilkening, *J. Electroceram.*, (2017) 1-15.
- [82] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, *Nat Mater*, advance online publication (2016).
- [83] Y. Ren, Y. Shen, Y. Lin, C.-W. Nan, *Electrochem. Commun.*, 57 (2015) 27-30.

- [84] R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ion.*, 262 (2014) 151-154.
- [85] S. Yu, R.D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, E. Herbert, N.J. Dudney, J.B. Wolfenstine, J. Sakamoto, D.J. Siegel, *Chem. Mater.*, 28 (2016) 197-206.
- [86] M. Wilkening, S. Indris, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003) 2225-2231.
- [87] M. Wilkening, V. Epp, A. Feldhoff, P. Heitjans, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 9291-9300.
- [88] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, 134 (2007) 67-82.
- [89] A. Düvel, M. Wilkening, R. Uecker, S. Wegner, V. Sepelak, P. Heitjans, *Phys Chem Chem Phys*, 12 (2010) 11251-11262.
- [90] F. Preishuber-Pflügl, M. Wilkening, *Dalton. Trans.*, 45 (2016) 8675-8687.
- [91] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 47 (2008) 2930-2946.
- [92] A.V. Chadwick, *Fast Ion Conductors*, in: S. Yip (Ed.) *Handbook of Materials Modeling: Methods*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2005, pp. 1901-1914.
- [93] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [94] P. Heitjans, S. Indris, *MRS Proceedings*, 676 (2011).
- [95] L. Smart, A.A.E. von Martin, E. Moore, W.M.G. von Schnick, *Einführung in die Festkörperchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, 1997.
- [96] R.J.D. Tilley, *Defects in Solids*, Wiley, 2008.
- [97] V.V. Kharton, *Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications*, Wiley, 2009.
- [98] *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, D. A. C. Brownson, C. E. Banks, 2014.
- [99] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2000.
- [100] *Electrochemical Analysis*, in: *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 231-261.
- [101] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, 2005.
- [102] S. Breuer, D. Prutsch, Q. Ma, V. Epp, F. Preishuber-Pflügl, F. Tietz, M. Wilkening, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 21343-21350.
- [103] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2002.



[104] V. Epp, M. Wilkening, ChemPhysChem, 14 (2013) 3706-3713.