

Untersuchungen zu Transportlimitierungen in Batterieelektroden

Kumulative Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der

Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)

vorgelegt von

Nico Kaiser, M.Sc.

geboren in Iserlohn

Marburg an der Lahn 2018

Die vorliegende Dissertation wurde unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling im Zeitraum von August 2015 bis März 2018 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Datum der Abgabe:

Datum der mündlichen Prüfung:

Erstgutachten: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachten: Prof. Dr. Ulrich Tallarek

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion von mir noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde. Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Untersuchungen zu Transportlimitierungen in Batterieelektroden“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den 05.04.2018

Danksagung

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Bernhard Roling für die exzellente Betreuung und die interessante Themenstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Tallarek danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Korrektur der Arbeit danke ich außerdem Fabian Sälzer, Mark Duchardt, Nella Vargas-Barbosa, Tobias Kranz, Stephan Bradler, Rigobert Donner und meinen Eltern.

Weiterhin danke ich Stephan Bradler für die AFM-Aufnahmen.

Dem Team der feinmechanischen Werkstatt möchte ich für die Anfertigungen des Presswerkzeugs sowie meiner weiteren Ideen danken.

Den Arbeitsgruppenmitgliedern Rigobert Donner, Laxmi Narayana Patro, Olaf Burghaus, Fabian Wohde, Thomas Jänsch, Michael Gellert, Philipp Bron, Marco Balabajew, Jens Wallauer, Sebastian Paulig, Martin Opitz, Stephan Bradler, Valon Lushta, Stefan Spannenberger, Sebastian Kranz, Nella Vargas-Barbosa, Steffen Emge, Moritz Müller, Moritz Kroll, Diemo Renz, Sandra Müller, Tobias Kranz, Mark Duchardt, Vanessa Miß, Fabian Sälzer, Melanie Gräf und Christoph König danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die vielen hilfreichen Diskussionen.

Marcel Drüscher und Benedikt Huber danke ich für die Entwicklung der Messzellen und die gute Beratung.

Elnaz Rashidian, Steffen Griebe, Simon Viniol, Robert Möckel, Marius Hoffmann und Lisa Vondung danke ich für die schöne Zeit außerhalb des Studiums.

Ein besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Lifan die gute Zeit nach Feierabend zu Hause. Natürlich will ich auch meinem Sohn Lucien an dieser Stelle danken, der mich sehr motiviert hat, auch wenn er während diese Arbeit geschrieben wurde noch nicht auf der Welt war.

Zuletzt danke ich meinen Eltern für die finanzielle, aber ganz besonders auch die geistige Unterstützung.

Abkürzungen

ACN	Acetonitril
AFM	engl.: Atomic Force Microscopy, Rasterkraft-Mikroskopie
AN	Akzeptornummer
Ag-QRE	Silber Quasireferenzelektrode
CPE	engl.: Constant Phase Element, konstantes Phasen Element
CV	engl.: Cyclic Voltametry, Zyklovoltammetrie
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DN	Donornummer
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS	Doppelschicht
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
et al.	lat.: et alii, und andere
FT	Fouriertransformation
IR	Infrarot(-spektroskopie)
LCO	Lithium-Cobalt(III)-Oxid LiCoO_2
LTO	Lithium-Titan(IV)-Oxid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
NPE	Nationale Plattform Elektromobilität
OCP	engl. Open Curcuit Potential, Potential bei offenem Stromkreis
OER	engl.: Oxygen Evolution Reaction, Reaktion, welche Sauerstoff freisetzt
ORR	engl.: Oxygen Reduction Reaction, Sauerstoffreduktionsreaktion
rms	engl.: Root Mean Square, zeitlich quadratischer Mittelwert
SEI	engl.: Solid Electrolyte Interphase, feste Elektrolytzwischenphase
SEM	engl.: Scanning Electron Microscopy, Rasterelektronen-Mikroskopie
TEM	engl.: Transmission Electron Microscopy, Transmissionselektronenmikroskop
XRD	engl.: X-Ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie

Notation

Lateinische Variablen

A	Oberfläche
C	Kapazität
d	Distanz
d_{app}	apparente Sprungdistanz
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Tracerdiffusionskoeffizient
E	elektrisches Feld
ΔG_m	freie Migrationsenthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	Elektronenloch
ΔH_m	Migrationsenthalpie
H_R	Haven-Verhältnis, Verhältnis aus Tracer- und Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient
k	Quotient aus der mittleren Sehnenlänge und der Varianz
k_B	Boltzmannkonstante
l	Länge
m_e	Masse des Elektrons
j	Stromdichte
N_M	MacMullin-Zahl
q	Ladung
q_e	Elementarladung
Q	empirischer Q -Parameter des CPEs
R	Ohm'scher Widerstand
ΔS_m	Migrationsentropie
T	Temperatur
t	Zeit

U	Spannung
Z	Betrag des Gesamtwiderstands, Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
z	Anzahl der der Sprungrichtungen
z_i	Ladung des Teilchens i

Griechische Variablen

α	Exponent der Bruggeman-Gleichung
Γ	Sprungrate
$\Gamma(k)$	Gamma-Funktion
ε	Volumenanteil des Elektrolyten
ε_r	relative dielektrische Konstante
ε_0	dielektrische Konstante des Vakuums
η	Überspannung
μ	mittlere Sehnenlänge
μ_i	chemisches Potential der Spezies i
ν	Frequenz
ν_0	Frequenz, mit der das Ion einen Sprung versucht
σ	Leitfähigkeit
$\sigma_{ion,eff}$	effektive ionischen Leitfähigkeit in der Elektrode
$\sigma_{ion,Elektrolyt}$	ionische Leitfähigkeit im reinen Elektrolytvolumen
τ	Zeitkonstante
τ_{geom}	geometrische Tortuosität
τ_{eff}	effektive Tortuosität
φ	elektrisches Potential
ψ	Tunnelbarriere
ω	Winkelgeschwindigkeit

Diese kumulative Dissertation ist eine gekürzte Fassung, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

N. Kaiser, S. Bradler, C. König, B. Roling, 'In Situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport across Dense Lithium Peroxide Films', *Journal of the Electrochemical Society* 164(4) (2017) A744-A749.

N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling, 'Ion Transport Limitations in All-Solid-State Lithium Battery Electrodes containing a Sulfide-based Electrolyte', submitted to the *Journal of Power Sources*.

Dzmitry Hlushkou, Arved E. Reising, N. Kaiser, S. Spannenberger, Sabine Schlabach, Y. Kato, Bernhard Roling, Ullrich Tallarek 'The Influence of Void Space on Ion Transport in a Composite Cathode for All-Solid-State Batteries', submitted to the *Journal of Power Sources*.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung	4
2.1	Lithium-Ionen-Batterien	4
2.2	Lithium-Sauerstoff-Batterien	5
2.3	Flüssige Elektrolyte und deren Probleme	8
2.4	Festelektrolyte	10
2.4.1	Voraussetzungen für eine Anwendung und deren Erfüllung	10
2.4.2	Ionenleitung im Festkörper	11
2.4.3	Nichtlineare Leitfähigkeit	13
2.5	Festkörperbatterien	14
2.5.1	Tortuosität	15
2.5.2	Transmission-Line-Model	17
2.5.3	Messung des stationären Lithium-Stroms	18
3	Kumulativer Teil	21
3.1	In-situ Untersuchungen des gemischten ionischen und elektronischen Transports durch dichte Lithiumperoxid-Schichten	21
3.2	Limitierungen des Ionentransports in Festkörper-Lithium-Ionen-batterien mit sulfidischem Elektrolyt	34
3.3	Einfluss von Hohlräumen auf den Ionentransport in Kompositkathoden für Festkörperbatterien	45
4	Zusammenfassung	53
5	Summary	56
6	Ausblick	59
	Literatur	69
	Anhang	70
	Wissenschaftlicher Werdegang	129

1 Motivation

Um die Auswirkungen des Klimawandels möglichst gering zu halten, verabschiedete die internationale Staatengemeinschaft am 12.12.2015 das Klimaabkommen von Paris. Als Ziel wurde vereinbart, die Erderwärmung bis zum Jahr 2100 auf maximal 2°C zu begrenzen.^[1,2] Zur Erreichung dieses Ziels wird es nötig sein, den Ausstoß von klimaschädlichem CO_2 zu verringern.^[3] Einen wesentlichen Beitrag zum CO_2 -Ausstoß liefert die Verbrennung von Mineralöl, welches mit einem Anteil von ca. 34% der größte Primärenergieträger ist.^[4] Wiederum 73% des Mineralöls wird durch den Straßenverkehr verbraucht.^[5] Folglich entsteht entsprechend großer Handlungsbedarf, gerade in diesem Bereich Einsparungen vorzunehmen. Da diese nicht alleine durch eine Effizienzsteigerung der Ottomotoren erreicht werden können, liegt es nahe, die Elektromobilität zu fördern. Dementsprechend hatte die von der Bundesregierung gegründete Nationale Plattform Elektromobilität (NPE) das Ziel, bis zum Jahr 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf die Straßen der Bundesrepublik Deutschland zu bringen. Da in Deutschland im Zeitraum zwischen Januar 2009 und Juli 2017 lediglich 103 500 Elektrofahrzeuge zugelassen wurden, scheint dieses Ziel nicht mehr erreichbar. Gründe für das Scheitern und wichtige Verbesserungsmöglichkeiten sind unter anderem die im Vergleich zu Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren nur geringe Reichweite und die schlechte Ladeinfrastruktur.^[6] So gab es im September 2017 hierzulande ca. 10 700 öffentlich zugängliche Ladepunkte an 4 730 Ladesäulen, wovon 530 Schnellladesäulen waren. Für das Jahr 2020 wurde hingegen durch die NPE ein Bedarf von 70 000 öffentlichen Ladepunkten und 7 100 Schnellladesäulen bestimmt.^[7] Der Hauptgrund für den Mangel an Ladesäulen ist, dass für Tankstellen die Ladedauer der Batterien zu lange ist, um profitabel arbeiten zu können.^[8]

Das Problem der geringen Reichweite könnte einerseits durch das Verwenden von Lithium-Sauerstoff-Batterien gelöst werden. Theoretisch können hier Energiedichten erreicht werden, die in der Größenordnung von Benzin liegen.^[9] Sowohl das Reichweitenproblem als auch das Ladeproblem könnten andererseits auch durch Verwenden von Festkörperbatterien gelöst werden. Im Gegensatz zu den aktuellen Flüssigzellen ist es bei Festkörperbatterien möglich, einzelne Zellen bipolar zu schichten, so wie in Abbildung 1 dargestellt. Hierbei kann zusätzliches Gewicht und Volumen an Verpackung eingespart werden, sodass insgesamt die Energiedichte der Batterie steigt.

Ein weiterer möglicher Vorteil ist, dass durch die Verwendung von metallischem Lithium dünnere und leichtere Anoden gebaut werden können. Dies ist in Flüssigbatterien nicht möglich da, Lithiumdendrite wachsen, welche nach einigen Lade-/Entlade-Zyklen die Batterie kurzschließen. Durch die Verwendung von Festelektrolyten hofft man dieses Wachstum zu unterdrücken.^[10]

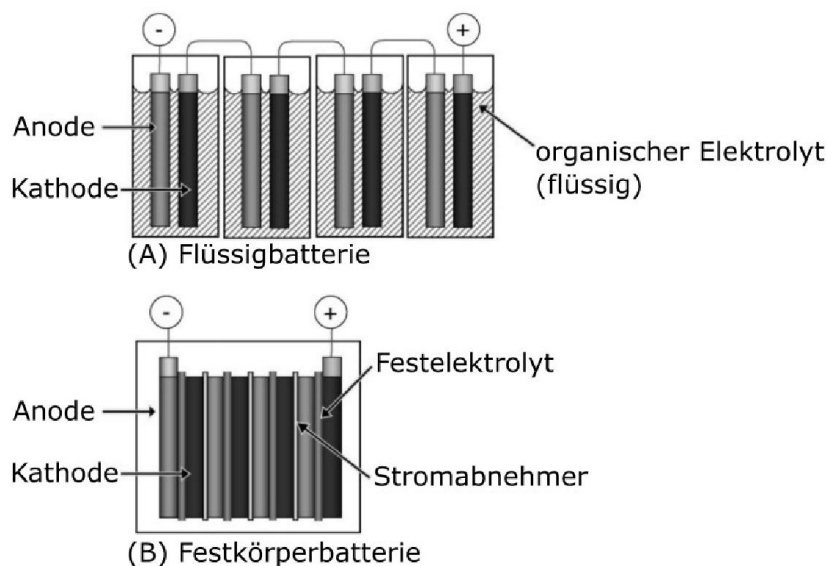


Abbildung 1 – Batteriearchitekturen a) einer Batterie mit flüssigem Elektrolyten, b) einer vollständig festen Batterie.^[11]

Bei beiden hier vorgestellten Batterietypen gibt es jedoch Probleme, die eine Anwendung verhindern bzw. erschweren. Beim Entladen von Lithium-Sauerstoff-Batterien entsteht hauptsächlich Lithiumperoxid Li_2O_2 . Hierbei handelt es sich um einen elektronischen Isolator. Durch Abscheiden von Li_2O_2 auf der elektroaktiven Elektrodenoberfläche wird diese passiviert. Durch die Passivierung wird ein weiteres Entladen verhindert, was letztendlich dazu führt, dass die Kapazitäten der Batterie sehr gering sind. Die hieraus resultierenden hohen Ladungstransferwiderstände verhindern ein zeitlich effizientes Zyklieren der Batterie.^[12] In dieser Arbeit wird unter anderem untersucht, warum es trotzdem möglich ist, Lithium-Sauerstoff-Batterien zu einem gewissen Grad zu zyklisieren und worauf der Transport im Entladeprodukt Li_2O_2 beruht.

Um Kompositelektroden für Festkörperbatterien zu bauen, müssen der Festelektrolyt, das Aktivmaterial und eventuell ein Leitadditiv miteinander vermischt werden. Häufig

findet das Vermischen rein mechanisch, beispielsweise in der Kugelmühle statt. Bei der Wahl des Mischungsverhältnisses kommt es zu einem Dilemma. Für eine hohe Leistung und geringe Überspannungen ist es wichtig, dass die ionischen Transportpfade möglichst simpel und gut leitfähig sind. Hierzu werden in der Literatur häufig hohe Elektrolytvolumenanteile (ca. 60%) verwendet. Je größer jedoch der Elektrolytanteil in der Elektrode ist, desto geringer ist der Aktivmaterialanteil. Ein geringerer Aktivmaterialanteil führt zu geringeren Energiedichten. Zum Vergleich liegt der Elektrolytvolumenanteil in Flüssigsystemen bei ca. 35%.^[11,13] In dieser Arbeit wird der Einfluss des Elektrolytvolumenanteils auf den Ionentransport untersucht. Weiterhin wird abgeschätzt, ob es möglich ist, die Festkörperzellen so zu bauen, dass deren Leistung mit Flüssigzellen vergleichbar ist. Um die Ionenpfade genauer zu erforschen wurde außerdem eine morphologische Analyse durchgeführt, deren Ergebnisse anschließend mit elektrochemischen Methoden verglichen wurden.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Da Lithium das niedrigste Standardreduktionspotential hat und gleichzeitig das leichteste Metall ist, gibt es schon seit mehr als fünf Jahrzehnten Bestrebungen, Batterien mit diesem Metall als Anodenmaterial zu bauen. Die ersten Primärzellen wurden schon in den 1960er Jahren kommerzialisiert.^[14] Seit Beginn der 70er Jahre werden bereits auf organischen Carbonaten basierende Elektrolyte hierfür eingesetzt.^[14,15] In Lithium-Metall-Batterien wachsen jedoch beim Ladevorgang Dendriten, welche letztendlich die Zelle kurzschließen.

Anfang der 80er Jahre wurden hingegen neuartige Anoden- und Kathoden-Materialien untersucht. So erforschten Yazami und Touzain die elektrochemische Interkalation von Lithium in Graphit.^[16,17] Sie fanden dabei die folgenden besonderen Vorteile des Materials: eine hohe chemische Stabilität, eine geringe Materialausdehnung beim Laden, eine hohe Kapazität von mehr als $20 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ und ein sehr niedriges Reduktionspotential, welches nur 300 bis 400 mV höher liegt als das von Lithium. Ein weiterer großer Vorteil hierbei ist, dass sich durch die Abwesenheit von metallischem Lithium keine Dendriten bilden. Zusätzlich untersuchten Goodenough *et al.* 1981 das Schichtmaterial LCO (Lithium-Cobalt(III)-Oxid) als Kathodenmaterial, welches hohe Zellspannungen vs Li^+/Li bei guter Zyklisierbarkeit liefert.^[17,18] 1987 wurde schließlich eine Batterie, welche die beiden Materialien kombiniert, durch Yoshino *et al.* patentiert.^[17,19] Im Jahr 1991 wurde dieses System dann als Batterie durch Sony kommerzialisiert.^[17] Diese Batterie wird als Lithium-Ionen-Batterie bezeichnet, da Lithium hier nur in ionischer Form vorkommt. Abbildung 2 verdeutlicht die Funktionsweise: Beim Laden werden Lithium-Ionen aus der Kathode deinterkaliert. Hierbei wird Cobalt von der Oxidationsstufe (+III) zu (+IV) oxidiert. Gleichzeitig wird Lithium in das Gastgitter des Graphits interkaliert. Der Ionentransport findet hierbei im mit Elektrolyt getränkten Separator statt. Der Elektronenfluss erfolgt von der Kathode zur Anode. Beim Entladen wird der gesamte Vorgang umgekehrt. Da die Lithium-Ionen von der einen zur anderen Elektrode hin und her wandern, wird auch von einer "Rocking-Chair-Battery" (Schaukelstuhl-Batterie) gesprochen.^[14,17]

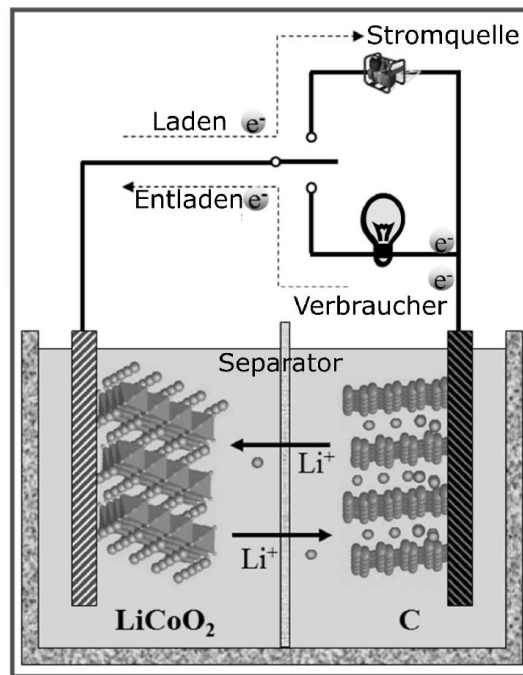


Abbildung 2 – Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie.^[17]

2.2 Lithium-Sauerstoff-Batterien

Fast zeitgleich zur Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie begann in den 80er Jahren die Forschung an Lithium-Sauerstoff-Batterien: Im Jahr 1987 stellten Semkow *et al.* eine Hochtemperatur-Festkörper-Lithium-Sauerstoff-Batterie vor.^[20–22] Eine Weiterentwicklung bedeutete das Konzept von Abraham und Jiang, die 1996 die erste Sekundär-Lithium-Sauerstoff-Batterie vorstellten.^[21–23] Als Elektrolytssystem wurde hier ein bereits in Lithium-Ionen-Akkus bewährtes System, bestehend aus einem Polymerelektrolyten und organischen Carbonaten, gewählt. Als Entladeprodukt identifizierten die Autoren damals vermeintlich Lithiumperoxid Li_2O_2 . Die Ladeüberspannung betrug 500 – 1000 mV. Später wurde jedoch gezeigt, dass in Carbonat-basierten Elektrolyten Lithiumcarbonat bzw. Lithiumalkylcarbonat als Entladeprodukt entsteht.^[22,24] In neueren Forschungsarbeiten werden daher häufig (Poly-)di-methyl-glycol-ether (Glyme) eingesetzt, in welchen hauptsächlich Lithiumperoxid Li_2O_2 entsteht.^[25,26]

Allgemein kann die Funktionsweise von Lithium-Sauerstoff-Batterien wie folgt beschrieben werden. Da die Batterie immer im geladenen Zustand gebaut wird, wird grundsätzlich mit dem Entladen begonnen. An der Anode, meist Lithium-Metall, findet die

Oxidation statt und Lithium-Ionen wandern zur Kathode. Diese besteht meist aus porösem Kohlenstoff oder anderen elektronisch hochleitenden Materialien. An diesen findet die Reduktion von Sauerstoff (ORR, Oxygen Reduction Reaction) statt. Dabei findet zunächst die Einelektronen-Reduktion zum Superoxid O_2^- statt.^[22,27] Eigentlich erfolgt durch Lithium als harte Lewissäure keine Stabilisierung des Superoxidions O_2^- .^[28] Allerdings kann das Metallion zum Beispiel durch Lösungsmittelmoleküle komplexiert werden. Hierbei verringert sich die Lewis-Acidität. Wie gut ein Lösungsmittel Elektronendichte übertragen kann und dadurch die Acidität des Kations verringert, wird durch seine Gutmann-Donorzahl (engl.: Gutmann Donor Number, DN) bestimmt.^[22,29,30] Durch Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel oder durch Zugabe von Wasser als Additiv wird die Stabilisierung des Superoxids O_2^- erhöht.^[22,26,29] Auf der Kathodenoberfläche aggregiert nun LiO_2 . Hierbei kommt es bei geringen Stromdichten zunächst zur Ausbildung von scheibenartigen Partikeln, welche schließlich durch weiteres Heranwachsen Toroide bilden.^[31] Beim Partikelwachstum disproportioniert das Superoxid O_2^- zunächst nur teilweise zum Peroxid O_2^{2-} .^[32,33] Abbildung 3 stellt den Vorgang schematisch dar.

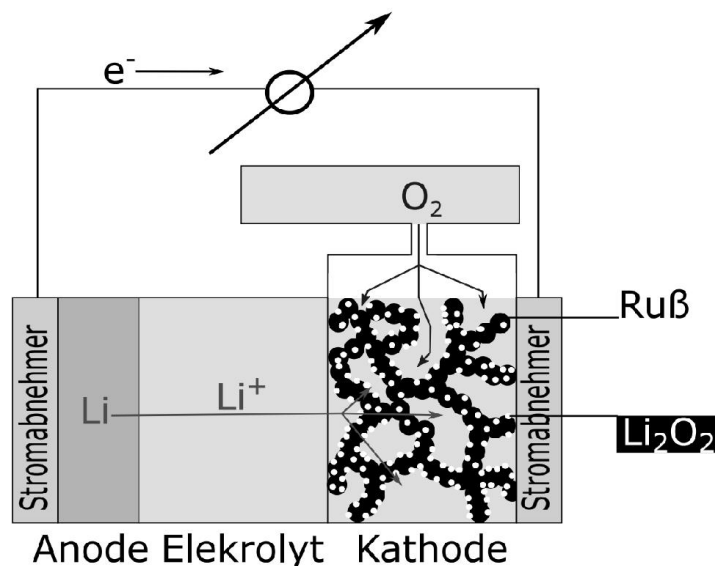


Abbildung 3 – Entladevorgang in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie. Metallisches Lithium wird an der Anode oxidiert. Sauerstoff strömt aus einem externen Behälter in die Batterie und wird im Elektrolyten gelöst. An der Kathode wird Sauerstoff reduziert und es bilden sich mit den Lithium-Ionen aus der Elektrolytlösung Lithiumoxide verschiedener Oxidationsstufen. Das Hauptentladeprodukt ist Lithiumperoxid Li_2O_2 .

Wird in Batterien jedoch ein Lösungsmittel mit geringer DN, wie z.B. Acetonitril (ACN)^[25] oder wasserfreies Dimethoxyethan (DME)^[26] verwendet, oder ist die Stromdichte hoch, so folgt auf die Einelektronen-Reaktion zum Superoxid O_2^- schnell der zweite Reduktionsschritt oder LiO_2 disproportioniert. In beiden Fällen entsteht hier das Lithiumperoxid Li_2O_2 . Der vom ersten Fall abweichende Reaktionsverlauf führt zu einer anderen Morphologie des Entladeprodukts. In diesem Fall werden quasi amorphe isolierende Li_2O_2 -Schichten gebildet,^[22,25,34] deren maximale Dicke in der Literatur auf 10 nm geschätzt wurde.^[35]

Unabhängig von den Entladebedingungen ergibt sich in galvanostatischen Experimenten der in Abbildung 4 gezeigte, typische Kurvenverlauf, der sich in drei unterschiedliche Phasen unterteilen lässt:^[22,36]

1. Spannungsabfall wegen der Durchtrittsüberspannung.
2. Linearer Bereich: Spannungsabfall wegen des Widerstands des sich bildenden Lithiumperoxid Li_2O_2 .
3. Plötzlicher Zelltod.

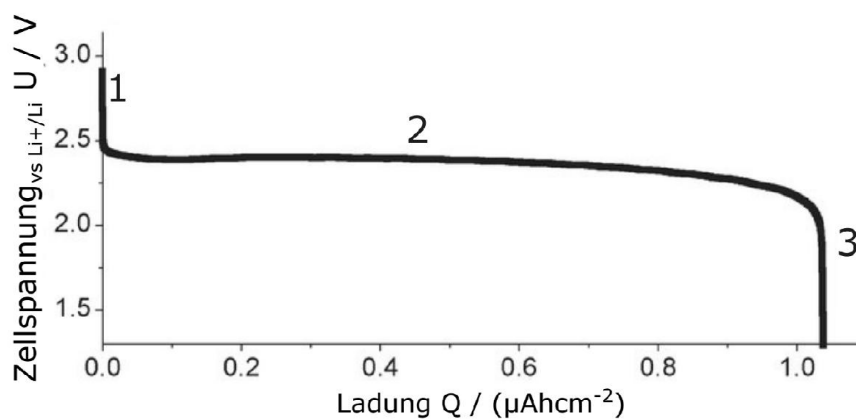


Abbildung 4 – Galvanostatische Entladekurve einer Lithium-Sauerstoff-Batterie.^[37] Die blauen Zahlen kennzeichnen die unterschiedlichen Phasen: 1. Spannungsabfall wegen der Durchtrittsüberspannung. 2. Linearer Bereich: Spannungsabfall wegen des Widerstands am sich bildenden Lithiumperoxid Li_2O_2 . 3. Plötzlicher Zelltod.

Das plötzliche Auftreten des Zelltods gab in der Literatur Anlass für zahlreiche Untersuchungen, um den Grund dieses Phänomens, welches eine Anwendung der Lithium-

Sauerstoff-Batterie verhindert, zu finden.^[35,38–41] Hierbei gingen die Meinungen stark auseinander. Einigkeit bestand weitestgehend darin, dass das Hauptproblem darin liegt, dass Lithiumperoxid Li_2O_2 ein elektronischer Isolator ist.^[12,35,42,43]

Diskutiert wird hingegen, welche Phänomene überhaupt für den elektronischen Transport verantwortlich sind. Luntz *et al.* bestimmten den elektronischen Transport durch dünne, elektrochemisch abgeschiedene Li_2O_2 -Schichten durch Messung des Ladungstransferwiderstands von redoxaktiven Molekülen in der Lösung.^[35,38] Die Ergebnisse führten zu der Schlussfolgerung, dass der Ladungstransport in solchen Schichten auf dem Tunnel-Effekt basiert. Alternativ dazu schlossen Radin und Siegel darauf, dass Polaronensprünge für den Ladungstransport verantwortlich sind. In ihrem Modell werden Polaronen und Elektronen in Raumladungszonen akkumuliert. Wächst die Li_2O_2 -Schicht, so wird der Einfluss dieser Zonen geringer. Ab einer bestimmten Dicke bricht dann schließlich der Ladungstransport zusammen und es kommt zum plötzlichen Zelltod.^[39] Archer *et al.* entluden Li-O₂-Batterien, deren Kathoden aus porösem Kohlenstoff bestanden, galvanostatisch.^[40] Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Form der Entladekurven als auch der plötzliche Zelltod durch den Bedeckungsgrad der Elektrode mit vollständig isolierendem Li_2O_2 erklärt werden kann. Peng *et al.* schieden Li_2O_2 auf einer planaren Goldelektrode ab und passivierten diese dadurch.^[41] Nachdem die Zelle mit $^{16}\text{O}_2$ gespült worden war, wurde $^{16}\text{O}_2$ in Gegenwart eines Lithiumleitsalzes reduziert. Die Detektion von $\text{Li}_2^{16}\text{O}_2$ mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie führte zur Schlussfolgerung, dass die ORR an der Grenzfläche zwischen der Elektrode und Li_2O_2 stattfindet und durch den Elektronentransport limitiert wird.

2.3 Flüssige Elektrolyte und deren Probleme

Generell gibt es folgende sechs Anforderungen an Flüssigelektrolyte und deren Lösungsmittel:

1. Das Lösungsmittel sollte eine hohe dielektrische Konstante haben, sodass das Leitsalz in hoher Konzentration gelöst wird.^[14]
2. Um den Ionentransport nicht zu behindern, sollte die Viskosität des Lösungsmittels niedrig sein.^[14]

3. Alle Bestandteile sollten inert gegenüber allen anderen Bestandteilen der Zelle sein.^[14]
4. Das Solvens sollte über einen weiten Temperaturbereich flüssig bleiben, und alle Bestandteile sollten thermisch stabil sein.^[14]
5. Alle Bestandteile sollten sicher in der Anwendung sein. Das heißt, möglichst schwer entflammbar und nicht giftig.^[14]
6. Das Leitsalz sollte ein möglichst schwach koordinierendes Anion enthalten, sodass der Dissoziationsgrad hoch ist, Lithiumtransport möglichst ungehindert erfolgen kann und die Lithiumüberführungszahl bei gleichzeitig hoher ionischer Leitfähigkeit groß ist.

In den meisten kommerziell vertriebenen Lithiumbatterien werden Lösungen von Lithiumsalzen in organischen Carbonaten als Lösungsmittel verwendet. Der kommerzielle Elektrolyt LP-30 der Firma Merck KGaA hat mit einer Konzentration von ca $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) in einer Mischung von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat eine hohe Konzentration,^[44,45] was das erstgenannte Kriterium erfüllt.

Allerdings sind nicht alle Elektrolytbestandteile gegenüber den Elektrodenmaterialien beständig. Carbonate zersetzen sich bei einer Spannung von ca. 0.6-0.8 V vs. $\text{Li}^+ \setminus \text{Li}$ an Graphit.^[14,46–48] Dies führt u.a. dazu, dass sich an der Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Graphit eine Zersetzungsschicht bildet. Sie bildet sich hauptsächlich in den ersten Batteriezyklen und ist für einen nicht reversiblen Verbrauch von Lithium-Ionen verantwortlich. Die Schichten sind für Lithium-Ionen durchlässig und werden als SEI (engl.: *Solid Electrolyte Interphase*) bezeichnet. Diese Schichten sind allerdings nur teilweise für die weiteren Bestandteile des Elektrolyten undurchlässig und verändern sich im Verlauf der Zeit, sodass weitere Elektrolytzersetzung und Battericalterung stattfindet.^[14,49]

Das dritte Kriterium, die thermische Stabilität, wird vom Leitsalz LiPF_6 nur bedingt erfüllt: In Lösung zersetzt es sich bereits bei Temperaturen ab $70 \text{ }^\circ\text{C}$.^[14,50]

Das vierte Kriterium, die Sicherheit, wird von LP-30 nicht erfüllt. So ist LiPF_6 toxisch und die Carbonate sind mit einem Flammpunkt von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr leicht entflammbar.^[44,45]

Auch das letzte Kriterium, eine hohe Lithiumüberführungszahl, wird nicht erfüllt. So beträgt die Leitfähigkeit von LP-30, zwar ca. $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, allerdings ist die Lithiumüber-

führungszahl unter Anionen-blockierenden Bedingungen mit 0.06 – 0.07 sehr gering.^[51] Deswegen treten beim Zyklieren der Zelle größere Überspannungen auf und geringere Ladeströme müssen gewählt werden, was folglich die benötigte Ladedauer verlängert.

2.4 Festelektrolyte

2.4.1 Voraussetzungen für eine Anwendung und deren Erfüllung

In vollständig festen Batterien werden, im Gegensatz zu den marktbeherrschenden flüssigen Elektrolyten, feste Elektrolyte verwendet. Als Festkörperelektrolyte kommen verschiedene Materialien in Betracht. Neben den kommerziell wichtigeren organischen Polymeren können verschiedene anorganische Stoffe als Festkörperelektrolyte eingesetzt werden. Dabei wird zwischen kristallinen, amorphen und Kompositelektrolyten unterschieden.^[52] An den anorganischen Festkörperelektrolyten entfallen per Definition einige der im vorherigen Abschnitt aufgelisteten Anforderungen. Es gibt keine Probleme bezüglich Viskosität, Löslichkeit und geringer Überführungszahlen. Hier ist die Überführungszahl ungefähr eins. Die entsprechenden Anforderungen lassen sich unter dem Aspekt einer hohen Lithiumleitfähigkeit zusammenfassen. Hierbei ist zu erwähnen, dass mit $\text{Li}_{9.53}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ und $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ Elektrolyte entwickelt wurden, deren Leitfähigkeiten der von LP-30 entsprechen bzw. darüber liegen.^[53–55] Folglich sind diese Elektrolyte den Flüssigelektrolyten in Bezug auf den Li^+ -Iontentransport überlegen und die Ladedauer der Batterien kann so verringert werden.

Weiterhin sind die anorganischen Festelektrolyte auch bei höheren Temperaturen stabil: Wird beim Laden die Batterie geheizt, so kann der Ladevorgang weiter verkürzt werden. Im Falle einer Batterie mit $\text{Li}_{9.53}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ konnte durch Erhitzen von 25 °C auf 100 °C die Ladezeit bei gleichbleibender Kapazität von 33 min auf 24 s reduziert werden.^[53] Es scheint demnach möglich, Batterien zu bauen, deren Ladedauer auch für Tankstellen ökonomisch ist.

Ein Problem ist allerdings, dass nahezu alle anorganischen hochleitenden Materialien nur ein geringes elektrochemisches Stabilitätsfenster aufweisen.^[56] Das Problem wird dadurch relevant, dass sich nur in seltenen Ausnahmefällen stabile, zeitlich konstante, niederohmige Grenzflächen zwischen den Elektrodenmaterialien und dem Festelektrolyten bilden.^[56–59] Im Fall der Kathode kann dieses Problem jedoch durch Beschichten des

Kathodenmaterials mit einem im kathodischen Bereich inerten Festelektrolyten, wie z.B. Lithiumniobat (LiNbO_3), gelöst werden.^[57]

Da jedoch erst in den letzten Jahren Durchbrüche in der Forschung an gut leitenden anorganischen Lithiumverbindungen erzielt wurden, sind diese noch nicht in der Wirtschaft angekommen. Der einzige zurzeit in der Anwendung befindliche anorganische Festkörperelektrolyt ist Lithiumphosphoroxinitrid (LIPON) in Dünnschichtbatterien.^[52,55]

2.4.2 Ionenleitung im Festkörper

Für die meisten Ionenleiter sind nach dem Hopping-Model zwei verschiedene Ionenbewegungen im Festkörper denkbar: Zum einen ist ein Lückenmechanismus, wie in Abbildung 5 a) beschrieben, und zum anderen ein interstitieller Mechanismus möglich, so wie er in Abbildung 5 b) beschrieben ist. Bei letzterem finden Sprünge zwischen äquivalenten Stellen im Kristall statt.^[60] Anders, als in Abbildung 5 dargestellt, sind Lithium-Superionenleiter wie $\text{Li}_{9.53}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ und $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ intrinsisch fehlgeordnet. In diesen Verbindungen gibt es viel mehr freie Plätze als Ionen und die Barrieren zwischen den Plätzen sind niedrig.^[55]

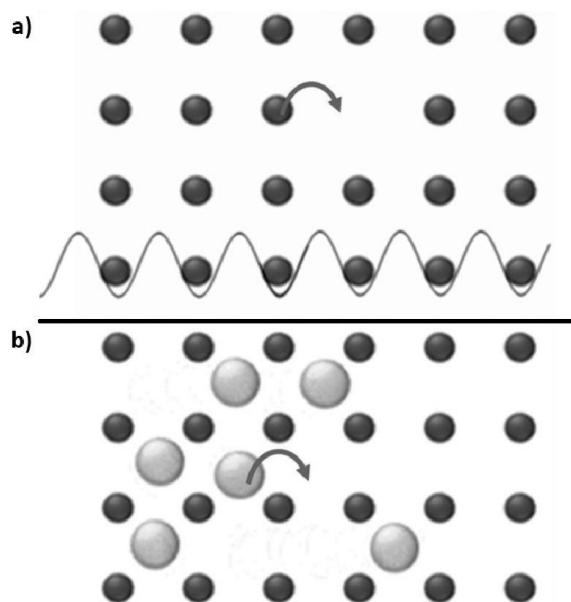


Abbildung 5 – Schematische Darstellung der Ionenbeweglichkeit mittels a) eines Lückenmechanismus b) eines interstitiellen Mechanismus.^[60] In Lithium-Superionenleitern ist die Situation anders, als hier dargestellt. Es gibt wesentlich mehr freie Plätze als Lithium-Ionen.^[55]

In Festionenleitern finden Ionenbewegungen in Form von Sprüngen zwischen verschiedenen Plätzen statt. Da dies in zufälliger Weise geschieht, ist die Konzentration des springenden Ions im Mittel überall im Festkörper gleich. Der Prozess wird als Diffusion bezeichnet. Wird nun ein elektrisches Feld an die Probe angelegt, findet die Ionenbewegung zwar weiter zufällig statt. Allerdings kommt es auf makroskopischer Ebene zu einer Migration entlang des elektrischen Felds. Das Maß, wie gut dies funktioniert, ist die Leitfähigkeit.^[61] Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und dem Tracerdiffusionskoeffizienten D_0 ist durch die Nernst-Einstein-Beziehung gegeben:^[60,61]

$$\sigma = \frac{nq^2 D_0}{k_B T} \cdot \frac{1}{H_R} \quad (1)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Ladungsträger, q deren Ladung, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und H_R das Haven-Verhältnis, dem Verhältnis aus Tracerdiffusionskoeffizient und Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient.^[62] Der Tracerdiffusionskoeffizienten D_0 kann mittels der Einstein-Smoluchowski-Gleichung bestimmt werden:^[60,61,63]

$$D_0 = \frac{d^2 \Gamma}{2z} \quad (2)$$

Dabei ist d die Sprungdistanz bis zur nächsten äquivalenten Stelle, Γ die Sprungrate und z die Anzahl der Sprungrichtungen. Für den dreidimensionalen Fall ergibt sich also:

$$D_0 = \frac{d^2 \Gamma}{6} \quad (3)$$

Wie Abbildung 6 zeigt, muss ein Ion, um von einem Platz zum nächsten zu springen, die Potentialbarriere ΔH_m überwinden. Im feldfreien Fall ist die Aktivierungsenergie für den Ionensprung ΔH_m für Sprünge vorwärts und rückwärts äquivalent. Deswegen sind Sprünge in die jeweilige Richtung gleich wahrscheinlich. Wird eine Störung in Form eines elektrischen Felds E angelegt, so sinkt die Aktivierungsenergie für einen Sprung nach vorne um den Betrag $\frac{qdE}{2}$. Die Aktivierungsenergie für einen Sprung zurück wird um denselben Betrag angehoben. Folglich steigt die Wahrscheinlichkeit für Sprünge in Feldrichtung.^[60] Die Sprungrate weist ein ARRHENIUS-Verhalten auf:^[60]

$$\Gamma = \nu_0 e^{-\frac{\Delta G_m}{k_B T}} = \nu_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_m}{k_B}} \quad (4)$$

Hierbei ist ΔG_m die freie Migrationsenthalpie, ΔH_m die Migrationsenthalpie, ΔS_m die Migrationsentropie und ν_0 die Frequenz, mit der das Ion einen Sprung versucht.

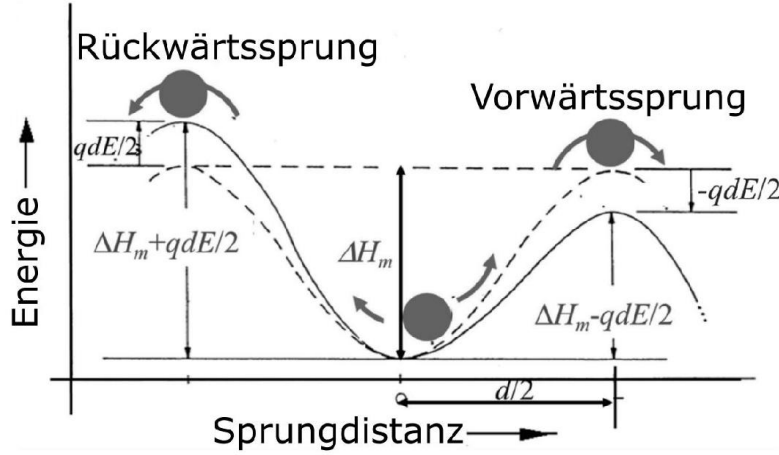


Abbildung 6 – Schematische Darstellung eines Ionensprungs zwischen unterschiedlichen Positionen in einem eindimensionalen Ionenleiter. Die gestrichelte Linie zeigt den feldfreien Fall und die durchgezogene Linie den Fall mit einem anliegendem elektrischen Feld E .^[60]

Einsetzen von Gleichung 4 in Gleichung 2 und dann in Gleichung 1 ergibt für die Ionenleitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{nq^2 d^2 \nu_0}{2zk_B T} e^{\frac{\Delta S_m}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H_m}{k_B T}} \quad (5)$$

2.4.3 Nichtlineare Leitfähigkeit

In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergie für Sprünge in bestimmte Richtungen abhängig von der Feldstärke des elektrischen Felds E ist. Im linearen Bereich kann die ionische Leitfähigkeit durch das Ohm'sche Gesetz ($j = \sigma E$, mit j der Stromdichte) beschrieben werden. Bei Feldern von $E > (50 - 100) \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ kommt es jedoch zu nichtlinearen Abweichungen davon. In diesem Fall wird die Abhängigkeit der Stromdichte j vom elektrischen Feld gut durch die folgende Gleichung beschrieben:^[64,65]

$$j = A \sinh\left(\frac{edE}{2k_B T}\right) \quad (6)$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor und e die Elementarladung. Da reale Leiter jedoch nicht ideal aufgebaut sind, kommt es zu einer Verteilung unterschiedlicher Sprung-

distanzen, Potentialbarrieren und Energie der Gitterplätze. Um dies zu berücksichtigen, wird anstelle der realen Sprungdistanz die apparente Sprungdistanz d_{app} eingeführt:^[66]

$$j = A \sinh \left(\frac{e d_{app} E}{2 k_B T} \right) \quad (7)$$

Bei hohen Gradienten des elektrochemischen Potentials $\frac{d\tilde{\mu}}{dx}$ kommt es genauso wie bei großen elektrischen Feldern zu nichtlinearen Effekten. So kann das Verhalten von Elektronenlochleitern wie folgt beschrieben werden:^[67]

$$j_{h^{\cdot}} = A \sinh \left(\frac{d_{app}}{2 k_B T} \frac{d\tilde{\mu}_{h^{\cdot}}}{dx} \right) = A \sinh \left(\frac{d_{app}}{2 k_B T} \left(\frac{d\mu_{h^{\cdot}}}{dx} + e \frac{d\varphi}{dx} \right) \right) \quad (8)$$

Hierbei ist h^{\cdot} nach Kröger-Vink-Notation ein Elektronenloch. μ und φ beschreiben jeweils das chemische und das elektrische Potential.

2.5 Festkörperbatterien

Generell gibt es zwei verschiedene Festkörperbatterie-Typen. Zum einen gibt es die Dünnschichtbatterie (engl.: Thin Film Batteries), welche bereits kommerziell in on-board Mikrochips für Mikrosensoren und Implantate verwendet wird. Die Batterien sind meist dünner als 100 μm und haben geringe Energiedichten.^[61] Da in dieser Arbeit keine Dünnschichtsysteme untersucht wurden, wird nicht weiter auf diesen Zelltypus eingegangen.

Zum anderen gibt es das Konzept der Festkörper-Volumen-Batterie (engl.: Bulk Solid-State Batteries). Hier werden, wie in Abbildung 7 gezeigt, Anode und Kathode durch eine dicke, separierende Elektrolytschicht getrennt. Ein Vorteil gegenüber Flüssigzellen ist hier offensichtlich: Die Leitfähigkeit des Elektrolyten wird nicht durch die 3D-Struktur eines nicht-leitenden Separators gestört. Für die Anode ergeben sich zwei Möglichkeiten. So kann, wie in Abbildung 7 a) dargestellt, eine massive metallische Lithiumelektrode verwendet werden. Diese würde, wenn der verwendete Elektrolyt mit ihr kompatibel ist, sowohl die gravimetrische als auch die volumetrische Energiedichte der Batterie vergrößern. Oft werden jedoch aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Festelektrolyten Lithiumdendriten gebildet.^[10] Diese führen letztendlich zum Kurzschluss der Zelle. Daher ist es für eine Anwendung besser, eine Kompositanode, wie sie in Abbildung 7 b) dargestellt ist, zu verwenden. Die Kompositanode kann durch mechanisches Vermischen

der drei Komponenten Aktivmaterial (wie z.B. LTO oder Graphit), Leitadditiv (wie z.B. Ruß) und Elektrolyt hergestellt werden. Dies geschieht entweder mittels Mörser oder mittels Kugelmühle. Die Kathode wird nach demselben Verfahren hergestellt. Weiterhin ist es möglich, die Elektrodenmaterialien mit löslichen Elektrolyten zu beschichten.^[68] Hierzu werden Festelektrolyte in geeigneten, organischen Lösungsmitteln gelöst. In der Lösung wird das Aktivmaterial dann dispergiert. Im Anschluss erfolgt die Entfernung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur am Vakuum.

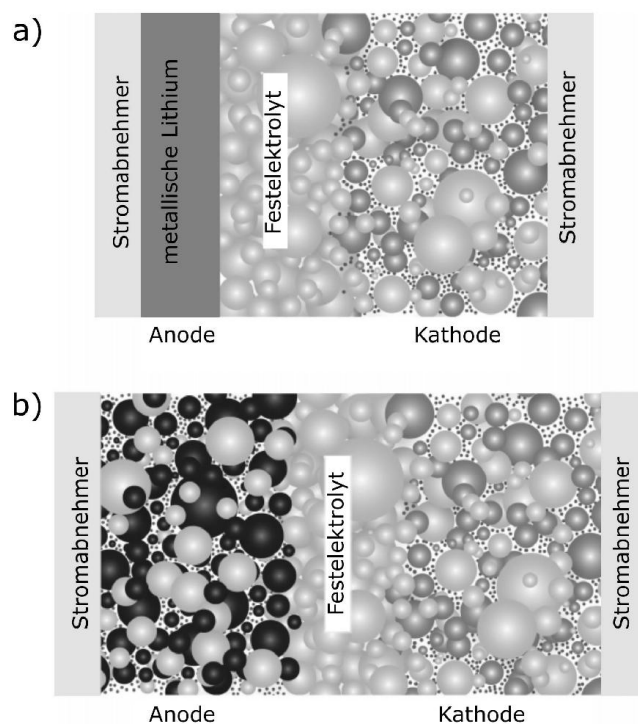


Abbildung 7 – Schematischer Aufbau einer Lithium-Festkörper-Batterie. a) mit metallischem Lithium b) mit Kompositanode. Die roten Punkte stellen den Ruß als Leitadditiv dar. Die schwarzen Kugeln beschreiben das Aktivmaterial der Kompositanode (wie z.B. LTO oder Graphit) und die grünen Kugeln das Aktivmaterial der Kompositkathode (wie z.B. LCO).^[61]

2.5.1 Tortuosität

Die ideale Elektrodenmorphologie bezüglich der Ionenleitung im Elektrolyten wäre ein Elektrodenmonolith, welcher vom Elektrolyten in der Form von periodisch angeordneten, uniformen Zylindern penetriert wird. Abbildung 8 a) verbildlicht dieses Prinzip. Abbil-

Abbildung 8 b) verdeutlicht, dass durch diese Poren der Transportweg über die Länge l_{ideal} so kurz wie möglich ist. Gibt es in der Pore jedoch Hindernisse, so erfolgt der Transport über den Weg mit der Länge l_{real} , wie in Abbildung 8 c) beschrieben. Das Verhältnis aus idealer und realer Transportlänge wird als geometrische Tortuosität τ_{geom} bezeichnet:

$$\tau_{geom} = \frac{l_{real}}{l_{ideal}} \quad (9)$$

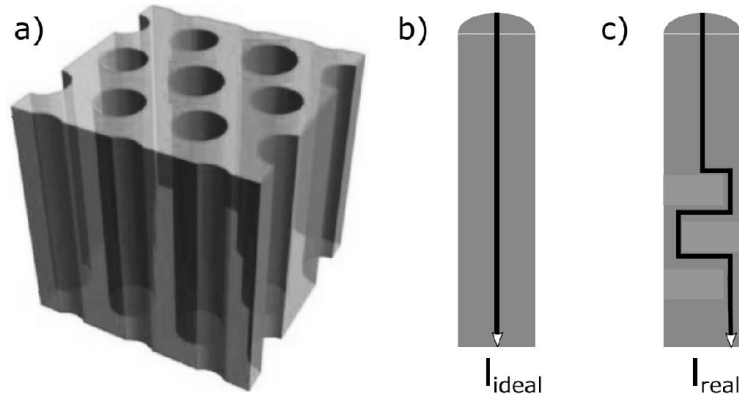


Abbildung 8 – a) Schematischer Aufbau einer idealen Volumenelektrode mit zylindrischen Poren.^[69] b) Transportpfad in einer idealen zylindrischen Pore. c) Transportpfad in einer Pore mit Hindernissen.

Obwohl es sich bei Abbildung 7 nur um eine schematische Darstellung einer Festkörperbatterie handelt, ist erkennbar, dass die Transportwege hier nicht ideal verlaufen werden. Im Gegensatz zu der soeben beschriebenen geometrischen Tortuosität τ_{geom} hängt die effektive Tortuosität τ_{eff} von weiteren Faktoren ab, wie etwa der Konstriktivität der Poren an verschiedenen Stellen sowie Sackgassen in der Struktur. In Simulationen kann die effektive Tortuosität τ_{eff} durch Zufalls-Bewegungs-Analysen von Tracer-Partikeln bestimmt werden.^[70] Im elektrochemischen Experiment ist sie definiert als das Verhältnis aus der effektiven ionischen Leitfähigkeit in der Elektrode $\sigma_{ion,eff}$ und der ionischen Leitfähigkeit im reinen Elektrolytvolumen $\sigma_{ion,Elektrolyt}$ multipliziert mit dem Volumenanteil des Elektrolyten ε :

$$\tau_{eff} = \frac{\sigma_{ion,Elektrolyt}}{\sigma_{ion,eff}} \varepsilon = N_M \varepsilon \quad (10)$$

Das Verhältnis aus $\sigma_{ion,Elektrolyt}$ und $\sigma_{ion,eff}$ wird als MacMullin-Zahl N_M bezeichnet.

Die Beziehung zwischen Volumenanteil ε und der effektiven Tortuosität τ_{eff} wird in der Literatur oft durch die empirische Bruggeman-Gleichung beschrieben:

$$\tau_{eff} = \varepsilon^{-\alpha} \quad (11)$$

α bezeichnet hierbei den Bruggeman-Exponenten. Für statistisch verteilte sphärische Partikel beträgt $\alpha = 0,5$ bei geringem Volumenanteil der Sphären. [13,71–73]

2.5.2 Transmission-Line-Model

Zur Erklärung und Auswertung von Impedanzspektren in porösen Systemen wurde das Transmission-Line-Model entwickelt. [74–76] Die Messungen, auf die dieses Modell angewandt wird, erfolgen im Aufbau poröse Elektrode|Elektrolyt|poröse Elektrode. Für den einfachen Fall uniformer, zylindrischer Poren im Elektrodenmaterial ergibt sich das in Abbildung 9 gezeigte Schaltbild. Hierbei errechnet sich der gesamte ionische Widerstand in den Kompositelektroden R_{ion} aus dem Produkt der Dicke der Kompositelektrode $d_{Komposit}$, dem längennormierten ionischen Widerstand r_{ion} und dem Kehrwert der Anzahl der Poren $\frac{1}{n}$:

$$R_{ion} = d_{Komposit} r_{ion} \cdot \frac{1}{n} \quad (12)$$

Die gesamte Doppelschichtkapazität C_{dl} berechnet sich aus dem Produkt der flächennormierten Doppelschichtkapazität c_{dl} , der realen Elektrodenoberfläche $A_{Komposit,real}$ und der Anzahl der Poren n :

$$C_{dl} = c_{dl} 2\pi r d_{Komposit} n \quad (13)$$

Hierbei ist r der Porenradius. Die Anzahl der Poren n kann aus der nominellen Elektrodenoberfläche $A_{nominell}$ wie folgt berechnet werden:

$$n = \frac{A_{nominell} \varepsilon}{\pi r^2} \quad (14)$$

Für den Widerstand der Kompositelektroden gilt dann:

$$Z_{Komposit} = \sqrt{\frac{R_{ion}}{i\omega C_{dl}}} \coth \sqrt{R_{ion} i\omega C_{dl}} \quad (15)$$

i ist die Imaginäre Zahl und ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi\nu$, ν ist die Frequenz).

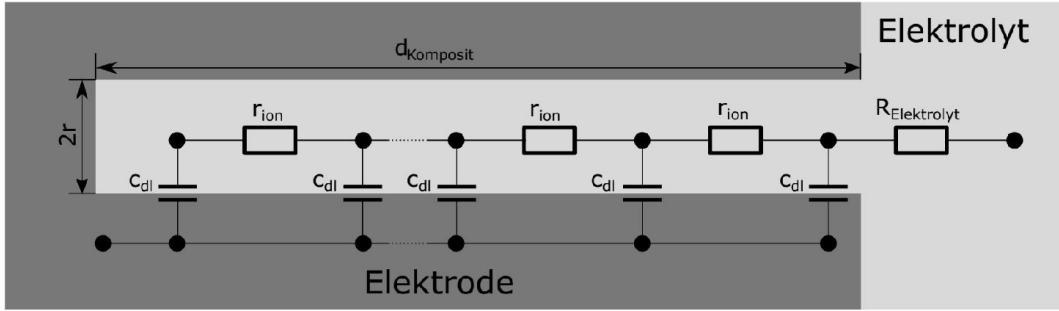


Abbildung 9 – Transmission-Line-Model: Ersatzschaltkreis für den nicht faradayschen Fall in einer Kompositelektrode mit vernachlässigbarem elektronischen Widerstand des Elektrodenmaterials.^[77]

Um Nicht-Idealitäten in realen Systemen zu berücksichtigen, wird häufig die ideale Kapazität C_{dl} durch ein konstantes Phasen-Element (engl.: Constant Phase Element, CPE) ersetzt. Weiterhin muss zur Ermittlung der Gesamtimpedanz Z_{Gesamt} der Spannungsabfall im Volumenelektrolyt am seriellen Widerstand $R_{Elektrolyt}$ mitberücksichtigt werden:^[78]

$$Z_{Gesamt} = R_{Elektrolyt} + \sqrt{\frac{R_{ion}}{(i\omega)^\alpha Q_{dl}}} \coth \sqrt{R_{ion} (i\omega)^\alpha Q_{dl}} \quad (16)$$

α und Q_{dl} sind empirische, frequenzunabhängige Parameter.

2.5.3 Messung des stationären Lithium-Stroms

Alternativ zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messungen unter Verwendung des Transmission-Line-Modells gibt es noch eine weitere Methode, um den ionischen Transportwiderstand R_{ion} von porösen Materialien zu bestimmen.^[79] Hierzu wird die zu untersuchende Elektrode beidseitig von Elektrolyt kontaktiert. Im Fall von Flüssigzellen geschieht dies durch Verwendung von Separatoren. Zur Messung von Kompositelektroden von Festkörperbatterien kann die Elektrode jedoch direkt von reinem Festelektrolyten kontaktiert werden. Die Kontaktierung mit Elektrolyt ist essentiell, um die Elektronen zu blockieren. Der Elektrolyt bzw. der Separator wird dann von metallischem Lithium kontaktiert, sodass der in Abbildung 10 skizzierte Messaufbau entsteht.

Zur Ermittlung des ionischen Transportwiderstands der Elektroden muss ermittelt werden, an welchen Stellen außerhalb der Elektrode Spannungen abfallen. So muss der Grenzflächen/SEI-Widerstand zwischen Elektrolyt und Lithium-Metall beispielsweise

durch Impedanzspektroskopie bestimmt werden. Für Flüssigaufbauten muss weiterhin die Tortuosität des Separators sowie die Lithiumüberführungszahl des verwendeten Elektrolyten ermittelt werden. Wenn alle diese Größen bekannt sind, so kann der stationäre Li^+ -Strom bei $t \rightarrow \infty$ in einem chronoamperometrischen Experiment bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass keine geometrischen Annahmen getroffen werden müssen.

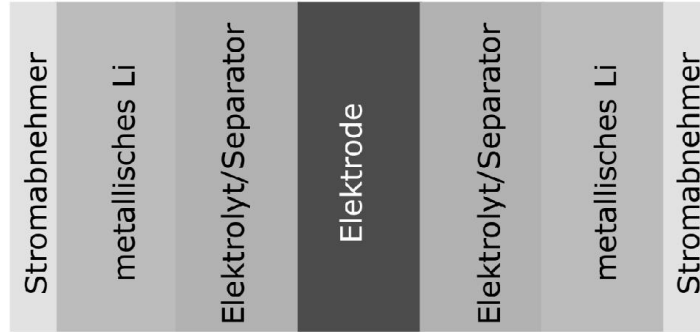


Abbildung 10 – Messungsaufbau zur direkten Bestimmung des ionischen Transportwiderstands durch Messen des stationären Li^+ -Stroms.

Für den Fall, dass sich in der reinen Elektrolytphase keine Konzentrationsgradienten ausbilden, so wie dies in reinen Festelektrolyten der Fall ist, berechnet sich die Gesamtimpedanz Z_{Gesamt} aus der Summe des Elektrolytwiderstands $R_{Elektrolyt}$, der Grenzflächenimpedanzen $Z_{interfacial}$ und der Impedanz der Kompositelektrode $Z_{Komposit}$:

$$Z_{Gesamt} = R_{Elektrolyt} + Z_{interfacial} + Z_{Komposit} \quad (17)$$

Ist die elektronische Leitfähigkeit der Kompositelektrode hoch, sodass ihr elektronischer Widerstand gegenüber R_{ion} und $R_{Elektrolyt}$ vernachlässigbar klein ist, gilt für die Gesamtimpedanz bei hohen Frequenzen Z_{hf} :

$$Z_{hf} = R_{Elektrolyt} + Z_{interfacial} \quad (18)$$

Bei niedrigen Frequenzen werden die Elektronen in der Kompositelektrode durch die Festelektrolytschichten blockiert. Dies führt zu einem Warburg-Short artigem Impedanz-

verhalten der Kompositelektrode, sodass für die Niederfrequenzimpedanz Z_{nf} gilt:

$$Z_{nf} = R_{Elektrolyt} + R_{interfacial} + \frac{R_{ion}}{(i\omega\tau)^\alpha} \tanh [(i\omega\tau)^\alpha] \quad (19)$$

Hierbei ist τ die Zeitkonstante nach welcher sich das stationäre Lithium-Konzentrationsprofil in der Kompositelektrode ausbildet. Der Warburg-Exponent beträgt im idealen System $\alpha = 0,5$.

3 Kumulativer Teil

Im kumulativen Teil der Dissertation gibt es für jeden erschienenen Artikel eine Einleitung. Anschließend werden die Ergebnisse jeweils zusammengefasst und diskutiert. Weiterhin wird der Eigenanteil an jeder Publikation diskutiert. Englischsprachige Abbildungen wurden ins Deutsche übersetzt. Die Verwendung der Publikationsinhalte wurde genehmigt. Das Recht zur Veröffentlichung bleibt hingegen bei den jeweiligen Verlagen. Detaillierte Beschreibungen der Experimente und Diskussion der Ergebnisse befinden sich in der jeweiligen Publikation.

3.1 In-situ Untersuchungen des gemischten ionischen und elektronischen Transports durch dichte Lithiumperoxid-Schichten

N. Kaiser, S. Bradler, C. König, B. Roling

In-situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport Across Dense Lithium Peroxide Films

Journal of The Electrochemical Society, **2017** 164(4) A744-A749.

Im Rahmen dieser Publikation^[80] wurden der ionische und der elektronische Transport durch dünne, elektrochemisch abgeschiedene Li_2O_2 -Schichten auf Glaskohlenstoffelektroden untersucht. Vorausgegangen war dieser Publikation eine Diskussion in der Literatur um den Ladungstransport durch Lithiumperoxid (Li_2O_2) bzw. um den Grund des plötzlichen Zelltods von Lithium-Sauerstoff-Batterien. Weitgehender Konsens bestand darin, dass das Hauptproblem von Lithium-Sauerstoff-Batterien die Passivierung der elektroaktiven Oberfläche durch das elektronisch isolierende Entladeprodukt Li_2O_2 war.^[12,42,43] Über die genaue Ursache und die Probleme des elektronischen Ladungstransports herrschte jedoch Uneinigkeit:

Luntz *et al.* untersuchten den elektronischen Transport in dünnen, elektrochemisch auf glatten Glaskohlenstoffelektroden abgeschiedenen Li_2O_2 -Schichten impedanzspektroskopisch mittels Redoxmediatoren in Lösung. Die exponentielle Abnahme der impedanzspektroskopisch ermittelten Faraday'schen Stromdichte mit der Dicke der Li_2O_2 -Schicht führte zur Annahme, dass der Ladungstransport in den Schichten auf dem Tunnel-Effekt

beruhe und daher nur sehr geringe Schichtdicken elektrochemisch abgeschieden werden können.^[38]

Radin *et al.* hingegen diskutierten ein auf Polaronensprüngen basiertes, theoretisches Modell: In diesem Modell sammeln sich Lochpolaronen und Elektronen in Raumladungszonen an. Je dicker die Li_2O_2 -Schicht wird, desto geringer ist der Einfluss der Raumladungszonen auf die gesamte Schicht. Beim Erreichen einer kritischen Dicke ist die Polaronen-Konzentration im Li_2O_2 -Volumen dann zu gering, um den Ladungstransport aufrecht zu erhalten und der plötzliche Zelltod tritt ein.^[81]

Archer *et al.* führten galvanostatische Entladeversuche in Lithium-Sauerstoff-Batterien durch. Hierbei bestand die Kathode aus porösem Kohlenstoff.^[40] Es konnte gezeigt werden, dass die Form der Entladekurven durch den Bedeckungsgrad der Elektrode mit elektronisch isolierendem Li_2O_2 erklärt werden kann. In diesem Szenario findet kein Ladungstransport durch die Li_2O_2 -Schicht statt.

Peng *et al.* passivierten eine Goldelektrode elektrochemisch mit $\text{Li}_2^{18}\text{O}_2$.^[41] Im Anschluss wurde die Zelle mit $^{16}\text{O}_2$ gespült und die Sauerstoffreduktion wurde fortgeführt. Nach Beendigung des elektrochemischen Experiments wurde die $\text{Li}_2^{18}\text{O}_2$ -Schicht mittels Oberflächen-verstärkter Ramanspektroskopie untersucht. Der Nachweis von $\text{Li}_2^{16}\text{O}_2$ führte zur Schlussfolgerung, dass die Sauerstoffreduktion (ORR) an der Grenzfläche Elektrode/ Li_2O_2 stattfindet und durch den Elektronentransport limitiert wird.

Anders als in der Literatur wurde in der hiesigen Publikation nicht nur der elektronische, sondern auch der ionische Transport im Li_2O_2 untersucht. Hierzu wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde der Transport von Elektronen und Ionen bei einer hohen kathodischen Überspannung von ≈ -850 mV und anschließend in einem weiteren Experiment bei einer geringeren kathodischen Überspannung von ≈ -280 mV untersucht. Hierzu wurde jeweils eine Lösung von 0,1 M LiClO_4 (Lithiumperchlorat) in Acetonitril (ACN), in welchem sich aufgrund der geringen DN hauptsächlich isolierende amorphe Schichten von Li_2O_2 bilden, mit Sauerstoff gesättigt. Zunächst wurde dann mittels Zyklovoltammetrie eine dünne Li_2O_2 -Schicht auf der glatten Glaskohlenstoffelektrode abgeschieden. Im Zyklovoltammogramm in Abbildung 11 ist zu erkennen, dass keine Reoxidation stattfand. Weiterhin ist der kathodische Peak (ORR) bei $-1,15$ V, gemessen gegen eine Silberpseudoreferenzelektrode, zu erkennen.

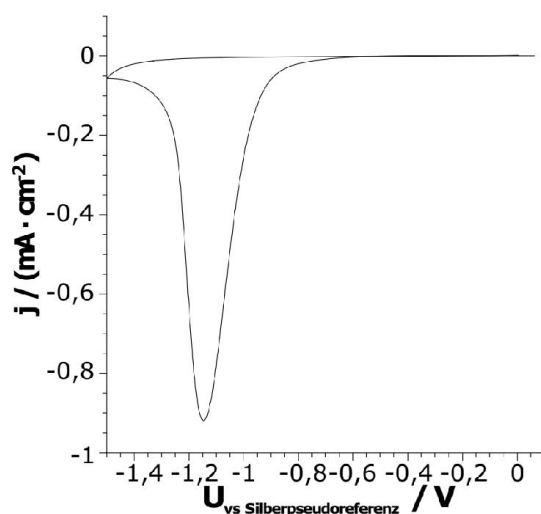


Abbildung 11 – Zyklovoltammogramm einer mit Sauerstoff gesättigten 0,1 M LiClO₄ in Acetonitril (ACN) an einer Glaskohlenstoffelektrode. Die Scanrate betrug 100 mVs⁻¹.

Im Anschluss hieran wurde durch Anlegen der kathodischen Überspannung von ≈ -850 mV weiteres Li₂O₂ abgeschieden, was zu einem Anwachsen der Schicht führte. Um das Anwachsen und Transportverhalten der Schicht zu untersuchen, wurden bereits vor Durchführung des zykovoltammometrischen Experiments und während die konstante kathodische Überspannung anlag, Impedanzspektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 12–14 dargestellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte jeweils mit dem in der jeweiligen Abbildung dargestellten Schaltkreis.

Während an der unbedeckten Glaskohlenstoffelektrode kapazitives Verhalten beobachtet wurde, wurde zunächst durch Anlegen der Überspannung ein schnell anwachsender niederfrequenter Halbkreis beobachtet. Zusätzlich zum Niederfrequenzhalbkreis wurde im hochfrequenten Bereich des Spektrums nach einiger Zeit ein weiterer Halbkreis beobachtet, so wie in Abbildung 13 dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess mit dem Ionentransport durch die Li₂O₂-Schicht assoziiert ist. Aus dem Nyquist-Plot konnte der ionische Transportwiderstand R_{ion} ermittelt werden. Die hierzu parallel liegende geometrische Kapazität C_{geo} konnte genauer, wie in Abbildung 14 dargestellt, in der komplexen kapazitiven Ebene evaluiert werden. Hierzu wurde der Prozess mittels der

Cole-Cole Gleichung gefittet: [82]

$$\hat{C} = \frac{C_{geo}}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (20)$$

Hierbei bezeichnet τ die Zeitkonstante.

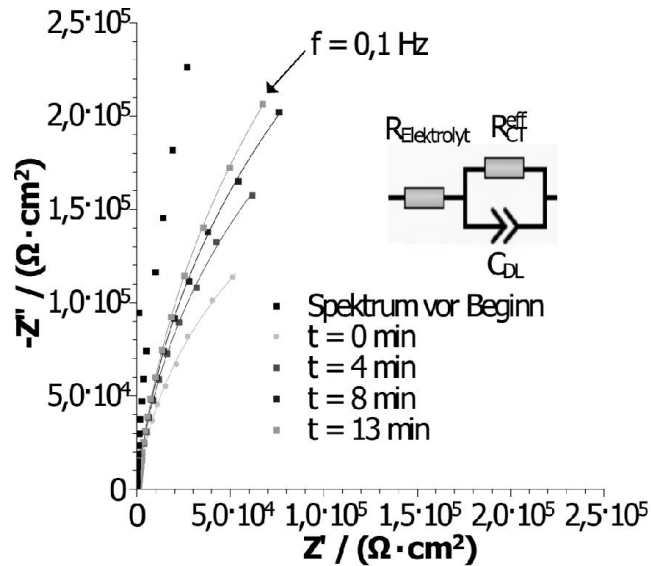


Abbildung 12 – Impedanzspektren im Nyquist-Plot. Die schwarzen Punkte zeigen das Impedanzspektrum, welches an der unbedeckten Glaskohlenstoffelektrode vor Durchführung des Zyklovoltammogramms aufgenommen wurde beim Potential des offenen Stromkreises. Alle anderen Kurven beschreiben Impedanzspektren, nachdem das zyklovoltammometrische Experiment durchgeführt worden war. Hierbei wurde eine Gleichspannung von $-1,3 \text{ V}$ gegen die Silberpseudoreferenz angelegt, was einer kathodischen Überspannung von $\approx -850 \text{ mV}$ und einem Potential von $\approx 2,10 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ entspricht. Die Spektren wurden mit dem hier dargestellten Schaltbild gefittet. Die Fits werden durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Hierbei bezeichnet $R_{\text{Elektrolyt}}$ den Volumen-Elektrolytwiderstand, $R_{\text{CT}}^{\text{eff}}$ den effektiven Ladungstransferwiderstand und C_{DL} die Doppelschichtkapazität, welche parallel zu $R_{\text{CT}}^{\text{eff}}$ liegt.

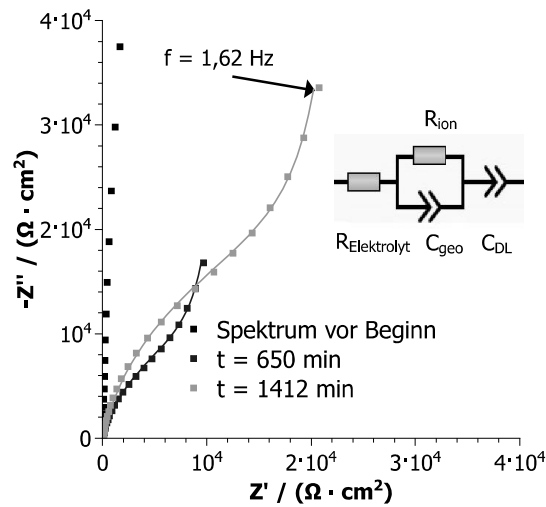


Abbildung 13 – Vergrößerung des Hochfrequenzbereichs in Abbildung 12 im Nyquist-Plot. Zur besseren Übersicht sind nur drei Spektren dargestellt. Die Spektren wurden mit dem hier dargestellten Schaltbild gefittet. Die Fits werden durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Bei dem Widerstand R_{ion} handelt es sich um den ionischen Transportwiderstand. Auch dieser Widerstand wächst mit der Zeit an. Parallel hierzu liegt die geometrische Kapazität C_{geo} der Li_2O_2 -Schicht.

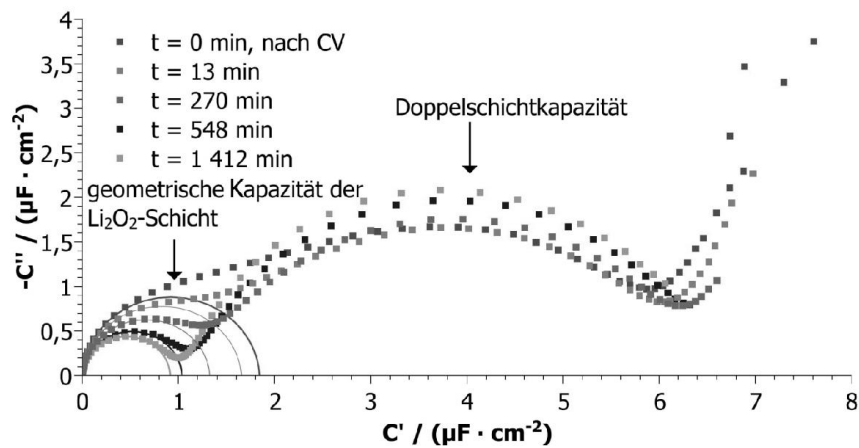


Abbildung 14 – Darstellung der in Abbildung 13 gezeigten Spektren in der komplexen kapazitiven Ebene. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Cole-Cole-Fits für den Hochfrequenzhalbkreis, welche zur Bestimmung der geometrischen Kapazität der Li_2O_2 -Schicht, C_{geo} , verwendet wurden.

Um Aussagen über das Wachstum der Schicht zu treffen, wurde diese im Anschluss an die elektrochemischen Messungen ex-situ mittels Rasterkraft-Mikroskopie untersucht. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, wurde zunächst die Topographie der Schicht im Tapping-

Modus bestimmt. Im Anschluss wurde ein Teil der Schicht im Kontaktmodus durch Kratzen entfernt. Durch eine erneute Bestimmung der Topographie im Tapping-Modus konnte dann die Schichtdicke d ermittelt werden. Die auf diese Weise gemessene Schichtdicke betrug $d = 19$ nm. Unter Annahme, es handele sich um eine homogene Schicht, konnte die relative Dielektrizitätskonstante ε_r der Li_2O_2 -Schicht nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$C_{geo} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (21)$$

Hierbei, ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und A die Fläche der Li_2O_2 -Schicht. Durch Ermittlung von ε_r konnte dann aus den Informationen der geometrischen Kapazität $C_{geo}(t)$ die Schichtdicke für jedes gemessene Impedanzspektrum berechnet werden. Dies ergab den in Abbildung 16 gezeigten zeitlichen Verlauf der Schichtdicke.

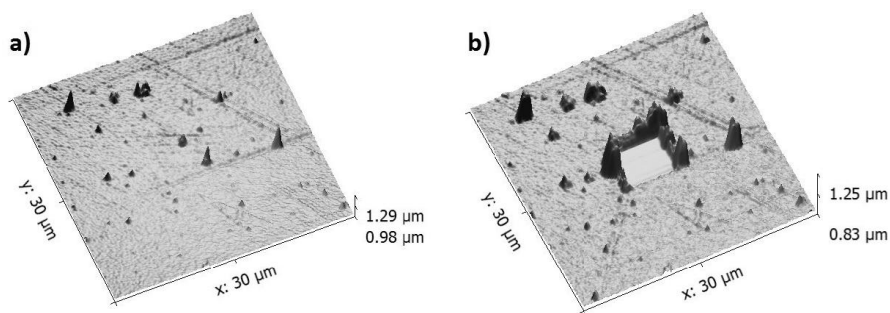


Abbildung 15 – Mittels Rasterkraft-Mikroskopie ermittelte Topographie von a) einer Glaskohlenstoffelektrode, welche vollständig mit einer Li_2O_2 -Schicht bedeckt ist und b) derselben Stelle auf der Glaskohlenstoffelektrode, nachdem das Kratzexperiment durchgeführt wurde

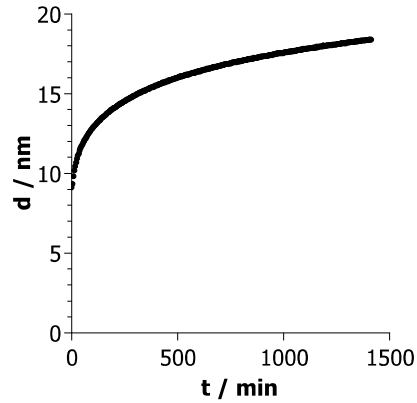


Abbildung 16 – Zeitabhängige Entwicklung der Dicke der Li_2O_2 -Schicht. Hierbei wurde die Dicke aus der geometrischen Kapazität berechnet.

Zusammen mit dem zeitabhängigen ionischen Transportwiderstand der Schicht $R_{ion}(t)$ und der geometrischen Kapazität $C_{geo}(t)$ konnte die ionische Leitfähigkeit der Schicht $\sigma_{ion}(t)$ mittels der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\sigma_{ion}(t) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{R_{ion}(t) \cdot C_{geo}(t)} \quad (22)$$

Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, nahm die Leitfähigkeit mit zunehmender Schichtdicke ab und näherte sich einem Wert von $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ für dicke Schichten. Dieser Wert stimmte gut mit der Li^+ -Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{ion} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ für nanokristallines Li_2O_2 aus der Literatur überein.^[43]

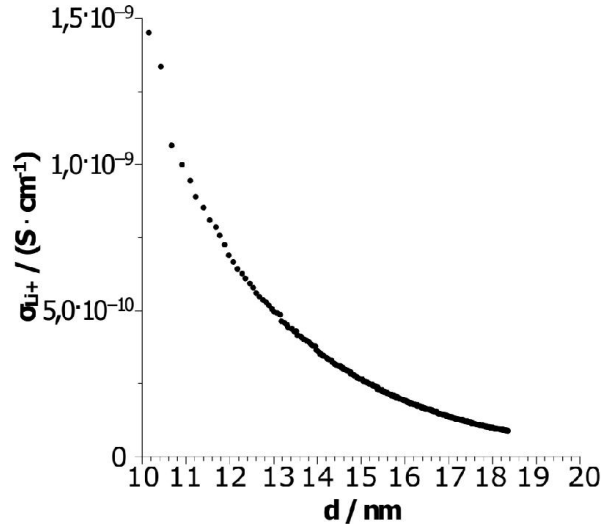


Abbildung 17 – Dickenabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit der Li_2O_2 -Schicht.

Im soeben beschriebenen Experiment konnte der effektive Ladungstransferwiderstand R_{CT} bei der kathodischen Überspannung von $\approx -850\text{ mV}$ nur zu den Zeiten von $t \geq 30\text{ min}$ ermittelt werden. Um eine Aussage über den elektronischen Transport treffen zu können, wurde ein weiteres Experiment ohne vorheriges Zyklovoltammogramm bei einer geringeren kathodischen Überspannung von $\approx -280\text{ mV}$ ($\approx 2,68\text{ V}$ vs. Li^+/Li) durchgeführt. In Abbildung 18 wird deutlich, dass nun ein Großteil dieses deutlich langsamer anwachsenden, niederfrequenten Halbkreises beobachtet werden konnte. Hieraus konnte der zeitabhängige Wert $R_{CT}^{eff}(t)$ ermittelt werden. Die Informationen zur Dicke der Schicht wurden wie im zuerst beschriebenen Experiment durch Kombination von Impedanzspektroskopie und Rasterkraft-Mikroskopie ermittelt. Letztendlich konnte so die Dickenabhängigkeit der ermittelten Widerstände, R_{CT}^{eff} und R_{ion} untersucht werden. Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, zeigen beide Widerstände eine exponentielle Abhängigkeit von der Schichtdicke. Jedoch ist der effektive Ladungstransferwiderstand R_{CT}^{eff} um 2–3 Größenordnungen größer als der ionische Widerstand R_{ion} .

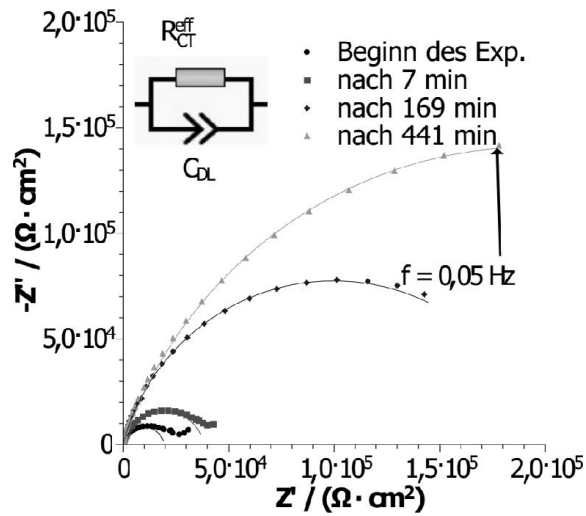


Abbildung 18 – Impedanzspektren im Nyquist-Plot bei einer kathodischen Überspannung von ≈ -280 mV. Die Spektren wurden mit dem hier dargestellten Schaltbild gefittet. Hierbei wurde der Elektrolytwiderstand vernachlässigt. Die Fits werden durch die durchgezogenen Linien dargestellt.

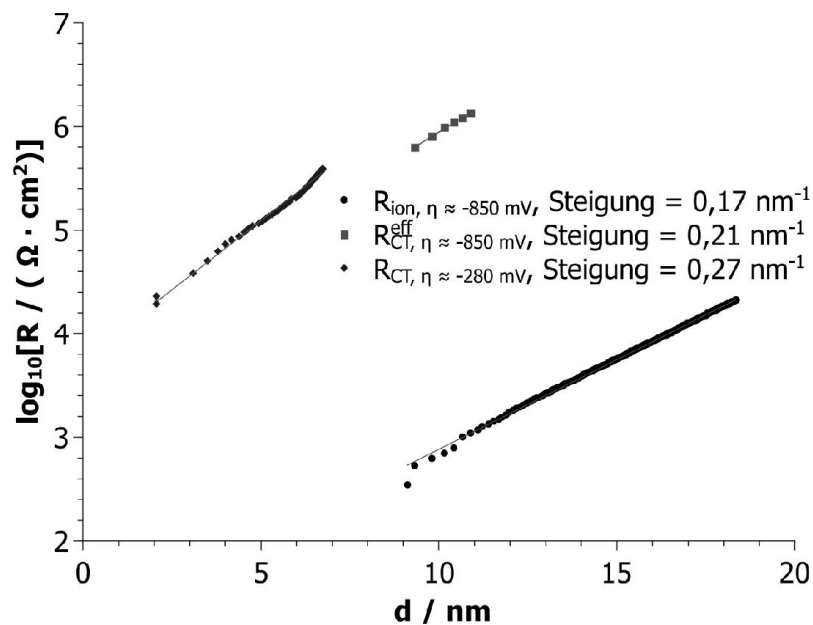


Abbildung 19 – Abhängigkeit des effektiven Ladungstransferwiderstands R_{CT}^{eff} und des ionischen Widerstands R_{ion} der Dicke der Li_2O_2 -Schicht, d .

Um zu untersuchen, ob es sich bei dem hier beobachteten Phänomen, wie in der Literatur behauptet,^[38] um den Tunneleffekt handelte, wurden die Tunnelparameter aus der

Steigung in Abbildung 19 ermittelt. Hierzu wurde die Simmon'sche Tunnelgleichung^[83] umgeformt:

$$\frac{d \ln(R)}{d d} \approx \frac{d A \sqrt{\phi + e \eta}}{d d} = \frac{4 \pi \sqrt{2 m_e (\phi + e \eta)}}{h} \quad (23)$$

Dabei beschreiben ϕ , h und m_e jeweils die Tunnelbarriere, das Planck'sche Wirkungsquantum und die Masse des Elektrons. Durch Einsetzen ergab sich für $\phi + e \eta < 0,01$ eV, was physikalisch nicht sinnvoll ist und zum Ausschluss der Relevanz des Tunneleffekts für den Ladungstransport durch Li_2O_2 -Schichten führte. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass die exponentielle Abhängigkeit beider Widerstände sehr gut durch den nicht-linearen Feld-getriebenen Transport nach Gleichung 8 beschrieben werden kann. Hierbei konnten unterschiedliche Szenarien für den ionischen und für den elektronischen Transport, wie in Abbildung 20 verdeutlicht, als Erklärung gefunden werden. Auf kurzen Zeitskalen (bei hohen Frequenzen) fällt die gesamte Überspannung über das Volumen der Li_2O_2 -Schicht ab (Abbildung 20 a)). Durch die Wechsellspannungs-Perturbation entstehen keine Konzentrationsgradienten. Folglich ist $\frac{d\mu}{dx} = 0$ und Gleichung 8 vereinfacht sich zu Gleichung 7, welche, da hier große Felder an der Li_2O_2 -Schicht anliegen, zu einer Exponentialfunktion vereinfacht werden konnte. Damit galt für die Steigung des ionischen Widerstands R_{ion} in Abbildung 19:

$$\frac{d \log_{10}(R_{ion})}{d d} \approx -\frac{e d_{app} \eta}{2 k_B T d^2 \ln(10)} \quad (24)$$

Durch Einsetzen der Werte von $\eta = -0,85$ V (angelegte kathodische Überspannung), $d_{app} = 3$ nm (typischer Literaturwert^[65,84] für die apparente Sprungdistanz) und $d = 14$ nm (mittlere Schichtdicke) wurde ein Wert von $\frac{d \ln(R_{ion})}{d d} = 0,11$ nm⁻¹ berechnet. Dieser Wert lag nur geringfügig unter dem experimentell ermittelten Wert von $0,17$ nm⁻¹ (Abbildung 19).

Auf längeren Zeitskalen (Abbildung 20 b)), im niederfrequenten Bereich des Impedanzspektrums, wurden durch die Wechsellspannungs-Perturbation Li^+ -Leerstellen- und Elektronenloch-Konzentrationsgradienten erzeugt. Weil die Konzentration der Li^+ -Leerstellen viel größer war, als die der Elektronenlöcher ($c_{V_{Li}^+} \gg c_{h^{\cdot}}$), gab es keinen elektrischen Potentialabfall über die Li_2O_2 -Schicht. Da die Li_2O_2 -Schicht sehr dünn war, war der Gradient des chemischen Potentials der Löcher $\frac{d\mu_h}{dx}$ sehr groß, sodass von nichtlinea-

rer Elektronenlochdiffusion ausgegangen werden konnte. Daraus folgte für die Steigung des effektiven Ladungstransferwiderstands, welcher mit der elektronischen Leitfähigkeit des Materials assoziiert ist, nach Gleichung 8 und denselben Vereinfachungen, wie sie zuvor getroffen wurden:

$$\frac{d \log_{10} R_{CT}}{d d} \approx -\frac{e d_{app} \eta}{2 k_B T d^2 \ln 10} \quad (25)$$

Durch Einsetzen der Werte von $\eta = -0,85$ V, $d_{app} = 3$ nm, und $d = 10$ nm (durchschnittliche Schichtdicke), beziehungsweise $\eta = -0,28$ V, $d_{app} = 3$ nm, und $d = 5$ nm, wurden so Steigungen von $\frac{d \log_{10} R_{CT}}{d d} = 0,22 \text{ nm}^{-1}$ und $\frac{d \log_{10} R_{CT}}{d d} = 0,28 \text{ nm}^{-1}$ berechnet. Diese stimmten sehr gut mit den in Abbildung 19 experimentell bestimmten Werten von $0,21 \text{ nm}^{-1}$ und $0,27 \text{ nm}^{-1}$ überein, was die Legitimität der vorgestellten Theorie unterstützte. Da eine exponentielle Abhängigkeit des Widerstands von der Dicke nicht mittels Bedeckungsgrad begründbar war (Archer *et al.*^[40]), konnte das entsprechende Modell als Erklärung für das hier beobachtete Verhalten ausgeschlossen werden.

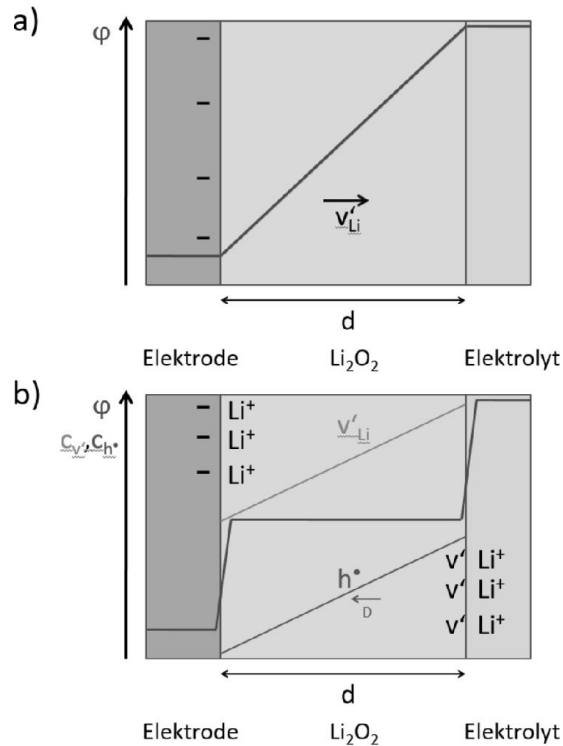


Abbildung 20 – Schematische Darstellung des Ladungstransports durch die Li_2O_2 -Schicht und entsprechende elektrische Potentialprofile (rote Linien): a) In der Zeitskala des Hochfrequenzhalbkreises findet nur ionischer Transport statt. Dies bedeutet, dass die Li^+ -Leerstellen sich von der Glaskohlenstoff-Elektrode weg, hin zum Elektrolyten bewegen. b) In der Zeitskala des Niederfrequenzbereichs des Impedanzspektrums fangen Elektronenlöcher an, sich zu bewegen und ein ambipolarer Transport von Li^+ -Leerstellen und Elektronenlöchern setzt ein. Dies führt zur Bildung von stationären Konzentrationsprofilen von Löchern und Leerstellen, die sich über die gesamte Li_2O_2 -Schicht ausdehnen. Da die Konzentration von Li^+ -Leerstellen deutlich größer ist als die gesamte Elektronenloch-Konzentration, sind der chemische Gradient der Li^+ -Leerstellen und der Gradient des elektrischen Potentials in der Li_2O_2 -Schicht sehr klein. Der Lochtransport findet hauptsächlich durch Diffusion statt.

Zusammenfassend kann der hier zugrundeliegende Artikel als Beitrag zum Verständnis des ionischen und elektronischen Transports in sehr dünnen Schichten ($\approx 10 \text{ nm}$) betrachtet werden. Elektrochemisch wurden Li_2O_2 -Schichten abgeschieden. Durch Kombination von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Rasterkraft-Mikroskopie konnten Informationen über die Schichtdicke sowie ihrer ionischen und elektronischen Transportwiderstände erhalten werden. Da beide Widerstände eine exponentielle Abhängigkeit von der Dicke aufweisen, wurde darauf geschlossen, dass es hierfür denselben Grund geben

musste. Als mögliche Ursache hierfür konnten ein Tunnelmodell sowie ein auf dem Bedeckungsgrad der Elektrode basiertes Modell ausgeschlossen werden. Als wahrscheinlicherer Grund wurde hier der nicht-lineare, feldabhängige Transport diskutiert. Dieser beruht jeweils auf großen Gradienten im elektrischen und im chemischen Potential.

Erklärung des Eigenanteils

Die Vorbereitung und die Durchführung der ersten elektrochemischen Messung, welche zur Bestimmung der ionischen Transporteigenschaften diente, wurden von mir durchgeführt. Die Vorbereitung und die Durchführung der zweiten Messung, welche zur genaueren Untersuchung der elektronischen Transporteigenschaften diente, wurde innerhalb eines sechswöchigen Vertiefungspraktikums von Herrn König gemeinsam mit mir durchgeführt. Die Auswertung und die Durchführung wurden von mir angeleitet. Die Rasterkraft-Mikroskopie-Messungen wurden durch Herrn Bradler in meinem Beisein und unter meiner Anleitung durchgeführt. Die Konzeption der Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Roling. Das Manuskript wurde hauptsächlich von mir erstellt. Allerdings wurden auch Teile von Herrn Prof. Roling verfasst und überarbeitet. Herr Prof. Roling hat als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt. Korrekturarbeiten wurden von Herrn Prof. Roling und Herrn Bradler durchgeführt. Ich übernahm die Korrespondenz mit den Gutachtern sowie dem Editor der Fachzeitschrift *Journal of the Electrochemical Society* eigenständig.

3.2 Limitierungen des Ionentransports in

Festkörper-Lithium-Ionen-batterien mit sulfidischem Elektrolyt

N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling

*Ion Transport Limitations in All-Solid-State Lithium Battery Electrodes containing
a Sulfide-based Electrolyte*

submitted to the *Journal of Power Sources*, **2018**.

Um die Leistung in Festkörperbatterien abschätzen zu können, wurden im Rahmen dieser Publikation Limitierungen des Ionentransports durch Tortuositäten in Festkörper-Kompositelektroden bestimmt.^[77] Hierzu wurden zum einen Messungen im symmetrischen Aufbau unter Zuhilfenahme des Transmission-Line-Modells (TLM), im folgenden Transmission-Line-artige Messungen genannt, durchgeführt. Zum anderen erfolgten Messungen des stationären Li^+ -Stroms durch Kompositelektroden. Durch Vergleich zwischen den beiden Messungen fand eine Validierung des TLMs statt.

Vorausgegangen waren dieser Publikation einige Bestimmungen von Ionentransport-Limitierungen/Tortuositäten von Flüssigbatterie-Elektroden: So hatten Thorat *et al.* die Tortuosität von selbst hergestellten Lithiumcobaltoxid- (LiCoO_2) und Lithiumeisenphosphat- (LiFePO_4) Elektroden durch Messen des stationären Li^+ -Stroms bestimmt. Hierfür waren Werte von $\tau_{eff} = 2,5 - 3,5$ (vgl. Gleichung 10) für Elektrolytvolumenanteile von $\varepsilon = 0,57 - 0,30$ bestimmt worden.^[79] Landesfeind *et al.* hatten mittels Transmission-Line-artigen Messungen von Elektroden, bestehend aus jeweils LiFePO_4 , Graphit, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, mit Elektrolytvolumenanteilen von $\varepsilon = 0,7 - 0,3$ untersucht und hierfür Tortuositäten im Bereich von $\tau_{eff} = 3 - 7$ bestimmt.^[13] Inoue und Kawase untersuchten eine LiCoO_2 -Elektrode mit einem Elektrolytvolumenanteil von $\varepsilon = 0,28$ mittels Transmission-Line-artigen Messungen und bestimmten die Tortuosität. Weiterhin wurde die vermessene Elektrode mittels FIB-SEM (fokussierter Ionenstrahl-Raster-Elektronen-Mikroskopie) tomographisch untersucht. Das untersuchte Elektrodenvolumen war anschließend rekonstruiert worden. An der Rekonstruktion wurden dann Zufalls-Bewegungs-Simulationen durchgeführt. Anhand der simulierten Daten war die Tortuosität ermittelt worden. Experimentell wurde eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff} = 3,1$ bestimmt. Die aus den Simulationen resultierende Tortuo-

sität betrug hingegen $\tau_{eff} = 4,7$.^[85] Die einzige Untersuchung an einer kommerziellen Elektrode stammte von Ender *et al.* Mittels FIB-SEM-Tomographie und anschließender Simulation wurde hier eine Tortuosität von $\tau_{eff} = 2,1$ für eine LiFePo_4 -Elektrode mit einem Elektrolyt-Volumenanteil von $\varepsilon = 0,38$ bestimmt.^[86]

Im Bereich der Festkörperbatterien gab es zum Zeitpunkt, als das Manuskript eingereicht wurde, nur zwei Untersuchungen, die den ionischen Transport in Festkörper-Batterie-Elektroden untersuchten. Neben einer Publikation, in welcher eine nicht funktionierende, rein oxidische Kompositelektrode untersucht worden war,^[87] gab es eine Untersuchung einer auf sulfidischen Ionenleitern basierten Festkörper-Kompositelektrode von Siroma *et al.*^[88] Hierbei wurden Tortuositäten von 3–10 für Elektrolyt-Volumenanteile von $\varepsilon = 0,3$ – $0,5$ bestimmt. In den Spektren kam es jedoch teilweise zu Überlagerungen mit unbekanntem Hochfrequenz-Prozessen, welche die Auswertung erschwerten.

In der hiesigen Publikation wurden Kompositanoden mit Elektrolyt-Volumenanteilen von $\varepsilon = 0,3$ – $0,66$ untersucht. Diese bestanden aus dem Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (Volumenleitfähigkeit $\sigma_{ion, Elektrolyt} = (0,75 \pm 0,1) \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), dem Aktivmaterial Lithiumtitanat ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), und dem Leitadditiv Super C-65 (einem Ruß).

Zum einen erfolgten Transmission-Line-artige Messungen im in Abbildung 21 a) dargestellten Messaufbau (genannt Zellaufbau-A). Zum anderen wurde der stationäre Li^+ -Strom durch eine Kompositelektrode im in Abbildung 21 b) dargestellten Messaufbau (Zellaufbau-B) gemessen. Weiterhin wurden beide Methoden an einer Probe miteinander kombiniert. Zunächst erfolgte dazu eine Messung in Zellaufbau-A. Nach Abschluss der Messung wurde der Messaufbau durch beidseitige Zugabe von jeweils Festelektrolyt und Lithium-Metall zu Zellaufbau-C (Abbildung 21 c)) erweitert. Zur Ermittlung der Schichtdicke wurden von allen Proben Querschnitte lichtmikroskopisch vermessen. Aus dem ionischen Widerstand der Elektroden R_{ion} , der Elektrodendicke d , und der Leitfähigkeit des Elektrolyten in Reinform $\sigma_{ion, Elektrolyt}$ konnte dann die Tortuosität berechnet werden:

$$\tau_{eff} = \frac{R_{ion} A \sigma_{ion, Elektrolyt} \varepsilon}{d} \quad (26)$$

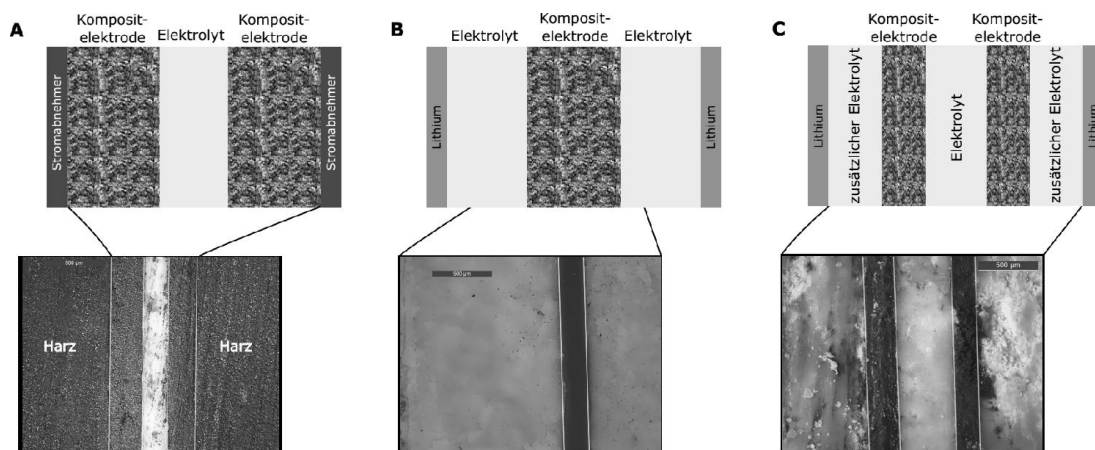


Abbildung 21 – Schematische Darstellung und mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten aller Messaufbauten. a) Zellaufbau-A: Symmetrische Zellen mit den Schichten Kompositelektrode|Elektrolyt|Kompositelektrode wurden für TLM-artige Messungen verwendet; b) Zellaufbau-B: Symmetrische Zellen mit den Schichten Lithium|Elektrolyt|Kompositelektrode|Elektrolyt|Lithium wurden verwendet, um den stationären Li^+ -Strom durch die Kompositelektrode unter Elektronen-blockierenden Bedingungen zu messen; c) Zellaufbau-C: Symmetrische Zellen mit den Schichten Lithium|Elektrolyt|Kompositelektrode|Elektrolyt|Kompositelektrode|Elektrolyt|Lithium wurden verwendet, um beide Messungen an denselben Kompositelektroden durchzuführen.

Für die Anwendung ist es vorteilhaft, möglichst dicke Elektroden zu bauen, weil dadurch eine hohe Energiedichte der Batterie erzielt wird. Bezüglich der Leistung ist es wichtig, den Widerstand bzw. die zu ihm invers proportionale Leitfähigkeit der Elektrode zu wissen. Um Aussagen über die Skalierbarkeit der Elektroden treffen zu können, wurde deswegen zunächst verifiziert, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen ionischem Widerstand in der Kompositelektrode R_{ion} und der Dicke gibt. Hierzu wurden Proben mit Kompositelektroden verschiedener Dicke und einem Elektrolyt-Volumenanteil von $\varepsilon = 0,66$ im Zellaufbau-A (Abbildung 21) impedanzspektroskopisch untersucht. Abbildung 22 zeigt die entsprechenden Impedanzspektren, welche durch Subtraktion des Elektrolytwiderstands bei hohen Frequenzen übereinandergelegt wurden. Zu erkennen ist, dass mit zunehmender Dicke der Bereich des Anstiegs mit $\approx 45^\circ$ länger wurde. Dies entspricht einer Zunahme des ionischen Widerstands R_{ion} . Zur Quantifizierung dieses Phänomens wurden die Spektren mittels Gleichung 16 ausgewertet. Der so ermittelte ionische Widerstand R_{ion} wurde dann gegen die Gesamtdicke beider Elektroden $d_{Komposite}$ aufgetragen

(Abbildung 23). Hierbei zeigte sich, wie erwartet, eine lineare Abhängigkeit.

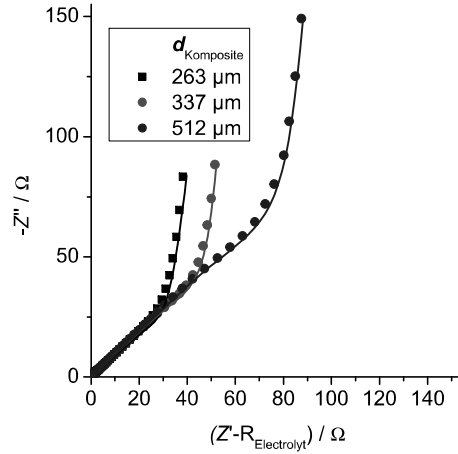


Abbildung 22 – Impedanzspektren gemessen im Zellaufbau-A (Abbildung 21 a)). Hierbei wurde die Dicke beider Kompositelektroden $d_{Komposite}$ variiert. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde der Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$ von allen Spektren subtrahiert. Grenzflächenwiderstände wurden nicht beobachtet. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fit (Gleichung 16). Der Volumenanteil des Elektrolyten betrug $\varepsilon = 0,66$. Die Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten betrug $\sigma_{ion, Elektrolyt} = 0,68 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

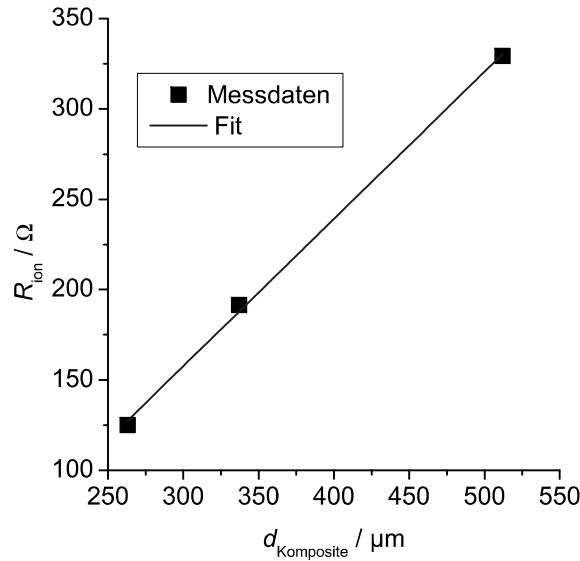


Abbildung 23 – Ionischer Transportwiderstand der Kompositelektroden R_{ion} in Abhängigkeit von der Dicke beider Kompositelektroden $d_{Komposite}$. Der Volumenanteil des Elektrolyten betrug $\varepsilon = 0,66$.

Die alternative Bestimmung des ionischen Transportwiderstands R_{ion} erfolgte im Zellaufbau-B (Abbildung 21 b)). Die Ermittlung erfolgte auf direktem Weg durch Messen des stationären Li^+ -Stroms. In Abbildung 24 a) ist zu erkennen, dass keine Grenzflächenprozesse beobachtbar waren. Weiterhin vorteilhaft war, dass die Probe wegen des vorhandenen Leitrußes eine sehr hohe elektronische Leitfähigkeit besaß. Deswegen erfolgt der Ladungstransport in der Kompositelektrode bei hohen Frequenzen elektronisch. Im Volumenelektrolyt, welcher die Kompositelektrode im Experiment beidseitig umgibt, herrscht jedoch ionischer Transport vor, was Abbildung 24 b) verdeutlicht. Da der elektronische Widerstand R_e der Kompositelektrode vernachlässigbar klein war, entspricht der Hochfrequenzwiderstand dem Volumen-Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$.

Bei niedrigeren Frequenzen jedoch (Abbildung 24 c)) werden die Elektronen in der Kompositelektrode durch die Elektrolytschichten blockiert. An dieser Stelle wird dann die Summe aus dem Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$ und dem ionischen Widerstand in der Kompositelektrode R_{ion} gemessen. Da der Ladungstransferwiderstand an der Grenzfläche Aktivmaterial/Festelektrolyt hoch ist, wird Li^+ an der Grenzfläche zwischen Ruß und Festelektrolyt über einen "Arbeits-Teilungs-Mechanismus" gespeichert wie dies von

Chen und Maier für ein ähnliches System gezeigt wurde.^[89,90] Im elektrischen Feld kommt es dann ausschließlich innerhalb der Kompositelektrode zur Ausbildung von Konzentrationsprofilen. Dies manifestiert sich im Impedanzspektrum durch Ausbildung eines Warburg-Short-artigen Impedanzverhaltens. Für die gesamte Zellimpedanz Z_{Gesamt} gilt also:

$$Z_{Gesamt} = R_{Elektrolyt} + \frac{R_{ion}}{(i\omega\tau)^\alpha} \tanh [(i\omega\tau)^\alpha] \quad (27)$$

Hierbei ist τ die Zeitkonstante nach welcher sich das stationäre Lithium-Konzentrationsprofil in der Kompositelektrode ausbildet. Der Warburg-Exponent beträgt im idealen System $\alpha = 0,5$.

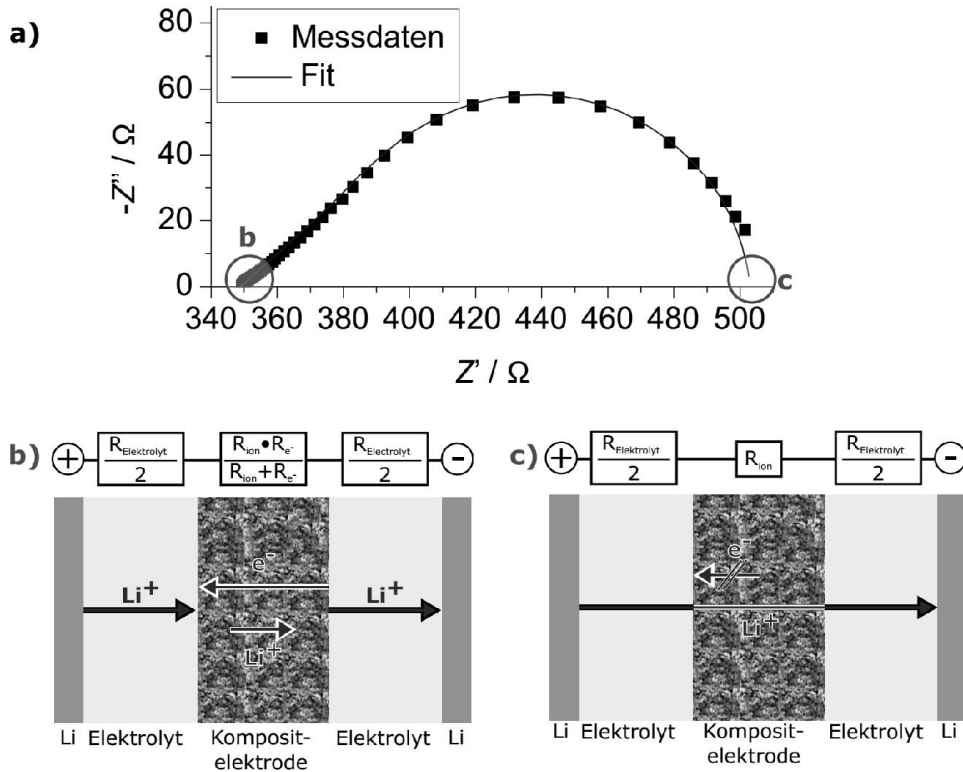


Abbildung 24 – a) Impedanzspektrum gemessen im Zellaufbau-B (Abbildung 21 b)). Der Volumenanteil des Elektrolyten betrug $\varepsilon = 0,66$. Die durchschnittliche Dicke der Kompositelektrode betrug $d_{Komposit} = 393 \mu\text{m}$. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fit (Gleichung 27). Der Volumenanteil des Elektrolyten betrug $\varepsilon = 0,66$. Die Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten betrug $\sigma_{ion, Elektrolyt} = 0,81 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. b) Illustration des Ladungstransports bei hohen Frequenzen. Im Volumenelektrolyten erfolgt der Ladungstransport ionisch. In der Kompositelektrode hingegen findet elektronischer Ladungstransport statt. c) Illustration für den Grenzfall niedriger Frequenzen. Es wird der stationäre Li^+ -Strom durch den gesamten Aufbau gemessen.

Um die Messung des stationären Li^+ -Stroms mit Transmission-Line-artige Messungen zu vergleichen, wurde, wie zuvor erwähnt, eine Probe mit beiden Methoden vermessen. Abbildung 25 zeigt die beiden entsprechenden Messungen an Kompositelektroden mit einem Elektrolytanteil von $\varepsilon = 0,66$, wobei der Elektrolytwiderstand $R_{\text{Elektrolyt}}$ subtrahiert wurde. Mittels Transmission-Line-artige Messung wurde ein Widerstand von $R_{\text{ion}} = 409 \Omega$ und eine dazugehörige effektive Tortuosität von $\tau_{\text{eff}} = 2,0 \pm 0,1$ ermittelt. Die Messung des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronen-blockierenden Bedingungen ergab einen Widerstand von $R_{\text{ion}} = 420 \Omega$, woraus eine effektive Tortuosität von $\tau_{\text{eff}} = 2,1 \pm 0,1$ resultierte. Beide Messungen stimmten also sehr gut miteinander überein.

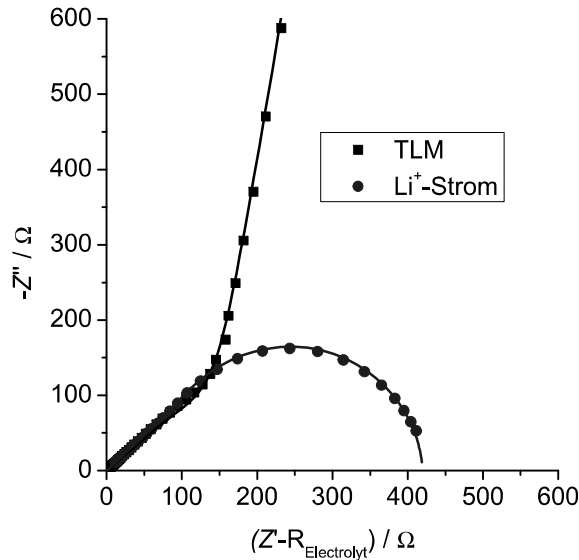


Abbildung 25 – Vergleichsmessung: TLM-artige Messung und Messung des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronen-blockierenden Bedingungen an derselben Probe. Die TLM-Messung wurde im Zellaufbau-A durchgeführt (Abbildung 21 a)). Die Messung des stationären Li^+ -Stroms erfolgte im Zellaufbau-C (Abbildung 21 c)). Zur Vereinfachung der Darstellung wurde der Elektrolytwiderstand $R_{\text{Elektrolyt}}$ von den Spektren subtrahiert. Die durchgezogenen Linien beschreiben den Fit. Der Volumenanteil des Elektrolyten betrug $\varepsilon = 0,66$. Die Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten betrug $\sigma_{\text{ion, Elektrolyt}} = 0,78 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Nachdem die Äquivalenz beider Methoden bei einem hohen Elektrolyt-Volumenanteil untersucht worden war, wurden effektive Tortuositäten τ_{eff} von Kompositelektroden mit unterschiedlichen Elektrolyt-Volumenanteilen ε untersucht. Hierzu dienten Transmission-Line-artige Messungen im Zellaufbau-A und Messungen des stationären Li^+ -Stroms unter

Elektronen-blockierenden Bedingungen im Zellaufbau-B. Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit der Tortuosität τ_{eff} vom Volumenanteil des Elektrolyten ε in doppel-logarithmischer Auftragung. Hierbei zeigten beide Messmethoden mit $\varepsilon \geq 0,4$ ($\log(\varepsilon) \geq -0,4$) gute Übereinstimmungen. Für $\varepsilon = 0,3$ hingegen wichen die mittels TLM-Messung bestimmten Werte jedoch nahezu um eine Größenordnung von dem durch Messung des stationären Li^+ -Stroms bestimmten Wert ab. Da das Transmission-Line-Model von uniformen zylindrischen Poren ausgeht, für die Messung des stationären Li^+ -Stroms jedoch keine Annahmen getroffen werden müssen, wurde hier die Messung des Li^+ -Stroms als zuverlässiger erachtet. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Datenpunkte für $\varepsilon \geq 0,4$ ($\log(\varepsilon) \geq -0,4$) der jeweiligen Messmethode auf einer Geraden liegen. Für die Bruggeman-Gleichung (Gleichung 11) ergab sich damit ein Exponent $\alpha = 5,7$ für die TLM-Messreihe und $\alpha = 5,6$ für die Messung unter Elektronen-blockierenden Bedingungen. Diese Werte sind im Vergleich zu $\alpha = 0,5$ für sphärische Partikel sehr hoch.^[72] Die Abweichungen lassen sich zum einen durch ein hohes Aufkommen von Engpässen (Konstriktivität) sowie durch die Bildung von Sackgassen bei geringer werdenden Volumenanteilen erklären. Für Flüssigzellen sind deutlich geringere Bruggeman-Exponenten bekannt.^[13,79]

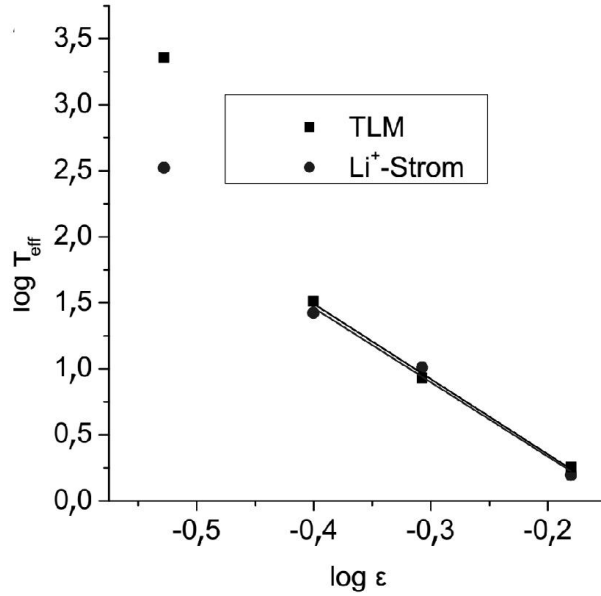


Abbildung 26 – Abhängigkeit der effektiven Tortuosität τ_{eff} vom Volumenanteil des Elektrolyten ϵ . Der Bruggeman-Exponent wurde aus dem linearen Fit (durchgezogene Linien) in der log-log Auftragung erhalten. Hierzu wurden Messungen mit einem Volumenanteil des Elektrolyten von $\epsilon = 0,4 - 0,66$ berücksichtigt.

Um einen Bezug zur Anwendung herzustellen wurden die effektiven ionischen Leitfähigkeiten der Kompositelektroden $\sigma_{ion,eff}$ mit $\sigma_{ion,eff}$ einer Kathode einer kommerziellen Zelle verglichen. Ender *et al.* hatten eine kommerzielle Kathode mittels FIB-SEM tomographisch untersucht. Der Elektrolytvolumenanteil betrug dabei $\epsilon = 0,38$. Durch verschiedene Simulationen wurde von den Autoren für die Elektrode eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff} = 2,10$ ermittelt.^[86] Unter Berücksichtigung aller Parameter, darunter auch der Li⁺-Überführungszahl, ergab sich aus der von Ender *et al.* ermittelten effektiven Tortuosität eine effektive Li⁺-Leitfähigkeit von $\sigma_{ion,eff} \approx 10^{-4}$. In der hiesigen Studie wurde eine bezüglich des Elektrolytvolumenanteils vergleichbarer Elektrode ($\epsilon = 0,4$) analysiert. Mit $\sigma_{ion,eff} \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ war die effektive ionische Leitfähigkeit allerdings um nahezu eine Größenordnung geringer. Abbildung 27 zeigt, dass durch Ersetzen des hier verwendeten Li₇P₂S₈I (Volumenleitfähigkeit $\sigma_{ion,Elektrolyt} = (0,75 \pm 0,1) \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) mit einem besser leitenden Festelektrolyten wie Li₁₀GeP₂S₁₂ (Volumenleitfähigkeit $\sigma_{ion,Elektrolyt} \approx 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) eine Festkörper-Kompositelektrode gebaut werden kann, welche bei gleichem Elektrolytvolumenanteil dieselbe Leistung wie eine Elektrode einer Flüssigbatterie erzielen würde.

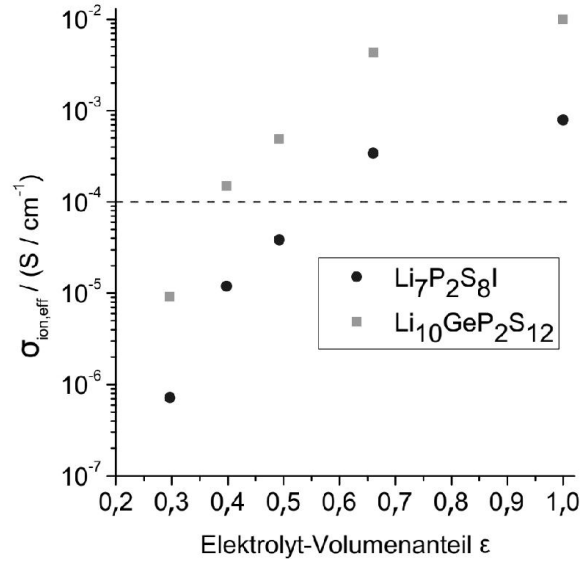


Abbildung 27 – Effektive ionische Leitfähigkeit der Kompositelektroden $\sigma_{ion,eff}$ in Abhängigkeit vom Volumenanteil des Elektrolyten ϵ . Die blauen Punkte repräsentieren die Messergebnisse der hier diskutierten Publikation. Die orangen Quadrate beziehen sich auf Elektroden mit derselben Tortuosität, wie sie in der Publikation gemessen wurde. Allerdings wurde hier zur Berechnung die Volumen-Leitfähigkeit $\sigma_{ion, Elektrolyt} = 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ von $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ verwendet. Die gestrichelte Linie repräsentiert die effektive ionische Leitfähigkeit in Kathoden einer kommerziellen Li-Ionen-Batterie.

Zusammenfassend ist dieser Artikel eine Untersuchung des Einflusses des Elektrolytvolumenanteils ϵ auf den ionischen Transport in Kompositelektroden. Es konnte gezeigt werden, dass mit Festkörperelektrolyten Batterien gebaut werden können, die den kommerziellen Flüssigzellen gleichwertig sind. Da Festelektrolyte, unter Berücksichtigung der Li-Überführungszahl, bessere Ionenleiter sind als Flüssigelektrolyte, konnte demonstriert werden, dass eine bessere Elektrodenpräparation als das Mischen in der Kugelmühle nötig ist, um Festkörperbatterien zu konstruieren, welche den bisherigen kommerziellen Zellen überlegen sind. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Bruggeman-Näherung und das Transmission-Line-Model für Elektrolytkomposite mit einem Elektrolytvolumenanteil von $\epsilon \geq 0,4$ anwendbar sind.

Erklärung des Eigenanteils

Die Herstellung des Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, die Bestimmung dessen Leitfähigkeit und das Vermischen der Komponenten, $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Super C-65, erfolgten durch

Herrn Spannenberger und Herrn Cronau. Die dickenabhängige Transmission-Line-artige Messung erfolgte durch Herrn Spannenberger. Alle weiteren elektrochemischen Messungen wurden von mir, teilweise mithilfe von Herrn Spannenberger, teilweise mithilfe von Herrn Schmitt, meinem Vertiefungsstudenten, durchgeführt. Die Dickenbestimmungen mittels Lichtmikroskopie erfolgten durch mich, teilweise mithilfe von Herrn Schmitt. Die anschließende Auswertung der Messungen erfolgte durch mich. Die Schemata zur graphischen Erklärung wurden von Herrn Spannenberger in Zusammenarbeit mit mir erstellt. Die Konzeption der Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Roling. Das Manuskript wurde hauptsächlich von mir erstellt. Allerdings wurden auch Teile von Herrn Spannenberger und Herrn Prof. Roling verfasst. Herr Prof. Roling hat als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt. Korrekturarbeiten wurden von Herrn Prof. Roling und Herrn Spannenberger durchgeführt. Ich übernahm die Korrespondenz mit den Gutachtern sowie dem Editor der Fachzeitschrift *Journal of Power Sources* eigenständig.

3.3 Einfluss von Hohlräumen auf den Ionentransport in Kompositkathoden für Festkörperbatterien

D. Hlushkou, A. Reising, **N. Kaiser**, S. Spannenberger, S. Schlabach, Y. Kato,
B. Roling, U. Tallarek

*The Influence of Void Space on Ion Transport in a Composite Cathode
for All-Solid-State Batteries*

submitted to the *Journal of Power Sources*, **2018**.

Im Rahmen dieser Publikation wurden Limitierungen des Ionentransports in einer Kompositkathode, bestehend aus dem Aktivmaterial LiCoO_2 und dem festen Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, auf zwei verschiedene Arten analysiert. Zum einen wurde die effektive Tortuosität der Kathode durch eine elektrochemische Impedanzmessung bestimmt. Zum anderen wurde, um die Ursache der effektiven Tortuosität besser zu verstehen, eine Elektrode mit derselben Zusammensetzung mittels Rasterelektronen-Mikroskopie untersucht. Durch scheinbarweises Abtragen der Probe durch den fokussierten Ionenstrahl konnte eine tomographische Aufnahme generiert werden. Hiermit wurde die Elektrode rekonstruiert. An der Rekonstruktion konnten geometrische Analysen und Zufalls-Bewegungs-Simulationen durchgeführt werden. Anhand letzterer konnte die Tortuosität bestimmt werden. Da die Kompositelektrode Löcher aufwies, konnte der Einfluss dieser Löcher durch einen Vergleich mit einer hypothetischen Hohlraum-freien Elektrode untersucht werden.

Vorausgegangen war dieser Publikation eine Untersuchung von Park *et al.*^[68] In dieser wurde der Elektrolyt vor dem Pressen als feste Beschichtung auf den Aktiv-Material-Partikel abgeschieden. Verglichen wurden die so hergestellten Elektroden dann mit Elektroden, welche mechanisch präpariert worden waren. Bei Elektroden mit beschichteten Partikeln waren die Überspannungen geringer und wiesen folglich eine höhere Kapazität als mechanisch vermischte Elektroden auf. Rasterelektronen-mikroskopische Aufnahmen zeigten anschließend, dass die mechanisch präparierten Elektroden im Gegensatz zu den durch Beschichtung hergestellten Elektroden eine deutlich schlechtere Kontaktierung des Aktivmaterials mit Elektrolyt sowie eine höhere Anzahl an Hohlräumen aufwies.

Weiterhin gab es einige Zufalls-Bewegungs-Simulationen und hierauf aufbauende Tor-

tuositäts-Bestimmungen an flüssigen Lithium-Ionen-batterien.^[70,85] Eine detaillierte geometrische Untersuchung mit Simulationen einer funktionstüchtigen, rekonstruierten Festkörperbatterie in Verknüpfung mit Simulationen und elektrochemischen Experimenten hatte es, bevor diese Publikation eingereicht wurde, noch nicht gegeben.

Als Untersuchungsobjekt diente in dieser Publikation eine Festkörper-Kompositkathode. Diese bestand aus 38%(v) LiCoO_2 als Aktivmaterial und 62%(v) $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ als Elektrolyt. Zusätzliches Leitadditiv ist in einer derartigen Kathode nicht notwendig, da LiCoO_2 während des Ladeprozesses elektronisch leitfähig wird. Li_1CoO_2 (Ladezustand 0%) ist jedoch ein elektronischer Isolator. Deshalb war es nicht möglich, die Elektroden bei einem Ladezustand von 0% mit Transmission-Line-artigen Messungen zu untersuchen. Stattdessen musste zuerst eine Batterie gebaut werden. Diese bestand aus der hier beschriebenen Kathode, dem Elektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$, welcher die beiden Elektroden separierte, und einer Kompositanode. Letztere bestand aus dem Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (Volumenleitfähigkeit $\sigma_{ion, Elektrolyt} = 0,7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 66%(v)), dem Aktivmaterial Lithiumtitanat ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 21%(v)) und dem Leitadditiv Super C-65 (13%(v)). Die Batterie wurde dann geladen, wonach im Mittel eine Stöchiometrie von $\text{Li}_{0,71}\text{CoO}_2$ vorlag.

Nach Vollendung des Ladevorgangs wurde die Anode mechanisch entfernt. Anschließend wurde die Kathode zuerst beidseitig mit Elektrolyt kontaktiert. Danach wurden beide Seiten mit Lithium kontaktiert. Hierbei entsprach der Aufbau dem in Abbildung 21 b) gezeigten Zellaufbau-B (2. Publikation). Es folgte eine impedanzspektroskopische Messung des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronen-blockierenden Bedingungen. Abbildung 28 zeigt das dazugehörige Impedanzspektrum. Im Hochfrequenz-Bereich ist ein Halbkreis erkennbar, welcher mit einem Prozess an der Grenzfläche $\text{Li}|\text{Elektrolyt}$ assoziiert werden kann. Hierauf folgt, wie in der vorangegangenen Publikation, ein Warburg-Short-verhalten. Da die zum Hochfrequenzhalbkreis gehörenden Messpunkte nicht berücksichtigt wurden, konnte das Spektrum mittels Gleichung 19 ausgewertet werden. Für den ionischen Widerstand in der Kompositelektrode wurde ein Wert von $R_{ion} = (97 \pm 2) \Omega$ erhalten. Mit der Elektrodendicke von $(208 \pm 5) \mu\text{m}$ resultiert hieraus nach Gleichung 10 eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff, EIS} = 1,6 \pm 0,1$. Für sphärische Partikel beträgt der Erwartungswert nach der Bruggeman-Gleichung (Gleichung 11) $\tau_{Bruggeman} = 1,27$. Da mittels Impedanzspektroskopie die genaue Ursache, warum der gemessene Wert um ca. 25% hiervon abweicht, nicht gefunden werden kann, mussten andere Methoden angewen-

det werden. Hierzu wurde sich eine morphologische Untersuchung der Probe durchgeführt.

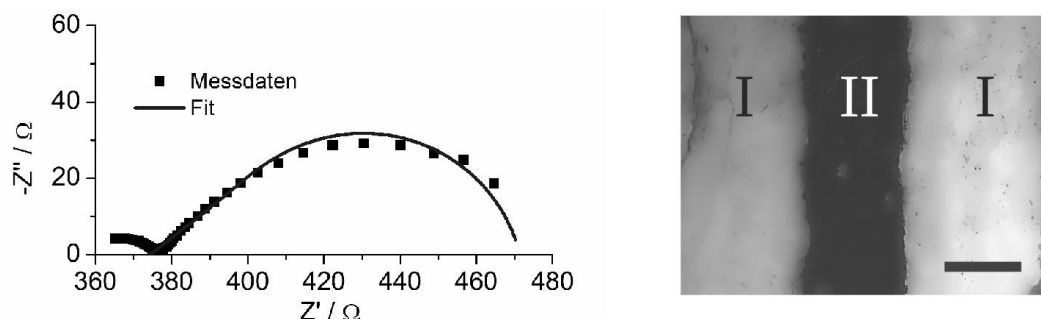


Abbildung 28 – Impedanzspektrum gemessen im Zellaufbau-B (Abbildung 21). Das Spektrum wurde in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 0,3 mHz aufgenommen. Die blaue Linie repräsentiert den Fit (Gleichung 27). Zur Erstellung des Fits wurden die zum Hochfrequenzhalbkreis gehörenden Messpunkte nicht berücksichtigt. Die mikroskopische Aufnahme zeigt einen Querschnitt der vom Elektrolyt umgebenen Kathode. Die durchschnittliche Dicke betrug $(208 \pm 5) \mu\text{m}$.

Um Aussagen über die Probenmorphologie treffen zu können, musste eine Rekonstruktion eines wesentlichen Probenausschnitts erstellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Probe mit demselben Volumenverhältnis von Elektrolyt und Aktivmaterial wie in der elektrochemischen Messung mit einer geringen Menge Epoxid-Harz versetzt. Durch scheinweise Abtragung der Probe mittels fokussiertem Ionenstrahl konnte so eine tomographische Abbildung der Elektrode erstellt werden. Abbildung 29 a) zeigt eine 2-D Rasterelektronen-mikroskopische Aufnahme einer Scheibe. Computer-gestützt wurden die einzelnen Phasen unterschieden, was Abbildung 29 b) verdeutlicht. Im Anschluss wurden alle Scheiben zusammengefügt. Das Ergebnis ist die in Abbildung 29 c) gezeigte Rekonstruktion der Elektrode.

Die Heterogenität der Elektrode wurde dann durch Sehnen-Längen-Verteilungs-Analyse untersucht. Hierzu wurden zuerst Punkte in zufälliger Weise in die jeweilige Phase gelegt. Von diesen Punkten aus wurden 26 Vektoren gespannt, wobei der Winkel zwischen den einzelnen Vektoren gleich groß war. Die Vektoren wurden an der Stelle begrenzt, an welcher sie die Grenze der jeweiligen Phase, Aktivmaterial, Nicht-Aktivmaterial (die Kombination aus Elektrolyt und Hohlraum), Elektrolyt bzw. Hohlraum erreichten. Vektoren mit einem Winkel von π wurden zu einer Sehne vereinigt. Auf diese Weise wurden

in jede Phase jeweils 10^6 Sehnen gelegt. Die Verteilung der Länge der Sehnen wurde sodann für das jeweilige Material in einem Histogramm dargestellt. Dieses Histogramm wurde im Anschluss mit einer k -Gamma-Funktion gefittet:

$$f(l_{Sehne}) = \frac{k^k}{\Gamma(k)} \frac{l_{Sehne}^{k-1}}{\mu^k} \exp\left(-k \frac{l_{Sehne}}{\mu}\right) \quad (28)$$

Hierbei bezeichnet (l_{Sehne}) die Sehnenlänge, $\Gamma(k)$ die Gamma-Funktion und μ die mittlere Sehnenlänge. k ist der Quotient aus der mittleren Sehnenlänge und der Varianz der Sehnenlängen-Verteilung σ^2 ($k = \frac{\mu^2}{\sigma^2}$). Je größer der k -Wert einer Phase ist, desto homogener ist die Phase. So liegt der k -Wert für sphärische Partikel mit einer relativen Standardabweichung der Partikeldurchmesser-Verteilung von 15% bei $k \approx 12$. Die Zusammenfassung dieser morphologischen Untersuchung befindet sich in Tabelle 1.

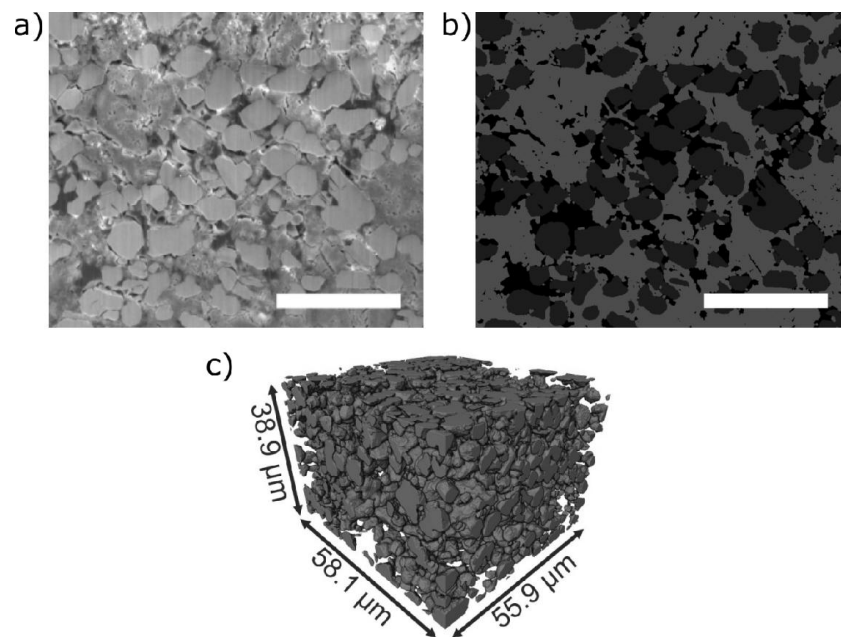


Abbildung 29 – Rekonstruktion der Kompositkathode. a) 2-D Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Scheibe. b) elektronisch verarbeitete Version derselben Aufnahme. Das Aktivmaterial wurde mit blau und der Elektrolyt mit rot gekennzeichnet. Die Hohlräume sind schwarz. c) Aktivmaterial im gesamten rekonstruierten Volumen.

Die k -Werte zeigen für alle Phasen eine starke Heterogenität. Diese ist mit einem Wert von 1,54 für den Festelektrolyten besonders ausgeprägt. Da der Leistungs-limitierende Ionentransportprozess in dieser Phase abläuft, dürfte hierin einer der Gründe für das

starke Abweichen von der Bruggeman-Näherung liegen. Um jedoch ein tieferes Verständnis für den Einfluss der Probenmorphologie auf den Ionentransport zu gewinnen, wurden Zufalls-Bewegungs-Simulationen durchgeführt.

Tabelle 1 – Morphologische Parameter der rekonstruierten Kompositkathode.

	LiCoO ₂	Nicht-Aktivmaterial	Hohlraum	Festelektrolyt
ε	0,331	0,669	0,132	0,537
$\mu/\mu\text{m}$	3,3	9,4	1,3	5,2
k	3,64	1,43	2,48	1,54

Nach der Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung 1) gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit eines Materials und dem Tracerdiffusionskoeffizienten. Es gilt daher:

$$\tau_{eff} = \frac{\sigma_{ion, Elektrolyt}}{\sigma_{ion, eff}} \varepsilon = \frac{D_{ion, Elektrolyt}}{D_{ion, eff}} \varepsilon \quad (29)$$

Tracerdiffusionskoeffizienten können durch Zufalls-Bewegungs-Simulationen eines Tracers ermittelt werden:^[91]

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \alpha \sqrt{6D\Delta t} \quad (30)$$

$r(t)$ bezeichnet die Position des Tracers zum Zeitpunkt t , Δt ist die Dauer einer Zufallsbewegung, und α ist ein Vektor mit einer zufälligen Orientierung. Die Längen-Verteilung von α folgt dabei einer Gaußverteilung mit $\sigma^2 = 1$ um den Mittelwert null.

Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten wurden 10^7 Tracer in der Elektrolytphase der Rekonstruktion (Abbildung 29 c)) zufällig verteilt. Für alle Zeitintervalle Δt wurden dann die zufälligen Verschiebungen Δr_i aller Tracer i und die zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten $D(t)$ berechnet:

$$D(t) = \frac{1}{6N} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [\Delta r_i(t)]^2 \quad (31)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Tracer. Für den Quotienten $\frac{D_{ion, eff}}{\varepsilon}$ gilt:

$$\frac{D_{ion, eff}}{\varepsilon} = D_{ion, Elektrolytphase} = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \quad (32)$$

$D_{ion, Elektrolytphase}$ ist der Diffusionskoeffizient in der Elektrolytphase der Kompositelek-

trode. Zur Ermittlung der Tortuosität und dem zeitlichen Grenzverhalten der Diffusion in der Elektrolytphase wurde der Quotient $D(t)/D_{ion, Elektrolyt}$ gegen die dimensionslose Diffusionszeit $t_D = 2D_{ion, Elektrolyt}t/(d_{LiCoO_2})^2$ (mit $d_{LiCoO_2} = 5 \mu\text{m}$) in Abbildung 30 aufgetragen. Die schwarze Kurve repräsentiert das Diffusionsverhalten in der Festelektrolytphase innerhalb der Elektrode im Vergleich zur Diffusion in einer reinen elektrolytischen Separatorschicht. Auf langen Zeitskalen nähert sich dieses Verhältnis einem Wert von $\frac{\lim_{t \rightarrow \infty} D(t)}{D_{ion, Elektrolyt}} = 0,574$. Hieraus resultiert eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff, Sim} = 1,74$. Dieser Wert lag sehr nah am impedanzspektroskopisch ermittelten Wert von $\tau_{eff, EIS} = 1,6 \pm 0,1$. Die Abweichung kann sehr gut dadurch erklärt werden, dass Harz zur Stabilisierung der Rekonstruktions-Probe hinzugefügt wurde.

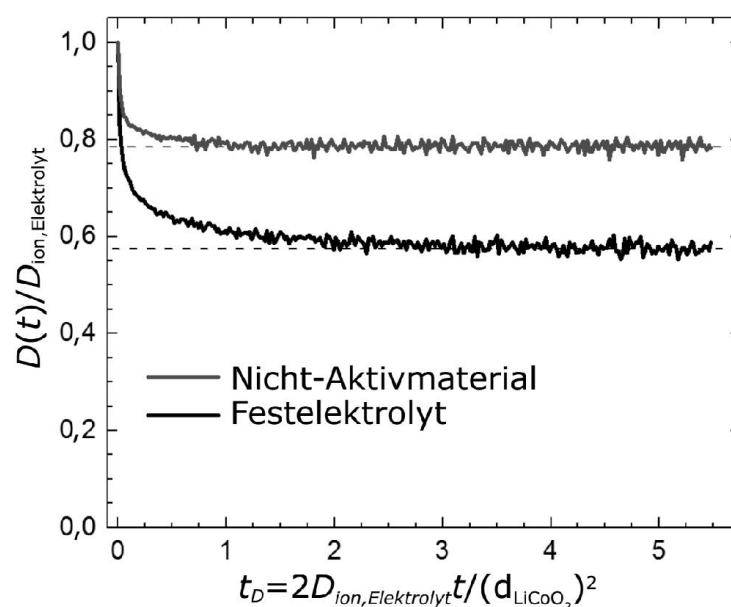


Abbildung 30 – Normierte, simulierte Diffusionskoeffizienten $D(t)/D_{ion, Elektrolyt}$ in der rekonstruierten Kompositkathode, aufgetragen gegen die dimensionslose Diffusionszeit $t_D = 2D_{ion, Elektrolyt}t/(d_{LiCoO_2})^2$ mit $d_{LiCoO_2} = 5 \mu\text{m}$, dem gemittelten Durchmesser der LiCoO_2 -Partikel. Die schwarze Linie repräsentiert die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in der Elektrolytphase. Die rote Linie repräsentiert die Ermittlung in der kombinierten Phase aus Elektrolyt und Hohlräumen (= nicht-Aktivmaterial). Die gestrichelten Linien beschreiben den Langzeit-Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D(t)}{D_{ion, Elektrolyt}}$, aus welchem die Tortuosität ermittelt wurde.

Um den Einfluss der Hohlräume auf den Ionentransport zu untersuchen, wurde in der Rekonstruktion der Ionentransport im gesamten Nicht-Aktivmaterial-Volumen un-

tersucht, was bildlich einer Auffüllung der Hohlräume mit Festelektrolyt entspricht. Die rote Kurve in Abbildung 30 beschreibt das Diffusionsverhalten in dieser Phase. Aus dem Grenzwert $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{D(t)}{D_{ion, Elektrolyt}} = 0,786$ resultiert eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff, Sim, Nicht-LiCoO_2} = 1,27$. Die Bruggeman-Gleichung liefert für eine entsprechende Tortuosität von $\varepsilon = 0,669$ eine Tortuosität von $\tau_{Bruggeman, Nicht-LiCoO_2} = 1,22$. Die Werte der Tortuositäten liegen sehr nah beieinander. Ein Grund hierfür ist die näherungsweise kugelförmige Form der LiCoO₂-Partikel.

Weiterhin ist ersichtlich, dass der Ionen-transport in der Kompositkathode massiv von den Hohlräumen beeinträchtigt wird. Die starke Abweichung der Tortuosität in der Elektrolytphase von der Bruggeman-Näherung verdeutlicht, dass die Hohlräume den Ionen-transport auf zwei Arten behindern. Durch die bloße Anwesenheit der Hohlräume sinkt der Volumenanteil des Elektrolyten. Außerdem führt die Hohlraum-Morphologie zur Ausbildung verengter, stark tortuoser Ionen-transport-Pfade in der Kompositelektrode. Wie die Sehnenlängen-Verteilungs-Analyse in Tabelle 1 zeigt, verringert die Anwesenheit der Hohlräume die mittlere Sehnenlänge im Elektrolyten enorm von 9,4 µm auf 5,2 µm.

Zusammenfassend kann dieser Artikel als Untersuchung der Behinderung des Ionen-transportes in Festkörper-Elektroden durch ihre Morphologie beschrieben werden. Die Tortuosität des Materials wurde zum einen impedanzspektroskopisch bestimmt. Zum anderen wurde die Morphologie der Elektrode mittels Rasterelektronen-Mikroskopie ermittelt, durch einen Simulations-Ansatz untersucht und hieraus die Tortuosität bestimmt. Die so ermittelten Werte stimmten gut überein. Durch Auffüllen der Hohlräume mit Elektrolyt in der Simulation konnte deren Einfluss auf den Ionen-transport gezeigt werden. Die Ausbildung von Hohlräumen führt zu massiven Problemen in Festkörperbatterien, weil sie deren Leistung und Kapazität verringert. In Flüssigzellen tritt dieses Problem nicht auf, da der Flüssigelektrolyt das gesamte poröse Volumen der Elektrode auffüllt. Es ist allerdings hier nicht auszuschließen, dass Bläschenbildung einen ähnlichen, wenn-gleich verminderten Effekt hat. Ein weiterer Faktor, welcher hier nicht untersucht wurde, ist der Einfluss der Hohlräume auf die Grenzfläche Festelektrolyt/Aktivmaterial, welche ebenfalls durch Hohlräume verringert wird. Um die Ausbildung von Hohlräumen zu verringern, könnte in Festkörperbatterien ein geringer Anteil Flüssigelektrolyt zugemischt werden, sodass die Hohlräume zumindest teilweise geschlossen werden.

Erklärung des Eigenanteils

Die Herstellung des Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ und die Bestimmung dessen Leitfähigkeit erfolgten durch Herrn Spannenberger. Die elektrochemischen Messungen wurden von Herrn Spannenberger und mir durchgeführt. Die Dickenbestimmungen mittels Lichtmikroskopie und die anschließende Auswertung der elektrochemischen Messungen erfolgten durch mich. Die Schemata zur graphischen Erklärung wurden von Herrn Spannenberger und mir erstellt. Die Konzeption der elektrochemischen Messungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Roling. Die Probe, welche mittels Rasterelektronen-Mikroskopie untersucht wurde, wurde von mir hergestellt und vorbereitet. Die Messung am Rasterelektronenmikroskop wurde von Herrn Reising in Zusammenarbeit mit Frau Schlabach durchgeführt. Die Auswertung der Rasterelektronen-mikroskopischen Aufnahmen und die Erstellung der Rekonstruktion wurden durch Herrn Reising in Zusammenarbeit mit studentischen Hilfskräften durchgeführt. Die Rekonstruktion wurde computergestützt von Herrn Reising analysiert. Die Simulationen wurden von Herrn Dr. Hlushkou durchgeführt. Das Manuskript wurde hauptsächlich von Herrn Dr. Hlushkou erstellt. Allerdings wurden auch Teile von Herrn Spannenberger, Herrn Prof. Roling, Herrn Reising, Herrn Prof. Tallarek und mir verfasst. Alle Autoren haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt. Korrekturarbeiten wurden von Herrn Prof. Roling, Herrn Spannenberger und mir durchgeführt. Herr Prof. Tallarek übernahm die Korrespondenz mit den Gutachtern sowie dem Editor der Fachzeitschrift *Journal of Power Sources*.

4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurde der elektronische und der ionische Transport durch dünne, elektrochemisch abgeschiedene Li_2O_2 -Schichten untersucht. Als Untersuchungsmethode diente hierzu eine Kombination aus Impedanzspektroskopie und Rasterkraft-Mikroskopie. Durch die Impedanzspektroskopie konnten ionische und elektronische Widerstände der Schicht, die entsprechende geometrische Kapazität der Schicht und die Doppelschichtkapazität ermittelt werden. Mittels Rasterkraft-Mikroskopie konnten die finalen Dicken der Li_2O_2 -Schichten bestimmt werden. Aus der finalen geometrischen Kapazität der Schichten und ihrer Dicke konnte die Permittivität berechnet werden. Mithilfe der Permittivität und des Widerstands konnten so das zeitabhängige Wachstum der Schichtdicke, die dickenabhängige Abnahme der ionischen Leitfähigkeit sowie das dickenabhängige Wachstum der ionischen und elektronischen Widerstände aufgezeichnet werden.

Die exponentielle Abhängigkeit beider Widerstände von der Dicke liefert Hinweise darauf, dass die Behinderung des Ladungstransports nicht durch den Bedeckungsgrad der Elektrode mit isolierendem Li_2O_2 verursacht wird. Die Schichtdicke ist proportional zur geflossenen Ladung. Diese ist proportional zum Bedeckungsgrad, wenn das Wachstum der Schicht lateral erfolgt. Folglich würde sich in der logarithmischen Auftragung ein hyperbolisches Verhalten für die Abhängigkeit des Widerstands von der Schichtdicke ergeben. Weiterhin konnte anhand der Werte für die Steigung gezeigt werden, dass der Tunneleffekt als Erklärung ebenso ausgeschlossen werden kann.

Hingegen konnte dargelegt werden, dass das hier beobachtete Verhalten durch den nicht-linearen Transport von Lithium-Ionen und von Elektronenlöchern erklärt werden kann. Dabei ergibt sich, dass die Wanderung der Lithium-Ionen durch starke Gradienten im elektrischen Feld verstärkt wird. Für die Elektronenlöcher resultiert die Nicht-Linearität aus einem starken Konzentrationsgradienten, welcher zu einem großen Gradienten des chemischen Potentials führt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der ionische Transport in Festkörper-Kompositanoden untersucht. Diese Kompositanoden bestanden aus unterschiedlichen Volumenanteilen des Glaselektrolyten $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (Volumenleitfähigkeit $\sigma_{ion, Elektrolyt} = (0,75 \pm 0,1) \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), dem Aktivmaterial Lithiumtitanat ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) und dem Leitadditiv Su-

per C-65 (einem Ruß). Hierbei wurde der Leitadditiv-Volumenanteil möglichst konstant gehalten. Der Ionentransport wurde zum einen durch Transmission-Line-artige Messungen und zum anderen durch Messungen des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronenblockierenden Bedingungen untersucht. Für Volumenanteile des Elektrolyten von $\varepsilon \geq 0,4$ stimmten beide Messmethoden gut überein. Weiterhin folgte das Tortuositäts/Porositäts-Verhältnis für diese Volumenanteile der Bruggeman-Näherung. Für geringere Elektrolyt-Volumenanteile wichen die Ergebnisse von der Bruggeman-Gleichung ab. Weiterhin erwies sich das Transmission-Line-Model für diesen Bereich als inakkurat.

In der Publikation konnte gezeigt werden, dass Lithium-Festkörper-Batterien gebaut werden können, welche ihren flüssigen Pendanten gegenüber gleichwertig sind. Die Ionenleitfähigkeit einer kommerziellen Elektrode mit Flüssigelektrolyt ist genauso hoch wie die einer Festkörper-Kompositelektrode, wenn hochleitende Materialien als Festelektrolyt verwendet werden.

Im dritten Teil wurde eine Kompositkathode mit zwei unterschiedlichen Methoden untersucht. Zunächst wurde durch Blockieren der Elektronen der stationäre Li^+ -Strom durch die Kompositelektrode impedanzspektroskopisch gemessen. Aus dem auf diese Art bestimmten ionischen Widerstand der Elektrode wurde zusammen mit der Probendicke eine effektive Tortuosität berechnet. Um die Abweichung von ca. 25% von der Bruggeman-Näherung für sphärische Partikel genauer zu untersuchen, wurde mittels Rasterelektronen-Mikroskopie eine tomographische Aufnahme eines repräsentativen Ausschnitts der Kompositelektrode generiert. Das untersuchte Volumen wurde computergestützt rekonstruiert, sodass mittels geometrischer Analyse und Simulationen genauere morphologische Aussagen getätigt werden konnten. Mittels Zufalls-Bewegungs-Simulation wurde der Tracerdiffusionskoeffizient im rekonstruierten Volumen bestimmt und durch Vergleich mit der Diffusion im ungehinderten Medium wurde die Tortuosität im untersuchten Material ermittelt. Der simulierte Wert wich nur geringfügig vom experimentell bestimmten Wert ab. Es zeigten sich in der Tomographie allerdings viele Hohlräume, welche dann am Computer aufgefüllt wurden, sodass die Tortuosität für eine Elektrode ohne Hohlräume ermittelt werden konnte. Diese stimmte gut mit der Bruggeman-Näherung überein und wich stark von der Hohlraum-berücksichtigenden Tortuosität nach unten ab. Weiterhin zeigt sich in einer geometrischen Analyse, dass durch die Hohlräume wichtige charakteristische Längen verkürzt werden. Insgesamt konnte so

gezeigt werden, dass durch die Hohlräume die Leistung der Elektrode maßgeblich verringert wird, da hoch tortuose Pfade entstehen. Dieses Problem tritt nicht in Flüssigzellen auf, da der Flüssigktrolyt nahezu den gesamten porösen Raum ausfüllt. Um Flüssigzellen zu übertreffen muss daher das Problem der Hohlräume gelöst werden.

5 Summary

In the first part of this dissertation, thin and dense Li_2O_2 layers were electrochemically grown on glassy carbon electrodes. The electronic and ionic transport of these layers was studied with a combined approach of electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy measurements. Impedance spectroscopy allowed the determination of the layers' ionic and electronic resistances, as well as the layers' geometric and double layer capacitances during growth. Finally, after finishing the electrochemical experiment, the thickness of the Li_2O_2 layers was determined by means of atomic force microscopy. As the final thickness of the layers and their geometric capacitance were known, the permittivity could be calculated. In return, this allowed the monitoring of the layers' time-dependent growth, the thickness-dependent decrease of the ionic conductivity, and the time dependent-increase of the resistances.

The exponential increase of both the ionic and the electronic resistances with the thickness gave strong indication that the obstruction of the charge transport could not be explained based on the coverage of insulating Li_2O_2 on the glassy carbon electrode. The thickness of the layers is proportional to the charge. The latter would be proportional to the surface coverage if the layers grew in a non-uniform way. Hence, one would expect a hyperbolic dependence of the electronic resistance on the thickness in the log-plane for a surface-coverage dependent scenario. Furthermore, by analyzing the slopes of the thickness-dependent increase of resistance, tunneling was ruled out as a mechanism for charge transport through the layers. However, it was pointed out that field-dependent, non-linear charge transport of both, lithium ions and electron holes, is a likely explanation for the observed phenomenon. Non-linear Lithium ion migration is caused by strong gradients in the electric field, whereas electron holes are subject to non-linear effects because of a strong gradient in chemical potential.

In the second part of this dissertation, the ionic transport in a solid-state composite anode was studied. These anodes contained different volume fractions of the glassy solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ (bulk ionic conductivity $\sigma_{ion,electrolyte} = (0,75 \pm 0,1) \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), the active material lithium titanate ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), and the conducting additive Super C-65 (carbon black). While the volume fraction of the conducting additive was kept constant throughout the whole study, the volume fractions of the active material and

the solid electrolyte were varied. The ionic transport was probed by transmission-line-type-measurements and by measurement of the stationary Li^+ -current under electron blocking conditions. For volume fractions of the solid electrolyte $\varepsilon \geq 0,4$ both methods were in good agreement. Furthermore, in this porosity region the tortuosity/porosity relation behaved as predicted by the Bruggeman relation. However, there was a strong deviation from the Bruggeman relation at lower volume fractions of the solid electrolyte ε . Moreover, the transmission-line model turned out to be inaccurate for low ε . In this publication it was demonstrated that all solid state lithium ion batteries can be built such that their performance is comparable to liquid electrolyte counterparts. The ionic conductivity of an all solid composite electrode can be as high as systems that employ commercial electrodes and liquid electrolytes, if highly conductive materials are used.

In the third part of this dissertation, an all solid state composite cathode was examined with two different methods. First the stationary Li^+ -current through the electrode was measured under electron blocking conditions by means of impedance spectroscopy. Here, the ionic resistance of the composite cathode was determined. Using optical microscopy, the thickness of the electrode was determined and an effective tortuosity was calculated. Furthermore, the expected tortuosity for an electrode with spherical particles and the same volume fractions of electrolyte ε was calculated by means of the Bruggeman relation. The experimentally determined effective tortuosity τ_{eff} deviated by 25% from the calculated value. In order to find an explanation for this deviation, the electrode was examined by means of focused-ion-beam/scanning-electron-microscopy, which generated a tomography. The investigated volume was reconstructed in a computer-based approach. A geometrical analysis and simulations were conducted on the reconstructed volume. Random-walk simulations allowed the determination of the tracer diffusion coefficient in the electrolyte phase within the composite electrode. The effective tortuosity was determined by comparing diffusion inside the electrode with unhindered diffusion in the bulk electrolyte. The effective tortuosity found by simulation was in very good agreement with the experimentally determined one. However, there was a lot of void space in the reconstructed volume of the electrode. These voids were artificially filled with electrolyte in another random-walk simulation. This way the effective tortuosity was calculated for a void-free electrode. On this instance, the effective tortuosity was in good agreement with the Bruggeman relation, but was significantly smaller than the one that accounted for

the voids. Furthermore, the geometric analysis of the reconstructed sample showed that important characteristic lengths are shortened by the presence of voids. Altogether, it was shown that voids significantly limit the power of all solid state composite electrode because highly tortuous conducting paths are created. This problem does not exist in liquid cells because the electrolyte permeates through the porous electrodes. In order to build all solid state batteries that outperform their liquid counterparts, the void problem must be solved.

6 Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde Ursachenforschung betrieben, warum die Leistung und die Kapazität von Lithium-Sauerstoff-Batterien so gering sind bzw. warum ein Ladungstransport durch Li_2O_2 überhaupt möglich ist. Hierzu wurde ein System verwendet, in welchem sich dünne Li_2O_2 -Schichten bilden. Die Methoden, welche zur Untersuchung der Schicht Verwendung fanden, und die Kombination dieser können zur Charakterisierung von anderen dünnen Schichten, welche in elektrochemischen Systemen auftreten, benutzt werden.^[92] Vice-versa können Erkenntnisse, die für ähnliche Systeme gewonnen wurden, dazu dienen, Li_2O_2 -Schichten genauer zu untersuchen.

Für SEIs auf Graphit in Lithium-Ionen-Batterien wurde in der Forschung lange Zeit erwartet, dass diese dicht sind und der Ladungstransport durch die Schicht verläuft. Allerdings konnte neuerdings durch Impedanzspektroskopie in Kombination mit Redoxmediatoren gezeigt werden, dass diese Schichten nicht dicht sind.^[92] Für die hier untersuchten Schichten sind ähnliche Szenarien denkbar, weswegen der elektronische Transport auch mit Redoxmediatoren untersucht werden sollte.

Generell zeigt sich anhand der extrem hohen Ladungstransferwiderstände, wie sie für die Reduktion von Sauerstoff im Li-Ionen haltigen Medium an Glaskohlenstoff gemessen werden, dass die Entwicklung einer praktikablen Lithium-Sauerstoff-Batterie vor großen, wenn nicht gar unlösbaren Herausforderungen steht. Batterien, welche Kapazitäten aufweisen, die annähernd denen von Lithium-Ionen-Batterien entsprechen, werden in der Forschung mit Raten von maximal $1/28\text{ C}$ zyklisiert.^[93] Eine Batterie mit derart langsamen Raten ist für Elektroautos unbrauchbar.

Weiterhin werden in der Forschung Swagelok- oder Knopf-Zellen verwendet, welche optimierte Gaszuläufe haben. Dieser Aufbau mag für eine einzelne Zelle funktionieren. Für den Bau eines Zellstacks ergeben sich aus der Gaszufuhr jedoch enorme Schwierigkeiten für die Architektur. Eine simple Stapelung wie im Fall der Festkörperbatterien ist hier nicht möglich. Außerdem muss bedacht werden, dass durch die Gasversorgung jeder einzelnen Zelle ein großes, elektrochemisch nicht nutzbares Todvolumen entsteht. Es ist fraglich, ob eine Lithium-Sauerstoff-Batterie unter Berücksichtigung aller Bauteile wirklich höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichten aufweisen würde als bisherige Lithium-Ionen-Batterien.

Ein zusätzliches Problem ist, dass es keinen Elektrolyten gibt, welcher vollständig inert gegenüber dem Entladeprodukt Li_2O_2 unter Ladebedingungen ist.^[94] Alle organischen Elektrolyte werden langsam zersetzt, was die Lebensdauer der Batterie verkürzt.

Insgesamt steht die Forschung im Bereich der Lithium-Sauerstoff-Batterien also vor sehr großen Herausforderungen. Es ist fragwürdig, ob diese jemals zum Ziel führen werden, eine Batterie zu entwickeln, welche verbesserte Lithium-Ionen-Akkumulatoren in den Punkten Leistung, Kosten oder Energiedichte übertreffen.

Im zweiten und dritten Teil wurden Festkörper-Kompositelektroden untersucht. Die Struktur der Hohlräume verhindert den Bau von Elektroden mit wenig tortuosen Ionenpfaden. Anhand der Ergebnisse konnte erkannt werden, dass die bisherige Elektrodenpräparation in der Kugelmühle entweder verbessert oder, dass eine andere Elektrodenpräparation gefunden werden muss, um die Hohlräume zu verringern und die Elektrodenstruktur weniger tortuos zu gestalten, sodass schließlich die Flüssigzellen bezüglich ihrer Leistung zu übertreffen werden. Asano *et al.* untersuchten Leitadditiv-freie Festkörper-Kompositkathoden, welche ähnlich wie hier durch Vermischen der einzelnen Materialien in der Kugelmühle hergestellt wurden.^[95] Eine Elektrode mit einem Elektrolytvolumenanteil von $\varepsilon = 0,38$ wies eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff} \approx 20$ auf. In dieser Arbeit wurde für eine Kompositanode mit $\varepsilon = 0,40$ eine effektive Tortuosität von $\tau_{eff} \approx 30$ ermittelt. Dies zeigt, dass durch Verbessern der Mahlbedingungen durchaus geringere Tortuositäten erreicht werden können.

Eine weitere Möglichkeit, weniger tortuose Elektroden zu bauen, besteht darin, geeignete Festelektrolyte in Lösungsmitteln zu lösen und anschließend Aktivmaterialpartikel zu beschichten. Zum einen können so Aktivmaterialien mit Elektrolyt beschichtet werden, bevor die Kompositelektrode gepresst wird. Hierdurch wird die Elektrolytverteilung in der Elektrode homogener und es treten weniger Hohlräume auf.^[68] Auch ist es möglich, die Struktur der Elektrode durch Rakeln des Aktivmaterials vorzugeben, so wie dies bei Flüssigzellen der Fall ist. Anschließend kann dann mit einer Lösung des Festelektrolyten die Elektrode gefüllt werden. In einem weiteren Schritt kann dann das Lösungsmittel entfernt werden. Zum Schluss muss die Elektrode wieder durch Applizieren von Druck verdichtet werden.^[96]

Die auf diese Art hergestellten Elektroden sind noch nicht genauer bezüglich ihrer Tortuosität untersucht worden. Da die meisten Elektroden keinen Leitruß enthalten, wäre

hier eine Messung des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronen-blockierenden Bedingungen als Methode anzuwenden, um den Ionentransport zu untersuchen. Auch wäre es interessant, beide Elektrodentypen in einer morphologischen Studie zu analysieren. Hier könnten Schwachstellen genauer erforscht werden. Weiterhin könnten anstelle der irregulären Partikelform sphärische Partikel verwendet werden. Bezüglich der bisher angefertigten Rekonstruktion erscheint es sinnvoll, die Kontaktierung der Aktivmaterial-Partikel untereinander abzuschätzen, um zu klären, ob das gesamte Aktivmaterial elektrochemisch aktiv ist oder einzelne Kristallite nicht elektrochemisch zugänglich sind. Auch wird es sich auf die Leistung der Batterie auswirken, wie gut das Aktivmaterial mit Elektrolyt kontaktiert ist. Diese Abschätzung scheint allerdings wegen des Harzes in der Probe mit der aktuellen Rekonstruktion wenig zielführend. Besser wäre es, eine Harz-freie Probe zu untersuchen. Unter Umständen könnte es möglich sein, eine derartige Probe durch Pressen einer Kompositelektrode in ein flaches, dünnes Keramikrohr herzustellen und anschließend den gesamten Aufbau im Rasterelektronen-Mikroskop zu untersuchen.

In der zweiten Publikation wurde die Tortuosität einer symmetrischen Zelle sowohl durch Transmission-Line-artige Messungen, wie auch durch Messung des stationären Li^+ -Stroms unter Elektronen-blockierenden Bedingungen bestimmt. Ansonsten fanden die Untersuchungen bei gegebenem Elektrolyt-Volumenanteil an unterschiedlichen Proben statt. Bei geringen Elektrolyt-Volumenanteilen ($\varepsilon < 0,4$) wurden mit den verschiedenen Methoden deutlich unterschiedliche Werte für die Tortuosität erhalten. Deswegen wäre es weiterhin interessant, Transmission-Line-artige Messungen bei diesen geringen Elektrolyt-Volumenanteilen mit Messungen des stationären Li^+ -Stroms an jeweils derselben Probe zu vergleichen, sodass eine Verifizierung des Transmission-Line-Models oder dessen Falsifizierung für diesen Bereich stattfinden kann. Zu diesem Zweck sollten zwei unterschiedliche Messreihen durchgeführt werden. Zum einen sollten Proben, bestehend aus den drei Phasen, Elektrolyt, Ruß und Aktivmaterial, untersucht werden. Da durch den steigenden Aktivmaterial-Anteil in der ersten Messreihe die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Ruß abnimmt, sollte zum anderen eine Messreihe aufgenommen werden, in welcher die Proben nur aus den beiden Phasen Elektrolyt und Ruß bestehen.

Um eine Batterie mit großer Leistungsdichte zu bauen, ist es wichtig, dass die Kompositelektrode eine geringe effektive Tortuosität und hohe Leitfähigkeiten aufweist. Die bisher bekannten, löslichen Elektrolyte weisen alle eine Volumenleitfähigkeit von $\sigma_{ion, Elektrolyt}$

$< 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ auf. Dies verdeutlicht, dass hier noch großer Forschungsbedarf besteht. Weiterhin sollte im Hinblick auf eine Anwendung darauf geachtet werden, dass die Elektrolyte gegen die Aktivmaterialien stabil sind.

Letztendlich ist auch die Herstellung eines Aktivmaterial-Monolithen denkbar, welcher nahezu ideale zylindrische Poren aufweist. Diese Poren könnten dann durch einen löslichen Elektrolyten infiltriert werden, sodass eine Elektrode mit einer Tortuosität von $\tau \approx 1$ entsteht.

Für die Entwicklung von Festkörperbatterien in mobilen Anwendungen wird es enorm wichtig sein, eine Batteriearchitektur zu konstruieren, in der die Batterien funktionieren, ohne dass derart hohe Drücke wie in den hier vorgestellten Studien angelegt werden müssen. Weiterhin ist die Präparation von dichten und dünnen Volumenelektrolyt-Schichten eine Aufgabe, die es im Hinblick auf hohe Energiedichten zu lösen gilt. Insgesamt scheint die Entwicklung von Hochleistungs-Feststoffbatterien auch in naher Zukunft möglich. Ein weiteres Problem, welches dann jedoch auftreten kann, wären eventuell hohe Herstellungskosten. Abschließend kann also noch nicht geklärt werden, ob Festkörperbatterien wirklich die Flüssigzellen in naher Zukunft ersetzen werden.

Literatur

- [1] United Nations, "Adoption of the Paris Agreement", url: unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf aufgerufen am 02.10.2017.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), "Abkommen von Paris", url: www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html aufgerufen am 02.10.2017.
- [3] M. Binnewies, *Allgemeine und anorganische Chemie*, 1 Aufl., Spektrum-Lehrbuch, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg und Berlin, **2004**.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), "Mineralöl und Kraftstoffe: Einleitung", url: www.bmwi.de/Redaktion/DE/Textsammlungen/Energie/mineraloelversorgung.html aufgerufen am 02.10.2017.
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), *Energie in Deutschland: Trends und Hintergründe zur Energieversorgung* **2013**, 7, 9, 10, 15 – 60.
- [6] M. Bölinger *Zeit-Online*, "Der Kunde winkt ab", url: www.zeit.de/2017/40/elektromobilitaet-china-autoindustrie-subventionen aufgerufen am 02.10.2017.
- [7] Nationale Plattform Elektromobilität (NPE), "Themen: Ladeinfrastruktur", url: nationale-plattform-elektromobilitaet.de/themen/ladeinfrastruktur/#tabs aufgerufen am 02.10.2017.
- [8] C. Vieweg *Zeit-Online*, "Kein Strom an der Tanke", url: www.zeit.de/mobilitaet/2017-07/elektromobilitaet-elektroautos-ladestation-tankstellen-foerderung/komplettansicht aufgerufen am 04.10.2017.
- [9] J. Lu, L. Li, J.-B. Park, Y.-K. Sun, F. Wu, K. Amine, *Chemical Reviews* **2014**, *114*(11), 5611–5640.
- [10] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*(7), A1731–A1744.

- [11] Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, M. Hirayama, *Electrochemistry* **2012**, *80*(10), 749–751.
- [12] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*(14), 2193–2203.
- [13] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*(7), A1373–A1387.
- [14] K. Xu, *Chemical reviews* **2004**, *104*(10), 4303–4418.
- [15] W. Barber, A. Feldman, A. Fraioli, Composite paper electrode for a voltaic cell, **1970**, US Patent 3,551,205.
- [16] R. Yazami, P. Touzain, *Journal of Power Sources* **1983**, *9*(3), 365–371.
- [17] D. Deng, *Energy Science & Engineering* **2015**, *3*(5), 385–418.
- [18] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*(Supplement C), 171 – 174.
- [19] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, Secondary battery, **1987**, US Patent 4,668,595.
- [20] K. W. Semkow, A. F. Sammells, *Journal of The Electrochemical Society* **1987**, *134*(8), 2084–2085.
- [21] F. Li, H. Kitaura, H. Zhou, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 2302–2311.
- [22] N. Kaiser, *Masterarbeit*, Marburg, **2015**.
- [23] K. Abraham, Z. Jiang, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*(1), 1–5.
- [24] F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokooshi, H. Iba, *Electrochemistry* **2010**, *78*(5), 403–405.
- [25] L. Johnson, C. Li, Z. Liu, Y. Chen, S. A. Freunberger, P. C. Ashok, B. B. Praveen, K. Dholakia, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Nature Chemistry* **2014**, *6*(12), 1091–1099.

- [26] N. B. Aetukuri, B. D. McCloskey, J. M. García, L. E. Krupp, V. Viswanathan, A. C. Luntz, *Nature Chemistry* **2015**, *7*(1), 50–56.
- [27] C. Ó. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*(46), 20127–20134.
- [28] C. J. Allen, J. Hwang, R. Kautz, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*(39), 20755–20764.
- [29] C. Ó. Laoire, S. Mukerjee, K. M. Abraham, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*(19), 9178–9186.
- [30] V. Gutmann, *Electrochimica Acta* **1976**, *21*(9), 661 – 670.
- [31] C. Xia, M. Waletzko, L. Chen, K. Peppler, P. J. Klar, J. Janek, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*(15), 12083–12092.
- [32] Z. Peng, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Bardé, P. Novák, D. Graham, J.-M. Tarascon, P. G. Bruce, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*(28), 6351–6355.
- [33] J. Yang, D. Zhai, H.-H. Wang, K. C. Lau, J. A. Schlueter, P. Du, D. J. Myers, Y.-K. Sun, L. A. Curtiss, K. Amine, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 3764–3771.
- [34] B. D. Adams, C. Radtke, R. Black, M. L. Trudeau, K. Zaghbi, L. F. Nazar, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*(6), 1772–1778.
- [35] A. Luntz, V. Viswanathan, J. Voss, J. Varley, J. Nørskov, R. Scheffler, A. Speidel, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*(20), 3494–3499.
- [36] V. Viswanathan, J. K. Nørskov, A. Speidel, R. Scheffler, S. Gowda, A. C. Luntz, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*(4), 556–560.
- [37] J. Wang, Y. Zhang, L. Guo, E. Wang, Z. Peng, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*(17), 5201–5205.
- [38] K. B. Knudsen, A. C. Luntz, S. H. Jensen, T. Vegge, J. Hjelm, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*(51), 28292–28299.

- [39] M. D. Radin, D. J. Siegel, *Energy & Environmental Science* **2013**, 6(8), 2370–2379.
- [40] S. Lau, L. A. Archer, *Nano letters* **2015**, 15(9), 5995–6002.
- [41] J. Wang, Y. Zhang, L. Guo, E. Wang, Z. Peng, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55(17), 5201–5205.
- [42] O. Gerbig, R. Merkle, J. Maier, *Advanced Materials* **2013**, 25(22), 3129–3133.
- [43] A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. Freunberger, M. Wilkening, *Energy & Environmental Science* **2014**, 7(8), 2739–2752.
- [44] Merck KGaA, "Sicherheitsdatenblatt LP-30", url: beta.b2b-trader.de/pline.b2b-trader.de/images/pPool-5556070010-6556-00035/application/110379.pdf aufgerufen am 12.12.2017.
- [45] Sigma Aldrich, "Produktionformation: Lithium hexafluorophosphate solution 1.0 M LiPF₆ in EC/DMC=50/50 (v/v)", url: www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/746711 aufgerufen am 12.12.2017.
- [46] G. Eichinger, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, 74(2), 183 – 193.
- [47] M. Arakawa, J.-I. Yamaki, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, 219(1), 273 – 280.
- [48] A. N. Dey, B. P. Sullivan, *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, 117(2), 222–224.
- [49] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources* **2005**, 147(1–2), 269 – 281.
- [50] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources* **1997**, 68(2), 320 – 325, proceedings of the Eighth International Meeting on Lithium Batteries.
- [51] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163(5), A714–A721.

- [52] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, *180*(14–16), 911 – 916.
- [53] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nature Energy* **2016**, *1*, 16030.
- [54] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials* **2011**, *10*(9), 682–686.
- [55] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*(42), 15694–15697.
- [56] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, G. Ceder, *Chemistry of Materials* **2015**, *28*(1), 266–273.
- [57] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochemistry communications* **2007**, *9*(7), 1486–1490.
- [58] P. Bron, B. Roling, S. Dehnen, *Journal of Power Sources* **2017**, *352*(Supplement C), 127 – 134.
- [59] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*(7), 2400–2407.
- [60] J. Habasaki, C. Leon, K. Ngai, *Topics in Applied Physics* **2017**, *132*.
- [61] N. J. Dudney, W. C. West, J. Nanda, *Handbook of Solid State Batteries*, Bd. 6, World Scientific, **2015**.
- [62] G. Murch, *Solid State Ionics* **1982**, *7*(3), 177–198.
- [63] P. Atkins, J. d. Paulo, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [64] N. F. Mott, E. A. Davis, *The International series of monographs on physics*, Clarendon Press, Oxford, **1979**.
- [65] H. Staesche, B. Roling, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224*(10-12), 1655–1676.

- [66] M. Gellert, *Dissertation*, Marburg, **2015**.
- [67] I. Riess, J. Maier, *Physical review letters* **2008**, *100*(20), 205901.
- [68] K. H. Park, D. Y. Oh, Y. E. Choi, Y. J. Nam, L. Han, J.-Y. Kim, H. Xin, F. Lin, S. M. Oh, Y. S. Jung, *Advanced Materials* **2016**, *28*(9), 1874–1883.
- [69] C.-J. Bae, C. K. Erdonmez, J. W. Halloran, Y.-M. Chiang, *Advanced materials* **2013**, *25*(9), 1254–1258.
- [70] R. Zahn, M. F. Lagadec, V. Wood, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*(10), 2452–2453.
- [71] B. Tjaden, S. J. Cooper, D. J. Brett, D. Kramer, P. R. Shearing, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2016**, *12*, 44–51.
- [72] V. D. Bruggeman, *Annalen der Physik* **1935**, *416*(7), 636–664.
- [73] D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. E. García, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2013**, *21*(7), 074009.
- [74] J. Bisquert, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 4185–4192.
- [75] N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *Journal of The Electrochemical Society* **2012**, *159*(7), A1034–A1039.
- [76] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*(9), 4612–4619.
- [77] N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling, *submitted to the Journal of Power Sources* **2018**.
- [78] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*(7), A1373–A1387.
- [79] I. V. Thorat, D. E. Stephenson, N. A. Zacharias, K. Zaghib, J. N. Harb, D. R. Wheeler, *Journal of Power Sources* **2009**, *188*(2), 592–600.
- [80] N. Kaiser, S. Bradler, C. König, B. Roling, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*(4), A744–A749.

- [81] M. D. Radin, D. J. Siegel, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*(8), 2370.
- [82] K. S. Cole, R. H. Cole, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*(4), 341–351.
- [83] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*(9), 2581–2590.
- [84] Y. Tajitsu, *Journal of Electrostatics* **1998**, *43*(3), 203–213.
- [85] G. Inoue, M. Kawase, *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 476–488.
- [86] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159*(7), A972–A980.
- [87] L. Zhang, X. Zhan, Y.-T. Cheng, M. Shirpour, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*(21), 5385–5389.
- [88] Z. Siroma, T. Sato, T. Takeuchi, R. Nagai, A. Ota, T. Ioroi, *Journal of Power Sources* **2016**, *316*, 215–223.
- [89] C.-C. Chen, L. Fu, J. Maier, *Nature* **2016**, *536*(7615), 159.
- [90] C.-C. Chen, J. Maier, *Solid State Ionics* **2017**, *312*, 97–105.
- [91] J. Salles, J.-F. Thovert, R. Delannay, L. Prevors, J.-L. Auriault, P. Adler, *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* **1993**, *5*(10), 2348–2376.
- [92] T. Kranz, S. Kranz, V. Miß, J. Schepp, B. Roling, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*(14), A3777–A3784.
- [93] Y. Lin, B. Moitoso, C. Martinez-Martinez, E. D. Walsh, S. D. Lacey, J.-W. Kim, L. Dai, L. Hu, J. W. Connell, *Nano letters* **2017**, *17*(5), 3252–3260.
- [94] B. D. McCloskey, A. Valery, A. C. Luntz, S. R. Gowda, G. M. Wallraff, J. M. Garcia, T. Mori, L. E. Krupp, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*(17), 2989–2993.
- [95] T. Asano, S. Yubuchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*(14), A3960–A3963.
- [96] D. H. Kim, D. Y. Oh, K. H. Park, Y. E. Choi, Y. J. Nam, H. A. Lee, S.-M. Lee, Y. S. Jung, *Nano letters* **2017**, *17*(5), 3013–3020.

Anhang



TRANSFER OF COPYRIGHT AGREEMENT (revised August 2015)

The Electrochemical Society (ECS)
65 South Main Street, Pennington, NJ 08534-2839, USA
E-mail: publications@electrochem.org; Fax: 1.609.730.0629

Thank you for submitting your Work for publication. In order to expedite the publishing process and enable ECS to disseminate your work to the fullest extent, we need to have this Agreement signed and returned to us as soon as possible. If the Work is not accepted for publication this Agreement shall be null and void.

Article entitled (the "Work"): "In-Situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport Across Dense Lithium Peroxide Films" ECS System Tracking # JESP-16-4645R

Submitted by the following author(s) (list all authors) ("Author(s)": Nico Kaiser, Stephan Bradler, Christoph Kueij, Bernhard Roling

for publication in (check one):

- Interface ECS Transactions Journal of The Electrochemical Society (JES) ECS Journal of Solid State Science and Technology (JSS)

- Transfer** — In consideration of ECS agreeing to publish the Work, the Authors grant to ECS for the full term of copyright in the Work and any extensions to the term, the exclusive right to (a) publish, reproduce, distribute, display, and store the Work in all forms, formats, and media now known or later developed (including without limitation in print, digital, and electronic form) throughout the world; (b) translate the Work into other languages, create adaptations, summaries or extracts of the Work or other derivative works based on the Work and exercise all of the rights set forth in (a) above in such translations, adaptations, summaries, extracts, and derivative works; and (c) license others to do any or all of the above. All accepted Works become the property of ECS and may not be published elsewhere without prior written permission of ECS, except as noted in Section 2 below.
- Rights of Authors** — The Author(s), and in the case of a Work Made for Hire as defined in the U.S. Copyright Code, 17 U.S.C. §101, the employer named below, shall retain the following nonexclusive rights (the "Author Rights"):
 - All other proprietary rights not transferred to ECS, such as patent rights.
 - The nonexclusive right, after publication by ECS, to give permission to third parties to republish print versions of the Article or a translation thereof, or excerpts therefrom, without obtaining permission from ECS, provided the ECS-formatted version is not used for this purpose and provided the Article is not to be published in another journal. If the ECS version is used, permission from ECS must be obtained.
 - The right, after publication by ECS, to use all or part of the Article without revision or modification, including the ECS-formatted version, in print compilations or other print publications of the author(s) and/or the employer's own works, and on the author(s) and/or the employer's website, and to make copies of all or part of the Article for the author(s) and/or the employer's use for lecture or classroom purposes; provided that the copyright notices are not removed and provided that copies are not offered for sale and are not distributed in a commercial way outside of Author(s)'s employing institution.
 - The right to post and update the Article on e-print servers as long as files prepared and/or formatted by ECS or its vendors are not used for that purpose. Any such posting made or updated after acceptance of the Article for publication shall include a link to the online abstract in the ECS publication of origin or to the entry page of that publication.
 - If the Article was prepared under a U.S. Government contract, the government shall have the rights under the copyright to the extent required by the contract.
- Required Copyright Notice** — All copies, paper or electronic, or other use of the Work in any form must include the following notice: "© The Electrochemical Society, Inc. [year]. All rights reserved. Except as provided under U.S. copyright law, this work may not be reproduced, resold, distributed, or modified without the express permission of The Electrochemical Society (ECS). The archival version of this work was published in [insert bibliographic information here]." Please refer requests for all uses not in Section 2 above to The Electrochemical Society.
- Warranties** — By signing this Agreement, the Author(s), and in the case of a Work Made for Hire, the employer, jointly and severally represent and warrant that (1) the Work is original with the Author(s); (2) does not infringe any copyright or violate any other right of any third parties; and (3) that the Work has not been published elsewhere, other than an ECS publication, and is not being considered for publication elsewhere in any form, except as provided herein. If each Author's signature does not appear below, the signing Author(s) represent that they sign this Agreement as authorized agents for and on behalf of all the Authors, and that this Agreement and authorization is made on behalf of all the authors. The signing Author(s) (and, in the case of a Work Made for Hire, the signing employer) also represent and warrant that they have the full power to enter into this Agreement and to make the grants contained herein. If excerpts from copyrighted works are included in the Work, the Author(s) have obtained or will obtain written permission from the copyright owners and will credit such sources in the Work.

Signature of copyright owner(s): Nico Kaiser Date: 02-09-2017

Print Authorized Name: Nico Kaiser Title (if employer representative): _____

Company or institution: Philipps Universität Marburg

If any of the following apply, please check the box(es):

- Authorized Author on behalf of all co-Authors Authorized employer representative Employee of the U.S. Government

U.S. GOVERNMENT WORK

This is to certify that ALL authors are or were *bona fide* officers or employees of the U.S. Government at the time the Work was prepared, and that the Work is a "work of the U.S. Government" (prepared by an officer or employee of the U.S. Government as part of official duties), and, therefore, it is not subject to U.S. copyright. (This section should NOT be signed if the Work was prepared under a government contract or coauthored by a non-U.S. Government employee. Employees of national laboratories, e.g., Brookhaven National Laboratory, are not U.S. Government employees.)

Print Author's Name _____ --OR-- Print Agency Representative's Name and Title _____

Original Signature of Author _____ --OR-- Original Signature of Agency Representative _____

Date _____ August 2015



In Situ Investigation of Mixed Ionic and Electronic Transport across Dense Lithium Peroxide Films

Nico Kaiser,^z Stephan Bradler, Christoph König, and Bernhard Roling

Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

The performance of lithium-oxygen batteries is strongly limited by the insulating properties of the discharge product lithium peroxide Li_2O_2 . Controversial viewpoints have been put forward in the literature regarding the mechanisms of electronic transport across thin Li_2O_2 films. In this context, the ion transport properties of the films have been largely neglected. We have carried out a detailed study of ion and electron transport across dense Li_2O_2 films on top of glassy carbon electrodes in an acetonitrile-based electrolyte. To this end, we have combined electrochemical impedance measurements with AFM scratching experiments. The results show that the ionic resistance and the electronic resistance exhibit a very similar dependence on the thickness of the films. This similar thickness dependence can be explained in a straightforward fashion by nonlinear ion and electron hopping transport processes due to large electrical potential and chemical potential gradients in the thin Li_2O_2 layers. The impedance spectra of our film are at variance with hole tunneling models and with models describing a non-uniform film growth on the electrode.
© 2017 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.1111704jes] All rights reserved.

Manuscript submitted December 13, 2016; revised manuscript received January 24, 2017. Published February 15, 2017.

In recent years, intensive research efforts have been devoted to improving the performance of lithium oxygen batteries.¹ Due to their high theoretical gravimetric and volumetric energy densities, such batteries are considered as one of the most promising energy storage devices for automotive applications. However, the practical capacities and energy densities are still far below the theoretical limits. In batteries with aprotic electrolytes, e.g. based on the solvents acetonitrile (ACN), dimethoxyethane (DME), and dimethylsulfoxide (DMSO), the discharge product lithium peroxide Li_2O_2 is formed at the surface of the cathode during discharge. Li_2O_2 is a poor ionic and electronic conductor.¹ For microcrystalline samples, the electronic and ionic conductivity of bulk lithium peroxide Li_2O_2 at 100°C were found to be $\sigma_{\text{eon}} = 10^{-12} - 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ and $\sigma_{\text{ion}} = 10^{-10} - 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ respectively.² Nanofication increases the conductivities to $\sigma_{\text{ion}} = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ and $\sigma_{\text{eon}} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature.³ Consequently, Li_2O_2 can passivate the cathode surface by preventing electron transport to the oxygen molecules at the cathode/electrolyte interface. This passivation effect is most severe for electrolytes based on solvents with low Gutman donor numbers (DN), such as ACN and DME. However, these are the most stable electrolytes for such batteries. In low DN electrolytes, lithium superoxide LiO_2 , which is formed as an intermediate in a first reduction step, is not soluble. Consequently, the final discharge product Li_2O_2 can only form on the cathode surface either by the disproportionation reaction $2 \text{LiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ or by further reduction of the superoxide. In particular, at high current densities, this 'surface route' leads to the formation of thin Li_2O_2 films on the cathode surface. In this case, a film thickness of a few nanometers can already be sufficient for strongly inhibiting electron transport. This leads to a strong increase of the discharge overpotential, referred to as 'sudden death'.⁴⁻¹⁰

Currently, there are controversies in the literature about the exact origin of the sudden death phenomenon and about the transport mechanisms across Li_2O_2 films. Luntz et al. probed electronic transport across thin Li_2O_2 films, which were electrochemically grown on flat glassy carbon electrodes, by means of redox molecules in the electrolyte. Based on their results, they suggested that electron transport mechanism across the Li_2O_2 film is based on hole tunneling.⁶ Tunneling should lead to an exponential drop of the electronic current with the thickness of the Li_2O_2 film. As an alternative transport mechanism, Radin et al. suggested polaron hopping. In their model, hole polarons and electrons are accumulated within space-charge layers. A growing deposit of Li_2O_2 leads to less influence of boundary layers with high polaron concentrations on the bulk. Once a critical thickness is reached, the charge carrier concentration is too low to allow for sufficient charge transport.¹⁰ Archer et al. studied galvanostatic discharge curves in Li-O_2 batteries using porous carbon as cathode

material.⁸ They found strong evidence that the sudden death phenomenon and the shape of the discharge curves can be explained by the degree to which the electrode's surface is covered by Li_2O_2 particles. Hence electronic transport across Li_2O_2 does not take place in their scenario, but oxygen is exclusively reduced at the free surface of the cathode. Peng et al. electrochemically passivated a gold electrode with $\text{Li}_2^{18}\text{O}_2$.¹¹ Subsequently, the cells were purged with $^{16}\text{O}_2$, and the oxygen reduction reaction was resumed. The detection of $\text{Li}_2^{16}\text{O}_2$ using surface-enhanced Raman spectroscopy led to the conclusion that the oxygen reduction reaction (ORR) takes place at the buried electrode/ Li_2O_2 interface and is limited by electron transport.

One aspect that has been largely neglected in the interpretation of these experimental results is Li^+ ion transport in the films. Since the Li^+ ion conductivity is much higher than the electronic conductivity, the application of a cathodic overpotential to the positive electrode with the Li_2O_2 film on top should lead to a Li^+ ion transport on short time scales and to an ambipolar Li^+/e^- transport on longer time scales. In order to probe these processes, we electrochemically grew Li_2O_2 films on smooth glassy carbon electrodes under potentiostatic conditions and characterized the films by a combination of electrochemical impedance spectroscopy and AFM scratching experiments. An acetonitrile-based electrolyte with a very low DN was selected in order to promote the growth of dense thin films. In the electrochemical impedance spectra, a high-frequency semicircle reflecting Li^+ ion transport in the film in parallel to the geometric capacitance of the film could be detected. From the geometric capacitance in combination with post-mortem AFM scratching experiments, the thickness of the film during the growth experiments could be determined. Remarkably, we found that the ionic and the electronic resistance of the film exhibit a very similar dependence on the thickness. These results are at variance with an electron tunneling approach, but can be explained by nonlinear ion and electron hopping transport, which is caused by large electric potential and chemical potential gradients in the thin films.

Experimental

Acetonitrile (Carl Roth, 99.9% $\leq c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 10$ ppm, ACN) was used as received. LiClO_4 (Acros Organics, 99% \leq) was dried under high vacuum prior to use. All chemicals were stored in a glove box (UniLab, MBraun) under argon atmosphere ($x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm).

For the electrochemical experiments, a TSC surface cell (RHD Instruments) was used. Glassy carbon plates (Sigradur-G, HTW Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH) acting as working electrode (WE) were cut to 11 mm · 11 mm pieces. The pieces were polished subsequently with 3 μm , 1 μm , and 0.25 μm diamond paste (Kermet International Ltd). Inside the cell, the active surface of the working electrode was limited to 0.283 cm^2 by an FFKM ring (RHD

^zE-mail: kaiserni@staff.uni-marburg.de

Instruments). The counter electrode was prepared in the following way: A stainless steel plate was polished subsequently with 3 μm , 1 μm , and 0.25 μm diamond paste (Kermet International Ltd) and then sputter coated with platinum for 300 s with a current of 30 mA using a SCD005 Sputter Coater (BAL-TEC). A silver wire with a diameter of 315 μm (WIRES.CO.UK) served as quasi reference electrode (Ag-QRE). The electrolyte 0.1 M LiClO_4 in ACN was saturated with high purity oxygen (>99.999%) for 30 min in an external vial. Subsequently, the solution was transferred into a glove box. The electrochemical cell was filled with the solution and was then closed air tight.

All electrochemical measurements were carried out outside the glove box in a three-electrode setup at 298 K using the potentiostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Impedance spectra were taken in a potentiostatic mode at the open circuit potential of the WE and at two distinct cathodic overpotentials. The frequency range extended from 100 kHz–0.01 Hz, and the rms ac voltage was set to 10 mV. For the analysis of the obtained spectra, the software RelaxIS (RHD Instruments) was used.

After finalizing an electrochemical measurement, the cell was transferred into a glove box. The cell was disassembled, and the glassy carbon working electrode was carefully rinsed with ACN. Then, the environmental scanner of a Cypher atomic force microscopy (Asylum Research) was transferred into the glove box, the sample was mounted on the scanner, and the scanner was sealed air tight. Atomic force microscopy (AFM) investigations of the electrochemically deposited Li_2O_2 layers were carried out by means of a diamond-coated tip (CDT-NCHR, Nanosensors). The protocol of the AFM measurements was similar to the one described by Luntz et al.⁴ First, a topographic image was recorded in a 30 μm \times 30 μm window in tapping mode. Then, a part of the deposited Li_2O_2 was removed by scratching forth and back in a 5 μm \times 5 μm window. To this end, a force of 2.5 μN was applied in contact mode. After the scratching procedure, a topographic image of the 30 μm \times 30 μm window was recorded. Since small Li_2O_2 particles may stick to the tip, the measurement had to be repeated several times in order to obtain high-quality images. The thickness of the layer was obtained from the topographic images after the scratching experiment using the Gwyddion software. To validate the method, the measurement was also carried out on a pristine glassy carbon electrode. Here, virtually no scratching effect was observed under the applied force of 2.5 μN .

Results and Discussion

Electrochemical characterization was started by taking a cyclic voltammogram with a scan rate of 100 mVs^{-1} . The voltage was swept from the open circuit potential (OCP) to -1.5 V vs. Ag-QRE back to OCP. The cyclic voltammogram in Fig. 1 shows a cathodic peak around -1.15 V during the forward scan, reflecting the reduction of oxygen and the formation of Li_2O_2 .

Next, the dc potential of the WE was set to -1.3 V vs. Ag-QRE, and electrochemical impedance spectra were taken continuously. The dc potential corresponds to ≈ 2.10 V vs Li/Li^+ and to a cathodic overpotential of about -850 mV. Fig. 2 shows a comparison between the impedance spectrum recorded for the pristine electrode prior to the cyclic voltammetry at OCP and the spectra recorded after cyclic voltammetry at the cathodic overpotential. The pristine electrode at OCP shows essentially a capacitive behavior with a capacitance value corresponding to a double layer capacitance. After applying the cathodic overpotential, the onset of a semicircle reflecting the oxygen reduction is observed. We refer to this semicircle as an "effective charge transfer semicircle". The resistance of this semicircle, the effective charge transfer resistance R_{CT}^{eff} , depends on the applied overpotential, and its parallel capacitance corresponds to a double layer capacitance C_{DL} . The exact physical meaning of this semicircle will be discussed later. As can be seen from the Nyquist plot, the effective charge transfer resistance is of the order of $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$ and increases with increasing time. However, reliable values for the effective charge transfer resistance can only be obtained for the spectra taken at $t \leq 30$ min, since

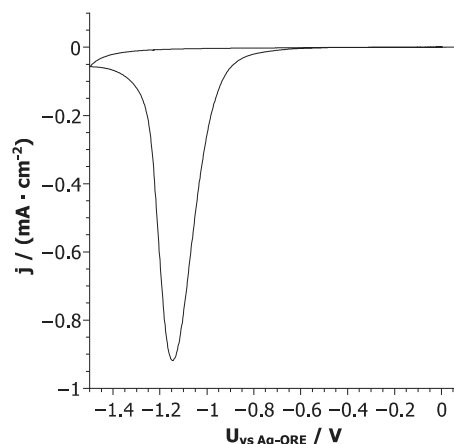


Figure 1. Cyclic voltammogram of 0.1 M LiClO_4 in ACN saturated with oxygen at a glassy carbon electrode. The scan rate was 100 mVs^{-1} .

on longer time scales, the observable fraction of the semicircle is too small.

Fig. 3 displays a zoom into the high-frequency part of the Nyquist plot. For the sake of clarity, only three representative impedance spectra are shown. The high-frequency behavior of the pristine glassy carbon (GC) electrode/electrolyte interface is determined by the double layer capacitance of this interface. After applying the cathodic overpotential, the onset of an additional impedance semicircle is detected. The capacitance of this semicircle can be directly visualized in the complex capacitance plane, see Fig. 4. The pristine GC/electrolyte interface exhibits a single semicircle with a double layer capacitance of about $2 \mu\text{Fcm}^{-2}$. After applying the cathodic overpotential, an additional high-frequency semicircle is detected with a capacitance that drops below $1 \mu\text{Fcm}^{-2}$ with increasing time. This provides strong indication that the high-frequency part of the impedance/capacitance spectra yields information about the bulk resistance and geometric capacitance of the thin Li_2O_2 layer grown on the GC electrode.

In order to extract quantitative capacitance values, the high-frequency semicircle in the complex capacitance plane was fitted by

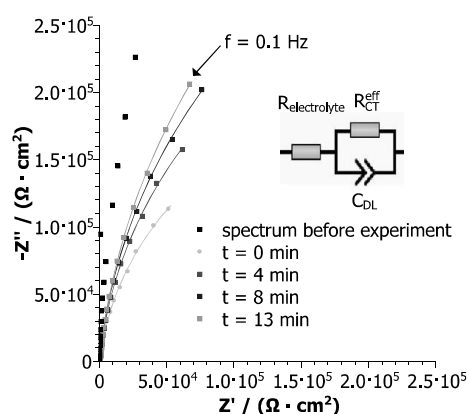


Figure 2. Nyquist plot of impedance spectra (i) taken for the pristine glassy carbon electrode before the cyclic voltammogram and (ii) taken at different times after completion of the cyclic voltammogram at a constant DC potential of -1.3 V (cathodic overpotential of ≈ -850 mV, ≈ 2.10 V vs Li/Li^+). The spectra were fitted to the equivalent circuit shown in the inset (fit = solid lines).

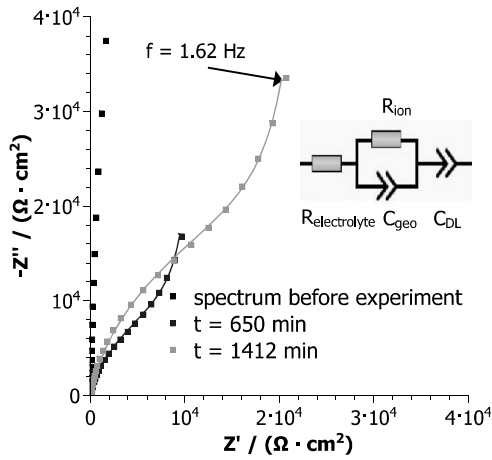


Figure 3. Zoom into the high-frequency part of the Nyquist plot in Fig 2. For the sake of clarity, only three representative impedance spectra are shown. The spectra were fitted by means of the displayed equivalent circuit (fit = solid lines).

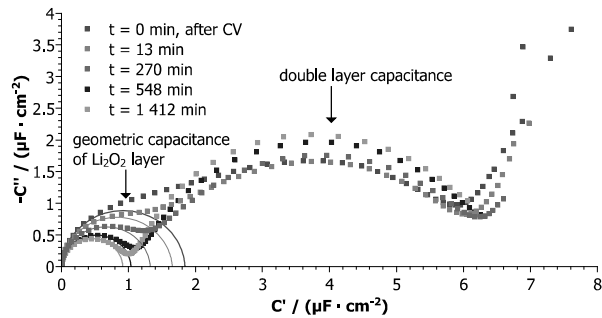


Figure 4. Impedance data of Fig. 3 shown in the complex capacitance plane. The solid lines correspond to the Cole-Cole fits used to determine the geometric capacitance of the Li_2O_2 layer, C_{geo} .

a Cole-Cole equation:¹²

$$\hat{C} = \frac{C}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad [1]$$

Here, C denotes the capacitance of the related process, while ω and τ are the angular frequency and the time constant of the process, respectively. For the fit, only frequencies up to the maximum of the

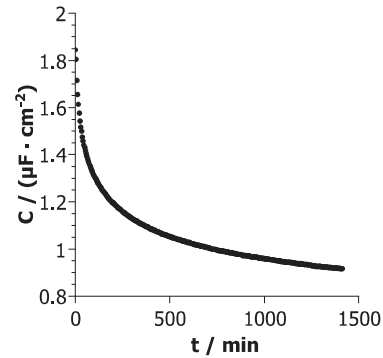


Figure 5. Time-dependent geometric capacitance C_{geo} obtained from the high-frequency semicircle in the complex capacitance plane.

high-frequency semicircle were used. The fit results are shown as solid lines in Fig. 4. In Fig. 5, the obtained capacitance values are plotted versus time. Assuming that a uniform Li_2O_2 layer has grown on the GC electrode, the capacitance of the layer C_{geo} is connected to its thickness d via:

$$C_{geo} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad [2]$$

Here, ϵ_0 denotes the vacuum permittivity, while ϵ_r and A are the relative permittivity and the area of the Li_2O_2 layer, respectively.

Since the exact value of ϵ_r is not known, the final thickness of the Li_2O_2 layer was determined by means of AFM scratching experiments. Fig. 6 shows the scratching crater. Carrying out the scratching experiment at five different positions gave a crater depth of $19 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Since the pristine GC electrode could not be scratched with the applied force, the depth of the crater is identified with the thickness of the Li_2O_2 layer. The final capacitance and the final thickness of the layer were used for calculating ϵ_r in Eq. 2. A value of $\epsilon_r = 19$ was obtained. This value was then used for calculating the time-dependent thickness of the layer by means of Eq. 2. The results are shown in Fig. 7. At time $t = 0$ directly after finalizing the CV experiment, the layer thickness is about 9 nm, and it increases to about 19 nm after 1500 min.

From the fits shown in Fig. 3, the time-dependent resistance of the Li_2O_2 layer could be obtained. This resistance can be interpreted as a "parallel resistance", which is inversely proportional to the sum of the ionic and electronic conductivity of Li_2O_2 .¹³ Since the ionic conductivity of Li_2O_2 is much higher than the electronic conductivity, the parallel resistance can be identified with the ionic resistance $R_{ion}(t)$. From both the ionic resistance $R_{ion}(t)$ and the geometric capacitance $C_{geo}(t)$, the time-dependent ionic conductivity $\sigma_{ion}(t)$ of the layer was

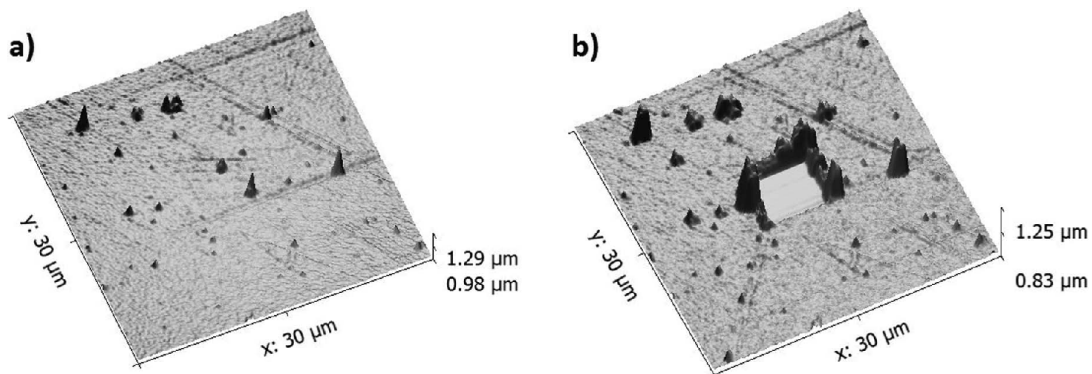


Figure 6. Topography of a) GC electrode with Li_2O_2 layer on top b) after the AFM scratching experiment.

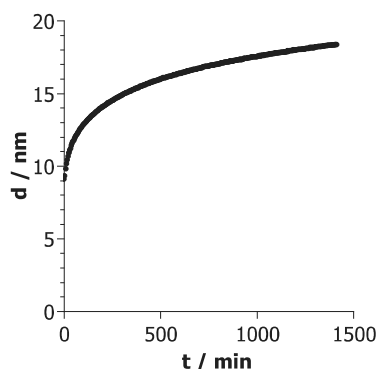


Figure 7. Time-dependent thickness of the Li_2O_2 layer obtained from the geometric capacitance of the layer.

calculated according to:

$$\sigma_{ion}(t) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{R_{ion}(t) \cdot C_{geo}(t)} \quad [3]$$

As seen from Fig. 8, the conductivity decreases with increasing thickness and approaches a value of about $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ at high values of d . This value is in good agreement with the Li^+ ion conductivity determined by Dunst et al. for nano-crystalline Li_2O_2 at room temperature.³

Since the determination of the effective charge transfer resistance is difficult at the chosen high cathodic overpotential of -850 mV and at times $t \geq 30 \text{ min}$, we carried out a second experiment with a lower cathodic overpotential of $\approx -280 \text{ mV}$ ($\approx 2.68 \text{ V}$ vs Li/Li^+). This lower overpotential leads to a slower growth of the Li_2O_2 layer. As seen from Fig. 9, a major part of the effective charge transfer resistance is now detectable, so that precise values for the effective charge transfer resistance can be obtained on longer time scales. In addition, the time-dependent thickness $d(t)$ of the Li_2O_2 layer could be determined from the high-frequency part of the spectra together with AFM scratching experiments.

In Fig. 10 we summarize all resistance results by plotting the effective charge transfer resistance R_{CT}^{eff} and the ionic resistance R_{ion} versus the thickness of the layer, d . Remarkably, both resistances show an approximate exponential increase with the thickness of the layer, d . However, the effective charge transfer resistance R_{CT}^{eff} is 2-3 orders of magnitude higher than the ionic resistance R_{ion} .

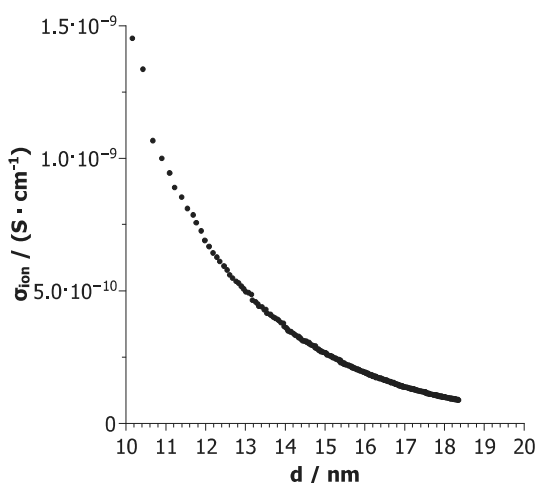


Figure 8. Thickness dependence of the ionic conductivity of the Li_2O_2 layer.

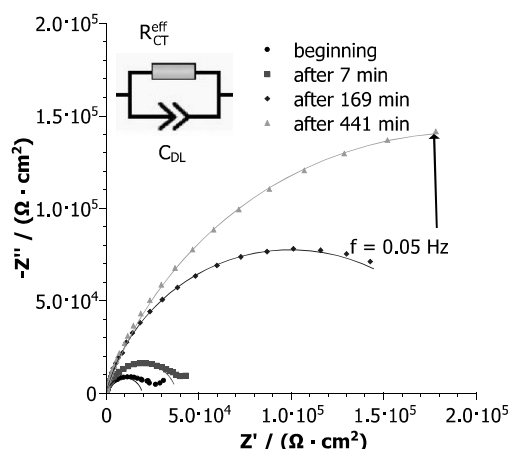


Figure 9. Nyquist plot of impedance spectra obtained at a cathodic overpotential of $\approx -280 \text{ mV}$. The spectra were fitted to the equivalent circuit shown in the inset (fit = solid lines).

Now we discuss the physical meaning of the effective charge transfer resistance R_{CT}^{eff} . As will be explained in the following, our equivalent circuit models for fitting the impedance data are in agreement with equivalent circuit models for mixed conductors proposed by Jamnik and Maier.^{13,14} According to these models, the impedance spectrum of a mixed ion-electron conductor is characterized by at least two semicircles. A high-frequency semicircle provides information about the parallel resistance and about the geometric capacitance C_{geo} of the mixed conductor. The charge transport on the time scale of the high-frequency semicircle is illustrated in Fig. 11a. After applying a negative overpotential to the GC electrode, the Li^+ vacancies, being the fastest charge carriers, move from GC electrode toward the electrolyte. This leads to the formation of double layers at the GC/ Li_2O_2 interface as well as at the Li_2O_2 /electrolyte interface. On longer time scales, corresponding to the low-frequency part of the impedance spectrum, electronic holes start to move and an ambipolar transport of Li^+ vacancies and holes sets in, as shown in Fig. 11b. This leads eventually to the formation of stationary concentration profiles for both Li^+ vacancies and holes across the Li_2O_2 layer. Since the ionic conductivity of Li_2O_2 layer is much larger than the electronic conductivity, we assume that the absolute Li^+ vacancy concentration is much higher than the hole concentration. However, the

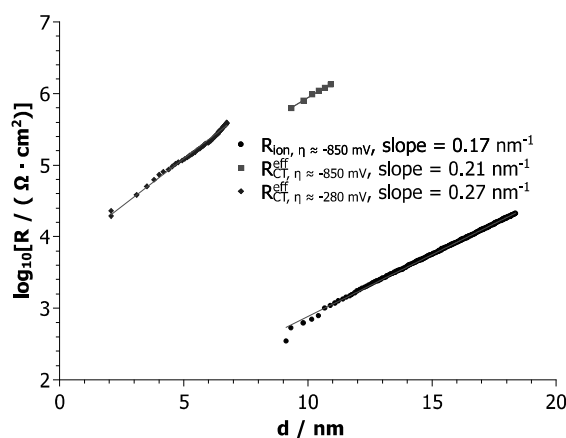


Figure 10. Dependence of the effective charge transfer resistance R_{CT}^{eff} and of the ionic resistance R_{ion} on the thickness of Li_2O_2 layer, d .

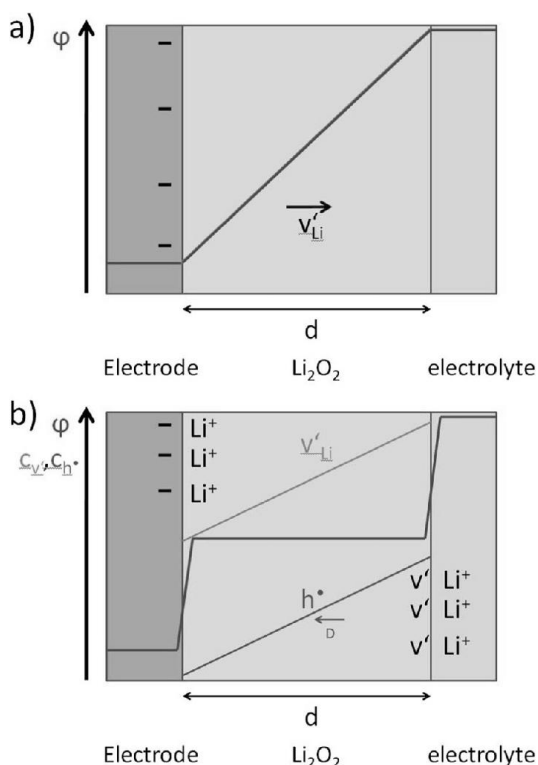


Figure 11. Schematic illustration of charge transport across the Li_2O_2 layer and of the corresponding electric potential profiles (red lines): a) On the time scale of the high-frequency semicircle, only ionic transport takes place, i.e. the Li^+ vacancies move from GC electrode toward the electrolyte. b) On the time scale of the low-frequency part of the impedance spectrum, electronic holes start to move, and an ambipolar transport of Li^+ vacancies and holes sets in. Eventually, this leads to the formation of stationary concentration profiles of vacancies and holes extending over the entire Li_2O_2 layer. Since the overall concentration of the Li^+ vacancies is higher than the overall concentration of holes, the chemical potential gradient of the Li^+ vacancies and the electrical potential gradient across the Li_2O_2 layer is very small, and hole transport takes place mainly via diffusion.

concentration gradient is identical for both types of charge carriers. Since Li^+ vacancies are blocked by the GC electrode, the electrochemical potential gradient of the Li^+ vacancies must be zero. The larger absolute concentration of the Li^+ vacancies implies that the chemical potential gradient for the Li^+ vacancies is very small. Consequently, the electrical drop over the layer is also very small. From this it follows that the hole transport takes place via diffusion, while hole migration can be neglected.

The low-frequency resistance $R(\omega \rightarrow 0)$ of a mixed ion-electron conductor is given by:¹³

$$\frac{1}{R(\omega \rightarrow 0)} = \frac{1}{R_{ion}^{bulk} + R_{ion}^{interfaces}} + \frac{1}{R_{eon}^{bulk} + R_{eon}^{interfaces}} \quad [4]$$

Here, R_{ion}^{bulk} and $R_{ion}^{interfaces}$ denote the resistances for the transport of species i (ionic vacancy or hole) across the bulk of the Li_2O_2 and across the interfaces, respectively. Since the Li^+ vacancies are blocked by the GC electrode, $R_{ion}^{interfaces}$ is infinitely high, so that the first term on the right-hand of Eq. 4 cancels. Consequently, the effective charge transfer resistance can be identified with the second term, i.e. the effective charge transfer resistance is the sum of the resistances for the electron transport across the bulk of the Li_2O_2 layer and across both interfaces (electrode/ Li_2O_2 and Li_2O_2 /electrolyte). As soon as the thickness of the Li_2O_2 film exceeds 1–2 nm, R_{eon}^{bulk} should become much larger

than $R_{eon}^{interfaces}$, so that the effective charge transfer resistance can be identified with the bulk electronic resistance of the Li_2O_2 layer. This implies that the bulk electronic resistance is 2–3 orders of magnitude higher than the ionic resistance, which is in good agreement with the literature results.²

An approximate exponential increase of the electronic conductivity has also been found by McCloskey et al. and has been explained by means of hole tunneling.^{4,5} However, our data cannot be fitted by a tunneling model as will be shown in the following. In the case of hole tunneling, the electric current density can be written as:¹⁵

$$j = j_0 (\phi + e\eta) \exp(-A\sqrt{\phi + e\eta}) \quad [5]$$

with $j_0 = e/(2\pi h d^2)$ and $A = (4\pi\sqrt{2m_e}d)/h$. Here, ϕ , e , and η denote the tunneling barrier, the elementary charge, and the applied overpotential, respectively, while h and m_e are Planck's constant and the electron mass, respectively. This results in a differential resistance:

$$R = \frac{d\eta}{dj} = \frac{1}{j_0 e (1 - 0.5A\sqrt{\phi + e\eta})} \exp(A\sqrt{\phi + e\eta}) \quad [6]$$

Taking into account that the dependence of R on the thickness d is governed by the exponential term in this equation, we can write:

$$\frac{d \ln R}{d d} \approx \frac{d A \sqrt{\phi + e\eta}}{d d} = \frac{4\pi\sqrt{2m_e}(\phi + e\eta)}{h} \quad [7]$$

Inserting the experimental slope $\frac{d \ln R_{CT}}{d d}$ into this equation results in $\Phi + e\eta < 0.01 \text{ eV}$ for both applied overpotentials. This is not a physically meaningful result. It can also be seen directly from a comparison of Dorneles et al.¹⁶ with our results that the existence of a significant tunneling barrier leads to a much higher slope of $\frac{d \ln R}{d d}$ than in our study.

Since the electronic and ionic resistance of the Li_2O_2 layer exhibit a very similar dependence on thickness, we suggest that the thickness dependence of both resistances has the same origin, namely nonlinear hopping transport due to large gradients in the electrical potential or chemical potential of the mobile species in the thin Li_2O_2 layer.

In linear irreversible thermodynamics, the flux of a species i is proportional to the electrochemical potential gradient $\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx}$ of this species. In the case of hopping transport of ions and electrons, this linear relation holds only, if the change in the electrochemical potential during a microscopic hopping event is small as compared to $k_B T$. If this is not the case, then the current density contribution of the charge carrier i , j_i , can be described by a more general nonlinear relation:¹⁷

$$j_i = A \sinh\left(\frac{a_{app}}{2k_B T} \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx}\right) = A \sinh\left(\frac{a_{app}}{2k_B T} \left(\frac{d\mu_i}{dx} + z_i e \frac{d\phi}{dx}\right)\right) \quad [8]$$

Here, A denotes a prefactor, while a_{app} is an empirical quantity termed 'apparent jump distance'.¹⁸ μ_i and ϕ stand for the chemical potential of species i and for the electrical potential, respectively.

In the frequency range of the high-frequency semicircle, the applied overpotential drops over the bulk of the Li_2O_2 layer and leads to the migration of Li^+ vacancies, see Fig. 11a, while concentration gradients and thus chemical potential gradients are not generated by the ac voltage. This implies that $E = \eta/d$ and that Eq. 8 is reduced to:^{18,19}

$$j = A \sinh\left(\frac{e a_{app} E}{2k_B T}\right) \quad [9]$$

a_{app} is typically in the range of 3 nm.^{18,20} At high fields, the sinh function becomes an exponential function ($\sinh(x) \approx -1/2 \cdot \exp(-x)$), the differential resistance of the high-frequency semicircle can then be written as:

$$R_{ion}^{bulk} = \frac{d\eta}{dj} = \frac{dE}{dj} \cdot d \approx \frac{4k_B T d}{A e a_{app}} \exp\left(\frac{e a_{app} \eta}{2k_B T d}\right) \quad [10]$$

Since the thickness dependence of R_{ion}^{bulk} is dominated by the exponential term, we can write:

$$\frac{d \log_{10} R_{ion}^{bulk}}{d d} \approx -\frac{e a_{app} \eta}{2 k_B T d^2 \ln 10} \quad [11]$$

Insertion of $\eta = -0.85$ V, $a_{app} = 3$ nm, $d = 14$ nm (average thickness of the layer) gives $\frac{d \ln R_{ion}^{bulk}}{d d} = 0.11$ nm⁻¹, which is slightly lower than the experimental slope 0.17 nm⁻¹, but in the same range.

In the limit of low frequencies when the stationary electronic current flows, stationary concentration profiles of Li⁺ vacancies and holes exist, and hole transport takes place via diffusion, see Fig. 11b. In the case of thin Li₂O₂ layers, the gradient in the chemical potential of the holes is large, and therefore nonlinear hole diffusion is expected. Taking into account that the applied overpotential governs the hole concentration at the GC/Li₂O₂ interface and thus the chemical potential gradient of the holes in the Li₂O₂ film, we can write:

$$\frac{d \tilde{\mu}_{h^+}}{d x} = \frac{d \mu_{h^+}}{d x} = \frac{\Delta \mu_{h^+}}{d} = \frac{e \eta}{d} \quad [12]$$

Inserting Eq. 12 into Eq. 8 yields:

$$j_{h^+} = A \sinh\left(\frac{a_{app} e \eta}{2 k_B T d}\right) \quad [13]$$

with j_{h^+} and $\tilde{\mu}_{h^+}$ denoting the stationary hole current and the electrochemical potential of the holes, respectively. For large overpotentials, we can again approximate the sinh function by an exponential function, resulting in:

$$j_{h^+} = -\frac{A}{2} \exp\left(-\frac{a_{app} e \eta}{2 k_B T d}\right) \quad [14]$$

The differential resistance for the stationary hole transport can then be written as:

$$R_{con}^{bulk} = \frac{d \eta}{d j_{h^+}} \approx \frac{4 k_B T d}{A e a_{app}} \exp\left(\frac{e a_{app} \eta}{2 k_B T d}\right) \quad [15]$$

Since the thickness dependence of R_{con}^{bulk} is dominated by the exponential term, it is given by:

$$\frac{d \log_{10} R_{con}^{bulk}}{d d} \approx -\frac{e a_{app} \eta}{2 k_B T d^2 \ln 10} \quad [16]$$

Thus, the thickness dependence of the differential resistance for the stationary hole diffusion is given by the same expression as the thickness dependence of the differential resistance for the Li⁺ vacancy migration at high frequencies. The reason is that Eqs. 11 and 16 are both derived from the general relation 8.

For the measurements at high overpotentials, we insert the following values: $\eta = -0.85$ V, $a_{app} = 3$ nm, $d = 10$ nm (average thickness of the layer). This results in $\frac{d \log_{10} R_{con}^{bulk}}{d d} = 0.22$ nm⁻¹, which is in very good agreement with the experimental slope 0.21 nm⁻¹ shown in Fig. 10. For the measurements at low overpotentials, the corresponding values $\eta = -0.28$ V, $a_{app} = 3$ nm, and $d = 5$ nm (average thickness of the layer) result in $\frac{d \log_{10} R_{con}^{bulk}}{d d} = 0.28$ nm⁻¹, while the experimental slope is 0.27 nm⁻¹, see Fig. 10. This excellent agreement between theoretical and experimental slopes strongly supports our model approach.

Finally, we note that the similar thickness dependence of the ionic and electronic resistance observed in this study can hardly be explained in the framework of models with non-uniform film growth on the cathode. In such models, the oxygen reduction takes place exclusively at the free surface of the cathode being in contact with the electrolyte. In this scenario, the liquid electrolyte in contact to the electrode surface would short-circuit the ionic resistance of the Li₂O₂ layers covering the other part of the cathode, so that a high-frequency impedance contribution of the Li₂O₂ would not be detectable. Thus, the observation of a Li₂O₂ layer contribution to the impedance together with the AFM results provide strong indication that our Li₂O₂ layers grown in an ACN-based electrolyte are uniform and that the oxygen reduction takes place at the Li₂O₂/electrolyte interface. On the other hand, in electrolytes with higher donor numbers, a non-uniform film growth should manifest in the absence of a high-frequency impedance contribution of the Li₂O₂ layer.

Conclusions

Li₂O₂ layers were grown electrochemically on glassy carbon in an ACN-based electrolyte. The combination of in-situ electrochemical impedance spectroscopy with post-mortem AFM-scratching experiments provides information about the thickness of the layers and about their ionic and electronic resistance. Remarkably, the ionic and electronic resistance exhibit a very similar dependence on the thickness, which suggests a common origin of the thickness dependence. We have shown that the thickness dependence can be explained in a straightforward fashion by nonlinear ion and electron hopping transport processes due to large electrical potential and chemical potential gradients in the thin layers. Our results are not consistent with electron tunneling models and with models based on non-uniform film growth.

References

- G. Girishkumar, B. D. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2193 (2010).
- O. Gerbig, R. Merkle, and J. Maier, *Adv. Mater.*, **25**, 3129 (2013).
- A. Dunst, V. Epp, I. Hanzu, S. A. Freunberger, and M. Wilkening, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2739 (2014).
- V. Viswanathan, K. S. Thygesen, J. S. Hummelshøj, J. K. Nørskov, G. Girishkumar, B. D. McCloskey, and A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **135**, 214704 (2011).
- A. C. Luntz, V. Viswanathan, J. Voss, J. B. Varley, J. K. Nørskov, R. Scheffler, and A. Speidel, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3494 (2013).
- K. B. Knudsen, A. C. Luntz, S. H. Jensen, T. Vegge, and J. Hjelm, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28292 (2015).
- D. M. Radin and D. J. Siegel, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2370 (2013).
- S. Lau and L. A. Archer, *Nano Lett.*, **15**, 5995 (2015).
- J. Højberg, B. D. McCloskey, J. Hjelm, T. Vegge, K. Johansen, P. Norby, and A. C. Luntz, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4039 (2015).
- M. D. Radin, C. W. Monroe, and D. J. Siegel, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3017 (2015).
- J. Wang, Y. Zhang, L. Guo, E. Wang, and Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 5201 (2016).
- K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- J. Jamnik and J. Maier, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4183 (1999).
- J. Jamnik, J. Maier, and S. Pejovnik, *Electrochim. Acta*, **44**, 4139 (1999).
- J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2581 (1963).
- L. S. Dorneles, D. M. Schaefer, M. Carara, and L. F. Schelp, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2832 (2003).
- I. Riess and J. Maier, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 205901 (2008).
- H. Staesche and B. Roling, *Z. Phys. Chem.*, **224**, 1655 (2010).
- N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
- Y. Tajitsu, *J. Electrostat.*, **43**, 203 (1998).

Ion Transport Limitations in All-Solid-State Lithium Battery Electrodes containing a Sulfide-based Electrolyte

N.Kaiser^a, S. Spannenberger^a, M. Schmitt^a, M. Cronau^a, Y. Kato^b, B. Roling^a

^aDepartment of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

^b Advanced Technology 1 Division, Toyota Motor Europe, B-1930 Zaventem, Belgium

Abstract

We study ion transport limitations in composite electrodes for all-solid-state lithium batteries. These electrodes are composed of variable volume fractions of active material particles ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) and of a sulfide-based solid electrolyte, while the volume fraction of carbon black acting as conductive additive is held constant. The ion transport limitations are characterized by impedance spectroscopic measurements on different types of symmetrical solid-state cells. Ion transport resistances are calculated either based on a transmission-line model or from the Li^+ ion current under electron-blocking conditions. In addition, we demonstrate a cell setup, for which both types of measurements can be carried out on the same composite electrodes. Effective ion transport tortuosities τ_{eff} are then derived from the resistance values and analyzed in dependence on the volume fraction of the solid electrolyte in the composite electrodes, ε . We show that for $\varepsilon \geq 0.4$, both methods yield very similar tortuosity values, while discrepancies between the results obtained from the two methods are found for $\varepsilon < 0.4$. Our results give strong indication that the power density of solid-state batteries with volume fractions ε around 0.4 of the best solid Li^+ electrolytes should be at least equal that of commercial liquid electrolyte-based Li-ion batteries.

1. Introduction

All-solid-state Li batteries (ASSLBs) are promising candidates as next-generation energy source in electric vehicles (EVs). In comparison to conventional Li-ion batteries containing liquid electrolytes, ASSLBs exhibit potentially higher energy and power densities [1–3]. The electrodes in high-energy ASSLBs are typically composites, consisting of mixtures of a Li storage material (active material), a solid electrolyte and a conductive additive, like carbon black. A prerequisite for a high power density is a fast transport of ions and electrons inside the composite [4]. While electronic transport is typically not an issue, when the composite electrode contains a conductive additive, the ionic transport is indeed a critical factor for the battery performance. The ion transport resistance depends on the ionic conductivity of the solid electrolyte as well as on the morphology of the composite electrode, which determines the structure of the ion transport pathways. A quantity describing the effectiveness of the ion transport is the effective tortuosity τ_{eff} . In an ideal composite electrode structure, where the ions migrate across straight pathways with uniform diameter, the effective tortuosity τ_{eff} is unity. However, in a real electrode, the ion transport pathways are longer than in the ideal case, and bottlenecks (constrictivities) exist along the pathways. This leads to effective tortuosities > 1 .

In general, the tortuosity increases strongly with decreasing volume fraction of the conducting phase, ε [4–9]. Therefore, it is expected that a low volume fraction of the solid electrolyte in a composite electrode leads to slow ion transport and to a high effective tortuosity. On the other hand, a low volume fraction of the solid electrolyte and a high volume fraction of the active materials is advantageous for the energy density. Therefore, it is important to find an optimal composition of the electrode, which gives the best compromise between fast ion transport and high energy density. To this end, ion transport tortuosities of real electrodes in dependence on the volume fraction of the electrolyte, ε , have to be determined.

This was done for a wide range of lithium-ion battery electrodes filled with liquid electrolytes: Thorat *et al.* used stationary Li^+ current measurements to determine the effective tortuosities of laboratory-made LiFePO_4 - and LiCoO_2 -electrodes. Their effective tortuosities ranged from 2.5 – 3.5 for volume fractions ε ranging from 0.57 to 0.30 [10]. Landesfeind *et al.* conducted transmission line-type impedance measurements in order to determine the effective tortuosities of various laboratory-made electrodes with LiFePO_4 , graphite, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ as active materials. They obtained effective tortuosities between 3 and 7 for ε ranging from 0.7 to 0.3 [9]. Inoue and Kawase evaluated the ion transport in a LiCoO_2 composite electrode with $\varepsilon = 0.28$ employing transmission line-type impedance measurements as well as random walk simulations on a reconstructed subvolume of the electrode. The obtained effective tortuosities were 3.1 from the impedance measurements and 4.7 from the simulations, respectively [11]. Ender *et al.* analyzed a commercial LiFePO_4 high-power cathode with $\varepsilon = 0.38$ by means of focused ion beam combined with scanning electron microscopy (FIB-SEM). Ion transport simulations in the reconstructed volume of the electrode yielded an effective tortuosity value of 2.1, which is sufficient for power density requirements of commercial batteries [12].

On the other hand, there is only very limited data available for composite electrodes containing solid electrolytes. Siroma *et al.* determined the ionic and electronic resistance of composite electrodes consisting of an amorphous $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte (SE) and either of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ particles or of graphite particles as active material. When the volume fraction of the solid electrolyte, ε , was reduced from 0.5 to 0.3, the effective tortuosity of the ion transport increased from about 3 to about 10. However, unknown high-frequency processes complicated the analysis of the impedance spectra [13], leading to relative large uncertainties of the ion transport resistance at low volume fractions of the SE. Zhang *et al.* built composite $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrodes with an electrolyte weight ratio of 0.25 – 0.75. The ionic conductivity was evaluated by DC polarization measurements and was found to be below $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Thus, the resulting effective tortuosity was very large ($> 10^6$) [14]. Due to the limited amount of data, it is not yet clear at present, what values for the effective ion transport tortuosities are achievable for ε values around 0.3 – 0.4, which are desirable for high-energy ASSLBs.

In this paper, we study the relation between effective tortuosity and volume fraction of the solid electrolyte for an exemplary composite electrode system. The composite electrodes consist of the active material $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$, of the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{l}$, and of carbon black as conductive additive. The preparation is based on ball milling of the materials and subsequent compression under high pressure. The volume fraction of the solid electrolyte, ε , is varied between 0.3 and 0.66. In order to determine the effective ion transport tortuosity τ_{eff} , we measure the impedance spectra of three different symmetrical cells: (i) Composite electrode | solid electrolyte | composite electrode. In this setup, a transmission-line model (TLM) is used for the analysis of the impedance spectra. (ii) Li metal | solid electrolyte | composite electrode | solid electrolyte | Li metal. In this setup, the Li ion transport resistance of the composite under electron-blocking conditions is measured and used for calculating τ_{eff} . (iii) The third cell lithium metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | composite electrode | electrolyte | lithium metal is used for carrying out both types of measurements on the *same* composite electrodes. We find that for volume fractions $\varepsilon \geq 0.4$, the results obtained for τ_{eff} in the two setups are very similar, while there are discrepancies at $\varepsilon < 0.4$. We discuss the dependence of the effective ionic conductivity of the composite electrodes on the volume fraction of the SE and compare the results to electrodes for conventional Li-ion batteries filled with liquid electrolyte.

2. Theory

2.1. Effective ion transport tortuosity and Bruggeman relation

The effective ionic conductivity of a composite electrode, $\sigma_{\text{ion,eff}}$ is given by:

$$\sigma_{\text{ion,eff}} = \frac{d_{\text{composite}}}{R_{\text{ion}} \cdot A_{\text{composite}}} \quad (1)$$

Here, R_{ion} denotes the ion transport resistance of the composite electrode, while $d_{\text{composite}}$ and $A_{\text{composite}}$ are the thickness and the area of the composite, respectively.

$\sigma_{\text{ion,eff}}$ is related to the ionic conductivity of the pure solid electrolyte, $\sigma_{\text{ion,electrolyte}}$, via:

$$\sigma_{\text{ion,eff}} = \sigma_{\text{ion,electrolyte}} \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{eff}}} \quad (2)$$

with ε and τ_{eff} denoting the volume fraction of the solid electrolyte and the effective ion transport tortuosity, respectively. The relation between the volume fraction and the effective tortuosity is often described by the empirical Bruggeman relation:

$$\tau_{\text{eff}} = \varepsilon^{-\alpha} \quad (3)$$

with the Bruggeman exponent α . For high volume fractions of a homogeneous electrolyte filling the pore space between spherical particles, the exponent is $\alpha = 0,5$ [5,8,9].

2.2. Determining the ion transport resistance based on the Transmission Line Model

One method for determining the ion transport tortuosity of a composite electrode is based on the transmission line model (TLM) without Faradaic reactions [9,15,16]. In this case, the state of charge of the active material is chosen such that the charge transfer resistance at the interface between solid electrolyte and active material is very high. If, in addition, the electronic resistance of the composite electrode is negligible, the resulting TLM equivalent circuit is illustrated in Fig. 1 [16]. The total ion transport resistance R_{ion} is given by the product of the thickness of the composite electrodes, $d_{\text{composite}}$, and the electrolyte resistance per unit length, r_{ion} , while the interface between active material and electrolyte is described by the total double layer capacitance $C_{dl} = c_{dl} \cdot 2\pi \cdot r \cdot$

$d_{\text{composite}}$, where r denotes the radius of the pore. In this case, the impedance of the composite electrode, $Z_{\text{composite}}$, is given by:

$$Z_{\text{composite}} = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{i\omega C_{\text{dl}}}} \coth\sqrt{R_{\text{ion}}i\omega C_{\text{dl}}} \quad (4)$$

Here, i and ω are the imaginary unit number and the angular frequency, respectively. Non-idealities in the double layer formation can be taken into account by replacing the capacitors in Fig. 1 by constant phase elements (CPEs) [9]. Furthermore, the bulk electrolyte resistance $R_{\text{electrolyte}}$ is acting in series, so that the overall impedance Z_{overall} can be written as [9]:

$$Z_{\text{overall}} = R_{\text{electrolyte}} + \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{(i\omega)^\alpha Q_{\text{dl}}}} \coth\sqrt{R_{\text{ion}}(i\omega)^\alpha Q_{\text{dl}}} \quad (5)$$

Here, α and Q denote the CPE exponent and prefactor (with dimension $\Omega\text{cm}^2 \text{s}^{-(1-\alpha)}$), respectively.

The ion transport resistance R_{ion} can be determined from the low-frequency limit of the real part of the impedance [16]:

$$Z'_{\text{overall},\omega \rightarrow 0} = R_{\text{electrolyte}} + \frac{1}{3}R_{\text{ion}} \quad (6)$$

In the case of composite electrodes filled with liquid electrolyte, the impedance of a single electrode can be studied in a three-electrode setup. However in solid-state electrochemistry, the usage of reference electrodes is problematic. Therefore, impedance measurements on composite electrodes containing solid electrolytes are usually carried out in symmetrical cells with two identical composite electrodes.

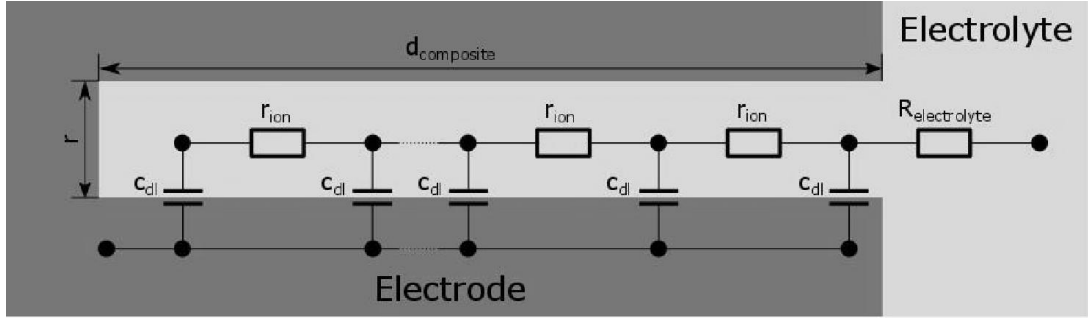


Fig. 1: Non-Faradaic transmission line equivalent circuit for a composite electrode with negligible electronic resistance.

2.3. Determining the ion transport resistance from Li^+ current measurements under electron-blocking conditions

As an alternative, the ion transport resistance of the composite electrode can be determined in a symmetrical cell: lithium metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | lithium metal, see Fig. 2 [10]. If interfacial impedances are negligible, the overall impedance in this setup is the sum of the resistance of both electrolyte layers, $R_{\text{electrolyte}}$, and the impedance of the porous composite electrode $Z_{\text{composite}}$:

$$Z_{\text{overall}} = R_{\text{electrolyte}} + Z_{\text{composite}} \quad (7)$$

$Z_{\text{composite}}$ depends on the applied frequency. At high frequencies (Fig. 2A), ions and electrons move in parallel in the composite electrode, and the impedance is given by

$$Z_{\text{composite}, \omega \rightarrow \infty} = \frac{R_{\text{ion}} \cdot R_{\text{e-}}}{R_{\text{ion}} + R_{\text{e-}}} \quad (8)$$

where $R_{\text{e-}}$ denotes the electronic resistance of the composite electrode. Inserting into eq (7) yields:

$$Z_{\text{overall},\omega \rightarrow \infty} = R_{\text{electrolyte}} + \frac{R_{\text{ion}} \cdot R_{e-}}{R_{\text{ion}} + R_{e-}} \quad (9)$$

If the electronic resistance of the composite electrode is much smaller than its ionic resistance ($R_{e-} \ll R_{\text{ion}}$) and also much smaller than the electrolyte resistance ($R_{e-} \ll R_{\text{electrolyte}}$), the overall impedance at very high frequencies equals the electrolyte resistance:

$$Z_{\text{overall},\omega \rightarrow \infty} = R_{\text{electrolyte}} \quad (10)$$

At low frequencies (Fig. 2B), the mobile electrons in the composite are blocked by the electrolyte layers, and Li concentration profiles are formed in the composite. If the charge transfer resistance at the SE / active material interface is high, Li^+ is stored via a "job-sharing mechanism" at the interface between the ion conducting phase and the electron conducting phase, as recently discussed by Chen and Maier [17,18]. The low-frequency current is purely ionic, and the overall impedance is given by:

$$Z_{\text{overall},\omega \rightarrow 0} = R_{\text{electrolyte}} + R_{\text{ion}} \quad (11)$$

The formation of Li concentration profiles leads to a Warburg-short-type impedance, so that the overall frequency-dependent impedance can be written as:

$$Z_{\text{overall}} = R_{\text{electrolyte}} + \frac{R_{\text{ion}}}{(i\omega\tau)^\alpha} \tanh[(i\omega\tau)^\alpha] \quad (12)$$

Here, τ is the time constant for establishing stationary Li concentration profiles across the electrolyte.

In the ideal case, the exponent is $\alpha = 0.5$.

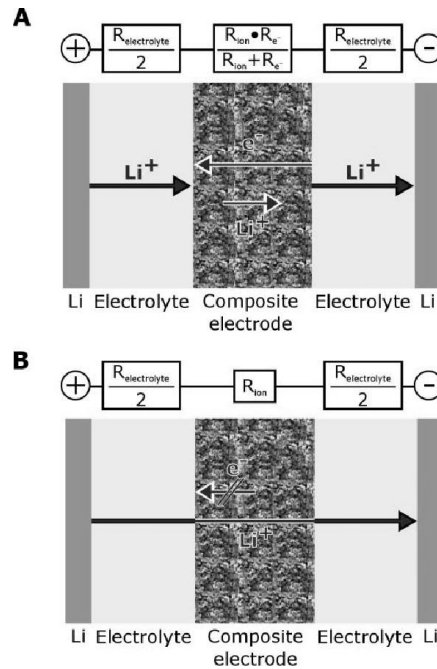


Fig. 2: Determination of the ion transport resistance of a composite electrode in a Li metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | Li metal setup. A) Charge transport at high frequencies; B) Charge transport at low frequencies.

3. Experimental

Due to the air and moisture sensitivity of the used materials, all preparation steps were carried out in an argon filled glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany; $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm).

The solid electrolyte, a $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ glass (LPSI) with a total ionic conductivity of $\sigma_{\text{ion,electrolyte},25^\circ\text{C}} = (0.75 \pm 0.1) \text{ mS cm}^{-1}$, was prepared by mechanical milling using a high energy planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). A stoichiometric mixture of reagent grade powders of Li_2S (98%, abcr GmbH, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany), and LiI (99%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) was placed in a ZrO_2 pot (20 ml) with 10 ZrO_2 balls (10 mm diameter). The mixture was then milled at a rotational speed of 700 rpm for about 8 hours (5 min milling; 20 min rest period; 99 cycles).

For determining the ionic conductivity of the solid electrolyte, the as-prepared powder was pressed into pellets with a diameter of 6 mm by applying a pressure of 276 MPa for 30 min at room temperature. This was achieved with a hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) using polished stainless steel extrusion dies. The thickness of the pellets was determined by means of a micrometer caliper (Mitutoyo, Neuss, Germany). To ensure a sufficient electronic contact during the measurements, the pellets were coated with a gold layer on both faces using a sputter coater (108auto, Cressington, Watford, England) inside a glovebox. The pellets were then placed in a home-built, air-tight sample cell in a two-electrode arrangement. Impedance measurements were carried out using an Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) in the frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz with an applied AC voltage of 10 mV_{RMS}. The temperature was varied in the range from -120 °C to 160 °C using the Novocontrol Quatro Cryosystem. The maximum temperature offset during the measurements was fixed to ±1 °C.

The composite electrode mixture was prepared by blending the materials, Li₇P₂S₈I glass, Li₄Ti₅O₁₂ (Süd Chemie, Munich, Germany) and Super C 65 (Carbon Black, TIMCAL, Bodio, Switzerland) in a planetary ball mill using the same equipment as for the electrolyte preparation. For the blending process, a rotational speed of 150 rpm was used (5 min milling; 5 min pause; 10 cycles). The volume fractions of Li₄Ti₅O₁₂ and Li₇P₂S₈I glass were varied, while the volume fraction of carbon black was virtually constant (approx. 13-14 Vol%). The volume fractions of the different composite electrodes can be found in Tables S1 – S4.

The symmetric cells used for the ion transport resistance measurements are illustrated in Fig. 3. All cells were assembled inside a corundum tube (CC ceramic components, Mannheim, Germany) with an inner diameter of 9.8 mm using stainless steel extrusion dies.

“Type-A cells” were used for measurements based on the transmission-line model (TLM) and were composed of the following layers: composite electrode | electrolyte | composite electrode, see Fig. 3A. These cells were built by first compressing the electrolyte with a pressure of 1 t cm⁻² for 5 min.

Then, one composite electrode was added, and the setup was again consolidated with 1 t cm^{-2} for 5 min. After addition of the second composite electrode, the cell was first compressed with 1 t cm^{-2} for 5 min. Finally, the complete setup was compressed at 4 t cm^{-2} for 5 min, and the pressure was relaxed to 2 t cm^{-2} .

“Type-B cells” were used for the ion transport measurements under electron-blocking conditions and were composed of the following layers: lithium metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | lithium metal, see Fig. 3B. These cells were prepared as follows: First the electrolyte was compressed with 1 t cm^{-2} for 5 min. Then the electrode was added, and the setup was again consolidated with 1 t cm^{-2} for 5 min. Afterwards, more electrolyte was added on top of the electrode. Using a clean extrusion die on the side, where the extra electrolyte was added, the cell was first compressed with 1 t cm^{-2} for 5 min and then with 4 t cm^{-2} for 5 min. Finally, lithium powder (Rockwood Lithium, Frankfurt am Main, Germany) was added on both sides, and the cell was compressed with 1 t cm^{-2} .

“Type-C cells” were used for directly comparing the results of TLM-based measurements with those of measurements under electron-blocking conditions. These cells were composed of the following layers: lithium metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | composite electrode | electrolyte | lithium metal (see Fig. 3C). This cell was constructed by first building and characterizing a “type-A cell”. Then solid electrolyte was subsequently added on both sides. Employing clean extrusion dies, the setup was compressed with 1 t cm^{-2} for 5 min after each addition. After the second addition of electrolyte, the system was consolidated with 4 t cm^{-2} for 5 min. Finally, lithium powder (Rockwood Lithium, Frankfurt am Main, Germany) was added on both sides, and the cell was compressed with 1 t cm^{-2} .

All electrochemical measurements on the solid-state symmetrical cells were carried out using the potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Utrecht, Netherlands). Impedance spectra were recorded in potentiostatic mode at the open circuit potential. The frequency range

extended from 500 kHz to 0.3 mHz, and the AC voltage was set to 10 mV_{RMS}. For the analysis of the obtained spectra, the software RelaxIS (RHD Instruments, Darmstadt, Germany) was used.

After completion of the electrochemical measurements, the cells were embedded in a resin (Specific 40, Struers A/S, Willich, Germany) and were then cut into two pieces using a band saw. Images of the cross section were taken with an optical microscope (DM 2700 M, Leica, Wetzlar, Germany) in order to determine the thickness of the different layers.

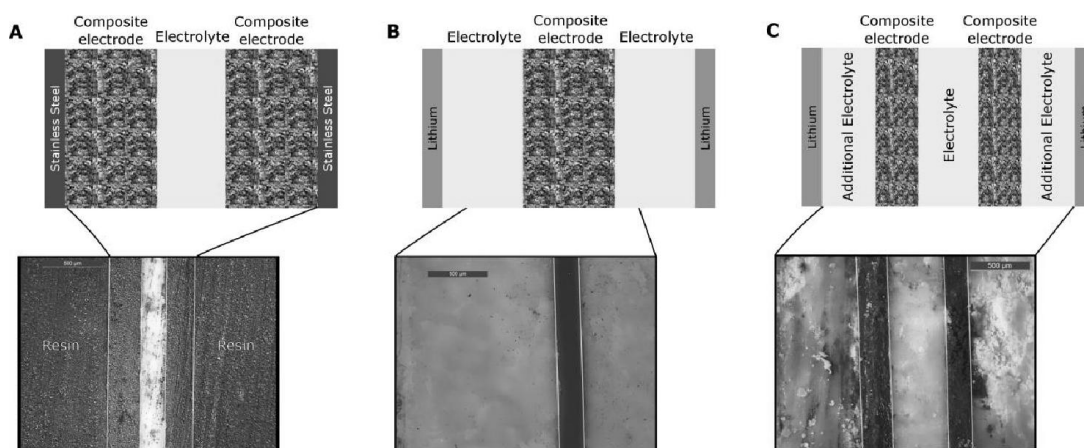


Fig. 3: Schematic illustrations and cross-sectional optical microscopy images of all measurement setups. A) Type-A cells: Symmetrical cells with the layers composite electrode|electrolyte|composite electrode were employed for TLM-based measurements; B) Type-B cells: Symmetrical cells with the layers lithium metal |electrolyte|composite electrode|electrolyte|lithium metal were used to measure the Li⁺ current through the composite electrode under electron-blocking conditions; C) Type-C cells: Symmetrical cells with the layers lithium metal | electrolyte | composite electrode| electrolyte | composite electrode | electrolyte | lithium metal were employed to carry out both types of measurements on the same composite electrodes.

4. Results and Discussion

4.1 Comparing tortuosities from different experimental setups

In Fig. 4, we show the impedance spectra of type-A cells with different thickness of *both* composite electrodes, $d_{\text{composites}}$. In order to facilitate the comparison of the impedance spectra, we subtract the high-frequency resistance, which is given by the resistance of the electrolyte layer between the composite layers, $R_{\text{electrolyte}}$. Interfacial resistances between the three layers are not detectable. All spectra are characterized by a typical non-Faradaic transmission-line behavior. The high charge transfer resistance is caused by the state-of-charge of the active material (0% SOC, composition $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). The high-frequency regime of the spectra is characterized by a 43° slope, which is very close to the 45° slope predicted by the ideal TLM. In the low-frequency regime, a capacitive behavior is seen, which is caused by double layer formation at the interface between the ion conducting and the electron conducting phase. The spectra were fitted by means of Eq. (5).

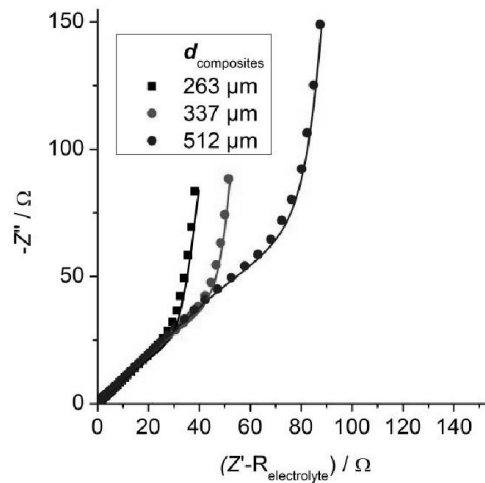


Fig. 4: Impedance spectra obtained for symmetrical type-A cells shown in Fig. 3A, with different thickness of *both* composite electrode layers, $d_{\text{composites}}$. In order to facilitate the comparison of the spectra, the electrolyte resistance $R_{\text{electrolyte}}$ was subtracted. Interfacial resistances between the layers were not detectable. The solid lines represent the best fits to Eq.(5). The total ionic conductivity of the pure electrolyte was $\sigma_{\text{ion,electrolyte},25^\circ\text{C}} = 0.68 \text{ mS cm}^{-1}$.

In Fig. 5, we plot the total ionic resistance R_{ion} versus the thickness of both composite electrode layers, $d_{\text{composites}}$. R_{ion} increases with $d_{\text{composites}}$ in a linear fashion. Taking into account the bulk ionic

conductivity of LPSI and the calculated volume fraction of LPSI (see table S1), we obtain an average tortuosity of $\tau_{\text{eff}} = 1.8 \pm 0.2$ from Eq. (2). This relatively low tortuosity value can be explained by the high volume fraction of the solid electrolyte phase of $\varepsilon = 0.66$. Using the Bruggeman relation for spherical particles, one would expect a tortuosity of $\tau_{\text{eff}} = 1.2$ [5].

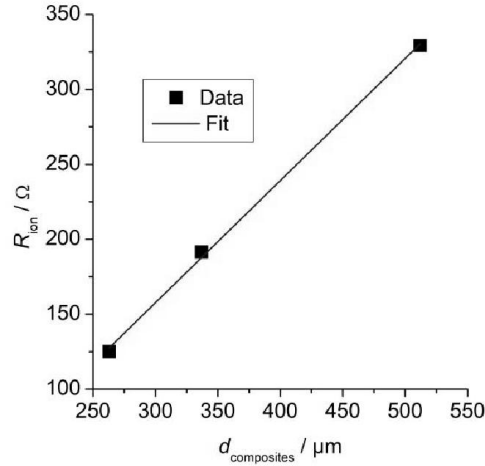


Fig. 5: Dependence of the ionic resistance of the composite electrodes, R_{ion} , on the thickness of *both* composite electrode layers, $d_{\text{composites}}$, for a volume fraction of the solid electrolyte of $\varepsilon = 0.66$.

Fig. 6 shows an impedance spectrum obtained for a type-B cell Li metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | Li metal. The spectrum was fitted by means of Eq. (12). According to Eq. (10), the high-frequency limiting impedance $Z_{\text{overall}, \omega \rightarrow \infty}$ can be identified with the resistance of the electrolyte layers, $R_{\text{electrolyte}}$, if the electronic resistance is negligible. As shown in Fig. S1, this is indeed the case. The electronic resistance of a typical composite electrode with a thickness of 231 μm was found to be $< 1 \Omega$. The value for the ionic resistance $R_{\text{ion}} = 154 \Omega$ obtained from the fit with Eq. (12) results in an effective tortuosity $\tau_{\text{eff}} = 1.6 \pm 0.2$.

In order to carry out TLM-based measurements and ion transport measurements under electron-blocking conditions on the *same* composites, we built a type-A cell and carried out TLM-based

measurements. Then we added an extra SE layer and an extra metallic Li layer, resulting in a type-C cell, which allows measurements under electron-blocking conditions. Fig. 7 shows a comparison of both measurements. The ionic resistance determined by the TLM-fit was $R_{\text{ion}} = 409 \Omega$, yielding an effective tortuosity of $\tau_{\text{eff}} = 2.0 \pm 0.2$. The subsequent measurement of the Li^+ ion current under electron-blocking conditions gave an ionic resistance of $R_{\text{ion}} = 420 \Omega$, yielding an effective tortuosity of $\tau_{\text{eff}} = 2.1 \pm 0.2$. This result shows that for this composite electrode, both measurements yield virtually identical effective tortuosities.

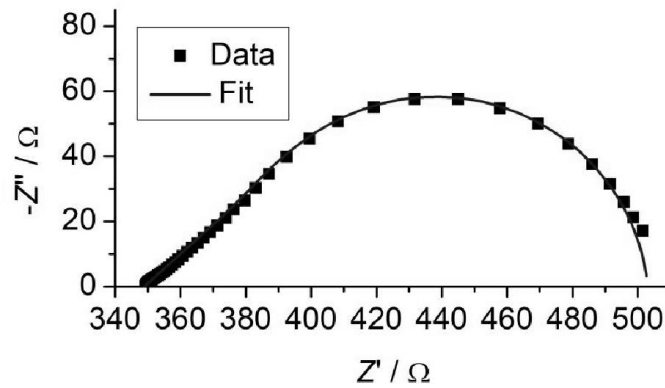


Fig. 6: Impedance spectrum for a type-B cell shown in Fig. 3B. The spectrum was recorded in a frequency range from 0.5 MHz to 70 mHz on a sample with a volume fraction of the solid electrolyte of $\varepsilon = 0.66$. The average thickness of the composite-electrode was $393 \mu\text{m}$, and the ionic conductivity of the pure electrolyte was $\sigma_{\text{ion,electrolyte},25^\circ\text{C}} = 0.81 \text{ mS cm}^{-1}$. The solid line represents the best fit to Eq. (12).

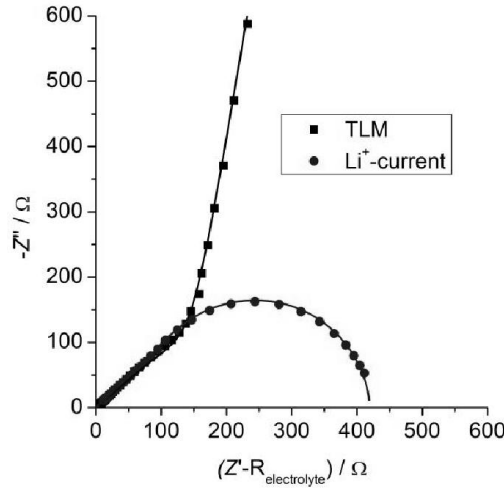


Fig. 7: Comparison of a TLM-based impedance measurement (black squares) and a Li^+ current measurements under electron-blocking conditions (blue circles) for a sample with a volume fraction of the solid electrolyte of $\varepsilon = 0.66$. The LPSI electrolyte resistance was subtracted from both spectra. The solid lines represent the best fits to Eq. (5) and to Eq. (12), respectively. The thickness of *both* composite electrodes was $780 \mu\text{m}$, and the ionic conductivity of the pure electrolyte was $\sigma_{\text{ion,electrolyte},25^\circ\text{C}} = 0.78 \text{ mS cm}^{-1}$.

4.2 Analysis of the tortuosity-volume fraction relation

In Fig. 8A we show a log-log plot of the effective tortuosity versus the volume fraction of the solid electrolyte. For volume fractions $\varepsilon \geq 0.4$, the TLM-based measurements and the measurements under electron-blocking conditions give very similar results. However for $\varepsilon = 0.3$, the TLM-based method yields a tortuosity value, which is almost one order of magnitude higher than the value obtained from the measurement under electron-blocking conditions. Here it is important to note that the tortuosity determined by the TLM-based approach is based on the assumption of uniform ion transport pathways, which is highly questionable at high volume fractions of active material particles. Since the ion transport resistance measured under electron-blocking conditions does not depend on this assumption, the τ_{eff} value obtained by this method should be more reliable.

For volume fractions $\varepsilon \geq 0.4$, the tortuosity vs. volume fraction data follow the Bruggeman relation with an exponent of $\alpha = 5.7$ for the TLM-based measurements and $\alpha = 5.6$ for the measurements under electron-blocking conditions. Both values are much higher than the value of $\alpha = 0.5$ for an ideal pore structure between spherical particles. The high Bruggeman exponent points to a significant increase of bottlenecks in the ion transport pathways (constrictivities), when the volume fraction of the solid electrolyte is reduced. The values also exceed the ones determined for LiFePO_4 electrodes filled with liquid electrolytes [9,10].

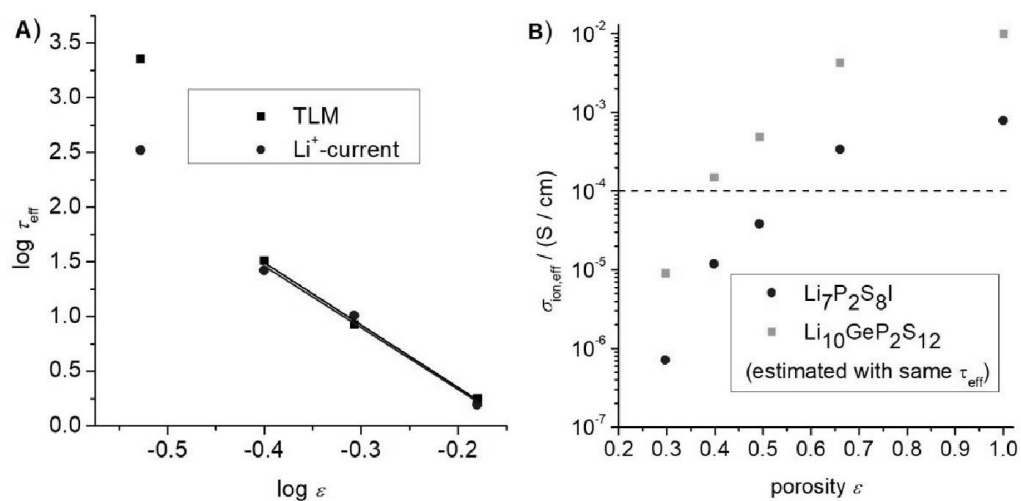


Fig. 8: A) Relation between effective tortuosity τ_{eff} and volume fraction of the solid electrolyte, ε , obtained from the TLM-based measurements (black squares) and from the Li^+ current measurements under electron-blocking condition (blue circles). The Bruggeman exponent α was determined from the linear fit in the log-log plot in a volume fraction range $\varepsilon = 0.4 - 0.66$. B) Effective ionic conductivity of the composite electrode calculated from the Li^+ current measurements under electron-blocking condition as illustrated in Fig. 3B. The blue dots represent the data measured in this study. The orange squares refer to composite electrodes with the same effective tortuosities, but with the solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ replaced by $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ exhibiting an ionic conductivity of $\sigma_{\text{ion,electrolyte},25^\circ\text{C}} = 10 \text{ mS cm}^{-1}$. The dashed line refers to an effective lithium ion conductivity of $10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$, which is the estimated value under anion-blocking conditions in a commercial Li-ion battery electrode filled with the standard liquid electrolyte (see text).

4.3 Comparing the effective ionic conductivities of solid-state composite electrodes and of composite electrodes filled with liquid electrolyte

In Fig. 8B, we plot the effective ionic conductivity of the composites, $\sigma_{\text{ion,eff}}$, versus the volume fraction of the solid electrolyte, ε . $\sigma_{\text{ion,eff}}$ decreases from 0.75 mS cm⁻¹ for the pure solid electrolyte ($\varepsilon = 1$) to about 10⁻⁶ S cm⁻¹ for $\varepsilon = 0.3$. Here it is important to note that $\sigma_{\text{ion,eff}}$ is an effective Li⁺ ion conductivity, since the solid electrolyte is a single Li⁺ ion conductor. In comparison, the liquid electrolytes used in conventional Li ion batteries with mobile Li⁺ ions and mobile PF₆⁻ anions exhibit a much higher ionic conductivity of the order of 10 mS cm⁻¹. However, during battery cycling, the PF₆⁻ anions are blocked at the electrolyte / active material interface, and the Li⁺ transference number under anion-blocking conditions is only 0.06 [19]. This leads to an effective Li⁺ ion conductivity under anion-blocking conditions of 0.6 mS cm⁻¹ for the pure electrolyte. For a commercial lithium iron phosphate composite electrolyte with $\varepsilon = 0.38$, Ender et al. obtained an effective tortuosity of $\tau_{\text{eff}} = 2.10$ [12]. This results in an effective Li⁺ ion conductivity of the composite electrode under anion-blocking conditions in the range of 10⁻⁴ S cm⁻¹. The value obtained in this study for a similar volume fraction of $\varepsilon = 0.4$ is 1.2 · 10⁻⁵ S cm⁻¹. In order to raise this value to 10⁻⁴ S cm⁻¹, a solid electrolyte with a lithium ion conductivity in the range of 5 – 10 mS cm⁻¹ is needed. Materials like Li_{9.53}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}, Li₁₀GeP₂S₁₂, and Li₁₀SnP₂S₁₂ [2,3,20] exhibit such high Li⁺ conductivities. Indeed, high power densities of ASSLBs with Li₁₀GeP₂S₁₂ and Li_{9.53}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3} solid electrolytes have already been demonstrated [2], however, the volume fraction of the solid electrolyte in these studies was very high ($\varepsilon \approx 0.65$), implying rather low energy densities. As shown in Fig. 8 b), composite electrodes with the same effective tortuosities as obtained in this study, but with the Li₇P₂S₈l electrolyte replaced by Li₁₀GeP₂S₁₂, would allow for similar power densities as in commercial Li-ion batteries at solid electrolyte volume fractions around $\varepsilon = 0.4$. If the effective tortuosity τ_{eff} at $\varepsilon = 0.4$ could be further reduced by preparing electrodes with improved ion transport pathways, e.g. by coating the active material particles with a solid electrolyte [21], the power density should even exceed commercial Li⁺ ion batteries.

5. Summary and Conclusion

Composite electrodes composed of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles, of a sulfide-based solid electrolyte, and of carbon black were built by blending the three components in a ball mill at low rotational speed and by subsequent compression under high pressure. While the volume fraction of carbon black was held constant, the volume fractions of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles and of a sulfide-based solid electrolyte were varied. The effective ion transport tortuosities of the composite electrodes were determined from impedance spectroscopic measurements on different symmetrical cells, based either on a transmission-line model approach or on the Li^+ ion current under electron-blocking conditions.

At solid electrolyte volume fractions $\varepsilon \geq 0.4$, both methods yielded very similar results for the ion transport tortuosity, while for $\varepsilon < 0.4$, the transmission-line model approach yielded a significantly higher tortuosity. From the $\tau_{\text{eff}}(\varepsilon)$ data at $\varepsilon \geq 0.4$, a Bruggeman exponent of 5.6 – 5.7 was obtained, which is much higher than typically found for composite electrodes containing a liquid electrolyte. The high Bruggeman exponents indicate that the bottlenecks in the ion transport pathways (constrictivities) increase strongly, when the volume fraction of the solid electrolyte is reduced. Nevertheless, our results show that at volume fractions ε around 0.4, the power densities of solid-state battery electrodes are comparable to battery electrodes filled with liquid electrolyte, provided that a highly conductive solid electrolytes with conductivities around $5 - 10 \text{ mS cm}^{-1}$ can be successfully integrated into composite electrodes. If preparation methods for reducing the ion transport constrictivities at low volume fractions, such as coating of active material particles by a solid electrolyte [21], are used, the power density of solid-state composite electrodes should even exceed their liquid-electrolyte counterparts.

6. Author Contributions

N. Kaiser and S. Spannenberger contributed equally.

7. Acknowledgments

We would like to thank Toyota Motor Cooperation for the financial support of this work, Rockwood Lithium for kindly providing lithium powder, and Jochen Mogk for determining the densities of the solid electrolyte and Super C 65, respectively.

References

- [1] Y. KATO, K. KAWAMOTO, R. KANNO, M. HIRAYAMA, Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, *Electrochemistry* 80 (2012) 749–751.
- [2] Y. KATO, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. HIRAYAMA, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. KANNO, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy* 1 (2016) 16030.
- [3] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. HIRAYAMA, R. KANNO, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. KATO, S. Hama, K. KAWAMOTO, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686.
- [4] M. Ebner, D.-W. Chung, R.E. García, V. Wood, Tortuosity Anisotropy in Lithium-Ion Battery Electrodes, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301278.
- [5] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys.* 5 (1935) 636–664.
- [6] M. Matyka, A. Khalili, Z. Koza, Tortuosity-porosity relation in porous media flow, *Phys. review. E* 78 (2008) 26306.
- [7] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chem. Eng. Sci* 62 (2007) 3748–3755.

- [8] D.-W. Chung, M. Ebner, D.R. Ely, V. Wood, R. Edwin García, Validity of the Bruggeman relation for porous electrodes, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 21 (2013) 74009.
- [9] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1373-A1387.
- [10] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources* 188 (2009) 592–600.
- [11] G. Inoue, M. Kawase, Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 342 (2017) 476–488.
- [12] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, E. Ivers-Tiffée, Quantitative Characterization of LiFePO₄ Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A972-A980.
- [13] Z. Siroma, T. Sato, T. Takeuchi, R. Nagai, A. Ota, T. Ioroi, AC impedance analysis of ionic and electronic conductivities in electrode mixture layers for an all-solid-state lithium-ion battery, *J. Power Sources* 316 (2016) 215–223.
- [14] L. Zhang, X. Zhan, Y.T. Cheng, M. Shirpour, Charge Transport in Electronic-Ionic Composites, *J. phys. chem. lett* 8 (2017) 5385–5389.
- [15] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, Anomalous transport effects in the impedance of porous electrodes, *Electrochem. Comm.* 1 (1999) 429–435.
- [16] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi, Impedance Spectroscopy Characterization of Porous Electrodes under Different Electrode Thickness Using a Symmetric Cell for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 4612–4619.
- [17] C.-C. Chen, L. Fu, J. Maier, Synergistic, ultrafast mass storage and removal in artificial mixed conductors, *Nature* 536 (2016) 159–164.
- [18] C.-C. Chen, J. Maier, Synergistic silver storage in the composite RbAg₄Is, *Solid State Ion.* 312 (2017) 97–105.
- [19] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, Li⁺ Transference Numbers in Liquid Electrolytes Obtained by Very-Low-Frequency Impedance Spectroscopy at Variable Electrode Distances, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A714-A721.
- [20] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, Li₁₀SnP₂S₁₂: an affordable lithium superionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15694–15697.

[21] K.H. Park, D.Y. Oh, Y.E. Choi, Y.J. Nam, L. Han, J.-Y. Kim, H. Xin, F. Lin, S.M. Oh, Y.S. Jung, Solution-Processable Glass $\text{LiI-Li}_4\text{SnS}_4$ Superionic Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1874–1883.

The Influence of Void Space on Ion Transport in a Composite Cathode for All-Solid-State Batteries

Dzmitry Hlushkou[†], Arved E. Reising[†], Nico Kaiser[†], Stefan Spannenberger[†], Sabine Schlabach[‡], Yuki Kato[§], Bernhard Roling[†], and Ulrich Tallarek^{†,}*

[†] Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4,
D-35032 Marburg, Germany

[‡] Institute for Applied Materials and Karlsruhe Nano Micro Facility, Karlsruhe Institute of
Technology, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

[§] Advanced Technology 1 Division, Toyota Motor Europe, B-1930 Zaventem, Belgium

* Corresponding author.

E-mail: tallarek@staff.uni-marburg.de.

Phone: +49-(0)6421-28-25727; Fax: +49-(0)6421-28-27065.

ABSTRACT

Electrodes in high-energy all-solid-state lithium batteries are typically composites, consisting of mixtures of a Li storage material and a solid electrolyte. Ion transport in such composite electrodes plays an important role for battery performance. A key parameter characterizing effectiveness of ion transport is the tortuosity. While the tortuosity of separators and porous electrodes used in liquid-electrolyte batteries has been already investigated, there is a lack of data for electrodes of all-solid-state batteries. In this work, we present results for the tortuosity of a typical composite cathode, consisting of LiCoO_2 active material particles and a sulfide-based solid electrolyte. To get values for tortuosity, two different approaches were followed. The first one is based on impedance spectroscopic measurements of the stationary Li^+ current across the composite. The second approach combines three-dimensional reconstruction of the electrode structure based on focused ion-beam scanning electron microscopy with numerical simulations of ion transport in the reconstructed electrode. The presented results demonstrate a significant effect of residual voids in the composite electrode on the ion transport tortuosity. Careful attention should therefore be paid to the actual amount of void space formed during the preparation of composite electrodes as key component of all-solid-state batteries.

KEYWORDS: All-solid-state battery; Composite cathode; Ion transport; Tortuosity; Physical reconstruction; Random-walk particle-tracking method.

1. Introduction

All-solid-state lithium batteries (ASSLIBs) are promising as next-generation energy source in electric vehicles. Compared to conventional lithium-ion batteries containing liquid electrolytes, ASSLIBs exhibit potentially higher energy densities. These energy densities can be achieved by using lithium metal as anode material, when Li dendrite growth is successfully suppressed through the electrolyte [1,2], and by bipolar stacking of individual battery cells, so that casing material can be substantially reduced [3]. ASSLIBs also promise for higher power densities, since new solid electrolytes (SEs) like $\text{Li}_{9.53}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$, and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass ceramics outperform carbonate-based liquid electrolytes [3–6]. While the total conductivity of the new SEs is similar to that of carbonate-based liquid electrolytes, the Li^+ transference number of the SEs is very close to unity, in contrast to low Li^+ transference numbers of typical liquid electrolytes under anion-blocking conditions [7].

However, a high power density of ASSLIBs can be achieved only, if fast ion transport in their composite electrodes is realized. These composite electrodes consist of active material particles, SE particles, and (if necessary) conductive additives, such as carbon black. Unlike conventional lithium-ion batteries, in which a liquid electrolyte penetrates the entire void space of porous electrodes and wets all the active material particles, the composite electrodes of ASSLIBs are prepared by blending SE particles with active material particles. For cathode active materials like LiCoO_2 (LCO), this turns out to be a challenging task. Since sulfur-based SEs are not stable in direct contact with LCO, the LCO particles have to be coated with a thin (~10 nm) layer of an oxide-based SE, such as LiNbO_3 [8]. Consequently, the blending process has to be nondestructive with respect to the coating. Otherwise, the cell performance would be impeded by resistive interfacial layers between LCO and sulfur-based electrolyte [9]. It is therefore problematic to employ high-energy ball milling and mortar mixing for preparation

of the cathodes. On the other hand, alternative soft-blending techniques do not necessarily provide the same homogeneity of the mixture as ball milling techniques.

Since a reproducible, homogeneous structure of ASSLIB electrodes is not easily achieved, a detailed understanding of the influence of microstructural properties on battery performance becomes of major interest. One key parameter with a strong impact on battery performance is the tortuosity characterizing ion transport in the composite electrodes. This parameter reflects the reduction of ion transport in a composite electrode compared to the transport in an ideal composite system, where ions migrate along straight, uniform pathways. While ion transport tortuosity has been investigated for a number of electrodes and separators in liquid-electrolyte batteries [10–15], data available for ion transport in composite electrodes of ASSLIBs remain scarce [16–18].

In this work, we follow two different approaches to determine the ion transport tortuosity for a typical ASSLIB cathode, consisting of LCO active material particles and a sulfide-based SE. The first approach is based on determination of the stationary Li^+ current across the composite electrode by an impedance spectroscopic measurement on a symmetrical cell Li metal | solid electrolyte | composite electrode | solid electrolyte | Li metal. The second approach combines the three-dimensional (3D) physical reconstruction of the electrode microstructure by focused ion-beam scanning electron microscopy (FIB-SEM) with 3D numerical simulations of ion transport in the reconstructed electrode. This combination allows to analyze the influence of electrode microstructure on the effective transport characteristics, which is prerequisite to the establishment of accurate morphology–transport relationships.

2. Theory

The ionic conductivity of a composite electrode ($\sigma_{\text{ion,composite}}$) is given by

$$\sigma_{\text{ion,composite}} = \frac{d}{R_{\text{ion}}A}, \quad (1)$$

where R_{ion} is the ion transport resistance of the electrode, while d and A are denote thickness and area of the electrode, respectively. In the ideal case, $\sigma_{\text{ion,composite}}$ is determined by the volume fraction of the electrolyte (ε) and by the ionic conductivity of the pure electrolyte phase, $\sigma_{\text{ion,electrolyte}}$:

$$\sigma_{\text{ion,composite}} = \varepsilon\sigma_{\text{ion,electrolyte}} \quad (2)$$

The ionic conductivity-based tortuosity of real composite electrodes (τ_{cond}) describes the deviation from this ideal behaviour:

$$\tau_{\text{cond}} = \frac{\sigma_{\text{ion,electrolyte}}}{\sigma_{\text{ion,composite}}} \varepsilon \quad (3)$$

Experimentally, ion transport resistance R_{ion} can be determined by impedance spectroscopy on a symmetrical cell Li metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | Li metal [19]. The overall impedance of this cell (Z_{overall}) is the sum of the resistances of two electrolyte layers ($2R_{\text{electrolyte}}$), the impedance of the composite electrode ($Z_{\text{composite}}$), and the impedance of all the interfaces in the cell ($Z_{\text{interfaces}}$):

$$Z_{\text{overall}} = 2R_{\text{electrolyte}} + Z_{\text{composite}} + Z_{\text{interfaces}} \quad (4)$$

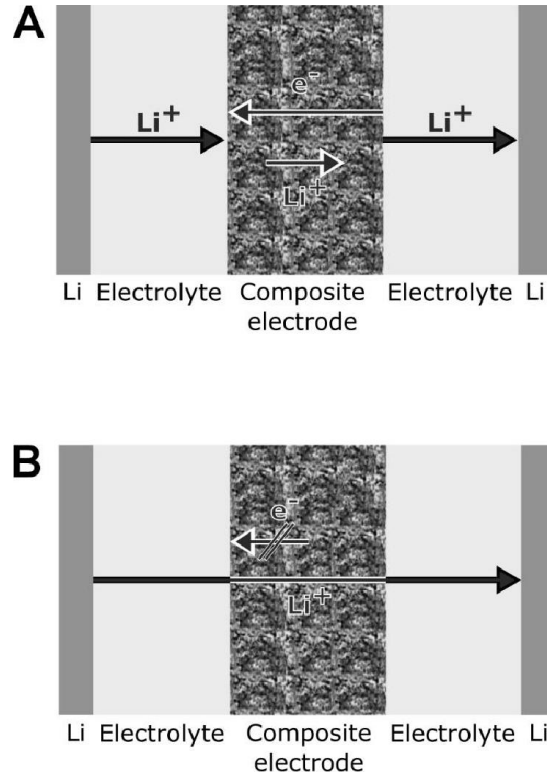


Figure 1. Determination of the ion transport resistance of a composite electrode using a symmetrical cell Li metal | electrolyte | composite electrode | electrolyte | Li metal. (A) Charge transport at high frequencies. (B) Charge transport at low frequencies.

At high frequencies, the overall impedance is governed by the resistance of the electrolyte layers and the impedance of the interfaces:

$$Z_{\text{high frequencies}} = 2R_{\text{electrolyte}} + Z_{\text{interfaces}} \quad (5)$$

The composite impedance $Z_{\text{composite}}$ is negligible, if the electronic resistance of the composite electrode R_{e-} is much smaller than the ion transport resistance R_{ion} and much smaller than the electrolyte resistance $2R_{\text{electrolyte}}$, see Figure 1A. At low frequencies (Figure 1B), the mobile electrons in the composite are blocked by the electrolyte layers and Li concentration profiles

are formed in the composite. This leads to a Warburg-short type impedance of the composite electrode, so that the overall impedance at low frequencies can be written as:

$$Z_{\text{low frequencies}} = 2R_{\text{electrolyte}} + R_{\text{interfaces}} + \frac{R_{\text{ion}}}{(i\omega\beta)^\alpha} \tanh(i\omega\beta)^\alpha \quad (6)$$

$R_{\text{interfaces}}$ is the Ohmic resistance of all interfaces, and β is the time-constant for establishing stationary Li concentration profiles across the composite electrode. In the ideal case, $\alpha = 0.5$. After determining R_{ion} from a fit of the low-frequency impedance data by Eq. (6), Eqs. (1) and (3) can be used to calculate the ionic conductivity-based tortuosity τ_{cond} .

3. Experimental

3.1. Electrochemical characterization

Due to the air and moisture sensitivity of the used materials, all preparation steps were carried out in an argon-filled glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany; $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm and $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm).

The employed SE, a $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ glass (LPSI glass) with an overall ionic conductivity of $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 0.7 \text{ mS cm}^{-1}$, was prepared by mechanical milling using a high-energy planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). A stoichiometric mixture of reagent grade powders of Li_2S (98%, abcr, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany), and LiI (99%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) was placed in a ZrO_2 pot (20 ml) with ten ZrO_2 balls (10 mm diameter). The mixture was then milled at a speed of 700 rpm for about 8 hours (5 min milling; 20 min pause; 99 cycles).

For electrochemical characterization of the SE, the as-prepared powder was pressed into pellets (6 mm-diameter) by applying a pressure of 276 MPa for 30 min at room temperature. This was achieved with a hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) using polished

stainless steel extrusion dies. The pellet thickness was determined with a micrometer screw (Mitutoyo, Neuss, Germany). To ensure sufficient electronic contact during measurements, the pellets were coated with a gold layer on both faces using a sputter coater (108auto, Cressington, Watford, UK) and fixed in a home-built, air-tight sample cell in a two-electrode arrangement. Impedance measurements were realized using an Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) in the frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz with an applied AC voltage of 10 mV_{rms}. Temperature was varied in the range from –120°C to 160°C with a Quatro Cryosystem (Novocontrol Technologies, Montabaur, Germany). The maximum temperature change during the measurements was limited to ±1°C.

For the cathode mixture, LCO particles with an average size of about 5 µm were used. These particles had been coated by a LiNbO₃ layer of ~12 nm thickness (kindly provided by Toyota Motor Europe, Zaventem, Belgium). LCO and SE were blended first by using a Vortex mixer for 10 minutes and afterwards overnight by means of a home-built low-energy ball mixer with 3 mm ZrO₂ balls.

Table 1. Cathode composition.

Compound	ρ [g cm ⁻³]	wt [%]	Volume fraction [%]
LiCoO ₂	5.1	59	38
Solid electrolyte	2.2	41	62

The anode mixture used for constructing a chargeable battery cell was prepared by blending Li₄Ti₅O₁₂ (Süd Chemie, Munich, Germany), SE, and Super C 65 (Carbon Black, TIMCAL, Bodio, Switzerland) in a planetary ball mill with the same equipment used for the preparation of the electrolyte (Table 2). For the blending process, the rotational speed was set to 150 rpm (5 min milling; 5 min pause; 10 cycles).

Table 2. Anode composition.

Compound	ρ [g cm ⁻³]	wt [%]	Volume fraction [%]
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	3.5	30	21
Solid electrolyte	2.2	60	66
Super C 65	1.9	10	13

All cells were assembled in a corundum tube with inner diameter of 9.8 mm using stainless steel extrusion dies.

Symmetrical cells of the type Li metal | LPSI electrolyte | composite electrode | LPSI electrolyte | Li metal with delithiated LCO as active material in the composite electrode were prepared as follows: First, a complete solid-state battery cell with Li₄Ti₅O₁₂ composite anode and LiCoO₂ composite cathode was assembled and partially charged, resulting in a composition of cathode active material particles of about Li_{0.71}CoO₂. Then, the Li₄Ti₅O₁₂ composite anode was removed by means of a sanding process. Afterwards, SE layers were added on both sides of the composite cathode and the setup was compressed at 4 t cm⁻² for 5 min. Finally, lithium powder (Rockwood Lithium, Frankfurt am Main, Germany) was added on both sides and the cell was compressed at 1 t cm⁻².

Electrochemical measurements on solid-state cells were run with the potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands). Impedance spectra were recorded in the potentiostatic mode at the open circuit potential. The frequency range extended from 500 kHz to 0.3 mHz and the AC voltage was set to 10 mV_{rms}. For analysis of the spectra, the RelaxIS software (RHD Instruments, Darmstadt, Germany) was used.

After completion of the electrochemical measurements, the cells were embedded in an epoxy resin (Specifix 40, Struers A/S, Willich, Germany) and cut into two pieces by a band saw. An

image of the cross section of one piece was taken with an optical microscope (DM 2700 M, Leica, Wetzlar, Germany) to determine the thickness of the composite electrode.

The electrode employed for FIB-SEM tomography was prepared as follows. 37.7 mg of the cathode mixture were mechanically blended with epoxy resin and pressed into pellets with a diameter of 0.95 cm by applying pressure of 4 t cm^{-2} for 14 h at room temperature (sufficient for the resin to harden). To stabilize the pellet and allow removal of excess resin, a stainless steel frit (JR-5FR6-5, 0.95 cm diameter, 1.02 mm thickness, $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ pore size, VICI AG International, Schenkon, Switzerland) was used on one side of the sample.

3.2. FIB-SEM tomography

For the FIB-SEM tomography, the prepared composite cathode was fixed on a sample holder with a conductive carbon pad (PLANO Leit-Tabs, Plano, Wetzlar, Germany). Conductive silver paint (Schnell trocknendes Leitsilber ACHSEON 1414, Plano, Wetzlar, Germany) was used to realize direct electrical contact between sample holder and cathode surface. To further increase sample conductivity and reduce charging effects, a thin gold layer was deposited at a current of 40 mA for 60 s onto the sample's surface by sputter coating (108auto, Cressington, Watford, UK).

FIB slice-and-view tomography was performed on a Strata 400S dual-beam FIB system (FEI, Hillsboro, OR) at the Karlsruhe Nano Micro Facility, Karlsruhe Institute of Technology. With a focused beam of Ga^+ ions at 30 kV and a current of 0.9 nA, a $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ thick protective carbon layer was deposited above the region of interest to reduce curtaining effects. This region was exposed with a focused beam of Ga^+ ions at 30 kV and a current of 20 nA.

4. Results and discussion

4.1. Impedance spectroscopic analysis of the ionic conductivity-based tortuosity τ_{cond}

Figure 2 depicts the impedance spectrum of a symmetrical cell Li metal | LPSI electrolyte | composite cathode | LPSI electrolyte | Li metal. The high-frequency part of the spectrum is determined by the electrolyte resistance $2R_{\text{electrolyte}}$ and by a semicircle, which is most likely caused by the impedance of interfaces in the cell, $Z_{\text{interfaces}}$. The low-frequency part of the spectrum is characterized by a Warburg-short behavior as described by Eq. (6). A fit of the low-frequency data by Eq. (6) yields an ion transport resistance of $R_{\text{ion}} = (97 \pm 2) \Omega$. Figure 2 also shows a cross-sectional optical microscopy image used to determine the thickness of the composite electrode. By means of Eqs. (1) and (3) an ionic conductivity-based tortuosity of $\tau_{\text{cond}} = 1.6 \pm 0.1$ was obtained.

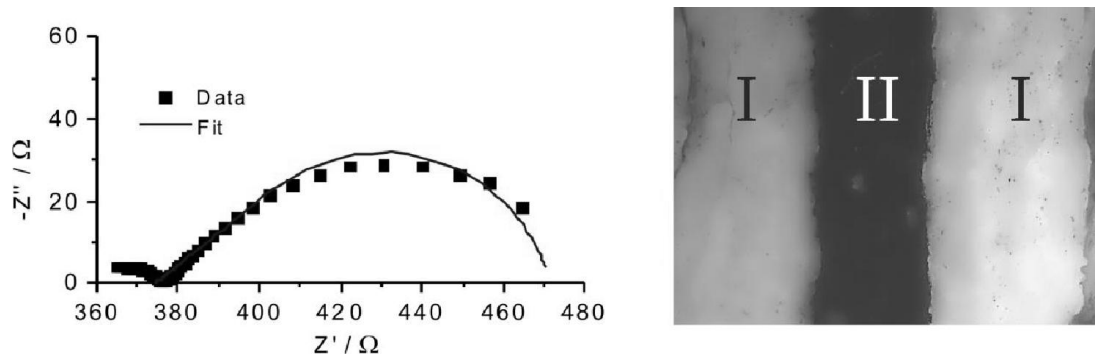


Figure 2. Impedance spectrum for a symmetrical cell Li metal | LPSI electrolyte | composite cathode | LPSI electrolyte | Li metal. The spectrum was recorded in the frequency range from 1 MHz to 0.3 mHz. The cross-sectional optical microscopy image shows the composite cathode (II) between the SE layers (I). The average thickness of the composite cathode (II) was $(208 \pm 5) \mu\text{m}$.

4.2. Morphological reconstruction of a composite cathode

The sample prepared for acquisition of the image stack by FIB-SEM tomography is shown in Figure 3. A stack of images was generated using the Slice&View package of the instrument software, applying a 30 kV Ga⁺ ion beam with a current of 6.5 nA to remove sequentially individual slices of the sample in *x-y* plane (cf. Figure 3). After each slicing step, the newly generated *x-y* surface of the sample was imaged by the SEM unit (operating at an acceleration voltage of 5 kV). The final stack consisted of 590 images acquired with a resolution of 2048 × 1768 pixels along *x*- and *y*-direction, respectively, resulting in a pixel size of 35.6 nm and in a distance between slices (along *z*-direction) of 100 nm.

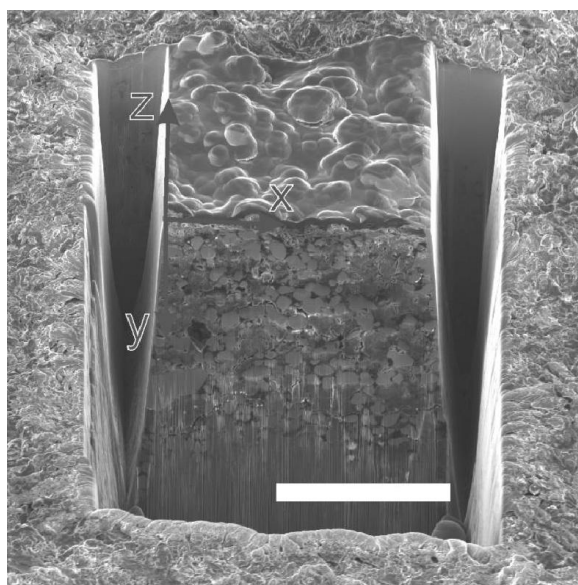


Figure 3. Selected sample after preparation for FIB-SEM tomography, just before acquisition of the image stack (scale bar: 40 μ m).

Subsequently, a multi-step restoration process (see Supporting Information for further details) was applied to enhance the quality of the acquired image stack. The procedure adopted to the

present sample was inspired by protocols that we have developed and optimized previously for reconstructions based on FIB-SEM or serial block-face SEM [20–22]. The main purpose of the restoration process is to (i) correct stage drift between images, (ii) correct intensity gradients due to shadowing induced by the surrounding sample material and instrument geometry, (iii) eliminate artifacts from the cutting procedure, and (iv) reduce image size to the area of interest. A sample slice from the restored image stack is shown in Figure 4A.

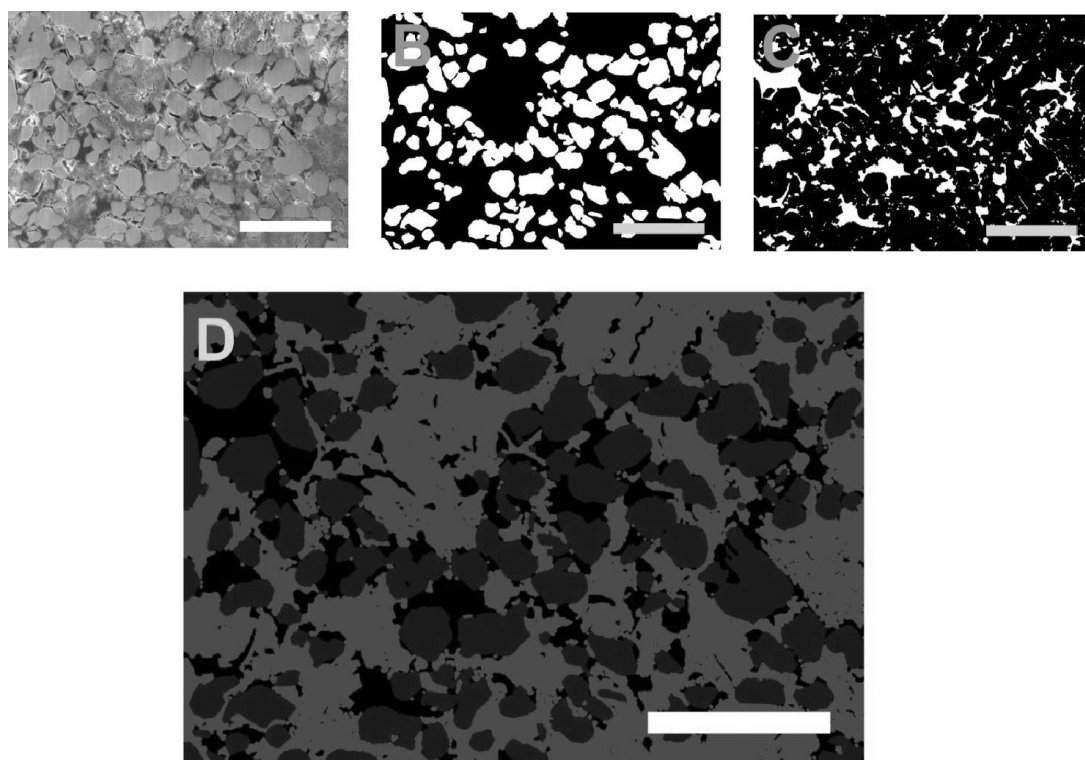


Figure 4. Reconstruction process for a single slice of the composite cathode (all scale bars: 15 μm). (A) Image after restoration process. (B) LCO phase (white) after finished reconstruction. (C) Void space (white) combining the resin-filled volume and residual void volume. (D) Final image combining the three reconstructed phases: blue – LCO particles; red – SE; black – void space. SE was assigned as volume neither occupied by LCO nor void phase.

In the next step, each pixel of the restored image stack was assigned to one of the phases, i.e., to LCO particles, SE, or interstitial void space. The latter combines all space occupied by the stabilizing resin and residual voids. To reconstruct LCO phase and void phase, two different multi-step procedures were employed (see Supporting Information). Example slices from the resulting stacks are shown in Figures 4B and 4C. The SE was assigned to space occupied by neither LCO nor the void phase. An example slice containing all three phases (blue: LCO, red: SE, black: void space) is shown in Figure 4D. The final reconstructed volume adds up to $55.9 \mu\text{m} \times 38.9 \mu\text{m} \times 58.1 \mu\text{m}$ (with a voxel size of $35.6 \times 35.6 \times 100.0 \text{ nm}^3$) and is exemplarily shown for the LCO phase in Figure 5.

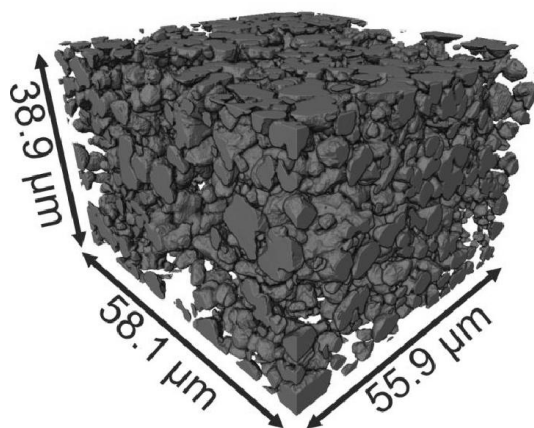


Figure 5. Distribution of the LCO phase (highlighted in blue) in the reconstructed volume of the composite cathode.

4.3. Chord length distribution analysis of the reconstruction

The morphology of the reconstructed domain from the composite electrode was analyzed on the basis of chord length distributions (CLDs), as described in [23]. This approach allows the detailed morphological analysis of a multiphase (composite) material without requiring any assumption on its geometry. CLDs were obtained by first placing seed points randomly in the

reconstructed volume. From each seed point, vectors were projected in 26 angularly equally spaced directions, until they hit an interface between two different phases (or the border of the reconstruction). The lengths of two opposing vectors were combined to a chord, but if one of the vectors reached the reconstruction border, the corresponding pair of vectors was discarded. This procedure was continued until 10^6 chords were obtained for each phase (LCO, SE, void). Chord lengths were collected in histograms, which were fitted to a k -Gamma function using the Levenberg-Marquardt algorithm [24]:

$$f(l_{\text{chord}}) = \frac{k^k}{\Gamma(k)} \frac{l_{\text{chord}}^{k-1}}{\mu^k} \exp\left(-k \frac{l_{\text{chord}}}{\mu}\right) \quad (8)$$

In Eq. (8), l_{chord} denotes the length of a chord, $\Gamma(k)$ is the Gamma function, μ is the mean chord length as the first-moment parameter of location of the distribution, and $k = \mu^2/\sigma^2$ (with σ , the standard deviation of the CLD) is a second-moment parameter defining the statistical dispersion of the distribution function.

It has been shown that Eq. (8) describes the CLD for composite materials showing correlated disorder [23]. This function returns two descriptive parameters, μ and k , which characterize the mean feature size and heterogeneity of the analyzed phase, respectively (larger k -values indicated higher homogeneity). μ - and k -values as well as the volume fractions for the three phases of the reconstruction are summarized in Table 3.

Table 3. Morphological parameters for the reconstructed composite cathode.

	LCO	interparticle ^a	void phase	SE
Volume fraction [%]	33.1	66.9	13.2	53.7
μ [μm]	3.3	9.4	1.3	5.2
k [-]	3.64	1.43	2.48	1.54

^a “Interparticle” refers to the consolidation of SE phase and interstitial void phase to one interparticle phase.

The ratio between volume fractions of LCO phase and SE phase in the reconstructed sample (0.616) is close to that in the initial mixture used for preparation of the composite cathode (0.613, cf. Table 1). However, the absolute volume fractions of LCO and SE are lower in the reconstruction due to the presence of the void phase. The mean chord length μ_{LCO} determined for the LCO particles in the reconstruction is 3.3 μm , the average SE thickness is 5.2 μm , and the average void size is 1.3 μm (Table 3). k -values in Table 3 indicate that the distribution of the three phases is relatively heterogeneous (in general, the lower the k -value the higher the heterogeneity). For instance, the $k_{\text{LCO}} = 3.64$ for the LCO particles is significantly lower than typical values for spherical particles. For example, spherical particles with a relative standard deviation of the particle diameter distribution of 15% return a k -value of ~ 12 . This underlines the irregular shape and wide size distribution of the LCO particles with respect to the ideal spherical shape and a narrow size distribution. $k_{\text{SE}} = 1.54$ for the SE phase reveals an even higher heterogeneity of the space for ionic conductance. For comparison, the interskeleton macropore space in monolithic materials used for efficient applications (with respect to the flow heterogeneity and mass transport) in liquid chromatography and heterogeneous catalysis, where a high homogeneity of the flow-through pores is mandatory, shows k -values of 2.5–3.0 for silica based materials [20,25] and of 1.2–1.6 for the already much poorer performing materials based on organic polymers [21,26].

The CLD analysis was also used to verify that the reconstructed volume shown in Figure 5 was large enough to provide representative values for the composite cathode. For the analysis of finite-size effects [27], CLDs were generated and evaluated (as described) in sub-volumes of the reconstruction with systematically increased edge length. Our finite-size study revealed that both μ and k attained asymptotic values for the acquired sample volume (see Figure S1, Supporting Information) regarding all phases of the composite electrode. This is a prerequisite

for a further meaningful utilization of the reconstruction as realistic 3D structural model in the simulations of ion transport and a comparison with the electrochemical characterization.

4.4. Ion transport simulations in the reconstructed composite cathode

The tortuosity τ_{cond} determined with Eq. (3) characterizes the effect of electrode morphology on a macroscopic transport property, the ionic conductivity. It has been demonstrated [28] that the morphology of a composite medium under certain conditions similarly affects other macroscopic transport properties, like the effective diffusion coefficient D_{eff} . This originates in the mathematical equivalence of equations describing electromigrative and diffusive fluxes (Ohm's law and Fick's first law, respectively). Therefore, the ionic conductivity σ_{ion} is related to the diffusion coefficient of the mobile ions through a linear relationship [29]

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{(zq_e)^2 N_V}{k_B T H_R} D, \quad (9)$$

where z denotes the ionic valency, q_e is the elementary charge, N_V is the number density of mobile ions, k_B and T are the Boltzmann constant and temperature, respectively, and H_R is the Haven ratio. From Eqs. (3) and (9) it follows that

$$\tau_{\text{cond}} = \frac{\sigma_{\text{ion,electrolyte}}}{\sigma_{\text{ion,composite}}} \varepsilon = \frac{D_{\text{ion,electrolyte}}}{D_{\text{ion,composite}}} \varepsilon = \frac{D_{\text{ion,electrolyte}}}{D_{\text{ion,eff}}} = \tau_{\text{diff}} \quad (10)$$

Here, $D_{\text{ion,electrolyte}}$ is the diffusion coefficient of the mobile ions in bulk electrolyte, $D_{\text{ion,composite}}$ is the diffusion coefficient characterizing the overall diffusive transport through a composite electrode represented as a pseudo-homogeneous medium, and $D_{\text{ion,eff}}$ is the effective diffusion coefficient in the electrolyte phase of the composite electrode. Prerequisites for the validity of Eq. (10) are (i) the absence of volumetric and surface reactions, (ii) the absence of sorption

phenomena at the electrolyte–active material interface, and (iii) the impermeability of the active material for the ions.

To determine the effective diffusion coefficient $D_{\text{ion,eff}}$ in the reconstructed composite cathode, we employed a random-walk particle-tracking technique [30]. It is based on an equivalence of the diffusion equation (Fick's second law) and the stochastic differential equation describing the random walk of a tracer, which can be written in discrete form as

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \boldsymbol{\alpha}\sqrt{6D\Delta t} \quad (11)$$

Here, $\mathbf{r}(t)$ stands for the tracer position at time t , Δt is the elementary time-step of the random walk, and $\boldsymbol{\alpha}$ is a vector with random orientation and a length governed by a Gaussian distribution with zero mean and unity variance. Initially, a large number of $N = 10^7$ tracers is randomly distributed in the spatial domain of the reconstructed cathode that corresponds to the SE phase (red region in Figure 6A).

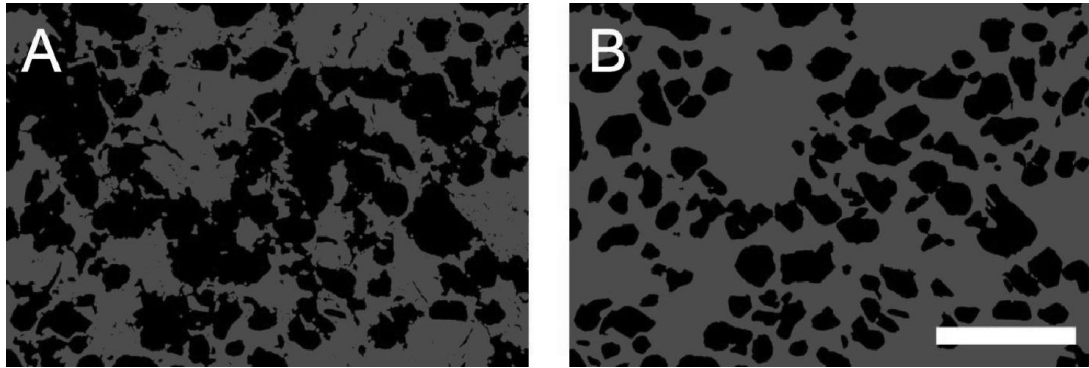


Figure 6. (A) Phase distribution in an individual slice of the reconstructed cathode. SE is shown in red. Black represents LCO particles and void space, which are both unavailable for diffusion of ions. The SE volume fraction is 53.7% (cf. Table 3). (B) Same slice, but voids are now filled with SE. Therefore, black represents only the LCO particles (cf. Figure 4B) and the SE volume fraction has increased to 66.9%. Scale bar: 15 μm .

During each time step Δt , the random displacement of every tracer due to diffusive motion was calculated from a Gaussian distribution with zero mean and a standard deviation of $(2D_{\text{ion,electrolyte}}\Delta t)^{1/2}$ along each Cartesian coordinate. The time step Δt was adjusted such that the mean diffusive displacement did not exceed $\Delta h/10$, where $\Delta h = 35.6$ nm is the spatial resolution of the reconstruction. To restrict diffusion to the SE phase, a multiple-rejection boundary condition [31] was implemented at the SE–LCO and SE–void interfaces, i.e., if a tracer crossed one of the interfaces, this displacement was rejected and recalculated until the tracer position was in the SE domain. After each time step, all tracer positions were monitored and a time-dependent diffusion coefficient $D(t)$ was determined according to

$$D(t) = \frac{1}{6N} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [\Delta \mathbf{r}_i(t)]^2, \quad (12)$$

where $\Delta \mathbf{r}_i(t)$ is the displacement of the i th tracer after time t . The effective diffusion coefficient $D_{\text{ion,eff}}$ was determined from the long-time asymptote of $D(t)$, corresponding to steady-state diffusion. The accuracy of this modeling approach was confirmed by comparing diffusion coefficients simulated in arrays of spherical particles [32,33] with values calculated using the analytical approach [34].

The black solid line in Figure 7 represents the normalized transient diffusion coefficient $D(t)/D_{\text{ion,electrolyte}}$ simulated in the reconstructed domain of the composite cathode as a function of the dimensionless diffusion time $t_D = 2D_{\text{ion,electrolyte}}t/(d_{\text{LCO}})^2$, where $d_{\text{LCO}} = 5$ μm is the mean size of the LCO particles. $t_D = 1$ corresponds to the average time needed for a tracer to diffuse the distance of d_{LCO} in the bulk electrolyte. The decrease of $D(t)$ with time from the initial $D_{\text{ion,electrolyte}}$ -value results from the spatial confinement of diffusing ions in the SE phase of the composite cathode. At short times, only a small fraction of the tracers experiences geometrical restrictions during their random walk due to the impermeability of the LCO particles and the voids. At long time, the transient diffusion coefficient approaches an asymptotic value of

$\sim 0.574D_{\text{ion,electrolyte}}$ (see the dashed black line in Figure 7; the superimposed stochastic noise is inherent to random processes). The asymptotic value corresponds to an effective diffusion coefficient $D_{\text{ion,eff}}$, which characterizes steady-state diffusion in the SE spatial domain. The corresponding value of $\tau_{\text{diff}} = D_{\text{ion,electrolyte}}/D_{\text{ion,eff}}$ is 1.74, close to the ionic conductivity-based tortuosity of $\tau_{\text{cond}} = 1.6 \pm 0.1$ analyzed by impedance spectroscopy (Section 4.1). The small difference between these τ -values is most likely caused by the small amount of mechanically stabilizing resin added in preparing the electrode for FIB-SEM tomography; it reduces the SE volume fraction compared to the electrode used for electrochemical characterization.

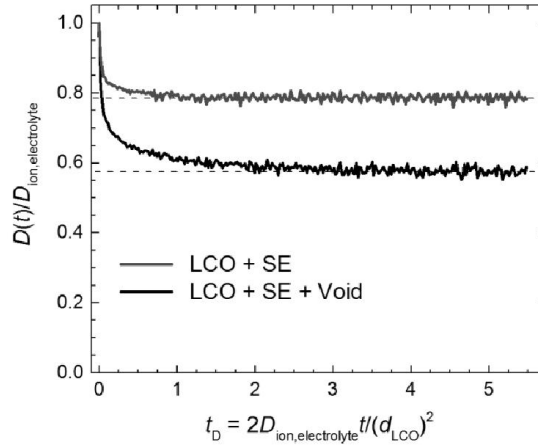


Figure 7. Simulated transient diffusion coefficient $D(t)$ in the reconstructed composite cathode (normalized by the ion diffusion coefficient in the bulk SE, $D_{\text{ion,electrolyte}}$) against the dimensionless diffusion time $t_D = 2D_{\text{ion,electrolyte}}t/(d_{\text{LCO}})^2$; $d_{\text{LCO}} = 5 \mu\text{m}$ is the mean size of the LCO particles. The black solid line represents results for the actual composition of the three-phase system (LCO, SE, void) in the reconstruction. The red solid line represents results for a fictitious composition, where all void space has been replaced by SE. Dashed lines indicate the asymptotic (long-time) values of $D(t)/D_{\text{ion,electrolyte}}$, which are used to extract corresponding diffusive tortuosities τ_{diff} .

The presented simulation approach was also applied to determine the effective diffusion coefficient in a composite cathode with a fictitious (void-free) composition of the phases: We kept identical the volume fraction (33.1%) and geometrical structure of the active material phase (Figure 5), but assumed that all voids were filled with SE (Figure 6B). This resulted in a higher SE volume fraction (66.9%) compared to the original reconstructed cathode (53.7%). The transient diffusion coefficient in this fictitious composite cathode and the corresponding effective diffusion coefficient are represented in Figure 7 by the red solid and red dashed lines, respectively. The relative increase by 13% in SE volume fraction gives rise to a significant increase (by 37%) in the effective diffusion coefficient, that is, from $0.574D_{\text{ion,electrolyte}}$ to $0.786D_{\text{ion,electrolyte}}$. Compared with the original cathode structure, the diffusive tortuosity in the fictitious composite structure decreases from 1.74 to 1.27.

The latter value is in good agreement with an estimation of the tortuosity according to the Bruggeman relation developed for spherical particles, $\tau_B = \varepsilon^{-0.5}$, where ε is the (interparticle) volume fraction available for diffusion [35]. For the fictitious cathode composition $\varepsilon = 0.669$ and the Bruggeman relation gives $\tau_B = 1.22$. This good agreement can be explained by the shape of LCO particles used to prepare the cathode, which – though irregular – still resembles spheres (Figures 5 and 6B). As a consequence, the interparticle space available for diffusion with the fictitious composition (i.e., without voids) is similar to that in a packing of spherical particles. At the same time, the Bruggeman relation significantly underestimates tortuosity for the cathode composition, where the interparticle space is not saturated with SE, but contains all the original voids. The corresponding reduction (13%) in the volume fraction of the space available for ion transport results in $\varepsilon = 0.537$ and the Bruggeman relation predicts $\tau_B = 1.34$, which is significantly lower than the tortuosity values obtained experimentally (1.6 ± 0.1) and through simulation (1.74).

Figure 6A visualizes that the geometry of the space available for ion transport (red region) differs clearly from the interparticle space in packings of spherical particles [19]. Therefore, the Bruggeman relation (accounting only for a change in volume fraction) cannot accurately predict the tortuosity in such an irregular geometry. The voids in the prepared cathode not only reduce the SE volume fraction compared to the initial mixture (53.7% vs. 62%), but also affect the entire morphology of the space available for ion transport. In contrast to the ideal composition (without voids) shown in Figure 6B, a relatively small additional volume fraction of voids (13%) in the prepared cathode already suffices to create a substantial number of fine and highly tortuous paths for ion transport in the SE, resulting in an enhanced resistivity. This is confirmed by CLD analysis (Table 3). The mean size of the interparticle space $\mu_{\text{interparticle}}$ determined for the ideal composition (66.9% LCO, 33.1% SE) is 9.4 μm . A reduction of the SE volume fraction by the 13% due to the voids results in $\mu_{\text{SE}} = 5.2 \mu\text{m}$. This implies that the establishment of accurate morphology–transport (and, further, functionality) relationships for composite materials requires comprehensive information on their morphology and cannot be based on mere values for the volume fractions of the constituent phases.

5. Conclusions

Ion transport tortuosity for the solid electrolyte in a composite cathode has been determined by two entirely different approaches. First, the ionic conductivity-based tortuosity τ_{cond} of the cathode was analyzed from impedance spectroscopic measurements using a symmetric cell Li metal | solid electrolyte | composite electrode | solid electrolyte | Li metal. The experimental value of τ_{cond} was 1.6 ± 0.1 . Complementary, a tomographic study of the composite cathode was performed using focused ion-beam scanning electron microscopy. From a stack of images (resolution: 35.6 nm) the three-dimensional microstructure of the cathode was reconstructed with respect to the active material phase, solid electrolyte, and void space. Subsequently, the

reconstruction was used to simulate the diffusive tortuosity τ_{diff} with a random-walk particle-tracking method. The simulated value of $\tau_{\text{diff}} = 1.74$ is close to the experimental value of $\tau_{\text{cond}} = 1.6 \pm 0.1$. The small difference can be explained by slight morphological variations of the electrodes prepared for the electrochemical characterization and the tomographic study. In the latter, a small amount of stabilizing resin was added to the initial mixture used for electrode preparation, whereas resin was absent in the composite electrode employed for the impedance spectroscopic measurements. The same simulation approach was applied also to determine the tortuosity in a void-free cathode, obtained from the reconstructed structure by replacing void space with solid electrolyte. This resulted in an increase of the solid electrolyte volume fraction from 53.7% to 66.9%. Simultaneously, this rather decent "improvement" in electrode composition was already sufficient to decrease the tortuosity of the solid electrolyte phase from 1.74 to 1.27.

An analysis of the void distribution in the reconstructed cathode revealed that the presence of the voids significantly changed the morphology of the solid electrolyte phase compared to the void-free cathode. The voids not only reduced the volume fraction of the phase available for ion transport, but also transformed the geometry of the solid electrolyte phase into a far more tortuous one through the generation of a large number of fine, highly tortuous paths hindering ion transport. This conclusion has been confirmed by chord length distribution analysis in the reconstructed cathode and the idealized electrode structure.

This problem associated with void space does not exist in conventional Li-ion batteries using liquid electrolytes, although entrapped air may give rise to similar consequences [36–38]. The liquid electrolyte ideally saturates the complete void space in the electrodes. In contrast, close attention should be paid to the actual amount of void space formed during the preparation of composite electrodes for all-solid-state batteries. It is not unlikely that the void space problem becomes worse for composite electrodes with smaller volume fractions of the solid electrolyte

than realized in the present study. Lower volume fractions are targeted to achieve batteries with high energy densities.

Acknowledgments

We thank Toyota Motor Europe (Zaventem, Belgium) for financial support and Rockwood Lithium (Frankfurt am Main, Germany) for lithium powder. The tomographic work reported in this paper has been supported by the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF), Karlsruhe Institute of Technology (Karlsruhe, Germany), under the KNMF long-term user proposal 2015-014-008069.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.xx.yyy>.

References

- [1] A. Mauger, M. Armand, C.M. Julien, K. Zaghib, Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries, *J. Power Sources* 353 (2017) 333–342. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.018.
- [2] C.R. Stoldt, S.-H. Lee, All-solid-state lithium metal batteries for next generation energy storage, *Transducers 2013*, Barcelona, Spain, 16–20 June 2013, pp. 2819–2822. DOI: 10.1109/Transducers.2013.6627392

- [3] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy* 1 (2016) 16030. DOI: 10.1038/NENERGY.2016.30.
- [4] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686. DOI: 10.1038/NMAT3066.
- [5] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: An affordable lithium superionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 15694–15697. DOI: 10.1021/ja407393y.
- [6] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 627–631. DOI: 10.1039/c3ee41655k.
- [7] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, Li^+ transference numbers in liquid electrolytes obtained by very-low-frequency impedance spectroscopy at variable electrode distances, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A714–A721. DOI: 10.1149/2.0811605jes.
- [8] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, LiNbO_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1486–1490. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.02.008.
- [9] W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder, Interface stability in solid-state batteries, *Chem. Mater.* 28 (2016) 266–273. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04082.

- [10] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W.A. Wall, H.A. Gasteiger, Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1373–A1387. DOI: 10.1149/2.1141607jes.
- [11] M. Ebner, D.-W. Chung, R.E. García, V. Wood, Tortuosity anisotropy in lithium-ion battery electrodes, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 13011278. DOI: 10.1002/aenm.201301278.
- [12] M. Ebner, V. Wood, Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A3064–A3070. DOI: 10.1149/2.0111502jes.
- [13] T. Hutzenlaub, A. Asthana, J. Becker, D. R. Wheeler, R. Zengerle, S. Thiele, FIB/SEM-based calculation of tortuosity in a porous LiCoO₂ cathode for a Li-ion battery, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 77–80. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.11.006.
- [14] Y. Saito, W. Morimura, R. Kuratani, S. Nishikawa, Ion transport in separator membranes of lithium secondary batteries, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 4702–4708. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00085.
- [15] G. Inoue, M. Kawase, Numerical and experimental evaluation of the relationship between porous electrode structure and effective conductivity of ions and electrons in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 342 (2017) 476–488. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.098.
- [16] Z. Siroma, T. Sato, T. Takeuchi, R. Nagai, A. Ota, T. Ioroi, AC impedance analysis of ionic and electronic conductivities in electrode mixture layers for an all-solid-state lithium-ion battery, *J. Power Sources* 316 (2016) 215–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.059.

- [17] T. Asano, S. Yubuchi, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Electronic and ionic conductivities of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2\text{-Li}_3\text{PS}_4$ positive composite electrodes for all-solid-state lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A3960–A3963. DOI: 10.1149/2.1501714jes.
- [18] Y. Kato, S. Shiotani, K. Morita, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, All-solid-state batteries with thick electrode configurations, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 607–613. DOI: 10.1021/acs.jpcelett.7b02880.
- [19] I.V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghbi, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources* 188 (2009) 592–600. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.032.
- [20] D. Stoeckel, C. Kübel, M.O. Loeh, B.M. Smarsly, U. Tallarek, Morphological analysis of physically reconstructed silica monoliths with submicrometer macropores: Effect of decreasing domain size on structural homogeneity, *Langmuir* 31 (2015) 7391–7400. DOI: 10.1021/la5046018.
- [21] T. Müllner, A. Zankel, A. Höltzel, F. Svec, U. Tallarek, Morphological properties of methacrylate-based polymer monoliths: From gel porosity to macroscopic inhomogeneities, *Langmuir* 33 (2017) 2205–2214. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00337.
- [22] A.E. Reising, S. Schlabach, V. Baranau, D. Stoeckel, U. Tallarek, Analysis of packing microstructure and wall effects in a narrow-bore ultrahigh pressure liquid chromatography column using focused ion-beam scanning electron microscopy, *J. Chromatogr. A* 1513 (2017) 172–182. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.07.049.

- [23] T. Müllner, K.K. Unger, U. Tallarek, Characterization of microscopic disorder in reconstructed porous materials and assessment of mass transport-relevant structural descriptors, *New J. Chem.* 40 (2016) 3993–4015. DOI: 10.1039/C5NJ03346B.
- [24] S. Bruns, U. Tallarek, Physical reconstruction of packed beds and their morphological analysis: Core-shell packings as an example, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 1849–1860. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.02.013.
- [25] K. Hormann, U. Tallarek, Analytical silica monoliths with submicron macropores: Current limitations to a direct morphology–column efficiency scaling, *J. Chromatogr. A* 1312 (2013) 26–36. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.087.
- [26] T. Müllner, A. Zankel, Y.Q. Lv, F. Svec, A. Höltzel, U. Tallarek, Assessing structural correlations and heterogeneity length scales in functional porous polymers from physical reconstructions, *Adv. Mater.* 27 (2015) 6009–6013. DOI: 10.1002/adma.201502332.
- [27] T. Müllner, A. Zankel, F. Svec, U. Tallarek, Finite-size effects in the 3D reconstruction and morphological analysis of porous polymers, *Mater. Today* 17 (2014) 404–411. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.07.003.
- [28] M.B. Clennell, Tortuosity: a guide through the maze, in: M.A. Lowell, P.K. Harvey (Eds.), *Developments in Petrophysics*, Geological Society, London, Special Publications, 122 (1997) 299–344. DOI: 10.1144/GSL.SP.1997.122.01.18
- [29] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 7904–7929. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.

- [30] J. Salles, J.-F. Thovert, L. Delannay, L. Prevors, J.-L. Auriault, P.M. Adler, Taylor dispersion in porous media. Determination of the dispersion tensor, *Phys. Fluids A* 5 (1993) 2348–2376. DOI: 10.1063/1.858751.
- [31] P. Szymczak, A.J.C. Ladd, Boundary conditions for stochastic solutions of the convection-diffusion equation, *Phys. Rev. E* 68 (2003) 036704. DOI: 10.1103/PhysRevE.68.036704.
- [32] H. Liasneuski, D. Hlushkou, S. Khirevich, A. Höltzel, U. Tallarek, S. Torquato, Impact of microstructure on the effective diffusivity in random packings of hard spheres, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 034904. DOI: 10.1063/1.4889821.
- [33] A. Daneyko, D. Hlushkou, V. Baranau, S. Khirevich, A. Seidel-Morgenstern, U. Tallarek, Computational investigation of longitudinal diffusion, eddy dispersion, and trans-particle mass transfer in bulk, random packings of core-shell particles with varied shell thickness and shell diffusion coefficient, *J. Chromatogr. A* 1407 (2015) 139–156. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.06.047.
- [34] M.H. Blees, J.C. Leyte, The effective translational self-diffusion coefficient of small molecules in colloidal crystals of spherical particles, *J. Colloid Interface Sci.* 166 (1994) 118–127. DOI: 10.1006/jcis.1994.1278.
- [35] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24 (1935) 636–664. DOI: 10.1002/andp.19354160705.
- [36] M.-S. Wu, T.-L. Liao, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 797–805. DOI: 10.1023/B:JACH.0000035599.56679.15.

- [37] Y. Saito, W. Morimura, R. Kuratani, S. Nishikawa, Factors controlling the ionic mobility of lithium electrolyte solutions in separator membranes, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 3619–3624. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10538.
- [38] T. Knoche, V. Zinth, M. Schulz, J. Schell, R. Gilles, G. Reinhart, In situ visualization of the electrolyte solvent filling process by neutron radiography, *J. Power Sources* 331 (2016) 267–276. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.037.