

**Charakterisierung des Festelektrolytsystems
(1-x) Li₃PS₄ + x LiI sowie dessen Anwendung in
Lithiumionen-Festkörperbatterien**

Kumulative Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Vanessa Miß

Geboren in Marburg

Marburg an der Lahn, 2022

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling

in der Zeit von Dezember 2017 bis April 2022 angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

am _____ als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim

Abgabedatum: 14.04.2022

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Hochschulkennziffer: 1180

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde. Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Charakterisierung des Festelektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ sowie dessen Anwendung in Lithiumionen-Festkörperbatterien

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Marburg, den 14.04.2022

Vanessa Miß

Danksagung

Danksagung fehlt in dieser elektronischen Version der Dissertation.

Vorwort

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde im Zeitraum von Dezember 2017 bis April 2022 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof Dr. Bernhard Roling angefertigt. Es handelt sich um eine gekürzte Version, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst wurden. Die detaillierten Ergebnisse wurden in Fachzeitschriften im Rahmen der folgenden Artikel veröffentlicht:

Fachartikel zur Charakterisierung des Festelektrolytsystems $(1-x)$ Li₃PS₄ + x LiI sowie dessen Anwendung in Lithiumionen-Festkörperbatterien:

(1) S. Spannenberger, V. Miß, E. Klotz, J. Kettner, M. Cronau, A. Ramanayagam, F. di Capua, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Vogel, B. Roling, “Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄”, *Solid State Ion.* 341, **2019**, 1-7.

(2) E. Winter, P. Seipel, V. Miß, S. Spannenberger, B. Roling, M. Vogel, “⁷Li NMR Studies of Short-Range and Long-Range Lithium Ion Dynamics in a Heat-Treated Lithium Iodide-Doped Lithium Thiophosphate Glass Featuring High Ion Conductivity”, *J. Phys. Chem. C* 124, **2020**, 28614–28622.

(3) V. Miß, S. Neuberger, E. Winter, J. O. Weiershäuser, D. Gerken, Y. Xu, S. Krüger, F. di Capua, M. Vogel, J. Schmedt auf der Günne, B. Roling, “Annealing-Induced Conductivity Enhancement in Sulfide-Based Solid Electrolytes: What is the Role of the Thio-LISICON II Phase and of other Nanoscale Phases?”, submitted to *Chem. Mat.*, **2022**.

(4) V. Miß, A. Ramanayagam, B. Roling, “Which Exchange Current Densities can be achieved in Composite Cathodes of Bulk-Type All-Solid-State Batteries? A Comparative Case Study”, submitted to *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**.

(5) R. Schlenker, D. Stępien, P. Koch, T. Hupfer, S. Indris, B. Roling, V. Miß, A. Fuchs, M. Wilhelmi, H. Ehrenberg, “Understanding the Lifetime of Battery Cells Based on Solid-State Li₆PS₅Cl Electrolyte Paired with Lithium Metal Electrode”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, **2020**, 20012-20025.

Weitere Fachartikel (nicht Teil der kumulativen Dissertation):

(6) A. R. Eulenstein, D. Bogdanovski, H. Reinhardt, V. Miß, B. Roling, N. Hampp, R. Dronskowski, S. Dehnen, "K₂Ge₃As₃: Fiberlike Crystals of a Narrow-Band-Gap Zintl Phase with a One-Dimensional Substructure {(Ge₃As₃)²⁻}", *Chem. Mater.* 31, **2019**, 8839-8849.

(7) B. Roling, J. Kettner, V. Miß, "Classifying Electrolyte Solutions by Comparing Charge and Mass Transport", *Energy Environ. Mater.* 5, **2022**, 6-9.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------------|--|
| AC | Wechselstrom, engl. <i>alternating current</i> |
| ASSB | Festkörperbatterie, engl. <i>all-solid-state battery</i> |
| Bspw. | Beispielsweise |
| Bzw. | Beziehungsweise |
| CAM | Kathodenaktivmaterial, engl. <i>cathode active material</i> |
| CEI | Kathodenfestelektrolytinterphase, engl. <i>cathode electrolyte interphase</i> |
| CPE | Kontante-Phasen-Element, engl. <i>constant phase element</i> |
| cryo-TEM | Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie |
| DC | Gleichstrom, engl. <i>direct current</i> |
| DQCT | Doppelquanten/konstante Zeit, engl. <i>double-quantum constant-time</i> |
| DQ-SQ | Doppelquanten/Einquanten, engl. <i>double-quantum single-quantum</i> |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. <i>differential scanning calorimetry</i> |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EEG | Erneuerbare-Energien-Gesetz |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| Engl. | Englisch |
| EU | Europäische Union |
| FC | <i>field cycling</i> |
| G7 | Gruppe der Sieben |
| HT | Hochtemperatur |
| In | Indium |
| LCO | Lithium-Kobaltoxid |
| Li | Lithium |
| Li ⁺ | Lithiumionen |
| LIB | Lithiumionen-Batterie |
| LiBOB | Lithiumbis(oxalato)borat |
| LiPON | Lithium-Phosphoroxidnitrid |
| LISICON | Lithiumsuperionenleiter, engl. <i>lithium super ion conductor</i> |

| | |
|----------|--|
| LLZO | Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid |
| LMO | Lithium-Manganoxid (LiMn_2O_4) |
| LNO | Lithium-Nickeloxid (LiNiO_2) |
| LPS | Lithium-Thiophosphat |
| LPSI | Lithium-Thiophosphat-Lithiumiodid |
| LSA | Linien-Form-Analyse, engl. <i>line-shape analysis</i> |
| LTO | Lithiumtitanat |
| MAS | <i>magic-angle-spinning</i> |
| NASICON | Natriumsuperionenleiter, engl. <i>sodium super ion conductor</i> |
| NMC | Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid |
| NMR | Kernspinresonanz, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> |
| PAL | Positronen-Annihilation-Lebenszeit |
| PALS | Positronen-Annihilation-Lebenszeit-Spektroskopie |
| RT | Raumtemperatur |
| SE | Festelektrolyt, engl. <i>solid electrolyte</i> |
| SEI | Festelektrolytinterphase, engl. <i>solid electrolyte interphase</i> |
| SEM | Sekundärelektronenmikroskopie |
| SFG | Statischer Feldgradient, engl. <i>static field gradient</i> |
| SLR | Spin-Gitter-Relaxation, engl. <i>spin-lattice relaxation</i> |
| SOC | Ladezustand, engl. <i>state of charge</i> |
| TLM | Transmission-Line-Modell, engl. <i>transmission-line model</i> |
| ToF-SIMS | Flugzeit-Sekundärelektronen-Massenspektrometrie, engl. <i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i> |
| VC | Vinylencarbonat |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> |
| XRD | Röntgenpulverdiffraktometrie, engl. <i>X-ray diffraction</i> |

Formelsymbole

| | |
|---------------------|--|
| A | Fläche |
| A_{CAM} | Oberfläche des Kathodenaktivmaterial-Partikels |
| a_v | Aktive Fläche |
| β | Frequenzunabhängige Parameter im CPE |
| c_{DL} | Doppelschicht-Kapazität |
| C_{DL} | Gesamte Doppelschicht-Kapazität |
| d | Dicke (Kompositelektrode oder Elektrolyt-Pressling) |
| δ | Chemische Verschiebung |
| D_{CAM} | Diffusionskoeffizient der Lithiumionen im Kathodenaktivmaterial |
| δ_{iso} | Isotrope chemische Verschiebung |
| dU/dc_{Li} | Abhängigkeit des Elektroden-Gleichgewichtspotentials der Lithiumionen-Konzentration im Kathodenaktivmaterial |
| E_{dc} | Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Messungen |
| ε_{CAM} | Volumenanteil des Kathodenaktivmaterials |
| ε_{SE} | Volumenanteil des Festelektrolyten |
| f | Frequenz |
| F | Faraday Konstante |
| $F_2(t_m)$ | Korrelationsfunktion |
| $g(E_a)$ | Aktivierungsenergie-Verteilung |
| i | Imaginäre Zahl |
| I | Intensität |
| j_0 | Austauschstromdichte |
| κ_D | Defekt-Einfangrate |
| λ_B | Positronen-Annihilations-Rate im defektfreien Material |
| λ_D | Positronen-Annihilations-Rate im Defekt |
| l_{SE} | Effektive Diffusionslänge |
| Q_{DL} | Frequenzunabhängige Parameter im CPE |
| R | Ideale Gaskonstante |

| | |
|-------------------|--|
| ρ | Resistivität |
| r_{CAM} | Radius der Kathodenaktivmaterial-Partikel |
| r_{CT} | Ladungstransfer-Widerstand |
| R_{CT} | Gesamter Ladungstransfer-Widerstand |
| R_e | Elektronischer Widerstand |
| r_{ion} | Ionischer Widerstand |
| R_{ion} | Gesamter ionischer Widerstand |
| r_{P-P} | Abstand der Phosphor-Phosphor Bindung |
| σ | Ionische Leitfähigkeit |
| σ_{after} | Ionische Leitfähigkeit nach einem einzelnen Tempersschritt |
| σ_{before} | Ionische Leitfähigkeit nach dem Kugelmahlen |
| σ_{grain} | Ionische Leitfähigkeit im Bulk |
| T | Temperatur |
| τ | Lebenszeit |
| τ_B | Positronen-Bulk-Lebenszeit im defektfreien Material |
| τ_{Li^+} | Tortuosität der Lithiumionen |
| V_{CAM} | Volumen des Kathodenaktivmaterial-Partikels |
| v_{P-P} | Dipolare Kopplungskonstante |
| v_{rot} | Rotations-Frequenz, engl. <i>spinning frequency</i> |
| ω | Kreisfrequenz |
| Y_{CAM} | Parameter im TLM |
| Z | Impedanz |
| Z' | Realteil der Impedanz |
| $-Z''$ | Negativer Imaginärteil der Impedanz |
| $Z_{Kathode}$ | Impedanz der Kompositkathode |
| Z_{lok} | Lokale Impedanz |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 | Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung | 5 |
| 2.1 | Die Lithiumionen-Batterie | 5 |
| 2.2 | Die Lithium-Festkörperbatterie | 8 |
| 2.3 | Festelektrolyte | 11 |
| 2.4 | Kompositkathoden..... | 20 |
| 2.5 | Beschreibung von Kompositelektroden: Transmission-Line-Modell..... | 25 |
| 3 | Kumulativer Teil | 30 |
| 3.1 | Erzeugung einer außergewöhnlich hohen Lithiumionen-Leitfähigkeit im amorphen Elektrolyten 0,33 LiI + 0,67 Li₃PS₄ durch temperinduzierte Bildung von Leerstellen | 30 |
| 3.1.1 | Einleitung zur Publikation | 30 |
| 3.1.2 | Zusammenfassung der Publikation..... | 31 |
| 3.1.3 | Erklärung des Eigenanteils | 36 |
| 3.2 | ⁷Li-NMR-Studien von kurz- und langreichender Lithiumionen-Dynamik in wärmebehandelten Lithiumiodid-haltigen Lithium-Thiophosphat-Gläsern mit hoher ionischer Leitfähigkeit | 38 |
| 3.2.1 | Einleitung der Publikation | 38 |
| 3.2.2 | Zusammenfassung der Publikation..... | 38 |
| 3.2.3 | Erklärung des Eigenanteils | 40 |
| 3.3 | Temperinduzierte Leitfähigkeitserhöhung in sulfidischen Festelektrolyten: Welche Rolle haben die Thio-LISICON II Phase und andere nanokristalline Phasen? | 41 |
| 3.3.1 | Einleitung zur Publikation | 41 |
| 3.3.2 | Zusammenfassung der Publikation..... | 42 |
| 3.3.3 | Erklärung des Eigenanteils | 50 |
| 3.4 | Welche Austauschstromdichten können in Kompositkathoden für Volumen-Festkörperbatterien erreicht werden? Eine vergleichende Studie | 51 |
| 3.4.1 | Einleitung zur Publikation | 51 |
| 3.4.2 | Zusammenfassung zur Publikation..... | 52 |
| 3.4.3 | Erklärung des Eigenanteils | 61 |
| 3.5 | Verständnis der Lebensdauer von Batteriezellen basierend auf dem Festelektrolyten Li₆PS₅Cl im Zusammenhang mit Lithium-Metallelektroden | 62 |
| 3.5.1 | Einleitung zur Publikation | 62 |
| 3.5.2 | Zusammenfassung der Publikation..... | 63 |
| 3.5.3 | Erklärung des Eigenanteils | 69 |

| | |
|--|-----|
| 4 Zusammenfassung | 70 |
| 5 Summary | 73 |
| 6 Ausblick | 76 |
| 7 Literaturverzeichnis | 77 |
| 8 Anhang der Veröffentlichungen | 86 |
| 9 Wissenschaftlicher Werdegang | 170 |

1 Einleitung und Motivation

Heutzutage ist der Klimawandel ein allgegenwärtiges Thema, welches nicht nur die deutsche, sondern auch die Politik weltweit beschäftigt. Deutschland hat seit dem 01.01.2022 die Präsidentschaft der Gruppe der Sieben (G7) für das Jahr 2022 übernommen, zu denen Deutschland, Italien, Frankreich, Kanada, Japan, das Vereinigte Königreich und die Vereinigten Staaten von Amerika zählen. An allen Treffen nehmen auch Vertreter der Europäischen Union (EU) teil. Durch die Übernahme der Präsidentschaft hat Deutschland und damit die aktuelle Bundesregierung die Möglichkeit globale Themen international mitzugestalten. Unter dem Motto „Fortschritt für eine gerechte Welt“ legt die Bundesregierung fünf Schwerpunkte in den Fokus ihrer Legislaturperiode. Dabei beinhalten die Punkte „Nachhaltiger Planet“ und „Investitionen für eine bessere Zukunft“ wichtige Themen des Klimaschutzes. Aber auch Themen wie die nachhaltige Entwicklung und Infrastruktur und damit auch die erneuerbaren Energien stehen im Fokus.^[1] Im Europäischen Klima- und Energierahmen 2030 wurde das verbindliche EU-Ziel festgelegt den Anteil an erneuerbaren Energien bis 2030 auf 27 % zu erhöhen.^[2] Der deutsche Endenergieverbrauch im Jahr 2021 wurde bereits mit 19,7 % aus erneuerbaren Energien gedeckt.^[3] Neben den globalen Zielen hat die Bundesregierung auch Ziele für die Energiewende in Deutschland durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) festgelegt.^[4] Danach soll der Anteil an erneuerbaren Energien an der Stromversorgung bis 2050 bei 100 % liegen.^[5] Das Ziel des EEG aus dem Jahr 2014 den Anteil bis zum Jahr 2025 auf 40 bis 45 % zu erhöhen, wurde bereits erreicht.^[6] Neben dem wichtigen Sektor der Stromerzeugung werden erneuerbare Energien auch für die Sektoren Wärme und Verkehr immer wichtiger. Eine Übersicht der Anteile der erneuerbaren Energien in diesen drei Sektoren aus dem Jahr 2021 ist in Abbildung 1 gezeigt.^[3]

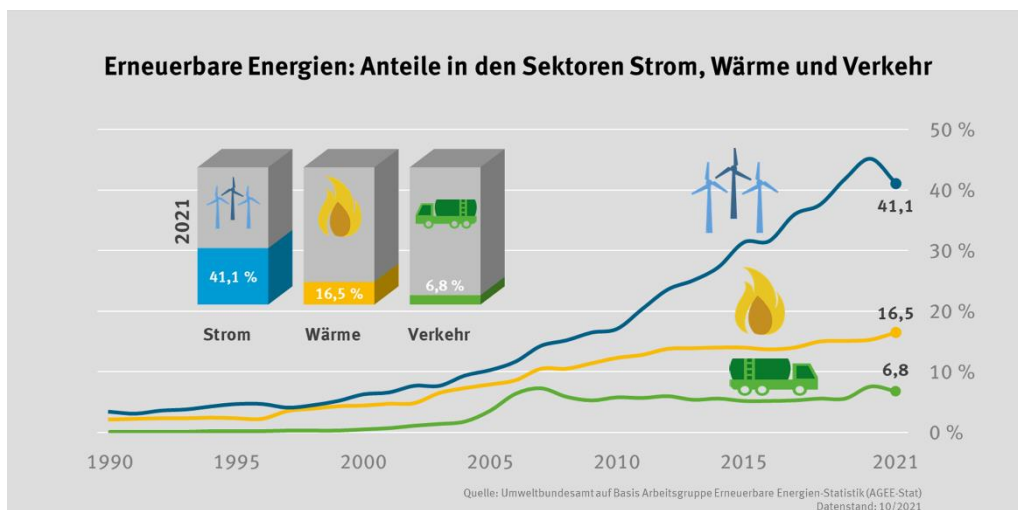


Abbildung 1: Entwicklung der Anteile der erneuerbaren Energien in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr in Deutschland bis zum Jahr 2021.^[3]

Die Anteile aus den Sektoren Wärme und Verkehr zeigen in den letzten 15 Jahren jedoch nur einen geringen Anstieg. Dabei hat der Sektor Verkehr auch einen Einfluss auf den Stromverbrauch, denn durch die zunehmende Elektromobilität steigt auch hier der Stromverbrauch innerhalb des Verkehrssektor deutlich an.^[7] Mit 41,1 % enthält der Sektor Strom den größten Anteil an erneuerbaren Energien und ist im Vergleich zu den anderen beiden Bereichen in den letzten 15 Jahren stark gestiegen. Im Jahr 2021 übertraf die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien, wie auch erstmals im Jahr 2020, die Stromerzeugung aus fossilen Energieträgern, wie Kohle, Gas oder Öl. Insgesamt trug der Ausbau dieser, wie auch günstige klimatische Bedingungen zu diesem Anstieg bei. Der leichte Rückgang von 45,2 % (2020) auf 41,1 % ist dabei auf ungünstige Witterungsverhältnisse im Jahr 2021 zurückzuführen. Die Stromerzeugung untergliedert sich dabei in die Bereiche Windenergie auf See und auf Land (insg. 48,7 %, 113,9 TWh), Photovoltaik (21,4 %, 50,0 TWh), Biomasse (21,6 %, 50,4 TWh) und Wasserkraft (8,2 %, 19,1 TWh).^[3] Ein Problem der erneuerbaren Energien, vor allem im Bereich der Windkraft und der Photovoltaik, ist die limitierende Stromerzeugung aufgrund der Wetterverhältnisse wie auch der Tagesabhängigkeit bei der Solarenergie. Diese Problematik ist in Abbildung 2 verdeutlicht, in der die Nettostromerzeugung für die Kalenderwoche 4 im Jahr 2022 in Deutschland gezeigt ist.^[8]

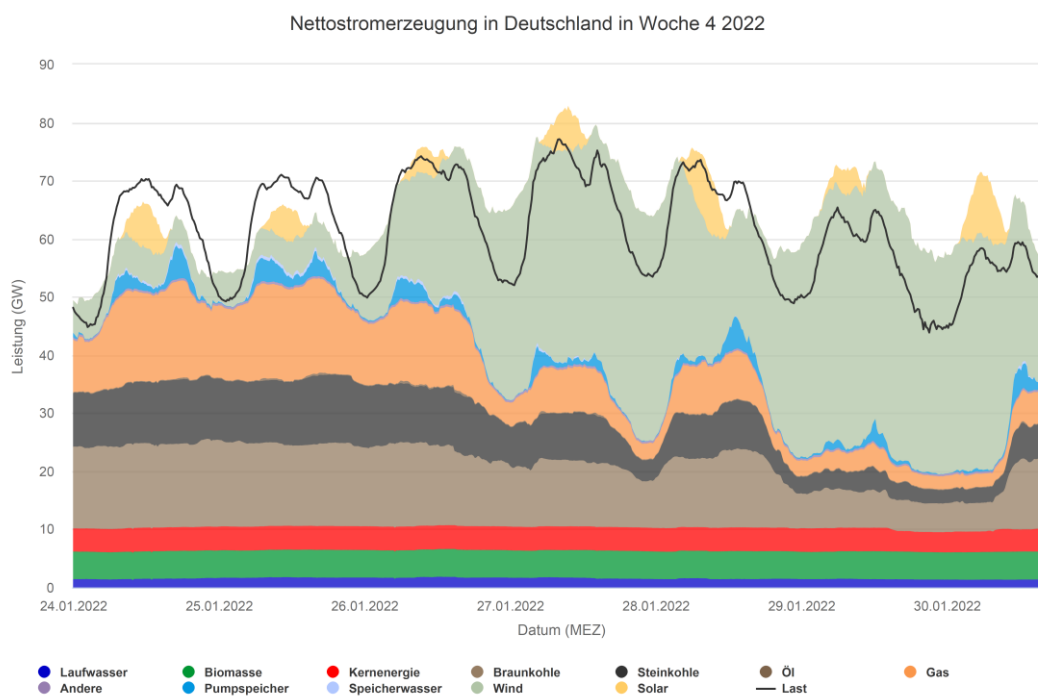


Abbildung 2: Nettostromerzeugung in Deutschland in der Kalenderwoche 4 im Jahr 2022. Die schwarze Linie stellt die benötigte Leistung dar.^[8]

Anfang der Woche konnten Wind- und Solarenergie nur sehr kleine Beiträge zur Gesamtstromerzeugung beitragen, sodass der Strombedarf (schwarze Linie) nur mit Hilfe von zusätzlichen fossilen Energieträgern und Kernenergie gedeckt werden konnte. Dahingegen wurde ab Mitte dieser Woche durch den hohen Anteil an Windenergie sogar mehr Strom erzeugt, als benötigt worden ist. Um diese Schwankungen zu kompensieren und die

überschüssige Stromerzeugung an anderen Tagen nutzen zu können, bedarf es einer Zwischenspeicherung. Als Speichertechnologien kommen verschiedene Systeme in Betracht, zum Beispiel wieder aufladbare Batterien (auch: Akkumulatoren) als elektrochemische Speicher, Pumpspeicher oder auch Power-to-Gas-Anlagen. Dabei können Pumpspeicher und Batterien eher für den täglichen Lastausgleich und Power-to-Gas-Anlagen zur saisonalen Speicherung dienen. Pumpspeicherkraftwerke sind bereits technisch ausgereift und werden in Deutschland zur Energiespeicherung aktiv verwendet. Bei Power-to-Gas-Anlagen wird der überschüssige Strom dazu genutzt Wasser in Wasserstoff und ggf. Methan umzuwandeln, welches dann unter bestimmten Bedingungen in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden kann. Allerdings hat diese Technologie nur einen geringen Wirkungsgrad und ist teuer.^[9] Batterien als elektrochemische Speicher zeigen hingegen großes Potential. Dabei können sie sowohl als stationäre Speicher (bspw. Blei-Batterien) als auch in mobilen Anwendungen genutzt werden, wobei dort vor allem Lithiumionen-Batterien (LIB) zum Einsatz kommen.^[9,10] Neben der mobilen Anwendung in bspw. Laptops oder Handys sind LIB besonders im Hinblick auf die erneuerbaren Energien (Sektor Verkehr) ein vielversprechendes System im Bereich der Elektromobilität.^[10] Auch die Verleihung des Nobelpreises in Chemie im Jahr 2019 an J. B. Goodenough, M. S. Whittingham und A. Yoshino stellvertretend für die Entwicklung der Lithiumionen-Batterie zeigt die öffentliche Präsenz dieses Themas.^[11]

Die LIB wurde erstmals 1991 von der Firma SONY in Zusammenarbeit mit der ASAHI KASEI Corporation kommerziell angeboten und bestand aus einer Kohlenstoff-Anode, einer Lithium-Kobaltoxid (LCO) Kathode und einem flüssigen Elektrolyten, welcher meist aus organischen Carbonaten mit einem Leitsalz besteht.^[10,12] Auch heutige LIB sind noch nach diesem Prinzip aufgebaut. Dabei gibt es durch den flüssigen Elektrolyten jedoch erhebliche Sicherheitsrisiken, die immer wieder mediale Aufmerksamkeit auf sich ziehen, wie bspw. das Problem brennender SAMSUNG Smartphones aus dem Jahr 2016.^[13,14] Um dieses Sicherheitsrisiko zu minimieren, wird an alternativen Materialien für LIB geforscht. Eine besonders vielversprechende Alternative stellen Lithium-Festkörperbatterien (ASSB, engl. *all-solid-state battery*) dar. Diese enthalten einen Festkörper als Elektrolyten und bestehen somit nur aus festen Komponenten. Diese können nicht auslaufen und sind zudem nicht brennbar. Das damit einhergehende verminderte Sicherheitsrisiko bietet nicht nur bei Smartphones, sondern vor allem in der Elektromobilität große Vorteile, da dort der Sicherheitsaspekt eine sehr wichtige Rolle spielt.^[15,16] Ein weiterer Vorteil von Festkörperbatterien ist die Möglichkeit der Steigerung der Energiedichte durch die Verwendung von elementarem Lithium als Anode. Allerdings ist die Nutzung einer Lithium-Anode praktisch noch nicht anwendbar.^[16] Zudem gibt es weitere Herausforderungen bei ASSBs wie die Kontaktierung der einzelnen festen Komponenten oder die Lithiumionen-Leitfähigkeit des Festelektrolyten. Die Kontaktierung der einzelnen Komponenten wird meist nur durch einen hohen Druck gewährleistet, weshalb die mechanischen Eigenschaften des Elektrolyten eine wichtige Rolle spielen. In LIB mit flüssigem Elektrolyten ist der Kontakt zwischen den Aktivmaterialien und dem Elektrolyten kein Problem, da der flüssige Elektrolyt in die porösen Elektrodenmaterialien eindringen und somit die Oberfläche des Aktivmaterials benetzen kann. Um diese Kontaktierung zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt auch in einer Festkörperbatterie zu erreichen, werden meist Kompositelektroden verwendet. Diese sind ein Gemisch aus Festelektrolyt-Partikeln und Aktivmaterial-Partikeln, sodass eine möglichst große Kontaktfläche zwischen den beiden

Materialien erzeugt wird.^[16,17] Dazu sollte der Festelektrolyt zum einen eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit haben, um einen schnellen Lithiumionentransport zu gewährleisten, und zum anderen für die praktische Anwendung in ASSB auch geeignete mechanische Eigenschaften aufweisen, um einen guten Kontakt in der Kompositelektrode zu ermöglichen, ohne zu hohen Druck aufwenden zu müssen.^[17] Dabei werden meist anorganische Festelektrolyte verwendet, denen teilweise ein Polymerelektrolyt sowie ein Binder zugemischt werden.^[18] In diesem Bereich scheinen Lithium-Thiophosphate aufgrund ihrer soliden Leitfähigkeiten und mechanischen Eigenschaften ein vielversprechendes Festelektrolytsystem für die Anwendung in ASSBs zu sein.^[16,19-21]

In der folgenden Dissertation liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung des amorphen Lithium-Thiophosphat-Festelektrolytsystem $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$. Dieses wurde elektrochemisch und materialwissenschaftlich charakterisiert und es konnte hierbei eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit nach einem Temperprozess festgestellt werden. Die Ursache dieser Leitfähigkeitserhöhung sollte im Rahmen dieser Dissertation mit verschiedensten Analysemethoden geklärt werden.

Weiter wurde der Festelektrolyt mit der Stöchiometrie $0,67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{LiI}$ für die Anwendung in ASSB untersucht. Dazu wurde zum einen das druckabhängige Verhalten des Elektrolyten an elementarem Lithium untersucht. Zum anderen wurde dieser Elektrolyt in ASSBs als Separator und als Bestandteil der Kompositkathode verwendet. Dabei wurde die Kompositkathode dickenabhängig untersucht, um die Grenzflächenprozesse in den ASSB besser zu verstehen.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der Charakterisierung des sulfidischen Festelektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$, sowie dessen Anwendung in Lithium-Festkörperbatterien. Deswegen wird in den nachfolgenden Kapiteln zunächst das allgemeine Funktionsprinzip einer Lithiumionen-Batterie vorgestellt, um dann im Weiteren auf die Festkörperbatterie im Detail einzugehen. Dabei werden insbesondere der Festelektrolyt und das Kathodenaktivmaterial genauer betrachtet und der aktuelle Stand der Forschung erläutert. Außerdem wird auf das Transmission-Line-Modell eingegangen, welches ein Modell zur Beschreibung von Kompositelektroden ist.

2.1 Die Lithiumionen-Batterie

Die Lithiumionen-Batterie hat sich im Laufe der letzten Jahre immer weiterentwickelt, besonders angespornt durch die bereits oben beschriebenen Entwicklungen im Klimawandel und die Umstellung auf erneuerbare Energien. Es gibt verschiedenste Anwendungsbereiche für Batterien im Allgemeinen, sodass sie für stationäre aber auch für mobile Anwendungen in Betracht kommen. Im Hinblick auf die verschiedenen Anforderungen werden unterschiedliche Eigenschaften an die Batterie gestellt. Für stationäre Batterien spielt das Gewicht keine große Rolle, wohingegen diese Eigenschaft in der Elektromobilität sehr wichtig ist. Deswegen sind vergleichsweise leichte Lithiumionen-Batterien im Bereich der tragbaren elektronischen Geräte wie auch der Elektromobilität nicht mehr wegzudenken.^[22,23] Zudem haben LIB hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichten. Dabei bezieht sich die volumetrische Energiedichte auf die Energie in Wattstunden pro Volumen in Liter und ist besonders interessant für mobile Batterieanwendungen. Die gravimetrische Energiedichte beschreibt die Energie in Wattstunden pro Masse in Kilogramm.^[10] Eine Übersicht von verschiedenen elektrochemischen Speichertechnologien im Vergleich zu ihren praktisch erreichten volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten ist in Abbildung 3 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die höchsten Energiedichten aktuell nur mit Lithiumionen-Batterien erreichen lassen. Besonders vielsprechend sind dabei LIB mit metallischem Lithium als Anode, wobei $420 - 480 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ in Kombination mit einem flüssigen Elektrolyten und $370 - 440 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einem Festkörper-Elektrolyten praktisch erreicht werden können.^[24] Auf den genauen Unterschied zwischen flüssigen LIB und Festkörperbatterien wird später noch detaillierter eingegangen. Zudem ist in Abbildung 3 ein Vergleich der Kosten und Lebenszeit der entsprechenden Batteriesysteme bezogen auf das Anodenmaterial angegeben. Die Kosten und Verfügbarkeit der Batteriekomponenten ist ein nicht zu vernachlässigender Punkt im Hinblick auf die Kommerzialisierung von Batterien. Kommerzielle LIB erreichen aktuell eine gravimetrische Energiedichte von $220 - 330 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.^[24] Im Hinblick auf die Anwendung in Elektrofahrzeugen sind hohe Energiedichten, besonders im Zusammenhang mit der Reichweite des Fahrzeugs, wichtig. Zudem ist der Sicherheitsaspekt wichtig, der in kommerziellen LIB mit einem flüssigen Elektrolyten kritisch ist.

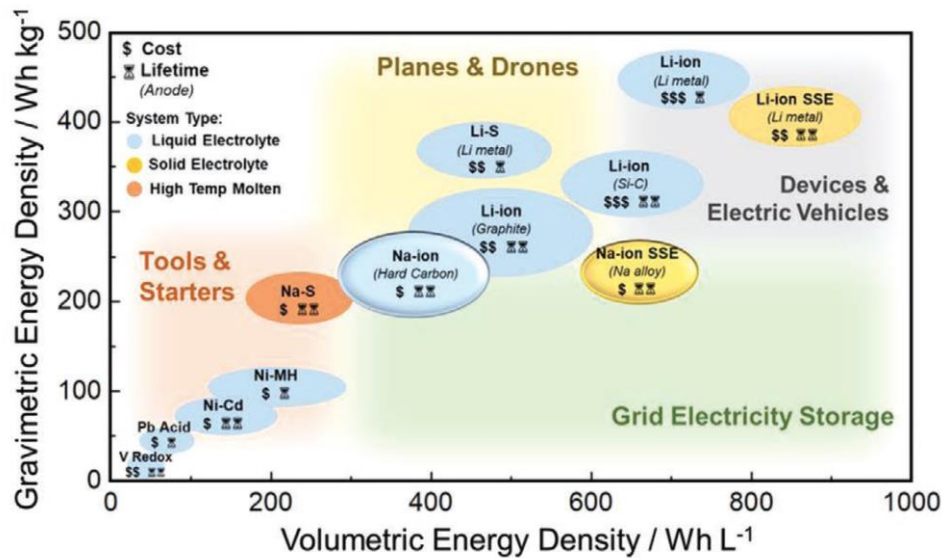


Abbildung 3: Vergleich der praktisch erreichten gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte von verschiedenen elektrochemischen Speichertechnologien.^[24]

Im Allgemeinen ist mit einer LIB eine sekundäre Batterie oder auch ein Akkumulator gemeint, das heißt diese ist wiederaufladbar.^[25] Grundsätzlich hat sich an dem Aufbau einer LIB im Vergleich zu der 1991 von der Firma SONY entwickelten Batterie nicht viel geändert. Die Batterie besteht aus einer positiven und einer negativen Elektrode, die durch einen Elektrolyten und einen Separator elektronisch voneinander getrennt sind. Über einen äußeren Stromkreis und den Stromabnehmern können die Elektronen zwischen den Elektroden hin und her wandern. Dabei läuft das Entladen einer Batterie freiwillig ab.^[22,23,25] In Abbildung 4 ist ein schematischer Aufbau der von der Firma SONY entwickelten LIB gezeigt. Die Elektroden dieser LIB bestehen aus Interkalationsmaterialien. Als negative Elektrode, auch Anode bezeichnet, werden meist Ruße oder Graphit verwendet. Das Kohlenstoffgerüst kann die Lithiumionen einlagern, wobei Lithium reduziert wird und es entsteht eine Interkalationsverbindung des Typs Li_xC_6 (mit $x \leq 1$). Für die positive Elektrode, auch als Kathode bezeichnet, werden in der Regel Lithiumübergangsmetalloxide verwendet, wie bspw. Lithium-Kobaltoxid (LiCoO_2 ; LCO) oder Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x + y + z = 1$; NMC). Dabei beziehen sich die Bezeichnungen Anode und Kathode strenggenommen nur auf den freiwillig ablaufenden Prozess, also das Entladen der Batterie. Beim Laden würde sich die Benennung Anode und Kathode umkehren. In dieser Arbeit wird die Verwendung der Begriffe Anode und Kathode jedoch immer in Bezug auf den freiwillig ablaufenden Prozess verwendet. Der ionisch leitfähige Elektrolyt besteht aus organischen Lösungsmitteln, zum Beispiel zyklischen und offenkettigen Carbonaten, wie Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat. Um eine ausreichende Lithiumionen-Leitfähigkeit zu erreichen ist diesen ein Leitsalz hinzugefügt, welches häufig Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) ist. Der zur elektronischen Isolation zwischen den beiden Elektroden eingesetzte poröse Separator kann bspw. aus Polyethylen oder Polypropylen bestehen. Dieser sorgt dafür, dass kein Kurzschluss innerhalb der Batterie entsteht. Die Elektronen werden über die Stromabnehmer, meist Kupfer oder Aluminium, und den äußeren Stromkreis transportiert.^[22,23,25]

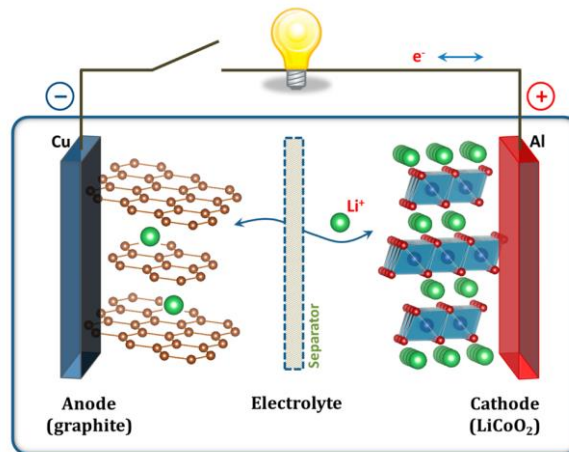


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Lithiumionen-Batterie mit Graphit als negativer und Lithium-Kobaltoxid als positiver Elektrode, wie von der Firma SONY 1991 entwickelt.^[10]

Im Fall des Entladens wandern die in die negative Elektrode (Graphit) interkalierten Lithiumionen durch den Separator zurück zur positiven Elektrode und werden dort in das LCO eingelagert. Die freiwerdenden Elektronen wandern dabei über den äußeren Stromkreis von der negativen zur positiven Elektrode. Somit kann eine Batterie chemische Energie in elektrische Energie umwandeln. Beim Laden wird der Prozess umgekehrt und es wird elektrische in chemische Energie umgewandelt. Es können jedoch maximal die Hälfte der Lithiumionen aus dem LCO entnommen werden, da es sonst zu irreversiblen Strukturänderungen kommt.^[23]

Die ablaufenden Reaktionen im Fall des Ladens und Entladens der gezeigten Lithiumionen-Batterie sind nochmal in den Reaktionsgleichungen (I) und (II) gezeigt. Dabei nimmt x für Graphit maximal den Wert 1 an. Bei LCO gilt wie oben erläutert $x \leq 0,5$.^[25]



Beim ersten Laden und Entladen einer LIB laufen irreversible Reaktionen ab, die dazu führen, dass sich an der negativen Elektrode, der Anodenseite, der Elektrolyt wie auch das Leitsalz elektrochemisch zersetzen. Dies führt zur Bildung einer sogenannten *solid electrolyte interphase* (SEI) oder auf Deutsch einer Festelektrolytinterphase und geht mit einem Kapazitätsverlust der Batterie einher. Die SEI ist im optimalen Fall eine elektronisch isolierende Interphase, die den Transport der Lithiumionen ermöglicht, aber den Transport der Elektronen verhindert und damit weitere Zersetzung des Elektrolyten unterbindet. Somit ist die Bildung der SEI essenziell für das Funktionieren einer LIB. In der Realität wächst die SEI jedoch stetig an, was somit zu einem langsamen aber konstanten Kapazitätsverlust beiträgt und die Lebenszeit der Batterie verringert.^[26] Das erste Modell einer SEI wurde von Peled et al. im Jahr 1979 veröffentlicht, wonach die SEI aus einer einzelnen Schicht bestand.^[27] Darauf folgende Untersuchungen ließen jedoch auf zwei Schichten schließen.^[28] Diese Ergebnisse sowie weitere Untersuchungen verschiedener anderer Forschungsgruppen^[29–33] kombinierte Peled et al. 1997 in dem Mosaik-Modell. Dabei besteht die SEI aus einer dünnen harten inneren Schicht, die meist aus anorganischen Zersetzungsprodukten besteht und einer

dickeren äußeren porösen Schicht, die hauptsächlich organische Zersetzungsprodukte enthält.^[34,35] Eine neu aufgelegte Darstellung des Mosaik-Modells nach Peled et al. aus dem Jahr 1997 ist in Abbildung 5 gezeigt.

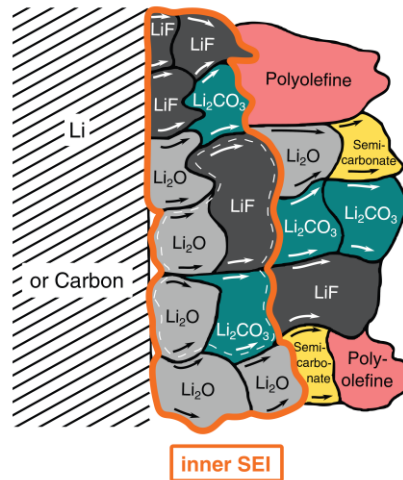


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Mosaik-Modells nach Peled et al. aus dem Jahr 1997.^[36]

Um die Eigenschaften der SEI zu verbessern und optimal nutzen zu können, werden dem Elektrolyten Additive zugesetzt, wie bspw. Lithiumbis(oxalato)borat (LiBOB) oder Vinylencarbonat (VC). Dies verändert die chemische Zusammensetzung der SEI, wie auch ihre Passivierungseigenschaften.^[37,38] Da der Elektronen- und Ionentransport bis heute noch nicht vollständig verstanden ist, ist dies immer noch ein aktuelles Forschungsthema.^[36]

Der flüssige Elektrolyt in kommerziellen LIB stellt jedoch ein Sicherheitsrisiko dar, wie bereits in der Einleitung erläutert. Deswegen ist es wichtig, auch an anderen Materialien für LIB zu forschen. In diesem Bereich stellt die Festkörperbatterie eine vielversprechende Alternative dar, die im nachfolgenden Abschnitt im Detail besprochen wird.

2.2 Die Lithium-Festkörperbatterie

Lithium-Festkörperbatterien haben den Vorteil, dass sie nur aus festen Komponenten bestehen und somit nicht auslaufen können und auch nicht entflammbar sind. Damit sind sie vielversprechend für die Anwendung in elektrischen Fahrzeugen, da dort der Sicherheitsaspekt besonders wichtig ist.^[17,39] Die Lithium-Festkörperbatterie besteht ebenfalls aus einer positiven und einer negativen Elektrode sowie einem Elektrolyten, wobei dieser jedoch ein Feststoff ist. Der Festelektrolyt muss die Eigenschaft besitzen elektronisch isolierend zu sein und eine hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit zu besitzen. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass der Festelektrolyt auch gleichzeitig als Separator zwischen den beiden Elektroden dient.^[17] Eine hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit war früher ein Problem bei Festelektrolyten, jedoch gibt es heutzutage viele Systeme mit hohen Lithiumionen-Leitfähigkeiten, die teilweise sogar

Leitfähigkeiten von flüssigen Elektrolyten übersteigen.^[40–42] Ein weiterer Vorteil an Festkörperbatterien ist die potentielle Verwendbarkeit von elementarem Lithium als Anodenmaterial. In flüssigen LIB kann elementares Lithium aufgrund von Dendritenwachstum nicht verwendet werden. Allerdings lässt sich das Dendritenwachstum auch bei Festelektrolyten nicht vollkommen verhindern, aber es gibt vielversprechende Materialien, die eine gute Stabilität gegenüber Lithium aufweisen und somit Dendritenwachstum unterdrücken.^[43–45] Als weitere Anodenmaterialien für ASSB eignen sich Indium (In) oder Lithiumtitanat (LTO). Dabei ist Indium für die kommerzielle Anwendung eher ungeeignet, aufgrund der hohen Kosten. Jedoch wird Indium häufig im Labormaßstab als negative Elektrode verwendet, da es sich gut dazu eignet die Prozesse an der Kathodenseite besser zu verstehen.^[46–49] Als Kathodenmaterial kann, wie auch bei flüssigen LIB, LCO oder das Mischoxid NMC verwendet werden.^[39,50] Die Kathode besteht häufig aus einer Kompositkathode, was eine Mischung aus dem Kathodenaktivmaterial-Partikeln (CAM, engl. *cathode active material*) und Festelektrolyt-Partikeln (SE, engl. *solid electrolyte*) ist. Dadurch wird die Oberfläche des Aktivmaterials in der ASSB vergrößert. In flüssigen LIB wird dieser Aufbau und damit die große Oberfläche automatisch erreicht, da der flüssige Elektrolyt in die Zwischenräume der Aktivmaterial-Partikel eindringen kann. Durch das Vergrößern der Kontaktfläche zwischen CAM und SE können auch höhere Batteriekapazitäten erreicht werden. Häufig werden noch kohlenstoffbasierte Leitadditive hinzugefügt, um die elektronische Leitfähigkeit in der Kompositkathode zu verbessern. Diese Art von ASSBs werden auch als Volumen-Batterien bezeichnet.^[51,52] In Abbildung 6 ist eine schematische Darstellung einer Volumen-Festkörperbatterie mit einer Kompositkathode aus CAM-Partikeln und SE-Partikeln gezeigt.

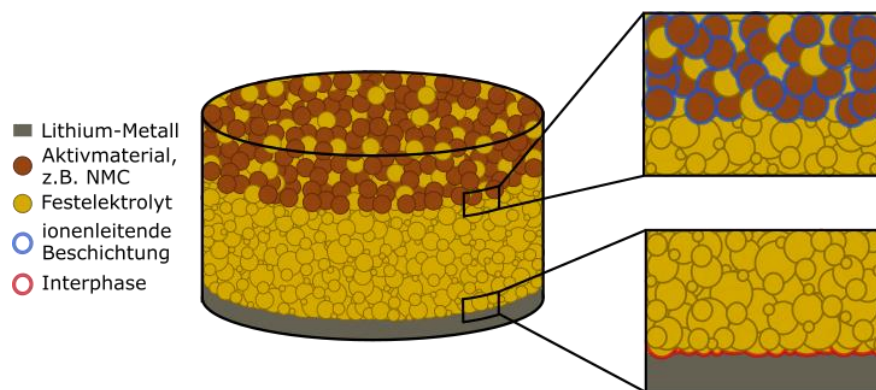


Abbildung 6: Schematische Darstellung einer Volumen-Festkörperbatterie mit einer Kompositkathode und einer Lithium-Metall-Anode.

Die Volumen-Festkörperbatterie lässt sich noch unterteilen in die Pellet-Typ Batterie (siehe Abbildung 6) und die Sheet-Typ Batterie. Dabei unterscheiden sich diese beiden in ihrer Herstellungsart. Bei der Pellet-Typ Batterie wird unter Druck das Pulver der Separator-Schicht wie auch der Kompositelektroden-Schicht komprimiert. Bei der Sheet-Typ Batterie wird das Kompositgemisch mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einem Slurry (Suspension) verarbeitet, auf einen Stromabnehmer aufgebracht und die Elektroden-Sheets mittels Walzen komprimiert. Auch die Separator-Schicht wird häufig über dieselbe Methode in eine dünne Folie gebracht.

Die einzelnen Sheets werden dann miteinander verpresst. Dabei ist die Sheet-Typ Batterie eher für die industrielle Anwendung von Interesse, da diese durch ihre dünnen Schichten platzsparend und kompakt verarbeitet sind. Auch die großtechnische Herstellung lässt sich leichter realisieren. Die Pellet-Typ Batterie wird hingegen eher im Labormaßstab verwendet, da dort die Performance der Aktivmaterialien sowie die Charakterisierung der Kompositelektroden und damit die Grenzflächen zwischen dem Aktivmaterial und dem Festelektrolyten gezielter untersucht werden können.^[53,54]

Neben den Volumen-Festkörperbatterien gibt es auch noch die Dünnschicht Batterie. Die Dünnschicht Batterie enthält keine Kompositelektroden, sondern besteht aus dünnen Elektrodenschichten, die lediglich aus dem Aktivmaterial bestehen. Die dünnen Elektrodenfilme haben in der Regel eine Dicke von weniger als 10 µm.^[53] Da in dieser Dissertation jedoch die Charakterisierung der Kompositkathoden im Vordergrund stehen, wird im weiteren Verlauf nur noch auf die Pellet-Typ Batterie eingegangen. Deswegen wird außerdem bei der weiteren Verwendung des Begriffs der Festkörperbatterie von einer Pellet-Typ Batterie (Volumen-Festkörperbatterie) gesprochen.

Aber auch die Festkörperbatterie hat ihre Nachteile. Zum einen ist die Kontaktierung der einzelnen Materialien ein Problem, da das Kontaktieren der festen Materialien nur durch das Anwenden von hohem Druck möglich ist.^[55,56] Dabei ist die mechanische Eigenschaft des Festelektrolyten von besonderem Interesse, da dieser die Elektrodenmaterialien innerhalb der Kompositkathode miteinander verbindet.^[57] Auf die Eigenschaften der Festelektrolyte und ihre Relevanz in ASSBs wird im nächsten Kapitel 2.3 noch genauer eingegangen. Zum anderen ist der Kontakt zwischen dem Festelektrolyten und den Aktivmaterialien problematisch, da diese miteinander reagieren und sich Zersetzungsprodukte an den Grenzflächen bilden können. Diese Zersetzungsprodukte führen zu Überspannungen und damit zu einem Kapazitätsverlust in der Batterie. Somit bildet sich, wie auch bei flüssigen LIB, an der Anode eine SEI. Diese Interphase ist auch in Abbildung 6 anhand der roten Schicht zwischen dem Lithium-Metall und dem Festelektrolyten gezeigt. Die Zersetzungsprodukte können natürlich auch zwischen dem SE und dem Kathodenaktivmaterial auftreten. Dort wird dann von einer *cathode electrolyte interphase* (CEI) oder auf Deutsch Kathodenfestelektrolytinterphase gesprochen.^[17,58,59] Um die Zersetzung des Festelektrolyten an den Kathodenmaterialien zu verhindern, werden die CAM häufig mit einer Beschichtung, einem Coating, versehen. Diese Beschichtung wird in Abbildung 6 durch die blaue Schicht um das Aktivmaterial dargestellt. Dabei handelt es sich häufig um eine Beschichtung aus Lithiumniobat (LiNbO_3), Lithiumzirkonat (Li_2ZrO_3) oder einer Kombination aus Lithiumniobat und Lithiumcarbonat ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiNbO}_3$).^[60-64] Die Beschichtung muss ähnliche Eigenschaften wie der Festelektrolyt haben: Es sollte eine möglichst gute Lithiumionen-Leitfähigkeit aufweisen, aber elektronisch isolierend sein. Zudem sollte es keine Reaktionen mit dem Festelektrolyten wie auch dem Aktivmaterial eingehen.^[60-66] Weitere Eigenschaften sowie Problematiken von Kompositkathoden werden detaillierter im Kapitel 2.4 besprochen.

2.3 Festelektrolyte

Festelektrolyte haben neben dem Sicherheitsaspekt einen weiteren Vorteil gegenüber flüssigen Elektrolyten, denn in Festelektrolyten ist meist nur eine Ionen Spezies mobil, sodass die ionische Leitfähigkeit im Falle eines Lithium-Festelektrolyten direkt der Lithiumionen-Leitfähigkeit entspricht. Somit haben Festelektrolyte eine Überföhrungszahl von nahezu Eins. In organischen flüssigen Elektrolyten sind hingegen die Kationen und die Anionen mobil, sodass diese meist nur eine Überföhrungszahl von ungefähr 0,4 – 0,5 aufweisen. Dementsprechend ist die ionische Leitfähigkeit in einer flüssigen LIB nicht gleich der Lithiumionen-Leitfähigkeit.^[19,67] Festelektrolyte können in organische und anorganische Materialien unterteilt werden, wobei es sich bei organischen Festelektrolyten meist um Polymere handelt. Im Weiteren wird der Fokus auf die anorganischen Festelektrolyte gelegt.

Im Allgemeinen können anorganische Festelektrolyte in zwei Klassen unterteilt werden. Zum einen in oxidische und zum anderen in sulfidische Festelektrolyte.^[68] Seit 2018 ist eine weitere dritte Klasse in den Fokus der Festelektrolyt Forschung für ASSB gerückt, die halidischen Festelektrolyte.^[69] Alle drei Klassen haben Vor- und Nachteile für die Anwendung in ASSB und werden im weiteren detaillierter besprochen, wobei der Fokus auf sulfidische Festelektrolyte liegt, da diese in der vorliegenden Dissertation charakterisiert wurden.

Halidische Festelektrolyte

Halidische SE sind schon seit den 1930ern bekannt, wobei damals Verbindungen der Klasse LiX (mit X = F, Cl, Br, I) untersucht wurden. Allerdings haben die Lithiumhalogenide nur geringe Leitfähigkeiten, wobei Lithiumiodid den höchsten Wert aufweist mit $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[70-73] Aufgrund der unterschiedlichen Überföhrungszahlen zwischen flüssigen Elektrolyten und Festelektrolyten, sind bereits Leitfähigkeiten von $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in SE vergleichbar mit den Leitfähigkeiten in kommerziellen Flüssigelektrolyten, sodass Werte in diesem Bereich die Mindestanforderung an einen SE wären. In den darauffolgenden Jahren konnten keine deutlich besseren Leitfähigkeiten im Bereich der halidischen Festelektrolyte gefunden werden. In den Jahren von 1980 bis 1990 wurde erstmals noch zweiwertige Metall-Kationen in das Lithiumhalogenid-Gerüst eingebaut, was zu Steigerungen in der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (RT) von $10^{-8} - 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ führte. Dabei wurden zum einen Übergangsmetalle, aber auch Magnesium oder Blei in die Materialien eingebaut. Dadurch entstand der Nachteil, dass auch andere Ionen mobile Eigenschaften aufzeigten, sodass nicht mehr von einer Überföhrungszahl von nahezu Eins ausgegangen werden konnte.^[74-79] Ende der 1990er Jahre wurden Elemente der Gruppe 3 und 13, sowie der Lanthanoide in die Struktur mit eingebaut, wodurch eine Hochtemperatur(HT)-Phase von Li_3InBr_6 hergestellt wurde, die eine Leitfähigkeit von $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei RT aufweist.^[80] Allerdings zersetzt sich diese wieder bei $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ und wird damit unbrauchbar für die Anwendung in ASSB. Da im Laufe der Zeit die Leitfähigkeit nicht signifikant gesteigert werden konnte, waren andere Festelektrolytsysteme, wie bspw. sulfidische Materialien, attraktiver und wurden eher Fokus der Festelektrolyt Forschung.^[69] Dies änderte sich im Jahre 2018 als Asano et al. die halidischen Festelektrolyte Li_3YCl_6 und Li_3YBr_6 mit einer Leitfähigkeit von $3\cdot 10^{-2} - 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ publizierten. Diese konnten mittels Kugelmöhlen-Synthese und einem HT-Erhitzen des Materials hergestellt

werden.^[81] Daraufhin wurden verschiedene halidische Festelektrolyte mit guten Leitfähigkeiten hergestellt. Diese lassen sich mit der allgemeinen Struktur Li_aMX_b (mit $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beschreiben und M kann in drei Klassen unterteilt werden. Die erste Klasse beinhaltet Elemente der Gruppe 3 sowie die Lanthanoide ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$), die zweite Klasse enthält Elemente der Gruppe 13 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) und die dritte Klasse umfasst verschiedene zweiwertige Metalle ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Pb}$).^[69] In Abbildung 7 ist eine Übersicht der drei Klassen mit verschiedenen Verbindungen und ihren ionischen Leitfähigkeiten bei RT gezeigt.

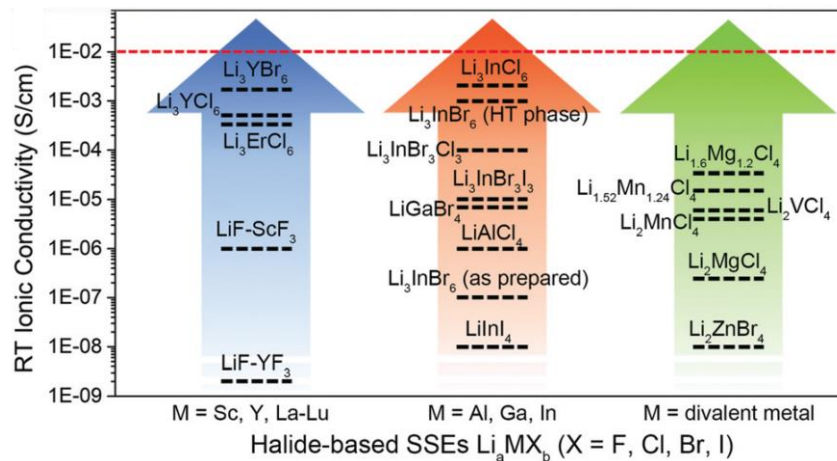


Abbildung 7: Zusammenfassung der Leitfähigkeiten verschiedener halidischer Festelektrolyte unterteilt in die 3 Klassen nach Li et al.^[69]

Aufgrund der guten ionischen Leitfähigkeiten rückten die halidischen Festelektrolyte ab 2018 wieder in den Fokus der Forschung, sodass auch die Anwendung in ASSB weiter untersucht wurde. Dabei sind verschiedene Faktoren, wie die Stabilität gegenüber Kathoden- und Anodenmaterialien und darauf bezogen auch die Stabilität an Luft sowie bei verschiedenen Temperaturen von Interesse. Zudem ist auch die kommerzielle Anwendbarkeit wichtig und dabei auch eine mögliche Herstellung des Festelektrolyten im großen Maßstab. Abbildung 8 zeigt ein Netzdiagramm der eben genannten Faktoren für halidische SE. Dabei wird zum einen zwischen den Eigenschaften der Materialien vor den Forschungsergebnissen aus 2018 (hellgrün) und danach (grün) verglichen. Zum anderen zeigt die gestrichelte dunkelrote Linie einen Vergleich zu halogenidhaltigen Festelektrolyten, die Stickstoff oder Sauerstoff enthalten.^[69] Es zeigt sich die enorme Potentialsteigerung der halidischen SE. Besonders interessant ist hierbei die Herstellung der halidischen Festelektrolyte durch Kugelmühlensynthese, aber auch durch Flüssig-Phasen Synthese, da hierbei Wasser oder ein Wasser/Ethanol Gemisch als Lösungsmittel dienen kann, was besonders für die kommerzielle Anwendung sehr interessant ist.^[81-85] Die Stabilität gegenüber Anoden- und Kathodenmaterialien hingegen ist noch eine Herausforderung. Die Stabilität gegenüber oxidischen Kathodenmaterialien ist meist recht gut, was durch experimentelle und theoretische Ergebnisse gezeigt wurde.^[86-88] Allerdings sind hier weitere Untersuchungen in Bezug auf die Grenzflächenreaktionen zwischen halidischen SE und oxidischen CAM wünschenswert und erforderlich für eine

Anwendung in ASSB.^[69] Die Stabilität gegenüber Anodenmaterialien ist jedoch etwas kritischer. Die verschiedenen Metall-Atome mit hohem Valenzzustand machen die halidischen SE, wie auch die meisten anderen SE, instabil gegenüber elementarem Lithium.^[85] Deswegen wurde bspw. versucht eine dünne Schicht eines sulfidischen SE zwischen Lithium und den halidischen SE aufzubringen, um eine höhere Stabilität zu erreichen, da sulfidische SE häufig niederohmige Interphasen an der Grenzfläche zu Lithium bilden.^[81] Um die Problematik mit elementarem Lithium zu umgehen, werden häufig Lithium-Legierungen als Anode verwendet, wobei häufig eine Lithium-Indium-Legierung verwendet wird.^[81,89]

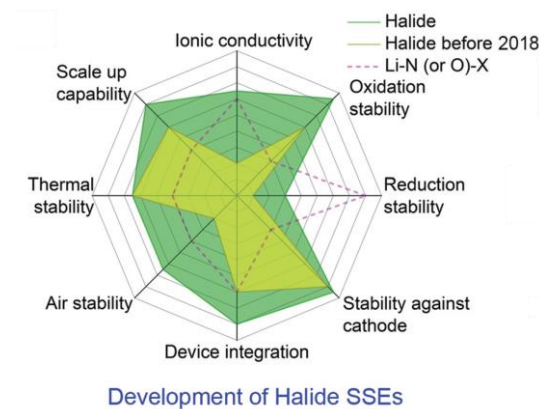


Abbildung 8: Netzdiagramm der Entwicklung der halidischen Festelektrolyte vor (hellgrün) und nach (grün) 2018 im Vergleich. Zudem zeigt die dunkelrote gestrichelte Linie einen Vergleich zu halogenidhaltigen Festelektrolyten mit Stickstoff oder Sauerstoff.^[69]

Die verschiedenen Untersuchungen zeigen, dass halidische Festelektrolyte ein vielversprechendes System für die Anwendung in ASSBs sind, allerdings bedarf es noch weiterer Forschung, sodass die erläuterten Probleme gelöst werden können.

Oxidische Festelektrolyte

Die Klasse der oxidischen Festelektrolyte überzeugen mit ihrer hohen chemischen, elektrochemischen und thermischen Stabilität sowie ihrer moderaten Lithiumionen-Leitfähigkeiten im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Allerdings sind diese in der Regel auch instabil gegenüber elementarem Lithium und weisen einen schlechten Grenzflächenkontakt untereinander wie auch mit dem CAM auf, der nur durch eine Temperaturbehandlung minimiert werden kann.^[90] Die oxidischen SE können wiederum in verschiedene Unterklassen eingeteilt werden, den NASICON-Typ, den Granat-Typ, den Perowskit-Typ, den LISICON-Typ und den LiPON-Typ.^[68,90] Diese fünf Unterklassen werden im Weiteren noch kurz erläutert.

NASICON steht für die Abkürzung *sodium super ion conductor* (deutsch: Natriumsuperionenleiter) und bezieht sich auf die allgemeine Summenformel $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$, wobei M verschiedene Elemente darstellen kann. Beispiele sind hierfür $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)^[91,92] oder $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$.^[93] Von diesen Natrium-Ionenleitern leiten sich auch Lithiumionenleiter (wie $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) ab, weshalb auch hierfür die Bezeichnung NASICON-Typ verwendet wird. Die wohl bekanntesten Lithium-Festelektrolyte dieses Typs sind LATP

($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$) und LAGP ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$). LAMP hat gute ionische Leitfähigkeiten, allerdings wird das Titan bereits ab 2,5 V gegen Li/Li^+ reduziert, weshalb es ungeeignet für viele Anodenmaterialien mit niedrigen Potentialen ist.^[94-96] LAGP hat ebenfalls hohe ionische Leitfähigkeiten und weist eine gute elektrochemische Stabilität auf.^[97,98] Die Zusammensetzung $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ weist eine hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit von $5,08 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 27 °C auf.^[99] Allerdings wird die Verbindung GeO_2 als Edukt benötigt. Dieses ist teuer, wodurch die kommerzielle Anwendung für dieses Material schwierig ist.^[68]

Oxidische Festelektrolyte vom Granat-Typ sind bereits seit 1968 bekannt und haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ mit $\text{M} = \text{Te}$ oder W und $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ oder Lu .^[100] Die bekannteste Struktur des Granat-Typs ist LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$). LLZO weist eine gute ionische Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT auf und ist vielversprechend für die Anwendung in ASSBs. Allerdings sind diese nicht stabil gegenüber Wasser und Kohlenstoffmonoxid aus der Luft.^[101,102]

Ein Beispiel für einen Perowskit-Typ ist die Verbindung LLTO ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$). Diese zeigt eine gute Bulk Ionen-Leitfähigkeit mit $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT, aber aufgrund des schlechten Kontaktes der Kristallite untereinander ergibt sich durch Grenzflächeneffekte zwischen den Kristallit-Körnern eine schlechte Gesamt-Ionen-Leitfähigkeit von $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.^[103] LLTO enthält auch Titan und ist deswegen instabil ab einem Potential von 1,8 V gegenüber Li/Li^+ , und ist deswegen inkompatibel mit vielen Anodenmaterialien mit niedrigen Potentialen, wie auch LAMP.^[104]

Die Abkürzung LISICON steht für *lithium super ion conductor* (deutsch: Lithiumsuperionenleiter) und wurde erstmal von Hong et al. für die Verbindung $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ verwendet.^[105] Diese weist eine nicht so gute ionische Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 33 °C auf.^[106] Auch die Verbindungen vom Typ $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) versprechen hohe Bulk-Leitfähigkeiten, aber schlechte Gesamt-Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufgrund der Grenzflächeneffekte zwischen den Kristallit-Körnern.^[107] Trotz ihrer guten chemischen und elektrochemischen Stabilität sind auch diese Materialien aufgrund der niedrigen Lithiumionen-Leitfähigkeit nicht gut für die Anwendung in ASSBs geeignet.^[68]

Die letzte Unterklasse ist die des LiPON-Typs. Die Abkürzung steht für Lithium-Phosphoroxidnitrid. Diese unterscheiden sich von den oben genannten oxidischen Elektrolyten, da sie eine Art von amorphen Festelektrolyten sind. Bei den bereits vorgestellten oxidischen Festelektrolyten handelte es sich um kristalline Verbindungen. LiPON SE werden in dünnen Schichten hergestellt. So konnte Bates et al. erstmals eine dünne Schicht aus Li_3PO_4 herstellen und erreichte dabei eine ionische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 25 °C.^[108] Durch die Zugabe von Li_2O konnten noch bessere Leitfähigkeiten ($6,4 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 25 °C) in den dünnen Schichten erreicht werden.^[109] Durch die Herstellung in ausschließlich dünnen Filmen sowie der schlechten ionischen Leitfähigkeit bei RT können LiPON Festelektrolyte nur in Dünnschicht-Batterien verwendet werden und nicht in Volumen-Batterien.^[108-110]

Oxidische Festelektrolyte eignen sich insgesamt nicht gut für die Anwendung in ASSBs. Ihre harten Eigenschaften und der schlechte Kontakt, zum einen innerhalb der Kristallite des Festelektrolyten und zum anderen in Kontakt mit den ebenfalls oxidischen CAM, ist problematisch. Eine Möglichkeit, um trotzdem ASSB mit oxidischen SE herzustellen, ist die Anwendung von Spark-Plasma-Sintering. Dabei handelt es sich um ein Sinterverfahren, ähnlich dem Heißpressen, jedoch ist die Wärmeerzeugung und -übertragung zum Material eine andere.^[111]

Sulfidische Festelektrolyte

Die Klasse der sulfidischen Festelektrolyte hat den großen Vorteil gegenüber den oxidischen Festelektrolyten, dass sie deutlich weicher und verformbarer sind und somit ein besserer Kontakt zwischen den Partikeln gewährleistet ist. Dies minimiert zudem die Grenzflächeneffekte zwischen den Partikeln sowie den CAM und dem SE.^[57] Diese guten mechanischen Eigenschaften entstehen durch die Substitution der Sauerstoffatome durch Schwefelatome, deswegen sind auch einige sulfidische Verbindungen von den oben vorgestellten oxidischen SE abgeleitet. Bspw. ist die Verbindung Li_3PS_4 aus dem LiPON-Typ (Li_3PO_4) oder die Verbindung $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ vom LISICON-Typ abgeleitet.^[41,112,113] Dabei können auch die sulfidischen SE in verschiedene Unterklassen eingeteilt werden, sodass zwischen kristallinen und glaskeramischen Verbindungen sowie Gläsern unterschieden wird.^[19,68]

Kristalline sulfidische Verbindungen zeigen meist sehr hohe Lithiumionen-Leitfähigkeiten, da aufgrund der Substitution von Sauerstoff durch Schwefel die Kristallstruktur durch den großen Atomradius von Schwefel aufgeweitet wird und somit größere Ionenkanäle für die Lithiumionen verfügbar sind.^[41,113] Die kristallinen Verbindungen können auch in verschiedene Typen eingeteilt werden, wobei hier Argyrodite und der Thio-LISICON-Typ am bekanntesten sind. Argyrodite haben im Allgemeinen die Formel $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und wurden das erste Mal von Deiseroth et al. synthetisiert.^[114] Die ionischen Leitfähigkeiten dieser drei Strukturen sind sehr vielversprechend mit $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$), $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$) und $4,6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$) bei RT.^[115] Dabei zeigt die Struktur mit Iod als Halogenid-Atom die schlechteste Leitfähigkeit, was anhand der Kristallstruktur erklärt werden kann. Die S^{2-} Anionen können mit den X^- Anionen ausgetauscht werden, was zu einer Fehlordnung der ursprünglichen Kristallstruktur führt. Diese Fehlordnung in der Kristallstruktur resultiert in einer schnellen Lithiumionen-Dynamik und somit in einer hohen Lithiumionen-Leitfähigkeit. Dieser Austausch kann für Brom und Chlor stattfinden, da diese Atome klein genug sind. Iod hingegen kann diesen Austausch nicht durchführen, aufgrund seines großen Atomradius. Somit zeigt $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ aufgrund der geordneten Kristallstruktur eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit.^[116,117] In Abbildung 9 a) ist die Kristallstruktur des Argyroditen $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und in b) die Lithium-Diffusionswege zwischen und innerhalb der Gitterkäfige gezeigt.

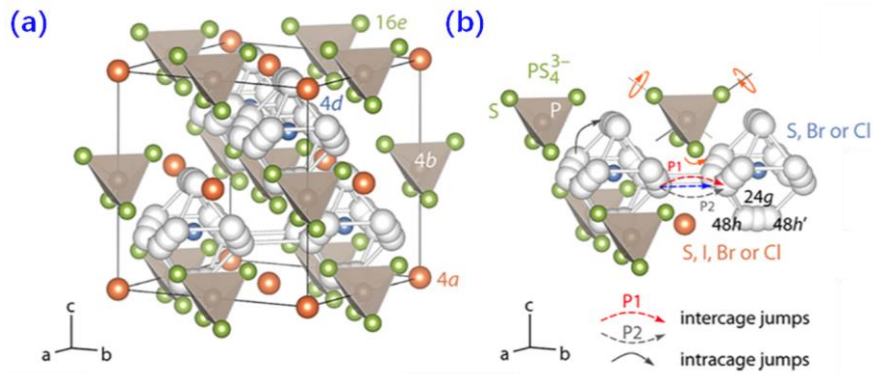


Abbildung 9: a) Kristallstruktur des Argyroditen $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. b) Lithium-Diffusionswege zwischen und innerhalb der Gitterkäfige. Die Sprünge der Lithiumionen sind dabei durch die S^{2-} -Anionen des nebenstehenden PS_4^{3-} -Tetraeders beeinflusst, wobei die Sprungdistanz von der Gitterkonstante und dem Halogen-Substituent abhängt.^[118]

Für die Anwendung in ASSBs sollte die Synthese der Materialien möglichst einfach sein. Argyrodite können über verschiedene Methoden synthetisiert werden, über klassische Festphasen-Synthese, Flüssigphasen-Synthese oder über mechanochemische Synthese mittels Kugelmühle und anschließender Temperaturbehandlung.^[118] Adam et al. untersuchte die mechanochemische Synthese durch Kugelmahlen und konnte zeigen, dass die kugelmahlenen Materialien eine Leitfähigkeit im Bereich von $10^{-5} - 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreichen. Nach dem Sintern konnten die oben gezeigten Leitfähigkeiten für Chlor und Brom erreicht werden, allerdings erniedrigte sich die Leitfähigkeit für Iod.^[115] Die Leitfähigkeiten der Argyrodite konnten im Laufe der Jahre durch verschiedene Methoden noch weiter gesteigert werden. So entstanden zum Beispiel durch die Substitution der Phosphoratome durch andere Elemente neue Elektrolyte wie $\text{Li}_{6,6}\text{Ge}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{S}_5\text{I}$ mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit von $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[119] oder $\text{Li}_{6,6}\text{Si}_{0,6}\text{Sb}_{0,5}\text{S}_5\text{I}$ mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit von $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[120] Weiter zeigte eine Erhöhung des Halogenid-Anteils eine Steigerung der Leitfähigkeit auf bis zu $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ in der Verbindung $\text{Li}_{5,5}\text{PS}_{4,5}\text{Cl}_{1,5}$.^[121] Allerdings können diese sehr hohen Leitfähigkeiten häufig nur durch Sintern der Proben erhalten werden.^[119,121] Eine weitere Möglichkeit der Steigerung der Lithiumionen-Leitfähigkeit konnte durch das Einführen zweier Halogenid-Ionen in sogenannten Mischhalogenid-Argyroditen gezeigt werden. Dabei zeigte die Verbindung $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf,^[122] währenddessen durch das Erhöhen des Halogenid-Anteils, wie bei der Verbindung $\text{Li}_{5,3}\text{PS}_{4,3}\text{ClBr}_{0,7}$, noch höhere Leitfähigkeiten von $24 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht werden konnten.^[123] Aber auch die Anwendung von Argyroditen in ASSBs im Hinblick auf die Eigenschaften gegenüber Anoden- und Kathodenmaterialien ist wichtig für die Forschung. Aktuelle Forschungsergebnisse in Bezug auf die Anwendung in ASSBs sind in einem Review von Yu et al. zusammengefasst.^[118] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hohen ionischen Leitfähigkeiten der Argyrodite vielversprechend sind. Problematisch dabei ist jedoch die Instabilität gegenüber Wasser und Luft.^[118] Nichtsdestotrotz konnte SAMSUNG im Jahr 2020 eine ASSB herstellen mit einer stabilen Performanz von über 1000 Zyklen bei 60°C . Dabei wurde ein Argyrodit sowie eine Lithium-freie Anode (Ag-C Anode) verwendet, was eine Anwendung von Argyroditen in diesem Bereich erfolgsversprechend wirken lässt.^[124]

Der Thio-LISICON-Typ wurde von Kanno et al. im Jahr 2000 in $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-ZnS}$ und $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ Systemen entdeckt, wobei die Abkürzung LISICON wieder für *lithium super ion conductor* steht. Dabei konnten Leitfähigkeiten von bis zu $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT erreicht, sowie die Entstehung stabiler und niederohmiger Interphasen gegenüber Lithium gezeigt werden.^[125] Im Allgemeinen beschreibt die Summenformel $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{S}_4$ mit $\text{M} = \text{Si}$ oder Ge und $\text{N} = \text{P}$, Al , Zn , Ga oder Sb die Thio-LISICON Familie, wobei die ionische Leitfähigkeit stark von der Größe und der Polarisierbarkeit des Ions oder der Leerstellen in den Zwischengitterplätzen abhängt.^[112] Im Jahr 2001 wurde ebenfalls von Kanno et al. das $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ System entdeckt, welches auch zur Thio-LISICON Familie gehört.^[113] In dieser Publikation wurde die Struktur $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ für $0 \leq x \leq 1$ untersucht und aufgrund ihrer Struktureinheiten in drei verschiedene Regionen eingeteilt. Daraus resultieren die orthorhombische Thio-LISICON I Region für $x \leq 0,6$, die monokline Thio-LISICON II Region für $0,6 < x < 0,8$ und die monokline Thio-LISICON III Region für $x \geq 0,8$. Dabei konnte die höchste Lithiumionen-Leitfähigkeit für $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ ($x = 0,75$) mit $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT gezeigt werden.^[113] Im Jahr 2004 konnte auch das $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ System der Thio-LISICON Familie zugeordnet werden, wobei sich auch hier die Strukturmerkmale der Thio-LISICON I Region für $x < 0,2$ und Thio-LISICON II Region für $0,2 \leq x \leq 0,27$ in der Struktur $\text{Li}_{3+5x}\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ zeigten. Die höchste Leitfähigkeit konnte hierbei für $x = 0,065$ mit $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 27°C gezeigt werden.^[112] Auf das $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ System wird später noch genauer eingegangen. Ein weiterer vielversprechender Thio-LISICON Typ wurde 2011 von Kamaya et al. entdeckt. Die Verbindung $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ zeigt eine Lithiumionen-Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 27°C , wobei sich die Kristallstruktur von dem System $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ unterscheidet.^[41] Daraufhin wurde auch hier die allgemeine Struktur $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$ mit $\text{M} = \text{Ge}$, Si , Sn , Al , P und $\text{X} = \text{O}$, S , Se publiziert und systematisch untersucht.^[126] Im Jahr 2016 konnte die Verbindung $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ hergestellt werden, mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit von $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT.^[42] Trotz der guten Leitfähigkeiten haben auch die kristallinen Verbindungen des Thio-LISICON-Typs Probleme mit der Kontaktierung der Kristallite, da auch hier Grenzflächeneffekte zwischen den Korngrenzen entstehen, die nur durch eine Temperaturbehandlung minimiert werden können.^[127]

Sulfidische Gläser und Glaskeramiken sind amorphe bzw. teilkristalline Verbindungen, die den großen Vorteil gegenüber den kristallinen Verbindungen haben, dass sie keine Grenzflächeneffekte durch Korngrenzen ausbilden. Somit ist eine energieaufwendige Temperaturbehandlung nicht nötig, was sie zu einer attraktiven Alternative im Hinblick auf die Anwendung in ASSBs macht.^[57] Auch ein guter Kontakt zwischen den CAM und dem SE kann durch simples Kaltpressen der Kompositkathode erreicht werden.^[56] Die Herstellung solcher Gläser erfolgt meist durch eine mechanochemische Synthese mittels Kugelmühle. Diese ermöglicht eine einfache Herstellung.^[128,129] Amorphe Systeme wie $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ und $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ wurden für verschiedene Zusammensetzungen untersucht, wobei Lithiumionen-Leitfähigkeiten von $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT erreicht wurden.^[130-132] Das wohl am besten untersuchte amorphe System ist das $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ System. Dieses zeigt eine Steigerung der Lithiumionen-Leitfähigkeit mit steigendem Li_2S Anteil, wobei eine maximale Lithiumionen-Leitfähigkeit bei $0,75 \text{ Li}_2\text{S} + 0,25 \text{ P}_2\text{S}_5$ mit $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT erhalten wurde.^[133,134] Dietrich et al. konnten mit Hilfe von Raman-Spektroskopie und ^{31}P -NMR (Kernspinresonanz, engl. *nuclear magnetic resonance*) Untersuchungen die Struktureinheiten im amorphen $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ System aufklären.

Dabei konnte gezeigt werden, dass PS_4^{3-} Tetraeder sowie unterschiedlich verknüpfte PS_4^{3-} Tetraeder ($\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$, $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ und PS_3^- Einheiten) in Abhängigkeit des Li_2S Anteils entstehen.^[133] Die Lithiumionen-Leitfähigkeit des Li_2S - P_2S_5 Systems kann durch die Zugabe von Lithiumiodid noch erhöht werden,^[132,135,136] wobei zudem die Kompatibilität gegenüber elementarem Lithium verbessert werden kann.^[45,137–139] Es wurde lange davon ausgegangen, dass die ionische Leitfähigkeit in amorphen Materialien häufig höher ist als in kristallinen Verbindungen aufgrund des großen freien Volumens, welches durch ungeordnete Struktureinheiten, sowie undefinierte Strukturen entsteht.^[140] Allerdings konnte bspw. von Hayashi et al. im Jahr 2001 gezeigt werden, dass Glaskeramiken noch höhere Leitfähigkeiten aufweisen als die Gläser. Eine Glaskeramik entsteht in der Regel durch eine Temperaturbehandlung der Gläser, sodass diese neben einem großen amorphen Anteil auch kristalline Phasen enthält. Hayashi et al. zeigte, dass sich nach einer Temperaturbehandlung kristallines Li_7PS_6 im amorphen System $0,8 \text{ Li}_2\text{S} + 0,2 \text{ P}_2\text{S}_5$ bildet, wodurch die gebildeten Kristallite einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit haben müssen. Weiter konnte jedoch gezeigt werden, dass die kristalline Verbindung Li_7PS_6 eine schlechtere Leitfähigkeit als die Glaskeramik und das Glas aufweist.^[141] Daraus ergibt sich, dass es unterschiedliche Ursachen für einen guten Ionentransport geben muss. Abbildung 10 zeigt drei Ursachen für den schnellen Ionentransport ausgehend von amorphen Materialien. Zunächst kann ein schneller Ionentransport durch die amorphe Phase (c) erfolgen. Durch eine Temperaturbehandlung könnten noch zwei weitere Ursachen hinzukommen. Die entstandenen Kristallite weisen eine gute ionische Leitfähigkeit aus und der schnelle Ionentransport erfolgt durch die Kristallite^[40,128,136,142] (a) oder der schnelle Ionentransport erfolgt an den Grenzflächen zwischen Kristalliten und amorpher Phase^[143,144] (b).

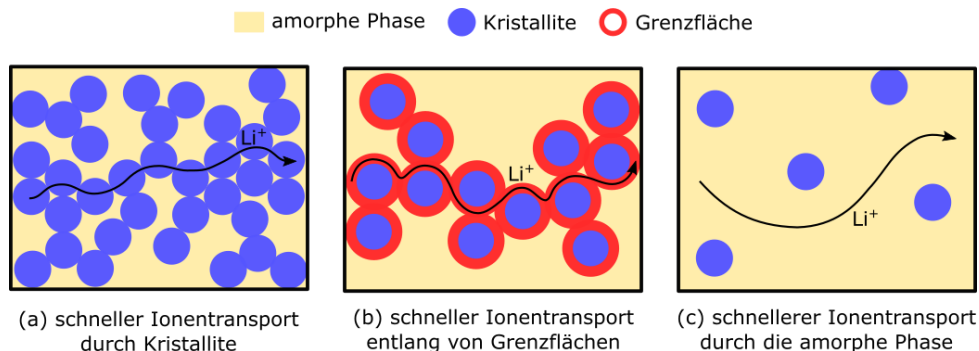


Abbildung 10: Ionentransport in amorphen Festelektrolyten. a) Schneller Ionentransport durch die kristalline Phase nach einer Temperaturbehandlung. b) Schneller Ionentransport entlang der Grenzflächen zwischen kristalliner und amorpher Phase nach einer Temperaturbehandlung. c) Schneller Ionentransport durch die amorphe Phase.

Weitere Untersuchungen an Gläsern bzw. Glaskeramiken zeigten verschiedene superionische kristalline Phasen, die in der amorphen Matrix entstehen. Dabei ist das Entstehen dieser Phasen von der Temperatur sowie der Zusammensetzung des Glases abhängig.^[142] Somit konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeitserhöhung im Festelektrolyten $0,8 \text{ Li}_2\text{S} + 0,2 \text{ P}_2\text{S}_5$ deutlich komplexer ist als zunächst angenommen und bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedene kristalline Strukturen entstehen. Die Temperaturen wurden entsprechend der

Glasübergangstemperatur bzw. der Kristallisationstemperatur gewählt, wodurch die Temperatur für eine maximale Leitfähigkeit entsprechend angepasst werden muss. Dabei ließen sich im $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ System neue superionische kristalline Phasen aufgrund ihrer Reflexlage detektieren, die analog den Thio-LISICON Regionen zugeordnet wurden. Es konnte im System $0,8 \text{ Li}_2\text{S} + 0,2 \text{ P}_2\text{S}_5$ eine analoge Thio-LISICON II Phase und im $0,75 \text{ Li}_2\text{S} + 0,25 \text{ P}_2\text{S}_5$ System eine analoge Thio-LISICON III Phase ermittelt werden. Weiter konnte bspw. im $0,7 \text{ Li}_2\text{S} + 0,3 \text{ P}_2\text{S}_5$ System eine neue kristalline Struktur entdeckt werden.^[134,142,145] Einige dieser kristallinen Strukturen konnten im Laufe der Jahre aufgeklärt werden. So bilden sich zum Beispiel aus dem amorphen $0,7 \text{ Li}_2\text{S} + 0,3 \text{ P}_2\text{S}_5$ System $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Kristallite, die jedoch erst ab einer Temperatur von $225 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen und sich ab einer Temperatur von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder zersetzen und $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ entsteht. Weiter konnte gezeigt werden, dass sich im $0,75 \text{ Li}_2\text{S} + 0,25 \text{ P}_2\text{S}_5$ System kristallines Li_3PS_4 bildet, was auch oberhalb von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil vorliegt. Somit konnte die Thio-LISICON III Phase dem kristallinen Li_3PS_4 zugeordnet werden.^[133] Jedoch konnten einige Phasen bis heute nicht in reiner kristalliner Form hergestellt werden, sodass die Vermutung naheliegt, dass es sich um metastabile Phasen handelt, dessen Kristallisationskinetik komplex ist, was auch für die $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Kristallite gezeigt werden konnte.^[146] Das Potential dieser Systeme zeigt sich in der Leitfähigkeit, denn nach einer Temperaturbehandlung im amorphen $0,7 \text{ Li}_2\text{S} + 0,3 \text{ P}_2\text{S}_5$ System bei dem $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Kristallite entstehen, konnten Lithiumionen-Leitfähigkeiten bis zu $17 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT erreicht werden.^[147] Eine zusammenfassende Übersicht der metastabilen und stabilen Glaskeramiken im $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ System für einen Li_2S Anteil von 60 bis 75 % ist in Abbildung 11 gezeigt.

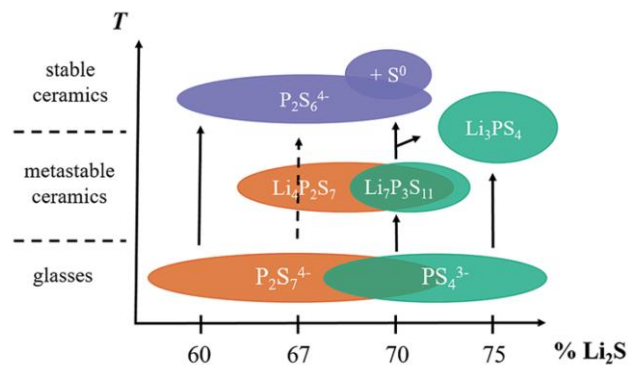


Abbildung 11: Diagramm der lokalen strukturellen Stabilität im $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ System.^[133]

Für die Thio-LISICON II Phase konnte jedoch bis heute keine eindeutige Strukturformel gezeigt werden, wodurch auch die exakte Kristallstruktur nicht vollständig aufgeklärt ist. Es konnte allerdings mehrfach gezeigt werden, dass die Entstehung der Thio-LISICON II Phase wichtig für eine Leitfähigkeitserhöhung ist.^[136,145] Auch in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ Systemen konnte die Thio-LISICON II Phase detektiert werden, was im Einklang mit einer Leitfähigkeitserhöhung stand.^[148,149] So konnten unterschiedliche kristalline Phasen in Abhängigkeit des Lithiumiodid-Anteils in $(1-x) (0,7 \text{ Li}_2\text{S} + 0,3 \text{ P}_2\text{S}_5) + x \text{ LiI}$ und $(1-x) (0,8 \text{ Li}_2\text{S} + 0,2 \text{ P}_2\text{S}_5) + x \text{ LiI}$ für $x = 0 - 0,3$ gezeigt werden.^[45,136] Weiter wurde das System $(1-x) \text{ Li}_3\text{PS}_4 + x \text{ LiI}$, wobei sich Li_3PS_4 aus $0,75 \text{ Li}_2\text{S} + 0,25 \text{ P}_2\text{S}_5$ zusammensetzt, untersucht. Rangasamy et al. hat erste LiI-

abhängige Untersuchungen mit einer Temperaturbehandlung bei 200 °C an diesem System durchgeführt.^[137] Jedoch ist eine weitere systematische Untersuchung des LiI-Anteils in Bezug auf die Kristallisationstemperaturen der jeweiligen Zusammensetzungen, bis zum heutigen Kenntnisstand, noch nicht durchgeführt worden. An den Zusammensetzungen 0,67 Li₃PS₄ + 0,33 LiI und 0,7 Li₃PS₄ + 0,3 LiI wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, wobei die kristallinen Phasen Thio-LISICON II, β -Li₃PS₄ sowie Li₄PS₄I entdeckt wurden.^[148,149] Die Kristallstruktur von Li₄PS₄I wurde von Sedlmaier et al. aufgeklärt, wobei eine geringe Lithiumionen-Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT festgestellt wurde.^[150] Zudem wurden Berechnungen zu Struktur- und Transport-Eigenschaften dieser Verbindung durchgeführt, die wiederum eine außerordentlich hohe Leitfähigkeit des Materials mit $2,28 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 27 °C voraussagen.^[151] Experimentell konnte diese Leitfähigkeit jedoch bis heute nicht gezeigt werden. Auch die unterschiedlichen Modifikationen von Li₃PS₄ wurden bereits untersucht. Dabei konnten die drei Modifikationen α -Li₃PS₄ (Hoch-Temperatur Phase), β -Li₃PS₄ (Mittlere-Temperatur Phase) sowie γ -Li₃PS₄ (Niedrig-Temperatur Phase) entdeckt werden.^[152] Die HT-Modifikation α -Li₃PS₄ sowie die γ -Phase mit einer Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT^[152] kommen nicht für die Anwendung in ASSBs in Frage. Die Verwendung von β -Li₃PS₄, nanoporösem β -Li₃PS₄ und amorphem Li₃PS₄ in ASSBs ist jedoch bereits in der Literatur bekannt.^[21,53,54,153] Schließlich bleibt die strukturelle Aufklärung der Thio-LISICON II Phase weiterhin eine offene Frage.

Abschließend lässt sich sagen, dass sulfidische Festelektrolyte zwar den Nachteil haben, dass sie nicht stabil gegenüber Luft und Wasser sind und sich giftiger Schwefelwasserstoff (H₂S) bildet, aber die aufgezeigten positiven Eigenschaften der unterschiedlichen kristallinen Verbindungen wie auch der Glaskeramiken und der Gläser, verspricht ein großes Potential für die Anwendung in ASSBs und vor allem bei der Verwendung von elementarem Lithium als Anode.^[19]

2.4 Kompositkathoden

In diesem Kapitel werden zunächst Materialien vorgestellt, die als Kathodenaktivmaterial verwendet werden können. Zudem wird erläutert welche Anforderungen das Kathodenaktivmaterial und der Festelektrolyt leisten müssen. In einer ASSB sind nur feste Komponenten vorhanden, wodurch Grenzflächen zwischen den einzelnen Materialien entstehen. Es kann primär zwischen den drei Grenzflächen CAM | SE, SE | SE und Anode | SE unterschieden werden.^[17] Schließlich wird auf die Effekte und die entstehenden Grenzflächen in der Kompositkathode genauer eingegangen.

Wie bereits im Abschnitt zu LIB kurz erwähnt wurde, wird häufig LCO oder ein Mischoxid, wie bspw. NMC, als Kathodenaktivmaterial verwendet. Neben diesen beiden Materialien finden auch LiMn₂O₄ (LMO) und LiFePO₄ Anwendung in kommerziellen LIB.^[154] LCO wurde als erstes in kommerziellen LIB verwendet und von J. B. Goodenough für die Verwendung als Kathodenaktivmaterial im Jahr 1980 entdeckt.^[155] Dabei überzeugt LCO mit hohen Arbeitsspannungen, langer Zyklenstabilität und geringer Selbstentladung. Jedoch hat LCO auch Nachteile. Da die Kobalt Vorkommen begrenzt sind, ist LCO relativ teuer. Zudem ist Kobalt

giftig und umweltschädlich. LCO überzeugt zwar mit hohen theoretischen Kapazitäten von bis zu $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, allerdings kann nur die Hälfte der Lithiumionen reversibel entnommen werden, was die Kapazität auf ungefähr $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ reduziert.^[154,156] Wenn mehr als die Hälfte der Lithiumionen deinterkaliert werden, findet eine irreversible Phasenumwandlung statt, sodass die Lithiumionen nicht wieder zurück interkaliert werden können, was zu einem Kapazitätsverlust führt. Die Optimierung und Verbesserung der Eigenschaften von Kathodenaktivmaterialien kann auf verschiedene Weise erfolgen. Zum einen wurde versucht die Eigenschaften von LCO zu verbessern. Zum anderen wurde an weiteren Verbindungen mit der allgemeinen Struktur LiMO_2 für verschiedene Übergangsmetalloxide M im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit in LIB geforscht.^[157] Um die Eigenschaften von LCO zu verbessern, wurde bspw. die Oberfläche von LCO mit einem Metalloxid gecoatet und damit eine zyklenstabile Kapazität von bis zu $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht.^[158,159] Jedoch überwiegt die mangelnde Verfügbarkeit von Kobalt, sodass Alternativen gefunden oder der Anteil an Kobalt reduziert werden muss. Andere Materialien wie LiNiO_2 (LNO) und LMO wurden ausgiebig untersucht, jedoch eignete sich keins der Materialien allein für die kommerzielle Anwendung. Um jedoch die guten Eigenschaften der einzelnen Übergangsmetalle auszunutzen, rückten Mischoxide dieser Elemente in den Fokus der Forschung.^[157] Daraufhin wurde das Kathodenaktivmaterial $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x + y + z = 1$ entwickelt.^[160,161] Dabei wurde die hohe praktische spezifische Kapazität von Nickel, die gute Zyklenstabilität von Kobalt und die strukturelle Stabilität durch Mangan vereint.^[154] Insgesamt sollen eine hohe Entlade-Kapazität, eine gute Zyklenstabilität sowie eine möglichst hohe thermische Stabilität der Struktur als optimale Eigenschaften für ein Aktivmaterial erreicht werden.^[162] Eine Übersicht dieser Eigenschaften für unterschiedliche Anteile der Übergangsmetalle in NMC ist in Abbildung 12 zusammengefasst.

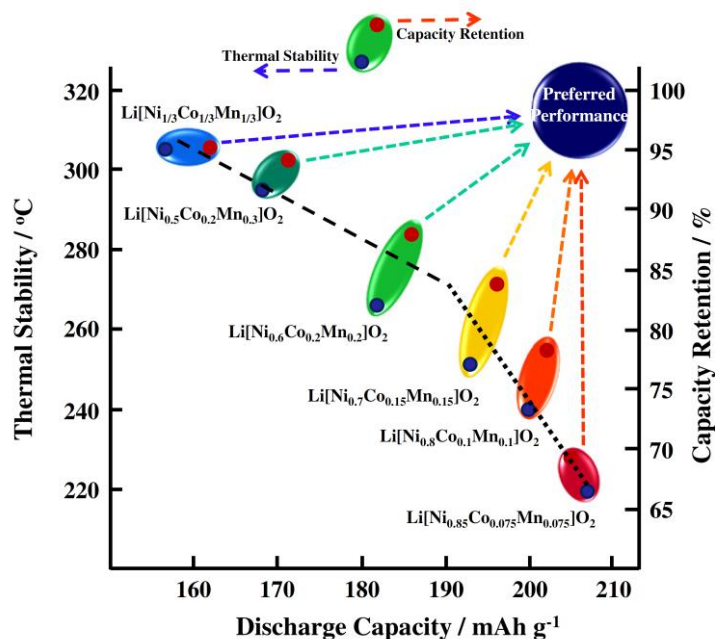


Abbildung 12: Vergleich der Entlade-Kapazität, der verbliebenen Kapazität nach 100 Zyklen und der thermischen Stabilität für verschiedene Zusammensetzungen von NMC.^[162]

Um NMC und besonders Nickel-reiche NMC mit hohen Entlade-Kapazitäten als Aktivmaterial noch attraktiver zu machen, wurden neben den Untersuchungen zum Verhältnis der Übergangsmetalle weitere Methoden zur Verbesserung des NMCs für die Anwendung in LIB entwickelt. Eine Möglichkeit ist das Aktivmaterial mit einer Beschichtung zu versehen, wie auch schon im Abschnitt zu ASSBs kurz erwähnt wurde. Die Beschichtung ist eine Schutzschicht auf der Oberfläche des Aktivmaterials, was Reaktionen zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten, also der Bildung einer CEI, sowie eine Verschlechterung der elektrochemischen Performanz verhindern soll.^[65,66] Als Beschichtungsmaterialien werden meist Lithium-Metalloxide verwendet, wobei in letzten Jahren viele verschiedene Materialien, wie LiNbO_3 , Li_2ZrO_3 oder LiAlO_2 untersucht wurden.^[60-62,163] Aber auch Materialien wie Li_3PO_4 , Li_2CO_3 und Li_3BO_3 wurden als Beschichtung verwendet.^[164-167] Dabei ist amorphes LiNbO_3 besonders gut geeignet für die Performanz einer ASSB mit Nickel-reichem NMC als CAM, da LiNbO_3 eine relativ hohe ionische und niedrige elektronische Leitfähigkeit aufweist.^[168] Dadurch können Zersetzungen zwischen dem CAM und dem SE verhindert werden, sodass eine relativ stabile Batterie Performanz erreicht wird.^[169] Weitere Verbesserungen können durch eine Hybrid-Beschichtung aus bspw. $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiNbO}_3$ erreicht werden. Dieses steigert die Zyklenstabilität in Nickel-reichem NMC noch weiter, was auf eine bessere Stabilität zwischen CAM und SE zurückzuführen ist.^[63,64] Dabei ist die Dicke der Beschichtung ein wichtiger Einflussfaktor. Dieses darf nicht zu dick sein, um eine Abnahme der Kapazität zu verhindern. Andererseits darf es nicht zu dünn sein, damit Zersetzungen mit dem Elektrolyten verhindert werden.^[154] Eine mittlere Beschichtungs-Dicke von 10 nm eignet sich besonders gut für die Anwendung.^[61,62,64,163]

Neben einer Beschichtung ist die Kern-Hülle-Struktur eine weitere Möglichkeit die Zyklenstabilität in Nickel-reichen NMCs zu verbessern. Dabei befindet sich das Material mit der hohen Kapazität im Kern und das Material mit der guten thermischen Stabilität sowie Zyklenstabilität als Hülle um den Kern herum. Im Fall von NMC wird eine Anreicherung des Nickel-reichen Materials in der Mitte erzeugt und die Hülle zeigt eine erhöhte Mangan Konzentration auf.^[170] Dadurch kann die Zersetzung des Elektrolyten am CAM abgeschwächt werden und es wird zudem ein schnellerer Lithiumionentransport ermöglicht. Ein weiterer Vorteil dieser Struktur ist die Unterdrückung von Mikrorissen im NMC.^[154] Wenn im Allgemeinen von NMC als Aktivmaterial gesprochen wird, ist damit polykristallines NMC gemeint. Beim Zyklieren einer Batterie findet eine Volumenänderung im NMC statt, was dazu führt, dass die Sekundärpartikel des polykristallinen Materials Risse erhalten oder sogar auseinanderbrechen. Diese Mikrorisse in den Sekundärpartikeln entstehen durch die anisotrope Gitter-Volumenänderung in den Primärpartikeln. Dadurch ist die elektronische Verbindung des Materials unterbrochen und an der Oberfläche der Mikrorisse können zudem Zersetzungen mit dem Elektrolyten erfolgen, wodurch ein schneller Kapazitätsverlust erfolgt.^[171-173] Ryu et al. konnte zeigen, dass das Auftreten von Mikrorissen in Nickel-reichem NMC problematischer ist, als in Nickel-armen NMCs.^[172] Neben der Synthese von Kern-Hülle Strukturen von NMC, wurde in den letzten Jahren auch viel daran geforscht einkristalline NMC Materialien herzustellen, um die Mikrorisse im polykristallinen NMC zu umgehen.^[174] Dabei hat einkristallines NMC folgende Vorteile gegenüber polykristallinem NMC. Zunächst kann, wie schon erwähnt, das Entstehen der Mikrorisse gesenkt werden.^[175,176] Außerdem kann durch die einzelnen Primärpartikel eine höhere Klopfdichte erreicht werden, woraus eine höhere

volumetrische Energiedichte erreicht werden kann.^[176,177] Die Klopfdichte beschreibt dabei die Dichte, welche durch Klopfen oder Rütteln eines Materials erreicht werden kann. Eine Herausforderung hingegen ist die Synthese der einkristallinen Materialien. Diese können über verschiedene Methoden wie Festphasen-Reaktionen, Fest-Flüssig-Reaktionen oder dem Flussmittelverfahren synthetisiert werden. Dabei werden Unterschiede in der Agglomeration, der Größe und der Form der NMC-Partikel erhalten. Eine detailliertere Beschreibung dieser Methoden ist in einem Review von Wang et al. zusammengefasst dargestellt.^[178]

Unabhängig von der Wahl des Aktivmaterials bringt eine Kompositkathode einige Herausforderungen mit sich. Wie oben schon erwähnt, sind die Grenzflächen in einer ASSBs zwischen den einzelnen Komponenten von besonderem Interesse. Dabei wird im Folgenden genauer auf die Effekte und Grenzflächen in einer Kompositkathode eingegangen. In Abbildung 13 sind die auftretenden Effekte und Grenzflächen in einer Kompositkathode schematisch dargestellt. Besonders wichtig sind hierbei die Grenzflächen zwischen CAM | SE (d) und SE | SE (a), aber auch die Grenzfläche beider Materialien zum Stromabnehmer (c) sollte nicht vernachlässigt werden. Da alle Komponenten Feststoffe sind kann es auch zu Hohlräumen innerhalb der Kompositkathode (b) kommen. Diese Hohlräume können auch trotz des Anwendens von hohem Druck (≥ 370 MPa) nicht komplett vermieden werden.^[58] Somit ist immer eine gewisse Porosität in einer Kompositkathode vorhanden, die in der Regel im Bereich von 10 bis 40 % liegt.^[58] Der Anteil an Porosität hängt dabei stark von den mechanischen Eigenschaften des Festelektrolyten sowie des verwendeten Drucks ab. Zudem können weitere Hohlräume während des Zyklisierens einer ASSB in der Kompositkathode entstehen. Denn bei der Verwendung von NMC können, wie oben beschrieben, Mikrorisse entstehen, wodurch neue Hohlräume erzeugt werden.^[58] Die Hohlräume in der Kompositkathode führen im Allgemeinen dazu, dass der Lithiumionentransport sowie der Ladungstransfer zwischen CAM und SE gehindert wird, was zu hohen Kontakt-Widerständen in der Batterie führt. Zudem wird das Volumen der Batterie erhöht, woraus geringere volumetrische Energiedichten resultieren. Auch der Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Kompositkathode muss gewährleistet sein, da auch hier Hohlräume entstehen können.^[17] Zudem sind Zersetzungsreaktionen zwischen dem Stromabnehmer und dem SE sowie dem CAM zu erwarten, sodass hier Materialien gefunden werden sollten, damit keine zusätzlichen Grenzflächen in der ASSB erzeugt werden.^[179]

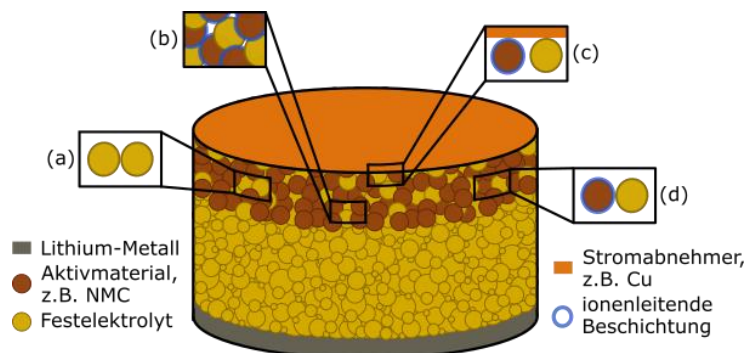


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Festkörperbatterie mit einer Kompositkathode und den auftretenden Effekten in der Kompositkathode: (a) Grenzfläche zwischen SE | SE, (b) Hohlräume innerhalb der Kompositkathode, (c) Grenzfläche zwischen SE und CAM mit dem Stromabnehmer, (d) Grenzfläche zwischen CAM | SE.

Die Grenzfläche zwischen SE | SE tritt in der Kompositkathode wie auch im Separator auf. Diese wird besonders durch die mechanische Eigenschaft des verwendeten Festelektrolyten beeinflusst. So ist das Auftreten von Grenzflächeneffekten bei kristallinen SE ausgeprägter, da dort zwischen den Kristallit-Körnern sogenannte Korngrenzen-Effekte auftreten, die die Gesamt-Leitfähigkeit des SE erniedrigen. Diese Effekte lassen sich in der Regel nur durch hohen Druck oder eine Temperaturbehandlung minimieren.^[90,127] Bei sulfidischen Gläsern oder Glaskeramiken hingegen treten diese Effekte aufgrund ihrer weichen mechanischen Eigenschaften in der Regel nicht auf.^[57] Neben den mechanischen Eigenschaften ist auch das elektrochemische Stabilitätsfenster des Festelektrolyten wichtig. Dieser sollte in einem möglichst großen Potentialfenster gegenüber Oxidation wie auch Reduktion stabil sein. Werden Potentiale oberhalb oder unterhalb dieses elektrochemischen Stabilitätsbereiches erreicht, findet die Zersetzung des Festelektrolyten statt.^[17]

Eine besondere Herausforderung stellt die Grenzfläche zwischen CAM | SE dar. Beim ersten Zyklisieren einer Batterie kommt es zu irreversiblen Kapazitätsverlusten, die unter anderem damit zusammenhängen, dass irreversible Reaktionen zwischen dem CAM und dem SE stattfinden.^[52,58] Diese Zersetzungsreaktionen finden statt, da der SE nicht stabil gegenüber dem CAM ist. Im Allgemeinen sind sulfidische SE instabiler gegenüber den CAM als bspw. halidische SE.^[81] Dabei entsteht im Falle der Kathode eine CEI. Diese sollte im Optimalfall stabil gegenüber dem SE und dem CAM sein, sodass weitere Zersetzungen vermieden werden.^[58,66] Eine weitere Möglichkeit diese Zersetzung zu unterbinden, ist die Verwendung einer Beschichtung, wie oben bereits erläutert. Dieses ist sozusagen das bewusste Anbringen einer CEI auf dem CAM, um die irreversiblen Reaktionen mit dem SE zu unterbinden. Allerdings ist dafür eine lückenlose Beschichtung erforderlich, sodass das CAM und der SE nicht miteinander in direkten Kontakt kommen.^[64,166] Bei einer lückenlosen Beschichtung ist jedoch fraglich, ob der elektronische Kontakt zwischen den Aktivmaterial-Partikeln weiterhin gewährleistet ist. Die zahlreichen Untersuchungen der entstehenden Interphasen bei der Verwendungen von verschiedenen sulfidischen SE und CAM sind im Review von Banerjee et al. zusammengestellt worden.^[17]

Eine weitere wichtige Anforderung an eine Kompositkathode ist die Gewährleistung einer homogenen Strom-Verteilung beim Zyklisieren einer ASSB, wodurch höhere Energiedichten erreicht und Überspannungen vorgebeugt werden. Um dies zu erreichen, muss häufig noch ein Leitadditiv zur Kompositkathode hinzugegeben werden. Dabei werden analog zu flüssigen LIB Kohlenstoff-basierte Verbindungen als Leitadditive eingesetzt.^[180] Dadurch entstehen weitere Grenzflächen in der Kompositkathode, wobei die Grenzfläche zwischen SE und Leitadditiv eine weitere besondere Herausforderung darstellt. Denn bei der Anwendung von Leitadditiven im Zusammenhang mit sulfidischen Festelektrolyten können auch Zersetzungsreaktionen stattfinden.^[180] Zum einen ist der Anteil an Leitadditiv entscheidend, da mit einem höheren Anteil an Leitadditiv eine schlechtere Entlade-Kapazität einhergeht.^[181] Zudem ist die Wahl des Leitadditivs wichtig. So konnte Strauss et al. zeigen, dass Super C65 Ruß gut geeignet ist als Leitadditiv, wohingegen sich die Additive Ketjenblack, Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*) oder Titancarbid nicht gut eignen.^[182]

Zur Charakterisierung der auftretenden Grenzflächen und Interphasen in Kompositkathoden, wie auch in der gesamten ASSB, können verschiedene Untersuchungsmethoden eingesetzt

werden. Eine viel verwendete Methode zur Aufklärung der physikalischen und chemischen Prozesse in ASSBs, ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Damit können zum Beispiel die oben beschriebenen Grenzflächen in der Kompositkathode, wie aber auch die Grenzfläche Anode|SE untersucht werden.^[183] Im nächsten Abschnitt wird auf das Transmission-Line-Modell (TLM) genauer eingegangen, was ein Modell in der EIS für die Beschreibung von Kompositelektroden ist.

2.5 Beschreibung von Kompositelektroden: Transmission-Line-Modell

Informationen über den Innenwiderstand wie auch die Bestimmung von Widerständen in einer LIB sind wichtig, da diese die Leistungsdichte der Batterie bestimmen. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist dabei eine hilfreiche Methode zur Analyse von Widerständen.^[184,185] Durch die Analyse von Impedanzspektren können diese Widerstände bestimmt werden und somit detaillierte Informationen zu kinetischen Prozessen wie auch Transport-Prozessen in einer elektrochemischen Zelle erhalten werden. Dabei werden Impedanzspektren mit Hilfe von geeigneten Äquivalentschaltkreisen beschrieben. Wird bspw. eine Elektrode in einer Elektrolyt-Lösung getaucht, kann die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode über einen parallel geschalteten Widerstand und einen Kondensator dargestellt werden, wie in Abbildung 14 a) gezeigt. Im diesem Fall wäre die Elektrode das Aktivmaterial in einer LIB. Dann beschreibt der Widerstand den kinetischen Widerstand R_{CT} bei der ablaufenden faradayschen Ladungstransfer-Reaktion. Der Kondensator beschreibt die kapazitiven Effekte C_{DL} , die zwischen der Elektrodenoberfläche und dem ionisch leitfähigen Elektrolyten in Form einer elektrochemischen Doppelschicht auftreten. Das resultierende Impedanzspektrum hat im Nyquist-Plot die Form eines Halbkreises, wobei der Durchmesser des Halbkreises dem kinetischen Widerstand entspricht.^[186,187] Für nicht ideale Oberflächen wird ein nicht ideales Verhalten beobachtet, weshalb anstatt des Kondensators ein *constant phase element* (CPE) oder auf Deutsch Konstante-Phasen-Element verwendet wird. Zur Beschreibung des oben gezeigten Beispiels würde dann ein Widerstand parallel zu dem CPE geschaltet werden, wodurch ein unterdrückter Halbkreis im Nyquist-Plot entstehen würde.^[187]

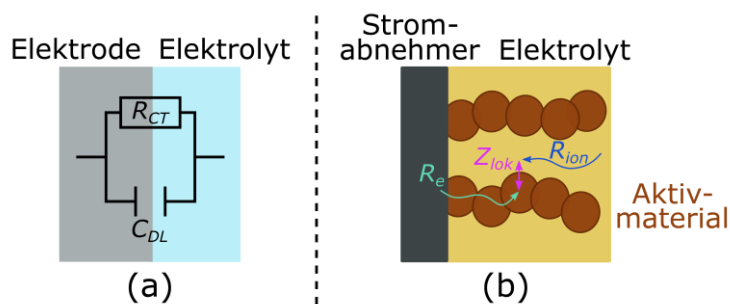


Abbildung 14: Schematische Darstellung a) einer planaren Elektrode und eines Elektrolyten mit dem dazugehörigen Äquivalentschaltkreis zur Beschreibung der Grenzfläche und b) einer Kompositelektrode mit den auftretenden Widerständen innerhalb der Elektrode, modifiziert von Ogihara et al.^[188]

Da jedoch nicht alle Elektroden in einer LIB mit Hilfe dieses simplen Modells dargestellt werden können, gibt es viele verschiedene weitere theoretische Modelle.^[183,189] Die Kompositkathode in einer ASSB wie auch bspw. eine Graphit-Elektrode in einer flüssigen LIB sind deutlich komplexer und können mit Hilfe des Transmission-Line-Modells beschrieben werden. In beiden Fällen ist das Aktivmaterial von Elektrolyt umgeben, sodass die Lithiumionen zunächst durch den Elektrolyten zum Aktivmaterial hin diffundieren müssen. In Abbildung 14 b) sind die auftretenden Innenwiderstände in einer Kompositelektrode schematisch dargestellt. Die drei wichtigen Parameter sind dabei der ionische Widerstand des Elektrolyten in der Pore R_{ion} , die lokale Impedanz Z_{lok} des Grenzflächenprozesses und der elektronische Widerstand R_e im Aktivmaterial. Die lokale Impedanz ist dabei ein komplexer Widerstand und setzt sich aus dem Ladungstransfer-Widerstand und der Doppelschicht-Kapazität der Lithiumionen-Interkalation zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten sowie der Lithium-Diffusion im Aktivmaterial-Partikel zusammen.^[188,190] Sie entspricht somit der Impedanz an einer planaren Elektrode, wie in Abbildung 14 a). Das im Folgenden vorgestellte Transmission-Line-Modell geht von der Annahme aus, dass der elektronische Widerstand deutlich größer ist, als der ionische Widerstand, wodurch der elektronische Widerstand R_e vernachlässigt werden kann. Somit wird im Weiteren nur noch auf den ionischen Widerstand und die lokale Impedanz eingegangen. In Abbildung 15 ist der schematische Aufbau einer Kompositelektrode mit dem dazugehörigen Äquivalenzschaltkreis nach dem TLM gezeigt. Dabei setzt sich der ionische Widerstand R_{ion} im Festelektrolyten aus der Summe der einzelnen ionischen Widerstände r_{ion} zusammen. Aus den parallel geschalteten Elementen r_{CT} und c_{DL} ergibt sich der gesamte Ladungstransfer-Widerstand R_{CT} und die gesamte Doppelschicht-Kapazität C_{DL} .^[187] Das TLM kann für flüssige Elektrolyten und Festelektrolyten verwendet werden. Da in dieser Doktorarbeit jedoch Kompositkathoden in ASSBs mittels des TLMs untersucht wurden, wird die weitere Beschreibung des Modells auch auf Kompositkathoden bezogen.

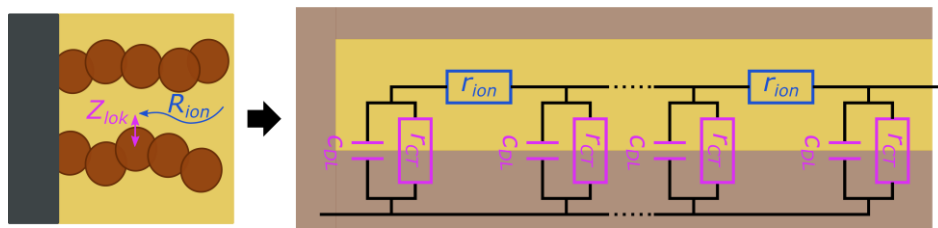


Abbildung 15: Schematische Darstellung einer Kompositelektrode sowie der dazugehörige Äquivalenzschaltkreis zur Beschreibung der Impedanz nach dem TLM.

Um nun kinetische Prozesse wie auch Transportprozesse in einer Kompositkathode mit Hilfe des TLMs bestimmen zu können, muss die mathematische Beschreibung der Impedanz einer Kompositelektrode nach dem TLM betrachtet werden. Die Gesamt-Impedanz der Kathode $Z_{Kathode}$ ist in Gleichung (1) gezeigt.^[187,191]

$$Z_{Kathode} = \sqrt{\frac{Z_{lok} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot l_{SE}}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{ion} \cdot a_v \cdot l_{SE}}{Z_{lok}}} \right) \quad (1)$$

Dabei ist der Parameter a_v die aktive Fläche pro Volumen in der Kompositkathode und l_{SE} die effektive Transportlänge. Die aktive Fläche lässt sich über den Volumenanteil des Kathodenaktivmaterials ε_{CAM} und dem Verhältnis aus Fläche A_{CAM} und Volumen V_{CAM} des CAM bestimmen. Wird dabei von idealen Kugeln als Aktivmaterial-Partikel ausgegangen, ergibt sich Gleichung (2). Die effektive Transportlänge berechnet sich nach Gleichung (3) aus der Dicke der Kompositkathode d und der Tortuosität τ_{Li^+} . Die Tortuosität beschreibt dabei den Umweg, den die Lithiumionen in der Kompositelektrode gehen müssen, wobei $\tau_{Li^+} = 1$ für einen idealen Weg gilt, in realen Systemen werden jedoch Werte > 1 erhalten.

$$a_v = \varepsilon_{CAM} \cdot \frac{A_{CAM}}{V_{CAM}} = \varepsilon_{CAM} \cdot \frac{3}{r_{CAM}} \quad (2)$$

$$l_{SE} = \tau_{Li^+} \cdot d \quad (3)$$

Der flächenbezogene ionische Widerstand R_{ion} kann dabei mit Gleichung (4) beschrieben werden, wobei ε_{SE} der Volumenanteil des Festelektrolyten in der Kompositkathode und σ die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten ist.

$$R_{ion} = \frac{\tau_{Li^+} \cdot d}{\varepsilon_{SE} \cdot \sigma} \quad (4)$$

Die lokale Impedanz Z_{lok} kann über Gleichung (5) determiniert werden, wobei hier der gesamte Ladungstransfer-Widerstand R_{CT} , die gesamte Doppelschicht-Kapazität C_{DL} und die Lithium-Diffusion im Aktivmaterial-Partikel, wie in Abbildung 15 gezeigt, eingehen. Weiter ist i die imaginäre Zahl und ω die Kreisfrequenz. Der Parameter dU/dc_{Li} beschreibt die Abhängigkeit des Elektroden-Gleichgewichtspotentials der Lithiumionen-Konzentration in den CAM und Y_{CAM} ist über Gleichung (6) definiert.

$$Z_{lok} = \left(\frac{1}{R_{CT} + \frac{dU}{dc_{Li}} \cdot Y_{CAM}} + i\omega C_{DL} \right)^{-1} \quad (5)$$

$$Y_{CAM} = \frac{r_{CAM}}{F \cdot D_{CAM}} \cdot \frac{\tanh \left(\sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}} \right)}{\tanh \left(\sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}} \right) - \sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}}} \quad (6)$$

Dabei ist r_{CAM} der Radius der Kathodenaktivmaterial-Partikel, D_{CAM} der Diffusionskoeffizient der Lithiumionen im CAM und F die Faraday Konstante. Der Ladungstransfer-Widerstand kann noch weiter über Gleichung (7) beschrieben werden, wobei R die ideale Gaskonstante, T die Temperatur und j_0 die Austauschstromdichte ist.

$$R_{CT} = \frac{R \cdot T}{F \cdot j_0} \quad (7)$$

Auch in einer Kompositkathode kann ein nicht-ideales Verhalten vorliegen, da bspw. die Oberflächen eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Daher wird die Doppelschicht-Kapazität häufig auch über ein CPE mit den frequenzunabhängigen Parametern Q_{DL} und β (für $\beta < 1$) spezifiziert, sodass die lokale Impedanz realistischer über Gleichung (8) beschrieben wird. Dieses nicht ideale Verhalten des TLM wurde auch in der Literatur schon für andere Systeme gezeigt.^[187,192]

$$Z_{lok} = \left(\frac{1}{R_{CT} + \frac{dU}{dc_{Li}} \cdot Y_{CAM}} + (i\omega)^\beta \cdot Q_{DL} \right)^{-1} \quad (8)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen können nun über verschiedene Experimente Informationen über die kinetischen Prozesse wie auch die Transportprozesse in einer Compositelektrode erhalten werden. In der Literatur wurde das TLM häufig für die Beschreibung von verschiedenen Elektroden in flüssigen LIB verwendet. Ogihara et al. konnten mit Hilfe des TLM und Messdaten von symmetrischen Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen und Ladezuständen, Rückschlüsse auf die Innenwiderstände einer LiNiO₂-basierten Elektrode gewinnen.^[184] Durch die Temperaturabhängigkeit dieser Widerstände konnte eine kinetische Interpretation erfolgen, wodurch ein Vergleich zwischen des Ladungstransfers an der Grenzfläche Aktivmaterial | Elektrolyt und der Lithiumionen-Leitfähigkeit im Elektrolyten durchgeführt werden konnte.^[184] Weiter wurden von Ogihara et al. durch dickenabhängige Untersuchungen an diesen Elektroden gezeigt, dass sowohl der Ladungstransfer- als auch der ionische Widerstand von der Dicke der Elektrode abhängt.^[188] Hier zeigte sich ein gegensätzlicher Trend für beide Widerstände, denn R_{ion} ist proportional zur Dicke der Elektrode und R_{CT} ist umgekehrt proportional zur elektronenaktiven Oberfläche.^[188] In weiteren dickenabhängigen Untersuchungen von Elektroden in flüssigen LIB konnten Cronau et al. zeigen, dass für das TLM zwei Grenzfälle entstehen können.^[193] Wenn $Z_{lok} \ll R_{ion}$ gilt, ist die Impedanz unabhängig von der Dicke der Elektrode. Und wenn $R_{ion} \ll Z_{lok}$ gilt, kann ein dickenabhängiges Verhalten in der Impedanz beobachtet werden.^[193] Hieraus können Aussagen über kinetische- und Transportlimitierungen in Compositelektroden getroffen werden, wie auch von Morasch et al. diskutiert.^[187]

Werden diese beiden Grenzfälle auf die mathematischen Zusammenhänge des oben gezeigten TLM für Kompositkathoden angewendet, ergibt sich, unter Berücksichtigung der geometrischen Parameter a_v und l_{SE} , Folgendes:

Dominiert die lokale Impedanz wird eine kinetische Limitierung erhalten und der Grenzfall $R_{ion} \ll Z_{lok}/(a_v \cdot d)$ wird betrachtet. Bei diesem Fall wird der Ausdruck im Kotangens hyperbolicus in Gleichung (1) sehr klein, sodass sich die Kotangens hyperbolicus Funktion über eine Taylor-Reihen Entwicklung mit den ersten beiden Termen beschreiben lässt (Gleichung (9)).

$$\lim_{y \rightarrow 0} \coth(y) = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} \quad (9)$$

Daraus ergibt sich Gleichung (10) für die Impedanz der Kompositkathode.

$$Z_{Kathode} = \frac{R_{ion}}{3} + \frac{Z_{lok}}{a_v \cdot l_{SE}} \quad (10)$$

Ist der ionische Widerstand dominierend, wird eine Transport-Limitierung erhalten und es wird der zweite Grenzfall $R_{ion} \gg Z_{lok}/(a_v \cdot d)$ betrachtet. In diesem Fall wird der Ausdruck im Kotangens hyperbolicus sehr groß und es gilt Gleichung (11).

$$\lim_{y \rightarrow \infty} \coth(y) \rightarrow 1 \quad (11)$$

Somit ergibt sich Gleichung (12) für die Impedanz der Kompositkathode.

$$Z_{Kathode} = \sqrt{\frac{Z_{lok} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot l_{SE}}} \quad (12)$$

Dickenabhängige Untersuchungen in Kompositelektroden mit einem SE zur Bestimmung der Tortuosität zeigen bspw. Kaiser et al. oder Kato et. al.^[194,195] Jedoch werden in der Literatur keine systematischen, dickenabhängigen Untersuchungen von ASSBs mit Hilfe des TLM interpretiert.

Kinetische Prozesse können auch durch detaillierte morphologische Analysen untersucht werden. Kroll et al. haben bspw. eine kinetische Limitierung in Dünnschicht ASSBs mit zwei unterschiedlichen SEs beobachtet, wodurch Anzeichen für einen dominierenden Ladungstransfer-Widerstand gefunden werden.^[54]

3 Kumulativer Teil

Im kumulativen Teil dieser Dissertation werden die im Rahmen der Doktorarbeit entstandenen Publikationen im Folgenden zusammengefasst sowie der Eigenanteil diskutiert. Da die Veröffentlichungen in englischsprachigen Fachzeitschriften erschienen sind, werden diese übersetzt. Die originalen Publikationen bzw. die Manuskripte, für diese der Veröffentlichungsprozess bei Abgabe der Dissertation noch nicht abgeschlossen war, befinden sich in voller Länge im Anhang.

3.1 Erzeugung einer außergewöhnlich hohen Lithiumionen-Leitfähigkeit im amorphen Elektrolyten 0,33 LiI + 0,67 Li₃PS₄ durch temperinduzierte Bildung von Leerstellen

Solid State Ionics 341, 2019, 1-7

Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ Ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄

S. Spannenberger, V. Miß, E. Klotz, J. Kettner, M. Cronau, A. Ramanayagam, F. di Capua, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Vogel, B. Roling

3.1.1 Einleitung zur Publikation

In der aktuellen Forschung zeigen viele kristalline sulfidische Festkörperelektrolyte ionische Leitfähigkeiten im Bereich von 10 – 25 mS·cm⁻¹. Allerdings ist die gesamte Lithiumionen-Leitfähigkeit dieser oft durch resistive Korngrenzen-Effekte bestimmt, welche nur mittels langer Behandlung bei hohen Temperaturen gemindert werden können. Eine Alternative dazu stellen Lithium-Thiophosphat-Lithiumiodid-(LPSI)-Gläser dar, die durch die Zugabe von Lithiumiodid noch höhere Leitfähigkeiten als Lithium-Thiophosphat-(LPS)-Gläser erreichen. Zudem zeigen diese eine gute Kompatibilität gegenüber metallischem Lithium und können durch eine einfache Synthese, bspw. durch mechanochemisches Kugelmahlen, hergestellt werden. Allerdings ist die beste bislang publizierte ionische Leitfähigkeit in komplett amorphen LPSI-Gläsern nur 1,8 mS·cm⁻¹. Durch eine Temperaturbehandlung kann die Leitfähigkeit dieser Gläser häufig noch gesteigert werden. Dabei kann zum einen die Bildung von superionischen Li₇P₃S₁₁ Kristalliten oder einer hoch-leitenden Thio-LISICON II Phase in der amorphen Matrix für verantwortlich sein. Zum anderen kann ein schneller Ionentransport an den Grenzflächen zwischen der kristallinen und der amorphen Phase dazu führen. Dabei beruhen alle drei Möglichkeiten auf dem Effekt, dass Kristallite in der amorphen Phase entstehen.

In der nachfolgend dargestellten Veröffentlichung zeigen wir einen neuen Mechanismus zur Leitfähigkeitserhöhung durch Erhitzen von LPSI-Gläsern, der weder durch entstehende Kristallite noch durch guten Ionentransport an den Grenzflächen bestimmt wird, sondern durch schnelleren Ionentransport in der amorphen Phase entsteht. Wir zeigen, dass in der Kugelmühle synthetisiertes $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ durch einen einzelnen Tempersschritt eine Leitfähigkeitserhöhung von $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ erreicht, ohne dass eine signifikante Kristallisation im Glas zu beobachten ist. Nach unserem Kenntnisstand ist $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ die bislang höchste Lithiumionen-Leitfähigkeit in anorganischen amorphen Lithiumionenleitern. In einer Kombination aus elektrochemischer Impedanzspektroskopie, ^7Li -NMR-Messungen und Positronen-Annihilation-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) wird gezeigt, dass die Lithiumionen-Leitfähigkeitserhöhung durch eine temperinduzierte Bildung von Leerstellen in der amorphen Bulk-Phase des Materials entsteht.

3.1.2 Zusammenfassung der Publikation

In der Kugelmühle synthetisiertes $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ wurde bei einem Druck von 276 MPa zu Presslingen mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Die Lithiumionen-Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials sowie der Probe nach einem einzelnen Tempersschritt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden mittels temperaturabhängiger elektrochemischer Impedanzspektroskopie bestimmt. In Abbildung 16 a) werden die Impedanzspektren des Materials vor wie auch nach dem Erhitzen auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt. Zudem ist der zum Fitten verwendete Ersatzschaltkreis gezeigt. Die Lithiumionen-Leitfähigkeit sowie die Kapazität des Prozesses kann mit Hilfe des parallel geschalteten Widerstandes mit dem *constant-phase element* berechnet werden. Dabei konnten Kapazitäten von $28 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-2}$ für das Ausgangsmaterial und $39 \text{ pF}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die erhitzte Probe ermittelt werden, welche in beiden Fällen einem Bulk-Prozess entsprechen. Die Lithiumionen-Leitfähigkeit bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wird mittels der in Abbildung 16 b) gezeigten Arrhenius-Auftragung bestimmt. Dabei lässt sich eine Erhöhung der Leitfähigkeit nach einem einzelnen Tempersschritt von $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ beobachten. Wird die Probe hingegen mehrmals auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und wieder abgekühlt, verringert sich die anfänglich hohe Leitfähigkeit kontinuierlich bis auf Werte um $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 16 c) gezeigt, wobei insgesamt 18 Temperschritte durchgeführt wurden, die einer Haltezeit von 9 h bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen. Die maximale Leitfähigkeit variiert dabei zwischen $4,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ für identische experimentelle Bedingungen.

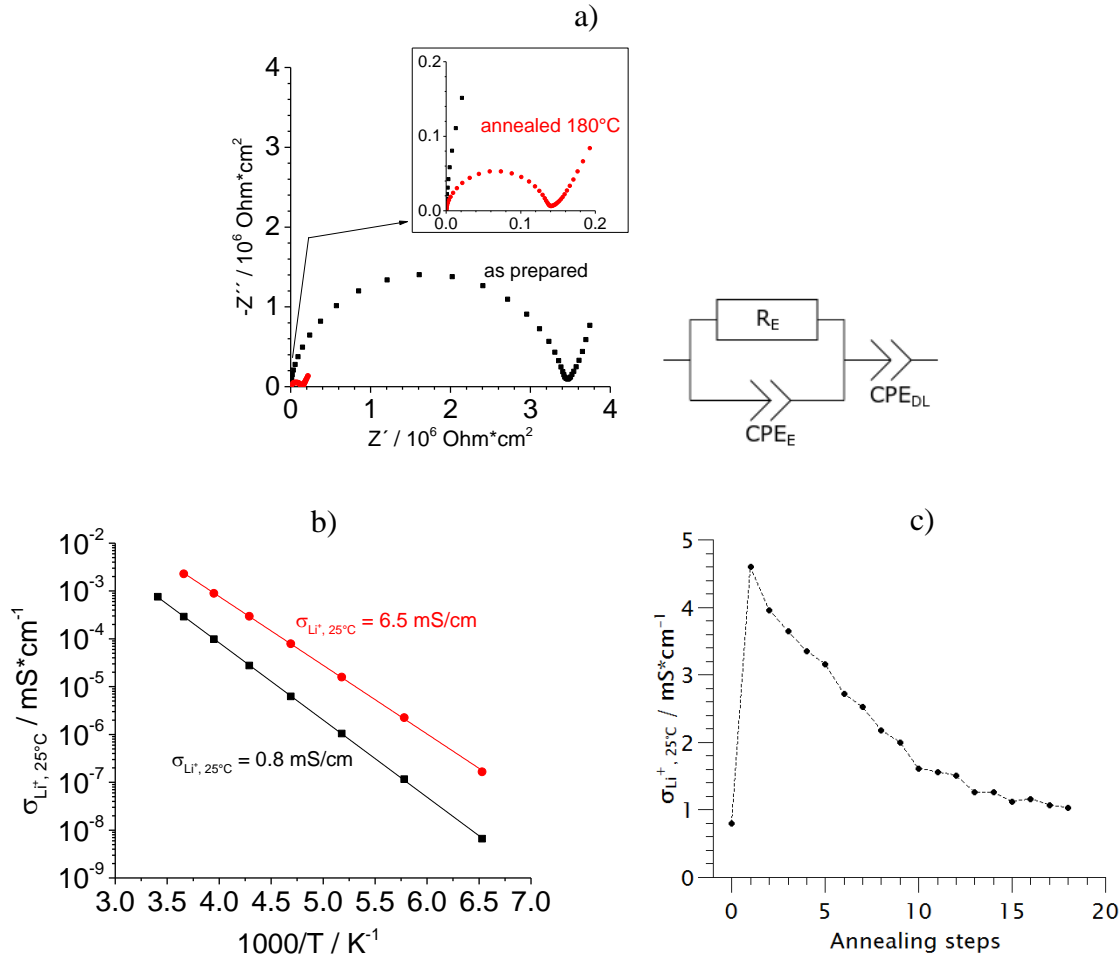


Abbildung 16: a) Nyquist Plot der frequenzabhängigen Impedanz für das amorphe Elektrolytsystem $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ (schwarze Quadrate) und für dieselbe Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Kreise). Die Spektren wurden bei einer Temperatur von $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Auf der rechten Seite ist der Äquivalentschaltkreis gezeigt, welcher zum Fitten der Impedanzspektren verwendet wurde. b) Arrhenius Auftragung der ionischen Leitfähigkeit des amorphen Ausgangsmaterial (schwarze Quadrate) und für dieselbe Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (rote Kreise). Die Linien zeigen den besten möglichen linearen Fit. c) Lithiumionen-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur des LPSI Glases gegen die Anzahl der Temperschnitte, welche insgesamt einer Haltezeit von 9 Stunden bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen.

Im nächsten Schritt wurde sich das Kristallisationsverhalten des Ausgangsmaterials sowie der Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und nach 18 Temperschnitten genauer analysiert. Dazu wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, welche in Abbildung 17 dargestellt sind. Zudem werden die Referenz-Diffraktogramme der möglichen kristallinen Strukturen $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ gezeigt. Zunächst lässt sich zeigen, dass das Ausgangsmaterial (schwarz) vollständig amorph ist, somit war die Synthese erfolgreich. Die Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot) ist auch hauptsächlich amorph, es lassen sich lediglich im 2θ -Bereich von $19 - 21^\circ$ leichte Bragg-Reflexe erkennen. Im Vergleich dazu zeigt die Probe nach 18 Temperschnitten (blau) deutliche Bragg-Reflexe bei 21° und 28° , welche kristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (grün) zugeordnet werden können. $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ wurde von Sedlmaier et al. charakterisiert und die Lithiumionen-Leitfähigkeit betrug $0,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die

vergleichsweise schlechte Leitfähigkeit des kristallinen $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ erklärt damit die Leitfähigkeitsabnahme der Probe nach 18 Temperschritten. Im amorphen System $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ könnte neben $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ auch Li_3PS_4 kristallisieren. Die beiden möglichen kristallinen Phasen $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ sind ebenfalls in Abbildung 17 aufgetragen. Jedoch zeigt sich, dass keine Bragg-Reflexe dieser kristallinen Strukturen in der Probe nach 18 Temperschritten auftauchen. Da jedoch die Bildung von Li_3PS_4 erwartet wird, muss amorphes Li_3PS_4 mit einer Lithiumionen-Leitfähigkeit von $0,124 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ vorliegen. Somit sollte die Lithiumionen-Leitfähigkeit in Abbildung 16 c) nach sehr langem Erhitzen auf einen Wert von $0,12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ abfallen.

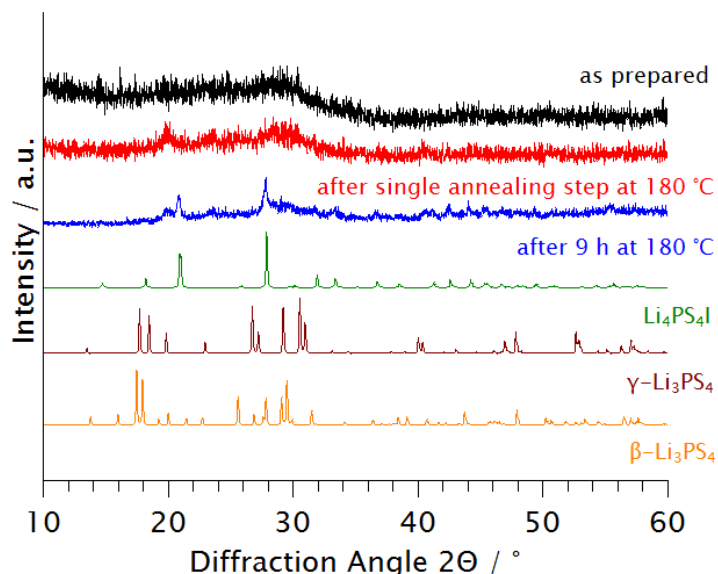


Abbildung 17: Röntgenpulverdiffraktogramm des Ausgangsmaterials ($\sigma = 0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), der Probe nach einem einzelnen Temperschritt ($\sigma = 6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), der Probe nach 18 Temperschritten ($\sigma = 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), von kristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, von kristallinem $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und von kristallinem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

Um diesen Effekt der Leitfähigkeitserhöhung, bei dem scheinbar nicht die kristalline Phase für die hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit verantwortlich ist, genauer zu untersuchen, wurde die Lithiumionen-Dynamik mittels ^7Li -NMR-Messungen detaillierter betrachtet. Dazu sind in Abbildung 18 a) temperaturabhängige ^7Li -NMR-Messungen des Ausgangsmaterials (links) und der Probe nach einem einzelnen Temperschritt auf 180 °C (rechts) aufgetragen. Daraus lässt sich quantitativ erkennen, dass die Bewegungsverschmälerung bei der Probe mit einem einzelnen Temperschritt ausgeprägter ist, als beim Ausgangsmaterial. Es handelt sich hierbei um eine Verschmälerung des Zentralpeaks infolge einer erhöhten Beweglichkeit der Moleküle. Diese bewirkt eine Verringerung der Korrelationszeit und damit eine Verlängerung der Spin-Spin-Relaxationszeit, somit wird diese annähernd so lang wie die Spin-Gitter-Relaxationszeit. Um diesen Trend noch genauer spezifizieren zu können, wird in Abbildung 18 b) die temperaturabhängige Linienbreite des Zentralpeaks für beide Proben gezeigt. Es zeigt sich eine ähnliche Form beider Kurven über einen großen Temperaturbereich. Hier lässt sich keine bimodale Verteilung von Sprungraten der Lithiumionen für das Ausgangsmaterial, als auch für die Probe mit einem einzelnen Temperschritt auf 180 °C erkennen, woraus sich schließen lässt, dass nur die Bulk-Phase die Lithiumionen-Bewegung beeinflusst. Zudem zeigt die

Verschiebung des Wendepunktes (Sterne in Abbildung 18 b)) die Erhöhung der Lithiumionen-Dynamik in der Probe mit einem einzelnen Tempersschritt auf 180 °C, was gut mit den zuvor gezeigten Beobachten übereinstimmt.

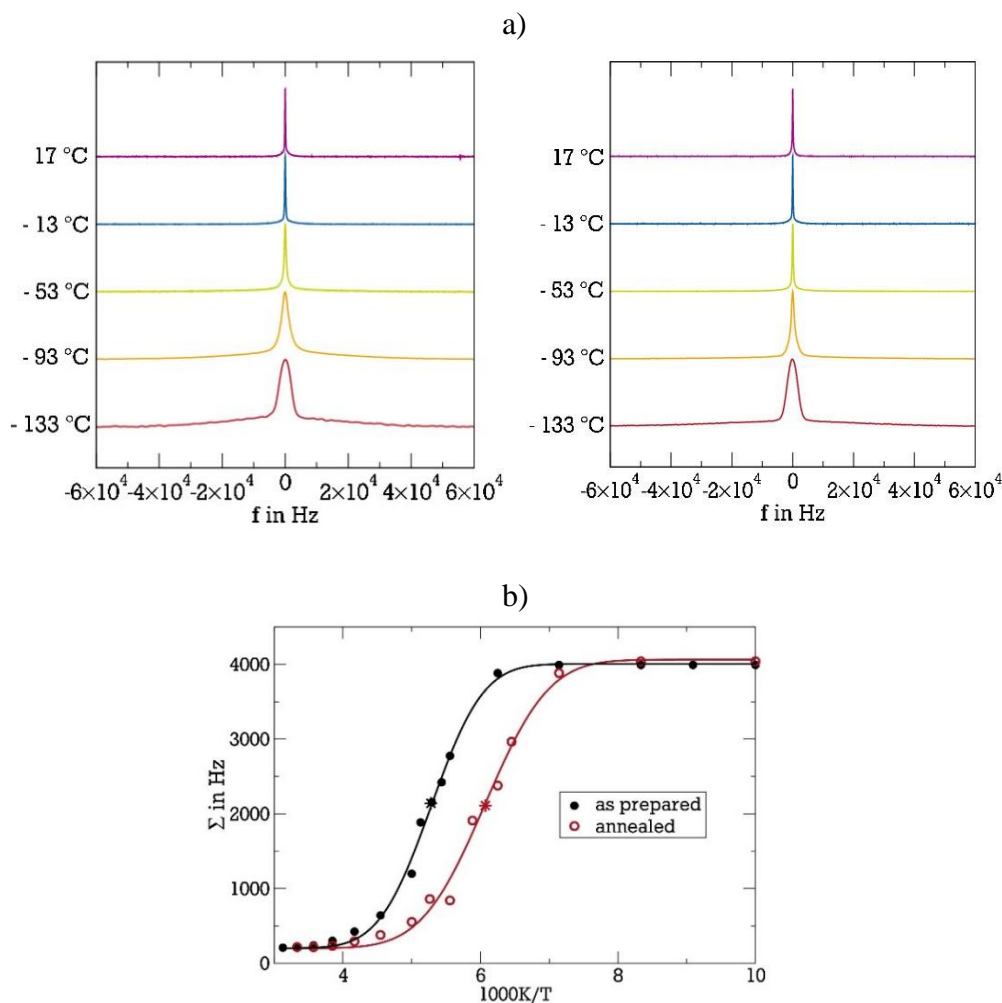


Abbildung 18: a) Temperaturabhängige ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren des amorphen Ausgangsmaterials (links) und der Probe nach einem einzelnen Tempersschritt (rechts). b) Temperaturabhängige Linienbreite der Zentrallinie in den ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren des amorphen Ausgangsmaterials und der Probe nach einem einzelnen Tempersschritt. Die Temperaturverschiebung zwischen den Wendepunkten beider Kurven beträgt 25 K und ist mit Sternen markiert.

Um diesen Sachverhalt noch weiter zu quantifizieren, wurden ${}^7\text{Li}$ -NMR-Messungen mittels stimuliertem Echo aufgenommen und die Korrelationsfunktion $F_2(t_m)$ des amorphen Ausgangsmaterials und der Probe nach einem einzelnen Tempersschritt auf 180 °C in Abbildung 19 aufgetragen. Die Korrelationsfunktionen zeigen für das Ausgangsmaterial bei -113 °C und die Probe nach einem einzelnen Tempersschritt bei -133 °C sehr ähnliche Charakteristika. Auch hier zeigt sich die beschleunigte Lithiumionen-Dynamik in der Probe mit einem einzelnen Tempersschritt durch die Temperaturverschiebung von 20 °C. Insgesamt lässt sich beim Vergleich der beiden Korrelationsfunktionen bei -113 °C für beide Proben kein bimodaler Abfall erkennen, was ein Hinweis auf eine unterschiedlich schnelle Ionen-Dynamik in der amorphen und der kristallinen Phase wäre.

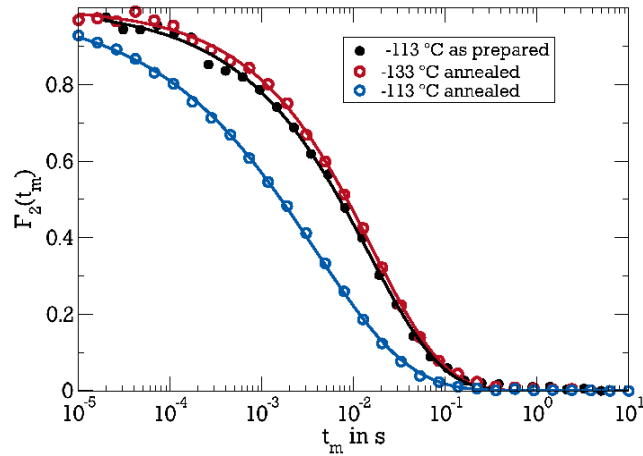


Abbildung 19: Korrelationsfunktion $F_2(t_m)$ des amorphen Ausgangsmaterials (gemessen bei -113 °C) und nach einem einzelnen Temperschnittes (gemessen bei -133 °C und -113 °C).

Um abschließend eine Erklärungsmöglichkeit für die Lithiumionen-Leitfähigkeitserhöhung in der amorphen Bulk-Phase zu finden, wurden Positronen-Annihilation-Lebenszeit (PAL) Messungen durchgeführt. In Tabelle 1 sind die relativen Intensitäten I und die Lebenszeiten τ bezogen auf zwei Komponenten in den PAL-Spektren für das Ausgangsmaterial und die Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf 180 °C gegeben. Zwei-Komponenten PAL-Spektren können häufig zur Interpretation von einzelnen Defekt-Arten im Rahmen eines Modells für Positronen-Einfang verwendet werden.

Tabelle 1: Fitparameter der PAL-Spektren vom amorphen Ausgangsmaterial $0,33\text{ LiI} + 0,67\text{ Li}_3\text{PS}_4$ und der Probe nach einem einzelnen Temperschnitt auf 180 °C .

| Intensity I_1 (%) | Intensity I_2 (%) | Lifetime τ_1 (ps) | Lifetime τ_2 (ps) |
|------------------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| as-prepared | | | |
| $35,3 \pm 3,6$ | $64,8 \pm 3,6$ | 287 ± 12 | 428 ± 6 |
| after single annealing step | | | |
| $13,7 \pm 1,0$ | $86,3 \pm 1,0$ | 205 ± 13 | 405 ± 2 |

In diesem Zusammenhang ist es interessant sich die Defekt-Einfangrate κ_D anzuschauen. Diese kann über die Gleichung (13) für die Lebenszeit τ_1 und Gleichung (14) für das Intensitätsverhältnis I_2/I_1 beschrieben werden.

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_B + \kappa_D} \quad (13)$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\kappa_D}{\lambda_B - \lambda_D} \quad (14)$$

Dabei ist λ_B die Positronen-Annihilations-Rate im defektfreien Material und λ_D die Positronen-Annihilations-Rate im Defekt. Diese können wiederum über folgende Zusammenhänge aus den Fitparametern berechnet werden.

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_D} \quad (15)$$

$$\lambda_B = \frac{1}{\tau_B} = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \quad (16)$$

τ_B ist dabei die Positronen-Bulk-Lebenszeit im defektfreien Material. Mit Hilfe der Gleichungen (13) und (14) berechnet sich eine durchschnittliche Defekt-Einfangrate für das Ausgangsmaterial von $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ ps}^{-1}$ und der Probe nach einem einzelnen Tempersschritt auf 180 °C von $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$. Da diese Rate nun proportional zur Defekt-Konzentration ist, zeigt sich eine Defekterhöhung von einem Faktor 2,8 im Material nach einem einzelnen Tempersschritt auf 180 °C . Weiterhin kann aus dem Verhältnis von τ_B/τ_2 der Defekt-Typ erhalten werden, wobei es sich für beide Proben um Monovakanzen handelt. Diese Erhöhung der Leerstellen im Elektrolytsystem $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ nach einem einzelnen Tempersschritt auf 180 °C kann die Lithiumionen-Mobilität erhöhen, wodurch die Leitfähigkeitserhöhung in der amorphen Bulk-Phase erklärt werden könnte.

Zusammenfassend konnten wir in dieser Publikation zeigen, dass sich die Lithiumionen-Leitfähigkeit im amorphen Elektrolytsystem $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ durch einen einzelnen Tempersschritt von $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ erhöht und dabei eine Kristallit Bildung keinen Einfluss hat. Die Leitfähigkeitserhöhung ist weder auf hochleitende Kristallite noch auf eine erhöhte Grenzflächen-Leitfähigkeit zwischen Kristallit und amorpher Phase zurückzuführen. Die Bildung von Leerstellen in der amorphen Matrix konnten nach dem Tempersschritt nachgewiesen werden, sodass dies als Grund für die Leitfähigkeitserhöhung anzuführen ist. Diese temperaturinduzierte Bildung von Monovakanzen in der amorphen Bulk-Phase und die damit einhergehende schnelle Lithiumionen-Dynamik in den Leerstellen, wurde erstmals vorgestellt.

3.1.3 Erklärung des Eigenanteils

Die Synthese des zur Untersuchung verwendeten Festelektrolyten, sowie die Charakterisierung dieses mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurden gemeinsam von Herrn Spannenberger und mir durchgeführt. Ebenfalls wurde die Auswertung der Messergebnisse in gleichen Teilen von Herrn Spannenberger und mir durchgeführt. Herr Spannenberger hat in der Anfangsphase verstärkt agiert und den temperaturinduzierten Effekt entdeckt, sowie das Kristallisationsverhalten untersucht. Dabei standen Frau Ramanayagam, Herr Kettner und Herr Cronau im Rahmen von Forschungspraktika Herrn Spannenberger unterstützend zur Seite, wobei diese zu jeder Zeit unter seiner praktischen und wissenschaftlichen Anleitung standen. Im weiteren Verlauf übernahm ich die vertiefende Untersuchung und die Optimierung der Temperaturbehandlung.

Die Konzeption, Durchführung sowie Diskussion der elektrochemischen Ergebnisse erfolgte unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Roling.

Die ^7Li -NMR-Messungen wurden gemeinsam von Frau Klotz und Herrn di Capua an der Technischen Universität in Darmstadt unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Vogel durchgeführt. Die Kommunikation und die Probenvorbereitung für die NMR-Messungen wurden von Herrn Spannenberger übernommen.

Die Positronen-Annihilation-Lebenszeit Messungen wurden von Herrn Elsayed an der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg durchgeführt. Die Konzeption, Durchführung und Koordination erfolgten unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Krause-Rehberg.

Die Anfertigung und Ausarbeitung des Manuskripts erfolgte durch Herrn Spannenberger, Herrn Prof. Roling und mich. Die Textpassagen zu den ^7Li -NMR-Messungen erfolgten durch Frau Klotz. Das Einreichen des Manuskriptes bei der Fachzeitschrift *Solid State Ionics* wurde von Herrn Prof. Roling übernommen, der auch die Korrespondenz mit dem Editor sowie den Gutachtern übernahm.

3.2 ^7Li -NMR-Studien von kurz- und langreichender Lithiumionen-Dynamik in wärmebehandelten Lithiumiodid-haltigen Lithium-Thiophosphat-Gläsern mit hoher ionischer Leitfähigkeit

The Journal of Physical Chemistry C 124, 2020, 28614–28622

^7Li NMR Studies of Short-Range and Long-Range Lithium Ion Dynamics in a Heat-Treated Lithium Iodide-Doped Lithium Thiophosphate Glass Featuring High Ion Conductivity

E. Winter, P. Seipel, V. Miß, S. Spannenberger, B. Roling, M. Vogel

3.2.1 Einleitung der Publikation

Der in Publikation 3.1 vorgestellte Mechanismus zur Leitfähigkeitserhöhung nach einem einzelnen Temperschritt im amorphen sulfidischen Festelektrolytssystem $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ wurde mit verschiedenen elektrochemischen und materialwissenschaftlichen Methoden, wie bspw. auch ^7Li -NMR, untersucht. Dabei sind ^7Li -NMR-Messungen im Allgemeinen eine wertvolle Methode für die Charakterisierung der Lithiumionen-Dynamik in Festelektrolyten. Diese Methode setzt darauf, dass die ^7Li Kernspins verschiedene lokale Interaktionen erfahren und damit unterschiedliche Resonanzfrequenzen an den erreichbaren Stellen der Festkörper-Matrix aufweisen. Wenn die Lithiumionen von einer Position zu einer anderen springen, wird eine zeitabhängige Resonanzfrequenz erhalten. ^7Li -NMR-Experimente, die die Dynamik auf unterschiedlichen Zeitskalen untersuchen, wurden zur Ermittlung dieser Frequenzänderungen entwickelt. Somit bietet eine passende Kombination dieser Techniken die Möglichkeit Lithiumionen-Dynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen zu bestimmen. Solch ein breiter Ansatz erweist sich als besonders hilfreich in der Forschung von Lithium-Festelektrolyten mit inhomogener Struktur und damit heterogener Ionen-Dynamik, insbesondere auch an Glaskeramiken. In der Literatur konnten damit bereits erfolgreich ^7Li -NMR-Untersuchungen an kristallinen und amorphen Li_3PS_4 Bestandteilen durchgeführt werden.

3.2.2 Zusammenfassung der Publikation

In dieser Publikation wurde sich nun das Festkörperelektrolytssystem $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ basierend auf den bereits in Publikation 3.1 veröffentlichten ^7Li -NMR-Daten noch detaillierter bezüglich der Lithiumionen-Dynamik angeschaut. In der ersten Veröffentlichung konnte gezeigt werden, dass sich die Lithiumionen-Leitfähigkeit nach einem einzelnen Temperschritt von $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $6,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse lieferten starke Hinweise darauf, dass die Leitfähigkeitserhöhung nicht durch Kristallite oder einen schnelleren Transport an den Grenzflächen zwischen amorpher Phase und den Kristalliten durch den Temperschritt entsteht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe nach einem einzelnen Temperschritt zeigten einen kleinen Anteil an $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Einheiten, jedoch konnte unter anderem mit ^7Li -NMR-

Untersuchungen festgestellt werden, dass dies nicht der Grund für die Leitfähigkeitserhöhung ist. Es deutet sich an, dass die Leitfähigkeitserhöhung vermutlich durch eine Erhöhung der Lithium-Leerstellen in der amorphen Phase entsteht.

Um den Festelektrolyten $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ nach einem einzelnen Tempersschritt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Ionen-Dynamik weiter zu untersuchen, wurden hier verschiedene ^7Li -NMR-Methoden miteinander kombiniert. Es wurden ^7Li Spin-Gitter-Relaxation (SLR) Messungen sowie eine Linien-Form-Analyse (LSA) durchgeführt, um die lokale Sprung-Bewegung der Lithiumionen zu ermitteln. Zudem wurde ^7Li Field-Cycling (FC) Relaxometrie durchgeführt, da diese einen unkomplizierten Zugriff auf die Spektraldichte und die dynamische Empfindlichkeit dieser Bewegungen in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich gibt. Außerdem wurden statische Feldgradient (SFG) Techniken angewandt, um den Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithiumionen auf Mikrometer-Skalen zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Methoden konnten Informationen über die lang- und kurzreichende Lithiumionen-Dynamik erhalten werden.

Die FC Studien zeigten, dass die lokalen Lithiumionen-Sprünge im Festelektrolyten nach einem einzelnen Tempersschritt durch eine temperatur-unabhängige Gaußverteilung von Aktivierungsenergien $g(E_a)$ beeinflusst werden, welche wiederum durch Mittelwerte von $\sim 0,40 \text{ eV}$ und einer Standardabweichung von $\sim 0,08 \text{ eV}$ beschrieben werden. Diese breite Barrierenverteilung resultiert besonders bei niedrigen Temperaturen in stark heterogener Ionen-Dynamik, was sich in einer sehr breiten NMR-Empfindlichkeit äußert. Jedoch zeigt die Analyse keine Hinweise auf eine bimodale Ionen-Sprungbewegung, welche aus größeren amorphen und kristallinen Regionen mit klar unterschiedlicher Ionen-Mobilität resultieren würde.

Die mit Hilfe der SFG-Experimenten bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithiumionen lassen sich gut mit dem Modell der dreidimensionalen freien Diffusion beschreiben. Dabei liegt der Selbstdiffusionskoeffizient der Lithiumionen bei $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Dieser Wert ist im Einklang mit dem erwarteten Wert aus der berechneten Sprung-Dynamik, welche von einer Zufallsbewegung (Random-Walk) ausgeht. Somit charakterisiert der FC Ansatz die elementaren Sprünge des Diffusionsprozesses. Nochmal anders ausgedrückt, bestimmt die temperatur-unabhängige Gaußverteilung von Aktivierungsenergien $g(E_a)$ der lokalen Sprünge den makroskopischen Transport. Dennoch ist ein detaillierter Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeiten und Diffusionskoeffizienten durch limitierende Temperatur- und Zeit-Fenster erschwert.

Schließlich bestätigen wir, dass es ein herausforderndes Problem ist, die temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeiten aus der Aktivierungsenergie-Verteilung $g(E_a)$ der Ionen-Sprünge zu erhalten. Die Beobachtung, dass die Aktivierungsenergie aus den temperaturabhängigen Messungen $E_{dc} = 0,28 \text{ eV}$ signifikant kleiner ist als die mittlere Aktivierungsenergie aus der Gaußverteilung ($\sim 0,40 \text{ eV}$), zeigt einen nicht trivialen Zusammenhang im Elektrolyten nach einem einzelnen Tempersschritt. Es kann spekuliert werden, dass die hohe ionische Leitfähigkeit und die niedrige Aktivierungsenergie E_{dc} von hochmobilen Lithiumionen kommt, welche z.B. in einer schnell leitenden kristallinen Phase sind, die durch den Tempersschritt entstanden ist. Allerdings schließen die Ergebnisse dieser Publikation die Existenz einer solch maßgeblichen Ionen-Phase aus, welche eine schnellere Ionen-Dynamik aufzeigt als die von der Gaußverteilung $g(E_a)$ erwartete. Werden die Erkenntnisse mit der vorausgehenden Publikation 3.1 nun mit dieser Studie zusammengefasst, lässt sich Folgendes sagen. Die Ergebnisse, dass die Leitfähigkeit und die Diffusion über die Nernst-Einstein-Gleichung

verbunden werden kann und daraus ein typisches Haven Verhältnis von 0,65 resultiert, sowie die in dieser Studie gefundenen Ergebnisse, dass die Diffusion wiederum mit der Sprung-Dynamik der Gaußverteilung übereinstimmt, lässt vielmehr schlussfolgern, dass die günstigen Transportbedingungen im Elektrolyten nach einem einzelnen Temperschnitt aus einer überwiegend amorphen Phase im Material resultieren, wodurch die zuvor postulierte Annahme eines schnelleren Ionentransportes in der amorphen Phase weiter bestätigt wird.

3.2.3 Erklärung des Eigenanteils

Die Vorarbeiten zu dieser Publikation wurden von Herrn Spannenberger und mir durchgeführt. Dabei wurde die Synthese des Festelektrolyten sowie die elektrochemische und röntgenographische Untersuchung von uns beiden durchgeführt. Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgten unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Roling. Die Probenvorbereitung und die Kommunikation für die NMR-Messungen wurden von Herrn Spannenberger und in der weiterführenden Kooperation auch von mir übernommen.

Die Hauptarbeiten dieser Publikation, also die Messung und Auswertung des Festelektrolyten mit den verschiedenen ^7Li -NMR-Methoden wurden von Frau Winter und Herrn Seipel an der Technischen Universität in Darmstadt durchgeführt. Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte durch Herrn Prof. Vogel.

Die Anfertigung des Manuskripts erfolgte durch Frau Winter und Herrn Prof. Vogel. Das Einreichen des Manuskripts sowie die Korrespondenz mit dem Editor und den Gutachtern der Fachzeitschrift *The Journal of Physical Chemistry C* wurde von Herrn Prof. Vogel übernommen.

3.3 Temperinduzierte Leitfähigkeitserhöhung in sulfidischen Festelektrolyten: Welche Rolle haben die Thio-LISICON II Phase und andere nanokristalline Phasen?

Submitted to *Chemistry of Materials*, 2022.

**Annealing-Induced Conductivity Enhancement in Sulfide-Based Solid Electrolytes:
What is the Role of the Thio-LISICON II Phase and of other Nanoscale Phases?**

V. Miß, S. Neuberger, E. Winter, J. O. Weiershäuser, D. Gerken, Y. Xu, S. Krüger, F. di Capua, M. Vogel, J. Schmedt auf der Günne, B. Roling

3.3.1 Einleitung zur Publikation

Die Leitfähigkeitserhöhung in amorphen LPSI-Systemen nach einer Temperaturbehandlung, kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Wie bereits vorgestellt, kann die Leitfähigkeitserhöhung durch die Bildung von Kristalliten herrühren oder durch einen schnelleren Ionentransport in der amorphen Phase. Dabei wurde in Publikation 3.1 für das Festelektrolytsystem $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ ein schnellerer Ionentransport in der amorphen Phase vorgestellt. Der Lithiumionentransport in diesem System wurde dahingehend mittels ^7Li -NMR-Messungen noch weiter in Publikation 3.2 untersucht. Jedoch wurde der neue Mechanismus zur Leitfähigkeitserhöhung des Festelektrolyten $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ in der amorphen Phase noch nicht ganz verstanden, sodass in der folgenden Publikation das Elektrolytsystem $(1-x) \text{ Li}_3\text{PS}_4 + x \text{ LiI}$ zusammensetzungsabhängig charakterisiert wurde. Dahingehend wurde das Festelektrolytsystem sowohl auf einen schnellen Ionentransport in der amorphen Phase, wie auch eine Leitfähigkeitserhöhung durch die Entstehung von Kristalliten, bspw. durch die Thio-LISICON II Phase, untersucht. Es wurde das Elektrolytsystem $(1-x) \text{ Li}_3\text{PS}_4 + x \text{ LiI}$ für $x = 0 - 0,5$ vor und nach einer Temperaturbehandlung betrachtet. Dazu wurde eine Kombination aus elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Raman-Spektroskopie, ^7Li -NMR Linien-Form-Analyse sowie hochauflösender multidimensionaler ^{31}P Festkörper NMR-Messungen durchgeführt, um die strukturellen Änderungen nach der Temperaturbehandlung mit der Leitfähigkeitserhöhung in Einklang zu bringen.

3.3.2 Zusammenfassung der Publikation

Zur Bestimmung der Kristallisationstemperaturen des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ wurden zunächst differenzkalorimetrische Messungen (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) für alle Zusammensetzungen durchgeführt. In Abbildung 20 sind die Thermogramme für die verschiedenen Zusammensetzungen von $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ gezeigt. Die beiden Randzusammensetzungen zeigen nur einen Kristallisationspeak, wobei für $x = 0$ die Kristallisation zu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und für $x = 0,5$ die Kristallisation zu $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ zu beobachten ist. Alle anderen Zusammensetzungen zeigen zwei Kristallisationspeaks.

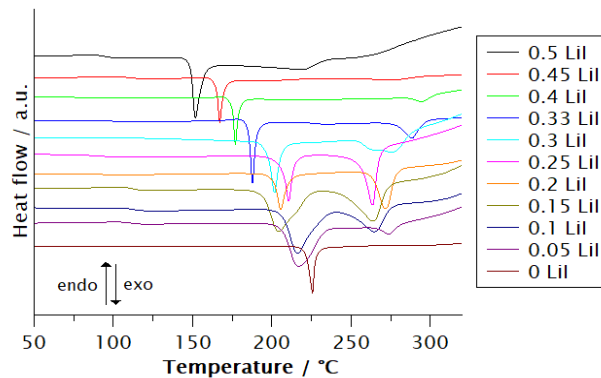


Abbildung 20: DSC Thermogramme des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$, welche mit einer Heizrate von $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgenommen wurden.

Im Nachfolgenden wurde für alle Zusammensetzungen die ionische Leitfähigkeit mittel EIS bestimmt. Dabei wurden die Leitfähigkeiten für alle Zusammensetzungen direkt nach dem Kugelmahlen und nach einem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks aus den differenzkalorimetrischen Messungen ermittelt. Zur Bestimmung der ionischen Bulk-Leitfähigkeit wurde jeweils der Hochfrequenz-Halbkreis mit einer Kapazität von $10^{-11} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ verwendet. In Abbildung 21 ist die ionische Leitfähigkeit vor σ_{before} und nach einem einzelnen Tempersschritt σ_{after} gegen den LiI Anteil x aufgetragen. Die ionische Leitfähigkeit direkt nach dem Kugelmahlen σ_{before} steigt kontinuierlich mit steigendem LiI Anteil x an. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Die Leitfähigkeit nach einem einzelnen Tempersschritt 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks σ_{after} zeigt ein kein monotonen Verhalten. Die Leitfähigkeit σ_{after} steigt auch für $x = 0 - 0,15$ kontinuierlich an. Zwischen einem LiI Anteil von $x = 0,15$ und $x = 0,2$ steigt die Leitfähigkeit jedoch stark an und erhöht sich weiter im Bereich von $x = 0,2 - 0,4$. Danach nimmt die Leitfähigkeit zwischen $x = 0,4$ und $x = 0,45$ wieder stark ab und bleibt bei einem konstanten Wert für $x = 0,45$ und $x = 0,5$.

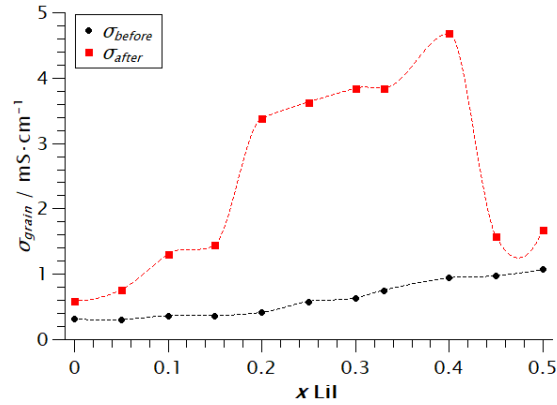


Abbildung 21: Ionische Leitfähigkeit des Festelektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ vor und nach einem einzelnen Temperaturschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks aus den DSC Thermogrammen (gestrichelte Linien: optische Hilfslinien).

Um die strukturellen Änderungen bei der Temperaturbehandlung analysieren zu können, wurden im nachfolgenden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen, sowie ^{31}P -Festkörper-NMR und Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt. In Abbildung 22 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme a) direkt nach dem Kugelmahlen und b) nach einem einzelnen Temperschritts auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks gezeigt. Alle Zusammensetzungen des Elektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ direkt nach dem Kugelmahlen sind amorph und zeigen somit keine Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm. Nach dem einzelnen Temperschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks zeigen die Diffraktogramme unterschiedliche Reflexe auf und lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe mit $x = 0,45$ und $x = 0,5$ zeigen Bragg-Reflexe von mikrokristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. Dabei lässt sich für die Haupt-Reflexe bei $20,9^\circ$ und $27,8^\circ$ eine mittlere Kristallit Größe mit Hilfe der Scherrer Gleichung im Bereich von 20 – 30 nm bestimmen. Die ionische Leitfähigkeit von mikrokristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ wurde von Sedlmaier et al. bestimmt und ist mit $0,12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT sehr gering. Die zweite Gruppe von $x = 0 - 0,15$ zeigt Bragg-Reflexe von mikrokristallinem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, wobei sich auch hier eine mittlere Kristallit Größe für die Haupt-Reflexe bei $17,5^\circ$, $18,1^\circ$ und $29,8^\circ$ im Bereich von 30 – 50 nm mit Hilfe der Scherrer Gleichung bestimmen lässt. Die ionische Leitfähigkeit von mikrokristallinem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ist sehr gering mit $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei RT. Die dritte Gruppe bilden die Zusammensetzungen von $x = 0,2 - 0,4$, wobei Bragg-Reflexe der sogenannten Thio-LISICON II Phase zu beobachten sind. Die mittlere Kristallit Größe für die Haupt-Reflexe bei 20° , $23,5^\circ$ und $40,7^\circ$ liegt im Bereich von 10 – 50 nm. Dabei ist die Intensität der Thio-LISICON II Reflexe bei $x = 0,2$ am größten und nimmt mit steigendem LiI Anteil kontinuierlich ab.

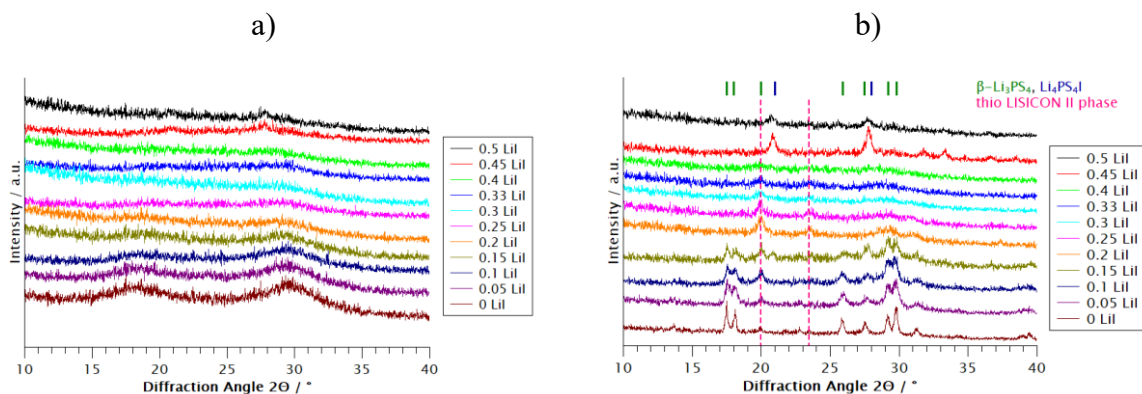


Abbildung 22: a) Röntgenpulverdiffraktogramme des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ direkt nach dem Kugelmahlen. b) Röntgenpulverdiffraktogramme des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ nach einem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks.

Tabelle 2: Werte der isotropen chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR für verschiedene Lithium-Thiophosphate.

| compound | building unit | $\delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$ |
|--|-----------------------------|------------------------------------|
| $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | PS_4^{3-} | 86.5 |
| $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | PS_4^{3-} | 88.4 |
| $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | PS_4^{3-} | 82.5 |
| $\text{LT-Li}_7\text{PS}_6$ | PS_4^{3-} | 84.7 |
| | PS_4^{3-} | 86.9 |
| $\text{HT-Li}_7\text{PS}_6$ | PS_4^{3-} | 87.8 |
| $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ | PS_4^{3-} | 96.3 |
| $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ | PS_4^{3-} | 86 |
| | $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ | 90.8 |
| $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (glassy) | $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ | 90 |
| $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ | $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ | 54.9 |
| $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 107.3 |
| | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 109.1 |
| | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 109.4 |

Um die strukturellen Änderungen quantitativ bestimmen zu können, wurden Festkörper ^{31}P -MAS-NMR-Messungen am Elektrolytsystem $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ für $x = 0, 0,2, 0,33$ und $0,5$ direkt nach dem Kugelmahlen wie auch nach einem einzelnen Tempersschritt 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks und weiteren Temperaturen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 23 gezeigt. Festkörper ^{31}P -MAS-NMR erlaubt dabei die quantitative Bestimmung von amorphen und kristallinen Komponenten. Die ^{31}P -NMR-Peaks der Zusammensetzungen direkt nach den Kugelmahlen fallen in den Bereich von verschiedenen Polysulfidophosphate, die in Tabelle 2 gezeigt sind. In einem chemischen Verschiebungsbereich zwischen 82,5 und 96,3 ppm kann Lithiummonotetrasulfidophosphat(V) PS_4^{3-} beobachtet werden, was auch nach der mittleren Zusammensetzung zu erwarten ist. Dies stimmt gut mit der chemischen

Verschiebung des dominanten Haupt-Peaks der Proben direkt nach dem Kugelmahlen überein. Dabei weisen breite Peaks auf amorphe oder sehr fehlgeordnete kristalline Verbindungen hin. Weiter ist ein breiter Peak bei $\delta = 106$ ppm zu beobachten, der in typische Bereiche für Sulfidophosphate(V) wie PS_4^{3-} und $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ fällt. Mit Hilfe von ^{31}P -Doppelquanten-NMR können P(IV) Atome von $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ Einheiten eindeutig zugeordnet werden. Um die Oxidationsstufen des Phosphors eindeutig zuordnen zu können, wurden Doppelquanten/konstante Zeit (DQCT, engl. *double-quantum constant-time*) Experimente durchgeführt (Abbildung 24 b)). Dabei zeigt sich eine dipolare Kopplungskonstante von $\nu_{\text{P-P}} = -1,78$ kHz für das Signal bei $\delta = 106$ ppm, was einem P-P Abstand von $r_{\text{P-P}} = 2,2$ Å entspricht, wobei eine geringe Unsicherheit von ca. 10 % für die effektive Kopplungskonstante aufgrund der anisotropen ^{31}P - ^{31}P j -Kopplung berücksichtigt werden muss. Somit kann das Signal bei $\delta = 106$ ppm zweifelsfrei P(IV) Atomen von $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ Einheiten zugeordnet werden, weil eine P-P Bindungslänge von 2,241 Å für kristallines $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ berichtet wurde und die kürzeste Distanz zwischen P-Atomen in verschiedenen Komplex-Anionen oder in $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ Einheiten oder zwischen PS_4^{3-} größer als 3,4 und 4,8 Å wären. Weitere 2D Doppelquanten/Einquanten (DQ-SQ) Korrelations-Spektren konnten eine Korrelation der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ Einheiten und dem Signal der PS_4^{3-} Einheiten zeigen, was eine kurze Distanz (im Å-Bereich) zwischen den beiden Einheiten zeigt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass mit dem Kugelmahlen Redox-Reaktionen einhergehen, was dazu führt, dass in die gesamte amorphe Phase $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ Einheiten eingebettet sind.

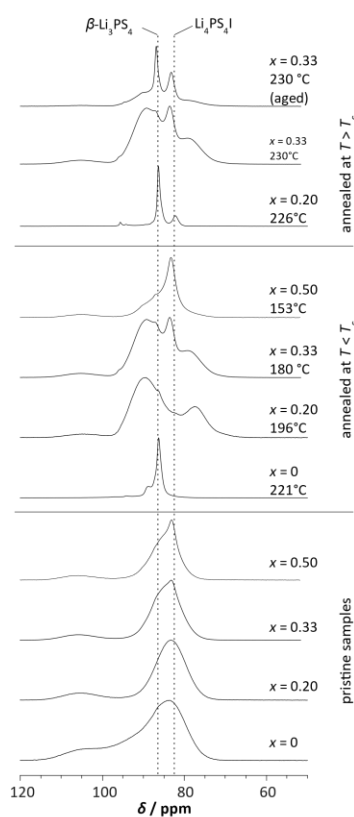


Abbildung 23: Signale der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren des Elektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ für $x = 0, 0,2, 0,33$ und $0,5$ direkt nach dem Kugelmahlen und nach verschiedener Temperaturbehandlung bei $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz. Die Positionen der gestrichelten Linien entsprechen den Peak-Positionen von $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

Nach dem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks (180 °C für $x = 0,33$ und 196 °C für $x = 0,2$) verringert sich das Signal bei $\delta = 106$ ppm ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ Phase) deutlich und es können zwei neue Signale bei $\delta = 78$ ppm und $\delta = 88$ ppm beobachtet werden (Abbildung 23). Diese beiden Signale in den ^{31}P Spektren lassen sich als eine Überlagerung der Thio-LISICON II Phase zuordnen. Ein weiteres scharfes Signal bei $\delta = 82$ ppm für verschiedene Zusammensetzungen $x = 0,2, 0,33$ und $0,5$ lässt sich der Li_4PS_4 -Phase zuordnen, wie in Tabelle 2 gezeigt. Die Interpretation der Thio-LISICON II Phase lässt sich auch durch die systematische relative Änderung der Peakflächen bestätigen, sowie durch die Beobachtung der 2D Korrelationssignale in Abbildung 24 a) zwischen $\delta = 78$ ppm und $\delta = 88$ ppm. Dies belegt, dass die Peaks, die durch die ^{31}P Kerne entstehen, nur wenige Å voneinander entfernt sind. Weiter zeigen diese beiden Signale der Thio-LISICON II Phase, dass zwei unterschiedliche Phosphorumgebungen P_A und P_B mit einem Verhältnis von 1:2 vorliegen, wobei das 2D DQ-SQ Korrelationsspektrum in Abbildung 24 a) zudem zeigt, dass die Lage zwischen P_B - P_B und P_A - P_B näher ist als zwischen P_A - P_A Atomen. Die beobachtete Linienbreite steht in guter Übereinstimmung mit einer stark ungeordneten Phase. Dabei ist eine $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ Gruppe neben einer PS_4^{3-} Gruppe eine mögliche Erklärung für das Kopplungsmuster, was auch zu den Peakflächen und den isotropen chemischen Verschiebungswerten für die Thio-LISICON II Phase passt.

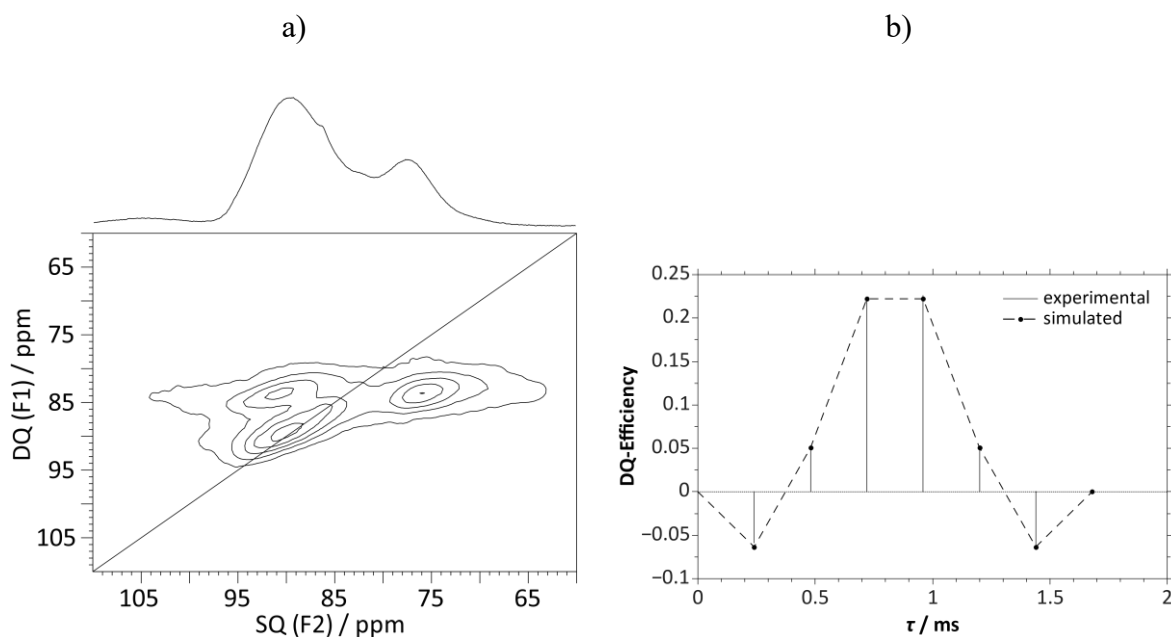


Abbildung 24: a) ^{31}P - ^{31}P DQ-SQ Kohärenz MAS-NMR-Spektrum von $0,8 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,2 \text{ LiI}$ nach einem einzelnen Temperschrittes auf 196 °C bei $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz. Die Korrelations-Peaks sind durch Konturlinien gezeigt. Die 1D Projektion des Ein-Puls Experiments ist über dem 2D Spektrum gezeigt. Die diagonale Linie bezieht sich auf die hypothetische Peak Position von zwei isochronen Spins. b) Doppelquanten Anregungskurve von kugelgemahlenem $0,8 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,2 \text{ LiI}$ mit steigender Anregungslänge für das Signal bei $\delta = 106$ ppm. Das Maximum der DQ Anregungskurve entspricht der dipolaren Kopplungskonstante von $\nu_{\text{P-P}} = -1,78$ kHz, was wiederum einem P-P Abstand von $r_{\text{P-P}} = 2,2$ Å entspricht.

Nach einer Temperaturbehandlung oberhalb des ersten Kristallisationspeaks der Zusammensetzungen $x = 0,2$ (226 °C) und $x = 0,33$ (230 °C) ist das Signal bei $\delta = 106$ ppm ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ Phase) nicht mehr nachweisbar. Für $x = 0,2$ sind auch die Signale der Thio-LISICON II Phase komplett verschwunden und es bleiben hauptsächlich Signale von $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ in einem Peakflächen Verhältnis, welches zur Zusammensetzung passt, übrig. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die ^{31}P -NMR-Experimente quantitativ alle chemischen Prozesse während der Temperaturbehandlung erfassen konnte und kein Material beim Tempern verdampft ist. Im Fall der Zusammensetzung für $x = 0,33$ kann die Thio-LISICON II Phase auch nach einer Temperaturbehandlung 50 °C oberhalb des ersten Kristallisationspeaks (230 °C) beobachtet werden. Allerdings führt ein Altern der Probe für 17 Tage zu einer Umwandlung in kristalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ und $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ Phasen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Thio-LISICON II Phase nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich kinetisch stabil ist.

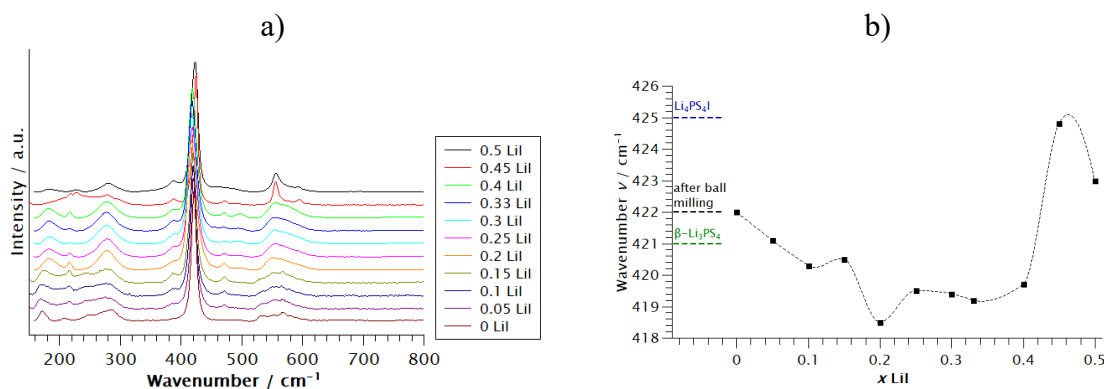


Abbildung 25: a) Raman-Spektren des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ nach einem einzelnen Temperschnitts auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks. b) Die Wellenzahl der P-S Streckschwingung im PS_4^{3-} Tetraeder ist gegen den LiI Anteil x aufgetragen (gestrichelte Linie: optische Hilfslinie).

In Abbildung 25 a) sind Raman-Spektren von $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ nach einem einzelnen Temperschnitt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks gezeigt. Der intensivste Raman-Peak ist in einem Wellenzahl Bereich von $419 - 424 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten und kann der P-S Streckschwingung des PS_4^{3-} Tetraeders zugeordnet werden. Abbildung 25 b) zeigt die Wellenzahl dieser Schwingung gegen den LiI Anteil x . Zum Vergleich ist zudem die Wellenzahl aus den amorphen Ausgangsmaterialien (422 cm^{-1}), von kristallinem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (421 cm^{-1}) und von kristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (425 cm^{-1}) gezeigt. Aus den Beobachtungen der Wellenzahl, lassen sich die Zusammensetzungen in dieselben drei Gruppen einteilen, wie bei den Röntgenpulverdiffraktogrammen. Für die Zusammensetzungen $x = 0,45$ und $x = 0,5$ liegt die Wellenzahl nahe der von kristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. Bei den Zusammensetzungen $x = 0 - 0,15$ liegen die Wellenzahlen zwischen denen von kristallinem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (421 cm^{-1}) und dem Material direkt nach dem Kugelmahlen (422 cm^{-1}). Für die Zusammensetzungen $x = 0,2 - 0,4$ liegen die beobachteten Wellenzahlen zwischen 418 cm^{-1} und 420 cm^{-1} , also deutlich unterhalb

der anderen Zusammensetzungen. Demnach korreliert eine hohe gemessene ionische Leitfähigkeit mit einer niedrigen Wellenzahl der P-S Streckschwingung im PS_4^{3-} Tetraeder.

Um weitere Informationen zur Lithiumionen-Dynamik zu erhalten, wurden ^7Li -Festkörper-NMR-Messungen durchgeführt. Dabei wurde das Elektrolytsystem $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ für die Zusammensetzungen $x = 0, 0,2$ und $0,33$ untersucht. Mit Hilfe von temperaturabhängigen ^7Li -NMR-Messungen konnten für die Proben direkt nach dem Kugelmahlen dipolare und quadrupolare Wechselwirkungen der ^7Li -Kerne gezeigt werden. Die Wechselwirkungen unterscheiden sich für unterschiedliche Lithiumionen-Positionen. Die NMR-Interaktionen sind verantwortlich für eine Linienverbreiterung über eine gemittelte Lithium-Bewegung. Hier lässt sich bei einer Temperaturerhöhung eine Linienverschmälerung beobachten. Weiter wurde die temperaturabhängige Linienbreite der Zentrallinie in den ^7Li -NMR-Spektren für die kugelgemahlene Zusammensetzungen und denen nach einem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks miteinander verglichen. Für $x = 0,2$ und $x = 0,33$ nach der Temperaturbehandlung tritt die Linienverschmälerung bei niedrigeren Temperaturen direkt nach dem Kugelmahlen auf, was auf eine schnellere Lithiumionen-Dynamik hindeutet. Die Temperaturbehandlung bei $x = 0$ zeigt hingegen kaum einen Effekt. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den beobachteten Leitfähigkeiten dieser drei Zusammensetzungen überein. Insbesondere für die Materialien nach einem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks verschiebt sich die Linienverbreiterung zu niedrigeren Temperaturen, was eine schnellere Lithiumionen-Dynamik mit steigendem LiI Anteil x zeigt. Auch diese Beobachtung stimmt gut mit den Ergebnissen aus den Leitfähigkeitsuntersuchungen überein.

Zusammenfassend über all diese experimentellen Beobachtungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen. Zum einen zeigt sich durch die ^{31}P -NMR-Spektren, dass die Zusammensetzungen $x = 0,2$ und $x = 0,33$ ihre amorphe Struktur mit den eingelagerten $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ Einheiten einer kompletten Strukturänderung nach einem einzelnen Tempersschritt auf 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks unterzogen werden. Dabei entsteht eine Thio-LISICON II Phase für $x = 0,2$ und eine Thio-LISICON II Phase und eine $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase für $x = 0,33$. Demnach ist die Hypothese eines schnellen Lithiumionentransports in der amorphen Phase aus der Publikation 3.1 nicht weiter tragbar. Zum anderen steigt die ionische Leitfähigkeit sowie die Lithiumionen-Mobilität von $x = 0,2$ nach $x = 0,4$, obwohl der Anteil der Thio-LISICON II Phase abnimmt und der relative Anteil an $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ zunimmt. Das zeigt starke Hinweise darauf, dass die Thio-LISICON II Phase nicht ausschließlich für die Leitfähigkeitserhöhung bei der Temperaturbehandlung verantwortlich ist, wenn auch diese vermutlich den starken Anstieg der Leitfähigkeit zwischen den Zusammensetzungen $x = 0,15$ und $x = 0,2$ verursacht. Stattdessen weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass in den Zusammensetzungen von $x = 0,2 - 0,4$ eine nanokristalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase entsteht, die die Leitfähigkeit der Thio-LISICON II Phase noch übersteigt. Diese nanokristalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase muss dabei stark fehlgeordnet sein und sich deutlich von der $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase in den Zusammensetzungen $x = 0,45$ und $x = 0,5$ unterscheiden, da diese wesentlich schlechter ionisch leitfähig ist. Diese Hypothese von unterschiedlichen $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phasen zeigt sich auch in den Röntgenpulverdiffraktogrammen sowie den Raman-Spektren. Die Röntgenpulverdiffraktogramme für die Zusammensetzungen von $x = 0,2 - 0,4$ zeigen keine Bragg-Reflexe von $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, aber bei den Zusammensetzungen $x = 0,45$ und $x = 0,5$ lassen sich diese Bragg-

Reflexe detektieren. Die Wellenzahl der P-S Streckschwingung im PS_4^{3-} Tetraeder liegt für die Zusammensetzungen von $x = 0,2 - 0,4$ bei 419 cm^{-1} , wobei die Wellenzahl für die Zusammensetzungen $x = 0,45$ und $x = 0,5$ deutlich höher ist und nahe der von kristallinem $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (425 cm^{-1}) liegt. Schließlich lässt sich sagen, dass die Thio-LISICON II Phase eine hohe ionische Leitfähigkeit hat, aber auch andere nanokristallinen Phasen existieren, die eine ähnliche oder sogar höhere ionische Leitfähigkeit aufweisen. Anzumerken ist zudem, dass sich bereits bei den Randzusammensetzungen $x = 0$ und $x = 0,5$ eine Leitfähigkeitserhöhung beobachten lässt, obwohl die Thio-LISICON II Phase nicht nachweisbar ist.

Um diese Hypothese von unterschiedlichen hoch-leitenden nanokristallinen Phasen weiter zu unterstützen, wurden Impedanzspektren auch oberhalb des ersten Kristallisationspeaks analysiert. Für die Zusammensetzung $x = 0,2$ konnte in den ^{31}P -NMR-Spektren gezeigt werden, dass sich bereits bei $226 \text{ }^\circ\text{C}$ die Thio-LISICON II Phase komplett umwandelt in die beiden Phasen $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. Diese Umwandlung konnte auch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Dennoch zeigt sich bei der Analyse des Hoch-Frequenz Halbkreises der Impedanzspektren bei höheren Temperaturen ($218 \text{ }^\circ\text{C}$ und $228 \text{ }^\circ\text{C}$) ein deutlich niedrigerer ionischer Widerstand im Vergleich zu dem kugelmahlenem Material (siehe Abbildung 26). Obwohl ein zusätzlicher Niederfrequenz Halbkreis entsteht, zeigt die Existenz des Hoch-Frequenz Halbkreises kleine Widerstände, woraus eine hohe lokale Leitfähigkeit auch bei Temperaturen von $218 \text{ }^\circ\text{C}$ und $228 \text{ }^\circ\text{C}$ resultiert, obwohl sich die Thio-LISICON II Phase umgewandelt hat in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$.

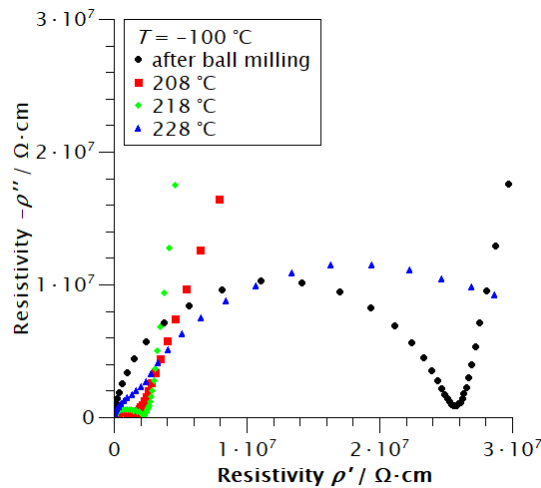


Abbildung 26: Resistivitäts-Spektrum der Zusammensetzung $x = 0,2$ für unterschiedlich Temperaturen. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Dicken der Proben, wurde die Impedanz Z in eine Resistivität $\rho = Z \cdot \frac{A}{d}$ umgeformt, die auf Proben Fläche A und Dicke d normiert wurde.

In einer weiterführenden Arbeit müsste die strukturelle und chemische Zusammensetzung der Thio-LISICON II Phase aufgeklärt werden. Dabei müssten die beiden unterschiedlichen Phosphor Umgebungen mit einem gemittelten Verhältnis von 2:1 aus den 2D DQ-SQ NMR-Messungen mit einbezogen werden. Zudem bedarf es einer weiteren Aufklärung der hoch fehlgeordneten $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase.

3.3.3 Erklärung des Eigenanteils

Die Synthese der unterschiedlichen Zusammensetzungen des Festelektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$, sowie die Charakterisierung dieses mittels Differenzkalorimetrie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Impedanzspektroskopie und Raman-Spektroskopie wurde von mir durchgeführt. Auch die Auswertung der Messdaten wurde von mir übernommen. Die Arbeiten am Elektrolytsystem $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ wurden von Frau Gerken und Herr Xu im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten unterstützt. Herr Weiershäuser hat im Rahmen seiner Bachelorarbeit die Arbeiten an den temperaturabhängigen Messungen am Elektrolytsystem $0,8 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,2 \text{LiI}$ unterstützt. Dabei erfolgte die praktische und wissenschaftliche Anleitung zu jeder Zeit durch mich. Die Konzeption und Diskussion der elektrochemischen Ergebnisse, sowie das Zusammenführen aller Ergebnisse erfolgte durch die wissenschaftliche Betreuung von Herrn Prof. Roling.

Die verschiedenen ^{31}P -NMR-Messungen sowie die Auswertung dieser wurden von Herrn Neuberger an der Universität in Siegen durchgeführt. Die wissenschaftliche Betreuung wurde von Herrn Prof. Schmedt auf der Güne übernommen. Die Synthese der unterschiedlichen Elektrolytsysteme sowie die Kommunikation wurde von mir übernommen.

Die ^7Li -NMR-Messungen wurden von Frau Winter in Zusammenarbeit mit Herrn di Capua und Frau Krüger an der Technischen Universität in Darmstadt durchgeführt. Diese erfolgten unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Vogel. Die Kommunikation und die Probenvorbereitung der verschiedenen Elektrolyt-Zusammensetzungen für die ^7Li -NMR-Messungen wurde von mir übernommen.

Die Anfertigung und Ausarbeitung des Manuskripts erfolgte durch Herrn Prof. Roling und mich. Die Textpassagen zu den ^{31}P -NMR-Messungen wurden von Herrn Neuberger und Herrn Prof. Schmedt auf der Güne übernommen. Die Textpassagen zu den ^7Li -NMR-Messungen erfolgten durch Frau Winter und Herrn Prof. Vogel. Das Einreichen des Manuskriptes bei der Fachzeitschrift *Chemistry of Materials* wurde von Herrn Prof. Roling übernommen.

3.4 Welche Austauschstromdichten können in Kompositkathoden für Volumen-Festkörperbatterien erreicht werden? Eine vergleichende Studie

Submitted to *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.

Which Exchange Current Densities can be achieved in Composite Cathodes of Bulk-Type All-Solid-State Batteries? A Comparative Case Study

V. Miß, A. Ramanayagam, B. Roling

3.4.1 Einleitung zur Publikation

Informationen über die Grenzflächen in einer Festkörperbatterie sind für das Verständnis dieser unabdingbar. Um Volumen-Festkörperbatterien mit niedrigen Widerständen herzustellen, muss ein guter Kontakt zwischen den Kathodenaktivmaterial-Partikeln und den Festelektrolyt-Partikeln in der Kompositkathode gewährleistet sein. In der Kompositkathode wird der ionische Widerstand R_{ion} durch die Grenzfläche SE | SE und der Ladungstransfer-Widerstand R_{CT} durch die Grenzfläche CAM | SE bestimmt. Der ionische Widerstand kann mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie an symmetrischen Zellen mit dem Aufbau Kathode | SE | Kathode oder Li | SE | Kathode | SE | Li ermittelt werden. Dagegen ist die Bestimmung des Ladungstransfer-Widerstands aufgrund der komplexen Morphologie der Kompositkathode deutlich schwieriger. Impedanzmessungen von Kompositelektroden können mit Hilfe des Transmission-Line-Modells interpretiert werden. In der Literatur wurden bereits einige Untersuchungen mit Hilfe des TLMs an Kompositelektroden in LIB mit flüssigem Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurde der Ladungstransfer-Widerstand gemessen und daraus eine Austauschstromdichte j_0 für die Grenzfläche Aktivmaterial | Elektrolyt bestimmt. So konnte mittels dickenabhängigen Impedanzmessungen für eine Graphit-Elektrode eine Austauschstromdichte im Bereich von $1 - 6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ bestimmt werden. Für LiCoO_2 als Aktivmaterial konnte eine Austauschstromdichte von $0,4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ und für $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ abhängig vom Ladezustand eine Austauschstromdichte von $2 - 4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ermittelt werden. Nach unserem Wissenstand sind bisher keine Studien mit Hilfe des TLM an Kompositkathoden in ASSBs durchgeführt worden, sodass nur wenig Informationen über Austauschstromdichten in ASSBs existieren. Alternative Bestimmungen erfolgten bspw. durch galvanostatischen Lade- und Entladekurven in Kombination mit Finite-Element-Simulationen von elektrochemischen Prozessen unter Berücksichtigung der Kathoden-Morphologie. Dabei konnte eine Austauschstromdichte abhängig vom Ladezustand von $0,1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ an der Grenzfläche $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ | $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ erhalten werden.

In dieser Publikation wurden dickenabhängige Kompositkathoden in ASSBs mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht und eine vergleichende Studie an Kompositkathoden basierend auf den einkristallinen Aktivmaterialien LiCoO_2 (LCO) und $\text{LiNi}_{0,83}\text{Mn}_{0,06}\text{Co}_{0,11}\text{O}_2$ (NMC) zur Bestimmung der Austauschstromdichte durchgeführt. Die

Aktivmaterialien waren mit einer LiNbO_3 -Beschichtung versehen. Als Festelektrolyt in der Kompositkathode wie auch in der Separator-Schicht wurde $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ (LPSI) und als Anode wurde Indium verwendet. Impedanzmessungen an unterschiedlich dicken Kompositkathoden sind hilfreich, um zwischen ionischen Widerstand und Ladungstransfer-Widerstand unterscheiden zu können. Dabei steigt der ionische Widerstand bei zunehmender Elektrodendicke und der Ladungstransfer-Widerstand sinkt mit zunehmender Elektrodendicke aufgrund der größeren Grenzfläche zwischen CAM-Partikeln und SE-Partikeln. Desweiteren wurden Impedanzmessungen an symmetrischen Zellen $\text{In-Li} | \text{SE} | \text{In-Li}$ durchgeführt, um den Grenzflächenbeitrag der Grenzfläche Anode | SE in der ASSB zu bestimmen. Schließlich wurden mit Hilfe des TLMs Austauschstromdichten für beide Aktivmaterialien erhalten und diese mit Literaturwerten für LCO und NMC als CAM in flüssigen Lithiumionen-Batterien verglichen.

3.4.2 Zusammenfassung zur Publikation

Die Festkörperbatterien mit unterschiedlicher Kathodendicke und CAM wurden bei einer Laderate von $0,1 \text{ C}$ und einem angelegten Druck von 389 MPa zyklisiert. In Abbildung 27 ist der erste galvanostatische Lade-/Entlade-Zyklus der LCO-basierten Kompositkathode mit einer Dicke von $52 \mu\text{m}$ (siehe a)) und der NMC-basierten Kompositkathode mit einer Dicke von $57 \mu\text{m}$ (siehe b)) gezeigt. Die Entladekapazität der LCO-basierten Kathode mit $180 - 200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ wie auch die der NMC-basierten Kathode mit $190 - 200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ sind in guter Übereinstimmung mit praktisch gefundenen Kapazitäten in der Literatur.

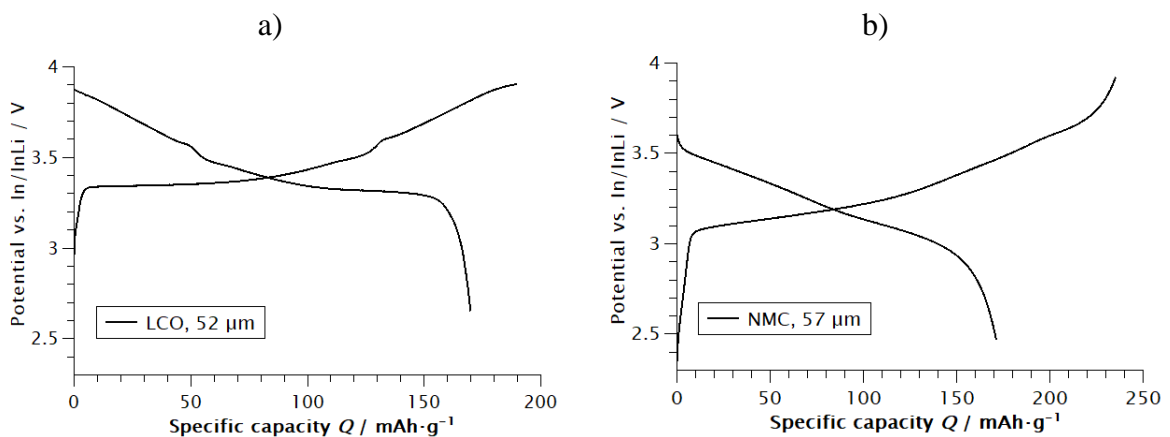


Abbildung 27: Erster galvanostatischer Lade-/Entlade-Zyklus der a) Festkörperbatterie mit LCO als CAM (Dicke der Kompositkathode: $52 \mu\text{m}$) und b) Festkörperbatterie mit NMC als CAM (Dicke der Kompositkathode: $57 \mu\text{m}$). Beide Batterien wurden mit einer Laderate von $0,1 \text{ C}$ zyklisiert.

Im zweiten Zyklus der Festkörperbatterien mit unterschiedlicher Kathodendicke und CAM wurden Impedanzspektren in einem Ladezustand (SOC, engl. *state of charge*) von 50% in einem Frequenzbereich von $0,1 \text{ Hz}$ bis $5 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$ aufgenommen. Diese sind in Abbildung 28

gezeigt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit der Hochfrequenz-Widerstand, welcher dem Separator-Widerstand zugeordnet werden kann, abgezogen wurde. Es wurde dabei eine relativ dicke Separator-Schicht mit ungefähr 400 μm verwendet, um Kurzschlüsse in der ASSB zu vermeiden. Für die kommerzielle Anwendung würden deutlich dünnere Separatoren verwendet werden, jedoch hat die Dicke des Separators keinen Einfluss auf das Impedanzverhalten der Kompositkathode. Die Impedanzspektren der LCO-basierten Kompositkathoden mit unterschiedlicher Dicke sind in Abbildung 28 a) gezeigt. Diese zeigen zwei Halbkreise sowie ein Warburg-artiges Verhalten bei niedrigen Frequenzen. Die beiden Halbkreise haben insgesamt Widerstände zwischen 12 Ωcm^2 und 18 Ωcm^2 , wie in der Vergrößerung zu sehen. Weiterhin sinkt der erste Halbkreis bei zunehmender Dicke der Kompositkathode, wohingegen der zweite Halbkreis vom optischen Eindruck her unabhängig von der Dicke ist. In Abbildung 28 b) sind die dickenabhängigen Impedanzspektren der NMC-basierten Kompositkathode gezeigt. Diese weisen ebenfalls zwei Halbkreise und ein Warburg-artiges Verhalten bei niedrigen Frequenzen auf. Jedoch sind die Widerstände der beiden Halbkreise hier mit Werten zwischen 90 Ωcm^2 und 200 Ωcm^2 insgesamt deutlich höher. Weiter kann, im Gegensatz zu den LCO-basierten ASSBs, beobachtet werden, dass der erste Halbkreis unabhängig von der Dicke der Kompositelektrode ist, wohingegen der zweite Halbkreis mit steigender Dicke sinkt.

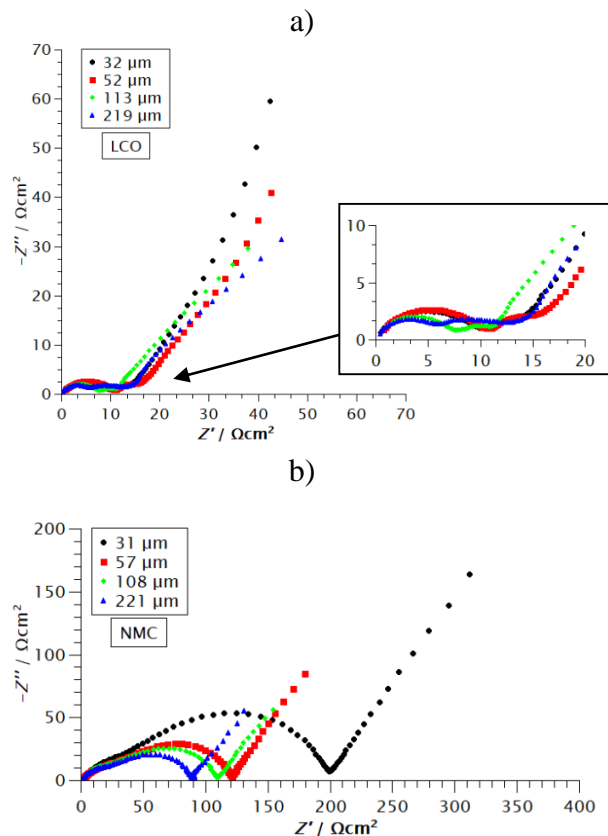


Abbildung 28: Impedanzspektren der ASSBs mit a) der LCO-basierten Kathode und b) der NMC-basierten Kathode mit verschiedenen Kathodendicken (siehe Legende). Die Impedanzspektren wurden in einem Frequenzbereich von 0,1 MHz bis $5 \cdot 10^{-4}$ Hz aufgenommen bei einem Ladezustand von 50 % im zweiten Zyklus. Der Hochfrequenz-Widerstand stellt den Separator-Widerstand dar und wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren abgezogen.

In der Literatur wird auch häufig von zwei Halbkreisen bei Impedanzspektren von ASSBs berichtet, wobei die Identifizierung dieser Halbkreise zu den Anoden- und Kathoden-Prozessen noch nicht aufgeklärt ist. Um bei den oben gezeigten Impedanzspektren zwischen den Beiträgen der Anode und der Kathode unterscheiden zu können, wurden zur Bestimmung des Anoden-Anteils symmetrische Zellen In-Li | LPSI | In-Li gemessen. Bei den lithiierten Indium Anoden wurde ein Lithium-Anteil von 40 % gewählt, um eine stabile Grenzfläche In-Li | LPSI zu gewährleisten. In Abbildung 29 ist das Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li in einem Frequenzbereich von 0,1 MHz bis 0,01 Hz gezeigt. Auch hier wurde der Separator-Widerstand abgezogen. Eine detaillierte Interpretation dieses Impedanzspektrums übersteigt den Rahmen dieses Paper, weshalb zunächst nur die Widerstände genauer betrachtet werden. Es sind klar zwei Halbkreise zu erkennen, die Widerstände von $3 \Omega\text{cm}^2$ im hochfrequenten Bereich und $9 \Omega\text{cm}^2$ im mittleren Frequenzbereich aufweisen. Bei niedrigen Frequenzen kann ein weiterer Halbkreis identifiziert werden, der einen Widerstand im Bereich von $15 \Omega\text{cm}^2$ hat.

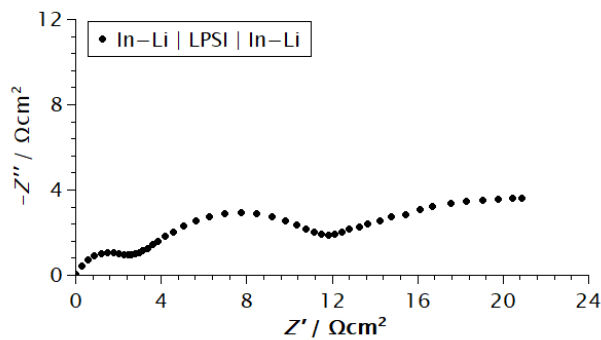


Abbildung 29: Impedanzspektrum der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li in einem Frequenzbereich von 0,1 MHz bis 0,01 Hz. Das molare Verhältnis von In:Li in den Elektroden war 60:40. Der Hochfrequenz-Widerstand des Separators LPSI wurde abgezogen.

Um nun den Anoden-Anteil bei den dickenabhängigen Impedanzmessungen der ASSBs zu subtrahieren, wurden 50 % der Impedanz der symmetrischen Zelle von den Impedanzspektren der ASSBs abgezogen. Es wurden nur 50 % genommen, da die symmetrische Zelle zwei Grenzflächen In-Li | LPSI besitzt. In Abbildung 30 a) ist der Bode-Plot des Realteils Z' und der negative Imaginärteil $-Z''$ der Impedanz der LCO-basierten ASSB mit einer Dicke von $52 \mu\text{m}$ vor und nach dem Abzug des Anoden-Anteils gezeigt. Bei hohen Frequenzen von 10^5 Hz bis 10^3 Hz wird die Impedanz der ASSB vor der Subtraktion des Anoden-Anteils quasi nicht beeinflusst. Im Bereich niedriger Frequenzen hingegen zeigt sich eine starke Beeinflussung der Impedanz der ASSB vom Abzug des Anoden-Anteils. Zusammen mit der Beobachtung, dass der erste Halbkreis bei hohen Frequenzen dickenabhängig ist, deutet dies stark darauf hin, dass der Halbkreis bei hohen Frequenzen durch den ionischen Widerstand R_{ion} und Ladungstransfer-Widerstand R_{CT} der Kompositkathode definiert ist. In Abbildung 30 b) sind die Impedanzspektren der dickenabhängigen LCO-basierten ASSBs nach Abzug des Anoden-Anteils in einem Frequenzbereich von 0,1 MHz bis 300 Hz im Nyquist-Plot gezeigt.

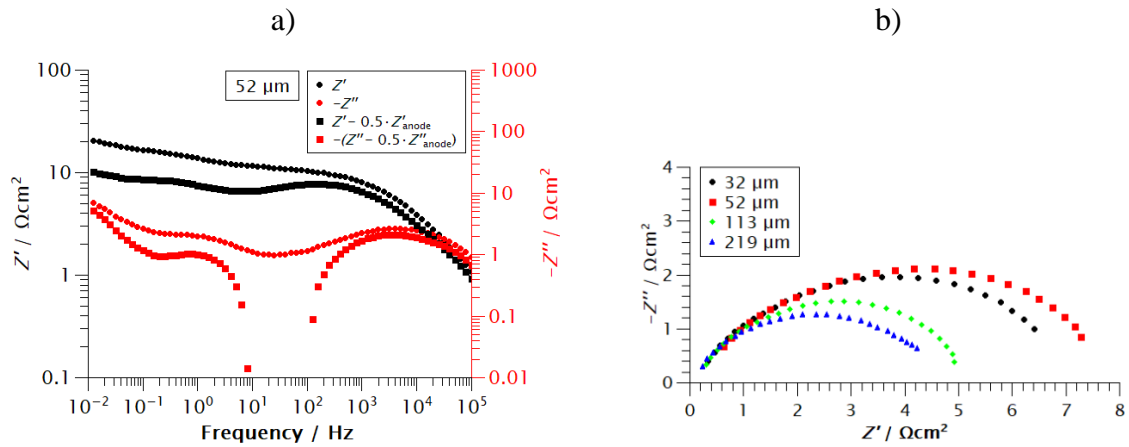


Abbildung 30: a) Bode-Plot der komplexen Impedanz der LCO-basierten Kompositkathode mit einer Dicke von 52 μm vor und nach der Subtraktion der halben Impedanz der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li. b) Nyquist-Plot der Hochfrequenz-Impedanz (0,1 MHz bis 300 Hz) der LCO-basierten Kompositkathode bei verschiedenen Dicken nach dem Abzug der halben Impedanz der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li.

Das Abziehen des Anoden-Anteils wurde auch bei den dickenabhängigen NMC-basierten ASSBs durchgeführt. In Abbildung 31 a) ist der Bode-Plot des Realteils Z' und des Imaginärteils $-Z''$ der Impedanz der NMC-basierten ASSB bei 57 μm gezeigt. Aufgrund der deutlich höheren Widerstände der NMC-basierten ASSBs, lässt sich ein deutlich geringerer Einfluss des Abziehens des Anoden-Anteils beobachten. Nur im Bereich von 0,1 Hz ist ein Einfluss des Anoden-Anteils im Imaginärteil der Impedanz zu erkennen. Abbildung 31 b) zeigt die dickenabhängigen Impedanzspektren der NMC-basierten ASSBs im Nyquist-Plot nach dem Abzug des Anoden-Anteils in einem Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 0,01 Hz. Diese sind sehr ähnlich zu den Impedanzspektren der gesamten ASSBs in Abbildung 28 b). Da auch der erste Halbkreis bei hohen Frequenzen in Abbildung 31 b) nach dem optischen Eindruck unabhängig von der Dicke der Kompositkathode ist, lässt sich schlussfolgern, dass dieser ein Grenzflächeneffekt ist, der vermutlich durch die Grenzfläche zwischen Stromabnehmer und NMC-Partikeln bestimmt wird. Der zweite Halbkreis bei mittleren Frequenzen hingegen ist dickenabhängig und sinkt mit steigender Dicke, weshalb dieser dem ionischen Widerstand R_{ion} und der Ladungstransfer-Widerstands R_{CT} in der Kompositkathode zugeordnet werden kann.

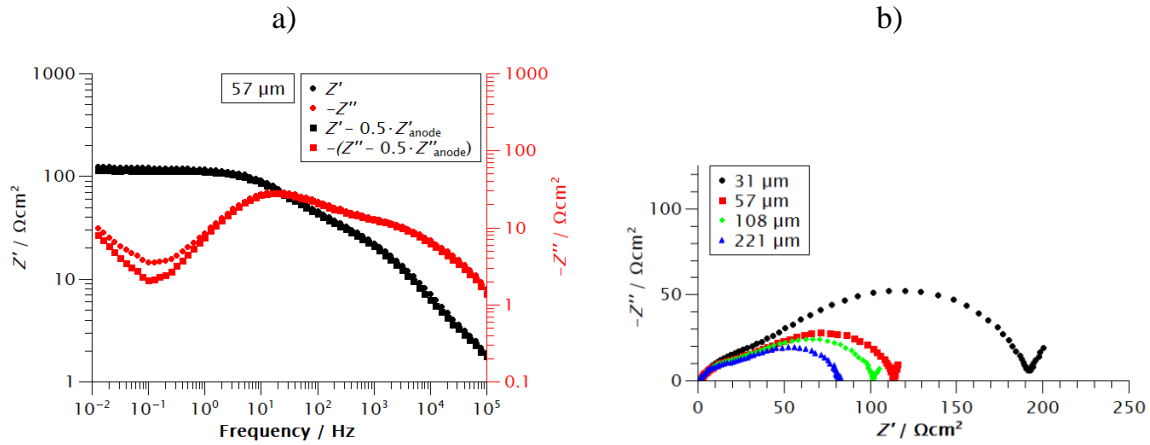


Abbildung 31: a) Bode-Plot der komplexen Impedanz der NMC-basierten Kompositkathode mit einer Dicke von 57 µm vor und nach der Subtraktion der halben Impedanz der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li. b) Nyquist-Plot der Impedanz (0,1 Hz bis 0,01 Hz) der NMC-basierten Kompositkathode bei verschiedenen Dicken nach dem Abzug der halben Impedanz der symmetrischen Zelle In-Li | LPSI | In-Li.

Im nächsten Schritt soll das dickenabhängige Verhalten der Impedanzspektren der ASSBs nach dem Abzug des Anoden-Anteils mit Hilfe von Impedanzspektren, die nach dem Transmission-Line-Modell (TLM) für Kompositkathoden mit niedrigen elektronischen Widerständen simuliert wurden, verglichen werden. Das hier verwendete TLM wurde bereits in Kapitel 2.5 vorgestellt, wobei sich die Impedanz der Kathode mit der folgenden Gleichung (1) beschreiben lässt.

$$Z_{Kathode} = \sqrt{\frac{Z_{lok} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot l_{SE}}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{ion} \cdot a_v \cdot l_{SE}}{Z_{lok}}} \right) \quad (1)$$

Eine Voraussetzung für die Verwendung des TLMs ist, dass der elektronische Widerstand der Kompositkathode deutlich kleiner sein muss als der ionische Widerstand. In den gemessenen ASSBs ist der Volumen-Anteil der elektronisch leitenden CAM und der ionisch leitenden SE in der Kompositkathode ungefähr gleich groß. Somit lässt sich die Voraussetzung des TLMs damit gleichsetzen, dass die elektronische Leitfähigkeit der Kompositkathode deutlich größer sein muss als die ionische Leitfähigkeit. Die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten 0,67 Li₃PS₄ + 0,33 LiI beträgt 0,8 mS·cm⁻¹. Für LCO ist die elektronische Leitfähigkeit für unterschiedliche Ladezustände in der Literatur bereits untersucht worden. Dabei hat LCO im SOC von 50 % eine elektronische Leitfähigkeit von ungefähr 0,1 S·cm⁻¹. Somit ist die elektronische Leitfähigkeit rund zwei Größenordnungen höher als die ionische Leitfähigkeit, womit die Voraussetzung für das TLM erfüllt ist. Für die elektronische Leitfähigkeit von NMC im SOC von 50 % sind keine Untersuchungen in der Literatur bekannt, weshalb die elektronische Leitfähigkeit für NMC im SOC von 0 % bestimmt wurde. Dazu wurde ein Impedanzspektrum der Kompositkathode in einem symmetrischen Aufbau Metall | Kompositkathode | Metall aufgenommen und der elektronische Widerstand im SOC von 0 % ermittelt. Es zeigte sich, dass der elektronische Widerstand deutlich kleiner ist als der

ionische Widerstand. Da der elektronische Widerstand mit steigendem Ladezustand sinkt, ist somit auch die Voraussetzung des TLMs auch für die NMC-basierte Kompositkathode erfüllt.

Daraufhin wurden Impedanzspektren unter Verwendung des TLMs simuliert und diese mit den experimentell bestimmten Impedanzspektren für die LCO- und die NMC-basierten ASSBs verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass zwei Modifikationen des TLMs notwendig sind, um die experimentellen Daten mit den Simulationen in Einklang zu bringen. Die erste Modifikation wurde bereits im Kapitel 2.5 vorgestellt. Die lokale Impedanz Z_{lok} kann nicht mit einer idealen Doppelschicht-Kapazität beschrieben werden, sodass diese durch ein *constant-phase-element* ersetzt werden muss, woraus Gleichung (8) für die lokale Impedanz resultiert.

$$Z_{lok} = \left(\frac{1}{R_{CT} + \frac{dU}{dc_{Li}} \cdot Y_{CAM}} + (i\omega)^\beta \cdot Q_{DL} \right)^{-1} \quad (8)$$

Die zweite Modifikation betrifft den Faktor $a_v \cdot l_{SE}$ aus Gleichung (1). Dieser beschreibt die Grenzfläche zwischen CAM und SE, welche auf die nominelle Fläche der Kompositkathode normiert wurde. Allerdings ist die Tortuosität τ_{Li^+} in der effektiven Transportlänge dieses Faktors $a_v \cdot l_{SE} = a_v \cdot \tau_{Li^+} \cdot d$ auf die Abbildung der 3D Morphologie der Kompositelektrode in 1D Transportpfade mit Tortuositäten > 1 zurückzuführen. Jedoch ist in einer 3D Kompositelektrode die Grenzfläche CAM|SE normiert auf die nominelle Fläche der Kompositkathode besser repräsentiert durch $a_v \cdot d$, woraus sich Gleichung (17) ergibt:

$$Z_{Kathode} = \sqrt{\frac{Z_{lok} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot d}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{ion} \cdot a_v \cdot d}{Z_{lok}}} \right) \quad (17)$$

Mit Hilfe dieser beiden Modifikationen können daraufhin dickenabhängige Impedanzspektren simuliert werden. Die Parameter des TLMs sind zum Teil bekannt und können somit einem festen Wert zugeordnet werden. Die festgelegten Parameter für die TLM Simulationen der LCO- und NMC-basierten Kompositkathode sind in Tabelle 3 aufgelistet. Der Partikelradius der beiden CAM wurde mit Hilfe von Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) bestimmt. Es wurden SEM-Bilder des jeweiligen Aktivmaterial-Pulvers und SEM-Bilder in Kombination mit energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) von Querschnitten der Kompositkathode aufgenommen. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung mit den Herstellerangaben der Partikelgröße gefunden werden. In Tabelle 4 sind die restlichen variablen Parameter gezeigt. Dabei wurden für die Tortuosität des Ionentransports τ_{Li^+} , den Lithium-Diffusionskoeffizient in den CAM-Partikeln D_{CAM} und den Parameter dU/dc_{Li} Startwerte für die Simulationen gewählt, die aus anderen Messungen bestimmt wurden. Der Startwert von 7 für die Tortuosität des Ionentransports in der Kompositelektrode mit einem Volumen-Anteil von 50 % für den SE wurde aus der Literatur entnommen. Auch die Startwerte für die Lithium-Diffusionskoeffizienten in LCO und NMC wurden über Literaturdaten ermittelt. Für den Parameter dU/dc_{Li} wurden die Startwerte für beide CAM aus der Steigung der Lade- und Entladekurven aus langsamen galvanostatischen Zyklisierungen mit einer Laderate von 1/30 C berechnet. Somit sind nur die Austauschstromdichte j_0 und die Parameter β und Q_{DL} der nicht idealen Doppelschicht-Kapazität frei wählbar.

Tabelle 3: Festgelegte Parameter in den TLM Simulationen.

| Parameter | Symbole | Value | Unit |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|
| Ionic conductivity of SE | σ | 0.08 | $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ |
| Temperature | T | 25 | $^{\circ}\text{C}$ |
| Area of the ASSB cell | A | $1.13\cdot 10^{-4}$ | m^2 |
| LCO | | | |
| Thickness of the composite cathode | d | variable | m |
| Volume fraction of SE particles | ε_{SE} | 0.505 | - |
| Volume fraction of CAM particles | ε_{CAM} | 0.495 | - |
| Average radius of the CAM particles | r_{CAM} | $2.5\cdot 10^{-6}$ | m |
| NMC | | | |
| Thickness of the composite cathode | d | variable | m |
| Volume fraction of SE particles | ε_{SE} | 0.491 | - |
| Volume fraction of CAM particles | ε_{CAM} | 0.509 | - |
| Average radius of the CAM particles | r_{CAM} | $2.5\cdot 10^{-6}$ | m |

Tabelle 4: Variable Parameter in den TLM Simulationen.

| Parameter | Symbole | LCO | NMC | Unit |
|--|---------------|----------------------|----------------------|---|
| Tortuosity of ion transport | τ_{Li^+} | 6.1 | 6.8 | - |
| Exchange current density | j_0 | 25.8 | 0.11 | $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ |
| Dependence of equilibrium potential on Li concentration in CAM | dU/dc_{Li} | $-2.65\cdot 10^{-5}$ | $-3.59\cdot 10^{-5}$ | $\text{V}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Prefactor of double layer CPE | Q_{DL} | 0.4 | 0.04 | $\text{F}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{\beta-1}$ |
| Exponent of double layer CPE | β | 0.78 | 0.87 | - |
| Li diffusion coefficient Li in CAM | D_{CAM} | $3.9\cdot 10^{-15}$ | $3.8\cdot 10^{-16}$ | $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |

In Abbildung 32 sind die TLM Simulationen der dickenabhängigen Impedanzspektren der NMC-basierten Kompositkathode in einem Frequenzbereich von 0,1 MHz bis $5\cdot 10^{-4}$ Hz gezeigt. Diese werden nun mit den experimentellen Impedanzspektren nach Abzug des Anoden-Anteils aus Abbildung 31 b) verglichen. Der experimentell beobachtete erste Halbkreis bei hohen Frequenzen, welcher einem Grenzflächeneffekt zugeordnet wurde, ist auch bei den Simulationen berücksichtigt worden. Dazu wurden die experimentellen Impedanzspektren gefittet und der erste Halbkreis mit Hilfe eines parallel geschalteten Widerstandes und CPE ($R \parallel CPE$) bestimmt. Dieses Schaltelement ($R \parallel CPE$) wurde mit dem Schaltelement des TLMs in Serie geschaltet. Die erhaltenen TLM Simulationen der dickenabhängigen Impedanzspektren in Abbildung 32 stimmen gut mit den experimentellen Impedanzspektren nach Abzug des Anoden-Anteils für die unterschiedlichen Dicken der Kompositkathoden aus Abbildung 31 b) überein. Die für die Simulationen verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die Austauschstromdichte nimmt einen Wert von $0,11 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ an. Dieser Wert ist mehr als eine Größenordnung kleiner als die publizierte Austauschstromdichte für NMC-basierte Kathoden mit Flüssigelektrolyten ($j_0 = 2 - 4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$). Zur Interpretation der Dickenabhängigkeit der Kompositkathoden sind in Tabelle 5 der ionische Widerstand R_{ion} und der normierte

Ladungstransfer-Widerstände $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ aus den TLM Simulationen gegeben. Mit Hilfe der in Kapitel 2.5 vorgestellten Grenzfälle des TLMs kann das dickenabhängige Verhalten des zweiten Halbkreises erklärt werden. Der Übergang des Grenzfalles $R_{ion} < R_{CT}/(a_v \cdot d)$ für die dünne Elektrode hin zu dem Grenzfalle $R_{ion} > R_{CT}/(a_v \cdot d)$ der dicken Elektrode verursacht ein Abnehmen des zweiten Halbkreises bei steigender Dicke der Kompositkathode.

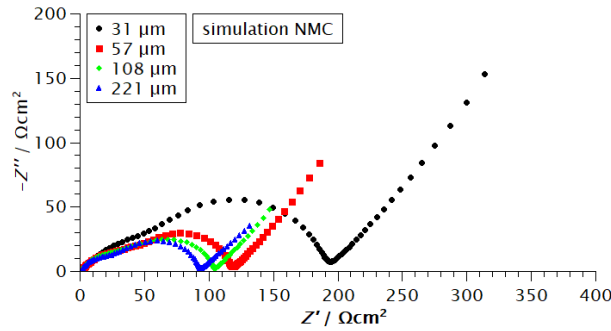


Abbildung 32: TLM Simulation der dickenabhängigen Impedanzspektren der NMC-basierten Kompositkathode. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 5: Ionischer Widerstand R_{ion} und normierter Ladungstransfer-Widerstand $R_{CT}/(a_v \cdot d)$, welche aus den TLM Simulationen erhalten wurden.

| Thickness / μm | $R_{ion} / \Omega\text{cm}^2$ | $R_{CT}/(a_v \cdot d) / \Omega\text{cm}^2$ |
|---------------------------|-------------------------------|--|
| LCO | | |
| 32 | 48.3 | 0.52 |
| 52 | 78.5 | 0.32 |
| 113 | 170.6 | 0.15 |
| 219 | 330.7 | 0.08 |
| NMC | | |
| 31 | 53.7 | 120.1 |
| 57 | 98.7 | 65.3 |
| 108 | 187 | 34.5 |
| 221 | 382.6 | 16.8 |

Schließlich wurden auch TLM Simulationen für die Impedanzspektren der LCO-basierten dickenabhängigen Kompositkathoden durchgeführt, welche in Abbildung 33 zu sehen sind. Diese wurden mit den experimentellen Impedanzspektren nach Abzug des Anoden-Anteils in Abbildung 30 b) verglichen. Um diese kleinen experimentell beobachteten Widerstände des ersten Halbkreises bei hohen Frequenzen von $4 - 8 \Omega\text{cm}^2$ zu erhalten, muss eine deutlich höhere Austauschstromdichte als bei den NMC-basierten Kompositkathoden gewählt werden. Beim Vergleich des ionischen Widerstandes R_{ion} mit dem normierten Ladungstransfer-Widerstandes $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ in Tabelle 5 zeigt sich, dass für alle Dicken $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ deutlich kleiner ist als R_{ion} . Somit gilt für alle Dicken der Grenzfalle $R_{ion} > R_{CT}/(a_v \cdot d)$. Mit einer Austauschstromdichte von $25,8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ können solch kleine Werte für $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ im Bereich

von $0,08 - 0,52 \Omega\text{cm}^2$ erhalten werden. Allerdings führt dieser Grenzfall zu einer Unabhängigkeit von der Dicke der Kompositkathode, was sich auch in den simulierten Impedanzspektren in Abbildung 33 bestätigt. Jedoch ist in den experimentellen Impedanzspektren eine Dickenabhängigkeit zu beobachten. Die Ursache für diese Diskrepanz zwischen experimentellen und simulierten Impedanzspektren ist bislang unklar. Nichtsdestotrotz lässt der Vergleich der dicksten LCO-basierten Kompositkathode mit der dicksten NMC-basierten Kompositkathode, die sich beide im selben Grenzfall des TLMs befinden, zweifelslos eine deutlich höhere Austauschstromdichte für die LCO-basierten Kompositkathoden feststellen.

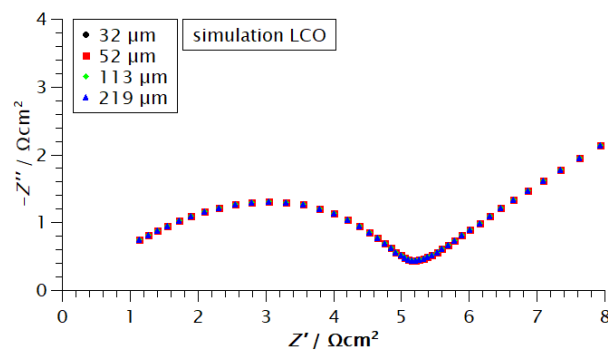


Abbildung 33: TLM Simulation der dickenabhängigen Impedanzspektren der LCO-basierten Kompositkathode. Die Simulationsparameter sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 gegeben.

Besonders auffallend ist der Wert der Austauschstromdichte der LCO-basierten Kompositkathode mit $25,8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, welcher mehr als eine Größenordnung höher ist, als in der Literatur publizierte Werte von LCO-basierten Kathoden mit einem Flüssigelektrolyten ($0,4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$). Die in dieser Studie ermittelten Austauschstromdichten weisen darauf hin, dass die Austauschstromdichten in ASSBs mit einem hohen angelegten Druck von ungefähr 400 MPa vergleichbare Werte von Austauschstromdichten aus Kathoden mit einem Flüssigelektrolyten annehmen oder diese sogar überschreiten. In weiterführenden Arbeiten sollte der Einfluss des angelegten Druckes auf die Austauschstromdichte detailliert untersucht werden, um Informationen über einen minimal notwendigen Messdruck für hohe Austauschstromdichten in ASSBs zu erhalten.

3.4.3 Erklärung des Eigenanteils

Die Synthese des Festelektrolyten sowie die Herstellung der Kompositkathodenmaterialien wurden von mir übernommen. Weiter wurden die dickenabhängigen Festkörperbatterien von mir gebaut und die elektrochemischen Messungen durchgeführt. Die Untersuchung des Kathodenaktivmaterial-Pulvers mittels SEM und die Querschnitte der Kompositkathoden und anschließende Charakterisierung mittels SEM und EDX wurden auch von mir übernommen. Der Bau der symmetrischen Zellen In-Li|LPSI|In-Li wie auch die elektrochemische Untersuchung dieser wurde von Frau Ramanayagam im Rahmen ihrer Masterarbeit in der Arbeitsgruppe Roling durchgeführt. Die Auswertung und Interpretation der Impedanzspektren, der Abzug des Anoden-Anteils bei den experimentellen Impedanzspektren wie auch die TLM Simulationen der dickenabhängigen Impedanzspektren wurden von mir durchgeführt. Die Konzeption, die Durchführung, die Diskussion der elektrochemischen Messungen und Simulationen erfolgte unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herr Prof. Roling.

Die Anfertigung und Ausarbeitung des Manuskripts erfolgte durch Herrn Prof. Roling und mich. Das Einreichen des Manuskriptes bei der Fachzeitschrift *ACS Applied Materials & Interfaces* wurde von Herrn Prof. Roling übernommen.

3.5 Verständnis der Lebensdauer von Batteriezellen basierend auf dem Festelektrolyten $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ im Zusammenhang mit Lithium-Metallelektroden

ACS Applied Materials & Interfaces 12, 2020, 20012–20025

Understanding the Lifetime of Battery Cells Based on Solid-State $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Electrolyte Paired with Lithium Metal Electrode

R. Schlenker, D. Stępień, P. Koch, T. Hupfer, S. Indris, B. Roling, V. Miß, A. Fuchs, M. Wilhelmi, H. Ehrenberg

3.5.1 Einleitung zur Publikation

Festkörperbatterien bieten eine sichere Alternative zu kommerziellen flüssigen Lithiumionen-Batterien. Die dabei verwendeten Festelektrolyte werden in der Forschung intensiv untersucht, besonders im Hinblick auf das Erreichen höherer spezifischer Batterie-Kapazitäten und Lebenszeiten. Ein Beispiel zum Steigern der spezifischen Kapazität auf Werte bis zu 3860 mAhg^{-1} ist die Verwendung von Silizium-basierten Graphit-Elektroden als negative Elektrode, jedoch ist hier die Volumenausdehnung des Siliziums während des Zyklisierens ein Problem. Ein weiteres vielversprechendes Material ist elementares Lithium, was das leichteste Metall mit einer hohen spezifischen Kapazität ist und damit hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichten verspricht. In den letzten 50 Jahren wurde viel an LIB mit elementarem Lithium als Anode geforscht, jedoch ist die Bildung von Lithium-Dendriten ein großes Problem. Diese können durch den Elektrolyten wachsen und sorgen somit für einen Kurzschluss der Batterie.

In dieser Veröffentlichung wird die Grenzfläche zwischen elementarem Lithium und sulfidischer Festkörperelektrolyte untersucht. Die Bildung einer möglichen Festelektrolyt-Interphase (SEI) an der Grenzfläche wird mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Es ist allgemein bekannt, dass eine höhere Stromdichte zu einem schnelleren Lithium-Dendritenwachstum führt. Nach aktuellem Kenntnisstand wurde jedoch noch nicht untersucht, wie sich die Menge des abgeschiedenen Lithiums bei Stripping und Plating (Auflösen und Abscheiden) Experimenten mit einer konstanten Stromdichte auf das Dendritenwachstum auswirkt. Dieses Verhalten sowie die daraus resultierende Lebenszeiterwartung einer Batterie soll mit Hilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie und Flugzeit-Sekundärelektronen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) untersucht werden.

3.5.2 Zusammenfassung der Publikation

Im ersten Schritt wurde sich das Verhalten der Spannung beim Anlegen einer konstanten Stromdichte an symmetrische Zellen mit $\text{Li} \mid \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \mid \text{Li}$ über mehrere Zyklen angeschaut. Dabei wurden zwei unterschiedliche Stromdichten ($0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 60 min und $0,30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 5 min) angelegt und die steigende Überspannung während des Haltens der konstanten Stromdichte miteinander verglichen. In der Literatur ist bekannt, dass die positive und negative Überspannung beim Anlegen einer konstanten Stromdichte in symmetrischen Zellen mit anderen Festelektrolyten symmetrisch steigt. Im Gegensatz dazu kann hier gezeigt werden, dass die positive und negative Überspannung für die symmetrische Zelle mit $\text{Li}_6\text{PS}_6\text{Cl}$ symmetrisch wie auch unsymmetrisch zunimmt. Die negative Überspannung zeigt einen Anstieg beim Auflösen (Stripping) und Zyklisieren. Daraus resultiert die Vermutung, dass dieser Anstieg ein entscheidender Punkt für das Verständnis der Lebenszeit einer Batterie und dem Mechanismus des Lithium-Dendritenwachstums ist. Nach dem Ohmschen Gesetz ist die Spannung proportional zum Widerstand. Im weiteren Verlauf der Publikation wird dieses Verhalten genauer untersucht.

Wie auch in der Literatur berichtet wird, ist ein möglicher Grund für einen steigenden Widerstand eine SEI Bildung. Dafür ist es wichtig sich die Grenzfläche zwischen dem Festelektrolyten und der Lithium-Metall-Elektrode genauer anzuschauen. Dazu wurden XPS Messungen an der Lithium-Metall-Fläche sowie der Elektrolyt-Fläche nach dem Entfernen beider voneinander gemacht. Diese ergaben jedoch keine klaren Hinweise auf eine SEI Bildung an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und Lithium. Es konnten lediglich an der Lithium-Oberfläche Rückstände gefunden werden, die auf eine mögliche SEI hindeuten. Jedoch konnten dort keine Beweise für eine SEI Bildung während der Zyklisierung gefunden werden.

Mit einem anderen Ansatz wurde das Grenzflächenverhalten zwischen Festelektrolyt und Lithium weiter untersucht. Dazu wurde eine symmetrische Zelle aus $\text{Li} \mid \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \mid \text{Li}$ mit einer Referenzelektrode entwickelt. In der Mitte des Elektrolyt Presslings der symmetrischen Zelle befindet sich ein mit Gold beschichteter Wolframdraht (siehe Abbildung 34 b)), der zunächst mit Lithium beschichtet wurde, um ein konstantes Potential der Referenzelektrode zu erhalten. Danach wurde eine konstante Stromdichte ($0,30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) angelegt und einmal die Grenzfläche an der Seite der Lithium-Auflösung und einmal an der Seite der Lithium-Abscheidung mittels Impedanzspektroskopie untersucht. In Abbildung 34 a) sind die Impedanzspektren zwischen der Seite der Lithium-Auflösung (Stripping) und der Referenzelektrode zu sehen, wobei die Menge an abgelöstem Lithium variiert und mit Hilfe der Faradayschen Gesetze bestimmt wurde. Zudem ist der Äquivalentschaltkreis gezeigt, mit dem die Impedanzspektren gefittet wurden. Der Widerstand R_l beschreibt dabei den Elektrolyt-Widerstand. Über die Abschätzung der Kapazitäten mit Hilfe der Brug Formel folgt, dass der erste Halbkreis ($R_2 \parallel CPE_2$) Korngrenzen-Prozesse ($10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$) des Elektrolyten widerspiegelt. Der zweite Halbkreis ($R_3 \parallel CPE_3$) kann der Grenzfläche zwischen Lithium und dem Festelektrolyten ($10^{-7} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$) zugeordnet werden und der dritte Halbkreis ($R_4 \parallel CPE_4$) zeigt eine chemische Kapazität ($10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Im Tieffrequenzbereich kann ein Warburg-Short-Verhalten beobachtet werden. Weiterhin zeigt sich, dass der Elektrolyt-Widerstand wie auch

der Widerstand des Korngrenzen-Prozesses des Elektrolyten konstant bleibt mit steigender Menge an abgelöstem Lithium. Der Grenzflächen-Widerstand R_3 zwischen Lithium und Elektrolyt hingegen steigt. Dieser Grenzflächen-Widerstand repräsentiert wiederum den durchschnittlichen Kontakt-Widerstand zwischen Lithium und Elektrolyt, somit geht mit einem steigenden Grenzflächen-Widerstand eine sinkende Kontaktfläche einher. Diese sinkende Kontaktfläche kann folgende Erklärungsmöglichkeiten haben. Zum einen könnte sich eine ionisch isolierende SEI bilden, sodass eine verringerte Kontaktfläche durch entstandene Zersetzungsprodukte zwischen Lithium und Elektrolyten entsteht. Zum anderen könnte ein erhöhter Widerstand mit Leerstellen im Lithium an der Grenzfläche einhergehen, da somit der Grenzflächenkontakt verringert wird (siehe Abbildung 35). Im Weiteren lässt sich beobachten, dass die Beiträge der chemischen Kapazität sowie des Warburg-Short-Verhaltens deutlich zunehmen mit steigender Menge an Lithium. Das deutet darauf hin, dass ein Einfluss eines zusätzlichen Effekts noch für die Erhöhung des Widerstandes verantwortlich ist.

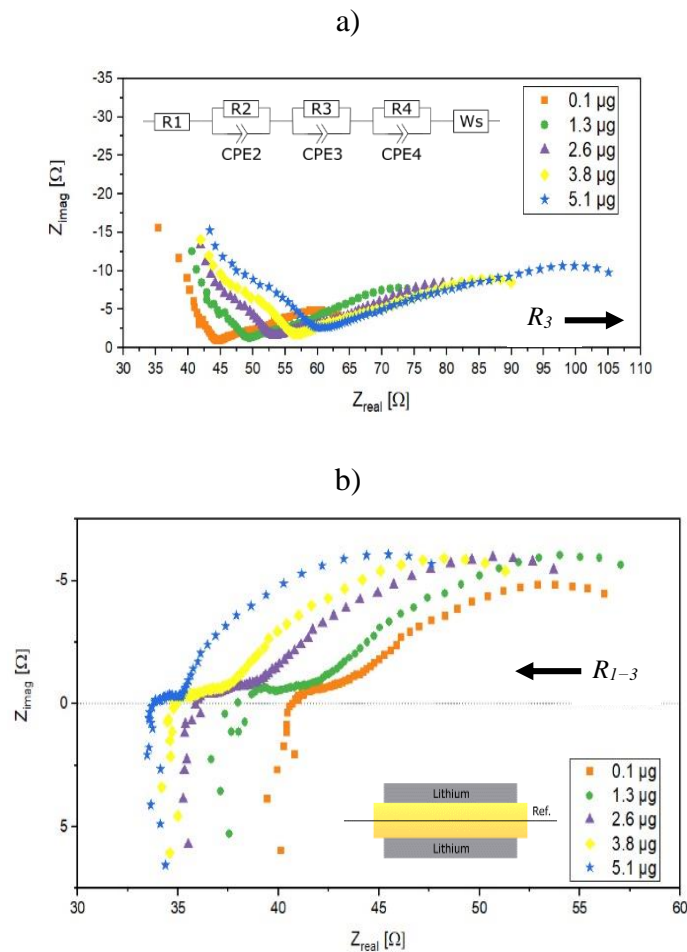


Abbildung 34: a) Impedanzspektren an der Grenzfläche der Seite der Lithium-Auflösung (Stripping) und der Referenzelektrode während dem Anlegen einer konstanten Stromdichte von $0,30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Menge an abgelöstem Lithium wurde mit Hilfe der Faradayschen Gesetze bestimmt und in der Legende aufgeführt. Zudem ist der zum Fitten verwendete Äquivalentschaltkreis gezeigt. Der Pfeil symbolisiert die Zunahme des Widerstandes R_3 . b) Impedanzspektren an der Grenzfläche der Seite der Lithium-Abscheidung (Plating), welche einen besseren Kontakt andeuten. Zudem ist der schematische Aufbau der symmetrischen Zelle mit Referenzelektrode gezeigt. Der Pfeil symbolisiert die Abnahme der Widerstände R_{1-3} .

Im Weiteren wurden auch Impedanzspektren zwischen der Seite der Lithium-Abscheidung (Plating) und der Referenzelektrode mit verschiedenen Mengen an abgeschiedenem Lithium aufgenommen, welche in Abbildung 34 b) zu sehen sind. Aufgrund von induktiven Beiträgen im Hochfrequenzbereich, können hier die Korngrenzen Prozesse des Elektrolyten und die Grenzflächenprozesse zwischen Lithium und Elektrolyt nicht voneinander getrennt werden. Es lässt sich aber sagen, dass der Widerstand dieser Prozesse mit steigender Menge an Lithium abnimmt, was gegensätzlich zu den Ergebnissen beim Stripping ist. Wenn davon ausgegangen wird, dass der Elektrolyt-Widerstand und dessen Korngrenzen-Widerstand gleichbleiben, kann behauptet werden, dass beim Abscheiden von Lithium der Grenzflächen-Widerstand zwischen Lithium und Elektrolyt abnimmt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Kontakt der Grenzfläche wichtig bei der Untersuchung des Lithium-Dendritenwachstums und nicht zu vernachlässigen ist. Weiterhin bleibt jedoch offen, ob diese Effekte an der Grenzfläche größer sind als der Einfluss einer SEI. Zudem kann beobachtet werden, dass die Beiträge der chemischen Kapazität und des Warburg-Short-Verhaltens einen Halbkreis ausbilden, was auf zusätzliche Effekte hindeutet, welche nun im Weiteren noch genauer betrachtet wird.

Ein Warburg-Short-Impedanzverhalten trägt einen signifikanten Beitrag zur gesamten Grenzflächen-Impedanz bei. Eine mögliche Erklärung des Warburg-Short-Verhaltens ist in Abbildung 35 illustriert. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass bei diesen Messungen nur ein sehr geringer Druck (6 MPa) an die Messzelle angelegt wurde. Somit ist der mechanische Kontakt zwischen Lithium, einer möglichen SEI und dem Festelektrolyten nur sehr schwach.

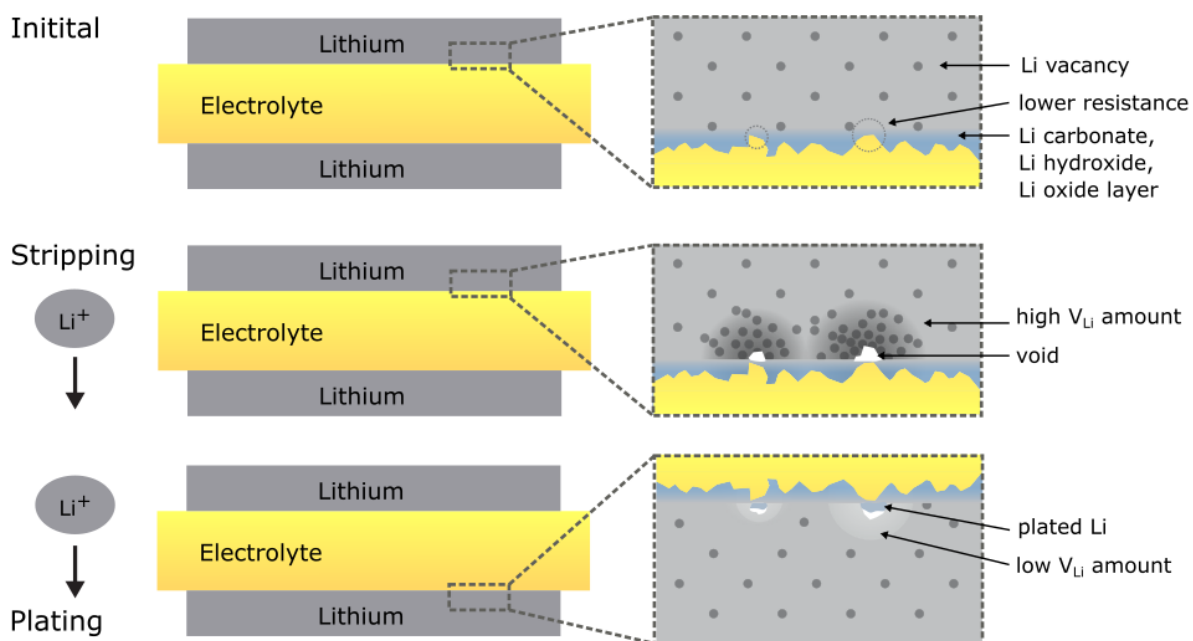


Abbildung 35: Illustration des Lithium-Leerstellen Gradienten. Anfänglich sind die Lithium-Leerstellen homogen in der Lithium Elektrode verteilt. Während des Ablösens migrieren Lithiumionen zur anderen Seite und Lithium-Leerstellen entstehen an den Stellen von denen Lithium weg migriert.

Die Lithium-Leerstellen können nicht schnell genug diffundieren, was zu einem Lithium-Diffusionsgradienten führt. An der anderen Seite, wo Lithium abgeschieden wird, bilden die Lithiumionen mit den Elektronen elementares Lithium und die Menge an Lithium-Leerstellen steigt unterhalb der abgeschiedenen Stellen. Die Diffusion der Lithium-Leerstellen ist nicht schnell genug, was zu einem Lithium-Leerstelldiffusionsgradienten führt.

Wird zunächst der anfängliche Zustand beim Stripping betrachtet (oberste Illustration), zeigt sich, dass der Auflösungs-Strom lateral sehr inhomogen verteilt ist, zum einen wegen des lateral inhomogenen Lithiumionentransport-Widerstands der SEI, welche sich auf dem Lithium-Metall befindet (Lithiumoxid, Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid; blaue Schicht in der Illustration) und zum anderen wegen des lateral inhomogenen Kontakts zwischen der SEI und dem Festelektrolyten. An den lokalen Kontaktpunkten können die Lithiumionen in den Festelektrolyten migrieren, wodurch Lithium-Leerstellen an der Grenzfläche entstehen, die in die Lithium-Metall-Elektrode diffundieren müssen. Hier ist nun die Frage, ob der Ausbreitungswiderstand der Lithiumionen-Migration oder der Lithium-Leerstelldiffusion größer ist. Dazu wird sich die Nernst-Einstein-Gleichung angeschaut. Bei einem Selbstdiffusionskoeffizient von Lithium zwischen 10^{-11} und $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei einer Lithium-Konzentration von $0,1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ergibt sich ein Lithium-Transportkoeffizient von $3 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wird dieser nun mit der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (ungefähr $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) verglichen, ergibt sich ein deutlich höherer Wert für die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten. Daraus folgt, dass die Lithium-Leerstelldiffusion der lokalen Stromstellen limitierend ist und nicht die Migration der Lithiumionen im Elektrolyten. Somit entsteht das Warburg-Short-Verhalten durch den Ausbreitungswiderstand der Lithium-Leerstelldiffusion. Die laterale Größe der lokalen Stromstellen sollte recht heterogen verteilt sein. Daraus folgt, dass eine breite Verteilung der Warburg-Short-Impedanz entsteht, was sich in einem nicht idealen Verhalten äußert, mit Winkeln kleiner als 45° im Bereich der hohen Frequenzen der Warburg-Short-Impedanz. An den Kontaktflächen mit dem höchsten Auflösungs-Strom findet eine Lithium-Anreicherung statt, wodurch nahe der Kontaktflächen Lithium-Leerstellen (siehe mittlere Illustration) entstehen.

Weiter wird die Abscheidung des Lithiums (Plating) in der untersten Illustration betrachtet. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass die Abscheidung von Lithium an der Drei-Phasen-Grenze zwischen Lithium-Metall, den Lithium-Leerstellen und dem Elektrolyten stattfindet. Somit findet der Abscheidungs-Stromfluss primär an den Stellen statt, an denen zuvor der höchste Auflösungs-Strom floss und wo Lithium-Leerstellen entstanden sind. Dadurch sollten die lokalen Stromstellen besser definiert sein als zuvor und die vorher breite Verteilung des Warburg-Short-Verhaltens wird begrenzter. Das führt zu einem idealeren Warburg-Short-Verhalten, was auch in den Impedanzspektren in Abbildung 34 b) zu beobachten ist.

Im Weiteren wurden druckabhängige Impedanzspektren in einer symmetrischen Zelle $\text{Li} | \text{Festelektrolyt} | \text{Li}$ aufgenommen. Diese Impedanzspektren sind in Abbildung 36 gezeigt. Der Druck beeinflusst den Kontakt zwischen der Lithium-Elektrode und dem Festelektrolyten und zeigt somit einen starken Einfluss auf das niederfrequente Warburg-Short-Verhalten. Für die druckabhängigen Experimente wurde der amorphe Festelektrolyt $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ verwendet. Dieser hat eine Leitfähigkeit von $0,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, welche im selben Bereich des zuvor verwendeten Elektrolyten liegt. Somit hat auch der amorphe Elektrolyt eine signifikant höhere Leitfähigkeit als der Lithium-Transportkoeffizient von Lithium-Metall. Nach dem Bau der symmetrischen Zelle wurde ein variabler Druck an die Zelle angelegt und Impedanzspektren aufgenommen, ohne dass ein DC Potential angelegt wurde.

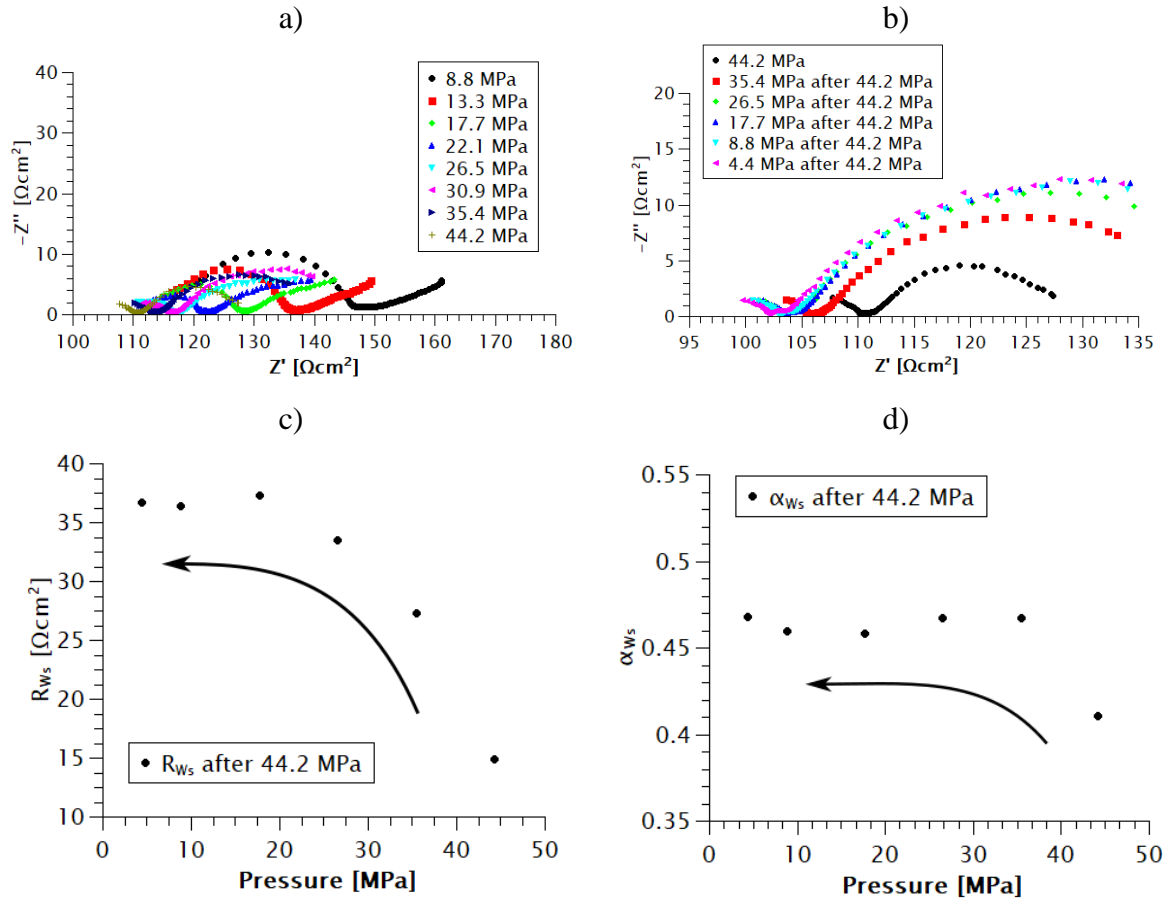


Abbildung 36: Druckabhängige Impedanzspektren einer symmetrischen Zelle Li | Festelektrolyt | Li, mit dem amorphen Festelektrolyten $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ (mit einer Leitfähigkeit von $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). a) Impedanzspektren mit steigendem Druck von 8,8 MPa bis 44,2 MPa. b) Impedanzspektren während der Druckabnahme von 44,2 MPa bis 4,4 MPa. c) Warburg-Short-Widerstand aus den gefitteten Spektren aus b). d) Warburg Exponent aus den gefitteten Spektren aus b).

In Abbildung 36 a) sind die Impedanzspektren mit einem steigenden Druck von 8,8 MPa bis 44,2 MPa gezeigt. Bei niedrigem Druck kann ein nicht ideales Warburg-Short-Verhalten beobachtet werden. Mit steigendem Druck wird das Warburg-Short-Verhalten zunehmend idealer. Dieses ideale Verhalten zeigt sich auch bei wieder sinkendem Druck, siehe Abbildung 36 b). In der Literatur wird angenommen, dass bei Lithium-Metall und dem Festelektrolyten LLZO der Grenzflächenkontakt durch den angelegten Druck und der Vickers Härte von Li Metall bestimmt wird. Allerdings gilt dies nur, wenn der angelegte Druck deutlich kleiner ist, als die Vickers Härte von Lithium-Metall. In der Literatur werden verschiedene Vickers Härten für Lithium-Metall angegeben, bspw. 6 MPa oder 49 MPa. Daraus zeigt sich, dass der angelegte Druck in den gezeigten Impedanzspektren zumindest vergleichbare Werte der Vickers Härte von Lithium aufweist oder diese sogar überschreitet. Das würde darauf hindeuten, dass ein annähernd idealer Kontakt zwischen Lithium und Festelektrolyt besteht. Allerdings zeigen die Impedanzspektren, dass der Grenzflächen-Widerstand mit steigendem Druck sinkt, was darauf hindeutet, dass die relevante Härte, die die Grenzfläche beeinflusst, deutlich höher sein muss als die Vickers Härte von Lithium-Metall. In der Literatur lassen sich Vickers Härten für Li_2O , LiOH und Li_3N im Bereich von 600 MPa finden. Auf der anderen Seite werden für sulfidische Materialien (Festelektrolyte) Vickers Härten von mehreren Gigapascal gefunden. Somit

bestimmt die SEI auf dem Lithium-Metall die Kontaktfläche zum Festelektrolyten. Daraus folgt, dass ein Anwenden von 8,8 – 44,2 MPa mit steigendem Druck zu einer steigenden Kontaktfläche führt. Wenn nun der Kontakt zwischen der SEI und dem Festelektrolyt deutlich besser wird mit steigendem Druck, dann sollte der lokale AC Strom primär durch den lokalen SEI-Widerstand bestimmt werden. Bei diesen niedrigen SEI-Widerständen sind die Kontaktstellen lateral homogen verteilt, sodass die Ausbreitung der Lithium-Leerstellendiffusion an diesen Stellen ein ideales Warburg-Short-Verhalten zeigen sollten. Während der Druckverringerung bleibt das Warburg-Short-Verhalten überwiegend ideal, was in Abbildung 36 c) durch Auftragen des Warburg-Short-Widerstandes und in d) durch Auftragen des Warburg Exponenten jeweils gegen den Druck gezeigt ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit abnehmendem Druck die Anzahl der Kontaktstellen sinkt, aber die Kontaktstellen lateral homogen verteilt sind, was mit dem Erhalt des idealen Warburg-Short-Verhaltens einher geht.

Zudem wurde in symmetrischen Zellen aus $\text{Li} | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Li}$ untersucht, wie sich der Effekt der Lithium-Abscheidung auf die Lebenszeit der Batterie auswirkt. Dabei wurde festgestellt, dass die Menge an abgeschiedenem Lithium bzw. die Menge an Lithium, die pro Halbzyklus bewegt wird, die Lebenszeit der Batterie stark beeinflusst, wohingegen die angelegte Stromdichte keine Rolle dabei spielt. Um das Verhalten bei der Lithium-Abscheidung besser zu verstehen, wurden ToF-SIMS Messungen durchgeführt. Dazu wurde sich die Abscheidung von Lithium an Edelstahl in der Zelle $\text{Li} | \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} | \text{Edelstahl}$ angeschaut. Lithium zeigt ein keimähnliches Abscheidungsverhalten, was einen besseren Kontakt der Lithium-Elektrode zum Elektrolyten ermöglicht. Werden nun die Abscheidungsmengen an Lithium miteinander verglichen, ergibt sich folgendes. Bei kleinen Lithium-Abscheidungsmengen kann eine höhere lokale Stromdichte beobachtet werden, was mit einer kürzeren Batterie-Lebenszeit einher geht. Mittlere Lithium-Abscheidungsmengen verursachen eine höhere keimartige Ablagerung, was in weniger hohen Stromdichten resultiert und damit längeren Batterie-Lebenszeiten. Und bei großen Lithium-Abscheidungsmengen interagieren die Keime miteinander, sodass sich diese auch auf bereits abgeschiedenem Lithium anlagern, was zu einem besseren Kontakt zwischen Lithium und dem Festelektrolyten führt. Jedoch ist an diesen Stellen die lokale Stromdichte voraussichtlich hoch, was zu schnellerem Lithium-Dendritenwachstum und somit zu einer kurzen Lebenszeit führt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Lebenszeit einer Lithium-Metall-Batterie von der Kapazität beim Zyklisieren abhängt, wobei diese individuell für die jeweilige Stromdichte ist. Eine SEI sollte bei der Betrachtung nicht vernachlässigt werden, jedoch sollte der hauptsächliche Fokus bei der Untersuchung von Batterie-Lebenszeiten auf der Kontaktfläche zwischen Lithium und Elektrolyt liegen. Zudem sollte der Einfluss von Lithium-Leerstellen und der Kontaktfläche zwischen Lithium und Elektrolyten auch bei der Diskussion über Batterie-Kurzschlüsse durch Lithium-Dendrite mit berücksichtigt werden.

3.5.3 Erklärung des Eigenanteils

Die Hauptarbeiten dieses Paper wurden von Frau Schlenker am Institut für Angewandte Materialien am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt. Dabei wurde diese durch die wissenschaftliche Betreuung von Herrn Dr. Indris und Herrn Prof. Ehrenberg geführt. In Kooperation mit dem Campus für Forschung und Vorausbildung der Firma Robert Bosch GmbH wurden die Arbeiten durch Herrn Stępień, Herrn Koch, Herrn Hupfer, Frau Fuchs und Herrn Wilhelmi unterstützt. Alle Messungen und Auswertungen, außer die im folgenden Absatz erläuterten, wurden von ihnen übernommen.

Die Messung und die Auswertung der druckabhängigen Impedanzspektren der symmetrischen Zelle Li | Festelektrolyt | Li mit dem Festelektrolyten $0,33 \text{ LiI} + 0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4$ wurden von mir durchgeführt, unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Roling. Die Kommunikation mit Frau Schlenker wurde von Herrn Prof. Roling übernommen.

Die Anfertigung und Ausarbeitung des Manuskripts zu den Textpassagen der druckabhängigen Impedanzspektren erfolgte durch Herrn Prof. Roling und mich. Alle weiteren Textpassagen sowie das Einreichen des Manuskriptes bei der Fachzeitschrift *ACS Applied Materials & Interfaces* wurde von Frau Schlenker übernommen, die auch die Korrespondenz mit dem Editor sowie den Gutachtern übernahm.

4 Zusammenfassung

In dieser Dissertation wurde das Festelektrolytsystem $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ charakterisiert und die Anwendung des Festelektrolyten der Zusammensetzung $0,67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{LiI}$ in Festkörperbatterien (ASSB) überprüft. Insgesamt sind fünf Publikationen zu dieser Thematik entstanden. Drei Publikationen legen den Schwerpunkt auf die Charakterisierung des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$, wobei die Lithiumionen-Leitfähigkeit, die Lithiumionen-Dynamik sowie die strukturellen Änderungen nach einer Temperaturbehandlung im Fokus liegen. In den anderen beiden Publikationen wird der Festelektrolyt $0,67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{LiI}$ für die Anwendung in ASSBs verwendet. Zum einen wird dieser in der Kompositkathode eingesetzt und die Austauschstromdichte zwischen zwei unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien und dem Festelektrolyten bestimmt. Zum anderen wird der Kontakt des Festelektrolyten zu Lithium-Metall druckabhängig untersucht. Diese Messungen helfen bei einer Beurteilung zur Lebenszeit einer Lithium-Metall-Batterie unter der Verwendung von sulfidischen Festelektrolyten.

Zwei Publikationen zur Charakterisierung des Elektrolytsystems $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ beziehen sich auf die Untersuchung der Zusammensetzung $0,67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{LiI}$. In dieser konnte eine enorme Leitfähigkeitserhöhung des amorphen Ausgangsmaterial von $0,8 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $6,5 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ nach einem einzelnen Tempersschritt auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt werden. Die Ursache dieser Leitfähigkeitserhöhung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) und ^7Li -Kernspinresonanz (NMR) auf Strukturänderungen in der amorphen Matrix sowie der Lithiumionen-Dynamik vor und nach der Temperaturbehandlung untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Festelektrolyt auch nach einer Temperaturbehandlung noch weitestgehend amorph ist. Auch in der Lithiumionen-Dynamik konnte die Existenz von unterschiedlich gut leitfähigen Phasen nicht festgestellt werden, woraus auf einen schnelleren Ionentransport in der amorphen Phase nach der Temperaturbehandlung geschlossen wurde. Diese Hypothese konnte mittels Positronen-Annihilations-Spektroskopie untermauert werden, da eine Erhöhung des freien Volumens im Festelektrolyten nach der Temperaturbehandlung gezeigt werden konnte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein neuer Leitfähigkeitserhöhungs-Mechanismus postuliert, der einen schnellen Ionentransport nach einer Temperaturbehandlung auf Strukturänderungen in der amorphen Phase zurückführt. Dieser Effekt wurde in einer weiteren Publikation mit verschiedenen ^7Li -NMR-Messungen noch tiefgehender in der Lithiumionen-Dynamik untersucht. Dabei wurden ^7Li -Spin-Gitter-Relaxation-Messungen und eine Linien-Form-Analyse durchgeführt, um die lokale Sprung-Bewegung der Lithiumionen zu untersuchen. Weitere Methoden wie ^7Li -Field-Cycling-Relaxometrie und statische Feldgradient Techniken wurden verwendet, wodurch auch Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithiumionen bestimmt werden konnten. Insgesamt unterstützten diese Messungen die zuvor aufgestellte Hypothese eines schnelleren Ionentransports in der amorphen Phase des Festelektrolyten $0,67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{LiI}$.

Da die Ursache für den schnellen Ionentransport in der amorphen Phase noch nicht verstanden war, wurden die Untersuchungen erweitert und das Festelektrolytsystem $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ für $x = 0 - 0,5$ charakterisiert, um offene Fragen des neuen Leitfähigkeitserhöhungs-

Mechanismus zu klären. In der entstandenen Publikation 3.3 wurden die Kristallisationstemperaturen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt, um die Leitfähigkeits-erhöhung systematisch in Bezug auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen. Es wurden wieder XRD und ^7Li -NMR-Messungen durchgeführt, die weiter durch ^{31}P -NMR-Messungen unterstützt wurden. Die systematische Charakterisierung des Festelektrolytsystems zeigte für verschiedene LiI Anteile x ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Dabei wurde die Temperaturbehandlung immer 10 K unterhalb des ersten Kristallisationspeaks durchgeführt, welcher mittels DSC bestimmt wurde. Eine strukturelle Einteilung in drei Gruppen erfolgte mittels XRD und Raman-Spektroskopie, wobei in allen Fällen nanokristalline Verbindungen entstanden. Für $x = 0 - 0,15$ wurde hauptsächlich die Entstehung von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und für $x = 0,45$ und $0,5$ die Entstehung von $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ beobachtet. Das Auftreten dieser nanokristallinen Strukturen zeigte eine geringe Leitfähigkeitserhöhung. Eine enorme Leitfähigkeitserhöhung konnte für $x = 0,2 - 0,4$ beobachtet werden, wobei das Entstehen der Thio-LISICON II Phase ab $x = 0,2$ für diese Erhöhung verantwortlich ist. Die Existenz einer superionischen Thio-LISICON II Phase wurde auch schon in der Literatur beobachtet. Die Leitfähigkeitserhöhung bis $x = 0,4$ konnte durch die Bestimmung der Lithiumionen-Dynamik mittels ^7Li -NMR-Messungen bestätigt werden. Allerdings wurde eine Abnahme dieser Thio-LISICON II Phase mit steigendem LiI Anteil festgestellt, wohingegen eine Zunahme der Leitfähigkeit zu erkennen war. Dieses widersprüchliche Verhalten deutet auf weitere nanokristalline Phasen mit guter ionischer Leitfähigkeit hin. Diese Ergebnisse wurden auch durch die ^{31}P -NMR-Messungen bestätigt. Zudem konnten weitere strukturelle Änderungen noch detailreicher verfolgt werden. Aufgrund des Auftretens einer nanokristallinen $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase bei $x = 0,33$, die im XRD nicht feststellbar war, wurde die Entstehung einer hoch fehlgeordneten $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase für die weitere Leitfähigkeitserhöhung mit einer maximalen Leitfähigkeit bei $x = 0,4$ postuliert. Diese fehlgeordnete $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase grenzt sich dabei klar von der für $x = 0,45$ und $0,5$ entstandenen $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase ab, da diese Reflexe im XRD aufweist. Auch die Ergebnisse aus der Raman-Spektroskopie zeigten diese Unterschiede. Somit konnte gezeigt werden, dass bei einer Temperaturbehandlung des kugelmahlenden Elektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ die Entstehung verschiedener nanokristalliner Phasen für eine Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich sind. Dabei wird die ursprüngliche amorphe Phase komplett umgewandelt. Schließlich wurde damit gezeigt, dass der schnelle Ionentransport nach einer Temperaturbehandlung in der amorphen Phase aus den Publikationen 3.1 und 3.2 nicht mehr haltbar ist.

In der vierten Publikation 3.4 wurde der Festelektrolyt $0,67\text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33\text{LiI}$ in Festkörperbatterien angewendet. Dieser wurde in der Kompositkathode im Vergleich mit zwei unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien und als Separator verwendet. Es wurde die Austauschstromdichte zwischen dem Kathodenaktivmaterial (CAM) und dem Festelektrolyten bestimmt. Dabei diente Indium als Anodenmaterial. Im Vergleich standen die beiden einkristallinen Kathodenaktivmaterialien LiCoO_2 (LCO) und $\text{LiNi}_{0,83}\text{Mn}_{0,06}\text{Co}_{0,11}\text{O}_2$ (NMC). Beide CAM waren mit einer LiNbO_3 -Beschichtung versehen. Die Dicke der Kompositkathode wurde variiert und die Festkörperbatterien in einem Ladezustand von 50 % impedanzspektroskopisch untersucht. Eine Interpretation dieser erfolgte über das Transmission-Line-Modell (TLM). Mit Hilfe des TLMs wurde dann die Austauschstromdichte für beide CAM im Kontakt mit dem Festelektrolyten $0,67\text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33\text{LiI}$ bestimmt. Dabei

waren einige Parameter des TLMs experimentell bestimmbar. Die weiteren Parameter, wie die Tortuosität τ_{Li^+} , der Lithium-Diffusionskoeffizient im CAM D_{CAM} , die nicht ideale Doppelschicht-Kapazität mit den Parametern Q_{DL} und β sowie die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials in Bezug auf die Lithium-Konzentration im CAM dU/dc_{Li} konnten durch Literaturwerte, weitere elektrochemische Messungen und dem Fitten der erhaltenen Impedanzspektren abgeschätzt werden. Mittels dieser Startwerte konnten Impedanzspektren der dickenabhängigen Kompositkathoden nach dem TLM simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Somit war eine Bestimmung der Austauschstromdichte für beide Materialien möglich. Die Austauschstromdichten der beiden CAM unterschieden sich dabei deutlich. Für LCO konnte ein Wert von $25,8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ abgeschätzt werden. NMC hingegen zeigte einen deutlich niedrigeren Wert von $0,11 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Ein Literaturvergleich der ermittelten Austauschstromdichten erfolgte mit flüssigen Lithiumionen-Batterien. Für LCO-basierte Elektroden mit Flüssigelektrolyten wurde eine Austauschstromdichte von $0,4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ publiziert, welche mehr als eine Größenordnung kleiner ist, als die in LCO-basierten Kompositkathoden in ASSBs. NMC-basierte Elektroden mit einem Flüssigelektrolyten zeigten Austauschstromdichten im Bereich von $2 - 4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, welche etwa eine Größenordnung höher sind, als die in Kompositkathoden in ASSBs gefundene Austauschstromdichte.

Das Elektrolytsystem $0,67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0,33 \text{ LiI}$ wurde zudem im Kontakt mit elementarem Lithium druckabhängig untersucht. Diese Ergebnisse wurden im Rahmen der Publikation 3.5 zum Verständnis der Lebenszeit einer ASSB mit sulfidischen Festelektrolyten und Lithium-Metallelektroden publiziert. Es wurde mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen und der Verwendung von Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Flugzeit-Sekundärelektronen-Massenspektrometrie die Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Lithium-Metall bei Abscheidungs- und Auflösungs-Experimenten analysiert. Es wurde festgestellt, dass der Einfluss einer Festelektrolytinterphase an der Grenzfläche berücksichtigt werden sollte. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Lebenszeit einer Lithium-Metall-Batterie ist jedoch die Betrachtung der Grenzfläche zwischen Lithium-Metall und Festelektrolyt. Zum einen muss die Bildung von Lithium-Leerstellen im Lithium-Metall beim Ablösen von Lithium berücksichtigt werden. Zum anderen muss das keimartige Abscheiden des Lithiums betrachtet werden, da dort ein besserer Kontakt zwischen Festelektrolyt und Lithium erzeugt wird. An diesen Kontaktstellen können hohe lokale Stromdichten erreicht werden, was zu einem schnelleren Dendritenwachstum und einer kürzeren Batterie-Lebenszeit führt.

5 Summary

In this dissertation, the ion transport properties of the ball-milled solid electrolyte system $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ as well as the application of the electrolyte with $x = 0.33$ in all-solid-state batteries (ASSB) were characterized. The obtained results were published in five articles. Three publications deal with the characterization of the solid electrolyte system $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$. Here, the lithium ion conductivity, the lithium ion transport and the structural changes in this system were investigated after a single annealing step of the solid electrolyte (SE). In the other two publications the SE $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ was used in ASSBs. On the one hand the solid electrolyte was applied in the composite cathode with two different active materials. For this purpose, thickness-dependent composite cathodes were examined and the exchange current density was determined for both active materials. On the other hand, the pressure-dependent behavior of the SE $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ in contact to lithium metal was analyzed. These results were used to assess the lifetime of a lithium ion battery.

In the first publication, the SE $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ was characterized after a single annealing step. The lithium ion conductivity after this single annealing step at 180°C increases from $0.8 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $6.5 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. This huge conductivity enhancement was examined by X-ray diffraction (XRD) and ^7Li nuclear magnetic resonance (NMR), especially with respect to the structural changes and the lithium ion dynamic after the single annealing step. It was found that the amorphous structure of the SE is still detectable after the heat treatment. Also the lithium ion dynamic shows only a single broad distribution of lithium ion jump rates, but no bimodal distribution, so that a fast ion transport in the amorphous phase also is established after the single annealing step. Positron-annihilation-lifetime-spectroscopy was carried out to test this hypothesis. With this method, an increase of the free volume in the material after the annealing step was found. Hence, a novel conductivity enhancement mechanism was suggested, which is based on a faster lithium ion transport in the amorphous phase. In a second publication, this mechanism was further investigated by different ^7Li NMR measurements. With ^7Li spin-lattice relaxation and line-shape analysis the local hopping motion of the lithium ions were ascertained. Furthermore, ^7Li field cycling relaxometry and the static field gradient technique were used as well to measure self-diffusion coefficients of the lithium ions. Altogether the hypothesis of a faster lithium ion transport in the amorphous phase after a single annealing step in the SE $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ was confirmed.

For further investigations of this conductivity enhancement mechanism, the solid electrolyte system $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ was investigated for different compositions in the range $x = 0 - 0.5$. In the third publication the crystallization temperature of $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ was measured by differential scanning calorimetry and all samples were annealed at 10 K below the first crystallization peak. To obtain more information on the crystallization behavior of this electrolyte system, XRD, ^7Li NMR and ^{31}P NMR measurements were performed. The systematic characterization of $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ showed a different crystallization behavior depending on the LiI amount x . It is mentioned that at all stoichiometries, nanocrystallites were found. The stoichiometries could be subclassified into three groups by XRD and Raman spectroscopy, according to the observed crystallization behavior. In the first group with

$x = 0 - 0.15$, the formation of mostly β - Li_3PS_4 is found, in the group for $x = 0.45$ and 0.5 , predominantly the formation of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. In both cases a small conductivity enhancement after annealing is observed. On the contrary, a huge conductivity enhancement exists in case of the third group ($x = 0.2 - 0.4$). The thio-LISICON II phase was identified to be responsible for a drastic conductivity enhancement for a composition of $x = 0.2$. Also in previous research a superionic thio-LISICON II phase was reported. The conductivity was increased with a higher LiI content up to $x = 0.4$, however to a lesser extent. The ^7Li NMR measurements affirmed this increase in conductivity. Interestingly, in this group the ratio of the thio-LISICON II phase decreased with ascending LiI amount, which did not agree with an increasing conductivity. Hence, it is expected that other nanoscale phases exist with high lithium ion conductivities. Furthermore, ^{31}P NMR measurements confirmed this results and carried out these structural changes in more detail. The observation of nanoscale $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ for $x = 0.33$ suggests a highly conductive disordered $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase which increases with increasing LiI amount, but is not detectable by XRD. This disordered phase must be clearly distinguished from the $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase which is formed for $x = 0.45$ and 0.5 , detected by Bragg peaks in the XRD. The same trend can be observed in the Raman spectra. Consequently, it is expected that different nanoscale crystallites influence the conductivity enhancement in the ball-milled solid electrolyte system $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$. Especially, there are likely other superionic crystalline phases which have even higher ionic conductivities than the thio-LISICON II phase. Knowing this, a faster ion transport in the amorphous phase after a single annealing step can be excluded, in contrast to the interpretation put forward in the first and second publication.

In the fourth publication, the solid electrolyte $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ was used in all-solid-state batteries. Thereby, two different cathode active materials (CAM) were compared. The solid electrolyte $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ was used as separator and as electrolyte in the composite cathode. Indium was used as anode material. Thickness-dependent composite cathode measurements in ASSBs were carried out. A comparative case study of the single crystalline active materials LiCoO_2 (LCO) and $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ (NMC) with a LiNbO_3 coating was performed to determine exchange current densities. Impedance spectra of ASSBs with various cathode thicknesses were measured in a state of charge of 50 %. For the interpretation of the impedance behavior, the *transmission-line model* (TLM) was used with the aim to determine the exchange current density of both cathode materials in contact to $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$. For this purpose, several parameters were fixed at experimentally determined values. Other parameters such as the tortuosity τ_{Li^+} , the lithium diffusion coefficient in CAM D_{CAM} , the non-ideal double layer capacitance parameters Q_{DL} and β as well as the dependence of equilibrium potential on lithium concentration in CAM dU/dc_{Li} could be assessed by literature, further electrochemical experiments or fitting parameters of the impedance spectra. With this starting values, impedance spectra could be simulated that reproduced the experimental behavior sufficiently well. This enabled us to evaluate values of the exchange current density for both active materials. The determined values are quite different. LCO has an exchange current density of $25.8 \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ while NMC has a distinctly lower value of $0.11 \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. They were compared to exchange current densities liquid lithium ion batteries described in literature. For LCO-based electrodes with a liquid electrolyte a value of $0.4 \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ was reported, which is more than a magnitude smaller than the exchange current density found for ASSBs in this study. However, a value in a range of $2 - 4 \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ was reported for NMC-based electrodes with liquid

electrolytes. This value is more than a magnitude higher than the exchange current density which we estimated for ASSBs.

Finally, pressure-dependent measurements of the electrolyte system $0.67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{ LiI}$ in contact with lithium metal were executed. The results were published in a fifth article where the lifetime of battery cells with a sulfide solid electrolyte and lithium metal electrodes was investigated. For this purpose, electrochemical measurements as well as X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry were carried out to examine the interface between lithium metal and the solid electrolyte after lithium stripping and plating experiments. Here, the influence of a solid electrolyte interphase had to be taken into account. A further influencing factor for the lifetime of a lithium metal battery is the interface between the solid electrolyte and lithium metal. On the one hand, lithium vacancies in the lithium metal due to stripping needed to be considered. After plating on the other hand, a seed-like growth behavior of lithium was observed. At this contact spots, higher local current densities might be existent, which lead to faster dendrite growth and thus to a shorter battery lifetime. This effects also were considered in the processing results.

6 Ausblick

Im Bereich der Charakterisierung des Festelektrolytsystems $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ bleibt weiterhin die strukturelle Aufklärung der Thio-LISICON II Phase offen. In weiteren Arbeiten müsste die strukturelle und chemische Zusammensetzung, unter Berücksichtigung der beiden unterschiedlichen Phosphor Umgebungen mit einem gemittelten Verhältnis von 2:1 aus den 2D Doppelquanten/Einquanten-NMR-Messungen, aufgeklärt werden. Dazu könnte bspw. mittels hochauflösender Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie (cryo-TEM) das Kristallisationsverhalten für $x = 0,2$ untersucht werden. Es könnten auch andere sulfidische Festelektrolyte, wie $0,8\text{Li}_2\text{S} + 0,2\text{P}_2\text{S}_5$, im Hinblick auf die entstehende Thio-LISICON II Phase charakterisiert werden, um diese Phase besser zu verstehen. Auch ein Einfluss von Lithiumiodid auf die Bildung der Thio-LISICON II Phase könnte damit in Betracht gezogen werden. Zudem benötigt die fehlgeordnete $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phase einer weiteren Untersuchung. Im Hinblick darauf könnte die Zusammensetzung für $x = 0,4$ nochmal mittels ^{31}P -NMR untersucht werden, um auch hier das fehlgeordnete $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ nachzuweisen. Eventuell bietet diese Untersuchung die Möglichkeit, detaillierte strukturelle Unterschiede in den beiden $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ -Phasen zu erhalten.

Auch die Arbeiten zur Untersuchung der dickenabhängigen Kompositkathoden in ASSBs sollten weitergeführt werden. Einerseits sollte der Einfluss des angelegten Druckes auf die Austauschstromdichte detailliert untersucht werden, um Informationen über einen minimal notwendigen Messdruck für hinreichend hohe Austauschstromdichten in ASSBs zu erhalten. Andererseits sollte das abweichende Verhalten der LCO-basierten Kompositkathoden vom Transmission-Line-Modell (TLM) in weiterführenden Messungen nochmal detaillierter betrachtet werden. Eine weitere Fortsetzung dieser Arbeiten wäre die Verwendung von anderen Festelektrolyten, wobei entweder sulfidische Festelektrolyte mit besserer Lithiumionen-Leitfähigkeit oder bspw. halidische Festelektrolyte in Betracht gezogen werden könnten. Die dabei erhaltenen Ergebnisse könnten mit dem dickenabhängigen Impedanzverhalten des Festelektrolyten $0,67\text{Li}_3\text{PS}_4 + 0,33\text{LiI}$ verglichen werden und schließlich ein Einfluss des Festelektrolyten auf die ermittelte Austauschstromdichte untersucht werden. Weiter wäre die Verwendung von anderen Aktivmaterialien oder einem anderen Beschichtungsmaterial wie bspw. Li_2ZrO_3 im Hinblick auf die Bestimmung der Austauschstromdichten interessant. Außerdem könnte in einem weiteren Schritt der Kompositkathode ein Leitadditiv hinzugefügt werden, um den Einfluss dieses Additives im Detail zu untersuchen. Auch hier könnten die ermittelten Austauschstromdichten mit denen ohne eine Zugabe von Leitadditiven verglichen werden.

Zur besseren Unterscheidung von Anoden- und Kathoden-Prozessen in einer Festkörperbatterie, könnten zu den gemessenen symmetrischen Zellen Anode | Festelektrolyt | Anode auch symmetrische Zellen Kathode | Festelektrolyt | Kathode untersucht werden. Dabei könnten auftretende Grenzflächeneffekte in der Festkörperbatterie, wie bspw. Stromabnehmer | Aktivmaterial besser identifiziert werden. Diese könnten bei der Interpretation von Impedanzspektren von ASSBs hilfreich sein und auch die Anwendung und Interpretation von theoretischen Modellen, wie das TLM, verbessern.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung, “G7 Präsidentschaftsprogramm - Globale Themen gemeinsam gestalten,” <https://www.bundesregierung.de/breg-de/suche/g7-programm-kabinettklausur-2000076>, **26.02.2022**.
- [2] BMWK - Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, “Europäischer Klima- und Energierahmen 2030,” https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Recht-Politik/EU_Klima_Energierahmen/eu_klima_und_energierahmen.html, **30.03.2022**.
- [3] BMUV - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, “Erneuerbare Energien in Zahlen,” <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen?sprungmarke=strom#uberblick>, **13.04.2022**.
- [4] BMWK - Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, “Das Erneuerbare-Energien-Gesetz,” <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Dossier/eeg.html>, **26.02.2022**.
- [5] BMUV - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, “Eneuerbare-Energien-Gesetz,” <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-gesetz#erfolg>, **30.03.2021**.
- [6] BMWi - Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale Und Internationale Entwicklung Im Jahr 2020*, **2021**.
- [7] BMUV - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, “Erneuerbare Energie im Verkehr,” <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/erneuerbare-energie-im-verkehr>, **30.03.2021**.
- [8] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, “Energy-Charts – Nettostromerzeugung in Deutschland in Woche 4 2022,” https://energy-charts.info/charts/power/chart.htm?l=de&c=DE&stacking=stacked_absolute_area&week=04&source=all&year=2022&download-format=image%2Fpng, **28.02.2022**.
- [9] BMWK – Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, “Speichertechnologien,” <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Textsammlungen/Energie/speichertechnologien.html>, **28.02.2022**.
- [10] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- [11] The Nobel Foundation, “The Nobel Prize in Chemistry 2019,” <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>, **28.02.2022**.
- [12] M. Yoshino, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, **2009**.
- [13] Süddeutsche Zeitung, “Lithium-Ionen-Akkus – Warum Smartphones plötzlich Feuer fangen,” <https://www.sueddeutsche.de/digital/lithium-ionen-akkus-warum-smartphones-plotzlich-feuer-fangen-1.3198405>, **28.02.2022**.

- [14] Der Tagesspiegel, “Samsung erklärt brennende Handys mit Batterieproblemen,” <https://www.tagesspiegel.de/wirtschaft/smartphone-galaxy-note-7-samsung-erklaert-brennende-handys-mit-batterieproblemen/19289208.html>, **28.02.2022**.
- [15] Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, M. Hirayama, *Electrochemistry* **2012**, *80*, 749–751.
- [16] J. Janek, W. G. Zeier, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–4.
- [17] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, Y. S. Meng, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6878–6933.
- [18] S. Sen, E. Trevisanello, E. Niemöller, B.-X. Shi, F. J. Simon, F. H. Richter, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 18701–18732.
- [19] Q. Zhang, D. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, H. Zhu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1–42.
- [20] S.-J. Choi, S.-H. Choi, A. D. Bui, Y.-J. Lee, S.-M. Lee, H.-C. Shin, Y.-C. Ha, *Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 31404–31412.
- [21] F. Strauss, T. Bartsch, L. de Biasi, A.-Y. Kim, J. Janek, P. Hartmann, T. Brezesinski, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 992–996.
- [22] J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, **2012**.
- [23] S. Leuther, in *Handb. Lithium-Ionen-Batterien*, **2013**, pp. 13–19.
- [24] H. S. Hirsh, Y. Li, D. H. S. Tan, M. Zhang, E. Zhao, Y. S. Meng, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001274.
- [25] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, **2005**.
- [26] M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4653–4672.
- [27] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [28] E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 253–266.
- [29] G. Nazri, R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **1984**.
- [30] G. Nazri, R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 2050–2054.
- [31] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 340–347.
- [32] K. Kanamura, H. Tamura, Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *333*, 127–142.
- [33] D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1611–1620.
- [34] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, C. Menachem, D. Bar Tow, V. Eshkenazy, *MRS Online Proc. Libr.* **1995**, *393*, 209–221.
- [35] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208–L210.
- [36] F. T. Krauss, I. Pantenburg, B. Roling, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *2101891*, DOI 10.1002/admi.202101891.
- [37] C. Täubert, M. Fleischhammer, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Wietelmann, T. Buhrmester, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A721–A728.

- [38] A. L. Michan, M. Leskes, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 385–398.
- [39] M. Weiss, R. Ruess, J. Kasnatscheew, Y. Levartovsky, N. R. Levy, P. Minnmann, L. Stolz, T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, D. Aurbach, et al., *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2101126.
- [40] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918–921.
- [41] N. Kamaya, Y. Yamakawa, S. Hama, A. Mitsui, M. Hirayama, Y. Kato, R. Kanno, T. Kamiyama, M. Yonemura, K. Kawamoto, et al., *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [42] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–7.
- [43] Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Elektrochemistry* **2016**, *84*, 210–218.
- [44] P. Bron, B. Roling, S. Dehnen, *J. Power Sources* **2017**, *352*, 127–134.
- [45] S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2012**, *211*, 42–45.
- [46] R. Koerver, W. Zhang, L. de Biasi, S. Schweidler, A. O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W. G. Zeier, J. Janek, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2142–2158.
- [47] B. Vikram Babu, K. Vijaya Babu, G. Tewodros Aregai, L. Seeta Devi, B. Madhavi Latha, M. Sushma Reddi, K. Samatha, V. Veeraiyah, *Results Phys.* **2018**, *9*, 284–289.
- [48] S. Wang, W. Zhang, X. Chen, D. Das, R. Ruess, A. Gautam, F. Walther, S. Ohno, R. Koerver, Q. Zhang, et al., *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100654.
- [49] A. L. Santhosha, L. Medenbach, J. R. Buchheim, P. Adelhelm, *Batter. Supercaps* **2019**, *2*, 524–529.
- [50] S. Randau, D. A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W. G. Zeier, et al., *Nat. Energy* **2020**, *5*, 259–270.
- [51] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6735–6741.
- [52] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 711–714.
- [53] A. Sakuda, K. Kuratani, M. Yamamoto, M. Takahashi, T. Takeuchi, H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2474–A2478.
- [54] M. Kroll, M. Duchardt, S. L. Karstens, S. Schlabach, F. Lange, J. Hochstrasser, B. Roling, U. Tallarek, *J. Power Sources* **2021**, *505*, 230064.
- [55] J.-M. Doux, Y. Yang, D. H. S. Tan, H. Nguyen, E. A. Wu, X. Wang, A. Banerjee, Y. S. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5049–5055.
- [56] B.-N. Yun, S. Lee, W. D. Jung, H. Shin, J. T. Kim, S. Yu, K. Y. Chung, H. Kim, H.-G. Jung, *Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 9242–9248.
- [57] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–6.
- [58] R. Koerver, I. Aygu, T. Leichtweiß, C. Dietrich, W. Zhang, J. O. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5574–5582.

- [59] W. Zhang, D. A. Weber, H. Weigand, T. Arlt, I. Manke, D. Schröder, R. Koerver, T. Leichtweiss, P. Hartmann, W. G. Zeier, et al., *Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17835–17845.
- [60] C. Wang, L. Chen, H. Zhang, Y. Yang, F. Wang, F. Yin, G. Yang, *Electrochim. Acta* **2014**, *119*, 236–242.
- [61] S. Ito, S. Fujiki, T. Yamada, Y. Aihara, Y. Park, T. Y. Kim, S.-W. Baek, J.-M. Lee, S. Doo, N. Machida, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 943–950.
- [62] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1486–1490.
- [63] F. Walther, F. Strauss, X. Wu, B. Mogwitz, J. Hertle, J. Sann, M. Rohnke, T. Brezesinski, J. Janek, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2110–2125.
- [64] A.-Y. Kim, F. Strauss, T. Bartsch, J. H. Teo, T. Hatsukade, A. Mazilkin, J. Janek, P. Hartmann, T. Brezesinski, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9664–9672.
- [65] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1333–1337.
- [66] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 949–956.
- [67] K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, C. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 519–524.
- [68] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, L. Lu, *J. Power Sources* **2018**, *389*, 198–213.
- [69] X. Li, J. Liang, X. Yang, K. R. Adair, C. Wang, F. Zhao, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1429–1461.
- [70] D. C. Ginnings, T. E. Phipps, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 1340–1345.
- [71] Y. Haven, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1950**, *69*, 1471–1489.
- [72] B. J. H. Jackson, D. A. Young, *J. Phys. Chem. Solids* **1969**, *30*, 1973–1976.
- [73] C. R. Schlaikjer, C. C. Liang, *Solid State Sci.* **1971**, *118*, 12–15.
- [74] T. Oi, K. Miyauchi, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1281–1289.
- [75] T. Oi, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1343–1348.
- [76] T. Esaka, R. Okuyama, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **1989**, *34*, 201–205.
- [77] R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **1983**, *9–10*, 153–156.
- [78] R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada, O. Yamamoto, *Electrochem. Sci. Technol.* **1984**, 469–474.
- [79] D. H. Lutz, W. Schmidt, H. Haeuseler, *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 287–289.
- [80] Y. Tomita, A. Fuji-i, H. Ohki, K. Yamada, T. Okuda, *Chem. Lett.* **1998**, 223–224.
- [81] T. Asano, A. Sakai, S. Ouchi, M. Sakaida, A. Miyazaki, S. Hasegawa, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803075.

- [82] N. Flores-González, N. Minafra, G. Dewald, H. Reardon, R. I. Smith, S. Adams, W. G. Zeier, D. H. Gregory, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 652–657.
- [83] W. Choi, A. Benayard, J.-H. Park, J. Park, S.-G. Doo, J. Mun, *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 492–497.
- [84] R. Schlem, S. Muy, N. Prinz, A. Banik, Y. Shao-Horn, M. Zobel, W. G. Zeier, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903719.
- [85] X. Li, J. Liang, N. Chen, J. Luo, K. R. Adair, C. Wang, M. N. Banis, T.-K. Sham, L. Zhang, S. Zhao, et al., *Angew. Chemie* **2019**, *131*, 16579–16584.
- [86] E. J. Plichta, W. K. Behl, D. Vujic, W. H. S. Chang, D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1509–1513.
- [87] S. Wang, Q. Bai, A. M. Nolan, Y. Liu, S. Gong, Q. Sun, Y. Mo, *Angew. Chemie* **2019**, *58*, 8039–8043.
- [88] L. M. Riegger, R. Schlem, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Angew. Chemie* **2021**, *60*, 6718–6723.
- [89] S. Y. Kim, K. Kaup, K.-H. Park, A. Assoud, L. Zhou, J. Liu, X. Wu, L. F. Nazar, *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 930–938.
- [90] Y. Wu, S. Wang, H. Li, L. Chen, F. Wu, *InfoMat* **2021**, *3*, 827–853.
- [91] L.-O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1822–1832.
- [92] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 173–182.
- [93] J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **1976**, *11*, 203–220.
- [94] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, C.-W. Nan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 3603–3623.
- [95] C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Soubeyroox, *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 419–423.
- [96] A. Aatiq, M. Ménétrier, L. Croguennec, E. Suard, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2971–2978.
- [97] J. Fu, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 191–194.
- [98] X. Xu, Z. Wen, X. Wu, X. Yang, Z. Gu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*, 2802–2806.
- [99] J. S. Thokchom, N. Gupta, B. Kumar, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A915–A920.
- [100] H. M. Kasper, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1000–1002.
- [101] G. Larraz, A. Orera, M. L. Sanjuán, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 11419–11428.
- [102] W. Xia, B. Xu, H. Duan, X. Tang, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 2832–2839.
- [103] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.
- [104] C. H. Chen, K. Amine, *Solid State Ionics* **2001**, *144*, 51–57.
- [105] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 117–124.
- [106] D. Mazumdar, D. N. Bose, M. L. Mukherjee, *Solid State Ionics* **1984**, *14*, 143–147.

- [107] J. Kuwano, A. R. West, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1661–1667.
- [108] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *J. Power Sources* **1993**, *43–44*, 103–110.
- [109] N. Suzuki, T. Inaba, T. Shiga, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 1821–1825.
- [110] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 257–261.
- [111] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.* **2014**, *16*, 830–849.
- [112] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 173–180.
- [113] R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 5–10.
- [114] H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chemie* **2008**, *47*, 755–758.
- [115] R. P. Rao, S. Adams, *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 1804–1807.
- [116] N. J. J. de Klerk, I. Roslon, M. Wagemaker, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7955–7963.
- [117] P. R. Rayavarapu, N. Sharma, V. K. Peterson, S. Adams, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 1807–1813.
- [118] C. Yu, F. Zhao, J. Luo, L. Zhang, X. Sun, *Nano Energy* **2021**, *83*, 105858.
- [119] M. A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koerver, S. P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B. J. Morgan, W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16330–16339.
- [120] L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19002–19013.
- [121] P. Adeli, J. D. Bazak, K. H. Park, I. Kochetkov, A. Huq, G. R. Goward, L. F. Nazar, *Angew. Chemie* **2019**, *58*, 8681–8686.
- [122] I. Hanghofer, M. Brinek, S. L. Eisbacher, B. Bitschnau, M. Volck, V. Hennige, I. Hanzu, D. Rettenwander, H. M. R. Wilkening, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 8489–8507.
- [123] S. V. Patel, S. Banerjee, H. Liu, P. Wang, P.-H. Chien, X. Feng, J. Liu, S. P. Ong, Y.-Y. Hu, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 1435–1443.
- [124] Y. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, et al., *Nat. Energy* **2020**, *5*, 299–308.
- [125] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 97–104.
- [126] S. P. Ong, Y. Mo, W. D. Richards, L. Miara, H. S. Lee, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 148–156.
- [127] P. Bron, S. Dehnen, B. Roling, *J. Power Sources* **2016**, *329*, 530–535.
- [128] M. Tatsumisago, F. Mizuno, A. Hayashi, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 193–199.
- [129] J. Trevey, J. S. Jang, Y. S. Jung, C. R. Stoldt, S.-H. Lee, *Electrochem. commun.* **2009**, *11*, 1830–1833.

- [130] Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 217–224.
- [131] J. H. Kennedy, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *23*, 29–50.
- [132] A. Pradel, M. Ribes, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *23*, 121–142.
- [133] C. Dietrich, D. A. Weber, S. J. Sedlmaier, S. Indris, S. P. Culver, D. Walter, W. G. Zeier, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18111–18119.
- [134] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2721–2725.
- [135] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 663–666.
- [136] S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 675–680.
- [137] E. Rangasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum, C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1384–1387.
- [138] F. Han, J. Yue, X. Zhu, C. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 1703644.
- [139] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23685–23693.
- [140] T. Minami, N. Machida, *Mater. Sci. Eng.* **1992**, *13*, 203–208.
- [141] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Lett.* **2001**, 872–873.
- [142] A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago, *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 111–114.
- [143] H. Tsukasaki, S. Mori, S. Shiotani, H. Yamamura, *Solid State Ionics* **2018**, *317*, 122–126.
- [144] S. Shiotani, K. Ohara, H. Tsukasaki, R. Kanno, S. Mori, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7.
- [145] A. Hayashi, K. Minami, M. Tatsumisago, *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1919–1923.
- [146] Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756–2761.
- [147] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.
- [148] M. Takahashi, T. Watanabe, K. Yamamoto, K. Ohara, A. Sakuda, T. Kimura, S. Yang, K. Nakanishi, T. Uchiyama, M. Kimura, et al., *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4907–4914.
- [149] S. Choi, S. Lee, Y. Ha, J. Yu, C. Doh, Y. Lee, J. Park, S. Lee, H. Shin, **2018**, *165*, 957–962.
- [150] S. J. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. Von Seggern, H. Sommer, J. Janek, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1830–1835.
- [151] S. Siculo, C. Kalcher, S. J. Sedlmaier, J. Janek, K. Albe, *Solid State Ionics* **2018**, *319*, 83–91.
- [152] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 53–58.
- [153] Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone, C. Liang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *135*, 975–978.

- [154] S. Chen, X. Zhang, M. Xia, K. Wei, L. Zhang, X. Zhang, Y. Cui, J. Shu, *J. Electroanal. Chem.* **2021**, 895, 115412.
- [155] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 783–789.
- [156] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 1913–1942.
- [157] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271–4301.
- [158] J. Cho, G. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 253–255.
- [159] J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim, B. Park, *Angew. Chemie* **2001**, 113, 3471–3473.
- [160] Z. Liu, A. Yu, J. Y. Lee, *J. Power Sources* **1999**, 81–82, 416–419.
- [161] M. Yoshio, H. Noguchi, J.-I. Itoh, M. Okada, T. Mouri, *J. Power Sources* **2000**, 90, 176–181.
- [162] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **2013**, 233, 121–130.
- [163] K. Okada, N. Machida, M. Naito, T. Shigematsu, S. Ito, S. Fujiki, M. Nakano, Y. Aihara, *Solid State Ionics* **2014**, 255, 120–127.
- [164] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita, T. Iwahori, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2041–2045.
- [165] S. H. Jung, K. Oh, Y. J. Nam, D. Y. Oh, P. Br uner, K. Kang, Y. S. Jung, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 8190–8200.
- [166] J. Kim, O. Kim, C. Park, G. Lee, D. Shin, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, A1041–A1045.
- [167] J. Kim, M. Kim, S. Noh, G. Lee, D. Shin, *Ceram. Int.* **2016**, 42, 2140–2146.
- [168] P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, M. Wilkening, *Faraday Discuss.* **2007**, 134, 67–82.
- [169] 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 Lett.* **2017**, 17, 3013–3020.
- [170] Q. Li, R. Dang, M. Chen, Y. Lee, Z. Hu, X. Xiao, *Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 17850–17860.
- [171] S. Hashigami, Y. Kato, K. Yoshimi, H. Yoshida, T. Inagaki, M. Hashinokuchi, T. Doi, M. Inaba, *Electrochim. Acta* **2018**, 291, 304–310.
- [172] H.-H. Ryu, K.-J. Park, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 1155–1163.
- [173] Z. Ren, X. Zhang, M. Liu, J. Zhou, S. Sun, H. He, D. Wang, *J. Power Sources* **2019**, 416, 104–110.
- [174] J. Langdon, A. Manthiram, *Energy Storage Mater.* **2021**, 37, 143–160.
- [175] G. Liu, M. Li, N. Wu, L. Cui, X. Huang, X. Liu, Y. Zhao, H. Chen, W. Yuan, Y. Bai, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A3040–A3047.
- [176] J. Kim, H. Lee, H. Cha, M. Yoon, M. Park, J. Cho, *Adva* **2018**, 8, 1702028.

- [177] Z. Zhong, L. Chen, S. Huang, W. Shang, L. Kong, M. Sun, L. Chen, W. Ren, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 2913–2922.
- [178] T. Wang, K. Ren, M. He, W. Dong, W. Xiao, H. Pan, J. Yang, Y. Yang, P. Liu, Z. Cao, et al., *Front. Chem.* **2020**, *8*, 747.
- [179] G. F. Dewald, S. Ohno, M. A. Kraft, R. Koerver, P. Till, N. M. Vargas-Barbosa, J. Janek, W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8328–8337.
- [180] W. Zhang, T. Leichtweiß, S. P. Culver, R. Koerver, D. Das, D. A. Weber, W. G. Zeier, J. Janek, *Appl. Energy Mater.* **2017**, *9*, 35888–35896.
- [181] K. Yoon, J.-J. Kim, W. M. Seong, M. H. Lee, K. Kang, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8066.
- [182] F. Strauss, D. Stepien, J. Maibach, L. Pfaffmann, S. Indris, P. Hartmann, T. Brezesinski, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 1114–1119.
- [183] P. Vadhva, J. Hu, M. J. Johnson, R. Stocker, M. Braglia, D. J. L. Brett, A. J. E. Rettie, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1930–1947.
- [184] N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A1034–A1039.
- [185] H. Kondo, Y. Takeuchi, T. Sasaki, S. Kawauchi, Y. Itou, O. Hiruta, C. Okuda, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Ukyo, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1131–1136.
- [186] A. Zaban, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 3089–3101.
- [187] R. Morasch, J. Keilhofer, H. A. Gasteiger, B. Suthar, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 080519.
- [188] N. Ogihara, Y. Itou, T. Sasaki, Y. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4612–4619.
- [189] Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Nagai, T. Ioroi, *Electrochim. Acta* **2015**, *160*, 313–322.
- [190] N. Ogihara, Y. Itou, *R&D Rev. Toyota CRDL* **2017**, *48*, 17–24.
- [191] J. Huang, J. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1983–A2000.
- [192] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1373–A1387.
- [193] M. Cronau, M. Kroll, M. Szabo, F. Sälzer, B. Roling, *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, 611–618.
- [194] N. Kaiser, S. Spannenberger, M. Schmitt, M. Cronau, Y. Kato, B. Roling, *J. Power Sources* **2018**, *396*, 175–181.
- [195] Y. Kato, S. Shiotani, K. Morita, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 607–613.

8 Anhang der Veröffentlichungen

Im Anhang dieser Dissertation befinden sich die fünf Veröffentlichungen mit zugehöriger *Supporting Information*, sofern vorhanden, welche oben zusammengefasst vorgestellt wurden und während der Promotionszeit entstanden sind. Für die Publikationen, deren Veröffentlichungsprozess zum Zeitpunkt des Einreichens der Abgabe noch nicht abgeschlossen waren, sind als Manuskript beigelegt. Die Genehmigungen zur Verwendung und zum Abdrucken im Rahmen dieser Arbeit liegen vor.

Erzeugung einer außergewöhnlich hohen Lithiumionen-Leitfähigkeit im amorphen Elektrolyten 0,33 LiI + 0,67 Li₃PS₄ durch temperinduzierte Bildung von Leerstellen

Reprinted with permission from S. Spannenberger, V. Miß, E. Klotz, J. Kettner, M. Cronau, A. Ramanayagam, F. di Capua, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, M. Vogel, B. Roling, “Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄”, *Solid State Ion.* 341, **2019**, 1-7.

DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115040

⁷Li-NMR-Studien von kurz- und langreichender Lithiumionen-Dynamik in wärmebehandelten Lithiumiodid-haltigen Lithium-Thiophosphat-Gläsern mit hoher ionischer Leitfähigkeit

Reprinted with permission from E. Winter, P. Seipel, V. Miß, S. Spannenberger, B. Roling, M. Vogel, “⁷Li NMR Studies of Short-Range and Long-Range Lithium Ion Dynamics in a Heat-Treated Lithium Iodide-Doped Lithium Thiophosphate Glass Featuring High Ion Conductivity”, *J. Phys. Chem. C* 124, **2020**, 28614–28622.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08801

Temperinduzierte Leitfähigkeitserhöhung in sulfidischen Festelektrolyten: Welche Rolle haben die Thio-LISICON II Phase und andere nanokristalline Phasen?

Reproduced from Ref. V. Miß, S. Neuberger, E. Winter, J. O. Weiershäuser, D. Gerken, Y. Xu, S. Krüger, F. di Capua, M. Vogel, J. Schmedt auf der Günne, B. Roling, “Annealing-Induced Conductivity Enhancement in Sulfide-Based Solid Electrolytes: What is the Role of the Thio-LISICON II Phase and of other Nanoscale Phases?”, submitted to *Chem. Mat.*, **2022**.

Welche Austauschstromdichten können in Kompositkathoden für Volumen-Festkörperbatterien erreicht werden? Eine vergleichende Studie

Reproduced from Ref. V. Miß, A. Ramanayagam, B. Roling, “Which Exchange Current Densities can be achieved in Composite Cathodes of Bulk-Type All-Solid-State Batteries? A Comparative Case Study”, submitted to *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**.

Verständnis der Lebensdauer von Batteriezellen basierend auf dem Festelektrolyten Li₆PS₅Cl im Zusammenhang mit Lithium-Metallelektroden

Reprinted with permission from R. Schlenker, D. Stępien, P. Koch, T. Hupfer, S. Indris, B. Roling, V. Miß, A. Fuchs, M. Wilhelmi, H. Ehrenberg, “Understanding the Lifetime of Battery Cells Based on Solid-State Li₆PS₅Cl Electrolyte Paired with Lithium Metal Electrode”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, **2020**, 20012-20025.

DOI: 10.1021/acsami.9b22629



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Ionics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssi

Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li⁺ ion conductivity in the amorphous electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄



Stefan Spannberger^{a,1}, Vanessa Miß^{a,1}, Edda Klotz^b, Janosch Kettner^a, Marvin Cronau^a, Asvitha Ramanayagam^a, Francesco di Capua^b, Mohamed Elsayed^{c,d}, Reinhard Krause-Rehberg^c, Michael Vogel^b, Bernhard Roling^{a,*}

^a Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, D-35032 Marburg, Germany

^b Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstr. 6, D-64289 Darmstadt, Germany

^c Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, D-06099 Halle (Saale), Germany

^d Department of Physics, Faculty of Science, Minia University, 61519 Minia, Egypt

ABSTRACT

Lithium thiophosphate glasses and glass ceramics are a promising class of electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. Heat treatment of completely amorphous glasses often leads to a conductivity enhancement, which can be attributed either to the formation of highly conducting crystallites or to fast Li⁺ ion transport at the interface between amorphous phases and crystallites. Here, we demonstrate a novel conductivity enhancement mechanism in amorphous 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄ glasses during a single annealing step at 180 °C. The combination of electrochemical impedance, ⁷Li NMR, and positron-annihilation lifetime spectroscopy gives indication for an annealing-induced formation of monovacancies in the bulk amorphous phase, which act as stepping stones for fast Li⁺ ion transport. The maximum conductivity achieved after annealing was 6.5 mS cm⁻¹, the highest value observed so far for amorphous thiophosphate-based electrolytes.

1. Introduction

All-solid-state batteries (ASSBs) hold great promise for becoming the next-generation energy source of electric vehicles [1–3]. As compared to state-of-the-art lithium-ion batteries containing flammable liquid electrolytes, ASSBs offer potentially higher energies densities due to the usage of Li metal as anode material and higher safety due to the non-flammability of many solid electrolytes. The recent discovery of a large number of solid Li⁺ electrolytes with ionic conductivities in the range of 10–25 mS cm⁻¹ [1,4–8] has led to exciting new perspectives for the development of high-power ASSBs. A large fraction of these solid Li⁺ electrolytes are thiophosphates with crystal structures favouring fast Li⁺ ion transport [1,4–10]. However, the total Li⁺ ion conductivity of such crystalline materials may suffer from grain boundary resistances, which can only be reduced by time-consuming annealing processes at relatively high temperatures [5]. An alternative are lithium thiophosphate (LPS) glasses, which can often be synthesized in a simple fashion, e.g. by mechanochemical ball milling [3,11]. The addition of lithium iodide to LPS glasses improves the ionic conductivity [12–14] and also the compatibility with metallic lithium anodes [15–19]. However, the best ionic conductivities achieved so far in completely amorphous lithium thiophosphate – lithium iodide (LPSI) glasses do not

exceed 1.8 mS cm⁻¹ [18].

Heat treatment of such glasses can lead to significant conductivity enhancements which have been attributed to different origins: (i) The formation of superionic Li₇P₃S₁₁ crystals in the amorphous matrix [3,20–22]. (ii) The formation of a highly conductive thio-LISICON II phase in the amorphous matrix [14,23]. (iii) Fast ion transport at the interfaces between crystalline phase and the amorphous phase [24,25]. In all three cases, the enhancement is related to the formation of crystallites.

In this paper, we demonstrate a novel conductivity enhancement mechanism during heat treatment of LPSI glasses, which is neither based on highly conductive crystallites nor on fast interfacial ion transport, but is caused by faster ion transport in the bulk amorphous phase. We show that a simple one-step heat treatment of the glass 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄, which was prepared by mechanochemical milling, leads to a conductivity enhancement from about 0.8 mS cm⁻¹ to 6.5 mS cm⁻¹ without significant crystallization of the glass. To the best of our knowledge, 6.5 mS cm⁻¹ is the highest Li⁺-conductivity obtained so far in inorganic amorphous Li⁺ ion conductors. By combining electrochemical impedance spectroscopy (EIS), ⁷Li NMR measurements, and positron annihilation lifetime (PAL) spectroscopy, we provide evidence that the Li⁺ conductivity enhancement is caused by the

* Corresponding author.

E-mail address: roling@staff.uni-marburg.de (B. Roling).

¹ These authors contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115040>

Received 7 June 2019; Received in revised form 19 July 2019; Accepted 24 July 2019
0167-2738/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

annealing-induced formation of monovacancies in the amorphous bulk phase of the material.

2. Experimental section

The $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ glasses were prepared by the means of mechanical milling using a high energy planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). A stoichiometric mixture of reagent grade Li_2S (99.9%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (99%, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) and LiI (99.999%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) powders was prepared inside an argon-filled glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany; $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm) and was filled into a zirconia pot (20 ml volume) with 10 ZrO_2 balls (10 mm diameter). After closing the pot air-tight, it was removed from the glovebox, and the mixture was milled at a rotational speed of 500 rpm for about 8 h (5 min milling; 15 min rest; 99 cycles). Afterwards, the obtained product was removed from the pot inside the glovebox and was ground in an agate mortar to obtain the final glass-powder. Each annealing step of the glass comprised heating from 20 °C to 180 °C in 20 min, holding at 180 °C for 30 min, and cooling from 180 °C to 20 °C in 20 min. All further sample preparation processes were also carried out inside the glovebox.

For the Li^+ ion conductivity measurements, the as-prepared powders were pressed into pellets with a diameter of 6 mm by applying a pressure of 276 MPa for 30 min at room temperature by means of 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). The pellets were then placed inside 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 a frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz with an applied AC voltage of 10 mV_{RMS}. The temperature was varied in a range from -120 °C to 180 °C using the Novocontrol Quatro Cryosystem. The maximum temperature offset during the measurements was fixed to a limit of ± 1 °C. For the fitting of the obtained spectra, the impedance analysis software RelaxIS (RHD Instruments, Darmstadt, Germany) was used.

X-ray diffraction measurements (XRD) were performed using a powder diffractometer STOE STADI MP (STOE, Darmstadt, Germany) using Cu-K α radiation in a Debye-Scherrer geometry. The powder samples were sealed inside a XRD glass sample tube (Hilgenberg, Malsfeld, Germany) under argon atmosphere.

For ^7Li NMR measurements, the powder samples were pressed into pellets with 3 mm diameter. The pellets were then sealed into NMR glass tubes (Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) under vacuum. During the NMR measurements, the temperature was controlled by a liquid nitrogen cryostat in a range between -173 °C and 27 °C. All experiments in homogeneous fields were carried out using a home-built spectrometer operating at a magnetic field of $B_0 = 4.6$ T, corresponding to a ^7Li Larmor frequency of $\omega_L = 2\pi \cdot 63$ MHz. Spin-lattice relaxation (SLR) measurements as well as spectra were recorded with a saturation-recovery pulse sequence followed by solid-echo detection. In order to ensure proper excitation of the broad static spectra, the 90° pulse length was kept at 2.2–2.3 μs in all experiments. Correlation functions of the ion dynamics were measured by applying the stimulated-echo (STE) pulse sequence for spin 3/2 [26,27]. Diffusion coefficients were measured using a static field gradient (SFG) magnet with the same magnetic field strength of $B_0 = 4.6$ T and a magnetic field gradient of $g = 140$ T m $^{-1}$. The STE pulse sequence applied for diffusion measurements can be found in previous work [28]. Due to the identical field strength, spin-lattice relaxation times for the diffusion measurements could be resumed from the homogeneous field data.

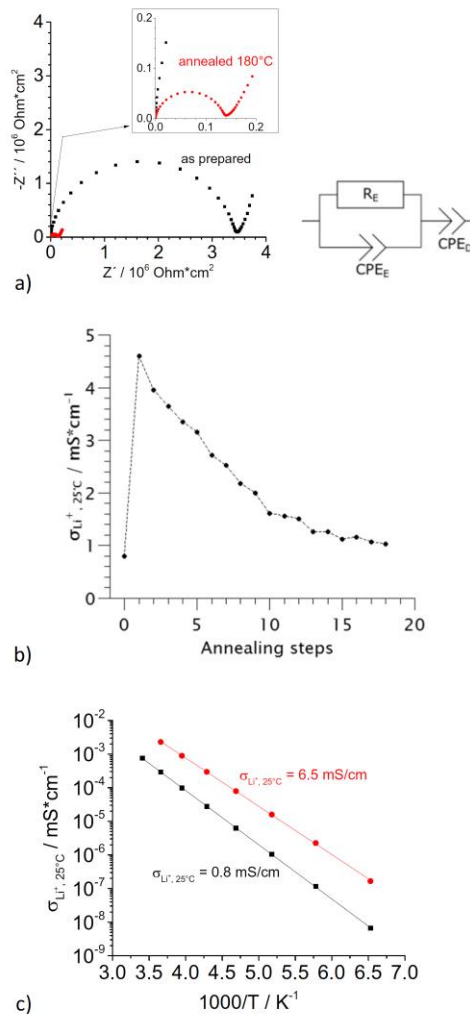


Fig. 1. a) Nyquist plot of the complex impedance for the as-prepared 0.33 $\text{LiI} + 0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4$ glass (black squares) and for the same sample after a single annealing step at 180 °C (red circles), respectively. The spectra were recorded at a temperature of -120 °C. On the right-hand side, the equivalent circuit used for fitting the impedance spectra is shown. b) Room-temperature Li^+ ion conductivity of the LiPSI glass versus the number of annealing steps implying an overall holding time of 9 h at 180 °C. c) Arrhenius plots of the ionic conductivity of the as-prepared glass (black squares) and of the same sample after a single annealing step (red circles). The solid lines represent the best linear fit. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The positron annihilation lifetime (PAL) measurements were performed using a standard temperature-controlled digital positron lifetime spectrometer [29,30] with a time resolution of 228 ps. A ^{22}Na positron source was deposited between two 7.5 μm thick Kapton foils, which were sandwiched between two identical cylindrical as-prepared glass samples with 10 mm diameter and 1 mm thickness. The

measurements were carried out at room temperature (RT) under high vacuum ($< 10^{-6}$ mbar). Then the samples were annealed for 30 min at 180 °C, cooled down to room temperature, and were characterized again by PAL measurements. 5×10^6 counts were accumulated in each positron lifetime spectrum. Si was measured as a reference, which showed a single lifetime of 218 ps (defect-free bulk lifetime, τ_b). After source and background corrections, the lifetime spectra were decomposed into two components, $n(t) = (I_1/\tau_1)e^{-t/\tau_1} + (I_2/\tau_2)e^{-t/\tau_2}$, convoluted with the Gaussian resolution function of the spectrometer using the lifetime program LT9 [31]. Here, I_i and τ_i denote the relative intensity and lifetime, respectively, of component i .

3. Results and discussion

In Fig. 1 a), we show impedance spectra obtained at -120 °C for the as-prepared glass and for the glass after a single annealing step. Both spectra were fitted with the equivalent circuit shown in Fig. 1 a). The semicircle was fitted by a resistance R_E in parallel to a constant phase element CPE_E , while the low-frequency spike due to electrode polarization (double layer formation) was fitted by a constant phase element CPE_{DL} . The impedance of a constant phase element is given by: $Z_{CPE} = Q^{-1} \cdot (i\omega)^{-\alpha}$. The capacitance of the semicircle can be calculated from the Brug formula $C_E = (Q_E \cdot (R_E)^{1-\alpha})^{1/\alpha}$ [32]. Capacitance values of $28 \text{ pF} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $39 \text{ pF} \cdot \text{cm}^{-2}$ were obtained for the as-prepared and for the annealed glass, respectively, strongly indicating a bulk conduction process in both cases [33].

As seen from the figure, the one-step annealing leads to a strong increase of the bulk ionic conductivity of the material. The room temperature ionic conductivity increases from $0.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $4.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, see Fig. 1 b). However, longer-term annealing leads to a strong drop of the conductivity. After 18 annealing steps implying an overall holding time of 9 h at 180 °C, the room-temperature ionic conductivity drops to values of about $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. We found no significant influence of the holding time at 180 °C (varied between 3 min and 30 min) and of the cooling rate (varied between $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ and $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) on the conductivity enhancement.

Fig. 1 c) shows an Arrhenius plot of the ionic conductivity for the as-prepared LiPSI glass (black squares) and for the same sample after the one-step annealing at 180 °C (red circles), respectively. The highest room-temperature ionic conductivity achieved by this one-step annealing is $6.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is about eight higher than the conductivity of the as-prepared glass. We note that the maximum conductivity in subsequent experiments varied typically between $4.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $6.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, even under nominally identical experimental conditions. The activation energy was lowered from 0.31 eV for the pristine glass to 0.28 eV for the annealed sample.

In Fig. 2, we show XRD patterns of the as-prepared glass, of a sample after a single annealing step leading to the maximum conductivity of $6.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, and of a sample after 18 annealing steps (overall 9 h holding time at 180 °C) leading to a drop of the conductivity to $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. The as-prepared sample is completely amorphous. The sample with the maximum Li^+ ion conductivity is mostly amorphous, but contains a tiny amount of crystalline phase as indicated by the weak Bragg peak at $19\text{--}21^\circ$. In contrast, after 18 annealing steps, the sample exhibits a much higher degree of crystallinity, and the largest Bragg peaks originate from $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ crystals, see XRD pattern of crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ in Fig. 2. Sedlmeyer et al. reported a value of $0.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ for the ionic conductivity of crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ [34]. Since $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ exhibits a higher iodide content than the as-prepared glass, we expect the simultaneous formation of Li_3PS_4 . The XRD patterns obtained after 18 annealing steps do not show Bragg peaks originating from crystalline $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ or $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ [35]. This indicates the formation of amorphous Li_3PS_4 with a room-temperature ionic conductivity of $0.124 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [36]. Thus after very long time annealing, the conductivity data shown in Fig. 1 b) should approach a value of about $0.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Since the $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ crystallites and amorphous Li_3PS_4 exhibit lower

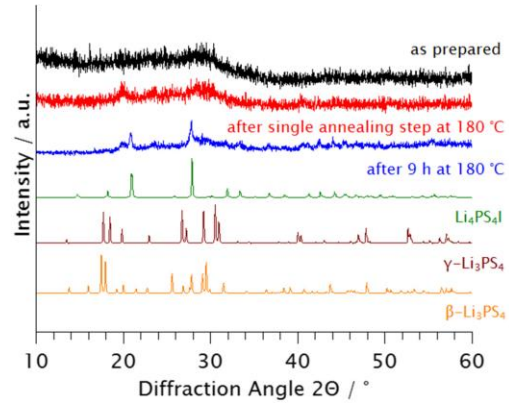


Fig. 2. XRD pattern of the as prepared glass ($\sigma = 0.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), of the sample after a single annealing step ($\sigma = 6.5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), of the sample after 18 annealing steps ($\sigma = 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$), of crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, of crystalline $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ and of crystalline $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

ionic conductivity than the as-prepared glass, it is remarkable that a short annealing step leads to a conductivity enhancement. Conductivity maxima during annealing close to the crystallization temperature have also been observed by Adams and Maier [37] for a Ag^+ ion conducting glass and by Tsukasaki et al. [24] and by Shiotani et al. [25] for Li^+ ion conducting glasses. In these studies, the conductivity enhancement was attributed to fast ion transport at the interfaces between the crystallites and the amorphous matrix. However, it is important to note that the maximum conductivity enhancements observed in these studies due to the interfacial effect was only about 80%, whereas we find a conductivity enhancement of up to 700%. Therefore, the question arises whether the origin of our conductivity enhancement is different.

In order to characterize the Li ion dynamics in more detail, we carried out ^7Li NMR experiments. These experiments probe the quadrupolar interactions of the ^7Li spins, which reflect the local charge distribution and, hence, differ at various ionic sites. Temperature-dependent ^7Li NMR spectra of the as-prepared glass and of a sample after a single annealing step are shown in Fig. 3 a). As expected for spin-3/2 nuclei [26], the static spectra at low temperatures consist of two Gaussian lines, which result from the central and satellite transitions between the Zeeman levels of the spins, respectively. The static width of the narrower central line amounts to $\Sigma_{\text{centr}} \approx 4 \text{ kHz}$ for both samples, whereas that of the broader satellite line changes upon annealing from $\Sigma_{\text{sat}} \approx 50 \text{ kHz}$ to $\Sigma_{\text{sat}} \approx 60 \text{ kHz}$. The latter values reflect the fact that the ^7Li spins are subject to broadly distributed quadrupolar interactions in the studied disordered samples. When the temperature is increased, the NMR interactions responsible for the line broadening are averaged by Li motion, leading to line narrowing. At ambient temperatures, the ^7Li spectra are dominated by a narrow Lorentzian line, indicating that correlation times $\tau \leq 1 \mu\text{s}$ prevail, but closer inspection reveals that a broader component still exists and, hence, the line-shape transition is not yet fully completed. Comparing the motional narrowing of the ^7Li spectra for the as-prepared glass and for the annealed samples, we find quantitative, but no qualitative differences. For a more detailed study, we show the temperature-dependent linewidth of the central line in Fig. 3 b). It can be seen that the line-shape transitions have similar shapes and extend over broad temperature ranges of $> 100 \text{ K}$, suggesting prominent dynamical heterogeneity in both samples. In the case of heterogeneous dynamics, the temperature dependence of the line width depends on both the shift and width of the underlying distribution of correlation times, hampering straightforward determination of

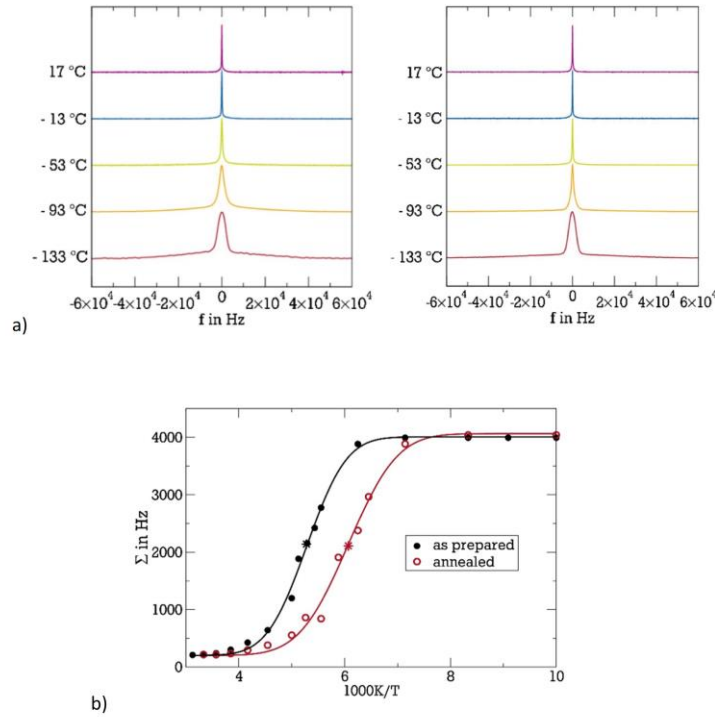


Fig. 3. a) Temperature-dependent ${}^7\text{Li}$ NMR spectra of the as prepared glass (left) and of a sample after a single annealing step (right). b) Temperature-dependent width of the central line in the ${}^7\text{Li}$ NMR spectra of the as-prepared glass and of the sample after a single annealing step. The temperature shift between the inflection points of both curves is about 25 K, as indicated by stars. The lines are guides to the eye.

activation energies. However, there is no indication of bimodal dynamics for either of the samples, which would result if ionic mobility was strongly altered in a precipitated phase. The line narrowing profile of the annealed sample is merely shifted by about 25 K to lower temperatures, confirming faster local Li^+ dynamics in the annealed sample as compared to the as-prepared glass. Strictly speaking, we expect that a minority fraction of a bimodal distribution is detectable in our line-shape analysis, if it amounts to at least 1–2%. In particular, a few percent of a highly mobile Li species would cause a clearly visible narrow line on top of the broad spectrum at temperatures just below the main line-shape transition. Smaller volume fractions of a precipitated phase could remain unobserved.

${}^7\text{Li}$ STE experiments provide straightforward access to Li ion jump motion in the milliseconds regime. In more detail, the ${}^7\text{Li}$ STE approach allows us to directly measure the correlation functions $F_2(t_m) \sim \langle \sin[\omega_{QP}(0)t_c] \cdot \sin[\omega_{QP}(t_m)t_c] \rangle$, relating the quadrupolar frequencies ω_{QP} during two short and fixed evolution times t_c that are separated by a longer and variable mixing time t_m [26,27,38]. Since the quadrupolar frequencies depend on the ionic environments, $F_2(t_m)$ decreases as a consequence of Li^+ jumps to neighbouring sites. Thus, $F_2(t_m)$ is a correlation function describing the depopulation of the Li^+ sites occupied at $t_m = 0$. Fig. 4 shows $F_2(t_m)$ for both samples. It is evident that the ${}^7\text{Li}$ STE decay of the as-prepared glass at -133°C and of the annealed sample at -113°C exhibit very similar characteristics. Interpolation with stretched exponential functions, $\exp[-(t/\tau)^\beta]$, yields correlation times of $\tau \approx 0.02$ s and stretching parameters of $\beta \approx 0.7$. In this analysis, additional damping of the ${}^7\text{Li}$ STE decays due to spin relaxation

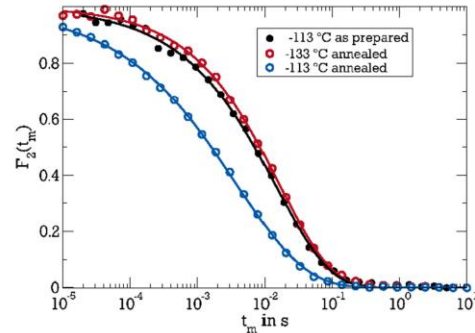


Fig. 4. Correlation functions $F_2(t_m)$ for the as-prepared glass (measured at -113°C) and for a sample after a single annealing step (measured at -133°C and -113°C , respectively.) The lines are interpolations with stretched exponential functions, see text for details.

and spin diffusion [39] is minor. Thus, the observed temperature shift of 20 K further corroborates that annealing leads to an overall speedup of Li^+ dynamics. In harmony with the STE results, extrapolation of the measured electric conductivities, see Fig. 1, to the lower temperatures of the stimulated-echo study reveals that we expect comparable values of about $2 \cdot 10^{-5} \text{ mS cm}^{-1}$ for the as prepared sample at -113°C and

the annealed one at -133 °C. On the other hand, comparison of the STE decays at -113 °C reveals that annealing speeds up Li ion jumps by almost an order of magnitude. For both samples, the stretched decays of $F_2(t_m)$ suggest appreciable dynamical heterogeneity. However, we do not observe bimodal decays for the annealed sample and, hence, the data yield no evidence for distinct jump rates in amorphous and crystalline regions. In other words, the ${}^7\text{Li}$ STE results indicate that all rather than a fraction of Li ions show enhanced dynamics after the single annealing step, confirming the results of the above line-shape analysis.

Finally, we use ${}^7\text{Li}$ SFG NMR to measure Li^+ self-diffusion coefficients. In these experiments, the ${}^7\text{Li}$ resonance frequencies depend on the Li position with respect to the applied magnetic field gradient. Thus, the resonance frequencies are no longer altered by next-neighbour jumps, but rather by long-range diffusion. To be more precise, our ${}^7\text{Li}$ SFG approach probes translational motion on length scales of about 1 μm . We perform STE experiments with fixed evolution time t_e and variable mixing time t_m to observe the resulting time dependence of the resonance frequencies. If free diffusion occurs, ${}^7\text{Li}$ self-diffusion coefficients D can be obtained by fitting these STE decays to single exponential functions $S(t_m) \sim e^{-(g \gamma t_e)^2 D t_m}$, where g denotes the field gradient and γ the gyromagnetic ratio. Thus, in analogy with the momentum transfer q in scattering experiments, the product $g \gamma t_e$ determines the length scale of the measurement. Fig. 5 shows ${}^7\text{Li}$ SFG STE decays obtained at 330 K for the as-prepared glass and for the sample after a single annealing step. For a given evolution time t_e , the decay is faster by about a factor of two after annealing, indicating that such heat treatment speeds up Li diffusion. To analyse the validity of the free-diffusion model, we repeated the experiment for different values of t_e . We observed that the decays shift to shorter times when the evolution time and, hence, the spatial resolution is increased. Specifically, the SFG STE results for all used values of t_e are consistently described by global fits with a single diffusion coefficient D , when we consider minor additional spin-lattice relaxation damping for the shortest evolution time, $t_e = 20$ μs , which is known from concomitant SLR measurements and fixed for the interpolation. These observations show that our approach yields reliable self-diffusion coefficients. At a temperature of 330 K, we find $D = 1.6 \cdot 10^{-12}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for the as-prepared glass and $D = 4.5 \cdot 10^{-12}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for the annealed sample. The corresponding Li^+ ion conductivities at 330 K obtained from impedance spectroscopy are $\sigma_{\text{Li}^+} = 2.5$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (as prepared) and $\sigma_{\text{Li}^+} = 7.7$ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (after single annealing step), respectively. From the mass density of the samples, $\rho = 2.15$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, an overall number density of lithium ions of

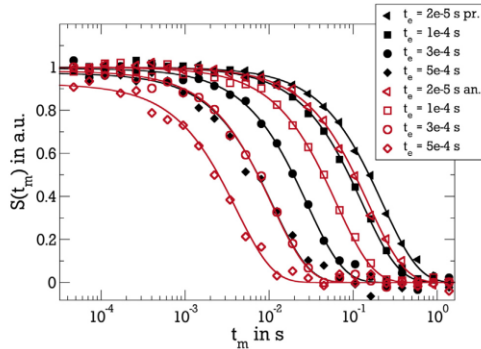


Fig. 5. Static-field-gradient diffusion measurements at $T = 330$ K on the as-prepared sample (full black symbols) and on the annealed sample (open red symbols). Diffusion coefficients were obtained from STE decays $S(t_m)$ for various evolution times t_m . The solid lines are global fits with the model of free diffusion, see text for details. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Fitting parameters obtained from PAL spectra of $0.33 \text{LiI} + 0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4$ glass as prepared and after a single annealing step at 180 °C.

| Intensity I_1 (%) | Intensity I_2 (%) | Lifetime τ_1 (ps) | Lifetime τ_2 (ps) |
|-----------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| As-prepared | | | |
| 35.3 ± 3.6 | 64.8 ± 3.6 | 287 ± 12 | 428 ± 6 |
| After single annealing step | | | |
| 13.7 ± 1.0 | 86.3 ± 1.0 | 205 ± 13 | 405 ± 2 |

$N_V = 2.62 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$ is obtained. Now, we can use the Nernst-Einstein equation

$$\sigma_{\text{Li}^+} = \frac{N_V \cdot e^2}{k_B \cdot T \cdot H_R} \cdot D \quad (1)$$

to calculate the Haven ratio H_R . The obtained values of $H_R = 0.65$ for the as prepared glass and $H_R = 0.6$ for the sample after annealing are reasonable values for solid Li^+ ion conductors.

Altogether, our ${}^7\text{Li}$ NMR studies in homogeneous and inhomogeneous magnetic fields reveal that a single annealing step speeds up both next-neighbour jumps and long-range diffusion, in harmony with the findings of the above conductivity studies. None of the ${}^7\text{Li}$ NMR measurements provides evidence for bimodal dynamics in the annealed sample originating from faster ions in a crystalline phase or at interfaces and slower ions in the bulk amorphous phase, but the ${}^7\text{Li}$ NMR measurements provides strong evidence that the annealing leads to faster ion transport in the bulk amorphous phase.

In Table 1, we give the relative intensities and lifetimes obtained for the two components in the positron-annihilation lifetime (PAL) spectra of an as-prepared sample and of a sample after a single annealing step.

The main influence of the annealing on the PAL spectra is the shortening of lifetime τ_1 from 287 ps to 205 ps and the increase of the intensity ratio I_2/I_1 from 1.8 to 6.3 . Such two-component PAL spectra can often be interpreted in the framework of a model with positron capture by a single type of defects [40]. The parameters in such a model are the annihilation rate of the positrons in a defect-free material λ_B , the trapping rate of the positrons by the defects κ_D , and the positron annihilation rate at the defects λ_D . With these parameters, the lifetimes τ_1 and τ_2 and the intensity ratio I_2/I_1 can be expressed as:

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_B + \kappa_D} \quad (2)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_D} \quad (3)$$

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\kappa_D}{\lambda_B - \lambda_D} \quad (4)$$

Combining these equations, the annihilation rate in a defect-free material λ_B can be written as:

$$\lambda_B = \frac{1}{\tau_B} = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2} \quad (5)$$

τ_B is the positron bulk lifetime in the defect-free material. From Eq. (5), we obtain $\tau_B = 364$ ps for the as-prepared material and $\tau_B = 357$ ps after the one-step annealing. Thus, the bulk lifetime is more or less unaffected by the annealing. The positron annihilation rate at defects $\lambda_D = 1/\tau_2$ increases slightly after annealing, but the main effect of the annealing is the decrease of τ_1 and the increase of the intensity ratio I_2/I_1 . Considering Eqs. (2) and (4), this points to a strong increase of the defect trapping rate κ_D during annealing. From these equations we obtain an average value of $\kappa_D = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ps}^{-1}$ for the as-prepared sample and $\kappa_D = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ps}^{-1}$ after one-step annealing. Since the defect trapping rate is proportional to the defect concentration [40], these results provide evidence for an increase of the defect concentration by a factor of about 2.8 during annealing. Information on the

defect type can be obtained from the ratio τ_B/τ_2 , which is 1.17 for the as-prepared glass and 1.12 for the annealed sample. Such low values point to monovacancies as defects [40].

Thus, the combination of the electrochemical impedance, ^7Li NMR, PAL spectroscopy gives strong indication that the enhancement of the Li^+ ion conductivity in the bulk amorphous phase is caused by a strong increase in the concentration of monovacancies, which act as stepping stones for the hopping transport of the Li^+ ions. Here, it is important to note that there is no general definition of vacancies in amorphous materials, in contrast to crystalline material with well-defined lattice sites. However, MD simulations of Li^+ ion conducting glasses have revealed well-defined empty Li^+ sites in the amorphous structure [41–43]. The ratio of these empty sites to the sites filled with Li^+ ions was found to be about 0.1, i.e. there are only few more Li^+ sites than mobile Li^+ ions. The low fraction of empty sites should thus be a limiting factor for the long-range ion transport. Consequently, increasing the number of such empty sites by a factor of 2.8 during the annealing should indeed lead to a substantial increase of the ionic conductivity.

4. Conclusions

We have demonstrated that a simple one-step annealing of amorphous $0.33 \text{LiI} + 0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4$ at 180°C increases the Li^+ ion conductivity from about $0.8 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $6.5 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. After this single annealing step, the sample is still mostly amorphous. By combining the electrochemical impedance, ^7Li NMR and PAL spectroscopy, we give evidence that the conductivity enhancement is neither based on highly conductive crystallites nor on fast interfacial ion transport, but is caused by an annealing-induced formation of monovacancies in the bulk amorphous phase, which act as stepping stones for fast Li^+ ion transport. This scenario is plausible from a theoretical point of view, since molecular dynamics simulations of Li^+ ion conducting glasses have revealed that the number of empty Li^+ sites in the amorphous matrix is much smaller than the number of mobile Li^+ ions. The low fraction of empty Li^+ sites is thus a limiting factor for fast Li^+ ion transport, so that an annealing-induced formation of monovacancies, which are able to accommodate Li^+ ions, should lead to a significant conductivity enhancement.

Acknowledgment

Financial support of this work by the German Federal Ministry of Economy and Technology (BMWi) in the framework of the Central Innovation Program for SMEs (ZIM) is gratefully acknowledged.

References

- Y. Kato, T. Saito, H. Iba, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, R. Suzuki, S.H. KotaKanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy* 1 (2016) 16030, <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>.
- 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, <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.80.749>.
- M. Tatsumisago, F. Mizuno, A. Hayashi, All-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based glass-ceramic electrolytes, *J. Power Sources* 159 (2006) 193–199, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.037>.
- D. Liu, W. Zhu, Z. Feng, A. Guerfi, A. Vijh, K. Zaghib, Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 213 (2016) 169–176, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>.
- P. Bron, S. Dehnen, B. Røling, *Li 10 Si 0.3 Sn 0.7 P 2 S 12* – a low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor, *J. Power Sources* 329 (2016) 530–535, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.115>.
- J. Janek, W.G. Zeier, A solid future for battery development, *Nat. Energy* 1 (2016) 1–4, <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>.
- N. Kamaya, Y. Yamakawa, S. Hama, A. Mitsui, M. Hirayama, Y. Kato, R. Kanno, T. Kamiyama, M. Yonemura, K. Kawamoto, K. Homma, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686, <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- M.R. Busche, W. Zhang, D.A. Weber, S. Wenzel, S.J. Sedlmaier, Y. Schneider, D. Walter, T. Leichtweiß, L.F. Nazar, D. Houtarde, C. Dietrich, J. Janek, D. Schröder, H. Weigand, In situ monitoring of fast Li-ion conductor $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ crystallization inside a hot-press setup, *Chem. Mater.* 28 (2016) 6152–6165, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02163>.
- J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, S. Lupart, Y. Shao-Horn, S.F. Lux, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, O. Paschos, F. Maglia, P. Lamp, Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction, *Chem. Rev.* 116 (2015) 140–162, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>.
- F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 389 (2018) 198–213, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>.
- J. Trevey, J.S. Jang, Y.S. Jung, C.R. Stoldt, S.-H. Lee, Glass-ceramic $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ electrolytes prepared by a single step ball milling process and their application for all-solid-state lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1830–1833, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.028>.
- A. Pradel, M. Ribes, Lithium chalcogenide conductive glasses, *Mater. Chem. Phys.* 23 (1989) 121–142, [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90021-7).
- R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, Superionic conduction in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiI-glasses, *Solid State Ionics* 5 (1981) 663–666, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90341-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90341-6).
- S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.2\text{P}_2\text{S}_5)\cdot x\text{LiI}$ glass-ceramic electrolytes, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 675–680, <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>.
- E. Ranganasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum, C. Liang, An iodide-based $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8$ superionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 1384–1387, <https://doi.org/10.1021/ja508723m>.
- S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Structure, ionic conductivity and electrochemical stability of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiI glass and glass-ceramic electrolytes, *Solid State Ionics* 211 (2012) 42–45, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.017>.
- P. Bron, B. Røling, S. Dehnen, Impedance characterization reveals mixed conducting interphases between sulfidic superionic conductors and lithium metal electrodes, *J. Power Sources* 352 (2017) 127–134, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.103>.
- F. Han, J. Yue, X. Zhu, C. Wang, Suppressing Li dendrite formation in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte by LiI incorporation, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 2–7, <https://doi.org/10.1002/aem.201703644>.
- Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 23685–23693, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>.
- M. Tatsumisago, A. Hayashi, Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries, *Solid State Ionics* 225 (2012) 342–345, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.013>.
- F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, New, highly ion-conductive crystals precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses, *Adv. Mater.* 17 (2005) 918–921, <https://doi.org/10.1002/adma.200401286>.
- 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, <https://doi.org/10.1039/c3ee41655k>.
- A. Hayashi, S. Hama, T. Minami, M. Tatsumisago, Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 111–114, [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00555-6](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00555-6).
- H. Tsukasaki, S. Mori, S. Shiotani, H. Yamamura, Ionic conductivity and crystallization process in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass electrolyte, *Solid State Ionics* 317 (2018) 122–126, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.010>.
- S. Shiotani, K. Ohara, H. Tsukasaki, R. Kanno, S. Mori, Pair distribution function analysis of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries: understanding the improvement of ionic conductivity under annealing condition, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07086-y>.
- R. Böhmer, K.R. Jeffrey, M. Vogel, Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 50 (2007) 87–174, <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2006.12.001>.
- R. Böhmer, M. Storek, M. Vogel, NMR studies of ionic dynamics in solids, In: *Modern Methods in Solid-State NMR* 5 (2018) 193–232, <https://doi.org/10.1039/9781788010467-00193>.
- B. Geil, Measurement of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR, *Concepts Magn. Reson.* 10 (1998) 299–321, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0534\(1998\)10:5<299::AID-CMR3>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0534(1998)10:5<299::AID-CMR3>3.0.CO;2-S).
- O. Hauenstein, M.M. Rahman, M. Elsayed, R. Krause-Rehberg, S. Agarwal, V. Abetz, A. Greiner, Biobased polycarbonate as a gas separation membrane and “breathing glass” for energy saving applications, *Adv. Mater. Technol.* 2 (2017), <https://doi.org/10.1002/admt.201700026>.
- F. Lotter, U. Muehle, M. Elsayed, A.M. Ibrahim, T. Schubert, R. Krause-Rehberg, B. Kieback, T.E.M. Staab, Precipitation behavior in high-purity aluminium alloys with trace elements – the role of quenched-in vacancies, *Phys. Status Solidi A* 215 (2018), <https://doi.org/10.1002/pssa.201800375> (18003751–11).
- J. Kinsky, Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* 374 (1996) 235–244.
- B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6218–6227, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.
- J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: characterisation by impedance spectroscopy, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138.
- S.J. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. Von Seggern, H. Sommer, J. Janek, $\text{Li}_4\text{P}_5\text{S}_{14}$: a Li^+ superionic conductor synthesized by a solvent-based soft chemistry approach, *Chem. Mater.* 29 (2017) 1830–1835, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00013>.

- [35] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li₃PS₄, *Solid State Ionics* 182 (2011) 53–58, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.10.001>.
- [36] K. Hayamizu, Y. Aihara, T. Watanabe, T. Yamada, S. Ito, N. Machida, NMR studies on lithium ion migration in sulfide-based conductors, amorphous and crystalline Li₃PS₄, *Solid State Ionics* 285 (2016) 51–58, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.016>.
- [37] S. Adams, K. Hariharan, J. Maier, Interface effect on the silver ion conductivity during the crystallization of AgIAg₂O₂V₂O₅ glasses, *Solid State Ionics* 75 (1995) 193–201, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)00219-I](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00219-I).
- [38] M. Wilkening, P. Heitjans, From micro to macro: access to long-range Li⁺ diffusion parameters in solids via microscopic ^{6,7}Li spin-alignment echo NMR spectroscopy, *ChemPhysChem* 13 (2012) 53–65, <https://doi.org/10.1002/cphc.201100580>.
- [39] S. Faske, H. Eckert, M. Vogel, 6Li and 7Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO₃ glass, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 104301, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.104301>.
- [40] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors*, (1998).
- [41] H. Lammert, M. Kunow, A. Heuer, Complete identification of alkali sites in ion conducting lithium silicate glasses: a computer study of ion dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 2159011–2159014, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.215901>.
- [42] H. Lammert, A. Heuer, Simplified interpretation of transport in disordered inorganic ion conductors from vacancy dynamics, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 1–4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.125901>.
- [43] M. Vogel, Identification of lithium sites in a model of LiPO₃ glass: effects of the local structure and energy landscape on ionic jump dynamics, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 094302, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094302>.

^7Li NMR Studies of Short-Range and Long-Range Lithium Ion Dynamics in a Heat-Treated Lithium Iodide-Doped Lithium Thiophosphate Glass Featuring High Ion Conductivity

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry virtual special issue "Hellmut Eckert Festschrift"*.

Edda Winter, Philipp Seipel, Vanessa Miß, Stefan Spannenberger, Bernhard Roling, and Michael Vogel*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 28614–28622

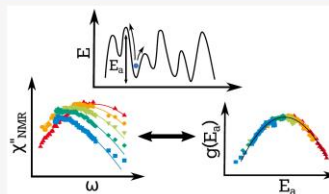
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: We combine ^7Li field-cycling relaxometry with ^7Li field-gradient diffusometry to study both short-range and long-range lithium ion dynamics in a heat-treated 0.33 LiI + 0.67 Li_3PS_4 glass, which exhibits a high ionic conductivity of 6.5 mS/cm. ^7Li field-cycling relaxometry, which provides access to the spin–lattice relaxation time T_1 over broad frequency and temperature ranges, allows us to determine the activation energy distribution $g(E_a)$ of the local jumps in a model-free way. We find that $g(E_a)$ has a Gaussian form and is characterized by the mean energy $E_m = 0.40$ eV and the standard deviation $\sigma = 0.08$ eV. ^7Li field-gradient studies indicate free diffusion and yield self-diffusion coefficients of $D \sim 10^{-12}$ m²/s at ambient temperatures. Comparing our results for the short-range and long-range ion dynamics and considering previous knowledge about ionic conductivity, we show that the local jumps characterized by the Gaussian distribution $g(E_a)$ determine the macroscopic transport. We conclude that the high ionic conductivity of the heat-treated glass does not result from the formation of minor crystalline regions during the annealing process but rather from a modification of the predominant amorphous phase.



INTRODUCTION

The information and transportation technologies of our modern society require mobile and rechargeable energy sources, which have high energy densities and meet ambitious safety standards. All-solid-state batteries are very promising candidates to meet these requirements.^{1,2} Therefore, huge academic and industrial research efforts are currently striving for an improvement of these devices. A major challenge in this endeavor is to develop solid electrolytes with high ionic conductivity at ambient temperatures.

Lithium thiophosphates are very promising candidates for use as solid electrolytes.^{2–5} Several crystalline thiophosphates show fast lithium ion transport, but their application in all-solid-state batteries is usually impaired by grain boundary resistances.^{3,6,7} Amorphous thiophosphates can serve as possible alternatives. However, even lithium iodide doping does not result in a sufficiently high ionic conductivity of these glasses.^{8–13}

As a possible solution, an appropriate heat treatment proved to be a useful strategy for an enhancement of the ionic conductivity of glasses.^{4,14,15} Structural investigations revealed that this approach usually produces glass ceramics featuring intermingled amorphous and crystalline regions. However, the microscopic origin of the conductivity improvement upon annealing is not fully understood to this day. In general, it can

be caused by fast ion transport in the amorphous, crystalline, or interfacial regions of the produced structurally heterogeneous materials.

Recently, we showed that a simple one-step annealing procedure improves the ionic conductivity of a lithium thiophosphate glass doped with lithium iodide, explicitly that of 0.67 Li_3PS_4 + 0.33 LiI, by almost an order of magnitude to a fairly high value of 6.5 mS/cm.¹⁶ Although the X-ray diffraction studies indicated that this kind of heat treatment is accompanied by the formation of a small amount of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ crystallites, our other experimental results yielded evidence that, unlike those conjectured for similar materials,^{17–19} the formation of these ordered regions is not the direct cause of the enhanced conductivity. Rather, we suggested that the conductivity gain results from a formation of monovacancies within the amorphous phase. Here, we further investigate the microscopic nature of the ion transport in this heat-treated

Received: September 28, 2020

Revised: November 23, 2020

Published: December 21, 2020



0.67 Li_3PS_4 + 0.33 LiI glass (HT-LPSI) to scrutinize our conjecture.

^7Li NMR is a valuable tool for studies of lithium ion dynamics in solid electrolytes.^{20–23} The method exploits the fact that the ^7Li nuclear spins experience different local interactions and hence show different resonance frequencies at distinguishable sites in the solid matrix so that lithium ion jumps between diverse sites render the frequencies time-dependent. Various ^7Li NMR experiments with different dynamic ranges were devised to probe these frequency changes; hence, an appropriate combination of these techniques provides access to the lithium ion dynamics on various time and length scales. Such a broad approach proved to be particularly useful for investigations of solid electrolytes with inhomogeneous structures and thus heterogeneous dynamics, including glass ceramics.^{24–29} Moreover, ^7Li NMR was successfully applied to crystalline and amorphous Li_3PS_4 compounds.^{30–32}

Here, we perform ^7Li NMR studies of HT-LPSI. We conduct ^7Li spin–lattice relaxation (SLR) measurements and a line-shape analysis (LSA) to ascertain the local hopping motion of the lithium ions. In particular, the fact that ^7Li field cycling (FC) relaxometry provides straightforward access to spectral densities and dynamic susceptibilities of this motion in broad frequency and temperature ranges was exploited.^{33–35} Moreover, we employ the static field gradient (SFG) technique to measure self-diffusion coefficients of the lithium ions on micrometer scales. Thus, our ^7Li NMR approach allows us to obtain valuable insights into the multiscale transport mechanism.

THEORETICAL BACKGROUND

In ^7Li SLR and LSA studies, we exploit the fact that the nuclear resonance frequency differs at various lithium ion sites so that the time dependence of the frequency yields information about the site exchange process. Explicitly, the ^7Li ($I = \frac{3}{2}$) resonance frequencies are determined by the Zeeman interaction, which is the same for all nuclei and leads to four Zeeman levels separated by the Larmor frequency $\omega_0 = \gamma B_0$ (where γ is the gyromagnetic ratio and B_0 the external magnetic field), and by the quadrupolar interactions together with, to a smaller extent, the dipolar interactions, which reflect the properties of the respective local chemical environments.

The quadrupolar interaction, in first order, affects the satellite transitions $|\pm \frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm \frac{1}{2}\rangle$ but not the central one $|\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |-\frac{1}{2}\rangle$. Thus, the ^7Li spectrum of disordered materials consists of a broader Gaussian line due to the satellite transitions, which reflects the distributed quadrupolar frequencies ω_Q , and a narrower Gaussian line from the central transition, which mirrors the dipolar interactions, provided that the lithium ion motion is slow at low temperatures. The quadrupolar and dipolar interactions are, however, averaged, and the ^7Li spectra are narrowed by the fast site exchange of the lithium ions at high temperatures. While this motional averaging results in a narrow Lorentzian line for glasses, partially narrowed ^7Li spectra result for crystalline powders featuring a limited number of distinguishable sites.^{2,2,3} The transition from the rigid limit to the motionally averaged ^7Li NMR line shapes occurs when the correlation time τ of the ion jumps corresponds to the inverse line width in the static limit.

Thus, ^7Li LSA provides access to jump dynamics of the lithium ions in the microseconds regime.

Observing the buildup of ^7Li equilibrium magnetization, we measured the ^7Li SLR times T_1 , which are determined by the fluctuations of the ^7Li resonance frequencies produced by the lithium ion dynamics. Specifically in our case, the ^7Li SLR times depend on the spectral density $J(\omega)$ of the fluctuations according to^{22,23}

$$T_1^{-1}(\omega_0) \propto J(\omega_0) + 4J(2\omega_0) \quad (1)$$

Thus, the ^7Li SLR time essentially probes the value of $J(\omega)$ at the Larmor frequency ω_0 , and a characteristic T_1 minimum is observed in temperature-dependent measurements when the correlation time τ of the lithium ion dynamics obeys $\omega_0\tau \approx 0.6$ largely independent of the shape of the spectral density. Here, the factor of 0.6 results from the fact that T_1 probes the spectral density at both ω_0 and $2\omega_0$ (see eq 1).

The ion jumps in amorphous solids are governed by disordered energy landscapes, resulting in strongly heterogeneous and correlated motions that are not adequately described by a single correlation time τ or, equivalently, a Lorentzian spectral density. Specifically, NMR higher-order correlation functions revealed that the existence of broad distributions of correlation times $G(\log \tau)$ are not just a theoretical model but rather an experimental fact.^{36–41} For a thorough understanding of the hopping motion, it is thus necessary to determine the shape of the spectral density. To this end, we exploit the fact that ^7Li FC relaxometry allows us to measure the frequency dependence of $T_1^{-1}(\omega_0)$ and hence of $J(\omega_0)$.^{33–35} Following these and other⁴² studies, we performed this analysis in the susceptibility representation. In detail, considering the fluctuation–dissipation relation between the imaginary parts of the dynamic susceptibilities and the spectral densities, $\chi''(\omega) = \omega J(\omega)$, we define a generalized susceptibility $\chi''_{\text{NMR}}(\omega) = \omega/T_1(\omega)$, where $\omega \equiv \omega_0$ is used throughout this contribution for simplicity. This representation enables an interpretation in the analogy with results from electrical and mechanical relaxation studies, e.g., the position of the susceptibility peak provides access to a characteristic correlation time of the ion jumps and its shape yields information about distributions $G(\log \tau)$.

For the analysis of $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$, we pursued two strategies. In the first approach, we assume that the lithium ions perform thermally activated jumps governed by a temperature-independent Gaussian distribution of activation energies

$$g(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E_a - E_m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2)$$

where E_m and σ denote the mean value and the standard deviation of the Gaussian distribution, respectively. Then, the Arrhenius law

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

can be employed to calculate the corresponding logarithmic Gaussian distribution of correlation times $G(\log \tau)$ at a given temperature, and the NMR susceptibility can be obtained according to

$$\chi_{\text{EL}}''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\chi_{\text{L}}''(\omega\tau) + \chi_{\text{L}}''(2\omega\tau)]G(\log \tau)d\log \tau \quad (4)$$

Here, $\chi_{\text{L}}''(\omega\tau) = \omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$ denotes the Lorentzian susceptibility for a particular correlation time τ of the distribution. Thus, in this energy landscape approach the distribution $G(\log \tau)$ and the susceptibility $\chi_{\text{EL}}''(\omega)$ broaden when the temperature decreases. In a second approach, we assume, by contrast, that ion dynamics show a frequency–temperature superposition. Specifically, we use the common Havriliak–Negami (HN) function⁴³

$$\chi_{\text{HN}} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^\alpha]^\beta} \quad (5)$$

to describe the NMR susceptibility and suppose that its width parameters α and β are temperature-independent.

In both approaches, it is possible to construct master curves to extend the dynamic range of the experiment. On the one hand, when the ions perform thermally activated jumps, the temperature-independent activation energy distribution can be determined from the NMR susceptibilities at various temperatures based on^{44–47}

$$g\left[E_a = T\ln\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)\right] \propto \frac{\chi_{\text{NMR}}''(\omega)}{T} \quad (6)$$

where $\omega_0 = 1/\tau_0$. This scaling procedure merely presumes the validity of the Arrhenius law; hence it yields valuable information about the shape of $g(E_a)$ in a wide energy range if successful. On the other hand, when the frequency–temperature superposition is obeyed, master curves $\chi_{\text{NMR}}''(\tilde{\omega})$ can be constructed by horizontally shifting the individual susceptibilities at various temperatures.^{48–50} Here, $\tilde{\omega}$ is used to indicate the shift procedure.

In ⁷Li SFG studies, a magnetic field with a static gradient g along the z -axis is applied, $B(z) = B_0 + gz$, so that the ⁷Li frequency depends on the lithium position according to $\omega(z) = \gamma B(z)$, and ion diffusion causes frequency changes. To probe these frequency changes, the stimulated-echo sequence, $90^\circ - t_c - 90^\circ - t_m - 90^\circ - t_e$, is employed, which correlates the ⁷Li frequencies during two evolution times t_e separated by the variable mixing time t_m . Specifically, the diffusion coefficients can be obtained from decays of the stimulated-echo intensity using⁵¹

$$S(t_m) \propto \exp\left[-Dq^2\left(t_m + \frac{2}{3}t_c\right)\right] \quad (7)$$

Here, the (inverse) generalized scattering vector $q = g\gamma t_e$ determines the length scale of the diffusion measurement, which is adjusted in the range ~ 0.9 – $20 \mu\text{m}$ in the present ⁷Li SFG studies.

■ EXPERIMENTAL DETAILS

We investigated a heat-treated $0.67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{ LiI}$ glass, which is denoted as HT-LPSI throughout this manuscript. The sample was prepared and characterized in previous work.¹⁶ In short, the glass was obtained by ball milling appropriate amounts of Li_2S , P_2S_5 , and LiI . It was then heated from 20 to 180 °C within 20 min, kept at this temperature for 30 min, and finally cooled from 180 to 20 °C within 20 min. The material obtained from this single annealing step was characterized by

conductivity and diffraction measurements.¹⁶ The former revealed that the heat treatment results in an 8-fold enhancement of the conductivity to 6.5 mS/cm. The latter indicated that the applied annealing procedure produces minor crystalline regions in a mostly amorphous material. For the ⁷Li NMR experiments, the material was pressed into pellets with diameters of 3 mm and sealed into NMR glass tubes under vacuum. All NMR studies were performed at least 120 °C below the annealing temperature to avoid changes of the sample during the measurements.

⁷Li SLR measurements were performed at ⁷Li Larmor frequencies of $2\pi \times 34.7$ (2.1 T), $2\pi \times 62.9$ (3.8 T), and $2\pi \times 139.9$ MHz (8.5 T) using three home-built spectrometers and the saturation–recovery sequence. ⁷Li NMR spectra were recorded at the 62.9 MHz setup. For these measurements, we applied the solid-echo and the Hahn-echo sequences, which feature a 90° pulse followed by a 64° and a 180° pulse, respectively. The echo delays of both sequences were set to 20 μs . The temperature was controlled by nitrogen gas flows at the 2.1 and 8.5 T setups and a liquid nitrogen cryostat in the 3.8 T setup.

A home-built FC relaxometer⁵² was employed to perform frequency-dependent ⁷Li SLR measurements in a $\omega \equiv \omega_0$ range between $2\pi \times 100$ kHz and $2\pi \times 11.7$ MHz, corresponding to magnetic fields between 6 mT and 0.7 T. The field-switching times amounted to ca. 1 ms. The temperature was adjusted using a flow of tempered nitrogen gas.

For the ⁷Li SFG experiments, we utilized a specially designed magnet, which featured two superconducting coils in an anti-Helmholtz arrangement and produced a magnet field with high static gradients.⁵³ The present studies were conducted at a position where the field strength was 3.8 T and the field gradient amounted to 140 T/m. To determine the self-diffusion coefficient D , we used the stimulated-echo sequence and varied the mixing time t_m for several fixed evolution times t_e .

■ RESULTS AND DISCUSSION

First, we used ⁷Li LSA to obtain information about the lithium ion dynamics in HT-LPSI on the microseconds time scale. Figure 1a shows solid-echo spectra at various temperatures.¹⁶ The spectra comprise a narrow and a broad Gaussian line associated with, respectively, the central and satellite spin transitions in the rigid limit at $T < 130$ K while motional narrowing sets in when the temperature is increased and hence the ion dynamics speed up, leading to a narrow Lorentzian-like line at $T > 210$ K. Although a closer analysis reveals some deviations from a perfect Lorentzian shape, the narrow high-temperature spectrum indicates that the vast majority of the lithium ions explore a considerable number of distinguishable sites and implies that very large parts of the sample are amorphous rather than crystalline, which is in agreement with the outcome of our previous diffraction study.¹⁶

To analyze the motional narrowing in more detail, we exploited the fact that the central transition can be singled out in the Hahn-echo spectra.²² Exemplary, the spectrum at 170 K is displayed in Figure 1b. The temperature-dependent full-width at half-maximum, $\Delta\nu$, of the Hahn-echo spectra is presented in Figure 1c. We see that the line width in the rigid limit, $\Delta\nu_{\text{RL}}$, amounts to 4.7 kHz, and that motional narrowing occurs in particular between 140 and 200 K. To extract a correlation time τ of the ion dynamics, we determined the

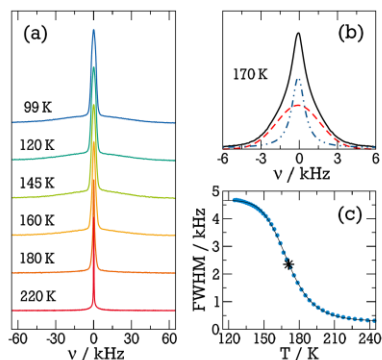


Figure 1. (a) ${}^7\text{Li}$ spectra of HT-LPSI. (a) Solid-echo spectra at various temperatures, featuring a narrower (~ 5 kHz) Gaussian line from the central transition and a broader (~ 50 kHz) Gaussian line from the satellite transitions at $T < 130$ K. (b) Hahn-echo spectrum at 170 K, indicating that the central line consists of a superposition of rigid-limit Gaussian (dashed line) and motionally averaged Lorentzian (dash-dotted line) spectral components. (c) Full-width at half-maximum, $\Delta\nu$, of the central line as obtained from temperature-dependent Hahn-echo spectra. The star marks the inflection point.

temperature $T_{1/2}$ at which the line width $\Delta\nu$ was reduced to $\frac{1}{2}\Delta\nu_{\text{RL}}$ and exploited the fact that $\tau \approx 0.6/\Delta\nu_{\text{RL}}$ is obeyed at this temperature,⁵⁴ yielding $\tau \approx 0.13$ ms at $T_{1/2} = 171$ K. However, this value should be taken with great caution (see below) because the used relation was derived for the case of an exponential correlation function and hence a single correlation time⁵⁴ which usually does not apply to ion hopping in solid electrolytes.^{22,23,39}

Accordingly, a more detailed LSA reveals that HT-LPSI features broad distributions of correlation times $G(\log \tau)$. Specifically, we observe in Figure 1b that a weighted superposition of a rigid-limit Gaussian and a motionally narrowed Lorentzian is required to describe the Hahn-echo spectra at intermediate temperatures near 170 K. Such two-component spectra indicate broad distributions $G(\log \tau)$ because they are observed when correlation times $\tau \gg 1/\Delta\nu_{\text{RL}}$ and $\tau \ll 1/\Delta\nu_{\text{RL}}$ coexist at appropriate temperatures and contribute to rigid-limit and motionally narrowed lines, respectively,⁵⁵ as was reported in several LSA studies of ion motion in disordered solids.^{22,24,34–36,56}

To investigate faster ion dynamics at higher temperatures, we performed temperature-dependent ${}^7\text{Li}$ SLR measurement. In Figure 2a, we see that a $T_1(T)$ minimum is not available when we perform SLR experiments in a high magnetic field corresponding to a high Larmor frequency of 62.9 MHz. This finding indicates that ion dynamics are too slow to fulfill the necessary condition $\omega_0\tau \approx 0.6$ in the accessible range $T \leq 320$ K, which is limited by the requirement to avoid further annealing of the HT-LPSI sample at higher temperatures. This means that reliable correlation times cannot be obtained from this approach. Therefore, we exploited the fact that ${}^7\text{Li}$ FC relaxometry yields T_1 times in broad temperature and frequency ranges to study ion dynamics in HT-LPSI in more detail. Explicitly, this method provides access to both the temperature dependence $T_1(T)$ at various Larmor frequencies

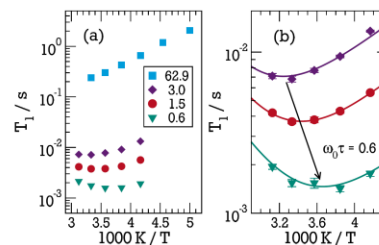


Figure 2. (a) ${}^7\text{Li}$ SLR times T_1 at a Larmor frequency of $\nu_0 = 62.9$ MHz in a superconducting magnet and Larmor frequencies in the range $\nu_0 = 0.6$ – 3.0 MHz from FC relaxometry. (b) Zoom-in view of the FC data. The arrow indicates that the T_1 minimum shifts to lower temperatures when the Larmor frequency is reduced. Parabolic fits (lines) were used to determine the positions of the T_1 minima.

and the frequency dependence $T_1(\omega \equiv \omega_0)$ at various temperatures.

First, we used the capabilities of ${}^7\text{Li}$ FC relaxometry to measure $T_1(T)$ at low magnetic fields and hence low Larmor frequencies. In Figure 2b, we observe T_1 minima, which shift to lower temperatures when the frequency is reduced in the range of 0.6– 3.0 MHz. Thus, these results yield temperature-dependent correlation times when the minimum condition $\omega\tau \approx 0.6$ is evaluated for various Larmor frequencies. Next, we exploited the fact that the same information was available from $T_1(\omega)$ data at various temperatures. Following previous studies,^{33–35} we performed this analysis in the susceptibility representation $\chi''_{\text{NMR}}(\omega) = \omega/T_1(\omega)$. In Figure 3, we see that

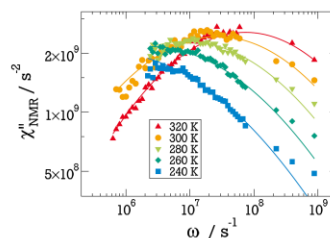


Figure 3. NMR susceptibility $\chi''_{\text{NMR}}(\omega) = \omega/T_1(\omega)$ of HT-LPSI at various temperatures. In addition to FC data at $\omega < 10^8$ s^{-1} , high-field results at $\omega > 10^8$ s^{-1} are included. The solid lines indicate a global fit to an energy landscape model (see eqs 2–4). It assumes thermally activated jumps determined by a temperature-independent Gaussian distribution of energy barriers $g(E_b)$ and yields a mean value of $E_m = 0.41$ eV, a standard deviation of $\sigma = 0.07$ eV, and an Arrhenius prefactor of $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-15}$ s.

the NMR susceptibility shows a peak, which shifts to lower frequencies when the temperature decreases. Thus, the temperature dependence of the peak position ω_p provides us with correlation times $\tau(T) = 0.6/\omega_p(T)$.

The correlation times from the various ${}^7\text{Li}$ NMR approaches are compared in Figure 4. It can be seen that the FC $T_1(T)$ and $T_1(\omega)$ analyses yield consistent results. The temperature dependence can be described by an Arrhenius law with an activation energy of 0.39 eV. The correlation time from the LSA is shorter than the value expected from an extrapolation of

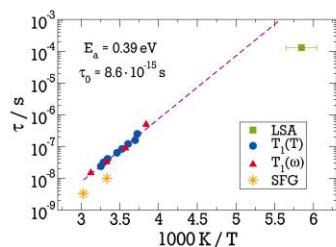


Figure 4. Correlation times τ of lithium ion dynamics in HT-LPSI obtained from ^7Li LSA and FC studies. Both the temperature dependence $T_1(T)$ and the frequency dependence $T_1(\omega)$ were analyzed. The dashed line is a fit of the $T_1(T)$ and $T_1(\omega)$ data to an Arrhenius law, yielding an activation energy of $E_a = 0.39$ eV and a prefactor of $\tau_0 = 8.6 \times 10^{-15}$ s. Correlation times (SFG) calculated from the self-diffusion coefficients of the lithium ions using $\tau = a^2/6D$ and $a = 3$ Å are shown for comparison. The error bars of the T_1 data are on the order of the symbol size.

this Arrhenius law. This discrepancy confirms that the temperature-dependent line width does not yield reliable correlation times when broad distributions $G(\log \tau)$ exist and result in two-component spectra consisting of rigid-limit and motionally narrowed lines.²⁴

While we focused on characteristic correlation times of lithium ion dynamics hitherto, we next analyzed the shape of the correlation loss. For this purpose, we exploited the fact that FC relaxometry provides straightforward access to the frequency dependence of T_1 and thus of the associated spectral density and dynamic susceptibility (see eq 1). Reinspecting Figure 3, we observe that the $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ peaks are very broad, indicating that ion dynamics do not obey an exponential correlation function with a single correlation time τ . Therefore, we use two strategies to describe the broadening in the following.

In the first approach, we assume that the lithium ions perform thermally activated jumps, which are governed by a temperature-independent distribution of activation energies $g(E_a)$. Under such circumstances, the use of the Arrhenius law allows us to obtain temperature-dependent distributions of correlation times $G(\log \tau)$, which in turn yield the NMR susceptibilities according to eq 4. As Gaussian distributions $g(E_a)$ proved suitable in previous studies of ion dynamics in disordered solids,^{33,35,57,58} we also used this shape in the present approach. Fitting this energy landscape model to the experimental data, we find that a Gaussian distribution $g(E_a)$ with a mean value of $E_m = 0.41$ eV and a standard deviation of $\sigma = 0.07$ eV describes $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ in wide temperature and frequency ranges (see Figure 3). In particular, this approach describes both the shift and the broadening of the susceptibility peaks upon cooling. At lower temperatures, minor deviations between the fit and the data exist at the lowest frequencies, where T_1 becomes comparable to the field-switching times of our relaxometer, and at the highest frequencies achieved in superconducting magnets. However, the results do not yield evidence for a bimodal distribution, which would result if there were perceivable fractions of lithium ions with distinguishable dynamics, e.g., in amorphous and crystalline regions of the sample.

To scrutinize the assumption that the distribution of activation energies $g(E_a)$ has a temperature-independent Gaussian shape, we exploited the fact that this distribution can be determined when rescaling the $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ data at various temperatures according to eq 6. We emphasize that this approach merely relies on the validity of the Arrhenius law. Figure 5 shows the resulting distribution $g(E_a)$. We see that all

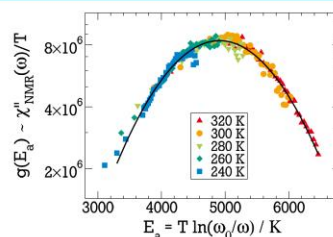


Figure 5. Distribution of activation energies $g(E_a)$ obtained by rescaling the NMR susceptibilities $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ at the various temperatures in Figure 3 according to eq 6, specifically $g(E_a) \propto \chi''_{\text{NMR}}(\omega)/T$ and $E_a = T \ln(\omega_0/\omega)$. An attempt frequency of $\omega_0 = 1/\tau_0 = 1.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ was used, as obtained from the Arrhenius prefactor τ_0 in Figure 4. The solid line is an interpolation with a Gaussian function, yielding a mean energy of $E_m = 4910 \text{ K} \approx 0.42$ eV and a standard deviation of $\sigma = 970 \text{ K} \approx 0.084$ eV.

data nicely collapse onto a master curve, and $g(E_a)$ has the assumed Gaussian shape over a considerable range of energies. Specifically, a Gaussian fit yields $E_m = 0.42$ eV and $\sigma = 0.084$ eV, which are consistent with the outcome of the analyses in Figures 3 and 4. Thus, the approach fully rescales the temperature-dependent broadening of the susceptibilities. We note that this scaling yields independent information about the shape of the distribution $g(E_a)$, including its width such as in our case about the value of σ , whereas its position on the energy scale depends on the used value of ω_0 , interfering with an independent determination of the value of E_m . Notwithstanding, the above analysis of the FC $T_1(\omega, T)$ data shows consistently that lithium ion jumps in HT-LPSI are governed by a Gaussian distribution $g(E_a)$ with the mean energy $E_m \sim 0.40$ eV and the standard deviation $\sigma \sim 0.08$ eV.

In the second approach, we assume that the frequency–temperature superposition is valid. Under such circumstances, it is possible to construct susceptibility master curves by shifting the individual data at various temperatures along the frequency axes. This strategy proved to be useful to extend the dynamic range of FC relaxometry in studies of viscous liquids,^{48–50} but may also be practicable for disordered electrolytes given the fact that a similar scaling was successfully applied to the frequency-dependent ionic conductivity $\sigma(\omega)$ of these materials.^{59,60} Figure 6 shows the master curve obtained from the $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ data of HT-LPSI at various temperatures. Owing to the extended dynamic range, the broadening of the susceptibility peak is particularly evident in the master curve representation. It can be described reasonably well by a HN function with the width parameters $\alpha = 0.57$ and $\beta = 0.50$. Closer inspection, however, reveals that the respective low-frequency parts of the low-temperature susceptibilities in particular significantly deviate from the master curve. Most probably, this deviation reflects the temperature-dependent

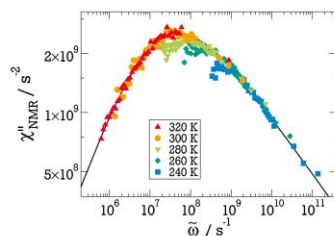


Figure 6. Master curve of the NMR susceptibility obtained by appropriately shifting the $\chi''_{\text{NMR}}(\omega)$ data in Figure 3 along the frequency axis. The solid line is a HN fit (see eq 5), yielding width parameters $\alpha = 0.57$ and $\beta = 0.50$.

broadening of the susceptibility and hence the failure of the frequency–temperature superposition as implied by the above energy landscape approach.

Finally, we performed ^7Li SFG measurements to ascertain the lithium ion diffusion in HT-LPSI. In Figure 7, we display

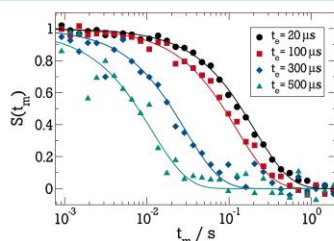


Figure 7. Results from ^7Li SFG diffusion studies on HT-LPSI showing normalized stimulated-echo decays $S(t_m)$ for various fixed evolution times t_e at 300 K. The lines indicate a global fit to the model of free diffusion (see eq 7) supplemented by SLR damping, $\exp(-t/T_1)$ with $T_1 = 0.21$ s, yielding a self-diffusion coefficient of $D = 1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

SFG stimulated-echo decays $S(t_m)$ for several evolution times t_e at 300 K. It is evident that the value of $S(t_m)$ decreases at shorter times when the evolution time is longer and the length scale of the experiment smaller, indicating diffusive motion. Specifically, the evolution time dependence is well described by global fits to the model of free diffusion (see eq 7) supplemented by SLR damping. Hence, there is no evidence that possible grain boundaries in the structurally heterogeneous material cause diffusion barriers on the micrometer scale of the experiment. This means that reliable self-diffusion coefficients D characteristic of long-range transport can be measured. We obtained values of $D = 1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at 300 K and $D = 4.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ from an analogous analysis at 330 K.¹⁶

To explore the relation between the short-range and long-range lithium ion dynamics, we consider the simple model of a random walk characterized by a single jump length a and a single jump rate given by the inverse correlation time $1/\tau$. Within this framework, the measured diffusion coefficients can be translated into correlation times based on the relation

$$\tau = \frac{a^2}{6D} \quad (8)$$

Here, we use a typical jump length of $a = 3 \text{ \AA}$ as obtained from detailed analyses of the jump motion in molecular dynamics simulations of lithium phosphate glasses.^{61,62} The correlation times τ calculated in this way from the diffusion coefficients D are included in Figure 4. We find that the measured correlation times are a factor of ~ 2 longer than the calculated ones. Such a mild discrepancy is actually expected when we consider that lithium ion dynamics in HT-LPSI are characterized by broad distributions $G(\log \tau)$. Under such circumstances, the diffusion coefficient corresponds to the harmonic mean of the distribution, which is dominated by the short correlation times and is smaller than the peak correlation time τ that marks the position of the maximum of the distribution. Hence, the long-range dynamics observed in ^7Li SFG diffusometry are fully consistent with the short-range dynamics probed by ^7Li FC relaxometry.

A detailed comparison of the temperature dependence of ion diffusion and ion jumps is hampered by the narrow temperature window of the SFG measurements, which is limited by the necessity to avoid further sample annealing upon heating and the diffusion becoming too slow to completely average the quadrupolar interaction upon cooling.¹⁶ Nevertheless, the activation energy of the dc conductivity, E_{dc} , can be compared with our findings for the distribution $g(E_a)$ of the jumps. We found that $E_{\text{dc}} = 0.28 \text{ eV}$ from our previous study¹⁶ is significantly smaller than $E_m \sim 0.40 \text{ eV}$, implying that it is not trivial to obtain E_{dc} from $g(E_a)$. Different strategies were proposed in the literature. For example, percolation arguments were used successfully to rationalize the observation that $E_{\text{dc}} < E_m$.^{57,58,63,64} Alternatively, it was argued that it is necessary to consider the population of the energy landscape and introduce an ionic Fermi energy.^{65,66} Finally, one may conjecture that the dc conductivity, like the diffusivity, probes a harmonic mean of the distributed jump dynamics that increasingly separates from the peak position of $G(\log \tau)$ when the distribution broadens upon cooling, leading to an estimate for the activation energy of $E_a(T) = E_m - \frac{\sigma^2}{2k_B T}$.³⁵ Using the above values $E_m = 4910 \text{ K}$ and $\sigma = 970 \text{ K}$ together with $T = 300 \text{ K}$ in this relation yields $E_a = 0.30 \text{ eV}$, which is in reasonable agreement with $E_{\text{dc}} = 0.28 \text{ eV}$.

CONCLUSIONS

We combined various ^7Li NMR methods to investigate lithium ion dynamics in the heat-treated glass HT-LPSI, which was prepared by annealing a lithium iodide-doped lithium thiophosphate glass and reported to exhibit a high dc conductivity of 6.5 mS/cm in previous work.¹⁶ We showed that by combining, in particular, ^7Li FC relaxometry and ^7Li SFG diffusometry it is possible to ascertain both the short-range and the long-range ion motion in this disordered material.

Our FC studies revealed that the local jumps of the lithium ions in HT-LPSI are governed by a temperature-independent Gaussian distribution of activation energies $g(E_a)$ characterized by the mean energy $E_m \sim 0.40 \text{ eV}$ and the standard deviation $\sigma \sim 0.08 \text{ eV}$. The broad barrier distribution results in highly heterogeneous ion dynamics particularly at low temperatures, which manifest themselves in very broad NMR susceptibilities and two-component NMR spectra. However, our analysis does

not yield evidence for a bimodality of the jump motion, which would result if there were extended amorphous and crystalline regions with clearly distinguishable ion mobilities.

SFG experiments allowed us to ascertain the self-diffusion of the lithium ions on the micrometer scale. We found that the experimental results were well described by the model of free diffusion in three dimensions. The self-diffusion coefficient amounts to $D \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ at room temperature. The values of the diffusion coefficients D are in harmony with expectations calculated from the jump dynamics assuming a random walk. Thus, our FC approach probes the elementary jumps of the diffusion process. In other words, the temperature independent Gaussian distribution of activation energies $g(E_a)$ of the local jumps determines the macroscopic transport. However, a detailed comparison of the temperature dependence of correlation times and diffusion coefficients was hampered by limited temperature and time windows.

Finally, we confirmed that it is a challenging problem how the temperature-dependent dc conductivity σ_{dc} can be obtained from the activation energy distribution $g(E_a)$ of the ion jumps. The observation that the activation energy $E_{dc} = 0.28 \text{ eV}^{16}$ is significantly smaller than the mean energy $E_m \sim 0.40 \text{ eV}$ of the Gaussian distribution implies a nontrivial relation in HT-LPSI. One might speculate that the high ionic conductivity σ_{dc} and the low activation energy E_{dc} are due to highly mobile lithium ions, e.g., in a fast-conducting crystalline phase produced during the heat treatment. However, our results rule out the existence of a significant fraction of ions, which show faster dynamics than those expected from the Gaussian distribution $g(E_a)$. Combining our knowledge from previous work¹⁶ that the conductivity σ_{dc} can be linked to the diffusivity D using the Nernst–Einstein relation and a typical Haven ratio of $H_R = 0.65$ with the finding in the present study that the diffusivity D is in turn in agreement with the jump dynamics derived from the Gaussian distribution $g(E_a)$, we rather conclude that the favorable transport properties of HT-LPSI result from the predominant amorphous phase of the material.

Despite important progress in recent years, our understanding of the relation between the short-range and long-range ion dynamics in such disordered energy landscapes associated with amorphous matrices is still incomplete. The present contribution once more illustrates that significant approaches need to consider that ion dynamics is highly heterogeneous under such circumstances, and various experimental methods probe different aspects of the motion. In particular, percolation effects, site populations, and averaging processes are important phenomena when the ions explore the disordered energy landscape. We showed that ^7Li FC relaxometry is a powerful tool to obtain information about the shape of the energy landscape in a model-free way, which is an important input for advanced theoretical concepts.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Michael Vogel – Institute of Condensed Matter Physics,
Technische Universität Darmstadt, 64289 Darmstadt,
Germany; orcid.org/0000-0003-2706-3522;
Email: michael.vogel@physik.tu-darmstadt.de

Authors

Edda Winter – Institute of Condensed Matter Physics,
Technische Universität Darmstadt, 64289 Darmstadt,
Germany

Philipp Seipel – Institute of Condensed Matter Physics,
Technische Universität Darmstadt, 64289 Darmstadt,
Germany

Vanessa Miß – Department of Chemistry, Philipps-Universität
Marburg, 35032 Marburg, Germany

Stefan Spammenberger – Department of Chemistry, Philipps-
Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany

Bernhard Roling – Department of Chemistry, Philipps-
Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany;

orcid.org/0000-0001-7383-1495

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.0c08801>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is devoted to Prof. Hellmut Eckert on the occasion of his 65th birthday.

REFERENCES

- (1) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16030.
- (2) Tatsumisago, M.; Mizuno, F.; Hayashi, A. All-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based glass-ceramic electrolytes. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 193–199.
- (3) Liu, D.; Zhu, W.; Feng, Z.; Guerfi, A.; Vijh, A.; Zaghbi, K. Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries. *Mater. Sci. Eng., B* **2016**, *213*, 169–176.
- (4) Mizuno, F.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. New, highly ion-conductive crystals precipitated from $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918–921.
- (5) Di Stefano, D.; Miglio, A.; Robeyns, K.; Filinchuk, Y.; Lechartier, M.; Senyshyn, A.; Ishida, H.; Spammenberger, S.; Prutsch, D.; Lunghammer, S.; et al. Superionic diffusion through frustrated energy landscape. *Chem.* **2019**, *5*, 2450–2460.
- (6) Janek, J.; Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16141.
- (7) Bron, P.; Dehnen, S.; Roling, B. $\text{Li}_{10}\text{Si}_3\text{Sn}_7\text{P}_5\text{S}_{12}$ – A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor. *J. Power Sources* **2016**, *329*, 530–535.
- (8) Malugani, J.; Robert, G. Preparation and electrical properties of the $0.37\text{Li}_2\text{S}-0.18\text{P}_2\text{S}_5-0.45\text{LiI}$ glass. *Solid State Ionics* **1980**, *1*, 519–523.
- (9) Mercier, R.; Malugani, J.-P.; Fahys, B.; Robert, G. Superionic conduction in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ glasses. *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 663–666.
- (10) Visco, S. J.; Spellane, P.; Kennedy, J. H. Complex Plane and ^7Li NMR studies of Highly Conductive Sulfide-Based Lithium Glasses. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 751–753.
- (11) Ujiie, S.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Structure, ionic conductivity and electrochemical stability of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ glass and glass-ceramic electrolytes. *Solid State Ionics* **2012**, *211*, 42–45.
- (12) Rangasamy, E.; Liu, Z.; Gobet, M.; Pilar, K.; Sahu, G.; Zhou, W.; Wu, H.; Greenbaum, S.; Liang, C. An iodide-based $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ superionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1384–1387.
- (13) Han, F.; Yue, J.; Zhu, X.; Wang, C. Suppressing Li dendrite formation in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte by LiI incorporation. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703644.
- (14) Seino, Y.; Ota, T.; Takada, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.

- (15) Tatsumisago, M.; Hayashi, A. Superionic glasses and glass-ceramics in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 342–345.
- (16) Spannenberger, S.; Miß, V.; Klotz, E.; Kettner, J.; Cronau, M.; Ramanayagam, A.; di Capua, F.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Vogel, M.; et al. Annealing-induced vacancy formation enables extraordinarily high Li^+ ion conductivity in the amorphous electrolyte $0.33 \text{LiI} + 0.67 \text{Li}_2\text{PS}_4$. *Solid State Ionics* **2019**, *341*, 115040.
- (17) Hayashi, A.; Hama, S.; Minami, T.; Tatsumisago, M. Formation of superionic crystals from mechanically milled $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glasses. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 111–114.
- (18) Shiotani, S.; Ohara, K.; Tsukasaki, H.; Mori, S.; Kanno, R. Pair distribution function analysis of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries: understanding the improvement of ionic conductivity under annealing condition. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 6972.
- (19) Tsukasaki, H.; Mori, S.; Shiotani, S.; Yamamura, H. Ionic conductivity and crystallization process in the $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass electrolyte. *Solid State Ionics* **2018**, *317*, 122–126.
- (20) Brinkmann, D. NMR studies of superionic conductors. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, *24*, 527–552.
- (21) Vinod Chandran, C.; Heitjans, P. Solid state NMR studies of lithium ion dynamics across material classes. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2016**, *89*, 1–102.
- (22) Jeffrey, K. R.; Böhmer, R.; Vogel, M. Solid-state Li NMR with applications to the translational dynamics in ion conductors. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *50*, 87–174.
- (23) Böhmer, R.; Storek, M.; Vogel, M. NMR Studies of Ionic Dynamics in Solids. In *Modern Methods in Solid-State Nmr: A Practitioner's Guide*; New Developments in NMR; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2018; pp 193–230.
- (24) Faske, S.; Eckert, H.; Vogel, M. ^6Li and ^7Li NMR line-shape and stimulated-echo studies of lithium ionic hopping in LiPO_3 glass. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77*, 104301.
- (25) Storek, M.; Böhmer, R.; Martin, S. W.; Larink, D.; Eckert, H. NMR and conductivity studies of the mixed glass former effect in lithium borophosphate glasses. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 124507.
- (26) Langer, J.; Epp, V.; Heitjans, P.; Mautner, F. A.; Wilkening, M. Lithium motion in the anode material LiC_6 as seen via time-domain ^7Li NMR. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88*, 094304.
- (27) Kuhn, A.; Dupke, S.; Kunze, M.; Puravankara, S.; Langer, T.; Pöttgen, R.; Winter, M.; Wiemhöfer, H.-D.; Eckert, H.; Heitjans, P. Insight into the Li ion dynamics in $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$: combining field gradient nuclear magnetic resonance, one- and two-dimensional magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, and nuclear magnetic resonance relaxometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28350–28360.
- (28) Dupke, S.; Langer, T.; Winter, F.; Pöttgen, R.; Winter, M.; Eckert, H. Ion pathways in $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ investigated by ^6Li and ^7Li solid-state NMR experiments. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, *65*, 99–106.
- (29) Vyalikh, A.; Schikora, M.; Seipel, K. P.; Weigler, M.; Zschornak, M.; Meutzner, F.; Münchgesang, W.; Nestler, T.; Vizgalov, V.; Itkis, D.; et al. NMR studies of Li mobility in NASICON-type glass-ceramic ion conductors with optimized microstructure. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13968–13977.
- (30) Hayamizu, K.; Aihara, Y.; Watanabe, T.; Yamada, T.; Ito, S.; Machida, N. NMR studies of lithium ion migration in sulfide-based conductors, amorphous and crystalline Li_3PS_4 . *Solid State Ionics* **2016**, *285*, 51–58.
- (31) Stöfler, H.; Zinkevich, T.; Yavuz, M.; Senyshyn, A.; Kulisch, J.; Hartmann, P.; Adermann, T.; Randau, S.; Richter, F. H.; Janek, J.; et al. Li^+ -ion dynamics in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ observed by NMR: local hopping and long-range transport. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15954–15965.
- (32) Stöfler, H.; Zinkevich, T.; Yavuz, M.; Hansen, A.-L.; Knapp, M.; Bednarcik, J.; Randau, S.; Richter, F. H.; Janek, J.; Ehrenberg, H.; et al. Amorphous versus crystalline Li_3PS_4 : local structural changes during synthesis and Li ion mobility. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 10280–10290.
- (33) Graf, M.; Kresse, B.; Privalov, A. F.; Vogel, M. Combining ^7Li NMR field-cycling relaxometry and stimulated-echo experiments: a powerful approach to lithium ion dynamics in solid-state electrolytes. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2013**, *51*–52, 25–30.
- (34) Gabriel, J.; Petrov, O. V.; Kim, Y.; Martin, S. W.; Vogel, M. Lithium ion dynamics in $\text{Li}_2\text{S}+\text{GeS}_2+\text{GeO}_2$ glasses studied using ^7Li NMR field-cycling relaxometry and line-shape analysis. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, *70*, 53–62.
- (35) Haaks, M.; Martin, S. W.; Vogel, M. Relation of short-range and long-range lithium ion dynamics in glass-ceramics: insights from ^7Li NMR field-cycling and field-gradient studies. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2017**, *96*, 104301.
- (36) Vogel, M.; Brinkmann, C.; Eckert, H.; Heuer, A. Silver dynamics in silver iodide/silver phosphate glasses studied by multi-dimensional ^{109}Ag NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3237–3245.
- (37) Vogel, M.; Brinkmann, C.; Eckert, H.; Heuer, A. Origin of nonexponential relaxation in a crystalline ionic conductor: A multidimensional ^{109}Ag NMR study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 094302.
- (38) Vogel, M.; Brinkmann, C.; Eckert, H.; Heuer, A. On the lifetime of dynamical heterogeneities associated with the ionic jump motion in glasses: results from molecular dynamics simulations and NMR experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, S156–S163.
- (39) Brinkmann, C.; Faske, S.; Koch, B.; Vogel, M. NMR multi-time correlation functions of ion dynamics in solids. *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1535–1553.
- (40) Faske, S.; Koch, B.; Murawski, S.; Küchler, R.; Böhmer, R.; Melchior, J.; Vogel, M. Mixed-cation $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{PO}_3$ glasses studied by ^6Li , ^7Li , and ^{109}Ag stimulated-echo spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 024202.
- (41) Storek, M.; Tilly, J. F.; Jeffrey, K. R.; Böhmer, R. Four-time ^7Li stimulated-echo spectroscopy for the study of dynamic heterogeneities: application to lithium borate glasses. *J. Magn. Reson.* **2017**, *282*, 1–9.
- (42) Kruk, D.; Herrmann, A.; Rössler, E. A. Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2012**, *63*, 33–64.
- (43) Havriliak, S.; Negami, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1966**, *14*, 99–117.
- (44) Courtens, E. Scaling Dielectric Data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ Structural Glasses and Their Deuterated Isomorphs. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 2975–2978.
- (45) Lusceac, S. A.; Rosenstihl, M.; Vogel, M.; Gainaru, C.; Fillmer, A.; Böhmer, R. NMR and Dielectric Studies of Hydrated Collagen and Elastin: Evidence for a Delocalized Secondary Relaxation. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 655–663.
- (46) Kahlau, R.; Dörfler, T.; Rössler, E. A. Secondary Relaxations in a Series of Organic Phosphate Glasses Revealed by Dielectric Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 134504.
- (47) Körber, T.; Krohn, F.; Neuber, C.; Schmidt, H.-W.; Rössler, E. A. Main and Secondary Relaxations of Non-Polymeric High- T_g Glass Formers as Revealed by Dielectric Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 9086–9097.
- (48) Kruk, D.; Meier, R.; Rössler, E. A. Translational and Rotational Diffusion of Glycerol by Means of Field Cycling ^1H NMR Relaxometry. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 951–957.
- (49) Flämig, M.; Hofmann, M.; Rössler, E. A. Field-Cycling NMR Relaxometry: The Benefit of Constructing Master Curves. *Mol. Phys.* **2019**, *117*, 877–887.
- (50) Becher, M.; Steinrücken, E.; Vogel, M. On the Relation between Reorientation and Diffusion in Glass-Forming Ionic Liquids with Micro-Heterogeneous Structures. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 194503.
- (51) Tanner, J. E. Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523–2526.

- (52) Fujara, F.; Kruk, D.; Privalov, A. F. Solid state field-cycling NMR relaxometry: instrumental improvements and new applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2014**, *82*, 39–69.
- (53) Geil, B. Measurements of translational molecular diffusion using ultrahigh magnetic field gradient NMR. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 299–321.
- (54) Abragam, A. *Principles of Nuclear Magnetism*, 2nd ed.; Oxford University Press: London, U.K., 1983.
- (55) Rössler, E.; Taupitz, M.; Börner, K.; Schulz, M.; Vieth, H.-M. A simple method analyzing ^1H nuclear magnetic resonance line shapes to determine the activation energy distribution of mobile guest molecules in disordered systems. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5847–5855.
- (56) Berndt, S.; Jeffrey, K. R.; Kuchler, R.; Böhmer, R. Silver ion dynamics in silver borate glasses: spectra and multiple-time correlation functions from ^{109}Ag -NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2005**, *27*, 122–131.
- (57) Kim, K. H.; Torgeson, D. R.; Borsa, F.; Cho, J.; Martin, S. W.; Svare, I. Distribution of activation energies explains ionic motion in glassy fast ion conductors: ^7Li NMR spin-lattice relaxation and ionic conductivity in $x\text{Li}_2\text{S} + (1-x)\text{GeS}_2$. *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 7–19.
- (58) Sen, S.; George, A. M.; Stebbins, J. F. Ionic conduction and mixed cation effect in silicate glasses and liquids: ^{23}Na and ^7Li NMR spin-lattice relaxation and a multiple-barrier model of percolation. *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *197*, 53–64.
- (59) Summerfield, S. Universal low-frequency behavior in the a.c. hopping conductivity of disordered systems. *Philos. Mag. B* **1985**, *52*, 9–22.
- (60) Roling, B.; Happe, A.; Funke, K.; Ingram, M. D. Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: new information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 2160–2163.
- (61) Vogel, M. Complex lithium ion dynamics in simulated LiPO_3 glass studied by means of multi-time correlation functions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 184301.
- (62) Vogel, M. Identification of lithium sites in a model of LiPO_3 glass: effects of the local structure and energy landscape on ionic jump dynamics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 094302.
- (63) Baranovskii, S. D.; Cordes, H. On the ion conduction mechanism in ionic glasses. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7546–7557.
- (64) Dyre, J. C.; Schröder, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 873–892.
- (65) Schäfer, M.; Weitzel, K.-M. Site energy distributions of ions in the potential energy landscape of amorphous solids. *Mater. Today Phys.* **2018**, *5*, 12–19.
- (66) Schäfer, M.; Budina, D.; Weitzel, K.-M. Site energy distribution of sodium ions in a sodium rubidium borate glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 26251–26261.

Annealing-Induced Conductivity Enhancement in Sulfide-Based Solid Electrolytes: What is the Role of the Thio-LISICON II Phase and of other Nanoscale Phases?

Vanessa Miß,^{†,‡} Sven Neuberger,^{‡,‡} Edda Winter,[§] Jan Ole Weiershäuser,[†] Dilnoza Gerken,[†] Yang Xu,[†] Sandra Krüger,[§] Francesco di Capua,[§] Michael Vogel,[§] Jörn Schmedt auf der Günne,[‡] Bernhard Roling[†]

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

[‡] University of Siegen, Faculty IV: School of Science and Technology, Department for Chemistry and Biology, Inorganic materials chemistry and Center of Micro- and Nanochemistry and Engineering (Cμ), Adolf-Reichwein Straße 2, 57076 Siegen, Germany.

[§] Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstr. 6, D-64289 Darmstadt, Germany

[‡]These authors contributed equally to this work

Abstract

Sulfide-based solid Li⁺ electrolytes are one of the most promising electrolyte classes for solid-state battery applications. These solid electrolytes are typically prepared by means of high-energy ball milling, often followed by an annealing step for enhancing the Li⁺ ion conductivity. In many cases, annealing-induced conductivity enhancements have been attributed to the formation of a superionic thio-LISICON II phase. However, the chemical composition and structure of this phase as well as the origin of the conductivity enhancement are still under debate. Here we have carried out a comprehensive study on the thiophosphate-based electrolyte system $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ with $x = 0 - 0.5$. By combining electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy as well as ⁷Li NMR line-shape analysis and high-resolution multidimensional ³¹P solid-state NMR measurements we show that the widely used concept of a thio-LISICON II phase governing the ionic conductivity of annealed samples cannot explain the experimental observations. Double-quantum constant-time ³¹P NMR proves that P₂S₆⁴⁻ units are embedded in the amorphous phase of the ball-milled pristine samples. Upon annealing, the amorphous phase with the embedded P₂S₆⁴⁻ units is transformed into different nanoscale crystalline phases, a thio-LISICON-II phase, a β-Li₃PS₄ phase and a Li₄PS₄I phase. A structural model of the thio-LISICON-II phase needs to explain the coupling pattern from 2D double-quantum NMR presented here, showing two phosphorus

1

environments with an approximate ratio of 2:1. Furthermore, our results indicate that in annealed samples, a highly disordered nanoscale $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase exists with an ionic conductivity even exceeding that of the thio-LISICON II phase.

Introduction

Climate change mitigation is one of the major global challenges. One important aspect is the reduction of CO_2 emissions from the automotive sector. To this end, the development of safe batteries with high energy density for electric vehicles is of utmost importance. All-solid-state batteries (ASSBs) hold great promise as next-generation batteries, since these batteries do not contain flammable electrolytes and reach potentially higher energy densities than conventional lithium-ion batteries.¹⁻³

Different classes of solid electrolytes for ASSBs have been developed, in particular sulfide-based electrolytes, halide electrolytes and oxide-based electrolytes.⁴⁻⁶ Among these, lithium thiophosphates are considered as one of the most promising class of materials, since they reach high ionic conductivities and show good compatibility with common anode materials of lithium-ion batteries.⁷⁻⁹ Thiophosphate-based solid electrolytes are usually prepared by means of high-energy ball milling. After ball milling, the materials are either amorphous or are glass ceramics containing nanocrystallites.¹⁰⁻¹² Subsequently, the degree of crystallinity can be increased by annealing, which often results in an increased ionic conductivity.^{8,13} High-temperature annealing around 500 °C leads to microcrystalline samples, which exhibit very high ionic conductivities up to 25 – 30 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.¹⁴⁻¹⁶ However, these very high ionic conductivities are only achieved after pellet annealing or by applying very high stack pressures during conductivity measurements, so that the ionic conductivities of microcrystalline solid electrolyte particles inside all-solid-state batteries do not necessarily reach these very high values.¹⁷ As an alternative, amorphous and glass ceramic thiophosphates have been prepared by an optimized low-temperature annealing. Prominent examples are $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass ceramics after annealing at 240 °C^{18,19} and glass ceramics with other compositions, such as $0.8 \text{Li}_2\text{S} + 0.2 \text{P}_2\text{S}_5$, containing so-called thio-LISICON II nanocrystals after annealing around 160-200 °C.¹¹ The enhanced ionic conductivity after the formation of thio-LISICON II nanocrystals has often been attributed to a superionic nature of thio-LISICON II crystals or to fast ionic transport at the interfaces between thio-LISICON II nanocrystals and amorphous phase.^{8,20} An alternative explanation for the conductivity enhancement was suggested by Spannenberger et al., namely an annealing-induced faster ion transport in the amorphous phase.^{21,22}

In this paper, we present the results of a comprehensive study on the thiophosphate-based electrolyte system $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ with $x = 0 - 0.5$. Before and after annealing, the samples were characterized by a combination of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy as well as ^7Li NMR line-shape analysis and high-resolution multidimensional ^{31}P solid-state NMR measurements. Based on our results we discuss the interrelation between structural changes during annealing of the ball-milled samples and the observed conductivity enhancement effects.

Experimental Section

All sample preparation processes were carried out under argon atmosphere in a glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany; $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm and $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm). The solid electrolytes $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ with $x = 0 - 0.5$ varying in 0.05 steps were synthesized in a high energy planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). The stoichiometric mixtures (1 g batch) of the starting materials Li_2S (99,9 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (for synthesis, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) and LiI (99,999 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) powders were filled into a 20 mL zirconia pot with 10 ZrO_2 balls (diameter of 10 mm) and closed air-tight. The pot was removed from the glovebox and integrated into the ball mill. Milling was carried out for about 8 h (99 cycles; 5 min milling time; 15 min rest) with a rotation speed of 500 rpm. Afterwards, the pot was returned into the glovebox, and the product was grinded in an agate mortar to obtain a glass powder.

The crystallization temperatures of the powders were determined by means of differential scanning calorimetry (DSC3/500, Mettler Toledo, Columbus, Ohio, United States). 8 – 10 mg of the respective powder was filled into a 40 μL aluminum crucible, and the crucible was closed air-tight. The powders were heated from 25 °C to 350 °C with a rate of 15 °C \cdot min $^{-1}$. For the determination of the crystallization temperatures, the STARE Software (Mettler Toledo, Columbus, Ohio, United States) was used.

For the Li^+ ion conductivity measurements, electrolyte pellets with a diameter of 6 mm were fabricated by compressing the powders at a pressure of 276 MPa for 30 min using a hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) with polished stainless steel extrusion dies. The thickness of the pellets was determined by a micrometer caliper (Mitutoyo, Neuss, Germany). Gold electrodes were sputtered onto both faces of the samples using a sputter coater (108auto, Cressington, Watford, England) in order to ensure a good electrical contact during the measurement. The pellets were then integrated into a home-built air-tight two-electrode cell, and impedance measurements were carried out in a frequency range of 1 MHz to 0.1 Hz with an applied voltage of 10 mV $_{\text{rms}}$ using an Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany). The temperature was varied in a range of -120 °C to 20 °C in 20 °C steps using the Novocontrol Quatro Cryosystem with a maximum temperature deviation of ± 0.1 °C. Subsequently, the following annealing procedure was carried out. The samples were heated from room temperature to 10 K below the respective crystallization temperature within 20 min, held at this temperature for 10 min and cooled down to room temperature within 20 min. The impedance spectra were fitted with the impedance analysis software RelaxIS (RHD instruments, Darmstadt, Germany).

The X-ray diffraction measurements were executed using a powder diffractometer STOE STADI MP (STOE, Darmstadt, Germany) using Cu-K α radiation in a Debye-Scherrer geometry. The electrolyte powders were filled into mark-tubes (Hilgenberg, Malsfeld, Germany) under argon and closed air-tight with a wax.

All ^{31}P MAS NMR measurements were carried out on a Bruker Avance Neo NMR spectrometer at a frequency of 242.96 MHz ($B_0 = 14.1$ T) with a commercial 3.2 mm MAS probe at a sample spinning frequency of $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz. The magic angle spinning (MAS) rotors (3.2 mm, ZrO_2) were filled under argon atmosphere in a glovebox. The chemical shift values of ^{31}P are reported

on a deshielding scale, relative to 85 % H_3PO_4 . For the homonuclear ^{31}P - ^{31}P 2D zero-quantum (ZQ) exchange spectroscopy measurements of the sample with $x = 0.33$, which had been annealed at 180 °C, the super-cycled $\text{R}6_6^2$ sequence²³ was used with a repetition delay of 3 s, 1152 R-elements and rotor-synchronized data sampling of the indirect dimension accumulating 16 transients/FID. The R-element consisted of a 90° pulse and a 270° pulse. For the homonuclear ^{31}P - ^{31}P 2D double-quantum (DQ) – single-quantum (SQ) coherence correlation spectroscopy measurements of the sample with $x = 0.2$, which had been annealed at 196 °C, the super-cycled $\text{R}14_4^5$ sequence²⁴ was used with a repetition delay of 15 s, 560 R-elements and rotor-synchronized data sampling of the indirect dimension accumulating 16 transients/FID. The R-element consisted of a 90° pulse and a 270° pulse. The homonuclear ^{31}P - ^{31}P double-quantum constant-time (DQCT) experiment²⁵ was conducted using the phase-adapted PostC7 pulse sequence²⁶ at a spinning frequency of $\nu_{\text{rot}} = 14286$ Hz using a constant-conversion period with 98 C-elements accumulating 128 transients/FID. The analysis and fitting of the spectra was done with Deconv2Dxy-0.4²⁷ and Simpson-4.2.1²⁸ using custom-made fitting scripts.

The Raman measurements were carried out with an inVia Raman microscope (Renishaw, Wotton-under-Edge, Gloucestershire, United Kingdom) with an excitation wavelength of 532 nm. The electrolyte powders were filled into mark-tubes (Hilgenberg, Malsfeld, Germany) under argon and closed air-tight with a wax. Raman spectra were collected from 158 cm^{-1} to 1166 cm^{-1} using a 20x objective with 1 % laser power.

For the ^7Li NMR relaxometry, the powder samples were pressed with a hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) with polished stainless steel extrusion dies into pellets with 3 mm diameter. The powder was compressed at a pressure of 84.9 MPa for 30 min. The pellets were then sealed into NMR glass tubes (Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) under vacuum. A liquid nitrogen cryostat was employed to control the temperature in a range between -173 °C and 100 °C. The ^7Li NMR experiments were carried out using a home-built spectrometer operating at a magnetic field of $B_0 = 4.6$ T, corresponding to a ^7Li Larmor frequency of $\omega_L = 2\pi \cdot 63$ MHz. ^7Li NMR spectra were recorded with the solid-echo pulse sequence $90_x^\circ - \Delta - 64_y^\circ$ and an echo delay of $\Delta = 20$ μs . The 90° pulse length amounted to ca. 2.0 μs in all experiments.

Results and Discussion

In Figure 1, we show DSC thermograms of the crystallization behavior of the $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ solid electrolytes. The two edge compositions in the binary system with $x = 0$ and $x = 0.5$ show a single crystallization peak due to crystallization of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ and of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$, respectively. All other compositions show two crystallization peaks.

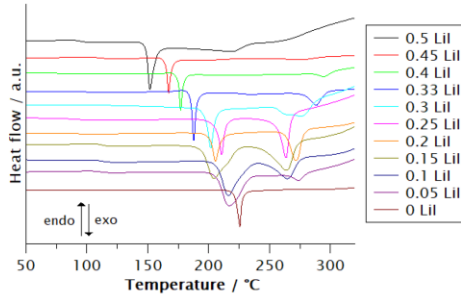


Figure 1. DSC thermograms of the $(1-x)$ $\text{Li}_3\text{PS}_4 + x$ LiI electrolyte system recorded with a heating rate of $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A single annealing step for all electrolytes directly after ball milling was carried out 10 K below the respective peak temperature of the first (low-temperature) crystallization peak, and the influence of this annealing step on the ionic conductivity was characterized by means of impedance spectroscopy. The bulk ionic conductivity of the samples was determined from the high-frequency semicircle exhibiting a capacitance in the range of $10^{-11}\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$, see Figure S2. In Figure 2, we plot the bulk ionic conductivities before and after annealing, σ_{before} and σ_{after} , respectively, versus the LiI content x . Before annealing, the ionic conductivity σ_{before} increases continuously with increasing x , as already reported in the literature.^{29–31} After annealing, the conductivity σ_{after} exhibits a non-monotonous dependence on x . σ_{after} increases from $x = 0$ to $x = 0.15$, followed by a steep rise from $x = 0.15$ to $x = 0.2$. After a further rise from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, the conductivity drops strongly from $x = 0.4$ to $x = 0.45$ and remains almost constant from $x = 0.45$ to $x = 0.5$.

In order to elucidate the structural changes during annealing, we carried out power X-ray diffraction (XRD), ^{31}P solid-state NMR measurements and Raman measurements. In Figure 3 a) and b), we compare the XRD pattern of freshly ball-milled and of annealed samples. The freshly ball-milled samples are completely X-ray amorphous, while the samples annealed 10 K below their first crystallization peak show Bragg peaks. Based on these Bragg peaks, the samples can be categorized into three groups. The first group with $x = 0.45$ and 0.5 shows Bragg peaks of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. The mean crystal size estimated from the width of the peak at 20.9° and 27.8° by means of the Scherrer equation is about 20–30 nm. As reported by Sedlmaier et al., microcrystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ exhibits a relatively low room-temperature ionic conductivity of $0.12\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.³² The second group from $x = 0$ to 0.15 show Bragg peaks of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.³³ The mean crystal size estimated from the width of the peak at 17.5° , 18.1° , and 29.8° by means of the Scherrer equation is in the range of 20–50 nm. In microcrystalline form, $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ exhibits a low room-temperature ionic conductivity of about $10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.³⁴ The third group from $x = 0.2$ to 0.4 shows Bragg peaks of the so-called thio-LISICON II phase.^{8,10,20,35} The mean crystal size estimated from the width of the peaks at 20° , 23.5° and 40.7° by means of the Scherrer equation is in the range of 10–50 nm. The intensity of the thio-LISICON II peaks is highest at $x = 0.2$ and decreases continuously from $x = 0.2$ to $x = 0.4$.

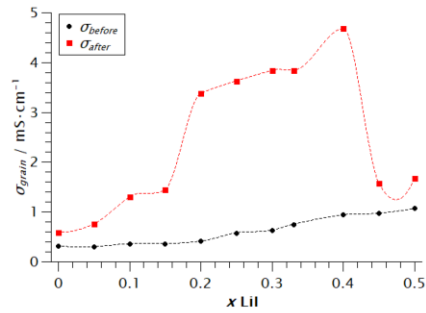


Figure 2. Ionic conductivity of solid electrolytes $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ before and after annealing at 10 K below the first DSC crystallization peak (dashed line: guide to the eye).

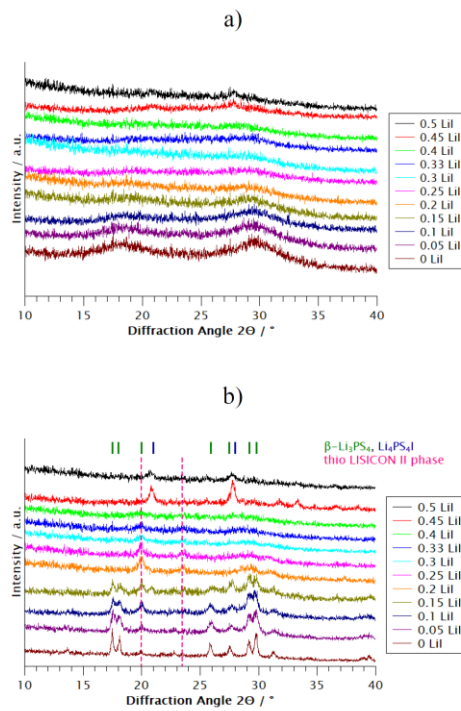


Figure 3. a) XRD pattern of the ball milled solid electrolytes $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$; b) XRD pattern of the solid electrolytes $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ annealed 10 K below the respective first DSC crystallization peak.

Solid-state ^{31}P MAS NMR allows to quantify both amorphous and crystalline components in MAS the samples before and after annealing, see Figure 4. The measurements were carried out on samples with $x = 0, 0.2, 0.33$ and 0.5 , and the relaxation times T_1 , peak areas, isotropic and anisotropic chemical shift are given in Table S2. In a first step, resonances in ^{31}P MAS NMR needed to be assigned to different building groups. By means of the isotropic chemical shift, oxidophosphates can clearly be excluded as impurity by the absence of signals between -50 and 10 ppm (Figure S3). A typical marker for oxygen-based impurities is Li_3PO_4 with an isotropic chemical shift of 10.8 ppm.³⁶

Table 1. Isotropic ^{31}P NMR chemical shift values of various lithium thiophosphates.

| compound | building unit | $\delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$ | Ref. |
|--|-----------------------------|------------------------------------|------|
| $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | PS_4^{3-} | 86.5 | 37 |
| $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | PS_4^{3-} | 88.4 | 38 |
| $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | PS_4^{3-} | 82.5 | 32 |
| LT-Li $_7$ PS $_6$ | PS_4^{3-} | 84.7 | 39 |
| | PS_4^{3-} | 86.9 | 39 |
| HT-Li $_7$ PS $_6$ | PS_4^{3-} | 87.8 | 39 |
| $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ | PS_4^{3-} | 96.3 | 40 |
| $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ | PS_4^{3-} | 86 | 41 |
| | $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ | 90.8 | 41 |
| $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ (glassy) | $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ | 90 | 42 |
| $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ | $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ | 54.9 | 38 |
| $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 107.3 | 43 |
| | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 109.1 | 43 |
| | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | 109.4 | 43 |

The ^{31}P NMR peaks of the pristine ball-milled compounds fall into the range of different polysulfidophosphates, see Table 1. Lithiummonotetrasulfidophosphates (V) PS_4^{3-} have been observed in the chemical shift range between 82.5 and 96.3 ppm, which would be expected according to the average composition and agrees with the chemical shift of the dominant broad peak of the samples coming right out of the ball mill. Broad peaks are assigned to amorphous or heavily disordered crystalline compounds. Additionally, a broad peak at $\delta = 106$ ppm is observed, which falls out of the typical range of sulfidophosphates(V), like PS_4^{3-} and $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$. An unambiguous assignment to P(IV) atoms of $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units could be achieved by ^{31}P double-quantum NMR. The double-quantum constant-time (DQCT) experiment (Figure 5 b)) revealed a dipolar coupling constant of $\nu_{\text{P-P}} = -1.78$ kHz for the signal at $\delta = 106$ ppm, which corresponds to a P-P distance of $r_{\text{P-P}} = 2.2$ Å, considering a small uncertainty of around 10% for the effective coupling constant caused by the anisotropic ^{31}P - ^{31}P j -coupling.⁴⁴ Hence this signal at $\delta = 106$ ppm can undoubtedly be assigned to the P(IV) atoms of $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units, since a P-P bond length of 2.241 Å was reported for crystalline $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ⁴³ and because the shortest distances between P-atoms in different complex anions or within $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ units or between PS_4^{3-} would be bigger than 3.4 and 4.8 Å, respectively. The 2D double-quantum single-quantum

correlation spectrum (Figure S4) shows a correlation of the $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units and the signal of the PS_4^{3-} units, indicating close proximity (in the Å range) of those building units. These observations indicate that ball milling causes redox reactions, which lead to an embedding of $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units throughout the amorphous phase.

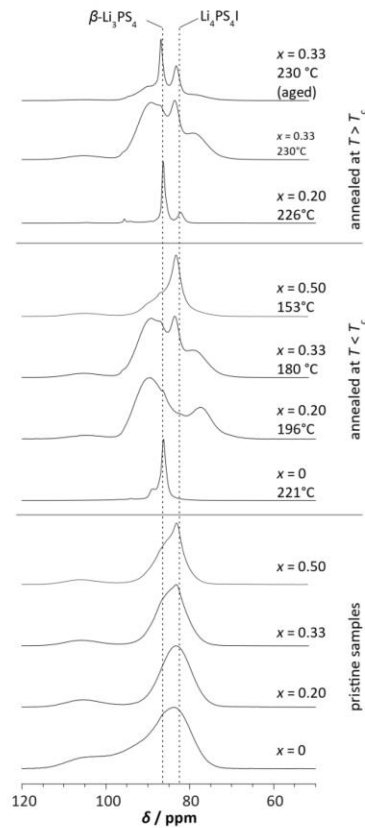


Figure 4. Detailed view of the signals of the ^{31}P MAS NMR spectra of $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ at $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz before and after annealing at different temperatures. The positions of the dashed lines correspond to the peak positions of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

After annealing of the samples at 10 K below the first crystallization peak (196 °C for $x = 0.2$ and 180 °C for $x = 0.33$, respectively), the signal at $\delta = 106$ ppm originating from the $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ phase is strongly reduced, and two new broad peaks are observed with signals at $\delta = 78$ ppm and 88 ppm, see Figure 4. The ^{31}P NMR spectra (Figure 4) of different compositions of $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ with $x = 0.2, 0.33$ and 0.5 can be interpreted as a superposition of the thio-LISICON-II phase with two broad signals at $\delta = 78$ ppm and 88 ppm and a sharper peak at 82 ppm, which can be assigned to a $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase, see Table 1. This interpretation is

corroborated by the systematic relative change of the peak areas, while the lineshape parameters are conserved (Table S1 – 2) and by the observation of 2D correlation signals (Figure 5 a)) between the peaks at $\delta = 78$ ppm and 88 ppm, which prove that the peaks originate from ^{31}P nuclei only being at a distance of a few Å. The two peaks assigned to the thio-LISICON-II at 78 ppm and 88 ppm indicate the presence of two different environments P_A and P_B with a ratio of 1:2, and the 2D double-quantum single-quantum correlation spectrum (Figure 5a)) prove a closer proximity between pairs of P_B - P_B and P_A - P_B than P_A - P_A atoms. The observed linewidths are in agreement with a heavily disordered phase. A $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ group next to a PS_4^{3-} group is a possible explanation for the coupling pattern, peak areas and the isotropic chemical shift values observed for the thio-LISICON-II phase.

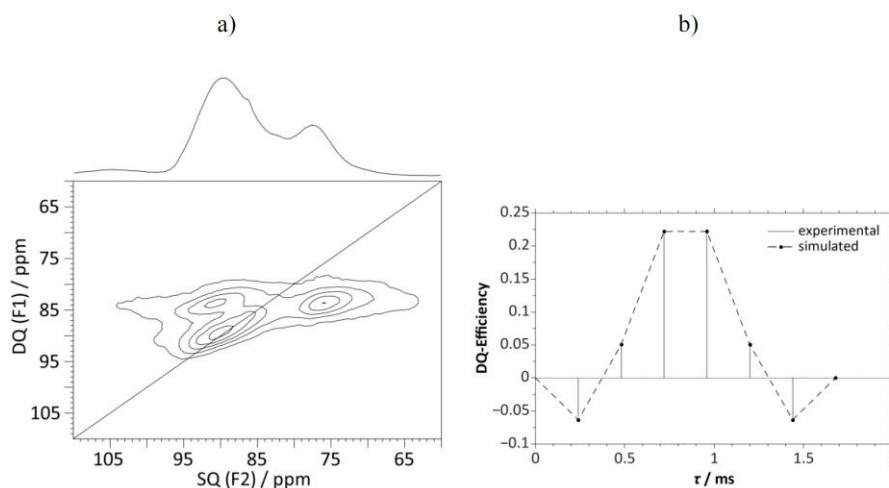


Figure 5. a) ^{31}P - ^{31}P DQ-SQ coherence MAS NMR spectrum of 0.8 Li_3PS_4 + 0.2 LiI at $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz after heat treatment at 196 °C. Correlation peaks are shown via contour plots. The 1D projection from the one-pulse experiment is plotted on top of the 2D spectrum. The diagonal line (autocorrelation diagonal) refers to the hypothetical peak positions of two isochronous spins. b) Double-quantum (DQ) excitation curve of ball-milled 0.8 Li_3PS_4 + 0.2 LiI with increasing excitation lengths for the signal at $\delta = 106$ ppm. The maximum of the DQ excitation curve corresponds to a dipolar coupling constant of $\nu_{\text{P-P}} = -1.78$ kHz, which corresponds to a P-P distance of $r_{\text{P-P}} = 2.2$ Å.

After annealing the samples above the first DSC crystallization peak temperature (226 °C for $x = 0.2$ and 230 °C for $x = 0.33$), the signals at $\delta = 106$ ppm originating from the $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ phase are not detectable anymore. For the sample with $x = 0.2$, also the signals from the thio-LISICON II phase disappear completely, and mostly signals from $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ are left, which feature a peak area ratio as expected from the batch composition. From this observation, we can conclude that the ^{31}P NMR experiments quantitatively catch all chemical processes during

annealing and that no material is evaporated during annealing. In the case of the sample with $x = 0.33$, the thio-LISICON II phase can even be detected after annealing at 230 °C, i.e. 50 K above the first DSC crystallization peak temperature. However, aging for 17 days also leads to the formation of crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ phases. These results show that the thio-LISICON II phase is only kinetically stable in a relatively narrow temperature range.

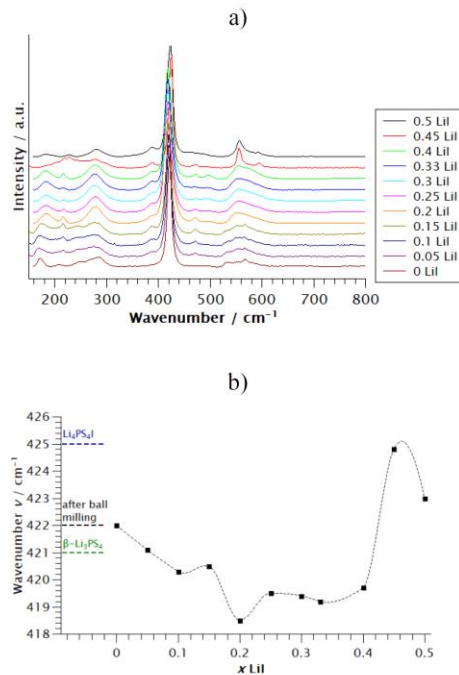


Figure 6. a) Raman spectra of $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ solid electrolyte annealed at 10 K below their respective crystallization temperature, b) Wavenumber of the P-S stretching mode of the PS_4^{3-} tetrahedral plotted versus LiI content x (dashed line: guide to the eye).

In Figure 6 a), we show Raman spectra of the $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ samples after annealing at 10 K below the first crystallization peak. The most intense Raman peak exhibits a wavenumber in the range from 419 – 424 cm^{-1} and is caused by a P-S stretching mode of the PS_4^{3-} tetrahedra.⁴⁵ In Figure 3 b), the wavenumber of this mode is plotted versus the LiI content x . For comparison, the wavenumbers of this mode for X-ray amorphous ball-milled samples (422 cm^{-1}), for crystalline $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (421 cm^{-1}), and for crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (425 cm^{-1}) are indicated. Based on the observed wavenumbers, the annealed samples can be categorized in the same three groups as discussed above on the basis of the XRD patterns. For the compositions $x = 0.45$ and $x = 0.5$, the wavenumber is close to that of crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. For the compositions from $x = 0$ to $x = 0.15$, the wavenumbers are between 421 cm^{-1} ($\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$) and 422 cm^{-1} (after ball milling). For the compositions from $x = 0.2 - 0.4$, the wavenumbers are

well below those observed for the other compositions, namely between 418 cm^{-1} and 420 cm^{-1} . Thus, the high ionic conductivity measured in this composition range seems to be correlated with a low wavenumber of the P-S stretching mode.

In order to obtain further information on the Li ion dynamics, we carried out ^7Li solid-state NMR experiments. These experiments probe the ^7Li dipolar and quadrupolar interactions, which differ at various ionic sites. In Figure 7 a), temperature-dependent ^7Li NMR spectra of two samples with $x = 0.2$ are compared, a freshly ball-milled sample and a sample annealed at 10 K below the first crystallization temperature. As expected for spin-3/2 nuclei⁴⁶ in disordered samples, the static spectra at low temperatures consist of two Gaussian lines, which result from the central and satellite transitions between the Zeeman levels of the spins, respectively. The static width of the narrower central line and the broader satellite lines amount to $\Sigma_{\text{centr}} \approx 4\text{ kHz}$ and $\Sigma_{\text{sat}} \approx 40\text{ kHz}$ for both samples. The values reflect the fact that the ^7Li spins are subject to distributed dipolar and quadrupolar interactions in the studied samples. When the temperature is increased, the NMR interactions responsible for the line broadening are averaged by Li motion, leading to line narrowing. In Figure 7 b), we compare the temperature-dependent linewidth of the central line for samples with $x = 0$, $x = 0.2$, and $x = 0.33$, all either ball-milled or annealed 10 K below their respective first DSC crystallization peak. For $x = 0.2$ and $x = 0.33$, the line narrowing occurs at lower temperatures after annealing, indicative of faster Li^+ dynamics, while the heat treatment has hardly any effects for $x = 0$. These findings are consistent with the above observations that the ionic conductivity is strongly enhanced by annealing for the former compositions, whereas it is altered very weakly for the latter, see Figure 2. In particular, for the annealed samples, the line narrowing shifts to lower temperature and, hence, the Li^+ dynamics speeds up with increasing LiI content x , again in agreement with the ionic conductivity data.

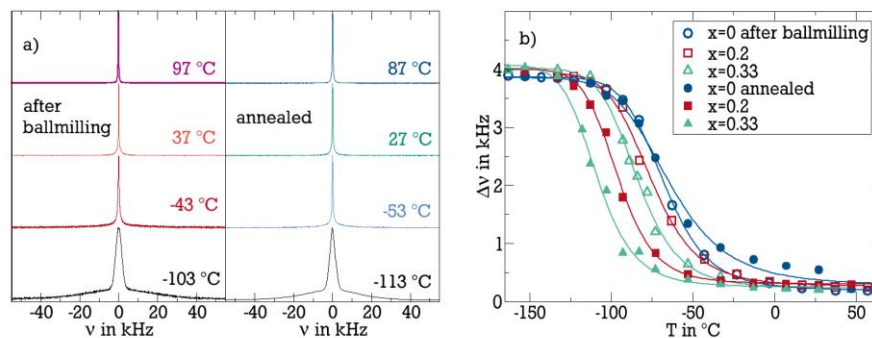


Figure 7. ^7Li NMR results for ball-milled (solid symbols) and annealed (open symbols) samples with various compositions x : a) solid-echo spectra for $x = 0.2$ measured at various temperatures; b) temperature-dependent width of the central line with solid lines as guide to the eye.

From all these experimental observations, we draw the following conclusions: (i) The ^{31}P NMR spectra in Figure 4 show that annealing of the samples with $x = 0.2$ and $x = 0.33$ leads to an almost complete transformation of the amorphous phase with embedded $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units, which is dominant in the ball-milled pristine samples, into a thio-LISICON II phase for the $x = 0.2$ samples and into a thio-LISICON II phase and a $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase for the $x = 0.33$ sample, respectively. Thus, the hypothesis of an annealing-induced faster ion transport in the amorphous phase as put forward by Spannenberger et al. in ²¹ is *not* tenable. (ii) The ionic conductivity and Li^+ mobility increase from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, although the relative amount of thio-LISICON II phase decreases, and the relative amount of $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase increases. This gives strong indication that a superionic thio-LISICON II phase is not *exclusively* responsible for the conductivity enhancement during annealing, although the thio-LISICON II phase is most likely responsible for the steep conductivity rise from $x = 0.15$ to $x = 0.2$. Instead, our results suggest that in a composition range from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, a nanoscale $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase exists with an ionic conductivity even exceeding that of the thio-LISICON II phase. This nanoscale $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase must be highly disordered and clearly distinct from the $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase formed at $x = 0.45$ and $x = 0.5$, exhibiting a considerably lower ionic conductivity. This hypothesis of distinct $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phases in the two composition ranges is supported by the XRD patterns as well as by the Raman spectra. In the composition range from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, Bragg peaks originating from $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ are not detectable, but become detectable at $x = 0.45$ and $x = 0.5$. In the composition range from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, the wavenumber of the P-S stretching Raman mode of the PS_4^{3-} tetrahedra is close to 419 cm^{-1} , while at $x = 0.45$ and $x = 0.5$, the wavenumber is considerably higher and closer to values for crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (425 cm^{-1} , see Figure S9). Consequently, our results suggest that the thio-LISICON II phase exhibits a high ionic conductivity, but that also other nanoscale phases exist with similar or even higher ionic conductivities. We note that also for the two edge compositions with $x = 0$ and $x = 0.5$, small conductivity enhancements during annealing are observed, although a thio-LISICON II phase is not detectable.

The hypothesis of several highly conductive nanoscale phases is further supported by analyzing the influence of annealing above the first crystallization peak on the impedance spectra. As shown in the ^{31}P NMR spectra in Figure 4, annealing of the sample with $x = 0.2$ at $226\text{ }^\circ\text{C}$ leads to a transformation of the thio-LISICON II phase into the two phases $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ and $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$. This transformation is also detectable by the XRD patterns, see Figure S7. Nevertheless, the impedance spectra of the samples annealed in this temperature range (at $218\text{ }^\circ\text{C}$ and $228\text{ }^\circ\text{C}$) are still characterized by a high-frequency semicircle with an ionic resistance much lower than that the ionic resistance of the freshly ball-milled sample, see resistivity spectra in Figure 8. Although an additional low-frequency semicircle appears, the existence of the high-frequency semicircle with the low resistance shows that the high local ionic conductivity is largely preserved at $218\text{ }^\circ\text{C}$ and $228\text{ }^\circ\text{C}$ despite the transformation of the thio-LISICON II phase into $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ and $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$.

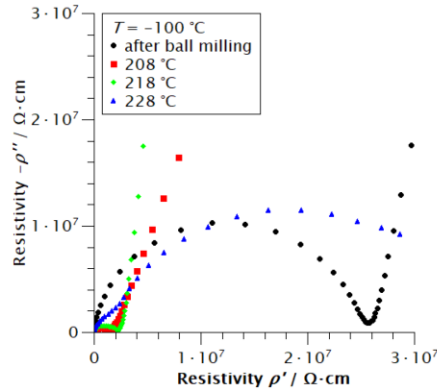


Figure 8. Resistivity spectra of samples with $x = 0.2$ annealed at different temperatures. Due to the slightly different thickness of the samples, the impedance Z was converted into the resistivity $\rho = Z \cdot \frac{A}{d}$ by normalizing with the sample area A and the sample thickness d .

Conclusions

We have carried out a comprehensive study of the annealing-induced conductivity enhancement in ball-milled $(1-x) \text{Li}_3\text{PS}_4 + x \text{LiI}$ solid electrolytes. Our results prove that the ball-milled pristine samples are composed of an amorphous phase with embedded $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units. Upon annealing of the samples with $x = 0.2$ and $x = 0.33$ at 10 K below the first DSC crystallization peak, the amorphous phase is transformed into different nanoscale phases, in particular a thio-LISICON II phase and a $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase. With increasing LiI content x , both the molar ratio of the $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase to the thio-LISICON II phase and the ionic conductivity after annealing increase. This suggests that the ionic conductivity of the nanoscale $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase even exceeds that of the thio-LISICON II phase. However, the difference is moderate so that it does not result in a bimodality of the ^7Li NMR line narrowing. Since in the composition range from $x = 0.2$ to $x = 0.4$, the $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase is clearly detectable in ^{31}P NMR, but is X-ray amorphous, the phase must be highly disordered.

Annealing at 20 K above the first DSC crystallization peak leads to a partial or complete transformation (depending on composition) of the thio-LISICON II phase into crystalline $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ phases. These results show that the thio-LISICON II phase is only kinetically stable in a relatively narrow temperature range. In the case of the sample with $x = 0.2$, the thio-LISICON II phase is completely absent after annealing at 20 K above the first DSC crystallization peak. Nevertheless, a significantly enhanced ionic conductivity is still detectable. This shows that the widely used concept of a thio-LISICON II phase governing the ionic conductivity of annealed samples cannot explain the experimental observations.

Further work is needed in order to elucidate the structure and the chemical composition of the thio-LISICON-II phase, e.g. by means of high-resolution cryo-TEM characterization. A structural model of this phase needs to explain the coupling pattern from 2D double-quantum

NMR presented here, showing two phosphorus environments with an approximate ratio of 2:1. Furthermore, the structure of the highly disordered $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ phase need further exploration.

Acknowledgement

S. N. and J. S. acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of INST 221/117-1 FUGG. E.W., S.K., and M.V. thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding in the framework of FOR 5065 (VO 905/13-1).

Supporting Information Available:

References

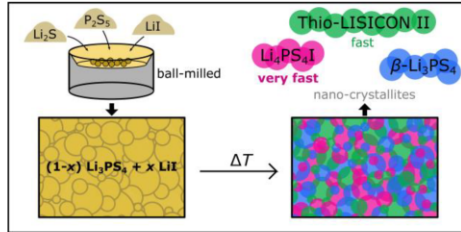
- (1) Schmuch, R.; Wagner, R.; Hörpel, G.; Placke, T.; Winter, M. Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 267–278.
- (2) Famprikis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Islam, M. S.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1278–1291.
- (3) Lee, Y.; Fujiki, S.; Jung, C.; Suzuki, N.; Yashiro, N.; Omoda, R.; Ko, D.; Shiratsuchi, T.; Sugimoto, T.; Ryu, et al. High-Energy Long-Cycling All-Solid-State Lithium Metal Batteries Enabled by Silver–Carbon Composite Anodes. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 299–308.
- (4) Zhang, Q.; Cao, D.; Ma, Y.; Natan, A.; Aurora, P.; Zhu, H. Sulfide-Based Solid-State Electrolytes: Synthesis, Stability, and Potential for All-Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1–42.
- (5) Li, X.; Liang, J.; Yang, X.; Adair, K. R.; Wang, C.; Zhao, F.; Sun, X. Progress and Perspectives on Halide Lithium Conductors for All-Solid-State Lithium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 1429–1461.
- (6) Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L. Review on Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 198–213.
- (7) Kamaya, N.; Yamakawa, Y.; Hama, S.; Mitsui, A.; Hirayama, M.; Kato, Y.; Kanno, R.; Kamiyama, T.; Yonemura, M.; Kawamoto, K.; et al. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- (8) Takahashi, M.; Watanabe, T.; Yamamoto, K.; Ohara, K.; Sakuda, A.; Kimura, T.; Yang, S.; Nakanishi, K.; Uchiyama, T.; Kimura, M.; et al. Investigation of the Suppression of Dendritic Lithium Growth with a Lithium-Iodide-Containing Solid Electrolyte. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4907–4914.

- (9) Tatsumisago, M.; Mizuno, F.; Hayashi, A. All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Sulfide-Based Glass-Ceramic Electrolytes. *J. Power Sources* **2006**, *159*, 193–199.
- (10) Mizuno, F.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. High Lithium Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li₂S – P₂S₅. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2721–2725.
- (11) Hayashi, A.; Minami, K.; Tatsumisago, M. High Lithium Ion Conduction of Sulfide Glass-Based Solid Electrolytes and Their Application to All-Solid-State Batteries. *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355*, 1919–1923.
- (12) Shiotani, S.; Ohara, K.; Tsukasaki, H.; Kanno, R.; Mori, S. Pair Distribution Function Analysis of Sulfide Glassy Electrolytes for All-Solid-State Batteries: Understanding the Improvement of Ionic Conductivity under Annealing Condition. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7.
- (13) Seino, Y.; Ota, T.; Takada, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. A Sulphide Lithium Super Ion Conductor Is Superior to Liquid Ion Conductors for Use in Rechargeable Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.
- (14) Kanno, R.; Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li₂S - GeS₂ - P₂S₅ System. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 5–10.
- (15) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–7.
- (16) Feng, X.; Chien, P.; Wang, Y.; Patel, S.; Wang, P.; Liu, H.; Immediato-scuotto, M.; Hu, Y. Enhanced Ion Conduction by Enforcing Structural Disorder in Li-de Ficient Argyrodites Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1-x}. *Energy Storage Mater.* **2020**, *30*, 67–73.
- (17) Cronau, M.; Szabo, M.; König, C.; Wassermann, T. B.; Roling, B. The Stack Pressure Dilemma Of How to Measure a Reliable Ionic Conductivity? The Stack Pressure Dilemma of Microcrystalline Sulfide-Based Solid Electrolytes. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 3072–3077.
- (18) Mizuno, F.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li₂S-P₂S₅ Glasses. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918–921.
- (19) Yamane, H.; Shibata, M.; Shimane, Y.; Junke, T.; Seino, Y. Crystal Structure of a Superionic Conductor, Li₇P₃S₁₁. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1163–1167.
- (20) Choi, S.; Lee, S.; Ha, Y.; Yu, J.; Doh, C.; Lee, Y.; Park, J.; Lee, S.; Shin, H. Synthesis and Electrochemical Characterization of a Glass-Ceramic Li₇P₂S₈I Solid Electrolyte for All-Solid-State Li-Ion Batteries. **2018**, *165* (5), 957–962.
- (21) Spannenberger, S.; Miß, V.; Klotz, E.; Kettner, J.; Cronau, M.; Ramanayagam, A.; Elsayed, M.; Krause-Rehberg, R.; Vogel, M.; Roling, B. Annealing-Induced Vacancy Formation Enables Extraordinarily High Li⁺ Ion Conductivity in the Amorphous Electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li₃PS₄. *Solid State Ionics* **2019**, *341*, 115040.

- (22) Winter, E.; Seipel, P.; Miß, V.; Spannenberger, S.; Roling, B.; Vogel, M. ^7Li NMR Studies of Short-Range and Long-Range Lithium Ion Dynamics in a Heat-Treated Lithium Iodide-Doped Lithium Thiophosphate Glass Featuring High Ion Conductivity. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 28614–28622.
- (23) Brinkmann, A.; Schmedt auf der Günne, J.; Levitt, M. H. Homonuclear Zero-Quantum Recoupling in Fast Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance. *J. Magn. Reson.* **2002**, *156*, 79–96.
- (24) Kristiansen, P. E.; Carravetta, M.; Lai, W. C.; Levitt, M. H. A Robust Pulse Sequence for the Determination of Small Homonuclear Dipolar Couplings in Magic-Angle Spinning NMR. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 1–7.
- (25) Schmedt auf der Günne, J. Distance Measurements in Spin-1/2 Systems by ^{13}C and ^{31}P Solid-State NMR in Dense Dipolar Networks. *J. Magn. Reson.* **2003**, *165*, 18–32.
- (26) Weber, J.; Seemann, M.; Schmedt auf der Günne, J. Pulse-Transient Adapted C-Symmetry Pulse Sequences. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2012**, *43–44*, 42–50.
- (27) Jardón-Álvarez, D.; Schmedt auf der Günne, J. Reduction of the Temperature Gradients in Laser Assisted High Temperature MAS NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2018**, *94*, 26–30.
- (28) Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Nielsen, N. C. SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.
- (29) Pradel, A.; Ribes, M. Lithium Chalcogenide Conductive Glasses. *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *23*, 121–142.
- (30) Mercier, R.; Malugani, J. P.; Fahys, B.; Robert, G. Superionic Conduction in $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ - Glasses. *Solid State Ionics* **1981**, *5*, 663–666.
- (31) Ujiie, S.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Preparation and Ionic Conductivity of $(100-x)(0.8 \text{Li}_2\text{S} \cdot 0.2 \text{P}_2\text{S}_5) \cdot x\text{LiI}$ Glass-Ceramic Electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 675–680.
- (32) Sedlmaier, S. J.; Indris, S.; Dietrich, C.; Yavuz, M.; Dräger, C.; Von Seggern, F.; Sommer, H.; Janek, J. $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$: A Li^+ Superionic Conductor Synthesized by a Solvent-Based Soft Chemistry Approach. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1830–1835.
- (33) Homma, K.; Yonemura, M.; Kobayashi, T.; Nagao, M.; Hirayama, M.; Kanno, R. Crystal Structure and Phase Transitions of the Lithium Ionic Conductor Li_3PS_4 . *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 53–58.
- (34) Tachez, M.; Malugani, J.-P.; Mercier, R.; Robert, G. Ionic Conductivity of and Phase Transition in Lithium Thiophosphate Li_3PS_4 . *Solid State Ionics* **1984**, *14*, 181–185.
- (35) Hayashi, A.; Hama, S.; Minami, T.; Tatsumisago, M. Formation of Superionic Crystals from Mechanically Milled $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ Glasses. *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 111–114.

- (36) Turner, G. L.; Smith, K. A.; Kirkpatrick, R. J.; Oldfield, E. Structure and Cation Effects on Phosphorus-31 NMR Chemical Shifts and Chemical-Shift Anisotropies of Orthophosphates. *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 408–415.
- (37) Stöffler, H.; Zinkevich, T.; Yavuz, M.; Senyshyn, A.; Kulisch, J.; Hartmann, P.; Adermann, T.; Randau, S.; Richter, F. H.; Janek, J.; et al. H. Li⁺-Ion Dynamics in B-Li₃PS₄ Observed by NMR: Local Hopping and Long-Range Transport. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15954–15965.
- (38) Eckert, H.; Zhang, Z.; Kennedy, J. H. Structural Transformation of Non-Oxide Chalcogenide Glasses. The Short-Range Order of Li₂S-P₂S₅ Glasses Solid-State NMR. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 273–279.
- (39) Kong, S. T.; Gün, Ö.; Koch, B.; Deiseroth, H.-J.; Eckert, H.; Reiner, C. Structural Characterisation of the Li Argyrodites Li₇PS₆ and Li₇PSe₆ and Their Solid Solutions: Quantification of Site Preferences by MAS-NMR Spectroscopy. *Chem. – A Eur. J.* **2010**, *16*, 5138–5147.
- (40) Deiseroth, H.-J.; Kong, S.-T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M. Li₆PS₅X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li⁺ Mobility. *Angew. Chemie* **2008**, *47*, 755–758.
- (41) Seino, Y.; Nakagawa, M.; Senga, M.; Higuchi, H.; Takada, K.; Sasaki, T. Analysis of the Structure and Degree of Crystallisation of 70Li₂S–30P₂S₅ Glass Ceramic. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756–2761.
- (42) Schmedt auf der Günne, J.; Eckert, H. High-Resolution Double-Quantum 31P NMR : A New Approach to Structural Studies of Thiophosphates. *Chem. – A Eur. J.* **1998**, *9*, 1762–1767.
- (43) Neuberger, S.; Culver, S. P.; Eckert, H.; Zeier, W. G.; Schmedt auf der Günne, J. Refinement of the Crystal Structure of Li₄P₂S₆ Using NMR Crystallography. *Dat. Trans.* **2018**, *47*, 11691–11695.
- (44) Burck, S.; Götz, K.; Kaupp, M.; Nieger, M.; Weber, J.; Schmedt auf der Günne, J.; Gudat, D. Diphosphines with Strongly Polarized P-P Bonds : Hybrids between Covalent Molecules and Donor-Acceptor Adducts with Flexible Molecular Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10763–10774.
- (45) Dietrich, C.; Weber, D. A.; Sedlmaier, S. J.; Indris, S.; Culver, S. P.; Walter, D.; Zeier, W. G. Lithium Ion Conductivity in Li₂S–P₂S₅ Glasses – Building Units and Local Structure Evolution during the Crystallization of Superionic Conductors Li₃PS₄, Li₇P₃S₁₁ and Li₄P₂S₇. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18111–18119.
- (46) Böhmer, R.; Jeffrey, K. R.; Vogel, M. Solid-State Li NMR with Applications to the Translational Dynamics in Ion Conductors. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *50*, 87–174.

Table of Contents Graphic



Supporting Information

Annealing-Induced Conductivity Enhancement in Sulfide-Based Solid Electrolytes: What is the Role of the Thio-LISICON II Phase and of other Nanoscale Phases?

Vanessa Miß,^{†,‡} Sven Neuberger,^{‡,‡} Edda Winter,[§] Jan Ole Weiershäuser,[†] Dilnoza Gerken,[†]
Yang Xu,[†] Sandra Krüger,[§] Francesco di Capua,[§] Michael Vogel,[§] Jörn Schmedt auf der
Günne,[‡] Bernhard Roling[†]

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

[‡] University of Siegen, Faculty IV: School of Science and Technology, Department for
Chemistry and Biology, Inorganic materials chemistry and Center of Micro- and
Nanochemistry and Engineering (Cμ), Adolf-Reichwein Straße 2, 57076 Siegen, Germany.

[§] Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstr. 6,
D-64289 Darmstadt, Germany

[‡]These authors contributed equally to this work

Contents:

1. Supplementary Figures
2. Supplementary Tables
3. Supplementary References

1. Supplementary Figures

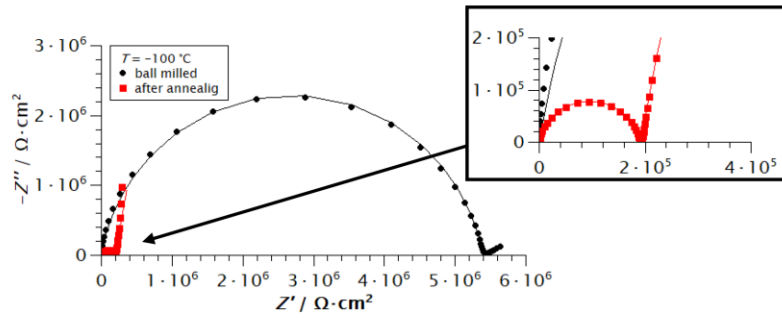


Figure S1. Nyquist plot of the complex impedance of the solid electrolyte $0.8 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0.8 \text{ LiI}$ after ball milling and after annealing 10 K below the crystallization temperature, respectively. The impedance measurements were carried out at -100°C in order to detect the bulk impedance semicircle in the frequency range of the measurements.

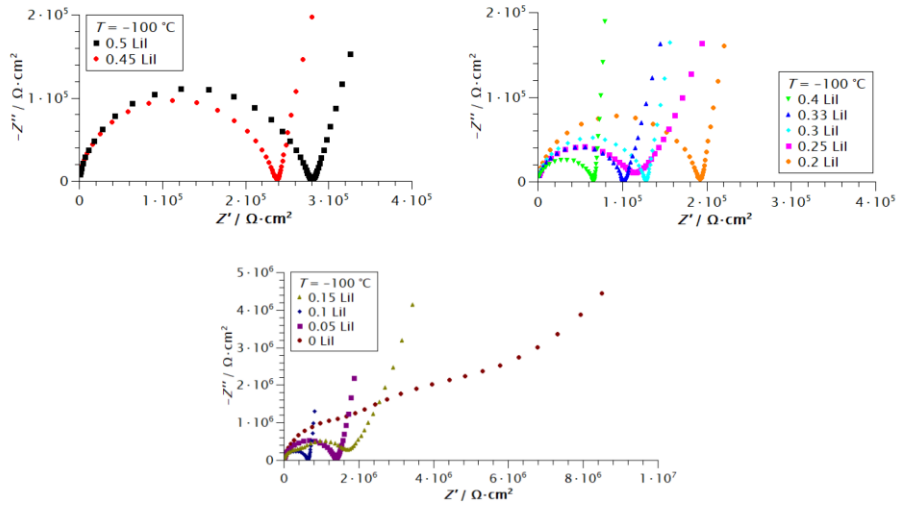


Figure S2. Nyquist plot of the complex impedance of electrolytes in the system $(1-x) \text{ Li}_3\text{PS}_4 + x \text{ LiI}$ with $x = 0 - 0.5$ after annealing 10 K below the crystallization temperature.

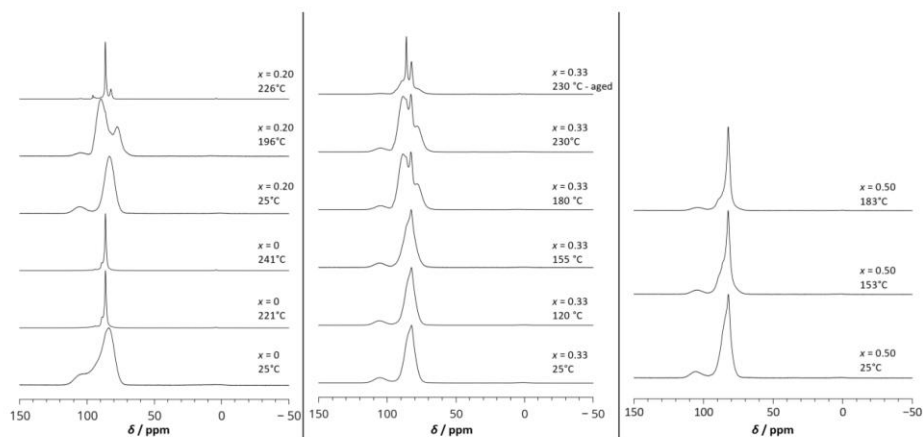


Figure S3. ^{31}P MAS NMR spectra of $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$ at $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz after heat treatment at different temperatures.

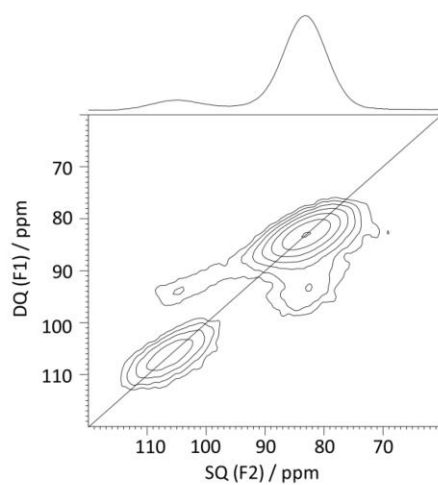


Figure S4. Homonuclear ^{31}P - ^{31}P DQ-SQ coherence MAS NMR spectrum of ball-milled $0.8\text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.2\text{LiI}$ (not annealed) at $\nu_{\text{rot}} = 20$ kHz. Correlation peaks are shown via contour plots. The 1D projection from the one-pulse experiment is plotted on top of the 2D spectrum. The diagonal line (autocorrelation diagonal) refers to the hypothetical peak positions of two isochronous spins.

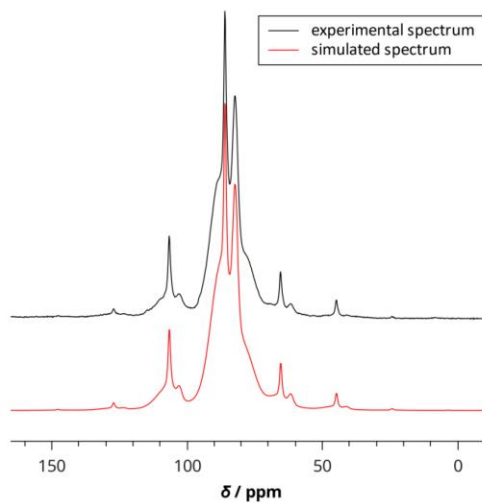


Figure S5. Experimental ^{31}P MAS NMR spectrum of $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ at $\nu_{\text{rot}} = 5 \text{ kHz}$ after heat treatment at $230 \text{ }^\circ\text{C}$ and aging (black) and simulated ^{31}P MAS NMR spectrum for five individual ^{31}P spins for $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ at $\nu_{\text{rot}} = 5 \text{ kHz}$.

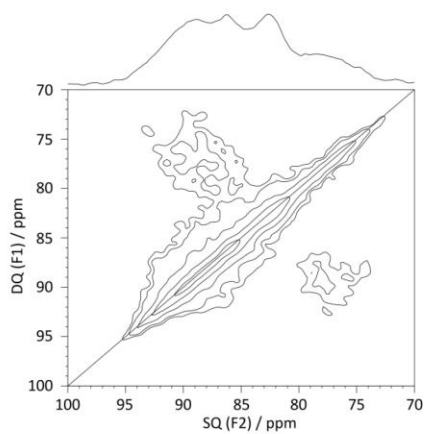


Figure S6. Homonuclear ^{31}P - ^{31}P 2D ZQ exchange MAS NMR spectrum of $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ at $\nu_{\text{rot}} = 20 \text{ kHz}$ after heat treatment at $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

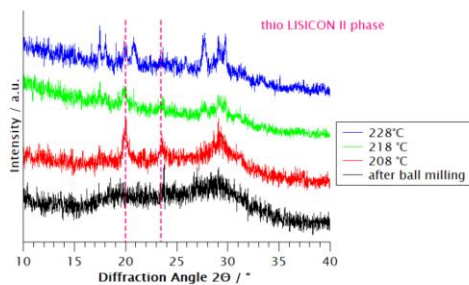


Figure S7. XRD pattern of samples with $x = 0.2$ annealed at different temperatures.

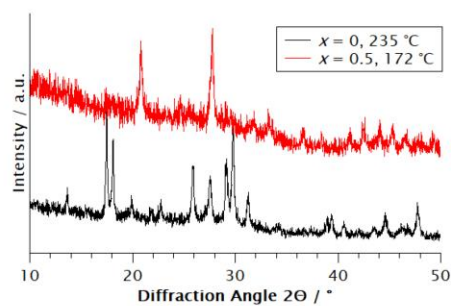


Figure S8. XRD pattern of samples with for $x = 0$ (black) and $x = 0.5$ (red) after annealing at 20 K above the crystallization temperature.

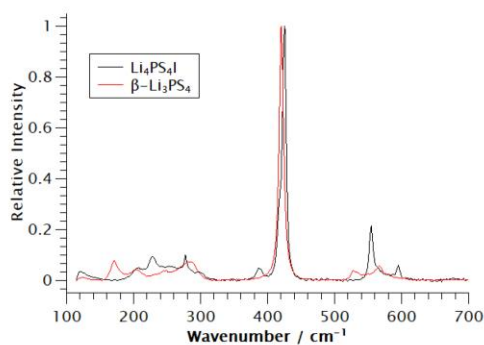


Figure S9. Raman spectra of the crystalline electrolytes $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ (black) and $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (red).

2. Supplementary Tables

Table S1. Longitudinal relaxation times T_1 and fitted peak area ratios of the ^{31}P MAS NMR signals of $(1-x)\text{Li}_3\text{PS}_4 + x\text{LiI}$.

| | Isotropic chemical shifts of ^{31}P NMR signals / ppm | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|--|--|--------|--------------------------------|---------------------------------|-------|------|-----------------------------|
| $x = 0, 25^\circ\text{C}$ (s03959) | | | | 83.8 | | | 92.3 | | 102.7 |
| T_1 / s | | | | 9.1(2) | | | 16(1) | | 12.6(6) |
| peak area ratio | | | | 0.65 | | | 0.16 | | 0.19 |
| assignment | | | | | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |
| $x = 0, 221^\circ\text{C}$ (s03960) | | | | | 86.2 | 88.8 | 93.7 | 94.0 | |
| T_1 / s | | | | | 7.7(4) | 42(3) | 21(3) | 4(1) | |
| peak area ratio | | | | | 0.80 | 0.11 | 0.08 | 0.01 | |
| assignment | | | | | $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | | | |
| $x = 0, 241^\circ\text{C}$ (s03962) | | | | | 86.2 | 88.9 | 94.0 | 94.4 | |
| T_1 / s | | | | | 7.5(6) | 41.5 (9) | --- | 5(2) | |
| peak area ratio | | | | | 0.82 | 0.13 | 0.01 | 0.04 | |
| assignment | | | | | $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | $\gamma\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | | | |
| $x = 0.2, 25^\circ\text{C}$ (s03894) | | | | 83.2 | | | | | 105.0 |
| T_1 / s | | | | 7.3(3) | | | | | 10(1) |
| peak area ratio | | | | 0.86 | | | | | 0.14 |
| assignment | | | | | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |

| | | | | | | | | | | |
|--|---------------|--|----------------------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------|------|-----------------------------|-----------------------------|
| $x = 0.2, 196^\circ\text{C}$ (s03895) | 77.4 | | 83.0 | | 86.0 | | 89.8 | | 104.8 | |
| T_1 / s | 4.9(2) | | 6.2(3) | | 5.1(3) | | 5.0(6) | | 7(2) | |
| peak area ratio | 0.29 | | 0.08 | | 0.05 | | 0.54 | | 0.04 | |
| assignment | unknown phase | | | | | | unknown phase | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ | |
| $x = 0.2, 226^\circ\text{C}$ (s03896) | | | 82.1 | 85.3 | 86.3 | | 89.9 | 93.9 | 95.5 | 104.9 |
| T_1 / s | | | 19(3) | 5(2) | 8(1) | | 8(7) | 6(1) | 13(3) | 14(13) |
| peak area ratio | | | 0.18 | 0.08 | 0.62 | | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| assignment | | | $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | | $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |
| $x = 0.33, 25^\circ\text{C}$ (s03158) | | | 81.9 | 83.6 | | | | | | 105.1 |
| T_1 / s | | | 10(2) | 6.6(2) | | | | | | 8.7(9) |
| peak area ratio | | | 0.03 | 0.88 | | | | | | 0.09 |
| assignment | | | $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | | | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |
| $x = 0.33, 120^\circ\text{C}$ (s03173) | | | 82.1 | 83.5 | | | | | | 105.5 |
| T_1 / s | | | 8(2) | 5.8(7) | | | | | | 8(1) |
| peak area ratio | | | 0.06 | 0.84 | | | | | | 0.10 |
| assignment | | | $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | | | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |
| $x = 0.33, 155^\circ\text{C}$ (s03172) | | | 82.4 | 83.9 | | | | | | 105.7 |
| T_1 / s | | | 13(2) | 5.7(4) | | | | | | 7.2(1) |
| peak area ratio | | | 0.04 | 0.87 | | | | | | 0.09 |
| assignment | | | $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ | | | | | | | $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ |
| $x = 0.33, 180^\circ\text{C}$ (s03194) | 77.7 | | 82.7 | | 85.7 | 88.7 | | | | 105.1 |
| T_1 / s | 5.0(1) | | 11.7(4) | | 4.2(5) | 5.4(5) | | | | 8(2) |
| peak area ratio | 0.21 | | 0.19 | | 0.05 | 0.51 | | | | 0.04 |

8 Anhang der Veröffentlichungen

| | | | | | | | | | | |
|---|---------------|---------------------------------|--------|--------|--|---------------|---------------|--|--|---|
| assignment | unknown phase | Li ₄ PS ₄ | | | β - Li ₃ PS ₄ | unknown phase | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |
| $x = 0.33, 230^\circ\text{C}$ (s03191) | 78.1 | 82.6 | | | 86.1 | | 90.0 | | | 105.3 |
| T_1 / s | 5.4(2) | 13.9(3) | | | 5.4(2) | | 5.4(5) | | | 8(2) |
| peak area ratio | 0.23 | 0.09 | | | 0.34 | | 0.30 | | | 0.04 |
| assignment | unknown phase | Li ₄ PS ₄ | | | β - Li ₃ PS ₄ | | unknown phase | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |
| $x = 0.33, 230^\circ\text{C}$ – aged (s03191) | 78.5 | 82.2 | | | 85.9 | 87.6 | | | | 106.2 |
| T_1 / s | 5.4(2) | 14.0(3) | | | 5.4(2) | 5.4(5) | | | | 8(2) |
| peak area ratio | 0.16 | 0.17 | | | 0.21 | 0.44 | | | | 0.02 |
| assignment | unknown phase | Li ₄ PS ₄ | | | β - Li ₃ PS ₄ | unknown phase | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |
| $x = 0.5, 25^\circ\text{C}$ (s03897) | | 82.0 | 83.9 | | | | | | | 105.6 |
| T_1 / s | | 14.8(3) | 6.4(1) | | | | | | | 9.5(8) |
| peak area ratio | | 0.22 | 0.67 | | | | | | | 0.11 |
| assignment | | Li ₄ PS ₄ | | | | | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |
| $x = 0.5, 153^\circ\text{C}$ (s03958) | | 82.3 | | | 85.6 | 88.7 | | | | 105.1 |
| T_1 / s | | 10.6(1) | | | 3.8(3) | 4.6(8) | | | | 7(1) |
| peak area ratio | | 0.65 | | | 0.16 | 0.13 | | | | 0.06 |
| assignment | | Li ₄ PS ₄ | | | γ -Li ₃ PS ₄ | | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |
| $x = 0.5, 181^\circ\text{C}$ (s03898) | | 82.0 | | 85.0 | | | 89.5 | | | 104.4 |
| T_1 / s | | 15.9(1) | | 4.0(2) | | | 11(2) | | | 16(2) |
| peak area ratio | | 0.72 | | 0.18 | | | 0.05 | | | 0.05 |
| assignment | | Li ₄ PS ₄ | | | | | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|--|---------------------------------|--|--------|--|---|--|--|--|---|
| $x = 0.5, 183^\circ\text{C}$ (s03961) | | 82.2 | | 84.9 | | 88.4 | | | | 103.9 |
| T_1 / s | | 13.0(1) | | 2.9(3) | | 5.1(4) | | | | 6.8(6) |
| peak area ratio | | 0.75 | | 0.08 | | 0.11 | | | | 0.06 |
| assignment | | Li ₄ PS ₄ | | | | γ -Li ₃ PS ₄ | | | | P ₂ S ₆ ⁴⁻ |

Table S2. Chemical shift anisotropy parameters and eigenvalues of the ³¹P chemical shift tensors for 0.67 Li₃PS₄ + 0.33 LiI after heat treatment at 230 °C and aging according to the Haebleren-Mehring-Spiess convention¹⁻³ with $\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{\text{xx}} + \delta_{\text{yy}} + \delta_{\text{zz}})$, $\delta_{\text{aniso}} = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}$, $\eta = \frac{\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{xx}}}{\delta_{\text{aniso}}}$ and $|\delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{\text{xx}} - \delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{\text{yy}} - \delta_{\text{iso}}|$ and T_1 relaxation times determined at $B_0 = 14.1$ T. The corresponding fit is shown in Figure S3.

| | spin 1 | spin 2 | spin 3 | spin 4 | spin 5 |
|--------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\delta_{\text{iso}} / \text{ppm}$ | 78.5 ± 0.2 | 82.2 ± 0.2 | 85.9 ± 0.2 | 87.6 ± 0.2 | 106.2 ± 0.2 |
| $\delta_{\text{aniso}} / \text{ppm}$ | -11.3 ± 0.2 | -20.7 ± 0.2 | -36.9 ± 0.2 | -24.1 ± 0.2 | -18.8 ± 0.2 |
| η | 0.61 ± 0.1 | 0.50 ± 0.1 | 0.34 ± 0.1 | 0.37 ± 0.1 | 0.66 ± 0.1 |
| δ_{11} / ppm | 87.6 ± 0.2 | 97.7 ± 0.2 | 110.7 ± 0.2 | 104.2 ± 0.2 | 121.8 ± 0.2 |
| δ_{22} / ppm | 80.7 ± 0.2 | 87.4 ± 0.2 | 98.1 ± 0.2 | 95.2 ± 0.2 | 109.4 ± 0.2 |
| δ_{33} / ppm | 67.3 ± 0.2 | 61.5 ± 0.2 | 49.1 ± 0.2 | 63.5 ± 0.2 | 87.5 ± 0.2 |
| T_1 / s | 5.4 ± 0.2 | 14.0 ± 0.3 | 5.4 ± 0.2 | 5.4 ± 0.5 | 8 ± 2 |

3. Supplementary References

- (1) Haeberlen, U. High Resolution NMR in Solid Selective Averaging: Supplement 1 Advances in Magnetic Resonance: Elsevier; 2012.
- (2) Mehring, M. Principles of High Resolution NMR in Solids: Springer Science & Business Media; 2012.
- (3) Spiess, H. W. Dyn. NMR Spectrosc: Springer, Berlin, Heidelberg; 1978.

Which Exchange Current Densities can be achieved in Composite Cathodes of Bulk-Type All-Solid-State Batteries? A Comparative Case Study

Vanessa Miß,[†] Asvitha Ramanayagam,[†] Bernhard Roling^{*,†}

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

Keywords

Exchange current density, ASSB, TLM, composite cathode

Abstract

The performance of bulk-type all-solid-state Li batteries (ASSBs) depends critically on the contacts between cathode active material (CAM) particles and solid electrolyte (SE) particles inside the composite cathodes. These contacts determine the Li^+ exchange current density at the CAM | SE interfaces. Nevertheless, there is a lack of experimental studies on Li^+ exchange current densities, which may be caused by the poor understanding of the impedance spectra of ASSBs. We have carried out a comparative case study using two different active materials, namely single crystalline LiCoO_2 particles and single crystalline $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles. Amorphous $0.67 \text{Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{LiI}$ particles act as solid electrolyte within cathode and separator, and lithiated indium acts as anode. The determination of the cathode exchange current density is based on: (i) Impedance measurements on In–Li | SE | In–Li symmetric cells in order to determine the anode impedance together with the anode | separator interfacial impedance; (ii) Variation of the composite cathode thickness in order to differentiate between the ion transport resistance and the charge transfer resistance of the composite cathode. We show that under the application of stack pressures in the range of 400 MPa, the Li^+ exchange current densities can compete with or even exceed those obtained for CAM | liquid electrolyte interfaces.

Introduction

For a mitigation of climate change it is important to reduce CO_2 emissions in various sectors, in particular in electricity, heat generation and transport.¹ Lithium-ion batteries are used as stationary electricity storage devices as well as as mobile storage devices in electric vehicles.^{2,3} For the latter field of application, the energy density plays an important role. State-of-the-art

1

lithium-ion batteries reach energy densities in the range of 200 – 250 Wh·kg⁻¹,⁴ which is close to their physicochemical limit. Higher energy densities can potentially be achieved in all-solid-state lithium batteries (ASSBs), in which metallic lithium is used as anode material.^{5,6} Furthermore, the replacement of volatile liquid electrolytes by solid electrolytes improves battery safety.⁵

In bulk-type ASSBs, the cathodes are typically composites, which consist of active material particles (CAM = cathode active material), solid electrolyte (SE) particles, and, if necessary, electronically conductive additives, like carbon black.⁷ A classical CAM is LiCoO₂, which is, however, not anymore of commercial interest, since Co is a critical raw material. At present, LiNi_xMn_yCo_zO₂ (NMC) materials with $x + y + z = 1$ and with high Ni and low Co content are in the focus of research.⁸⁻¹⁰ Solid electrolytes can be classified into organic and inorganic materials. Among the inorganic materials, oxides, sulfides and halides have been tested in ASSBs,^{11,12} and at present, sulfides and halides are considered as most promising.¹³⁻¹⁷ Sulfides, like lithium thiophosphates $x \text{Li}_2\text{S} + (1-x) \text{P}_2\text{S}_5$ and argyrodites Li₆PS₅X (X = Cl, Br) exhibit favorable mechanical properties¹⁷ as well as favorable interfacial properties in contact to anode and cathode active materials.^{9,18-20} Halides, like Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl₆, are characterized by a high oxidation stability against cathode active materials.^{21,22}

In order to fabricate a high-power ASSB with low impedance, good contacts between all particles within the composite cathode are essential. The SE | SE contacts determine the ion transport resistance of the cathode, R_{ion} , whereas the CAM | SE contacts determine the charge transfer resistance R_{CT} . While the ion transport resistance R_{ion} can be measured by impedance measurements on a symmetric cell cathode | SE | cathode or alternatively on a symmetric cell Li | SE | cathode | SE | Li, the determination of the charge transfer resistance R_{CT} is more challenging due to the complex morphology of composite electrodes.²³ Popular model for the impedance of composite electrodes are the transmission-line models (TLMs),²⁴⁻²⁷ which assume cylindrical pores between the CAM particles, which are filled by the electrolyte.

In a number of studies on lithium-ion batteries, TLMs have been used for analyzing the impedance of composite electrodes with pores filled by the liquid electrolyte.^{28,29} In this way, charge transfer resistances R_{CT} have been determined and have been used to calculate exchange current densities j_0 of Li⁺ at the active material | electrolyte interface.^{30,31} Morasch et al.³² examined graphite anodes with variable thickness and determined charge transfer resistances. These charge transfer resistances correspond to exchange current densities in the range 1 – 6 A·m⁻². In the case of a composite cathode based on LiCoO₂, an exchange current density of $j_0 = 0.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ was obtained,³⁰ whereas in the case of a LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂-based composite electrode, a considerably higher exchange current density of $j_0 = 2 - 4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ (depending on the state of charge of NMC) was reported.³¹

To our knowledge, there are virtually no TLM-based studies on composite cathodes of ASSBs, so that there is very little knowledge about exchange current densities in ASSB cathodes. Bielefeld et al.³³ used an alternative method. They determined values for the exchange current density of LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ | Li₆PS₅Cl composite cathodes based on galvanostatic charge/discharge curves and finite-element-based simulation of electrochemical processes

taking into account the cathode morphology. Values in the range of $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ were obtained, depending on the state of charge of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.

In order to gain more knowledge about exchange current densities in composite cathodes of ASSBs, we have carried out a comparative case study using (i) single crystalline LCO particles and (ii) single crystalline $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles. Both types of CAM particles are coated with a thin LiNbO_3 buffer layer in order to prevent decomposition of the SE at the CAM particles. Composite cathodes were prepared by mixing the CAM particle with amorphous $0.67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{ LiI}$ particles, which act also as solid electrolyte within the separator, and by using lithiated indium as anode. In the case of both types of CAM particles, ASSBs with variable cathode thickness were built, and their impedances were measured. Since the ion transport resistance of composite electrodes increases with increasing cathode thickness and the charge transfer resistance decreases with increasing cathode thickness (due to the increasing interfacial area between CAM particles and SE particles), thickness-dependent cathode impedance measurements are helpful for differentiating between the ion transport resistance and the charge transfer resistance.³⁴ In addition, we carried out impedance measurements $\text{In-Li} \mid \text{SE} \mid \text{In-Li}$ symmetric cells in order to determine the anode impedance together with the anode \mid separator interfacial impedance. We compare the values for the exchange current densities j_0 obtained in this way to those obtained in composite electrodes with pores being filled by liquid electrolyte.

Experimental section

All sample preparations were carried out in a glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany, $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ ppm}$ and $x_{\text{O}_2} < 1 \text{ ppm}$) under argon atmosphere.

A 2 g batch of the electrolyte $0.67 \text{ Li}_3\text{PS}_4 + 0.33 \text{ LiI}$ (LPSI) was synthesized in a planetary ball mill (Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). Thereto, a stoichiometric mixture of Li_2S (99,9 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (for synthesis, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) and LiI (99,999 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) powder were mixed in a 20 mL zirconia pot with 10 zirconia balls (diameter: 10 mm). Then the pot was closed air-tight, removed from the glovebox, and integrated into the ball mill. The milling time was 8 h (99 cycles; 5 min milling; 15 min rest) with a rotation speed of 700 rpm. After milling, the pot was opened inside the glovebox, and the electrolyte was grinded in an agate mortar to obtain an amorphous powder.

For the Li^+ ion conductivity measurements, the LPSI powder were pressed into pellets (fabrications pressure 276 MPa, for 30 min) with a diameter of 6 mm. To this end, a hydraulic press (P/O/Weber, Remshalden, Germany) with polished stainless steel extrusion dies were used. The thickness of the pellet was determined by a micrometer caliper (Mitutoyo, Neuss, Germany), and gold electrodes were sputtered onto both faces by means of a sputter coater (108auto, Cressington, Watford, England) in order to ensure a good electrical contact during the measurement. The pellet was then mounted into an air-tight home-built two electrode sample cell. The impedance measurements were carried out in a frequency range from 1 MHz to 0.1 Hz with an applied voltage of $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$ using an Alpha-AK impedance analyzer

(Novocontrol, Montabaur, Germany). A Quatro Cryosystem (Novocontrol, Montabaur, Germany) with a maximum temperature deviation of ± 0.1 °C was used for varying the temperature in a range from -120 °C to 20 °C. The impedance spectra were fitted using the impedance analysis software RelaxIS (rhd instruments, Darmstadt, Germany).

The composite cathodes were prepared in an agate mortar by mixing the CAM particles and the SE particles with a mass ratio of 70:30 for 15 min. Single-crystalline LiCoO_2 particles (LCO; Toda, Japan, particle diameter 5 μm) and single-crystalline $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles (NMC; MSE Supplies, Tucson, USA; particle diameter $3 - 6$ μm), respectively, were used as CAM. The single-crystalline LiCoO_2 particles were purchased with a LiNbO_3 coating of the particles (~ 12 nm thickness). The single-crystalline $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles was coated with LiNbO_3 (1 wt %) by means of a sol-gel process. To this end, a 1 M lithium ethoxide solution was prepared by reacting lithium foil (Rockwood Lithium) with absolute ethanol (VWR International, Radnor, Pennsylvania, United States), and a 0.5 M niobium ethoxide solution (99.95 %, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Germany) was dissolved in absolute ethanol. Then the 1 M lithium ethoxide solution and the 0.5 M niobium ethoxide solution were mixed in a volume ratio of 1:2 under Ar atmosphere and the NMC powder was added. Subsequently, the mixture was sonicated for 30 min and then dried under vacuum. Finally, the dried was ground in a mortar and calcined in air at 300 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$.

The preparation of the ASSBs and the electrochemical measurements were carried out by using the electrochemical laboratory press CompreDrive (rhd instruments, Darmstadt, Germany) in an active force control mode. In a first step, the LPSI electrolyte powder (average weight 100 mg) was filled into the air-tight sample cell (CompreCell, rhd instruments) and was pressed with an applying pressure of 97 MPa for 5 min using wolfram carbide pistons. Then both pistons were removed, and indium foil (99.99%, Carl Roth, Karlsruhe, Germany) with an average thickness of 100 μm ($\varnothing = 12$ mm) acting as anode was added on one side of the separator layer. On the other side, the composite cathode mixture was added. Cathodes with different thickness were prepared by varying the mass of the cathode mixtures (10 mg, 20 mg, 40 mg or 80 mg). The ASSBs were then compressed by using a pressure of 389 MPa. Assuming a porosity of the composite cathode of 10%³⁵ and taking into account the densities and molar masses of the CAM and SE particles, these mass loading correspond to cathode thicknesses of about 30 μm , 55 μm , 110 μm and 220 μm , respectively. The detailed calculation of cathode thickness is shown in the supporting information.

The electrochemical measurements of the ASSBs were carried out using the potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302N (Methrom Autolab, Utrecht, the Netherlands). The galvanostatic cycling studies were carried out under a stack pressure of 389 MPa at room temperature and at a rate of 0.1 C. The batteries with the LCO-based cathode were cycled between 3.9 V and 2.7 V, and the batteries with the NMC-based cathode were cycled between 3.9 V and 2.5 V. First, a complete charge/discharge cycle was finalized. Then the ASSBs were charge to a state of charge of 50 % (SOC50), the ASSBs were relaxed at open circuit condition for 30 min, and the impedance measurements were then carried out at the open circuit potential in a frequency range from 0.1 MHz to $5 \cdot 10^{-4}$ Hz with an applied AC voltage of 10 mV_{rms}. The impedance spectra were then analyzed by means of the software RelaxIS (rhd instruments, Darmstadt, Germany).

Symmetric cells In–Li | LPSI | In–Li were prepared as follows: Two ASSBs were charged to a state, in which the In:Li ratio in the anode was 60:40. Then, the composite cathode of both ASSBs was removed mechanically, and the In–Li | LPSI pellet inside the PEEK tube with the slightly lower diameter (typically 10 mm) was pressed out of the PEEK tube. The In–Li | LPSI pellet in the other PEEK tube with the slightly larger diameter (typically 10.2 mm) was overlaid with a tiny amount of SE powder in order to compensate for the rough LPSI surface after removal of the composite cathode. Then, the second pellet was placed on top of the SE powder layer to form an In–Li | LPSI | In–Li symmetric cell. The cell was then pressed at 125 MPa in the atlas manual hydraulic press 25T (Specac, Orpington, England). For the impedance measurements, the Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) was used in a frequency range of 1 MHz to 0.01 Hz with an applied voltage of 10 mV_{rms}.

A focused ion beam / secondary electron microscope (FIB-SEM; crossbeam 550, Zeiss, Oberkochen, Germany) were used for the cross sectional imaging of the composite cathodes. The ASSBs were transferred from the glovebox to the FIB-SEM under inert gas conditions in a sample transfer shuttle (Semilab Semiconductor Physics Laboratory Co. Ltd., Budapest, Hungary). Cross sections (width: 20 μm , depth: 10 μm) of the composite cathodes were prepared by using a focused gallium ion beam. To this end, a voltage of 30 kV was applied, and the cross section preparation was done in three steps with different ion beam currents (3 nA, 700 pA, 100 pA). The last step had a lower current for a fine polish of the cross section. Afterwards, the SEM images of the cross section were recorded by applying a voltage of 5 kV and a current of 100 pA using the InLens and SE detectors. In addition, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were carried out of the cross section at 5 kV and 2 nA using a Ultim Max detector (Oxford Instruments, Abington, United Kingdom).

Results and discussion

Figure 1 shows the first galvanostatic charge/discharge cycle of the LCO-based battery and of the NMC-based battery, respectively. The cathode thickness was 52 μm and 57 μm , respectively, and the batteries were cycled at a rate of 0.1 C. The observed discharge capacities in the first cycle are in good agreement with practical capacities reported for LCO^{36,37} being in the range 180 – 200 mAh·g⁻¹ and for NMC^{10,38} being in the range 190 – 200 mAh·g⁻¹, respectively.

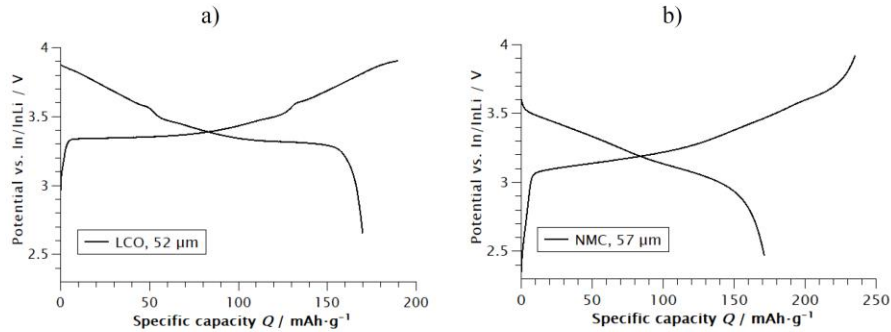


Figure 1. First galvanostatic charge/discharge cycle of a) an ASSB with an LCO-based composite cathode (cathode thickness $52 \mu\text{m}$) and b) an ASSB with an NMC-based composite cathode (cathode thickness $57 \mu\text{m}$). Both batteries were cycled at a rate of 0.1 C .

In Figure 2 we compare impedance spectra taken at 50% state of charge (SOC50) during the second cycle for ASSBs with different CAMs and with different cathode thicknesses. For a better comparability, we subtracted the high-frequency resistance, which is dominated by the separator resistance, from the spectra. It is important to note that we prepared separators with a thickness in the range of $400 \mu\text{m}$, in order to avoid short circuits, while in commercial cells, much thinner separators are to be used. The impedance spectra of the LCO-based ASSBs (Figure 2 a)) are characterized by two semicircles and a Warburg-like low-frequency impedance. The sum of the resistances of both semicircles varies between $12 \Omega\text{cm}^2$ and $18 \Omega\text{cm}^2$, see inset. The high-frequency semicircle shrinks with increasing cathode thickness, while the low-frequency semicircle is virtually independent of the thickness. The impedance spectra of the NMC-based ASSBs are also characterized by two semicircles and by a low-frequency Warburg-like impedance, however, the sum of the resistances of the two semicircles is higher and varies between $90 \Omega\text{cm}^2$ and $200 \Omega\text{cm}^2$ (Figure 2 b)). In contrast to the LCO-based ASSBs, the high-frequency semicircle is virtually independent of the cathode thickness, while the low-frequency semicircle shrinks with increasing cathode thickness.

Two semicircles in the impedance spectra of ASSBs have also been reported in the literature, however, the assignment of the semicircles to anode and cathode processes has not yet been clarified.^{39–41} Therefore, in order to differentiate between contribution of the anode and of the cathode to the battery impedance, we measured the impedance of a symmetric cell $\text{In-Li} \mid \text{LPSI} \mid \text{In-Li}$. The Li content of both electrodes was chosen as 40% in order to promote a stable $\text{In-Li} \mid \text{LPSI}$ interface.⁴² In Figure 3 we show the impedance spectrum of the symmetric cell in a frequency range of 0.1 MHz to 0.01 Hz . The LPSI resistance was subtracted in order to obtain the In-Li bulk impedance together with the $\text{In-Li} \mid \text{LPSI}$ interfacial impedance. A detailed analysis of the impedance spectrum is beyond the scope of this paper. However, it can be clearly stated that two semicircles are observable with resistances in the range of $3 \Omega\text{cm}^2$ (high frequencies) and $9 \Omega\text{cm}^2$ (intermediate frequencies), respectively. At low frequencies, there is indication for a third semicircle with a resistance in the range of $15 \Omega\text{cm}^2$.

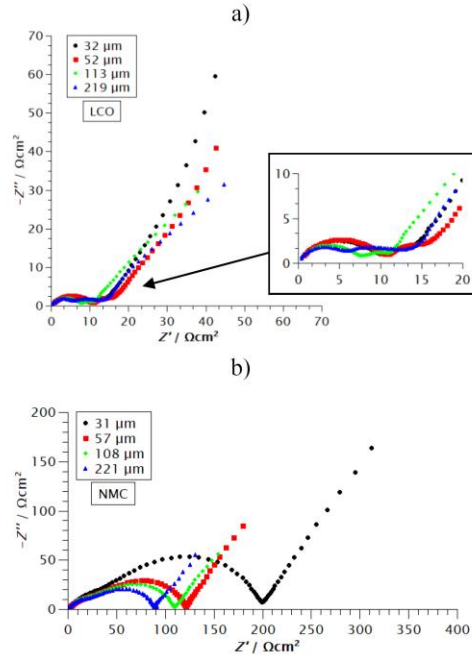


Figure 2. Impedance spectra of ASSBs with a) LCO-based cathodes and b) NMC-based cathodes of different thicknesses (given in the legend). The impedance spectra were taken in a frequency range from 0.1 MHz to $5 \cdot 10^{-4}$ Hz at SOC50 during the second cycle. The high-frequency resistance, mainly caused by the separator resistance, was subtracted for a better comparability.

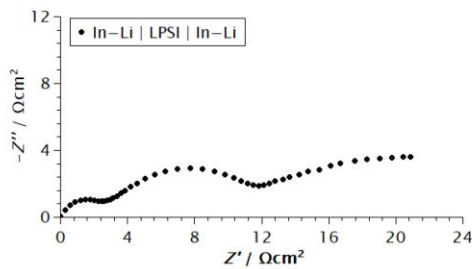


Figure 3. Impedance spectrum of a symmetric In-Li | LPSI | In-Li cell in a frequency range from 0.1 MHz to 0.01 Hz. The In:Li molar ratio in the electrodes was chosen as 60:40. The high-frequency resistance caused by the LPSI layer was subtracted.

Since the symmetric cells contains two In–Li electrodes, we subtracted 50 % of the impedance of the symmetric cell from the impedance of the ASSBs. In Figure 4 a), we show Bode plots of the real part Z' and of the imaginary part $-Z''$ of the LCO-based ASSB with a thickness of $52\ \mu\text{m}$ before and after subtraction. The high-frequency part of the spectra from $10^5\ \text{Hz}$ to about $10^3\ \text{Hz}$ is almost unaffected by the subtraction, while at lower frequencies, the impedance is strongly affected by the subtraction. Together with the observed cathode thickness dependence of the high-frequency impedance semicircle, this gives strong indication that the high-frequency semicircle originates from the ion transport resistance R_{ion} and the charge transfer resistance R_{CT} of the cathode. In Figure 4 b), we show the high-frequency semicircle in the Nyquist plot after subtraction.

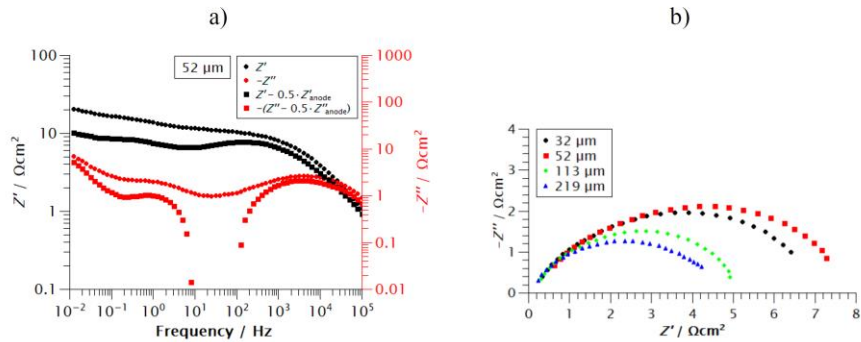


Figure 4. a) Bode plot of the complex impedance of an LCO-based composite electrode (thickness $52\ \mu\text{m}$) before and after subtraction of 50 % of the impedance of an In–Li | LPSI | In–Li cell. b) Nyquist plot of the high-frequency impedance (0.1 MHz to 300 Hz) of LCO-based cathode with different thicknesses *after subtraction* of 50 % of the impedance of an In–Li | LPSI | In–Li cell.

In Figure 5 a), we show Bode plots of the real part Z' and of the imaginary part $-Z''$ of the NMC-based ASSBs with a thickness of $57\ \mu\text{m}$ before and after subtraction. Due to the higher impedances of these ASSBs, the subtraction of 50 % of the impedance of the In–Li | LPSI | In–Li cell exerts only a small influence on the impedance spectra of the ASSBs. Only in a frequency range around 0.1 Hz, an influence of the subtraction on the imaginary part $-Z''$ is detected. In Figure 5 b), we show Nyquist plot of the impedance after subtraction, which are very similar to those shown in Figure 2 b). Since the high-frequency semicircle in Figure 5 b) is virtually independent of thickness, it is likely that this semicircle is caused by an interfacial impedance, possibly the impedance between current collector and NMC particles. The larger intermediate-frequency semicircle shrinks with increasing cathode thickness and should thus be caused by the ion transport resistance R_{ion} and the charge transfer resistance R_{CT} of the cathode.

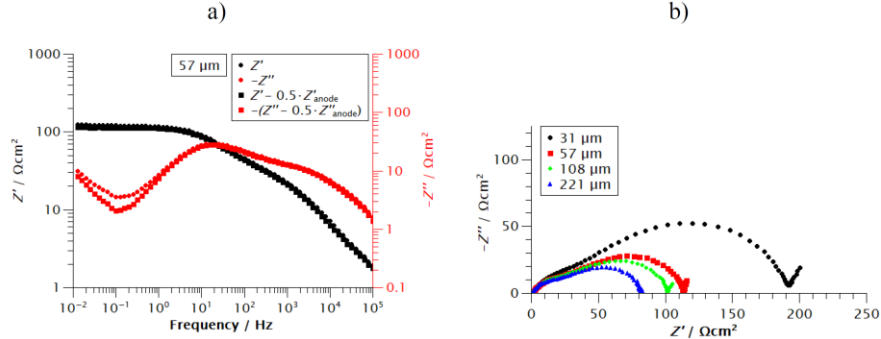


Figure 5. a) Bode plot of the complex impedance of an NMC-based composite electrode (thickness 57 μm) before and after subtraction of 50% of the impedance of an In-Li | LPSI | In-Li cell. b) Nyquist plot of the impedance (frequency range from 0.1 MHz to 0.01 Hz) of NMC-based cathodes with different thicknesses *after subtraction* of 50 % of the impedance of an In-Li | LPSI | In-Li cell.

Now we compare the thickness-dependent impedance of the ASSBs after subtraction to the predictions of the transmission-line model (TLM) for composite electrodes with low electronic resistance. In the framework of this model, the complex impedance is given by:⁴³

$$Z_{cathode} = \sqrt{\frac{Z_{loc} R_{ion}}{a_v l_{SE}}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{ion} a_v l_{SE}}{Z_{loc}}} \right) \quad (1)$$

with

$$R_{ion} = \frac{\tau_{Li^+} d}{\varepsilon_{SE} \sigma} \quad (2)$$

$$Z_{loc} = \left(\frac{1}{R_{CT} + \frac{dU}{dc_{Li}} \cdot Y_{CAM}} + i\omega C_{DL} \right)^{-1} \quad (3)$$

and

$$Y_{CAM} = \frac{r_{CAM}}{F \cdot D_{CAM}} \cdot \frac{\tanh \left(\sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}} \right)}{\tanh \left(\sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}} \right) - \sqrt{\frac{i\omega r_{CAM}^2}{D_{CAM}}}} \quad (4)$$

Here, R_{ion} denotes the ion transport resistance of the cathode, τ_{Li^+} the tortuosity of the Li^+ ion transport in the composite cathode, d the thickness of the composite cathode, ε_{SE} the volume fraction of the SE, and σ the ionic conductivity of the SE. Z_{loc} describes the local impedance due to double layer formation and charge transfer at the CAM | SE interface as well as due to Li chemical diffusion in the CAM particles. C_{DL} denotes the double layer capacitance, R_{CT} the charge transfer resistance, i the imaginary unit, ω the angular frequency, dU/dc_{Li} the dependence of equilibrium electrode potential on lithium concentration in the CAM, R the ideal gas constant, T the temperature and F the Faraday constant. The active area of the CAM

particles in contact to SE normalized by the cathode volume is given by $a_v = (\varepsilon_{CAM} \cdot A_{CAM})/V_{CAM} = (\varepsilon_{CAM} \cdot 3)/r_{CAM}$, where ε_{CAM} and r_{CAM} are the volume fraction and the radius of the CAM particles, respectively. $l_{SE} = \tau_{Li^+} \cdot d$ denotes the effective diffusion path length in the SE. Y_{CAM} describes the frequency dependence of Li chemical diffusion in the CAM particles, which is determined by r_{CAM} and the lithium chemical diffusion coefficient in the CAM particles, D_{CAM} . The charge transfer resistance R_{CT} is related to the Li^+ exchange current density at the CAM | SE interface, j_0 , via:

$$R_{CT} = \frac{R \cdot T}{F \cdot j_0} \quad (5)$$

A prerequisite for the applicability of the TLM is that the electronic resistance of the cathode is much lower than the ionic resistance. Since in our ASSBs, the volume fraction of electronically conducting CAM particles is virtually identical to the volume fraction of the SE, the mentioned prerequisite is equivalent to the prerequisite that the electronic conductivity of the CAM particles is much higher than the ionic conductivity of the SE. The ionic conductivity of the LPSI solid electrolyte is $0.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. The electronic conductivity of LCO at SOC50 is about $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,^{44,45} i.e. about two orders of magnitude higher than the ionic conductivity of LPSI, so that the prerequisite is fulfilled. Since there are no reported values for the electronic conductivity of NMC at SOC50, we measured the electronic resistance of the NMC composite electrodes at SOC0 (fully lithiated) in a setup metal | composite cathode | metal, see supporting information. Since this resistance is lower than the ionic resistance, see SI, and the resistance is expected to decrease considerably with increasing SOC, the prerequisite for the applicability of the TLM is also fulfilled for the NMC-based cathodes.

Consequently, we carried out simulations of TLM impedance spectra and compared these spectra to the experimental spectra. We found that for improving the agreement between experimental spectra and simulated TLM spectra, two modifications of the TLM were necessary:

(i) In eq. (3), the double layer admittance $i\omega C_{DL}$ had to be replaced by a constant phase element (CPE) expression $(i\omega)^\beta Q_{DL}$ with $\beta < 1$, resulting in:

$$Z_{loc} = \left(\frac{1}{R_{CT} + \frac{dV}{dc_{Li}} \cdot Y_{CAM}} + (i\omega)^\beta \cdot Q_{DL} \right)^{-1} \quad (6)$$

Such a non-ideal capacitive behavior of double layers in composite electrodes has been reported in^{26,32}.

(ii) In eq. (1), the factor $a_v l_{SE}$ describes the CAM | SE interfacial area normalized by the nominal area of the cathode. However, the appearance of the ionic tortuosity in the factor $a_v l_{SE} = a_v \cdot \tau_{Li^+} \cdot d$ is caused by mapping the 3D morphology of the composite electrode on 1D pores with tortuosities > 1 . However, in a 3D composite electrode, the interfacial CAM | SE area normalized by the nominal cathode area should be better described by $a_v \cdot d$, resulting in:

$$Z_{cathode} = \sqrt{\frac{Z_{loc} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot d}} \cdot \coth \left(\sqrt{\frac{R_{ion} \cdot a_v \cdot d}{Z_{loc}}} \right) \quad (7)$$

Although the simulated TLM impedance spectra depend on many parameters, a fraction of these parameters are known and could be fixed, see Table 1. Among these parameters, the average radius of the CAM particles was determined by SEM imaging of the purchased CAM powder as well as by SEM/EDX imaging of the CAM particles within the cathodes in focused ion beam-generated cross sections, see Figure S2 – S4. The obtained particle radii were in good agreement with the values provided by the suppliers. The tortuosity of the ion transport τ_{Li^+} , the Li diffusion coefficient in the CAM particles, D_{CAM} , and the parameter dU/dc_{Li} were considered as variables, however starting values for these parameters were taken from other measurements. An ion transport tortuosity value for a composite electrode with 50 vol% SE phase taken from ²³ was used as starting value for τ_{Li^+} . Li diffusion coefficients for LCO taken from ⁴⁶ and Ni-rich NMC materials taken from ^{47,48} were used as starting values for D_{CAM} . A starting value for the parameter dU/dc_{Li} was calculated from the slope of the charge/discharge curves at a very low cycling rate of 1/30 C, see Figure S5. Only the parameters j_0 , Q_{DL} and β were considered as freely adjustable parameters.

Table 1. Fixed parameters in the TLM simulations.

| Parameter | Symbole | Value | Unit |
|-------------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------|
| Ionic conductivity of SE | σ | 0.08 | S·m ⁻¹ |
| Temperature | T | 25 | °C |
| Area of the ASSB cell | A | 1.13·10 ⁻⁴ | m ² |
| LCO | | | |
| Thickness of the composite cathode | d | variable | m |
| Volume fraction of SE particles | ϵ_{SE} | 0.505 | - |
| Volume fraction of CAM particles | ϵ_{CAM} | 0.495 | - |
| Average radius of the CAM particles | r_{CAM} | 2.5·10 ⁻⁶ | m |
| NMC | | | |
| Thickness of the composite cathode | d | variable | m |
| Volume fraction of SE particles | ϵ_{SE} | 0.491 | - |
| Volume fraction of CAM particles | ϵ_{CAM} | 0.509 | - |
| Average radius of the CAM particles | r_{CAM} | 2.5·10 ⁻⁶ | m |

Table 2. Variable parameters in the TLM simulations

| Parameter | Symbole | LCO | NMC | Unit |
|--|---------------|------------------------|------------------------|--|
| Tortuosity of ion transport | τ_{Li^+} | 6.1 | 6.8 | - |
| Exchange current density | j_0 | 25.8 | 0.11 | A·m ⁻² |
| Dependence of equilibrium potential on Li concentration in CAM | dU/dc_{Li} | -2.65·10 ⁻⁵ | -3.59·10 ⁻⁵ | Vm ³ ·mol ⁻¹ |
| Prefactor of double layer CPE | Q_{DL} | 0.4 | 0.04 | F·m ⁻² ·s ^{β-1} |
| Exponent of double layer CPE | β | 0.78 | 0.87 | - |
| Li diffusion coefficient Li in CAM | D_{CAM} | 3.9·10 ⁻¹⁵ | 3.8·10 ⁻¹⁶ | m ² ·s ⁻¹ |

In Figure 6 we show the simulated impedance spectra of the NMC-based composite cathodes. These are compared to the experimental impedance spectra after subtraction of 50 % of the impedance of an In–Li | LPSI | In–Li cell shown in Figure 5 b). In order to account for the high-frequency interfacial impedance detected in the experimental spectra, we fitted this impedance contribution with a R || CPE element, see Figure S6, and added the fitted interfacial impedance in series to the simulated TLM impedance spectra of the cathode. Overall, there is a good agreement between simulated and experimental spectra for different thicknesses, see Figure 6 and Figure 5 b). The results obtained for the variable simulation parameters are given in Table 2. The exchange current density is $j_0 = 0.11 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. This value is more than one order of magnitude lower than the value reported for a $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -based composite cathode with the pore space filled by liquid electrolyte ($j_0 = 2 - 4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$).³¹ In Table 3, we give values for the ion transport resistance R_{ion} and for the normalized charge transfer resistances $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ obtained from the TLM simulations. For the thinnest electrode with $d = 31 \mu\text{m}$, we find that $R_{ion} < R_{CT}/(a_v \cdot d)$ so that the diameter of the low-frequency semicircle can be approximated by $R_{semicircle} \approx R_{ion}/3 + R_{CT}/(a_v \cdot d) = 138 \Omega\text{cm}^2$.^{24,32,34} For the thickest electrodes with $d = 221 \mu\text{m}$, we find that $R_{ion} > R_{CT}/(a_v \cdot d)$ so that the diameter of the low-frequency semicircle should be close to $R_{semicircle} \approx \sqrt{\frac{R_{CT}R_{ion}}{a_v d}} = 80 \Omega\text{cm}^2$. The transition from the thin-electrode limiting case $R_{semicircle} \approx R_{ion}/3 + R_{CT}/(a_v \cdot d)$ to the thick-electrode limiting case $R_{semicircle} \approx \sqrt{\frac{R_{CT}R_{ion}}{a_v d}}$ leads to a decrease of the semicircle resistance with increasing thickness.

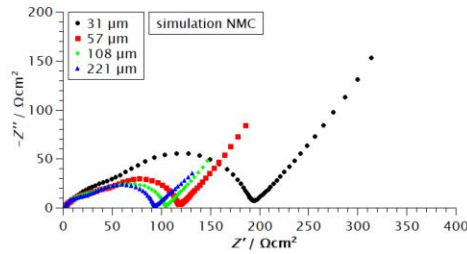


Figure 6. TLM simulation of the thickness-dependent impedance spectra of NMC-based composite cathodes. The simulation parameters are given in Tables. 1 and 2.

Table 3. Ion transport resistances R_{ion} and normalized charge transfer resistances $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ obtained from the TLM simulations.

| Thickness / μm | $R_{ion} / \Omega\text{cm}^2$ | $R_{CT}/(a_v \cdot d) / \Omega\text{cm}^2$ |
|---------------------------|-------------------------------|--|
| LCO | | |
| 32 | 48.3 | 0.52 |
| 52 | 78.5 | 0.32 |
| 113 | 170.6 | 0.15 |
| 219 | 330.7 | 0.08 |
| NMC | | |
| 31 | 53.7 | 120.1 |
| 57 | 98.7 | 65.3 |
| 108 | 187 | 34.5 |
| 221 | 382.6 | 16.8 |

In Figure 7 we show simulated impedance spectra of the LCO-based composite cathodes, which are compared to the experimental impedance spectra after subtraction of 50 % of the impedance of an In-Li | LPSI | In-Li cell shown in Figure 4 b). In order to simulate the low resistances of the experimental high-frequency semicircle being in the range 4 – 8 Ωcm^2 , much higher values for the exchange current density than for the NMC-based cathodes have to be chosen. For all thicknesses, the resistance of the high-frequency semicircle is much smaller than R_{ion} , so that the TLM-limiting case $R_{semicircle} \approx \sqrt{\frac{R_{CT} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot d}}$ should be applicable. With an exchange current density of $j_0 = 25.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, the normalized charge transfer resistances $R_{CT}/(a_v \cdot d)$ are in the range of 0.08 – 0.52 Ωcm^2 . However in the limiting case $R_{semicircle} \approx \sqrt{\frac{R_{CT} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot d}}$, the TLM predicts a semicircle resistance, which is independent of thickness, see Figure 7, while the experimental spectra are characterized by a decrease of the semicircle resistance with increasing thickness, see Figure 4 b). The origin of this discrepancy between experimental and simulated spectra is unclear at present. Nevertheless, the much lower semicircle resistance for the thick LCO-based cathodes as compared to thick NMC-based cathodes, for both of which the limiting case $R_{semicircle} \approx \sqrt{\frac{R_{CT} \cdot R_{ion}}{a_v \cdot d}}$ is applicable, leaves no doubt about the much higher exchange current density of the LCO-based cathodes.

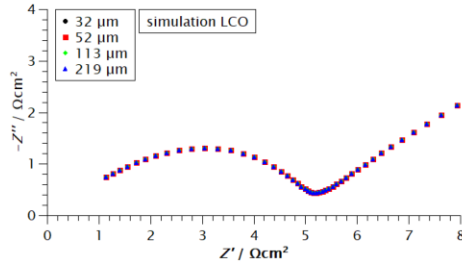


Figure 7. TLM simulation of the thickness-dependent impedance spectra of LCO-based composite cathodes. The simulation parameters are given in Tables. 1 and 2.

Remarkably, the value of $25.8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ obtained for the LCO-based cathodes from the simulations is almost two orders of magnitude higher than the value reported for a LCO-based composite cathode with the pore space filled by liquid electrolyte ($j_0 = 0.4 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$).³⁰ This gives indication that under the applied stack pressures of about 400 MPa, the exchange current densities in the cathodes of ASSBs can compete with those or even exceed those of composite electrodes filled with liquid electrolyte. In future works, the influence of stack pressure on the exchange current density should be studied in detail in order to obtain information about the minimum stack pressures required for achieving high exchange current densities in the composite cathodes of ASSBs.

Conclusions

We have measured and analyzed the impedance spectra of all-solid-state batteries (ASSBs) with composite cathode based on single crystalline LiCoO_2 particles and single crystalline $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles, respectively. In order to differentiate between anode and cathode contributions to the ASSB impedance, we carried out additional impedance measurements on symmetrical anode | solid electrolyte | anode cells. Furthermore, we studied the influence of the cathode thickness on the ASSB impedance. The impedance contributions of the composite cathodes were compared to impedance simulations based on a transmission-line model. From this comparison, we obtained values for the exchange current density at the interface between cathode active material (CAM) particles and solid electrolyte (SE) particles, namely $j_0 = 25.8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ for the LCO-based cathode and $j_0 = 0.11 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ for the NMC-based cathode. Remarkably, the high exchange current density for the LCO-based cathode is even higher than a value reported in the literature for a LCO-based composite cathode of a lithium-ion battery, in which the pore space is filled by a liquid electrolyte. This shows under the applied stack pressure of about 400 MPa, high exchange current densities in the composite cathodes of ASSBs are achievable. In future work, the influence of stack pressure on the achievable exchange current density should be elucidated.

Associated Content

Supporting Information available

Author Information

Corresponding Author

*Email: roling@staff.uni-marburg.de.

Acknowledgements

We thank Marvin Cronau for coating the $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ particles.

References

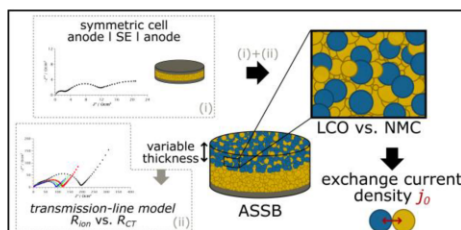
- (1) Ruhnau, O.; Bannik, S.; Otten, S.; Praktiknjo, A.; Robinius, M. Direct or Indirect Electrification? A Review of Heat Generation and Road Transport Decarbonisation Scenarios for Germany 2050. *Energy* **2019**, *166*, 989–999.
- (2) Gandoman, F. H.; Jaguemont, J.; Goutam, S.; Gopalakrishnan, R.; Firouz, Y.; Kalogiannis, T.; Omar, N.; van Mierlo, J. Concept of Reliability and Safety Assessment of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Basics, Progress, and Challenges. *Appl. Energy* **2019**, *251*, 113343.
- (3) Whittingham, M. S. Lithium Batteries: 50 Years of Advances to Address the Next 20 Years of Climate Issues. *Nano Lett.* **2020**, *20*, 8435–8437.
- (4) Hirsh, H. S.; Li, Y.; Tan, D. H. S.; Zhang, M.; Zhao, E.; Meng, Y. S. Sodium-Ion Batteries Paving the Way for Grid Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001274.
- (5) Janek, J.; Zeier, W. G. A Solid Future for Battery Development. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9).
- (6) Koerver, R.; Walther, F.; Aygün, I.; Sann, J.; Dietrich, C.; Zeier, W. G.; Janek, J. Redox-Active Cathode Interphases in Solid-State Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22750–22760.
- (7) Shi, T.; Tu, Q.; Tian, Y.; Xiao, Y.; Miara, L. J.; Kononova, O.; Ceder, G. High Active Material Loading in All-Solid-State Battery Electrode via Particle Size Optimization. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (1), 1902881.
- (8) Kim, M.; Zhu, J.; Li, L.; Wang, C.; Chen, G. Understanding Reactivities of Ni-Rich Li $[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$ Single-Crystal Cathode Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 12238–12245.
- (9) Strauss, F.; Stepien, D.; Maibach, J.; Pfaffmann, L.; Indris, S.; Hartmann, P.; Brezesinski, T. Influence of Electronically Conductive Additives on the Cycling Performance of Argyrodite-Based All-Solid-State Batteries. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 1114–1119.

- (10) Doerrler, C.; Capone, I.; Narayanan, S.; Liu, J.; Grovenor, C. R. M.; Pasta, M.; Grant, P. S. High Energy Density Single Crystal NMC/Li6PS5Cl Cathodes for All-Solid-State Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (31), 37809–37815.
- (11) Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16103.
- (12) Ye, T.; Li, L.; Zhang, Y. Recent Progress in Solid Electrolytes for Energy Storage Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000077.
- (13) Asano, T.; Sakai, A.; Ouchi, S.; Sakaida, M.; Miyazaki, A.; Hasegawa, S. Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803075.
- (14) Kato, Y.; Hori, S.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 1–7.
- (15) Li, X.; Liang, J.; Chen, N.; Luo, J.; Adair, K. R.; Wang, C.; Banis, M. N.; Sham, T.-K.; Zhang, L.; Zhao, S.; Lu, S.; Huang, H.; Li, R.; Sun, X. Water-Mediated Synthesis of a Superionic Halide Solid Electrolyte. *Angew. Chemie* **2019**, *131*, 16579–16584.
- (16) Park, K.-H.; Kaup, K.; Assoud, A.; Zhang, Q.; Wu, X.; Nazar, L. F. High-Voltage Superionic Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 533–539.
- (17) Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2261.
- (18) Rangasamy, E.; Liu, Z.; Gobet, M.; Pilar, K.; Sahu, G.; Zhou, W.; Wu, H.; Greenbaum, S.; Liang, C. An Iodide-Based Li7P2S8I Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1384–1387.
- (19) Ito, S.; Fujiki, S.; Yamada, T.; Aihara, Y.; Park, Y.; Kim, T. Y.; Baek, S.-W.; Lee, J.-M.; Doo, S.; Machida, N. A Rocking Chair Type All-Solid-State Lithium Ion Battery Adopting Li2O-ZrO2 Coated LiNi0.8Co0.15Al0.05O2 and a Sulfide Based Electrolyte. *J. Power Sources* **2014**, *248*, 943–950.
- (20) Nam, Y. J.; Oh, D. Y.; Jung, S. H.; Jung, Y. S. Toward Practical All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with High Energy Density and Safety: Comparative Study for Electrodes Fabricated by Dry- and Slurry-Mixing Processes. *J. Power Sources* **2018**, *375*, 93–101.
- (21) Riegger, L. M.; Schlem, R.; Sann, J.; Zeier, W. G.; Janek, J. Lithium-Metal Anode Instability of the Superionic Halide Solid Electrolytes and the Implications for Solid-State Batteries. *Angew. Chemie* **2021**, *60*, 6718–6723.
- (22) Wang, S.; Bai, Q.; Nolan, A. M.; Liu, Y.; Gong, S.; Sun, Q.; Mo, Y. Lithium Chlorides and Bromides as Promising Solid-State Chemistries for Fast Ion Conductors with Good Electrochemical Stability. *Angew. Chemie* **2019**, *58*, 8039–8043.
- (23) Kaiser, N.; Spannenberger, S.; Schmitt, M.; Cronau, M.; Kato, Y.; Roling, B. Ion Transport Limitations in All-Solid-State Lithium Battery Electrodes Containing a Sulfide-Based Electrolyte. *J. Power Sources* **2018**, *396*, 175–181.

- (24) Ogihara, N.; Kawauchi, S.; Okuda, C.; Itou, Y.; Takeuchi, Y.; Ukyo, Y. Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (7), A1034–A1039.
- (25) De Levie, R. On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions - IV. *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 1231–1245.
- (26) Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A. Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (7), A1373–A1387.
- (27) Siroma, Z.; Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Asahi, M.; Nagai, T.; Ioroi, T. Mathematical Solutions of Comprehensive Variations of a Transmission-Line Model of the Theoretical Impedance of Porous Electrodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *160*, 313–322.
- (28) Cruz-Manzo, S.; Greenwood, P. An Impedance Model Based on a Transmission Line Circuit and a Frequency Dispersion Warburg Component for the Study of EIS in Li-Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *871*, 114305.
- (29) Costard, J.; Joos, J.; Schmidt, A.; Ivers-Tiffée, E. Charge Transfer Parameters of $\text{Ni}_x\text{MnyCo}_{1-x-y}$ Cathodes Evaluated by a Transmission Line Modeling Approach. *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2000866.
- (30) Hess, A.; Roode-Gutzmer, Q.; Heubner, C.; Schneider, M.; Michaelis, A.; Bobeth, M.; Cuniberti, G. Determination of State of Charge-Dependent Asymmetric Butler-Volmer Kinetics for Li_xCoO_2 Electrode Using GITT Measurements. *J. Power Sources* **2015**, *299*, 156–161.
- (31) Chaouachi, O.; Réty, J.-M.; Génies, S.; Chandresris, M.; Bultel, Y. Experimental and Theoretical Investigation of Li-Ion Battery Active Materials Properties: Application to a Graphite/ $\text{Ni}_0.6\text{Mn}_0.2\text{Co}_0.2\text{O}_2$ System. *Electrochim. Acta* **2021**, *366*, 137428.
- (32) Morasch, R.; Keilhofer, J.; Gasteiger, H. A.; Suthar, B. Methods — Understanding Porous Electrode Impedance and the Implications for the Impedance Analysis of Li-Ion Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 080519.
- (33) Bielefeld, A.; Weber, D. A.; Rueß, R.; Glavas, V.; Janek, J. Influence of Lithium Ion Kinetics, Particle Morphology and Voids on the Electrochemical Performance of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169* (2), 020539.
- (34) Cronau, M.; Kroll, M.; Szabo, M.; Sälzer, F.; Roling, B. Thickness-Dependent Impedance of Composite Battery Electrodes Containing Ionic Liquid-Based Electrolytes. *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, 611–618.
- (35) Kroll, M.; Duchardt, M.; Karstens, S. L.; Schlabach, S.; Lange, F.; Hochstrasser, J.; Roling, B.; Tallarek, U. Sheet-Type All-Solid-State Batteries with Sulfidic Electrolytes: Analysis of Kinetic Limitations Based on a Cathode Morphology Study. *J. Power Sources* **2021**, *505* (5), 230064.
- (36) Sun, W.; Xie, M.; Shi, X.; Zhang, L. Study of New Phases Grown on LiNbO_3 Coated LiCoO_2 Cathode Material with an Enhanced Electrochemical Performance. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *61*, 287–291.

- (37) Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Mita, Y.; Iwahori, T. Fabrication of High-Voltage, High-Capacity All-Solid-State Lithium Polymer Secondary Batteries by Application of the Polymer Electrolyte/Inorganic Electrolyte Composite Concept. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2041–2045.
- (38) Fan, X.; Hu, G.; Zhang, B.; Ou, X.; Zhang, J.; Zhao, W.; Jia, H.; Zou, L.; Li, P.; Yang, Y. Crack-Free Single-Crystalline Ni-Rich Layered NCM Cathode Enable Superior Cycling Performance of Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2020**, *70*, 104450.
- (39) Wang, S.; Zhang, W.; Chen, X.; Das, D.; Ruess, R.; Gautam, A.; Walther, F.; Ohno, S.; Koerver, R.; Zhang, Q.; Zeier, W. G.; Richter, F. H.; Nan, C.-W.; Janek, J. Influence of Crystallinity of Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes on the Performance of Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2100654.
- (40) Vadhva, P.; Hu, J.; Johnson, M. J.; Stocker, R.; Braglia, M.; Brett, D. J. L.; Rettie, A. J. E. Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1930–1947.
- (41) Zhang, W.; Weber, D. A.; Weigand, H.; Arlt, T.; Manke, I.; Schröder, D.; Koerver, R.; Leichtweiss, T.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; Janek, J. Interfacial Processes and Influence of Composite Cathode Microstructure Controlling the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries. *Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17835–17845.
- (42) Santhosha, A. L.; Medenbach, L.; Buchheim, J. R.; Adelhelm, P. The Indium-Lithium Electrode in Solid-State Lithium-Ion Batteries: Phase Formation, Redox Potentials, and Interface Stability. *Batter. Supercaps* **2019**, *2*, 524–529.
- (43) Huang, J.; Zhang, J. Theory of Impedance Response of Porous Electrodes: Simplifications, Inhomogeneities, Non-Stationarities and Applications. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (9), A1983–A2000.
- (44) Ménétrier, M.; Saadoune, I.; Lavasseur, S.; Delmas, C. The Insulator – Metal Transition upon Lithium Deintercalation from LiCoO₂: Electronic Properties and ⁷Li NMR Study. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1135–1140.
- (45) Wang, S.; Yan, M.; Li, Y.; Vinado, C.; Yang, J. Separating Electronic and Ionic Conductivity in Mix-Conducting Layered Lithium Transition-Metal Oxides. *J. Power Sources* **2018**, *393*, 75–82.
- (46) Tang, S.; Wang, Z.; Guo, H.; Wang, J.; Li, X.; Yan, G. Systematic Parameter Acquisition Method for Electrochemical Model of 4.35 V LiCoO₂ Batteries. *Solid State Ionics* **2019**, *343*, 115083.
- (47) Cui, S.; Wei, Y.; Liu, T.; Deng, W.; Hu, Z.; Su, Y.; Li, H.; Li, M.; Guo, H.; Duan, Y.; Wang, W.; Rao, M.; Zheng, J.; Wang, X.; Pan, F. Optimized Temperature Effect of Li-Ion Diffusion with Layer Distance in Li(NixMnyCoz)O₂ Cathode Materials for High Performance Li-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501309.
- (48) Wei, Y.; Zheng, J.; Cui, S.; Song, X.; Su, Y.; Deng, W.; Wu, Z.; Wang, X.; Wang, W.; Rao, M.; Lin, Y.; Wang, C.; Amine, K. Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered Li(NixMnyCoz)O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8364–8367.

Table of Content



Supporting Information

Which Exchange Current Densities can be achieved in Composite Cathodes of Bulk-Type All-Solid-State Batteries? A Comparative Case Study

Vanessa Miß,[†] Asvitha Ramanayagam,[†] Bernhard Roling^{*,†}

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

Email:

roling@staff.uni-marburg.de.

S-1

Calculation of composite cathode thickness

In order to obtain the cathode thickness, we calculate first the overall volume of the CAM particles and of the SE particles in the cathode:

$$V_i = \frac{m \cdot x_i}{\rho_i} \quad i = \text{CAM or SE} \quad (\text{S1})$$

Here, m is the cathode mass, while x_i and ρ_i denote the mass fraction and mass density of the particles, respectively. Mass density values for the CAM particles are given in Table S1. The mass density of the solid electrolyte 0.67 Li₃PS₄ + 0.33 LiI was determined as $\rho_{SE} = 2.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Assuming a porosity of the composite cathode of 10 Vol%,¹ the cathode thickness is given by:

$$d_{cathode} = \frac{V_{CAM} + V_{SE}}{\pi \cdot r^2} \cdot 1.1 \quad (\text{S2})$$

Here, $r = 0.6 \text{ cm}$ is the radius of the ASSB cell.

Table S1. Mass fractions x_i , mass densities of CAM materials ρ_{CAM} as well as masses and thicknesses of the composite cathodes.

| | LCO | NMC |
|--------------|--|--|
| x_{CAM} | 0.695 | 0.7003 |
| x_{SE} | 0.305 | 0.2997 |
| ρ_{CAM} | 5.01 g·cm ⁻³ (Ref. ²) | 4.83 g·cm ⁻³ (Ref. ³) |
| m_1 | 11.6 mg | 11.3 mg |
| m_2 | 19.1 mg | 20.6 mg |
| m_3 | 41.4 mg | 39.2 mg |
| m_4 | 80.2 mg | 79.9 mg |
| d_1 | 32 μm | 31 μm |
| d_2 | 52 μm | 57 μm |
| d_3 | 113 μm | 108 μm |
| d_4 | 219 μm | 221 μm |

Determination of the electronic conductivity of NMC at SOC0 (fully lithiated)

The electronic resistance of NMC composite electrodes at SOC0 (fully lithiated) was measured in a setup metal | composite cathode | metal.⁴ The fabrication pressure of the composite cathode as well as the stack pressure during the impedance measurements was 389 MPa. In Figure S1 we show Nyquist impedance plots of the NMC composite cathode in a frequency range from 0.1 MHz to 0.1 Hz.

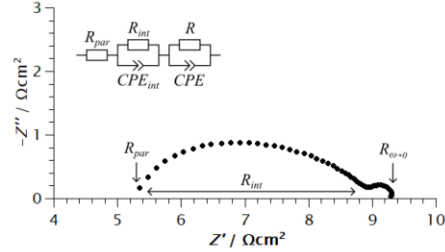


Figure S1. Nyquist plot of the complex impedance of the cell metal | NMC composite cathode | metal in a frequency range of 0.1 MHz – 0.1 Hz.

At high frequencies, the parallel resistance

$$R_{par} = \frac{1}{\sigma_{ion} + \sigma_{eon}} \cdot \frac{d}{A} \quad (S3)$$

is measured. Here, σ_{ion} and σ_{eon} denote the ionic and the electronic conductivity of the composite cathode, respectively, while d and A are the cathode thickness and area, respectively. The semicircle at intermediate frequencies exhibits a capacitance of $6 \cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ and is thus attributed to the two metal | cathode interfaces. The semicircle at low frequencies is caused by ion blocking at the metal electrodes leading to a purely electronic current at low frequencies. Consequently, the bulk electronic resistance of the cathode is calculated by subtracting the interfacial resistance R_{int} from the low-frequency resistance $R_{\omega \rightarrow 0}$, so that the bulk electronic conductivity is given by:

$$\sigma_{eon} = \frac{1}{R_{\omega \rightarrow 0} - R_{int}} \cdot \frac{d}{A} \quad (S4)$$

Combining Eqs (S3) and (S4) results in $\sigma_{eon} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $\sigma_{ion} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

SEM imaging of the purchased CAM powders:

In Figure S2, we show SEM images of the CAM powders. The average particle diameters are in good agreement with the values given by the suppliers, namely of $5 \mu\text{m}$ for LCO and $4 - 6 \mu\text{m}$ for NMC.

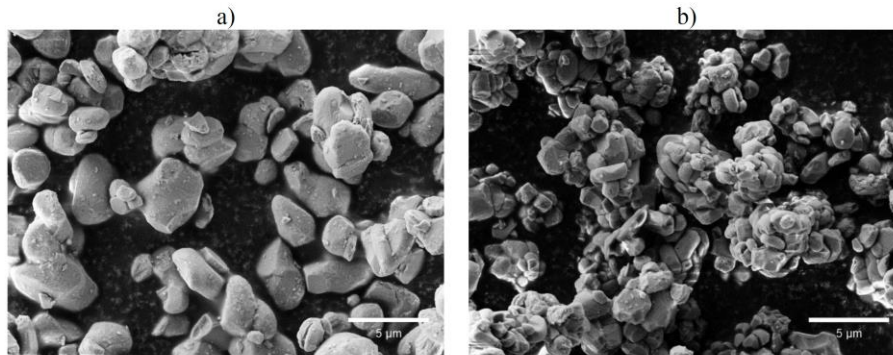


Figure S2. SEM imaging of the cathode active material particles a) LCO and b) NMC.

SEM/EDX imaging of cross sections of the composite cathodes

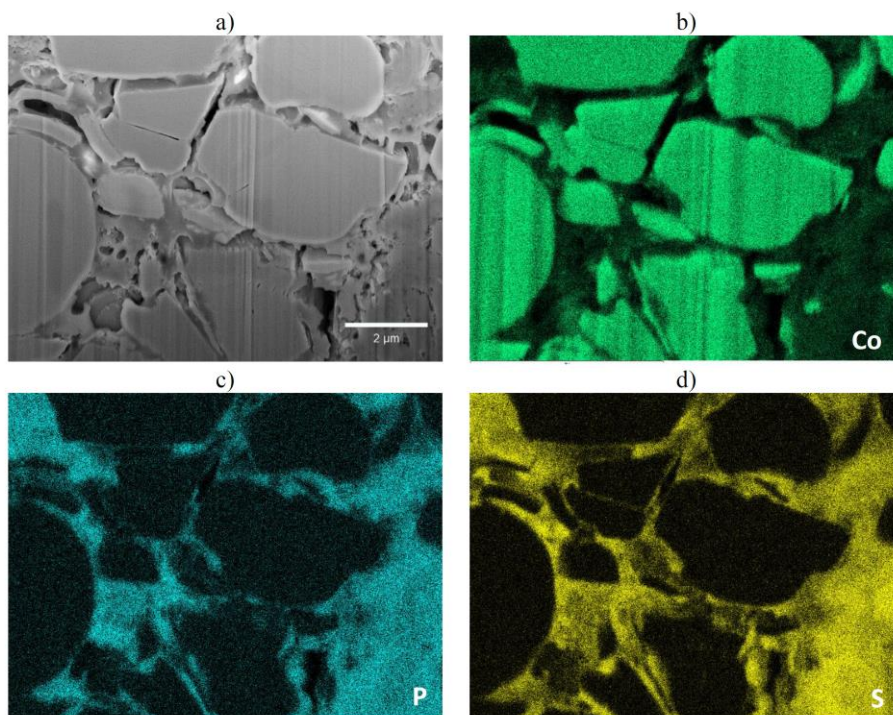


Figure S3. a) SEM image of a cross section of the LCO-based composite cathode and b) – d) EDX images for Co, P and S.

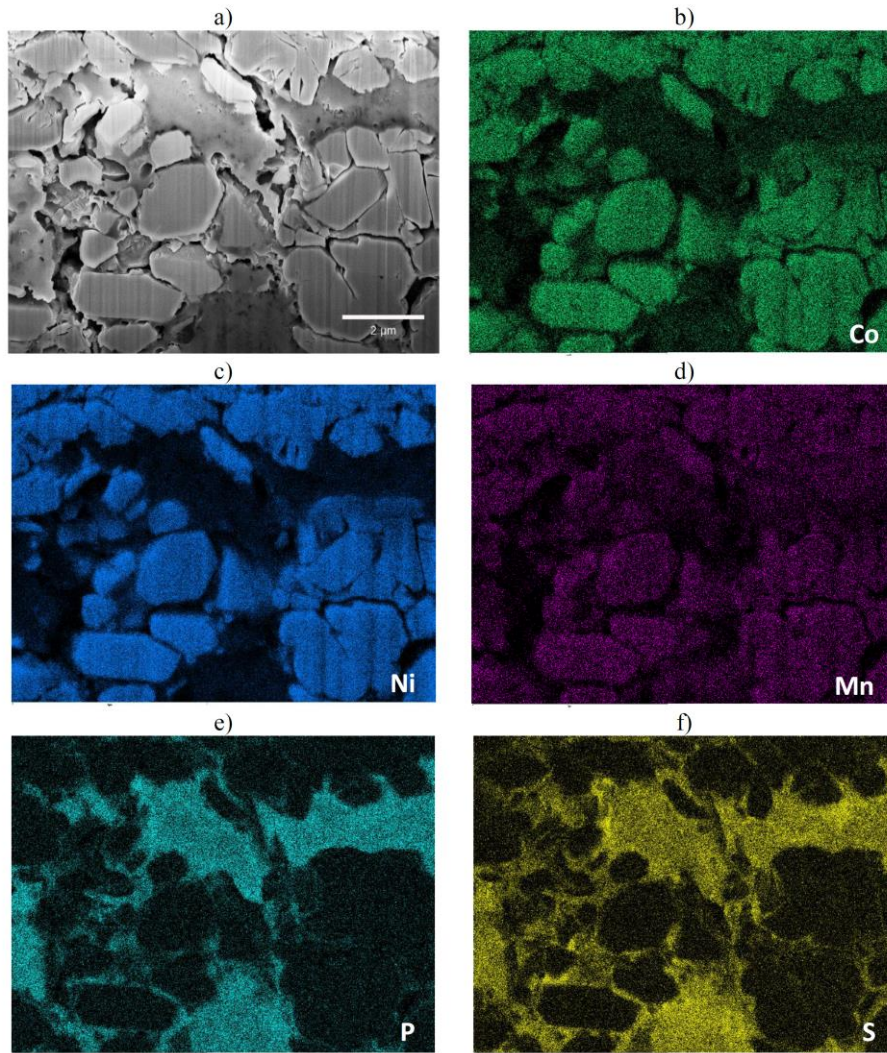


Figure S4. a) SEM image of a cross section of the NMC-based composite cathode and b) – f) EDX images for Co, Ni, Mn, P and S.

Starting value for the parameter dU/dc_{Li} :

In order to obtain a starting value for the parameter dU/dc_{Li} , ASSBs were cycled at a very low rate of 1/30 C. In Figure S6, the charge and discharge potentials are plotted versus the average Li concentration inside the active material particles, c_{Li} .

The equilibrium potential was assumed to be the mean value of the charge and the discharge potential, see red cures. The starting value for the parameter dU/dc_{Li} at SOC50 was obtained by a linear fit (blue lines) of the curves at this state of charge.

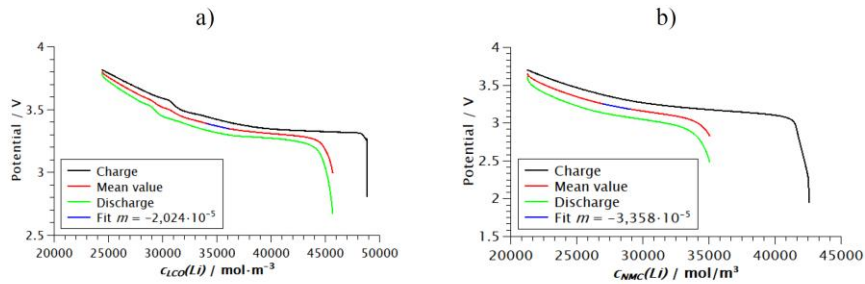


Figure S5. Galvanostatic cycle of the a) LCO composite cathode and b) the NMC composite cathode with a rate of 1/30 C.

Fit of the high-frequency interfacial impedance for NMC:

In order to account for the high-frequency interfacial impedance in the impedance spectra of the NMC-based composite cathodes, we fitted this impedance contribution with an R || CPE element. Figure S7 shows a representative fit for a cathode with a thickness of 31 μm . The interfacial impedance is shown as a green semicircle.

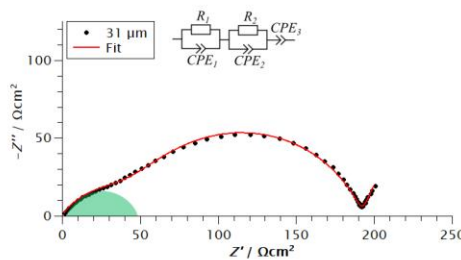


Figure S6. Impedance spectrum of the NMC-based cathodes with a thickness of 31 μm . Fitting results for the high-frequency interfacial impedance are shown as green semicircles.

References

- (1) Kroll, M.; Duchardt, M.; Karstens, S. L.; Schlabach, S.; Lange, F.; Hochstrasser, J.; Roling, B.; Tallarek, U. Sheet-Type All-Solid-State Batteries with Sulfidic Electrolytes: Analysis of Kinetic Limitations Based on a Cathode Morphology Study. *J. Power Sources* **2021**, *505* (5), 230064.
- (2) Kaiser, N.; Spannenberger, S.; Schmitt, M.; Cronau, M.; Kato, Y.; Roling, B. Ion Transport Limitations in All-Solid-State Lithium Battery Electrodes Containing a Sulfide-Based Electrolyte. *J. Power Sources* **2018**, *396*, 175–181.
- (3) Kim, Y. Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Synthesized Using Alkali Chloride Flux: Morphology and Performance As a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2329–2333.
- (4) Minnmann, P.; Quillman, L.; Burkhardt, S.; Richter, F. H.; Janek, J. Editors' Choice—Quantifying the Impact of Charge Transport Bottlenecks in Composite Cathodes of All-Solid-State Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 040537.

Understanding the Lifetime of Battery Cells Based on Solid-State $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Electrolyte Paired with Lithium Metal Electrode

Ruth Schlenker,* Dominik Stępień, Pascal Koch, Thomas Hupfer, Sylvio Indris, Bernhard Roling, Vanessa Miß, Anne Fuchs, Martin Wilhelmi, and Helmut Ehrenberg

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 20012–20025

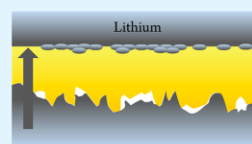
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: All-solid-state batteries with solid electrolytes having ionic conductivities in the range of those of liquid electrolytes have gained much interest as safety is still a major issue for applications. Meanwhile, lithium metal seems to be the anode material of choice to face the demand for higher capacities. Still, the main challenges that come with the use of a lithium metal anode, i.e., formation and growth of lithium dendrites, are still not understood very well. This work focuses on the reasons of the lifetime behavior of lithium symmetric cells with the solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ and lithium electrode. In particular, the voltage increases during the application of a constant current density are investigated. The interface between the lithium metal electrode and the solid electrolyte is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, and the resistance changes of each electrode during stripping and plating are investigated by impedance spectroscopy on a three-electrode cell. A main factor for the lifetime influenced by lithium dendrite formation and growth is the buildup of a lithium vacancy gradient, leading to voids which decrease the interface area and therefore increase the local current density. Additionally, those lithium vacancies in lithium metal represent a limitation for conductivity rather than migration in solid electrolyte. Further experiments indicate that the seedlike plating behavior of lithium also plays a key role in increased local current density and therefore decreased lifetime. Plating of only a small amount of lithium leads to small areas of well-connected interfaces, resulting in high local current density. A medium amount of plated lithium leads to larger areas of interface between lithium and electrolyte, balancing the current density distribution. In contrast, a high amount of repeatedly deposited lithium leads to lithium seed plating on top of already plated lithium. Those seed spots grown on top represent a better interface connection, which again leads to higher local current densities at those spots and therefore results in shorter lifetimes due to short circuits caused by lithium dendrites.



KEYWORDS: lithium nucleation, solid electrolyte, lithium capacity, interfacial characterization, three-electrode EIS, power density limitation

INTRODUCTION

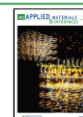
Lithium-ion batteries are the main power source for portable electronic devices and also for electric vehicles.¹ The majority of batteries used in cars are based on liquid electrolytes which have a severe safety issue in terms of flammability.² Solid-state electrolytes are regarded as safer alternatives,² and the research is intensifying in this field to improve battery capacity and lifetime. Higher specific capacities up to 3860 mAh/g for the negative electrode are achieved for example by the addition of silicon to the graphite anode, but its volumetric expansion remains a challenge.^{3,4} Lithium is the lightest metal with a very high specific capacity which enables high gravimetric and volumetric energy densities.⁵ In the past 50 years, batteries with lithium metal anode were developed; however, the main issue with the usage of lithium anode is the growth of lithium dendrites causing cell failure, which also represents a safety hazard.⁶ Research on lithium dendrite formation has been going on for different battery systems based on liquid, polymer, oxide, and sulfide electrolytes.^{7–16} There are many possibilities for dendrite prevention studied in the literature, especially for

liquid electrolytes. Rehnlund et al. decreased the lithium salt concentration and applied nucleation pulses to achieve a large nuclei density.¹⁷ Qian et al. changed the electrolyte composition of ether solvents and lithium bis(fluorosulfonyl)imide salt to prevent dendrite growth up to 6000 cycles at 10 mA/cm².¹⁸ Lu et al. demonstrated a free-standing copper nanowire current collector that suppresses lithium dendrite growth up to 7.5 mAh/cm²,¹⁹ and Han et al. added LiI to the solid electrolyte composition $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ to change the interface between lithium and solid electrolyte.²⁰ More prevention mechanisms are mentioned in a review by Chen et al.²¹ However, the actual lithium dendrite growth mechanism is not sufficiently understood yet.

Received: December 14, 2019

Accepted: April 6, 2020

Published: April 6, 2020



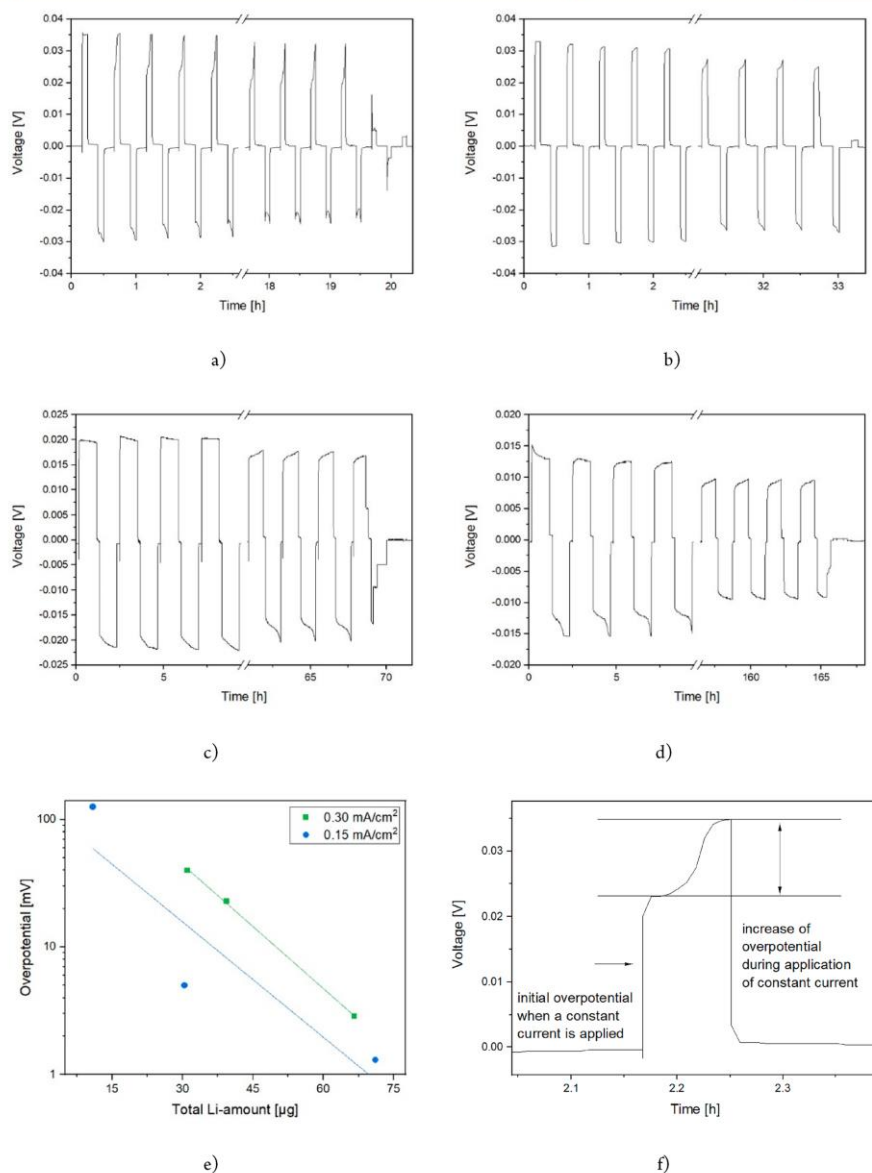


Figure 1. Voltage curves of L1Li₄PS₄ClLi cells during application of a constant current. (a) and (b) show identical cells with $J = 0.30 \text{ mA/cm}^2$ for 5 min during stripping and plating. In (c) and (d) a current density $J = 0.15 \text{ mA/cm}^2$ was applied to two identical cells for 60 min. An OCV step of 10 min was inserted between the positive and negative constant currents. (e) demonstrates the correlation between overpotential and total lithium amount moved until a short circuit occurs. (f) explains graphically the definition of overpotential used in this work.

The initial start of any lithium growth is the recombination of Li⁺ and e⁻, resulting in a lithium nucleation process. Bai et al.⁷ and Sano et al.²² studied the lithium plating (nucleation

and growth) mechanism on Cu electrode in liquid electrolytes with ex situ SEM. They obtained results on lithium nuclei size, areal density, and shape consistent with the general nucleation

and growth theory.^{7,22} For LiPON/Cu thin film similar lithium nucleation and growth behavior is found.²³ They all show an increasing number of nuclei on the electrode correlating with a decrease of nuclei size at higher current densities. Yan et al.²⁴ investigated the influence of the substrate material on the lithium nucleation process. Ely et al.²⁵ unraveled a thermodynamic and kinetic approach to the heterogeneous nucleation process by numerical simulations.

The duration until the onset for lithium dendrite growth can be described by the Sand's time.²⁶ This is also confirmed by the experimental approaches by Rosso et al.,²⁷ who additionally correlated the current density to the dendritic growth in lithium symmetric polymer cells. Chazalviel²⁸ found a correlation between the electric field and growth rate of ramified lithium in dilute salt solutions. Seong and co-workers showed that the dendrite formation strongly depends on the amount of deposited lithium and current density.²⁹ Swamy et al.³⁰ found in the single crystal $\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$ garnet solid electrolyte that the crack initiation for lithium dendrite growth correlates with the sites of highest electric field.

The morphological evolution at the interface between lithium and solid-state electrolyte can give a better understanding of the dendrite formation and growth mechanism. In this work, the interface between lithium and electrolyte is investigated by a reference cell setup. A possible solid–electrolyte interphase (SEI) evolution at the interface is investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is commonly accepted that a higher current density leads to faster lithium dendrite growth and cell failure. But to the authors' knowledge, it has never been investigated whether the amount of lithium that is stripped and plated within one cycle at a constant current density affects the lithium dendrite growth, neither for liquid nor for solid electrolytes. Further investigations reveal a correlation between the amount of transferred lithium per stripping and plating cycle with the lifetime of a symmetric lithium cell.

There are different kinds of solid electrolytes, such as polymers, oxides, and sulfides. One class of the sulfides is lithium argyrodites, $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{X}$ (X = Cl, Br, or I). They show high ionic conductivities in the range 10^{-2} – 10^{-3} S/cm,³¹ which are comparable to those of liquid electrolytes. Boulineau et al.^{32,33} reported a good electrochemical performance with LiCoO_2 as cathode and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for the $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ electrolyte. Furthermore, a good electrochemical stability against lithium metal was reported³² which makes the argyrodites interesting for the application with lithium metal anode. Kasemchainan et al.¹³ worked on the better understanding of lithium dendrite formation in the Cl-argyrodite, but the dendrite initiation and growth is not fully understood yet.

EXPERIMENTAL SECTION

$\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ powder was purchased from NEI Corporation. 100 mg of the powder was pressed into a pellet (diameter $d = 10$ mm, thickness = 750 μm) with a weight load of 4.3 t, corresponding to a pressure of 540 MPa in a pressing die made from PEEK. Lithium foil from Honjo ($d = 4$ mm, thickness = 60 μm) was pressed onto both sides of the electrolyte pellet. The samples were prepared in a glovebox with $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ contents below 0.1 ppm. The symmetric lithium cell was assembled into a pouch cell and mechanically stressed with a constant force of 0.1 kN. For the reference cell, a tungsten wire plated with gold was placed in the middle of the electrolyte powder prior to densification. Impedance measurements were performed with a potentiostat Gamry Interface 5000 at frequencies between 10^6 and

10^{-1} Hz. Stripping and plating experiments were performed with a BaSyTec system. In symmetric lithium cells, no real charging and discharging process takes place since the open circuit voltage is 0 V. Lithium is stripped from one electrode and plated onto the other electrode under a positive and negative constant current for a specific time. Here, the voltage response is referred to overpotential, and we distinguish between the initial overpotential when a constant current is applied and a further increase of the overpotential during a constant current as depicted in Figure 1f.

The solid electrolyte $0.33 \text{ LiI} + 0.67 \text{ Li}_6\text{PS}_3$ was prepared by mechanical milling in a planetary ball mill (Pulverisette 7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany). To this end, a stoichiometric mixture of Li_2S (99.9%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany), P_2S_5 (99.9, Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany), and LiI (99.999%, Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany) powder was filled into a zirconia pot (20 mL volume) with 10 Zr_2O balls (10 mm diameter). This was done inside an argon-filled glovebox (UniLab, MBraun, Garching, Germany, $x_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $x_{\text{O}_2} < 1$ ppm). The pot was closed airtight, removed from the glovebox, and integrated into the planetary ball mill. Milling was done at a rotational speed of 500 rpm for about 8 h (5 min milling, 15 min rest, 99 cycles). Then, the pot was brought back into the glovebox, and the product was ground in an agate mortar to obtain the final amorphous powder.

A solid electrolyte pellet with 12 mm diameter was prepared from the powder inside a CompreDrive press (rhd instruments, Darmstadt, Germany) by applying a pressure of 265 MPa for 5 min at room temperature. Afterward, the sample cell with the pellet was opened inside the glovebox, and Li metal foil was added on both sides of the pellet, resulting in a symmetrical Lilsolid electrolyte/Li electrochemical cell. Then the sample cell was integrated again into the CompreDrive press, and impedance measurements at pressures between 4.4 and 44.2 MPa were performed using an Alpha-AK impedance analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany). The frequency range extended from 1 MHz to 1 mHz with an applied ac voltage of 10 mV. The impedance spectra were fitted with the software RelaxIS (rhd instruments, Darmstadt, Germany).

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) was performed by using an ION-TOF 5 from IONTOF GmbH with a pulsed ion beam of Bi^{3+} of 30 keV to analyze a maximum surface area of $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. The acquired surface areas are marked in the corresponding figures. XPS measurements were performed on a PHI Quantera SXM X-ray photoelectron spectrometer. The photoelectron spectra were excited by using monochromatic Al $K\alpha$ X-rays and collected under an angle of 45° between sample and analyzer. Single ion argon depth profiling was conducted by using an acceleration energy of 1.5 keV. All binding energy ranges were measured with a pass energy of 55 eV. The measurements were performed without a neutralizing electron/ion source. The analyzed area amounts to a diameter of about 200 μm . For both measurement techniques the pouch bag of the stripped and plated cell was opened in a glovebox, and the cell was placed onto a sample holder. Afterward, the sample was put inside a vacuum-tight transfer shuttle with argon atmosphere and then moved from the glovebox to the spectrometer within a few minutes without interrupting inert conditions. The suitability of the transfer shuttle was verified by using sputtered lithium foils.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the voltage response of symmetric lithium cells with $\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$ as solid electrolyte during application of a constant current density of 0.15 mA/cm² for 5 min (Figure 1a,b) and 0.30 mA/cm² for 60 min in each stripping and plating step (Figure 1c,d). Between the switching from positive to negative constant current density, an open-circuit voltage (OCV) step is inserted for 10 min. During the constant-current steps, the formation of an overpotential is observed. A sudden voltage drop indicates a short circuit. In Figure 1a the overpotential during the application of a positive current reaches high values (>10 mV), which results in an initial higher

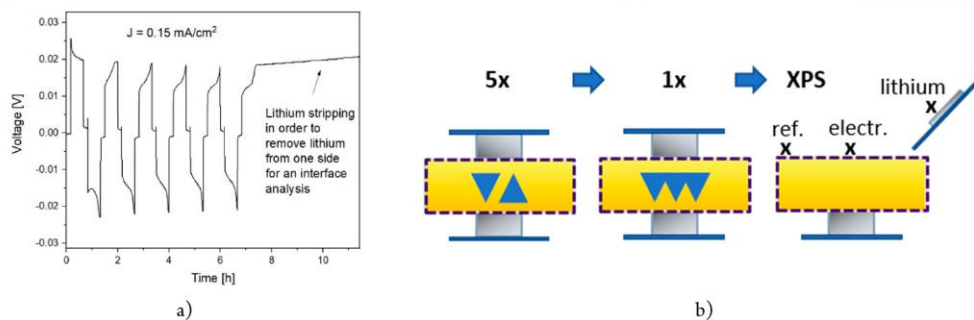


Figure 2. Stripping and plating at $J = 0.15 \text{ mA/cm}^2$ for 30 min for each step followed by a continuous constant current step until most of the lithium is moved to the other side. This enables the removal of the lithium from the solid electrolyte. (b) demonstrates graphically the stripping and plating steps and the measurement positions for XPS analysis. "ref." corresponds to a spot that has not been in contact with lithium, and "electr." refers to the area where lithium was in contact with the electrolyte.

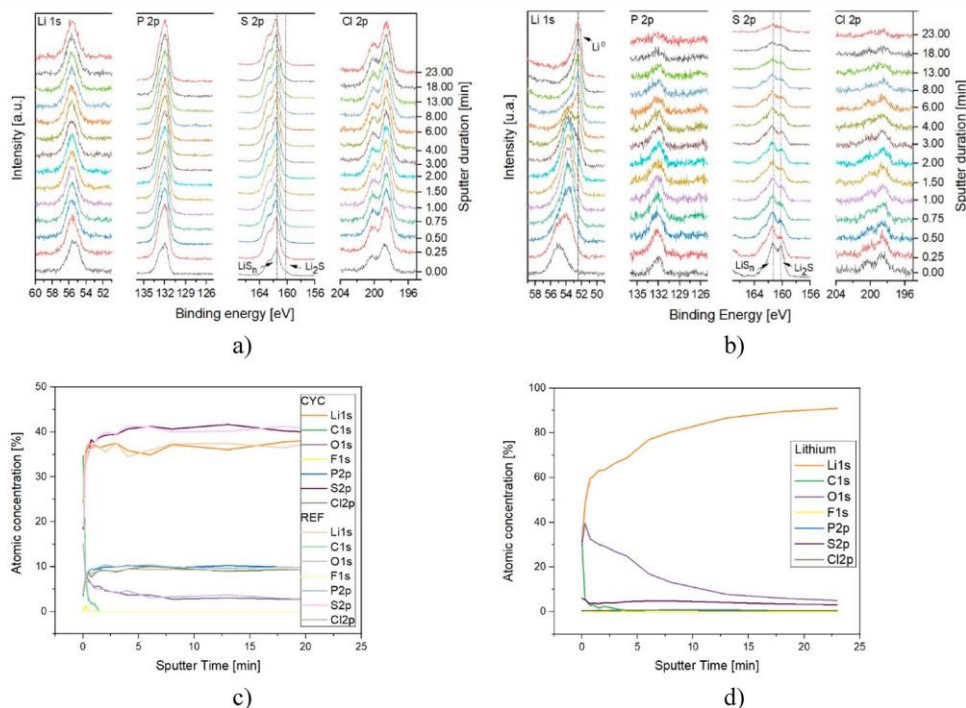


Figure 3. XPS spectra of (a) electrolyte, former interface between lithium electrode and electrolyte, which is identical to the reference, and (b) remaining lithium on the current collector, (c) quantification of the depth profile of reference and the former interface between electrolyte and lithium, and (d) quantification of the depth profile of residual lithium on the current collector. For the elemental quantification of S 2p an inelastic background subtraction of a fourth-order polynomial was used to account for the additional sulfate emission which is situated on a step rise of the plasmon loss feature. For all other emission lines, a Shirley background correction was applied.

overpotential during the application of a negative current. This initial overpotential drops, and with further current application it increases again to an overpotential. In Figure 1b,c the

positive and negative voltage profiles are rather symmetric with a less pronounced overpotential. In Figure 1d the overpotential of the negative voltage curves decreases over stripping and

plating. For both current densities, it is apparent that a shorter cell lifetime is related to a higher overpotential before a short circuit occurs as seen in Figure 1e, which includes the values of three identical cells for each current density. A voltage increase under a constant current is also reported for symmetric lithium cells with other electrolytes.^{19,34,35} It has to be noted that the positive and negative voltage responses in most reports are symmetric, whereas in this work for this electrolyte system both symmetric and asymmetric voltage curves are observed. Asymmetric voltage behavior was also reported by Lu et al.¹⁹ and Kasemchainan et al.¹³ In the first stripping and plating half-cycle, the voltage either remains constant or decreases. Such a voltage decrease was also reported by Wood et al.³⁴ and by Lin et al.³⁵ The following negative voltage profile reveals the onset of an increasing overpotential over stripping and cycling for all four curves. We believe that this increase is the key factor in understanding the lifetime and therefore the lithium dendrite growth mechanism which will be investigated in this work. Lin et al. propose that the origin of the overpotential lies in a high-energy barrier of a thick SEI in the concave surface of the lithium electrode.³⁵ The repeated voltage increase observed during further stripping and plating is suspected to occur when the freshly deposited lithium is exhausted and stripping from the original lithium foil underneath the thick SEI is required.³⁵

According to Ohm's law, the voltage increase corresponds to a resistance increase which will be investigated in more detail in this work. One possible reason for the increase resistance might be the growth of an SEI as suggested in the literature.³⁵ Therefore, it is absolutely necessary to reveal the interface between the solid electrolyte and the lithium metal electrode. Here, we use XPS analysis to detect a possible SEI at the interface that might influence the overvoltage increase during stripping and plating. As it is rather difficult to remove a lithium metal electrode from a solid electrolyte surface due to good adhesion, the interface analysis between the pressed lithium foil and the solid electrolyte is challenging. Therefore, we used the approach of five cycles of stripping and plating to ensure an overvoltage increase and possible SEI growth. Afterward, lithium is stripped from one side of the electrolyte and plated onto the other electrode to easily detach the current collector of the stripped lithium electrode from the solid electrolyte. The corresponding voltage curve and the procedure are shown in Figure 2. As already seen for the other voltage profiles mentioned above, the overpotential which occurs prior to the short circuit can be observed which is possibly due to a SEI formation. After the current collector of the stripped lithium electrode is detached from the electrolyte, a XPS depth profiling is performed on the electrolyte surface (former interface between lithium and electrolyte) and remaining lithium on the current collector.

Figure 3 shows the depth profiles and elemental quantification of the electrolyte contact area (a + c) and the residual lithium on the current collector (b + d). In the entire depth profile, no significant differences in the peak shape and binding energies can be found between the reference area and the electrolyte surface which was formerly contacted to the lithium electrode and participated in stripping and plating. This applies to both elemental quantifications shown in Figure 3c as well. In both depth profiles, a clear S 2p doublet with the main peak at ~161.5 eV is seen. As elemental S(0) is expected to be at 164 eV, a peak shift to lower binding energies reveals a sulfide compound,³⁶ such as Li_2S_n ³⁷ or the expected main

sample phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. An additional peak at ~160.2 eV is attributed to Li_2S ³⁸ and has a very low intensity. In contrast, the XPS analysis of the residual lithium on the current collector reveals a higher relative amount of Li_2S compared to the reference electrolyte and former lithium interface area of the electrolyte. However, the absolute S 2p intensity is also very low (<6 at. %).

The phosphorus peak shows one main component which is attributed to the main $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ phase. The binding energies of the P 2p and S 2p peaks and the presence of Li_2S peak are in accordance with work published by Wenzel et al.³⁸ and Kasemchainan et al.¹³ They additionally reported a Li_3P peak which is, together with the appearance of Li_2S , attributed to a SEI formation. In our experiments the Li_3P peak can be barely seen above the detection limit, which might be attributed to the way of lithium deposition. Wenzel et al. describe an in situ deposition of lithium during an interface experiment which can possibly be related to a higher energy impact on the electrolyte. In contrast to this deposition, in our experiments the lithium foil was pressed onto the electrolyte pellet surface which might result in less severe changes at the interface. Kasemchainan et al.¹³ measured XPS after the exposure of lithium foil to the electrolyte after 250 h. It remains unclear whether the surface layer of the lithium foil was removed by scratching it off or not. A removal of the surface layer would lead to an exposure of pure reactive lithium metal which could have an impact of the formation of compounds at the electrolyte and lithium interface. This could be a reason for the difference to our XPS results.

The lithium peak Li 1s on the reference and electrolyte (former lithium interface) has the same peak shape and binding energy. It can be attributed to the main phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. The XPS depth profile of the residual lithium on the current collector reveals an initial lithium peak which has the same peak shape and binding energy as the reference. The spectra recorded on this surface prior to sputtering are attributed to the electrolyte material which still sticks to the lithium electrode after separating the lithium electrode from the electrolyte. As the other P 2p, Cl 2p, and S 2p peaks decrease throughout the depth profile as well, the assumption is supported that minor electrolyte material still sticks to the lithium electrode surface after separating the electrode from the electrolyte. It has to be noted that the information depth of a single XPS measurement is about 5–10 nm, and therefore the initial sputter depth is 5 nm (~0.25 min) to ensure the detection of a possible SEI product. With increasing sputter time to about 8 min, which corresponds to a depth of about 151 nm, the Li 1s binding energy shifts to lower values (Figure 3c). Until this depth, the lithium peak can be attributed to the lithium foil surface. It contains reaction products such as lithium carbonate, lithium hydroxide, and lithium oxide which are typically found on a fresh lithium foil and are also found in our previous measurements on fresh lithium foils. As metallic lithium handled and stored in the glovebox quickly reacts with residual gases in the glovebox, such reaction products are expected.³⁹ With further sputtering, the depth profile of lithium shows a clear lithium peak shifting to lower binding energies that correspond to metallic lithium Li^0 . This interpretation is supported by the relative amount of Li of >80% after ~8 min as well as the sharp and asymmetric peak shape and its plasmon loss peak.

In summary, the electrolyte itself does not give clear hints for a SEI growth, but as the current collector still contains

some residual lithium, a possible SEI could be formed on the current collector side. The XPS depth profile of the residual lithium on the current collector does not show any concrete proofs of an additional SEI as a result of cycling. The observed depth profile very much resembles the reaction layers observed for pristine Li foils. Additionally, some Li_2S can be found, but the entire S 2p signal has a maximum amount of 6 at. %, which decreases throughout the entire depth profile. If there would be a clear SEI, the Li_2S signal should be dominating in the beginning of the depth profile. It is questionable if such a minor reaction product of Li_2S is the dominating factor for the overpotential increase during cycling. It remains unclear what the contributions for such an increased overvoltage related to cell lifetime are.

For a different approach to investigate the interface behavior between the lithium electrode and solid electrolyte, a symmetric $\text{LiLi}_x\text{PS}_x\text{ClLi}$ cell with reference electrode is developed. A gold-plated tungsten reference wire is placed in the middle of the electrolyte pellet. Initially, the reference wire is plated with lithium from both electrolytes to reach a constant potential of the reference. A constant current density of 0.30 mA/cm^2 is applied, and the interface at the lithium stripping side is investigated by impedance measurement as a function of time. Figure 4a shows the impedance response between a reference wire placed within the electrolyte and the stripped lithium electrode. The impedance spectra are fitted with an equivalent circuit consisting of a resistor, three parallel circuits of a resistor and a constant-phase element (CPE), and a Warburg component, as indicated in Figure 4a. The corresponding capacities can be derived from the Brug formula.⁴⁰ Going from high frequencies to low frequencies: One parallel circuit ($\text{R2}||\text{CPE2}$) can be attributed to both bulk and grain boundary resistance as it exhibits a mixed capacity of about 10^{10} F/cm^2 .⁴¹ The other parallel resistance ($\text{R3}||\text{CPE3}$) with a capacity of 10^{-7} F/cm^2 can be assigned to the interface of solid electrolyte and lithium metal electrode.⁴¹ The additional suppressed semicircle $\text{R4}||\text{CPE4}$ between the interface semicircle and Warburg impedance shows a capacity of about 10^{-4} F/cm^2 , which can be attributed to chemical capacities.^{42–45}

Over the stripping process, the bulk and grain boundary resistances remain the same as no major chemical changes of the bulk and grain boundary of the electrolyte are expected (Figure 4b). In contrast, the interface resistance (R_3) increases. The interface resistance results from the components (lithium oxide, lithium carbonate, and lithium hydroxide) of the lithium electrode surface layer contacting the solid electrolyte. As the electrolyte has a rough surface, some interface areas have better and worse contact between electrolyte and lithium electrode. It is important to keep in mind that the interface resistance in the EIS spectra represents an averaged contact resistance. An increase of interface resistance can be highly correlated either with a decreasing interface area between lithium anode and electrolyte as $R \sim 1/A$ or an ionically insulating SEI formation at the interface, leading to a decreasing active contact area for lithium stripping. Wenzel et al.³⁸ observed a much stronger increase of the interface resistance over time after lithium was sputtered onto the electrolyte. This stronger increase is very likely related to a higher energy exposure of the electrolyte during lithium deposition. Another possibility for an increase of interface resistance could be the formation of holes (voids) in the lithium electrode at the interface to the electrolyte during stripping, which is also proposed by the work of

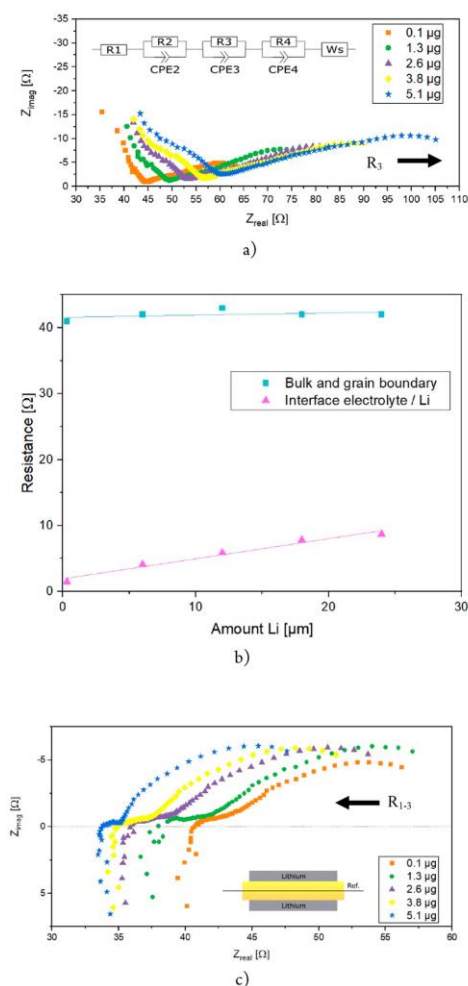


Figure 4. (a) Impedance spectra of the interface between lithium stripping side and reference wire during the application of a constant current of 0.30 mA/cm^2 over time. The amount of stripped lithium is calculated according to Faraday's law and indicated in the legend. (b) Derived evolution of bulk and grain boundary resistance and interface resistance during stripping, obtained by fitting the spectra to the equivalent circuit displayed in the inset of (a). (c) Impedance spectra of the lithium plating electrode are displayed. The overall resistance decreases during plating which indicates a better interface contact between lithium metal and electrolyte.

Kasemchainan et al.¹³ The formation of voids corresponds to a reduced interface area between lithium metal and electrolyte. In addition to the increasing interface resistance, the chemical capacities and Warburg short contributions increase significantly (lower frequencies). This reveals the impact of an additional cause for the resistance increase and therefore

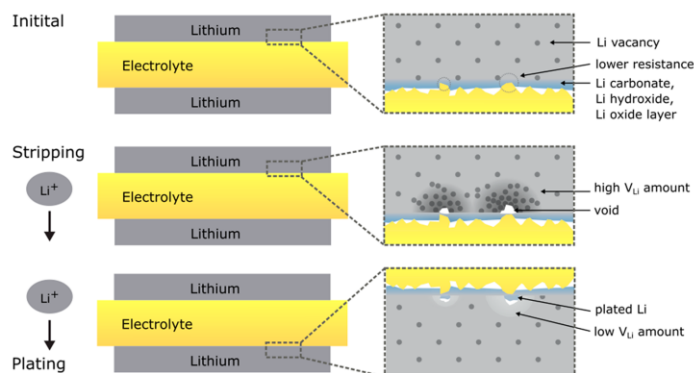


Figure 5. Illustration of lithium vacancy gradient. Initially, the lithium vacancies are homogeneously distributed in the lithium electrode. During stripping, lithium ions migrate toward the other side, and lithium vacancies arise around the spot where the lithium ions migrate away from. The lithium vacancies cannot diffuse fast enough away, which leads to a lithium vacancy diffusion gradient. On the opposite side, i.e., the plating side, lithium ions recombine with electrons, and the amount of lithium vacancies decreases around the plated spots. The diffusion of lithium vacancies is again not fast enough, which also leads to a lithium vacancy diffusion gradient.

voltage increase which will be discussed in more detail in the following.

The corresponding impedance spectra between the lithium plating side and the reference wire are shown in Figure 4c. Here, some inductive contributions are observed that interfere with the bulk, grain boundary, and interface resistance which makes a separation of these resistances impossible. Nevertheless, the overall resistance of the contributing resistances visible in impedance (bulk and grain boundary and interface) is decreasing, which is in contrast to the results observed for the lithium stripping side. These findings strongly suggest that a better contact between lithium metal and solid electrolyte exists on the lithium plating side as bulk and grain boundary resistances are expected to remain constant according to the lithium stripping side. As a better contact between lithium metal and electrolyte leads to a lower resistance, it is very likely that the lithium contact area on the stripping side decreases. The effect of interface area should not be neglected in studies on lithium dendrite growth. Still it is an open question if this effect of interface area is stronger than the influence of the SEI. Furthermore, the chemical capacities and Warburg impedance (lower frequencies) form a semicircle in the EIS spectra of the plated lithium electrode side. This also indicates that there is another factor contributing to the overall resistance change, which is explained next.

The Warburg-short-type impedance observed at low frequencies during stripping and plating (Figure 4a,c) gives a significant contribution to the overall interfacial impedance and will now be discussed in more detail. The possible origin of this Warburg-short-type impedance is illustrated in the sketch in Figure 5. It is important to note that the applied pressure during these experiments was very small (only about 6 MPa). Consequently, the mechanical contact between Li metal with the SEI on top and the solid electrolyte should be quite poor.

First, we consider Li stripping from the upper Li electrode in this sketch. The stripping current should be laterally very inhomogeneous due to (i) a laterally inhomogeneous Li^+ ion transport resistance of the SEI (lithium oxide, lithium

hydroxide, and lithium carbonate on surface of lithium foil, colored in blue layer) and (ii) a laterally inhomogeneous contact between SEI and the solid electrolyte. From the local contact spots through which the current flows, the Li^+ ions have to migrate into the solid electrolyte, while Li vacancies generated at the interface have to diffuse into the Li metal. Here, the question arises whether the spreading Li^+ migration resistance around the local spots or the spreading Li vacancy diffusion resistance is higher. The Li self-diffusion coefficient in Li metal is between 10^{-11} and 10^{-10} cm^2/s ,^{46,47} while the Li concentration is about $0.1 \text{ mol}/\text{cm}^3$. In this case, the Nernst–Einstein equation gives a lithium transport coefficient $s_{\text{Li}} = c_{\text{Li}} F^2 D_{\text{Li}} / RT$ between 3×10^{-6} and 3×10^{-5} S/cm . The ionic conductivity of the solid electrolyte is in the range of 10^{-3} S/cm ^{32,38,48,49} and is thus higher than s_{Li} . Therefore, the lithium vacancy diffusion from the local current spots is limiting rather than the Li^+ migration into the electrolyte. This spreading Li diffusion resistance is most likely responsible for the Warburg-short-type impedance at low frequencies. Because the lateral extent of the local current spots should be quite heterogeneous, there should be a broad distribution of Warburg-short-type impedances, which leads to a nonideal spectrum with an impedance phase angle of the high-frequency part much lower than the 45° for an ideal Warburg impedance. At the contact spots with the highest stripping currents, there will be an accumulation and even supersaturation of Li vacancies close to the spots,^{14,50} leading to the formation of Li voids close the contact spots (middle sketch in Figure 5).

Next, we consider Li plating after the stripping process (see the lowest sketch in Figure 5). As pointed out in ref 13, the plating process should take place at the triple-phase boundary between Li metal, Li voids, and solid electrolyte. This implies that the plating current flows primarily at local spots, where the stripping current had been highest during stripping and at which the Li voids had been formed. These local current spots should be much better defined than during stripping. Consequently, the distribution of Warburg short impedances due to Li vacancy transport toward these contact spots should

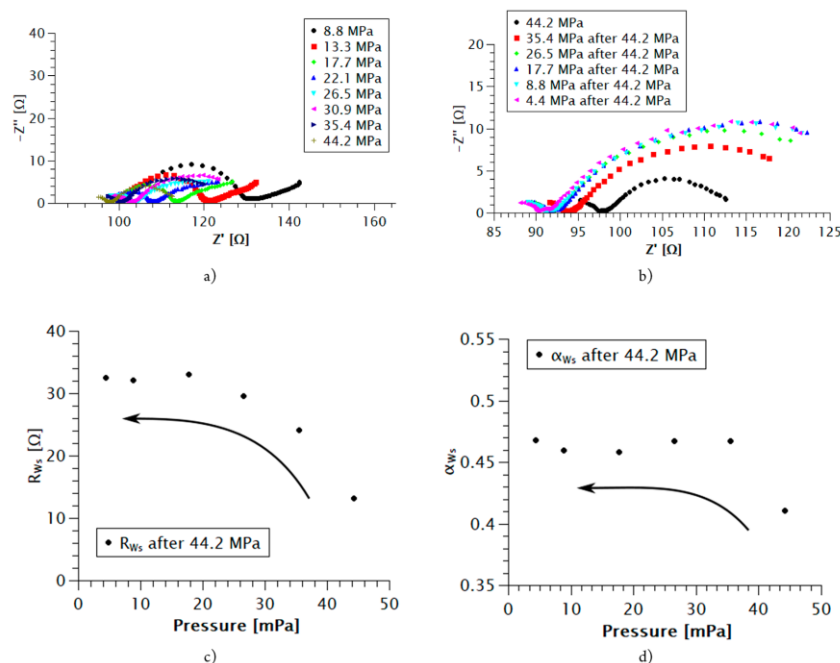


Figure 6. Pressure-dependent impedance spectra of a symmetrical Lilsolid electrolyte/Li cell, with the amorphous solid electrolyte 0.33 LiI + 0.67 Li_3PS_4 exhibiting an ionic conductivity of 0.8 mS/cm. (a) Impedance spectra taken with increasing pressure from 8.8 to 44.2 MPa. (b) Impedance spectra taken during releasing the pressure from 44.2 to 4.4 MPa. (c) Warburg short resistance obtained from the fit of the spectra in (b). (d) Warburg exponent obtained from the fit of the spectra in (b).

be much narrower than during the stripping process, leading to a more ideal Warburg short impedance, as seen in Figure 4c.

To support this interpretation of the plating/stripping impedance spectra, we show in comparison in Figure 6 pressure-dependent impedance spectra of a symmetrical Lilsolid electrolyte/Li cell. The pressure influences the contact between Li and solid electrolyte and therefore also exerts a strong influence on the low-frequency Warburg short behavior. In this cell, the solid electrolyte is amorphous 0.33 LiI + 0.67 Li_3PS_4 with an ionic conductivity of 0.8 mS/cm, i.e., very close to the ionic conductivity of the argyrodite. Consequently, the ionic conductivity of the amorphous electrolyte is also significantly higher than the Li transport coefficient s_{Li} of metallic lithium. After building a fresh cell, pressure was applied, and pressure-dependent impedance spectra were taken without applying any dc potential. Figure 6a shows impedance spectra obtained at increasing pressures from 8.8 to 44.2 MPa.

At low pressures, the Warburg-short-type low-frequency impedance is nonideal with a phase angle much lower than 45° . However, with increasing pressure, the Warburg short impedance becomes much more ideal. After releasing the high pressure to lower values down to 4.4 MPa, the Warburg short impedance remains quite ideal (see Figure 6b). In ref 14 it was assumed that the interfacial contact between metallic lithium and a LLZO solid electrolyte is determined by the applied pressure and by the Vickers hardness of Li metal. However, this assumption is only valid if the applied pressures are

significantly lower than the Vickers hardness, implying only local contact spots between Li metal and solid electrolyte. In the literature, the spread of reported Vickers hardness values for Li metal is quite large. In Wang,⁵¹ a yield strength of Li metal of 2 MPa was reported. Because the Vickers hardness of many materials is typically 3 times the yield strength,⁵² this suggests a Vickers hardness around 6 MPa. However, also considerably higher values of about 49 MPa were also reported.⁵³ These values imply that at our highest applied pressures are at least comparable to the Vickers hardness or even exceed the Vickers hardness. This should lead to almost perfect contact between Li metal and solid electrolyte. However, we observe that the interfacial impedance still decreases with increasing applied pressure. This indicates that the relevant hardness determining the interfacial contact is much higher than the Vickers hardness of Li metal. Therefore, we suggest that the hardness of the SEI on Li metal determines the contact area. In ref 54 the yield strength of Li with Li_2O , LiOH , and Li_3N surface components was reported to be ~ 200 MPa,⁵⁴ suggesting a Vickers hardness around 600 MPa. On the other hand, the Vickers hardness of sulfidic materials (solid electrolyte) is typically in the range of some gigapascals⁵⁵ and is thus much higher than the Li metal with surface SEI. This gives indication that the Vickers hardness of the Li metal with the SEI determines the contact to the sulfidic electrolyte. In this case, the application of pressures in the range of 8–44 MPa would lead to an increasing contact area with increasing

pressure. When the SEI/solid electrolyte contact improves considerably with increasing pressure, the local AC currents should be determined primarily by the local SEI resistance. If these low-SEI-resistance contact spots are rather homogeneous in their lateral extent, the Li vacancy spreading diffusion around these spots should lead to a rather ideal Warburg short impedance. After releasing the pressure to lower values, the Warburg short resistance increases, but the shape of Warburg short impedance remains rather ideal with a phase angle close to 45° in the high-frequency part (see Figure 6c,d). This suggests that with decreasing pressure the number of contact spots decreases, but these contact spots are still quite homogeneous in their lateral extent, so that the rather ideal Warburg short impedance persists.

In summary, the EIS measurement with a three-electrode setup enables the separation of the processes occurring at both stripping and plating lithium electrode. On the stripping electrode, the overall resistance increases which can be attributed to the interface resistance and chemical capacities in the lower frequency range. A nonideal Warburg short impedance is caused by an arising lithium vacancy gradient around the spots where lithium ions migrate into the electrolyte as the lithium vacancies cannot diffuse into the electrode fast enough. At good contact spots, the high increase of lithium vacancies leads to the formation of voids at the interface toward the electrolyte which decreases the interface contact area (interface resistance in EIS increases). At lower contact spots, the stripping occurs slower, which does not lead to a supersaturation of lithium vacancies. The Warburg short in EIS spectra represents an averaging of all existing contact spots. With further stripping, the spots with lithium gradients increase and sum up to a lithium vacancy diffusion layer (Warburg short in EIS spectra). Such a buildup is very likely to lead to a rising overpotential over time during stripping and plating. In contrast, the lithium plating increases the good lithium contact spots, resulting in a lower averaging effect. This results in a more ideal Warburg behavior over plating. The pressure-dependent experiments also support this. Such a behavior is more likely than a strong influence of a possible SEI growth on the voltage response as the overvoltage increases repeatedly in each cycling step. If the voltage increase in each cycling step would be mainly caused by an SEI growth, the SEI would build up and down according to the overvoltage behavior during stripping and cycling, which is less likely than a buildup of a lithium vacancy diffusion gradient and an interface area decrease. The limitation for conductivity can be attributed to lithium vacancy diffusion in lithium metal according to Nernst–Einstein equation.

To investigate the lithium electrode interface area effect, the voltage response of a symmetric lithium cell with variation of the diameter of the lithium metal electrode on both sides at a constant current is illustrated in Figure 7. The orange curve describes the lithium stripping from a smaller lithium contact area and plating onto a larger lithium contact area which is realized by using Li metal plates with different sizes. Here, no significant initial voltage increase is detected. In contrast, when lithium is stripped from a larger lithium contact area toward a smaller lithium contact area, an initial voltage increase (overpotential) is measured which decreases with longer stripping and plating time (blue curve). It is very likely that the stripped lithium is plated partially onto the smaller lithium electrode which is in good contact with the electrolyte and also plated onto the steel current collector on the edge of the

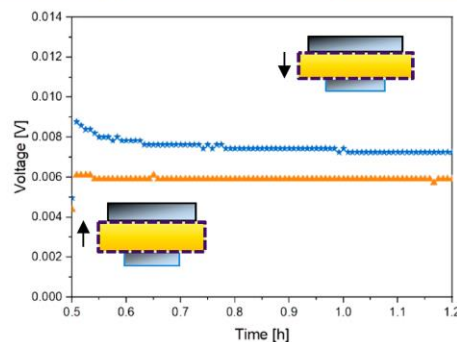


Figure 7. Voltage response of a $\text{LiLi}_6\text{PS}_4\text{C}_{11}\text{Li}$ cell with lithium contact area variation for different directions of stripping and plating. Blue: lithium is stripped from a large contact and plated to a small lithium area. Orange: lithium is stripped from a small contact area and plated at a large lithium contact area.

lithium metal which enlarges the lithium active area and results in a potential drop. This initial voltage increase is similar to the initial overpotential that is observed in the negative voltage curve in Figure 1a. It is assumed that during the application of a positive current the contact interface area between lithium and electrolyte decreases on the stripped lithium side.

When it comes to the application of a negative current, the previous lithium-stripped side turns to the plated side. The negative voltage response process starts with the stripping from a large lithium electrode toward a small lithium electrode (small lithium contact interface area). Here, the previous positive behavior shows a high overpotential (higher than in Figure 1b–d). The higher the overpotential, the smaller the active lithium contact area. This strongly supports the idea of decreased lithium interface area during lithium stripping. Our reference electrode results suggest a partial lithium contact loss at the lithium stripping side as the interface resistance increases whereas the lithium plating side shows a resistance decrease which is correlated to a better contact due to a pile up of lithium at that interface. Nevertheless, the XPS results show a higher relative amount of Li_2S on the remaining lithium metal of the current collector. The total S 2p XPS signal amounts to only 6 at. %. It remains questionable if this minor amount of Li_2S is responsible for such a high voltage increase. Overall, we believe that the lithium contact area has a major effect on the voltage behavior in lithium symmetric cells. For further investigations on lithium dendrite growth both effects—contact area loss and possible SEI—should be taken into account.

The results of the experiments described above indicate that the amount of stripped and plated lithium per stripping and plating cycle affects the interface between lithium metal and electrolyte. More stripping would lead to a smaller interface area and therefore even higher local current densities that induce a faster cell failure. Figure 8 represents the correlation between the cell lifetime (expressed as the overall amount of deposited Li metal) and the amount of stripped and plated lithium per cycle. This is depicted for two different current densities: 0.15 and 0.30 mA/cm^2 . Both current densities show a similar behavior independent of the capacity. Either a small or a large amount of stripped and plated lithium during one

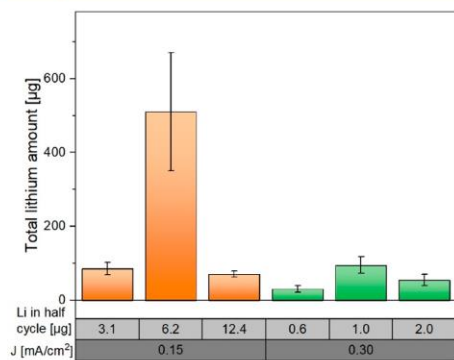


Figure 8. Variation of deposited lithium amount for different current densities of 0.15 and 0.30 mA/cm² until cell failure. A similar lifetime behavior, independent of the capacity, is observed for both current densities. Within one current density individual small, medium, and large amounts of lithium are cycled during each half-cycle. Cell failure depends on current density and amount of lithium stripped and plated per cycle.

cycle leads to faster cell failure in comparison with a medium amount of cycled lithium. In the literature it is accepted that a higher amount of deposited lithium and a higher current density lead to faster cell failure caused by short circuits.²¹ Interestingly, small amounts of cycled lithium also lead to faster short circuits. As one mechanism that could trigger this behavior, we propose that a small amount of plated lithium means that only a small lithium area is very well connected to the electrolyte. In these very well-connected regions, the interface resistance is lower, which leads to a higher local electric field and therefore higher local current densities which leads to faster cell failure due to short-circuiting lithium dendrites.^{56,57} A medium amount of lithium stripped and plated in one cycle leads to a higher lifetime, which can be explained by a higher amount of plated lithium and therefore medium local current density. The resulting local electrical field is lower than in the case of small lithium areas in good contact to the electrolyte. A lower electric field results in a lower local current density and thus reduces the driving force for lithium dendrite growth. However, if this explanation holds true in general, then a high amount of stripped and plated lithium should lead to higher lifetime, which would be in contrast to the commonly observed behavior²¹ and also to the findings in our experiment.

Further investigations of the lithium plating behavior for a small, medium, and large amount of repeatedly deposited lithium are performed by light microscopy. Because it is difficult to remove metallic lithium from the solid electrolyte after the cycling experiments, the actual lithium growth on a lithium substrate requires a model system to give detailed insight into the lithium plating behavior. The following experiment uses a cell with only one lithium electrode on the solid electrolyte. The other side is an ion blocking steel plate onto which lithium is plated during the experiment. Even though lithium is softer than a steel plate, it is assumed that the lithium plating on a steel plate is similar to a lithium electrode with less contact to a rough electrolyte surface. Three different amounts of lithium (0.6, 1.0, and 2.0 µg) are plated onto the

steel plate with a current density of 0.30 mA/cm² as used in the cycling experiments discussed earlier. Only one single half-cycle (positive voltage response) is applied to the cell to study the very first nucleation cycle on the steel plate. Figure 9 shows

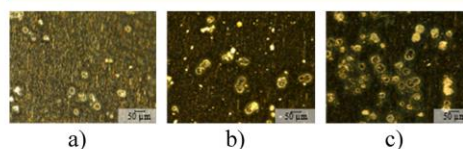


Figure 9. Microscopic images of three different lithium amounts plated onto a steel plate with a constant current density of 0.30 mA/cm²: (a) 0.6, (b) 1.0, and (c) 2.0 µg.

the plating behavior and compares the different amounts of plated lithium on a steel current collector. The nucleation during plating of lithium occurs in seeds, which is in line with findings reported in the literature for other cell systems^{22–24,58,59} in which the authors used SEM to identify lithium nucleation and growth. Small amounts of plated lithium lead to a small lithium nuclei distribution on the steel plate, whereas a plating of higher amounts of lithium lead to a higher seed distribution. The seeds represent contact areas to the electrolyte. The light microscope only gives a rough estimation of the seed distribution. As it seems that a medium current density leads to the most stable cell according to previous investigations (see Figure 8), this lithium seed-like growth mechanism needs detailed analysis which is performed by ToF-SIMS analysis.

A ToF-SIMS SE image in Figure 10a reveals the topography and structure of the lithium seed plating. One seed consists of three parts: an inner part, a middle part surrounding the inner part, and a fringe area. The inner part reveals one or more dense and flat circles whereas the middle part seems to extend roughly in circles around the inner part. It appears that the inner circle represents the connection to the electrolyte. Here the Li⁺ seems to recombine with e⁻ to Li. As more lithium piles up, the lithium spreads out to the sides. At the outer rim of the plated zone, a very thin fringe area is formed. Figure 10b illustrates this lithium seed spreading on the steel current collector in a cross section. Figure 10c shows the Fe area scan to determine how the current collector signal can contribute to other area scans of other elements. The lighter parts represent high Fe signal intensities, and the black areas represent no signal. Although the outer fringe is also covered by lithium, it still shows a minor Fe signal (darker orange color), in contrast to the other seed areas. This could influence the signal intensity of another analyzed element as it could lead to a matrix effect.

Figure 11 shows ToF-SIMS area scans of lithium and chlorine of samples with three different amounts of plated lithium: (a + b) 0.6 µg, (c + d) 1.0 µg, and (e + f) 2.0 µg of lithium were plated onto a steel plate. The lithium area scans (a, c, and e) show that these spots represent the expected lithium seeds. Chlorine area scans are taken into account as well to reveal more details of the seeds (b, d, and f). Figure 11b represents a lithium seed deposited when only a small amount of lithium is plated. The seed has an inner circle area, a middle part surrounding the inner circles, and an outer fringe area corresponding to Figure 10a. The inner circle spots correlate with the flat and smooth surface of the SE in Figure 10a. We

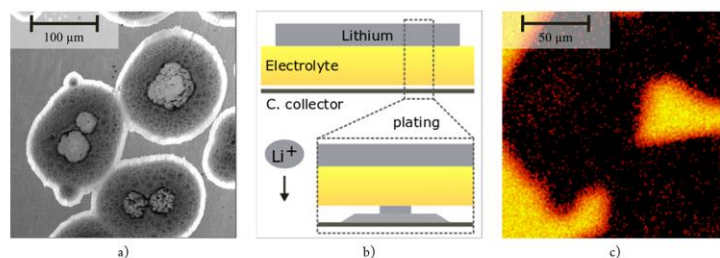


Figure 10. ToF-SIMS analysis of 1.0 μg of lithium seed plating on a steel current collector at a constant current of 0.30 mA/cm^2 : (a) SE image, (b) sketch illustrating the topography of the plating mechanism, and (c) Fe distribution on ToF-SIMS image to demonstrate the matrix effect.

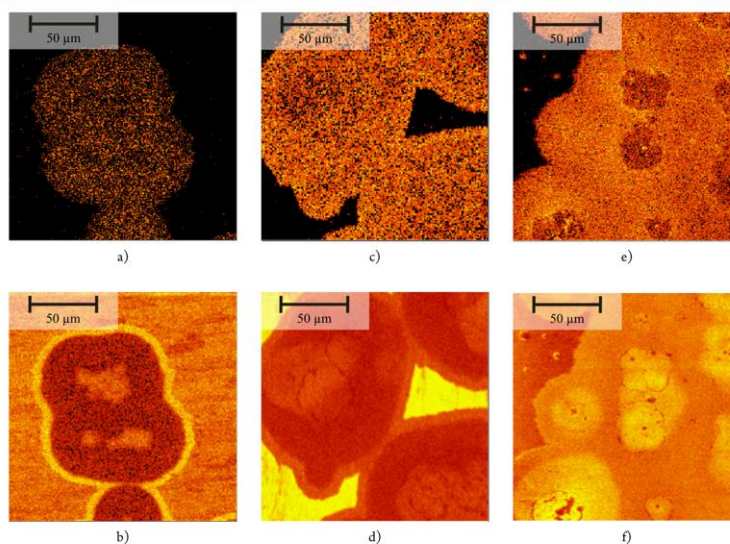


Figure 11. ToF-SIMS area scans of Li (upper row) and Cl signals (lower row) at lithium seeds plated onto a steel plate: (a + b) small lithium amount (0.6 μg), (c + d) medium lithium amount (1.0 μg), and (e + f) large lithium amount (2.0 μg). Lithium seeds plate on top of previously plated lithium.

believe that the chlorine containing parts in the area of the inner circle represent the connection to the solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ as some of its residues still adhere to the removed lithium. Li^+ ions seem to recombine with the electrons at these spots. The lithium piles up here and spreads to the side. The spread lithium seems to represent the middle part of the seed. It shows only a small chlorine intensity compared to the inner part which can be attributed to a reduced contact of this lithium part to the electrolyte. The outer fringe area of the seed shows a very high intensity of chlorine. This could be either due to a chlorine contamination on top of the steel plate or due to a matrix effect. For detailed analysis, further investigation of the steel plate, for example with XPS, would be necessary. This outer part seems to be very thin as Fe intensity is still detectable, which can be seen in Figure 10c. It is very probable that the Fe affects the ionization probability of chlorine. For the understanding of lithium dendrite growth this outer part is of minor interest. In general, the intensity in ToF-

SIMS analysis cannot be correlated to the concentration as the intensity depends on the ionization probability which depends on its matrix. In these area scans, at least three matrices can be distinguished. The first one is the iron on the outer fringe part, the second is the lithium in the middle part, and the third matrix consists of the electrolyte material that still sticks to the inner circle and represents the connection to the electrolyte.

At low lithium amount small isolated seeds are found (Figure 11a). A medium amount of lithium deposition leads to more seeds on the steel plate with some overlapping parts of the fringe area (Figure 11b). With a high amount of plated lithium, even more seeds are plated to the steel plate. Figure 11c shows a big area of overlapping plated lithium. Interestingly, new seeds form on top of the already plated lithium. This result indicates that lithium tends to plate in a three-dimensional behavior on top of the already plated lithium forming thick lithium spots. These newly formed lithium seeds placed on top of the already plated lithium form

new connections to the electrolyte. As the lithium piles up there, higher mechanical pressure is expected to occur at these spots, which lead to very good local connections of lithium to the electrolyte. Here, lower local interfacial resistance is expected and therefore a higher local current density. The high pressure at the new spots leads to a reduced pressure and therefore lower contact (higher resistance) at the initial formed lithium nuclei area. Similar to the case of small amounts of plated lithium, probably the cell suffers from early cell failure because the local current density is highly increased.

In the case of a high amount of plated lithium, the ToF-SIMS analysis reveals a lithium seed growth on top of already plated lithium. This indicates that lithium plates on top of other lithium in a similar way as on other substrates such as a steel plate as shown in this work and also by other groups.^{24,58,59}

CONCLUSIONS

The lifetime and its contributing factors of lithium symmetric cells with the solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ are investigated in this work. During stripping and plating of lithium, the increasing overpotential with time during the application of constant current seems to be a key factor in understanding lithium dendrite growth. A possible SEI growth inducing this overpotential was investigated by XPS analysis. A minor increase of Li_2S signal could be found but the overall S 2p signal is only 6 at. %. Therefore, it is questionable if such a minor amount leads to such a high overvoltage increase. Further investigations of the interface between lithium electrode and solid electrolyte are performed with a three-electrode cell setup and electrochemical impedance spectroscopy which revealed a resistance increase at the lithium-stripping side. We believe that this is related to a buildup of a lithium vacancy gradient in the lithium metal electrode at the interface toward the solid electrolyte (cause for Warburg short impedance) and due to the formation of voids leading to a decreased interface area between lithium electrode and the solid electrolyte. As the lithium vacancy diffusion into the lithium metal is slower (3×10^{-6} and 3×10^{-5} S/cm) than the ionic conductivity in the solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (10^{-3} S/cm^{32,38,48,49}), the lithium electrode represents the bottleneck and therefore limits the power density in all-solid-state batteries. In contrast to the lithium stripped electrode, the lithium plated electrode shows a resistance decrease which is related to a better interface contact between the lithium electrode and electrolyte.

Additionally, we investigated the effect of lithium plating on the lifetime behavior depending on the lithium amount moved per half-cycle. It was found that independent of the current densities of 0.30 and 0.15 mA/cm² specific low and high amounts of cycled lithium lead to faster cell failure. This is attributed to the lithium plating behavior which was investigated by ToF-SIMS analysis. As lithium has a seedlike plating behavior, the plated seeds represent a better contact of the lithium electrode to the electrolyte. At a low amount of cycled lithium, this leads to higher local current densities and results in faster cell failure. A medium amount of cycled lithium leads to more seed deposition which does not lead to very high local current densities and correlates to longer lifetimes. For a high amount of cycled lithium, the lithium seeds start to interconnect, and further plating leads to seeds on top of previously plated lithium, which represent even better contact points between the lithium electrode and electrolyte. At these

spots the local current density is expected to be very high, which results in faster lithium dendrite growth and shorter cell lifetime.

The cell lifetimes depend on the cycled capacity which seems to be individual for each current density. A SEI should not be neglected, but the main focus should be put on the actual contact area at the interface between the lithium electrode and solid electrolyte in further investigations of cell lifetimes. The influences of lithium vacancies and the contact area between lithium electrode and electrolyte should be taken into account in the discussion about cell failure due to lithium dendrite growth. In addition, this work suggests that the void formation and the lithium plating affect the cell lifetime and should be taken into account for each current density individually for future work as lithium nucleation upon plating depends on the current density.^{22,58}

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Ruth Schlenker – Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; orcid.org/0000-0001-8949-9984; Email: Ruth.Schlenker@partner.kit.edu

Authors

Dominik Stępień – Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; Corporate Sector Research and Advance Engineering, Robert Bosch GmbH, D-71272 Renningen, Germany

Pascal Koch – Corporate Sector Research and Advance Engineering, Robert Bosch GmbH, D-71272 Renningen, Germany

Thomas Hupfer – Corporate Sector Research and Advance Engineering, Robert Bosch GmbH, D-71272 Renningen, Germany

Sylvio Indris – Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; orcid.org/0000-0002-5100-113X

Bernhard Roling – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany; orcid.org/0000-0001-7383-1495

Vanessa Miß – Department of Chemistry, University of Marburg, 35032 Marburg, Germany

Anne Fuchs – Corporate Sector Research and Advance Engineering, Robert Bosch GmbH, D-71272 Renningen, Germany

Martin Wilhelmi – Corporate Sector Research and Advance Engineering, Robert Bosch GmbH, D-71272 Renningen, Germany

Helmut Ehrenberg – Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; orcid.org/0000-0002-5134-7130

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.9b22629>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support from Robert Bosch GmbH. Special thanks are given to Christine Engel for the scientific discussions. We also thank Adnan Okumus and

Tuncay Koc for their support in developing the three-electrode reference cell.

REFERENCES

- (1) Scrosati, B.; Garche, J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. Power Sources* **2010**, *195* (9), 2419–2430.
- (2) Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (4), 1–16.
- (3) Boucamp, B. A.; Lesh, G. C.; Huggins, R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (4), 725–729.
- (4) Beaulieu, L. Y.; Eberman, K. W.; Turner, R. L.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4* (9), A137–A140.
- (5) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367.
- (6) Cheng, X.; Zhang, R.; Zhao, C.; Wei, F.; Zhang, J.; Zhang, Q. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1500213–1500233.
- (7) Bai, P.; Li, J.; Brushett, F. R.; Bazant, M. Z. Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (10), 3221–3229.
- (8) Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J.-N.; Lascaud, S. Dendritic Growth Mechanisms in Lithium/Polymer Cells. *J. Power Sources* **1999**, *81*–82, 925–929.
- (9) Brissot, C.; Rosso, M.; Chazalviel, J.; Baudry, P.; Lascaud, S. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1569–1574.
- (10) Sharafi, A.; Meyer, H. M.; Nanda, J.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J. Characterizing the Li-Li₂La₂Zr₂O₁₂ Interface Stability and Kinetics as a Function of Temperature and Current Density. *J. Power Sources* **2016**, *302*, 135–139.
- (11) Monroe, C.; Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (2), A396–A404.
- (12) Tsai, C. L.; Roddatis, V.; Chandran, C. V.; Ma, Q.; Uhlenbruck, S.; Bram, M.; Heitjans, P.; Guillon, O. Li-La₂Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (16), 10617–10626.
- (13) Kasemchianan, J.; Zekoll, S.; Spencer Jolly, D.; Ning, Z.; Hartley, G. O.; Marrow, J.; Bruce, P. G. Critical Stripping Current Leads to Dendrite Formation on Plating in Lithium Anode Solid Electrolyte Cells. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (10), 1105–1111.
- (14) Krauskopf, T.; Hartmann, H.; Zeier, W. G.; Janek, J. Toward a Fundamental Understanding of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries - An Electrochemo-Mechanical Study on the Garnet-Type Solid Electrolyte Li_{6.25}Al_{0.25}La₂Zr₂O₁₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (15), 14463–14477.
- (15) Li, L.; Basu, S.; Wang, Y.; Chen, Z.; Hundekar, P.; Wang, B.; Shi, J.; Shi, Y.; Narayanan, S.; Koratkar, N. *Science* **2018**, *359*, 1513.
- (16) Swamy, T.; Park, R.; Sheldon, B. W.; Rettenwander, D.; Porz, L.; Berends, S.; Uecker, R.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Lithium Metal Penetration Induced by Electrodeposition through Solid Electrolytes: Example in Single-Crystal Li₆La₂ZrTaO₁₂ Garnet. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (16), A3648–A3655.
- (17) Rehnlund, D.; Ihrfors, C.; Maibach, J.; Nyholm, L. Dendrite-Free Lithium Electrode Cycling via Controlled Nucleation in Low LiPF₆ Concentration Electrolytes. *Mater. Today* **2018**, *21* (10), 1010–1018.
- (18) Qian, J.; Henderson, W. A.; Xu, W.; Bhattacharya, P.; Engelhard, M.; Borodin, O.; Zhang, J.-G. High Rate and Stable Cycling of Lithium Metal Anode. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7362.
- (19) Lu, L.; Ge, J.; Yang, J.; Chen, S.; Yao, H.; Zhou, F.; Yu, S. Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4431–4437.
- (20) Han, F.; Yue, J.; Zhu, X.; Wang, C. Suppressing Li Dendrite Formation in Li₂S-P₂S₅ Solid Electrolyte by LiI Incorporation. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703644.
- (21) Cheng, X.; Zhang, R.; Zhao, C.; Zhang, Q. Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10403 DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.
- (22) Sano, H.; Sakaebe, H.; Senoh, H.; Matsumoto, H. Effect of Current Density on Morphology of Lithium Electrodeposited in Ionic Liquid-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (9), A1236–A1240.
- (23) Sagane, F.; Ikeda, K.; Okita, K.; Sano, H.; Sakaebe, H.; Iriyama, Y. Effects of Current Densities on the Lithium Plating Morphology at a Lithium Phosphorus Oxynitride Glass Electrolyte/Copper Thin Film Interface. *J. Power Sources* **2013**, *233*, 34–42.
- (24) Yan, K.; Lu, Z.; Lee, H.; Xiong, F.; Hsu, P.; Li, Y.; Zhao, J.; Chu, S.; Cui, Y. Lithium through Heterogeneous Seeded Growth. *Nature Energy* **2016**, *1* (March).
- (25) Ely, D. R.; Garcia, R. E. Heterogeneous Nucleation and Growth of Lithium Electrodeposits on Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (4), A662–A668.
- (26) Sand, H. J. S. On the Concentration at the Electrodes in a Solution, with Special Reference to the Liberation of Hydrogen by Electrolysis of a Mixture of Copper Sulphate and Sulphuric Acid. *Proc. Phys. Soc. London* **1899**, *17*, 496–534.
- (27) Rosso, M.; Brissot, C.; Teysot, A.; Dollé, M.; Sannier, L.; Tarascon, J. M.; Bouchet, R.; Lascaud, S. Dendrite Short-Circuit and Fuse Effect on Li/Polymer/Li Cells. *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (25), 5334–5340.
- (28) Chazalviel, J.-N. Electrochemical Aspects of the Generation of Ramified Metallic Electrodeposits. *Phys. Rev. A: At, Mol., Opt. Phys.* **1990**, *42* (12), 7355–7367.
- (29) Seong, I. W.; Hong, C. H.; Kim, B. K.; Yoon, W. Y. The Effects of Current Density and Amount of Discharge on Dendrite Formation in the Lithium Powder Anode Electrode. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 769–773.
- (30) Swamy, T.; Park, R.; Sheldon, B. W.; Rettenwander, D.; Porz, L.; Berends, S.; Uecker, R.; Carter, W. C.; Chiang, Y.-M. Lithium Metal Penetration Induced by Electrodeposition through Solid Electrolytes: Example in Single-Crystal Li₆La₂ZrTaO₁₂ Garnet. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (16), A3648–A3655.
- (31) Deiseroth, H.-J.; Kong, S.-T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M. Li₆PS₄X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids with an Unusually High Li⁺ Mobility. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47* (4), 755–758.
- (32) Boulineau, S.; Courty, M.; Tarascon, J.-M.; Viallet, V. Mechanochemical Synthesis of Li-Argyrodite Li₆PS₄X (X = Cl, Br, I) as Sulfur-Based Solid Electrolytes for All Solid State Batteries Application. *Solid State Ionics* **2012**, *221*, 1–5.
- (33) Boulineau, S.; Tarascon, J.-M.; Leriche, J.-B.; Viallet, V. Electrochemical Properties of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Li-Argyrodite Li₆PS₄Cl as Solid Electrolyte. *Solid State Ionics* **2013**, *242*, 45–48.
- (34) Wood, K. N.; Noked, M.; Dasgupta, N. P. Lithium Metal Anodes: Toward an Improved Understanding of Coupled Morphological, Electrochemical, and Mechanical Behavior. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2* (3), 664–672.
- (35) Lin, D.; Zhao, J.; Sun, J.; Yao, H.; Liu, Y.; Yan, K.; Cui, Y. Three-Dimensional Stable Lithium Metal Anode with Nanoscale Lithium Islands Embedded in Ionically Conductive Solid Matrix. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (18), 4613–4618.
- (36) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 1st ed.; Chastain, J., King, R. C., Jr., Eds.; Physical Electronics, Inc.: Eden Prairie, MN, 1995.
- (37) Lacey, M. J.; Yalamanchili, A.; Maibach, J.; Tengstedt, C.; Edström, K.; Brandell, D. The Li-S Battery: An Investigation of Redox Shuttle and Self-Discharge Behaviour with LiNO₃-Containing Electrolytes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (5), 3632–3641.
- (38) Wenzel, S.; Sedlmaier, S. J.; Dietrich, C.; Zeier, W. G.; Janek, J. Interfacial Reactivity and Interphase Growth of Argyrodite Solid Electrolytes at Lithium Metal Electrodes. *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 102–112.

- (39) Wood, K. N.; Teeter, G. XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (9), 4493–4504.
- (40) Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *176* (1–2), 275–295.
- (41) Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, *2* (3), 132–138.
- (42) Jamnik, J.; Maier, J.; Pejovnik, S. A Powerful Electrical Network Model for the Impedance of Mixed Conductors. *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (24), 4139–4145.
- (43) Jamnik, J. Treatment of the Impedance of Mixed Conductors Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146* (11), 4183.
- (44) Jamnik, J.; Maier, J. Generalised Equivalent Circuits for Mass and Charge Transport: chemical capacitance and its implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1668–1678.
- (45) Bron, P.; Roling, B.; Dehnen, S. Impedance Characterization Reveals Mixed Conducting Interphases between Sulfidic Superionic Conductors and Lithium Metal Electrodes. *J. Power Sources* **2017**, *352*, 127–134.
- (46) Jow, T. R.; Liang, C. C. Interface Between Solid Electrode and Solid Electrolyte—A Study of the Li/LiI(Al₂O₃) Solid-Electrolyte System. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130* (4), 737–740.
- (47) Dologlou, E. Self-Diffusion in Solid Lithium. *Glass Phys. Chem.* **2010**, *36* (5), 570–574.
- (48) Deiseroth, H.-J.; Maier, J.; Weichert, K.; Nickel, V.; Kong, S.-T.; Reiner, C. Li-PS₆ and Li₆PS₄X (X: Cl, Br, I): Possible Three-Dimensional Diffusion Pathways for Lithium Ions and Temperature Dependence of the Ionic Conductivity by Impedance Measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637* (10), 1287–1294.
- (49) Rao, R. P.; Adams, S. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208* (8), 1804–1807.
- (50) Schröder, A.; Fleig, J.; Gryaznov, D.; Maier, J.; Sitte, W. Quantitative Model of Electrochemical Ostwald Ripening and Its Application to the Time-Dependent Electrode Potential of Nanocrystalline Metals. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (25), 12274–12280.
- (51) Wang, M.; Sakamoto, J. Correlating the Interface Resistance and Surface Adhesion of the Li Metal-Solid Electrolyte Interface. *J. Power Sources* **2018**, *377*, 7–11.
- (52) Tiryakioğlu, M. On the Relationship between Vickers Hardness and Yield Stress in Al-Zn-Mg-Cu Alloys. *Mater. Sci. Eng., A* **2015**, *633*, 17–19.
- (53) Cardarelli, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 2nd ed.; Springer-Verlag: London, 1966.
- (54) Xu, C.; Ahmad, Z.; Aryanfar, A.; Viswanathan, V.; Greer, J. R. Enhanced Strength and Temperature Dependence of Mechanical Properties of Li at Small Scales and Its Implications for Li Metal Anodes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (1), 57–61.
- (55) Chen, H.; Hong, T.; Jing, Y. The Mechanical, Vibrational and Thermodynamic Properties of Glass-Ceramic Lithium Thiophosphates Li₄P₂S₆. *J. Alloys Compd.* **2020**, *819*, 152950.
- (56) Orsini, F.; Du Pasquier, A.; Beaudoin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; De Beer, E.; Notten, P. In Situ Scanning Electron Microscopy (SEM) Observation of Interfaces within Plastic Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1998**, *76* (1), 19–29.
- (57) Orsini, F.; Du Pasquier, A.; Beaudoin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; De Beer, E.; Notten, P. In Situ SEM Study of the Interfaces in Plastic Lithium Cells. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 918–921.
- (58) Pei, A.; Zheng, G.; Shi, F.; Li, Y.; Cui, Y. Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1132.
- (59) Xu, Q.; Yang, Y.; Shao, H. Substrate effects on Li⁺ electrodeposition in Li secondary batteries with a competitive kinetics model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 20398–20406.

9 Wissenschaftlicher Werdegang

Wissenschaftlicher Werdegang fehlt in dieser elektronischen Version der Dissertation.