

Charakterisierung der Struktur und Li- Transport-Eigenschaften von Feststoffelektrolyten in Li-Ionen Feststoffbatterien

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Heike Stöffler

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg

2. Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2019

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 11.06.2019

Heike Stöffler

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	III
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	XI
Zusammenfassung	XII
Abstract	XIV
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Lithium-Ionen-Batterie	3
2.2. Batteriekenngrößen	4
2.3. Feststoffbatterie	5
2.4. Ionenleitung in Festkörpern	6
3. Stand der Literatur und Zielsetzung der Arbeit	9
4. Experimenteller Teil	17
4.1. Synthese	17
4.2. Charakterisierungsmethoden	17
4.2.1. Röntgendiffraktion (XRD)	18
4.2.2. Neutronendiffraktion (ND)	21
4.2.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	22
4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	32
4.2.5. Raman-Spektroskopie	33
4.2.6. Thermogravimetrie (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	33
4.2.7. Impedanzspektroskopie (EIS)	34

4.2.8. Stickstoff-Sorptionsmessungen	35
4.3. Elektrochemisches Zyklieren	36
4.3.1. Zelldesign	36
4.3.2. Pelletherstellung	38
4.3.3. Messprotokoll	39
5. Ergebnisse und Diskussion	40
5.1. β -Li ₃ PS ₄ (BASF)	40
5.2. 75Li ₂ S-25P ₂ S ₅	58
5.3. Li(Ni _{0,6} Co _{0,2} Mn _{0,2})O ₂ /Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	80
6. Zusammenfassung und Ausblick	88
Literatur	91
Appendix	104
Danksagungen	115

Abkürzungen

Å	Ångström
ASSB	All-Solid-State-Batterie
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CPE	Konstantphasenelement
C-Rate	Lade-/Entladegeschwindigkeit
CV	Cyclovoltammetrie
°C	Grad Celsius
D	Diffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand
Δ	Diffusionszeit
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E_A	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FID	<i>Free Induction Decay</i>
FT	Fourier-Transformation
FWHM	Halbwertsbreite
f	Korrelationsfaktor
g	Feldgradientstärke
γ	gyromagnetisches Verhältnis
h	Stunde
\hbar	Planck-Konstante
I	Kernspinnquantenzahl
K	Kelvin

k_B	Boltzmannkonstante
l	mittlere Sprunglänge
Li	Lithium
LCO	Lithiumcobaltoxid
LLZO	Lithiumlanthanzirkonat ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)
λ	Lambda, Wellenlänge der Röntgenstrahlung
μ	magnetisches Moment
mAh/g	Milliamperestunden pro Gramm
N_A	Avogadro-Konstante
N_{Li}	Konzentration der Li-Ionen
NCM	Lithiumnickelmangancobaltoxid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NPD	Neutronenbeugung
ν	Frequenz
ω	Winkelfrequenz
ω_L	Larmorfrequenz
P	Drehimpuls
PEEK	Polyetherketon
PETRA	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage
PFG	Pulsfeldgradient
PLD	Laserstrahlverdampfen
q	elektrische Ladung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Radiofrequenz
R^2	mittlere quadratische Verschiebung
SHE	Standardwasserstoffelektrode

σ_{Li}	Li-Ionenleitfähigkeit
τ^{-1}	Hüpftrate
τ_c	Korrelationszeit
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
T_2^*	Zeitkonstante des FID
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
V	Spannung (Volt)
XRD	Röntgenbeugung
Z	Impedanz
ZT	Zimmertemperatur

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie mit Flüssigelektrolyt, negativer Graphitelektrode und positiver lithiumhaltiger Metalloxydelektrode, hier exemplarisch dargestellt für den Ladevorgang. Abbildung gezeichnet nach ^[1]	3
Abbildung 2: Aufbau einer Lithium-Dickschichtbatterie mit einem anorganischen Feststoffelektrolyten. Abbildung gezeichnet nach ^[12]	6
Abbildung 3: Darstellung der verschiedenen Punktdefekte mit Kröger-Vink-Notation in reinen sowie dotierten kristallinen Verbindungen (angepasst aus ^[14]).	7
Abbildung 4: Orthorhombische Kristallstruktur von β -Li ₃ PS ₄ mit <i>Pnma</i> -Raumgruppe. Die Li-, P- und S-Plätze sind mit grauen, violetten und gelben Kugeln dargestellt. ^[33]	12
Abbildung 5: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen. Abbildung gezeichnet nach ^[53]	18
Abbildung 6: Ablenk magnet mit elektromagnetischer Strahlausbildung. Abbildung gezeichnet nach ^[59]	20
Abbildung 7: Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 über das Inversion-Recovery-Experiment.	29
Abbildung 8: Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 über das Saturation-Recovery-Experiment.	30
Abbildung 9: Spin-locking-Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit $T_{1\rho}$	30
Abbildung 10: Ersatzschaltbild zur Auswertung mit einem CPE und einem RCPE-Glied in serieller Schaltung. Mit dl = Doppelschicht, b = Korn und gb = Korngrenze.	35
Abbildung 11: Technische Zeichnung der Zelle.	37
Abbildung 12: Zelle im Klimaschrank.	38
Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Pellets.	39
Abbildung 14: Ergebnisse der simultanen Rietveld-Analyse für NPD- und XRD-Diffraktogramme bei Zimmertemperatur. Experimentelle Daten sind durch rote Punkte abgebildet, das Modell durch schwarze Linien und die Differenz durch blaue Linien.	

Die berechneten Atomlagen der Bragg-Reflexe werden durch vertikale grüne Markierungen angezeigt, wobei die oberen und unteren Markierungen dem β -Li ₃ PS ₄ bzw. Li ₂ S-Reflexen entsprechen.	41
Abbildung 15: Experimentell bestimmtes 3D-Netzwerk für Lithium (linke Spalte) und Lithiumtransport in der a-c-Ebene (rot) und einer Ebene parallel zu b (blau). Mittlere Spalte: Differentielle Valenz-Isoflächen in β -Li ₃ PS ₄ ($\Delta V = 0,125$ v.u., $0,1 \text{ \AA}$ Auflösung; Farbcode: blau $\Delta V = 1$, rot $\Delta V = 0,125$). Die durch die Maximum-Entropie-Methode (MEM) rekonstruierten negativen Kerndichtekarten (rechte Spalte) in β -Li ₃ PS ₄ (Oberflächenschwelle $-0,02 \text{ fm/\AA}^3$, Zellraster $256 \times 192 \times 128$).	43
Abbildung 16: Zweidimensionaler (2D) Schnitt (010, $d = 1/2$ Ebene) des Lithium-Einteilchenpotentials (OPP) und dessen 1D Schnitt entlang von Linien, die sieben Li-Atome in einer Kette Li(2)-Li(1)-o-Li(1)-Li(2)-Li(1)-o-Li(1)-Li(2) verbinden, wobei o die Energiebarriere, zwischen den Li(1)-Li(2)-Li(1) Triplets an der allgemeinen Atomlage (0,23, 1/2, 0,38) entspricht.	46
Abbildung 17: REM-Aufnahmen von β -Li ₃ PS ₄	47
Abbildung 18: Stickstoff-Physisorptionsisotherme der β -Li ₃ PS ₄ Probe.	47
Abbildung 19: (a) ⁶ Li- und (b) ³¹ P-MAS-NMR-Spektrum von β -Li ₃ PS ₄	48
Abbildung 20: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von β -Li ₃ PS ₄ im Temperaturbereich von 298 bis 973 K.	49
Abbildung 21: Rietveld-Verfeinerung von α -Li ₃ PS ₄ bei 823 K.	50
Abbildung 22: Einheitszellvolumen von β -Li ₃ PS ₄ und α -Li ₃ PS ₄ in Abhängigkeit von der Temperatur.	51
Abbildung 23: (a) Statische ⁷ Li-NMR-Linienformen für Temperaturen zwischen 223 und 573 K und (b) Linienbreite des zentralen Übergangs als Funktion der Temperatur. Der Ausschnitt zeigt eine semilogarithmische Darstellung.	51
Abbildung 24: ⁷ Li-NMR-Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$ in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für β -Li ₃ PS ₄ . Gestrichelte Linien zeigen Anpassungen entsprechend den Gleichungen (15) - (17).	53
Abbildung 25: (a) Echodämpfung über die Gradientenfeldstärke g bei 303 K. (b) Ermittelte Diffusionskoeffizienten für Temperaturen zwischen 303 und 343 K.	54

Abbildung 26: (a) Nyquist-Diagramm von β -Li ₃ PS ₄ (Probe mit Pelletgeometrie, 60 mg, 425 μ m Dicke, 10 mm Durchmesser) bei verschiedenen Temperaturen; (b) Arrhenius-Diagramm der Ionenleitfähigkeit, wie aus den Impedanzmessungen erhalten.	56
Abbildung 27: XRD-Diffraktogramme (Molybdän-K α ₁ -Strahlung) der Ausgangsmaterialien Li ₂ S und P ₂ S ₅ , und der Pulvermischung 75Li ₂ S-25P ₂ S ₅ nach unterschiedlichen Mahlzeiten.	58
Abbildung 28: (a) Raman-Spektren und (b) ³¹ P MAS NMR-Spektren von Li ₂ S-P ₂ S ₅ nach unterschiedlichen Mahlzeiten und nach Kalzinierung (523 K für 1 h). Die Stern-Symbole weisen auf das Vorhandensein einer kleinen Menge an Zersetzungsprodukten hin.	59
Abbildung 29: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen für eine Probe vor dem Kugelmahlen (0 h), eine röntgenamorphe Probe (30 h) und eine kalzinierte Probe (kalziniert). Alle PDFs wurden auf der Grundlage von <i>in-house</i> XRD-Daten berechnet, die mit Ag-Strahlung aufgenommen wurden.	62
Abbildung 30: (a) Vergrößerung des Nahbereichs der in Abbildung 29 dargestellten PDFs für die kugelgemahlene (30 h) und kalzinierte Probe (kalziniert) im Vergleich zu modellierten PDFs von Li ₃ PS ₄ (rot) und Li ₄ P ₂ S ₆ . Details zu den Modellen sind im Text angegeben. Die grau gestrichelten Linien markieren große Abweichungen, die durch das Vorhandensein von Li ₄ P ₂ S ₆ verursacht werden. (b) Zuordnungen der wesentlichen radialen Abstände, die in den beiden anionischen Spezies vorhanden sind.	63
Abbildung 31: (a) Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramme der amorphen Probe, (b) Aus der Rietveld-Verfeinerung extrahierte Phasenanteile zwischen 473 K und 873 K und (c) TGA/DSC-Untersuchungen an der amorphen Probe.	65
Abbildung 32: Röntgenbeugungsdiffraktogramm (Mo-K α ₁) von β -Li ₃ PS ₄ (kalziniert bei 523 K für 1 h), gemessen bei Zimmertemperatur, mit dem berechneten Profil nach der Rietveld-Verfeinerung (298 K).	66
Abbildung 33: (a) XRD-Diffraktogramme (Mo-K α ₁) der kugelgemahlene Li ₂ S-P ₂ S ₅ Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 448 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei 13,3° und 13,6° in Abhängigkeit von der Heizdauer.	67

Abbildung 34: XRD-Diffraktogramme (Mo-K α_1) der kugelmahlenden Li ₂ S-P ₂ S ₅ Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 463 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei 13,3° und 13,6° in Abhängigkeit von der Heizdauer.	68
Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante mit Anpassung (gestrichelte Linie).	69
Abbildung 36: Strukturelle Veränderungen bei der Amorphisierung und Kristallisation.	70
Abbildung 37: ⁷ Li-NMR T ₁ ⁻¹ -Relaxationsraten in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die kalzinierte und amorphe Probe.	71
Abbildung 38: Echodämpfung gegen die Feldgradientstärke g aufgetragen, gemessen mit ⁷ Li-PFG-NMR an der (a) amorphen (b) und kalzinierten Probe.	72
Abbildung 39: Diffusionskoeffizienten der amorphen und kalzinierten Probe (523 K für 1 h) für Temperaturen im Bereich von 303 bis 343 K, bestimmt durch ⁷ Li-PFG-NMR.	72
Abbildung 40: Nyquist Plot der Impedanzspektroskopie bei ausgewählten Temperaturen für die (a) amorphe und (b) kalzinierte Probe.	74
Abbildung 41: Arrhenius-Diagramme der Impedanzspektroskopie für die (a) amorphe und (b) kalzinierte Probe.	74
Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Li ⁺ -Sprungraten aus NMR-Methoden sowie Impedanzspektroskopie für die kalzinierte Probe.	75
Abbildung 43: REM-Aufnahmen der (a) amorphen und (b) kalzinierten Probe (523 K für 1 h).	76
Abbildung 44: (a) Spezifische Entladekapazitäten mit der amorphen und kalzinierten Probe in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für C/20. (b) Repräsentative spezifische Lade- und Entladekapazitäten bei verschiedenen C-Raten (C/20, C/10, C/5, C/2, 1C und abschließend erneut mit C/20). Die Zellen wurden bei 298 K im Spannungsbereich von 2,0 -3,8 V gegen Li/In zyklisiert.	78
Abbildung 45: Zyklovoltammogramm der Feststoffbatterie unter Verwendung des amorphen Feststoffelektrolyten im Spannungsbereich von 2,0 V – 4,3 V gegen Li/In.	79
Abbildung 46: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von LLZO mit Rietveld-Verfeinerung gemessen bei 298 K.	80

Abbildung 47: (a) <i>In situ</i> HT-XRD Diffraktogramme an LLZO, (b) Zellvolumen und (c) Phasenanteile als Funktion der Temperatur.	81
Abbildung 48: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$, mit Rietveld-Verfeinerung gemessen bei 298 K.....	82
Abbildung 49: (a) <i>In situ</i> HT-XRD Diffraktogramme an NCM622 und Zellvolumen bei 298 K, 773 K, 873 K und 1123 K.	83
Abbildung 50: <i>In situ</i> HT-Synchrotron-XRD-Diffraktogramme und Phasenanteile aus den Rietveld-Verfeinerungen für die NCM622/LLZO Mischungen (90:10), (70:30) und (50:50).	85
Abbildung 51: Verspannungen im (a) NCM622 und (b) LLZO als Funktion der Temperatur für verschiedene NCM:LLZO Gew.% Verhältnisse.	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen zwischen LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NCM111) und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Dotierungselemente sind in Klammern angegeben.	14
Tabelle 2: Experimentelle Strukturparameter von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei Umgebungstemperatur, die mittels Rietveld-Analyse von Neutronen- und Röntgenpulverbeugungsdaten ermittelt wurden. Die Raumgruppe ist <i>Pnma</i> (No. 62). Die Verschiebungsparameter der P- und S- Atome wurden anisotrop modelliert, während die Verschiebungen der Li-Ionen als isotrop betrachtet wurden. Zahlen in Klammern geben statistische Abweichungen in der letzten signifikanten Stelle an.	42
Tabelle 3: Ermittelte Zeitkonstanten bei Temperaturen zwischen 438 K und 463 K.	68
Tabelle 4: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 90:10 Mischung.	86
Tabelle 5: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 70:30 Mischung.	86
Tabelle 6: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 50:50 Mischung.	86

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine detaillierte strukturelle Charakterisierung des Feststoffelektrolyten β -Li₃PS₄ (synthetisiert von BASF) unter Verwendung von ⁶Li- und ³¹P- MAS-NMR in Kombination mit Röntgen- und Neutronenbeugung durchgeführt. Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgenbeugung wurde verwendet, um die Phasenstabilität und die Phasenübergänge zu beobachten. Darüber hinaus wurde die Li-Ionendynamik auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen durch temperaturabhängige ⁷Li-NMR-Linienformanalyse, ⁷Li-NMR-Relaxometrie, gepulste ⁷Li-Feldgradienten-(PFG)-NMR und Impedanzspektroskopie untersucht. Es konnte für den langreichweitigen Transport ein Li⁺ Diffusionskoeffizient von $9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 298 K und eine Aktivierungsenergie von 0,24 eV ermittelt werden. Daraus wurde eine Li⁺-Leitfähigkeit von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ abgeschätzt, was gut mit Impedanzmessungen an β -Li₃PS₄-Pellets übereinstimmt. Die lokale Bewegung der Li-Ionen ist aufgrund der teilweise besetzten Li-Plätze um den Faktor drei schneller, während der langreichweitige Transport durch Paare benachbarter voll besetzter Stellen verlangsamt wird.

Die eigene Synthese von kristallinem β -Li₃PS₄ erfolgte über die Kalzinierung einer kugelmahlenden Li₂S-P₂S₅-Mischung (Molverhältnis 0,75:0,25) bei 523 K. Hierbei wurde der Mahlprozess mittels Röntgenbeugung (XRD), Raman-Spektroskopie und ³¹P-Magic-Angle-Spinning (MAS)-NMR-Spektroskopie analysiert. Mehrere strukturelle Bausteine wie [P₄S₁₀], [P₂S₆]⁴⁻, [P₂S₇]⁴⁻ und [PS₄]³⁻ treten bei diesem Amorphisierungsprozess auf. Mit Hilfe von Hochtemperatur-XRD-Messungen konnte der Kristallisationsprozess sowie die Kristallisationskinetik des mechanisch gemahlenden Li₂S-P₂S₅-Glases untersucht werden. Die Kristallisation von phasenreinem β -Li₃PS₄ wurde bei Temperaturen bis zu 548 K beobachtet. Die Aktivierungsenergie für die Kristallisation lag bei ca. 2 eV. Die spezifische Oberfläche und Morphologie wurden mit der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Methode bzw. der Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Eine kleine spezifische Oberfläche von 2 m²/g wurde sowohl für die kugelmahlende als auch für die kristalline Probe ermittelt. Die Kalzinierung führte zur Ausbildung von agglomerierten Nanopartikeln. Zudem wurde die Li⁺-Dynamik in der kugelmahlenden und kristallinen Probe mittels ⁷Li-NMR-Relaxometrie, gepulster Feldgradienten-(PFG)-NMR und Impedanzspektroskopie verglichen. Die Impedanzmessungen ergaben eine um den Faktor drei höhere Li⁺-Leitfähigkeit für die amorphe Probe ($3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) im Vergleich zur kalzinierten Probe.

Dies bedeutet, dass im $0,75\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5$ -System ein Kalzinierungsschritt nicht unbedingt erforderlich ist, um eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit zu erhalten.

Darüber hinaus zeigen die elektrochemischen Tests mit dem amorphen Feststoffelektrolyten in einer Festkörperbatterie (Li-In | Feststoffelektrolyt | NCM622/Feststoffelektrolyt/Leitruß) eine höhere Zyklenstabilität als mit der kristallinen Probe.

Die Kompatibilität eines oxidisch basierten Feststoffelektrolyten ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) mit einem Aktivmaterial (NCM622) wurde für verschiedene (Gew.%) -Verhältnisse bei hohen Temperaturen mittels *in situ* HT-XRD untersucht. Es konnten die Zersetzungsprodukte LaMnO_3 und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (bei einem hohen NCM622-Anteil von 90 Gew.%) identifiziert werden. Durch Analyse der Mikro-Verspannungen in den einzelnen Materialien konnten auch frühe Hinweise für das Einsetzen der Nebenphasenbildung erhalten werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Zelldesigns, das die elektrochemische Zyklierung von Feststoffbatterien ermöglicht. Es wurden verschiedene Anforderungen wie Luftdichtheit, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit, handliche Form, definierter Druck und beschädigungsfreier Ausbau des Pellets realisiert. Mit diesem Zelldesign konnten sulfidisch basierte Feststoffelektrolyte mit dem kommerziellen Kathodenmaterial NCM ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$) kombiniert und elektrochemisch charakterisiert werden.

Abstract

In this thesis, a detailed structural characterization was performed on the solid electrolyte β - Li_3PS_4 (synthesized by BASF) using ^6Li and ^{31}P MAS-NMR in combination with X-ray and neutron diffraction. High-temperature synchrotron X-ray diffraction was used to observe the phase stability and phase transitions. In addition, Li-ion dynamics on different time and length scales were investigated by temperature dependent ^7Li -NMR line shape analysis, ^7Li -NMR relaxometry, ^7Li pulsed field-gradient (PFG) NMR and impedance spectroscopy. For the long-range transport a Li^+ diffusion coefficient of $9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ at 298 K and an activation energy of 0.24 eV could be determined. From this, a Li^+ conductivity of $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ was estimated, which corresponds well with impedance measurements on β - Li_3PS_4 pellets. The local transport of the lithium ions is three times faster due to the partially occupied Li sites, while the long-range transport is slowed down by pairs of neighboring, fully occupied sites.

The *in-house* synthesis of crystalline β - Li_3PS_4 was performed by calcination of a ball milled Li_2S - P_2S_5 mixture (molar ratio 0.75:0.25) at 523 K. The amorphization process was analyzed by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and ^{31}P magic angle spinning (MAS) NMR spectroscopy. Several structural building units such as $[\text{P}_4\text{S}_{10}]$, $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ and $[\text{PS}_4]^{3-}$ occur during this amorphization process. High temperature XRD measurements were used to investigate the crystallization process and the crystallization kinetics of the mechanically milled Li_2S - P_2S_5 glass. The crystallization of phase-pure β - Li_3PS_4 was observed at temperatures up to 548 K. The activation energy for crystallization was approx. 2 eV. The specific surface and morphology were analyzed using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method and scanning electron microscopy (SEM), respectively. A small specific surface area of $2 \text{ m}^2/\text{g}$ was determined for both the ball milled and crystalline sample. The calcination caused the formation of agglomerated nanoparticles. In addition, the Li^+ dynamics in the amorphous and crystalline sample were compared using ^7Li NMR relaxometry, pulsed field-gradient (PFG) NMR and impedance spectroscopy. The impedance measurements showed that the total ion conductivity for the amorphous sample ($3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) was three times higher than that of the calcined sample. This means that in the $0.75\text{Li}_2\text{S}$ - $0.25\text{P}_2\text{S}_5$ system a well-crystalline material is not essential to achieve a high Li^+ conductivity.

In addition, the electrochemical tests using the amorphous solid electrolyte in a bulk-type solid-state battery (Li-In | solid electrolyte | NCM622/solid electrolyte/carbon black) show a better performance compared to the crystalline sample.

The compatibility of the oxide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with NCM622 was investigated for different (weight %) ratios at high temperatures using *in situ* HT-XRD. The decomposition products LaMnO_3 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (at a high NCM622 content of 90 wt.%) were identified. By considering the microstrain in the individual materials, it was also possible to obtain early indications of the onset of secondary phase formation.

Another focus of this work was the development of a cell design for the electrochemical cycling of solid-state batteries. Various requirements such as air-tightness, temperature and chemical stability, convenient shape and size, defined pressure and damage-free removal of the pellet were fulfilled. With this cell design, sulphide-based solid electrolytes were combined with the commercial cathode material NCM ($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$) and characterized electrochemically.

1. Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien haben sich seit ihrer ersten Verwendung Anfang der 90er Jahre stark verbreitet. Sie werden vor allem in vielen mobilen Kommunikationsmitteln wie Handy, Tablet, Laptop, aber auch in vielen Elektrowerkzeugen verwendet. Im Themengebiet Elektromobilität spielen Lithium-Ionen-Batterien eine immer größere Rolle, um den Verkehr emissionsfreier und geräuschärmer zu gestalten. So werden diese bereits in Elektrofahrzeugen, Elektrofahrrädern, Elektrofahrzeugen und zahlreichen anderen mobilen Anwendungen eingesetzt.

Verglichen mit anderen wiederaufladbaren Batterien, wie Bleisäure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid-Batterien, zeichnen sich Lithium-Ionen-Batterien durch ihre hohe Leistungs- und Energiedichte aus. Ein weiterer Vorteil ist der hohe Wirkungsgrad von über 95 %.^[1]

Die heutige Lithium-Ionen-Technologie erfüllt jedoch noch nicht das gesamte Anforderungsprofil, insbesondere für die Anwendung in Elektroautos. Kriterien wie Reichweite und Sicherheit sind noch nicht ausreichend gut erfüllt. Lithiummetall besitzt das negativste Standardpotential, wodurch sehr hohe spezifische Energiedichten ermöglicht werden.^[2] Jedoch sind Lithium-Metall-Batterien mit den brennbaren organischen Flüssigelektrolyten nicht kompatibel.^[3] Durch mehrmaliges Wiederaufladen kommt es zur Bildung und Wachstum von Dendriten, die einen Kurzschluss der Zelle erzeugen können, was schließlich ein thermisches Durchgehen der Zelle zur Folge haben kann.

Eine vielversprechende Batterietechnologie ist die Festkörperbatterie (engl. all-solid-state battery, ASSB), bei der der flüssige Elektrolyt durch einen festen, schwer entflammaren Ionenleiter ersetzt wird. Durch den Feststoffelektrolyten könnte auch womöglich die Dendritenbildung unterdrückt werden, was den Einsatz von Li-Metall als Anode ermöglichen würde.^[4] Des Weiteren besteht durch den Verzicht auf einen Flüssigelektrolyten keine Leakagegefahr und die Verpackung für die ASSB kann vereinfacht werden. Die damit verbundene Gewichts- und Volumenreduktion ermöglicht eine weitere Steigerung der Energiedichte.

Der Feststoffelektrolyt muss dabei Anforderungen wie eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit (über 10^{-4} S/cm), eine vernachlässigbare elektronische Leitung und ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster erfüllen.

Eine weitere Hürde bei der Entwicklung von Feststoffbatterien sind die im Vergleich zu Flüssig-Lithium-Ionen Batterien hohen fest-fest-Grenzflächenwiderstände und die Volumenveränderungen während des Zyklierens.

In den letzten Jahren konnten eine Vielzahl an Feststoffelektrolyten entwickelt werden, die noch auf ihre Stabilität mit den verwendeten Elektrodenmaterialien geprüft werden müssen. Neben der weiteren Entwicklung und Charakterisierung von solchen Feststoffelektrolyten stellt auch die Herstellung von kompletten Feststoffbatterien eine Herausforderung dar.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel gibt zunächst eine Einführung in die allgemeine Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie und in die wichtigsten elektrochemischen Kenngrößen. Daran anschließend werden der Aufbau einer Feststoffbatterie sowie die Ionenleitung in Festkörpern erläutert.

2.1. Lithium-Ionen-Batterie

Das Prinzip einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie basiert auf der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in den Aktivmaterialien (siehe Abbildung 1).

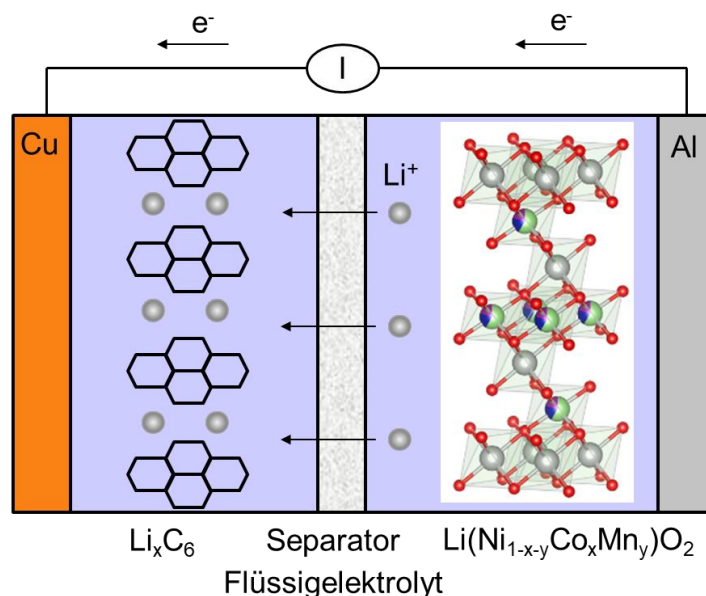


Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie mit Flüssigelektrolyt, negativer Graphitelektrode und positiver lithiumhaltiger Metalloxydelektrode, hier exemplarisch dargestellt für den Ladevorgang. Abbildung gezeichnet nach^[1].

Die Aktivmaterialien der positiven Elektrode bestehen aus lithiumhaltigen Übergangsmetalloxiden (z.B. LiCoO_2 oder $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$), während für die negative Elektrode meist Graphit eingesetzt wird. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein ionenleitfähiger Elektrolyt und ein poröser Separator, der die Elektroden mechanisch und elektronisch voneinander trennt. Beim Laden werden Li -Ionen aus der positiven Elektrode ausgelagert und migrieren über den Elektrolyten und den Separator zur negativen Elektrode.

Gleichzeitig fließen die Elektronen von der positiven Elektrode über einen äußeren Stromkreis zur negativen Elektrode. Beim Entladevorgang findet der umgekehrte Prozess statt.^[1]

2.2. Batteriekenngrößen

Zellspannung

Die Zellspannung ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden einer Zelle bei Stromfluss.^[5]

Ladung

Die Ladung Q ist als Integral des Stromes I über die Zeit t definiert und hat die Einheit Coulomb (C).

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) \cdot dt \quad (\text{As}) \quad (1)$$

Nennkapazität

Die Nennkapazität C_N ist die Ladungsmenge Q , die einer vollgeladenen Batterie bei einer definierten Entladedauer t_N mit einem definierten Strom I_N bei einer definierten Temperatur T_N bis zum Erreichen der Entladespannung entnommen werden kann. Sie wird in (mAh) oder (Ah) angegeben. Bei der spezifischen Kapazität in (mAh/g) oder (Ah/kg) wird die Kapazität auf die Masse des redoxaktiven Materials bezogen.

Die tatsächlich entnehmbare Kapazität entspricht jedoch nicht der Nennkapazität, da diese von der Vorgeschichte, der Temperatur, dem Entladestrom und dem Alter der Batterie abhängt.^[6]

Coulombsche Wirkungsgrad

Der coulombsche Wirkungsgrad ist ein Maß für die Effizienz des Lade-/Entladevorgangs und gibt das Verhältnis der Entladekapazität zu der Ladekapazität an.

Spezifische Energie

Die Energie einer Batterie errechnet sich aus dem Produkt der Kapazität und der mittleren Zellspannung ($1\text{Wh} = 1\text{Ah} \cdot 1\text{V}$). Die spezifische Energie bezieht sich auf die Masse des Akkus und hat die Einheit Wh/kg.^[1]

Zyklus

Der Zyklus ist eine wiederholbare Folge von Ladung und Entladung einer Zelle. Jede Ladung mit anschließender Entladung stellt somit einen Zyklus dar.^[7]

C-Rate

Eine wichtige Kenngröße für den Lade- und Entladestrom einer Batterie ist die sogenannte C-Rate. Eine C-Rate von 1C ist definiert als der Strom in A, welcher zahlenmäßig der Nennkapazität der Zelle in Ah entspricht. Größere oder kleinere Ströme werden durch einen Faktor angegeben. So beträgt zum Beispiel der Strom für eine C/20-Rate einer 10 Ah-Batterie 0,5 A. Dabei wird die Zelle bei dem angelegten Strom innerhalb von 20 h vollständig geladen bzw. entladen.^{[6],[8]}

2.3. Feststoffbatterie

Bei einer ASSB bestehen nicht nur die positive und negative Elektrode aus Festkörpern, sondern auch der Elektrolyt. Dadurch wird der Einsatz eines Separators, wie er bei Flüssigelektrolyten verwendet wird, überflüssig. Jedoch stellt der Bau einer Feststoffbatterie eine große Herausforderung dar, da ein guter Kontakt zwischen den Festkörpern hergestellt werden muss.

ASSB werden in zwei Arten unterschieden: Dünn- und Dickschichtbatterien. Dünnschichtbatterien werden meist durch Nanotechnologien (z.B. Laserstrahlverdampfen, Plasma Sintern oder chemische Gasphasenabscheidung) hergestellt. Die aufgetragenen Schichten betragen dabei nur wenige Nano- oder Mikrometer. Neben einer guten Zyklierbarkeit weisen sie eine geringe Selbstentladung auf.^{[9],[10],[11]} Jedoch sind die mit Dünnschichtzellen erreichbaren Energiedichten nicht ausreichend für automobiler Anwendungen. Höhere Energiedichten werden dagegen mit Dickschichtbatterien erzielt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Die positive Elektrode in einer Dickschichtbatterie besteht aus einem Komposit aus Aktivmaterial, Feststoffelektrolyt und einem elektronischen Leiter, z.B. Carbon Black. Die negative Elektrode kann ebenfalls aus einem Komposit oder aus Lithiummetall bestehen. In Abbildung 2 ist eine Dickschichtbatterie mit Lithium als negativer Elektrode schematisch dargestellt.

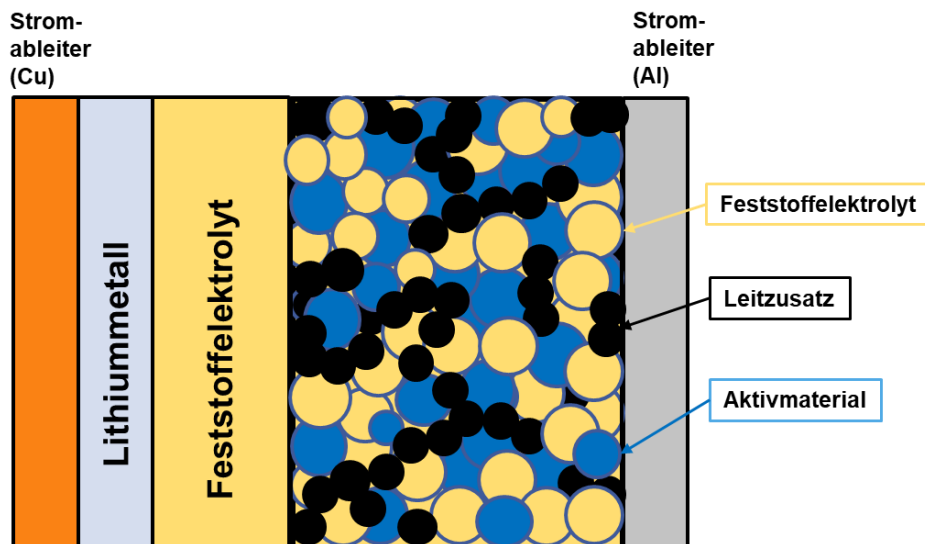


Abbildung 2: Aufbau einer Lithium-Dickschichtbatterie mit einem anorganischen Feststoffelektrolyten. Abbildung gezeichnet nach^[12].

2.4. Ionenleitung in Festkörpern

Die Ionenleitung in einem kristallinen Feststoffelektrolyten erfolgt durch das isolierte Hüpfen der mobilen Ionen zwischen energetisch günstigen Plätzen (Potentialminima) im Kristallgitter. Hierfür sind nulldimensionale Gitterfehler (Punktdefekte) notwendig.^[13] Die verschiedenen Arten von Punktdefekten unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität des Kristalls sind in Abbildung 3 dargestellt.

Bei den Schottky-Defekten handelt es sich um Leerstellen von Kationen (V'_M) zusammen mit Anionenleerstellen (V^\bullet_X). Diese Art von Defekten tritt vor allem bei Alkalihalogeniden wie z.B. NaCl auf. Bei diesem Leerstellenmechanismus können sich die Ionen durch Hüpfen in passende Leerstellen durch das Gitter bewegen.

Bei den Frenkel-Defekten, die für Silberhalogenide typisch sind, handelt es sich um Kationenleerstellen mit Kationen auf Zwischengitterplätzen (V'_M, M^\bullet_i). Anti-Frenkeldefekte sind entsprechend Anionenleerstellen mit Anionen auf Zwischengitterplätzen (V^\bullet_X, X'_i). Bei diesem Zwischengittermechanismus erfolgt die Ionenleitung durch Hüpfen der Ionen von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. Ein Ion kann auch von einem Zwischengitterplatz zu einem normalen Gitterplatz springen und dadurch das andere Ion zwingen, einen Zwischengitterplatz einzunehmen.

Darüber hinaus können Ionen an ihren regulären Gitterplätzen durch Fremdionen substituiert werden oder die Fremdionen besetzen Zwischengitterplätze.

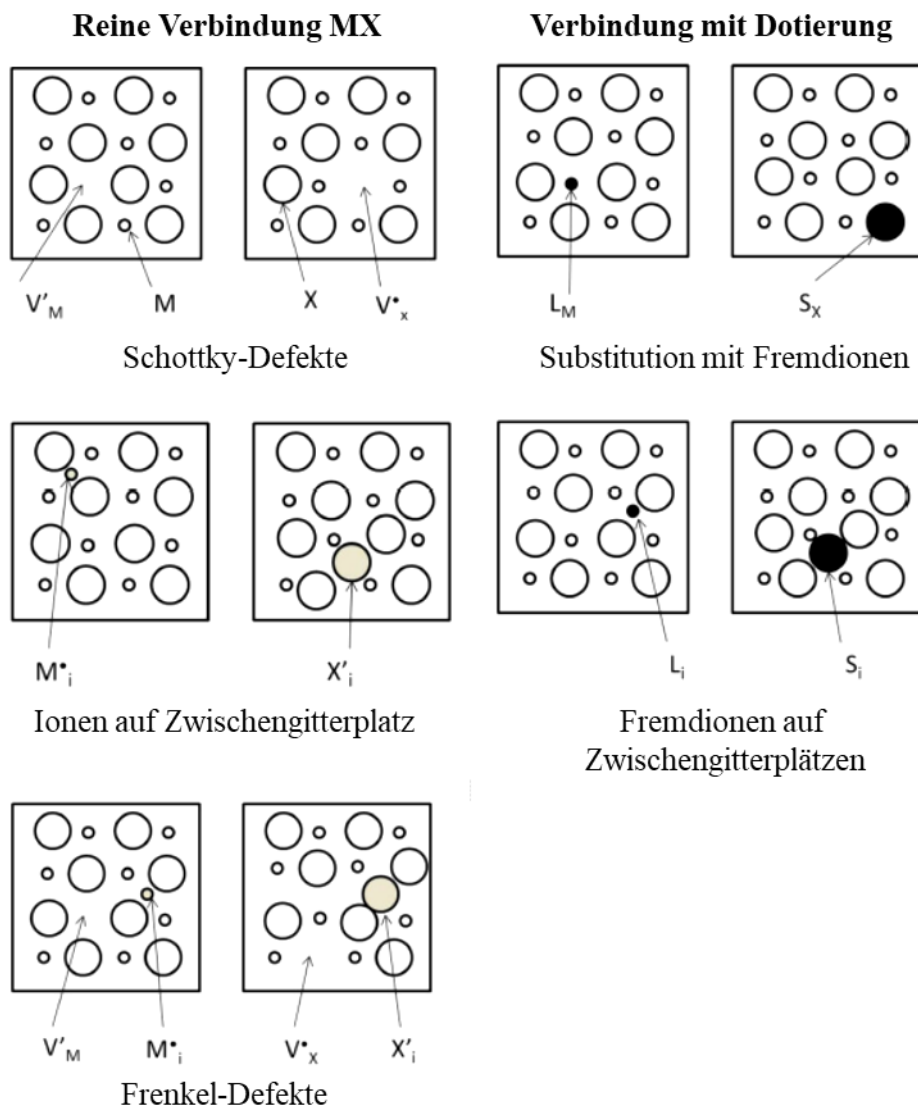


Abbildung 3: Darstellung der verschiedenen Punktdefekte mit Kröger-Vink-Notation in reinen sowie dotierten kristallinen Verbindungen (angepasst aus ^[14]).

Zur Beschreibung der Diffusion in einem kristallinen Feststoffelektrolyten kann das Modell der Zufallsbewegung („random walk“) verwendet werden.

Hierbei stellt man sich den Diffusionsprozess als eine Folge von einzelnen Sprüngen vor. Der nach n Sprüngen zurückgelegte Weg wird dabei durch den Verschiebungsvektor R gekennzeichnet, wobei die einzelnen Sprünge durch die Vektoren l_i beschrieben werden.

$$R = \sum_{i=1}^n l_i \quad (2)$$

Für eine unkorrelierte Bewegung gilt für die mittlere quadratische Verschiebung R^2 :

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^n l_i \right)^2 \right\rangle = n l^2 \quad (3)$$

Die Korrelationszeit ist definiert als die mittlere Zeit zwischen einzelnen Sprüngen $\tau_c = \frac{\Delta}{n}$.

Bei bekanntem Diffusionskoeffizient lässt sich der Weg R abschätzen, den die Li-Ionen nach einer Diffusionszeit Δ zurückgelegt haben.

$$R = \sqrt{6D\Delta} \quad (4)$$

Diffusionsvorgänge über einen Zwischengittermechanismus erfolgen unkorreliert, d.h. die Richtung eines Li-Sprunges hängt nicht von den Richtungen der vorangegangenen Sprünge ab. Der Korrelationsfaktor f beträgt hierbei eins, während bei einem Leerstellenmechanismus dieser kleiner als eins wird.

3. Stand der Literatur und Zielsetzung der Arbeit

Dieses Kapitel gibt einen für diese Arbeit relevanten Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand von Feststoffbatterien. Anschließend wird die Zielsetzung dieser Arbeit erläutert.

Negative Elektrode

Lithium besitzt eine geringe Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$ und hat ein negatives Standardpotential von $-3,04 \text{ V}$ gegen SHE.^[2] Diese Eigenschaften sind sehr wichtig, um Batterien mit hohen Energiedichten und spezifischen Kapazitäten zu erzielen. Jedoch besteht bei Verwendung von metallischem Lithium, in Li-Ionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyten, das Problem der Dendritenbildung. Beim Ladevorgang lagert sich das Lithium an der negativen Elektrodenoberfläche ungleichmäßig ab. Dies kann zum Wachstum von Lithiummetall durch den Separator/Elektrolyten bis hin zur positiven Elektrode führen und einen Kurzschluss verursachen. Die Verwendung von Feststoffelektrolyten könnte den Einsatz von Lithium ermöglichen. Jedoch stellt die Instabilität vieler Feststoffelektrolyte gegenüber Lithium eine Herausforderung dar.

Um die Stabilität zwischen Feststoffelektrolyt und Lithium zu verbessern, kommen häufig Lithium-Indium-Legierungen zum Einsatz. Indium wird dabei zwischen Lithium und dem Feststoffelektrolyten verwendet. Die Li-In-Legierung besitzt ein Potential von $+0,6 \text{ V}$ gegen metallisches Lithium. Dieses positive Potential reduziert die Reaktivität an der Grenzfläche zwischen der negativen Elektrode und dem Feststoffelektrolyten. Zudem wird beim Zyklieren eine Lithium-Indium-Legierung gebildet, die einen hohen Diffusionskoeffizienten besitzt und Dendritenbildung vermeidet.^[15] Gleichzeitig wird, durch die hohe Duktilität des metallischen Indiums, ein guter Kontakt beim Zyklieren gewährleistet.

Wegen des hohen Rohstoffpreises sollte jedoch Indium durch andere Metallegierungen (z.B. Al-Zn) ersetzt werden, die billiger, allerdings auch weniger duktil sind.

Positive Elektrode

Eines der Standard-Kathodenmaterialien, das bereits in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt wird, ist das Schichtoxid LiCoO_2 . Durch $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ (NCM)-Materialien mit einem hohen Ni-Gehalt können höhere Kapazitäten bei gleichzeitig geringeren Rohstoffkosten

erreicht werden.^[16] Die Lithiumauslagerung erfolgt dabei hauptsächlich durch die Oxidation von Ni und Co ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$; $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$), wobei Nickel als die Spezies angesehen wird, die einen höheren Kapazitätsbeitrag liefert.^[17]

Feststoffelektrolyte

Anorganische Feststoffelektrolyte lassen sich im Wesentlichen in oxidisch und sulfidisch unterteilen. Trotz der Luftempfindlichkeit haben sich sulfidisch-basierte Feststoffelektrolyte bei der Verwendung in Feststoffbatterien als besonders vielversprechend herausgestellt.

Ein Grund dafür sind die höheren Li^+ -Leitfähigkeiten und niedrigeren Aktivierungsenergien im Vergleich zu oxidisch basierten Feststoffelektrolyten. Das Lithiumthiophosphat $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) besitzt bei Zimmertemperatur eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm und das Sn-Analogon $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ einen nur leicht geringeren Wert von $0,4 \cdot 10^{-2}$ S/cm.^{[18],[19]} Beim Argyrodit mit der Stöchiometrie $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, oder I) beträgt die Li^+ -Leitfähigkeit über 10^{-3} S/cm.^[20]

Die Synthese kristalliner Lithiumthiophosphate kann, ausgehend von Lithiumsulfid und Phosphor(V)sulfid, durch Kugelmahlen und anschließende Temperaturbehandlung erfolgen. Kudu et al. berichten, dass eine solche Synthesemethode zu einer hohen Produkthomogenität und Reproduzierbarkeit führt.^[21] Je nach Zusammensetzung und Synthesemethode werden verschiedene Verbindungen mit unterschiedlichen Li^+ -Leitfähigkeiten erhalten. Lithiumthiophosphate wie $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ weisen eine sehr geringe Leitfähigkeit auf.^{[22],[23]} Für 70 mol % Li_2S wurde durch Erhitzen des Glases auf 633 K ein starker Anstieg von $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm auf $3,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm beobachtet. Dieser Anstieg in der Li^+ -Leitfähigkeit ist auf die Bildung der kristallinen $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -Phase zurückzuführen.^[24]

Im Gegensatz dazu liegt die Li^+ -Leitfähigkeit vom oxidischen Feststoffelektrolyten $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit einer kubischen Struktur zwischen 10^{-4} und 10^{-3} S/cm.^{[25],[26]} Ein Grund für die in der Regel höheren erreichbaren Leitfähigkeiten der sulfidisch basierten Feststoffelektrolyten ist die höhere Polarisierbarkeit des Schwefelatoms im Vergleich zum Sauerstoffatom. Die hohe Elektronegativität des O-Atoms zieht die Li-Ionen stärker an und verringert dadurch die Li^+ -Beweglichkeit im oxidischen Feststoffelektrolyt.

Des Weiteren besitzen sulfidische Feststoffelektrolyte eine hohe Duktilität, die die Herstellung einer ASSB durch Pressen bei Raumtemperatur ermöglicht, während oxidische Keramiken wie z.B. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (kubisch) bei hohen Temperaturen von über 1273 K gesintert werden müssen, um dichte Proben herzustellen.^[27]

Beim Sintern des Feststoffelektrolyten und der Kathode können durch Zersetzungsreaktionen Produkte entstehen, die zur Ausbildung von zusätzlichen Widerständen an den Grenzflächen führen. Dabei wird die elektrochemische Leistungsfähigkeit von den gebildeten Zersetzungsprodukten beeinflusst.^[28]

Neben niedrigen Grenzflächenwiderständen und hohen Li^+ -Leitfähigkeiten spielt die chemische Stabilität eine wichtige Rolle. Thiophosphate wie das Li_3PS_4 (75 mol % Li_2S) besitzen eine niedrigere Leitfähigkeit als die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Jedoch ist im Li_2S - P_2S_5 -System das Li_3PS_4 am besten geeignet für den Einsatz mit Lithium-Metall.^{[29],[30]} Muramatsu et al. zeigten zudem, dass Li_3PS_4 -Glas und Glaskeramik bei einer gewissen Luftaussetzung keine deutlichen Strukturveränderungen aufzeigen und die geringste Menge an H_2S ausbilden.^[31]

Dennoch weist γ - Li_3PS_4 eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit ($3 \cdot 10^{-7}$ S/cm) bei Raumtemperatur auf.^[32] Im Gegensatz dazu wurde von Liu et al. für β - Li_3PS_4 , welches über eine lösungsmittelbasierte Synthese hergestellt wurde und eine nanoporöse Struktur aufweist, eine höhere Li^+ -Leitfähigkeit in der Größenordnung von 10^{-4} S/cm bei Raumtemperatur berichtet.^[29]

Abbildung 4 zeigt die Kristallstruktur von β - Li_3PS_4 mit *Pnma*-Symmetrie. Es besteht aus isolierten $[\text{PS}_4]^{3-}$ Tetraedern, die über gemeinsame Kanten mit LiS_6 -Oktaedern verbunden sind. Es gibt drei verschiedene Li-Plätze: ein vollständig besetzter tetraedrischer Platz (8d), ein teilweise besetzter oktaedrischer Platz (4b, 70 %) und ein teilweise besetzter tetraedrischer Platz (4c, 30 %). Die LiS_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken verbunden und bilden dadurch eine eindimensionale (1D) Kette. Entlang dieser Kette sind die $\text{Li}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken verbunden und zwischen zwei $\text{Li}(2)\text{S}_6$ -Oktaedern und einem $\text{Li}(3)\text{S}_4$ -Tetraeder befindet sich ein tetraedrischer Zwischengitterplatz.

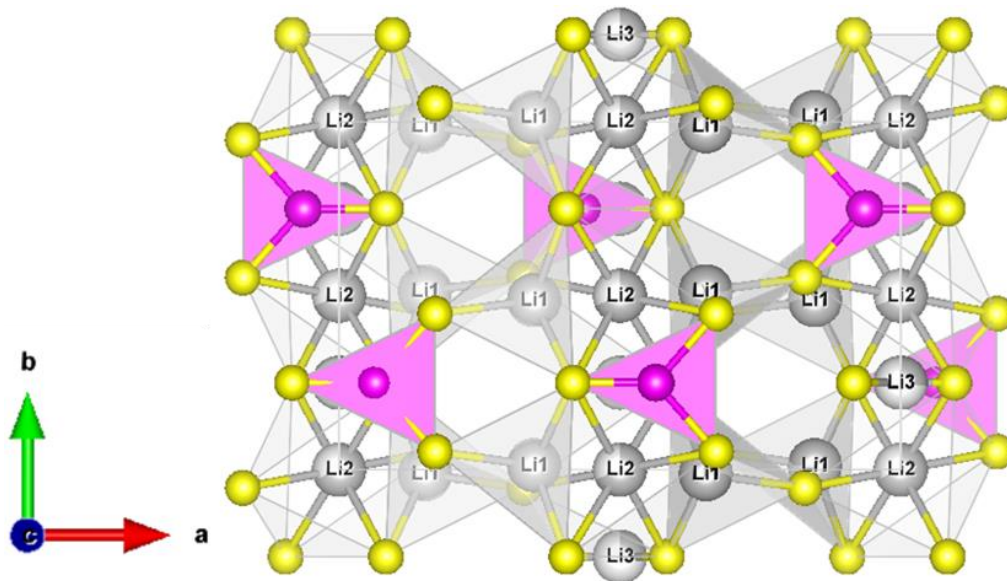


Abbildung 4: Orthorhombische Kristallstruktur von β - Li_3PS_4 mit $Pnma$ -Raumgruppe. Die Li-, P- und S-Plätze sind mit grauen, violetten und gelben Kugeln dargestellt.^[33]

Die Instabilität sulfidischer Feststoffelektrolyte bei hohen Spannungen und die chemische Reaktivität gegenüber Kathodenmaterialien wie z.B. LiCoO_2 führen in der Regel zu einer niedrigeren elektrochemischen Performance. Kathodenschutzschichten wie z.B. LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und Li_2SiO_3 besitzen ein höheres Spannungsfenster^[34] und können die Diffusion von Co, P und S an die Grenze zwischen LiCoO_2 und Feststoffelektrolyt verringern. Damit wird die Ausbildung einer Grenzflächenschicht mit hohem Widerstand unterdrückt, was zu einer Verbesserung der elektrochemischen Performance führt.^{[35],[36]}

Der Feststoffelektrolyt muss neben einer guten Stabilität auf der Kathodenseite auch gegen die Anode stabil sein. In der Regel werden bei Verwendung von Thiophosphaten als Feststoffelektrolyt in einer ASSB diese von der Anode reduziert.^[34]

Theoretische Berechnungen^{[34],[37]} zeigen, dass Li_3PS_4 thermodynamisch nicht stabil gegen Lithium ist und ein enges Stabilitätsfenster von 1,7 - 2,31 V vs. Li^+/Li besitzt. Jedoch können die Reduktionsprodukte (Li_2S und Li_3P), an der Grenzfläche zwischen Feststoffelektrolyt und Anode, als eine Passivierungsschicht dienen, die eine weitere Zersetzung verhindert.

Germaniumhaltige Feststoffelektrolyte wie z.B. LGPS bilden dagegen elektronisch leitende LiGe-Legierungen. Für solche Feststoffelektrolyte können Schutzschichten wie LiH_2PO_4 zwischen Feststoffelektrolyt und Lithium hilfreich sein.^[38]

Unter den oxidischen Feststoffelektrolyten hat sich in Hinblick auf die Li-Stabilität das $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) als vielversprechend herausgestellt. Ti-haltige oxidische

Feststoffelektrolyte wie das $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) oder $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) sind dagegen instabil, da Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert wird.^{[39],[40]}

Der oxidische Feststoffelektrolyt $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) zeigt neben einer guten Stabilität gegen Lithium auch ein weites elektrochemisches Fenster (> 5 V) auf.^{[41],[42]} Die bei hohen Temperaturen auftretende kubische Struktur weist im Vergleich zur tetragonalen Struktur eine um zwei Größenordnungen höhere ionische Leitfähigkeit auf. Die Leitfähigkeit der tetragonalen Struktur beträgt um die 10^{-6} S/cm. Die Stabilisierung der kubischen Struktur bei Zimmertemperatur kann durch Dotierung mit z.B. Nb, Al, Ta erfolgen.^{[43],[25],[44]} In der tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe $I4_1/acd$ (no. 142) sind alle Li-Plätze geordnet und voll besetzt. Es sind drei Gitterplätze für Li-Ionen vorhanden: ein tetraedrischer Platz (8a) und die oktaedrischen Plätze (16f und 32g). Die kubische Struktur mit der Raumgruppe ($Ia-3d$) besitzt eine ungeordnete Li^+ -Verteilung. Es gibt drei mögliche Lithium-Plätze: ein tetraedrischer Li-Platz (24d) und die oktaedrischen Plätze (48g/96h).

Die Stabilität von LiCoO_2 und $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ und LLZO bei höheren Temperaturen wird in verschiedenen Veröffentlichungen diskutiert. Hierbei werden die Materialien durch Mischen oder Abscheidung zusammengebracht und bei verschiedenen Temperaturen behandelt (siehe Tabelle 1). Kim et al.^[45] untersuchten die Grenzfläche zwischen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ und LiCoO_2 nach einer Temperaturbehandlung von 937 K und konnten die Bildung von La_2CoO_4 zeigen, während Ohta et al. bei einer Temperatur von 873 K für LiCoO_2 und Niob dotiertes LLZO keine Nebenphasen an der Grenzfläche fanden.^[46]

Weitere Arbeiten von Park et al. zeigen, dass eine Erhitzung der Grenzfläche LCO/LLZO (Al-Dotierung) auf 973 K die Diffusion von Aluminium aus dem LLZO verursacht, sodass das kubische LLZO zu tetragonalem LLZO umgewandelt wird.^[47] Jedoch wurde nicht über Nebenphasen berichtet.

Ren et al. berichten von Reaktionen zwischen LCO/LLZO (Ta-Dotierung) und NCM111/LLZO (Ta-Dotierung) bei 973 K unter Bildung von LaCoO_3 bzw. $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.^[48]

Uhlenbruck et al. beobachteten ebenfalls eine Reaktion in einer LCO/LLZO-(Ta-Dotierung) Mischung unter Bildung von LaCoO_3 . Die Reaktion ist erst bei Temperaturen über 1358 K stärker ausgeprägt.^[49]

Vardar et al. konnten für LCO/LLZO (Al-Dotierung) die Zersetzungsprodukte $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 und LaCoO_3 bei 773 K identifizieren.^[50]

In Arbeiten von Zhang et al. wurden für NCM111/LLZO (Ta-Dotierung) bei 873 K die Nebenphasen $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und LaNiO_3 gefunden.^[28]

Tabelle 1: Zusammenfassung der Stabilitätsuntersuchungen zwischen LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ (NCM111) und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). Dotierungselemente sind in Klammern angegeben.

Ref.	AM	FE (Dotierung)	Prozess	T	Nebenphasen	Atmosphäre	Heizdauer	Methode
^[45] [Kim2011]	LCO	LLZO	PLD (100 nm LCO Film)	937 K	La_2CoO_4	Luft	1 h	Nano-Elektronenbeugung
^[46] [Ohta2012]	LCO	LLZO (Nb)	PLD (500 nm LCO Film)	873 K	-	k.A.	k.A.	EDX
^[47] [Park2016]	LCO	LLZO (Al)	Mischen 1:4 (Gew.%)	973 K	-	Luft	1 h	XRD (Cu K_α)
^[48] [Ren2016]	LCO NCM111	LLZO (Ta)	Gemörsert 1:1 (vol.%)	973 K 973 K	LaCoO_3 $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_3$	Luft	1 h 1 h, 10 h	Raman Raman, XRD (Cu K_α)
^[49] [Uhlenbruck2017]	LCO	LLZO (Ta)	Gemörsert 1:1 (vol %) RF-Sputtering	1358 K 1073 K	LaCoO_3 LaCoO_3	Luft	2 h 10 min	XRD (Cu K_α)
^[50] [Vardar2018]	LCO	LLZO (Al)	RF-Sputtering (20-500 nm LCO Film)	773 K	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2CO_3 , LaCoO_3	Luft	4 h	Synchrotron-XRD XAS
^[28] [N.Zhang2018]	LCO NCM111	LLZO (Ta)	Kugelmahlen 1:1 (Gew.%)	873 K 973 K 873 K	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ LaCoO_3 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LaNiO_3	Luft	1 h	XRD (Cu K_α) XRD (Cu K_α), XAS XRD (Cu K_α)

Die vorliegende Dissertation trägt zur Forschung am CELEST (Zentrum für elektrochemische Energiespeicherung Ulm-Karlsruhe) bei und wurde im Rahmen des BMBF-geförderten Projektes „Festelektrolyte als Enabler für Lithium-Zellen In Automobilen Anwendungen“ (FELIZIA) durchgeführt.

β -Li₃PS₄ (BASF)

Im Rahmen dieses Projektes (FELIZIA) wurde der Feststoffelektrolyt β -Li₃PS₄ von dem Projektpartner BASF synthetisiert.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diesen in Hinblick auf die Struktur und Li⁺-Dynamik zu charakterisieren. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Untersuchung der Li-Diffusionspfade. Die Untersuchung der langreichweitigen und lokalen Struktur erfolgt durch Kombination von Pulver-Röntgenbeugung und Neutronenbeugung mit Magic-Angle-Spinning (MAS)-Kernspinnmagnetresonanz (NMR)-Spektroskopie an ⁶Li- und ³¹P-Kernen. Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen bei Temperaturen bis 973 K werden zur Untersuchung der thermischen Stabilität, Phasenübergänge und Schmelztemperatur von β -Li₃PS₄ durchgeführt. Die lokale und langreichweitige Li⁺-Dynamik werden durch temperaturabhängige statische ⁷Li-NMR-Linienformmessungen, ⁷Li-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsexperimente (T_1 und $T_{1\rho}$), ⁷Li-Feldgradienten (PFG)-NMR und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht.

75Li₂S-25P₂S₅

In der Literatur sind für das 75Li₂S-25P₂S₅-System noch keine ausreichenden Untersuchungen gemacht worden. Insbesondere der Amorphisierungsprozess mittels Kugelmahlen sowie die Kristallisation (einschließlich deren Kinetik), ausgehend von der amorphen Phase, sind noch nicht untersucht worden. Ob eine nanoporöse Struktur notwendig ist, um die β -Li₃PS₄-Phase bei Zimmertemperatur zu stabilisieren, ist ebenfalls noch ungeklärt.^{[29],[51]} In Bezug auf die Li⁺-Leitfähigkeit ist auch nicht hinreichend geklärt, ob für dieses System ein kristallines Material notwendig ist, wie es beispielsweise beim Li₇P₃S₁₁ der Fall ist.^{[21],[51],[52]}

Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb der Synthesemechanismus aufgeklärt und amorphes gegen kristallines Li₃PS₄ verglichen werden, um die oben erwähnten Punkte aufzuklären.

Hierfür werden die lokalen Strukturbausteine beim Amorphisierungsprozess mittels Röntgenbeugung (XRD), Ramanspektroskopie und ³¹P-MAS-NMR untersucht. Die strukturelle Entwicklung und die Phasenübergänge der glasartigen Probe während des

Aufheizvorgangs können mit Hochtemperatur-XRD beobachtet werden. Die Kinetik der Kristallisation wird durch Integration der Intensität der Bragg-Reflexe analysiert. Die kurz- und langreichweitige Li⁺-Dynamik in den amorphen und kristallinen Materialien wird mittels ⁷Li-NMR-Relaxometrie, PFG-NMR und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Die spezifischen Oberflächen werden mittels BET-Messungen bestimmt. Die Untersuchung der Morphologie erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Durch die Entwicklung eines Zelldesigns für Feststoffbatterien werden die amorphen und kristallinen Materialien in Vollzellen (Li-In | FE | NCM622/FE/Leitruß) elektrochemisch zyklisiert und verglichen. Ein solcher Vergleich ist nach bestem Wissen in der Literatur bis jetzt nicht bekannt.

Li(Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2})O₂/Li₇La₃Zr₂O₁₂

Die Untersuchung der Stabilität oxidischer Feststoffelektrolyte beim Sintern mit kommerziellen Kathodenmaterialien ist wichtig, um die Bildung unerwünschter Nebenphasen zu vermeiden oder geeignete Coatings auszuwählen, die die Grenzflächenwiderstände verringern. Dies ist nützlich, um ideale Komposite und optimale Prozessparameter zu entwickeln. Viele der oben erwähnten Veröffentlichungen zeigen HT-Untersuchungen an LCO/LLZO, es fehlen jedoch Untersuchungen an nickelreichem NCM (z.B. NCM622). Der Einfluss des Verhältnisses Kathodenmaterial/Feststoffelektrolyt wurde in der Literatur kaum betrachtet und meist fanden die HT-Experimente unter Luftaussetzung statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die thermische Stabilität von NCM622/LLZO-Mischungen in verschiedenen Verhältnissen 90:10, 70:30 und 50:50 (Gew. %) unter Argon-Atmosphäre untersucht. Dies soll mit Hilfe von *in situ* Synchrotron-HT-XRD-Messungen im Temperaturbereich zwischen 298 K und 1123 K erfolgen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Synthese

Der Feststoffelektrolyt β - Li_3PS_4 wurde einerseits von der Firma BASF zur Verfügung gestellt.

Der glasartige Feststoffelektrolyt $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ wurde durch mechanisches Mahlen von Li_2S und P_2S_5 hergestellt. Die Glaskeramik β - Li_3PS_4 wurde andererseits durch Kalzinieren der glasartigen Probe erhalten. Für das Kugelmahlen wurde zunächst eine Mischung aus 75 mol % Li_2S (Alfa Aesar 99,9 %) und 25 mol % P_2S_5 (Honeywell-Fluka 99 %) in einen 45 mL ZrO_2 -Mahlbecher zusammen mit 100 g ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 3 mm gegeben. Eine Charge von 4 g der Pulvermischung wurde mit einer Planeten-Kugelmühle (Pulverisette 7 Premium Line, Fritsch) unter Argonatmosphäre bei 510 U/min kugelgemahlen. Bis zu 350 Mahlzyklen (5 Minuten mahlen im Wechsel mit 15 Minuten Pause zum Abkühlen) wurden durchgeführt, um den Amorphisierungsprozess abzuschließen. Die Kalzinierung erfolgte in Al_2O_3 -Tiegeln, die unter Vakuum in Quarzglasröhrchen verschlossen waren (siehe Abbildung A18). Die mit „kalziniert“ gekennzeichnete Probe wurde eine Stunde lang im Ofen bei 523 K kalziniert und anschließend wurde die natürliche Abkühlung des Ofens auf Zimmertemperatur abgewartet. Die Aufheizrate betrug 4 K/min.

$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ (NCM622) wurde von BASF bereitgestellt. Die Synthese von LLZO (kubisch) erfolgte durch die Firma Schott AG. Die NCM622/LLZO-Mischungen wurden in den Gewichtsverhältnissen (90:10), (70:30) und (50:50) durch Mörsern unter Schutzgas (Argon) hergestellt.

4.2. Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Materialien vorgestellt.

4.2.1. Röntgendiffraktion (XRD)

Durch Röntgenbeugung kann die Zusammensetzung und die Kristallstruktur von Materialien untersucht werden.

Die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen kann als Reflexion der Röntgenstrahlen an einer Netzebenenschar angesehen werden (siehe Abbildung 5). Da die Atomabstände in einem Kristallgitter in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegen, wirken die Netzebenen in einem Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter.

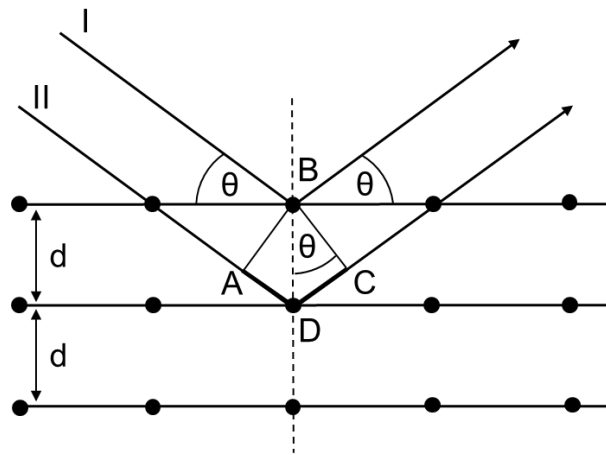


Abbildung 5: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen. Abbildung gezeichnet nach^[53].

Trifft ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge λ unter einem Einfallswinkel θ auf eine Netzebenenschar, deren Ebenen parallel im gleichen Abstand d vorliegen, werden die Strahlen I und II reflektiert und es kommt zur Interferenz. Nach dem Reflexionsgesetz sind dabei Einfalls- und Ausfallswinkel gleich. Der Strahl II legt bezogen zum Strahl I einen um die Strecke \overline{ADC} längeren Weg zurück. Eine konstruktive Interferenz findet nur dann statt, wenn der Weglängenunterschied \overline{ADC} ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ ist ($\overline{ADC} = n \cdot \lambda$; $n =$ Ordnung der Interferenz).

Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben.^[53]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (5)$$

Die Röntgenstrahlung kann mittels einer Röntgenröhre oder einem Synchrotron erzeugt werden.

Röntgenröhre

Eine Röntgenröhre besteht aus einem evakuierten Zylinder mit einer Glühkathode (üblicherweise aus Wolfram) und einer gekühlten metallischen Anode (bspw. aus Kupfer, Cobalt, Molybdän, Silber o.ä.). Aus der glühenden Kathode treten Elektronen aus, die durch das angelegte elektrische Feld zur Anode beschleunigt werden. Beim Aufprall der Elektronen auf die Anode werden die Elektronen abgebremst und senden Bremsstrahlung aus.^[54]

Wenn die kinetische Energie der Elektronen ausreicht, können die auftreffenden Elektronen ein Elektron aus einer Schale eines Anodenatoms herauslösen. Dabei wird das Elektron aus einer tiefer liegenden Schale auf ein höheres Niveau geschossen und es entsteht eine Lücke in der K-Schale. Durch den Sprung von Elektronen aus den höheren Schalen auf die tiefere Schale wird charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Wird eine Lücke in der K-Schale durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt, entsteht K_{α} -Strahlung. Wird die Lücke durch ein Elektron aus der M-Schale ersetzt, entsteht K_{β} -Strahlung. Bei der Röntgenbeugung wird meist monochromatische K_{α} -Strahlung angestrebt. Die Bremsstrahlung und die K_{β} -Strahlung werden durch z.B. Filter und Monochromatoren so weit wie möglich unterdrückt.

Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer aufgenommen, mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und einer Wellenlänge von $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$. Es wurde ein Germanium-111-Monochromator und ein Mythen-1K-Detektor (Dectris) verwendet. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software STOE Win XPOW3.03.

Für die HT-XRD-Messungen wurde jeweils die luftdicht verschlossene Quarzkapillare in einem Graphitofen platziert. N_2 wurde als Inertgas verwendet, um eine Oxidation des Graphitstabs zu verhindern. Die Heiz/Kühlrate betrug 323 K/min und die Belichtungszeit 1 h.

Zur Untersuchung nanokristalliner und amorpher Proben wurde zusätzlich die Methode der Paarverteilungsfunktion (PDF) verwendet, welche Informationen zur lokalen Ordnung der Atome liefert. Hierbei gibt die PDF die Wahrscheinlichkeit an, zwei Atome in einem Abstand r zu finden. Aus den erhaltenen PDF's können verschiedene Informationen gewonnen werden. Die Signalposition in einer PDF gibt die Bindungslänge zwischen den Atomen an, die Integration der Signalintensität liefert die Anzahl an Nachbaratome in einem bestimmten Abstand und die Signaltbreite gibt Aufschluss über die statische und dynamische Unordnung des betrachteten Atompaars.^[55]

Röntgenbeugungsexperimente zur Bestimmung von PDF's wurden bei Zimmertemperatur mit einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit Ag-K $_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 0,55940 \text{ \AA}$) durchgeführt. Es wurde ein Dectris Mythen-1K-Detektor verwendet. Pulverproben wurden in luftdichtverschlossenen Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm gemessen. Eine leere Kapillare wurde unter den gleichen Bedingungen gemessen und für die Untergrundkorrektur verwendet. Zur Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung wurde LaB $_6$ (NIST660a) gemessen. Die entsprechende Paarverteilungsfunktion wurde mit der xPDF-Suite mit einem $Q_{\max} = 17,3 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. $Q_{\text{damp}} = 0,0997 \text{ \AA}^{-1}$ wurde durch Anpassung der LaB $_6$ -PDF mittels PDFgui bestimmt.^{[56],[57]} Nanopartikelmodelle und deren PDFs wurden mit der Software DISCUS berechnet.^[58]

Synchrotron

Beim Synchrotron laufen Elektronen nahezu mit Lichtgeschwindigkeit auf einer ringförmigen Bahn. Um die Elektronen auf der vorgesehenen Kreisbahn zu halten, sind in den Kurven Elektromagneten angeordnet. Sie erzeugen starke Magnetfelder, die den Teilchen ihre Richtung vorgeben. Bei einem Ablenkmagnet verlieren die Teilchen einen Teil ihrer Energie, indem sie tangential zu ihrer Flugkurve elektromagnetische Strahlung (Synchrotronstrahlung) abgeben (Abbildung 6). Um eine intensivere Strahlung zu erzeugen, können Spezialmagnete (z.B. Undulatoren) in einem Speicherring verwendet werden. Diese bestehen aus hintereinander geschalteten abwechselnden Nord- und Südpolen und zwingen die Elektronen, sich auf einem engen Slalomkurs zu bewegen.^[53]

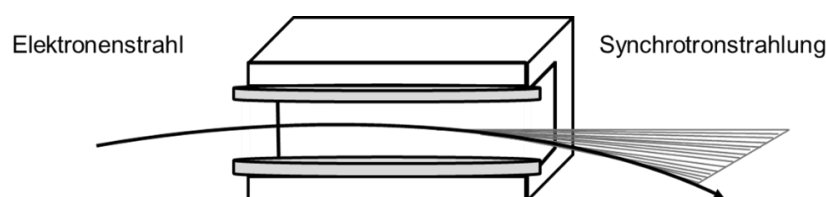


Abbildung 6: Ablenkmagnet mit elektromagnetischer Strahlausbildung. Abbildung gezeichnet nach^[59].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synchrotron-Messungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (Beamline P02.1) beim DESY in Hamburg mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,2076 \text{ \AA}$ durchgeführt.^[60] Zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung wurde ein 2D-Detektor (Perkin Elmer) verwendet und mit der Software Fit2D^[61] aus diesen 2D-Detektorbildern 1D-Diffraktogramme erzeugt.

Luftempfindliche Proben wurden in Glaskapillare mit einem Durchmesser von 0,5 mm gefüllt und luftdicht verschlossen. Für die Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen wurden 0,5 mm Quarzglas-Kapillare verwendet. Die Kapillare mit der Probe wurde in einem Keramikofen von Zimmertemperatur bis zu 973 K in Schritten von $\Delta T = 50$ K erhitzt. Die Belichtungszeit für jedes Beugungsmuster betrug 1 min.

Die Auswertung der Diffraktogramme (Rietveld-Verfeinerung) erfolgte mit der Fullprof Software.^[62] Das Prinzip der Rietveld-Verfeinerung beruht auf die Anpassung eines berechneten Diffraktogramms an eine Messung. Dazu wird zunächst aus bekannten Kristallstrukturen und gerätespezifischen Parametern ein Diffraktogramm modelliert. In den nachfolgenden Verfeinerungsschritten wird das Modell anhand von analytischen Funktionen (z. B. Gauß- und Lorentzfunktionen) iterativ an das gemessene Diffraktogramm angepasst. Die Verfeinerung ist beendet, wenn Modell und Messung mit einer gewünschten Genauigkeit übereinstimmen. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem VESTA-Programm.^[63]

4.2.2. Neutronendiffraktion (ND)

Neutronen besitzen keine elektrische Ladung und interagieren daher nur mit dem Atomkern und nicht mit seiner Elektronenhülle. Die Streuleistung eines Atoms wird dabei durch die Streulänge b beschrieben, welche im Gegensatz zum Formfaktor f bei Röntgenstrahlen unabhängig von dem Streuwinkel ist. Die Streuleistung hängt von der Kernstruktur ab und kann zwischen den Isotopen eines Elements stark variieren. So können leichte Atome, wie z.B. Li, mit Neutronenbeugung detektiert werden.

Zur Erzeugung von Neutronenstrahlen kommen Kernreaktoren zum Einsatz. Im Kernreaktor werden durch Spaltung von ^{235}U schnelle Neutronen freigesetzt und durch einen Moderator (meist Wasser) abgebremst. Je nach Temperatur des Moderators werden unterschiedliche Wellenlängen erreicht. Durch Wechselwirkung mit schwerem Wasser (D_2O) resultieren thermische Neutronen.^[64]

Neutronendiffraktionsmessungen wurden am hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI (Forschungsneutronenquelle FRM-II, Garching b. München, Deutschland) von Dr. Anatolij Senyshyn durchgeführt. Monochromatische Neutronen ($\lambda = 1,5482$ und $2,5360$ Å) wurden bei einem Abflugwinkel von 155° unter Verwendung der 551 und 331 Reflexionen eines vertikal

fokussierenden Ge-Monochromators erhalten. Ein vertikaler positionsempfindlicher Multidetektor bestehend aus 80 ^3He Röhren wurde in einen 2θ Winkelbereich von 160° eingesetzt. Die Messungen wurden in Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt.

Die Pulverprobe wurde unter Argon in einem zylindrischen dünnwandigen Vanadiumbehälter mit einem Durchmesser von 10 mm eingefüllt und mit Indiumdraht abgedichtet. Zwei Diffraktogramme bei verschiedenen Wellenlängen wurden aufgenommen und die Belichtungszeit wurde auf 12 h pro Diffraktogramm eingestellt.

Die Datenanalyse erfolgte mit der Rietveld-Methode unter Verwendung des FullProf-Softwarepakets. Ein einzelnes Strukturmodell wurde für die gleichzeitige Anpassung an die ND-Daten bei zwei Wellenlängen und dem Röntgenbeugungsdatensatz (XRD) verwendet. Zur Modellierung der Reflex-Profilform, wurde die Pseudo-Voigt-Funktion gewählt. Der Hintergrundbeitrag wurde mit Hilfe einer linearen Interpolation zwischen ausgewählten Datenpunkten bestimmt. Instrumentelle Auflösungsfunktionen wurden mittels der Referenzproben $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ und LaB_6 in Neutronen- bzw. Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt. Der Skalierungsfaktor, die Nullwinkelverschiebung, die Profilformparameter, die Auflösungsparameter (Caglioti), die Asymmetrie- und Gitterparameter sowie fraktionelle Koordinaten der Atome und deren Verschiebungsparameter wurden während der Anpassung variiert. Da die Besetzung der Gitterplätze keine nennenswerten Abweichungen bei der Anpassung zeigte, wurden diese auf ihren Nennwerten fixiert, um Korrelationen mit den Verschiebungsparametern zu vermeiden. Kristallstrukturen wurden mit Hilfe von VESTA dargestellt.

4.2.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Mittels der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) kann die lokale Struktur von Molekülen und Kristallen und die Ionendynamik in Feststoffen untersucht werden. Letzteres erfolgt über verschiedene NMR-Techniken, wie die Temperaturabhängigkeit der Linienform, die NMR-Relaxometrie und die Feldgradienten-NMR-Spektroskopie. Anhand der verschiedenen Techniken ist es möglich, den lokalen und langreichweitigen Ionentransport zu untersuchen.

Im Folgenden werden die Grundlagen zur NMR-Spektroskopie erläutert und auf die verschiedenen NMR-Techniken und Pulsfolgen eingegangen.

Atomkerne bei der entweder die Ordnungszahl, die Massenzahl oder beide ungerade sind besitzen einen Drehimpuls P (Kernspin).

$$P = \sqrt{I \cdot (I + 1)} \cdot \hbar \quad (6)$$

Hierbei ist h die Planck-Konstante; $\hbar = h/2\pi$ und I die Kernspinquantenzahl.

Durch den Kernspin wird aufgrund der elektrischen Ladung des Atomkerns ein magnetisches Moment μ erzeugt.

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (7)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, das eine stoffspezifische Konstante darstellt und die Nachweisempfindlichkeit eines Kerns im NMR-Experiment bestimmt.

Kerne mit $I = 0$ besitzen kein magnetisches Moment und können folglich nicht mittels der NMR-Spektroskopie detektiert werden.

Wird ein Kern mit dem Drehimpuls P und dem magnetischen Moment μ in ein Magnetfeld gebracht, so können sich die Kerne in $2I+1$ Richtungen zum Magnetfeld orientieren. Dabei führen sie eine Präzessionsbewegung mit der Larmorfrequenz ω_L um die Feldrichtung aus.

Die Larmorfrequenz ist proportional zur Stärke des Magnetfeldes B_0 und kann mit der Larmorgleichung berechnet werden.

$$\omega_L = \gamma \cdot B_0 \quad (8)$$

In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes besitzen die Atomkerne im Grundzustand jeweils die gleiche magnetische Energie. Wird nun ein äußeres Magnetfeld angelegt, spaltet das magnetische Energieniveau in $2I + 1$ unterschiedliche Energieniveaus auf. Dieser Vorgang wird als Zeemann-Effekt bezeichnet. Für beispielsweise einen ${}^7\text{Li}$ -Kern mit $I = 3/2$ führt dies zu einer Aufspaltung in vier verschiedene Energieniveaus.

Der Energieunterschied zweier benachbarter Energieniveaus wird dabei umso größer je größer das angelegte Magnetfeld ist.

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (9)$$

Im thermischen Gleichgewicht besetzen die Kerne die verschiedenen Energiezustände gemäß der Boltzmann Verteilung.

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}} \quad (10)$$

N_1 : Besetzung des höheren Energie-Niveaus

N_2 : Besetzung des niedrigeren Energie-Niveaus

k_B : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

Durch die Einstrahlung einer elektromagnetischen Welle ($E = h \cdot \nu_1$) wird Energie zugeführt und es werden Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus induziert. Dabei sind nur Übergänge erlaubt, bei der sich die Magnetquantenzahl m um 1 ändert. Damit es zur sogenannten Resonanz kommt, muss die Frequenz ν_1 genau mit der Larmorfrequenz des jeweiligen Kerns übereinstimmen.

Beim Übergang vom energieärmeren ins energiereichere Niveau erfolgt eine Energieabsorption, während beim Wechsel der Kerne vom höheren ins niedrigere Energieniveau Energie emittiert wird. Da sich gemäß Gleichung (10) zu Beginn mehr Kerne im energieärmeren Niveau befinden, überwiegt die Absorption. Diese Energieabsorption wird als Resonanzsignal registriert.

Das Resonanzsignal hängt einerseits von γ und B_0 ab, andererseits von der chemischen Umgebung des jeweiligen Kerns. Durch die Elektronen, die einen Kern umgeben, wird ein Magnetfeld induziert, das das angelegte Magnetfeld B_0 am Ort des Kerns verändert. Die Veränderung des äußeren Magnetfeldes wird als Abschirmung bezeichnet und durch die Abschirmungskonstante σ beschrieben. Das tatsächliche Magnetfeld am Ort des Kerns B_{lok} beträgt:

$$B_{\text{lok}} = (1 - \sigma) \cdot B_0 \quad (11)$$

Dadurch erhält man für Kerne mit verschiedenen chemischen Umgebungen Resonanzsignale bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen ν .

Die Positionen der Resonanzsignale eines NMR-Spektrums werden auf ein Referenzsignal bezogen. Dies wird durch die chemische Verschiebung beschrieben:

$$\delta = \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} \quad (12)$$

wobei ν_0 die Resonanzfrequenz der Referenzsubstanz darstellt.^[65]

In dieser Arbeit wurden als Referenzsubstanzen 1M LiCl für ${}^{6/7}\text{Li}$ und H_3PO_4 (85 %) für ${}^{31}\text{P}$ verwendet.

Pulsverfahren

Beim Pulsverfahren können durch ein kontinuierliches Frequenzband alle Kerne einer Sorte gleichzeitig angeregt werden. Dazu wird ein B_1 -Wechselfeld in x-Richtung von hoher Intensität und kurzer Dauer (μs) auf die Probe eingestrahlt. Durch die Wahl einer geeigneten Pulslänge und Frequenz sind in dem Band alle benötigten Resonanzfrequenzen der zu untersuchenden Kerne enthalten.^[66]

Im Laborkoordinatensystem in Abwesenheit von B_1 präzediert die Gesamtmagnetisierung mit der Larmorfrequenz ω_L um das angelegte Magnetfeld in z-Richtung. Verwendet man ein rotierendes Koordinatensystem (x', y', z'), das mit der gleichen Frequenz ω_0 um die z-Achse rotiert, so ergibt sich ein statischer Gesamtmagnetisierungsvektor M .

Das B_1 -Feld bewirkt eine Auslenkung der Gesamtmagnetisierung M um die z' -Achse des rotierenden Koordinatensystems. Dabei bestimmt die Länge des Pulses den Winkel, um den der Magnetisierungsvektor aus der z' -Achse gedreht wird. Ein 90° - oder $\pi/2$ -Puls dreht die Magnetisierung genau auf die y' -Achse, d.h. die Energieniveaus sind gleich besetzt. Nach einem 180° oder π -Puls zeigt die Gesamtmagnetisierung in $-z'$ -Richtung und die Kerne besetzen überwiegend das energiereichere Niveau.

Die Empfängerspule, die hier mit der Senderspule identisch ist, ist in der Regel entlang der y-Achse angeordnet, so dass nach einem 90° -Puls das in der Spule induzierte Signal maximal ist, während nach einem 180° -Puls kein Signal registriert wird. Wird nun das B_1 -Feld abgeschaltet, wird in der Spule ein Spannungssignal induziert. Das Signal nimmt mit der Zeitkonstanten T_2^* exponentiell ab, da die Transversalkomponenten (M_x und M_y) der Magnetisierung M zerfallen. Die Geschwindigkeit der Abnahme wird zudem von Feldinhomogenitäten ΔB_0 bestimmt.

Der erhaltene FID (*Free Induction Decay*) beinhaltet alle Informationen eines NMR-Spektrums, allerdings als Funktion der Zeit. Zur Interpretation des Spektrums wird üblicherweise über eine Fourier-Transformation das zeitabhängige Signal in ein frequenzabhängiges Signal umgewandelt.^[67]

4.2.3.1. MAS-NMR

In Feststoffen kommt es durch winkelabhängige Wechselwirkungen wie z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Quadrupolwechselwirkungen zur einer starken Linienverbreiterung. Um dieser entgegenzuwirken wird das sogenannte Magic-Angle-Spinning eingesetzt. Hierbei werden durch Rotieren der Probe unter einem Winkel von $54,7^\circ$ („magischer Winkel“) relativ zum Magnetfeld die meisten Wechselwirkungen im Feststoff zeitlich ausgemittelt.

^6Li und ^{31}P MAS-NMR-Spektroskopie wurden mit einem Bruker Avance-500MHz-Spektrometer bei einem Magnetfeld von 11,7 T, mit den entsprechenden Resonanzfrequenzen von 73,6 und 202,5 MHz, durchgeführt. Für diese Messungen wurde die Probe jeweils in einem 2,5-mm-Zirkoniumoxid-MAS-Rotor unter Argon verpackt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 20 kHz und die Spektren wurden mit einer Hahn-Echo-Pulsfolge^[68] aufgenommen.

4.2.3.2. Temperaturabhängigkeit der Linienform

Durch die Bewegung der Ionen zwischen den verschiedenen Plätzen werden bei erhöhten Temperaturen die Resonanzfrequenzen zeitlich ausgemittelt. Wird die Hüpfrequenz größer als die Breite der Linie, setzt „Bewegungsvermählerung“ (engl. motional narrowing) ein.

Durch Auftragung der Linienbreite FWHM als Funktion der Temperatur kann eine erste Abschätzung über die Aktivierungsenergie der einzelnen Ionensprünge gemacht werden. Hierzu wird das semi-empirische Modell nach Hendrickson und Bray verwendet (Gleichung (13)).^[69]

$$\Delta\vartheta(T) = \Delta\vartheta_R \cdot \left[1 + \left(\frac{\Delta\vartheta_R}{B} - 1 \right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right) \right]^{-1} + D \quad (13)$$

$\Delta\vartheta(T)$: Zentralliniensbreite bei der Temperatur T

D : Linienverbreiterung durch temperaturunabhängige Effekte

k_B : Boltzmann-Konstante

E_A : Aktivierungsenergie

B : Linienbreite der thermisch angeregten Ionen

$\Delta\vartheta_R$: Linienbreite des starren Gitters (nicht angeregter Zustand)

Temperaturabhängige statische ${}^7\text{Li}$ -NMR-Linienformmessungen erfolgten mit Hilfe eines Bruker-200MHz-Spektrometers bei einem Magnetfeld von 4,7 T (77,8 MHz für ${}^7\text{Li}$). Zur Messung wurden die Proben in 10 mm breiten Glasampullen luftdicht verschlossen. Die Spektren wurden im Temperaturbereich von 223 bis 573 K mit einer Quadrupolar-Echo-Sequenz aufgenommen. Der Radiofrequenz-Pulsabstand betrug $30\ \mu\text{s}$ und die $\pi/2$ -Pulslänge lag zwischen 2,5 und 3,5 μs . Zweiunddreißig Scans wurden für jedes Spektrum erfasst.

4.2.3.3. NMR Relaxometrie

Relaxationsprozesse sind die Folge von Energieübergängen zwischen Spin-Zuständen (Energie-Niveaus). Die Übergänge werden durch lokale Magnetfelder induziert, die aufgrund der Bewegung der Li-Ionen fluktuieren. Diese Fluktuationen werden über die spektrale Dichte $J(\omega)$ beschrieben.

$$J(\omega) \sim \frac{\tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (14)$$

Wenn das System aus dem Gleichgewicht gebracht wird, z.B. durch einen RF-Puls, wird es direkt nach Abschalten des Pulses gemäß der Boltzmann-Verteilung wieder in den Gleichgewichtszustand relaxieren. Die dabei auftretenden Relaxationsprozesse können mit zwei verschiedenen Relaxationszeiten T_1 und T_2 beschrieben werden:

Relaxationszeit T_1

Da durch den Puls Energie auf das Spinsystem übertragen wird, muss die aufgenommene Energie an die Umgebung („das Gitter“) abgegeben werden. Die Zeit, die zur Rückkehr in den Gleichgewichtszustand $M_z = M_0$ nötig ist, wird longitudinale oder Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 genannt.^[70]

Relaxationszeit T_2

Nach einem 90° -Puls liegt M auf der y' -Achse. Durch die Relaxation fächern die in Phase präzedierenden Kernspins auf, wodurch die Phasenkohärenz verloren geht und die Quermagnetisierung $M_{y'}$ abnimmt. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme wird durch die transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beschrieben. Die Energie der Spin-Spin-Relaxation ändert sich dabei nicht, da die Besetzungsverhältnisse gleichbleiben.^[65]

Aus der Temperaturabhängigkeit lassen sich Parameter der lokalen Dynamik ermitteln, wie z.B. Hüpfraten τ^{-1} und Aktivierungsenergien E_A der einzelnen Ionensprünge. Hierfür wird der Reziprokwert der T_1 -Relaxationszeit gegen den Reziprokwert der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf von T_1^{-1} kann nach dem Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP) beschrieben werden.^[71]

$$T_1^{-1} \sim \left(\frac{\tau}{1 + \omega_L^2 \cdot \tau^2} + \frac{4 \cdot \tau}{1 + 4 \cdot \omega_L^2 \cdot \tau^2} \right) \quad (15)$$

Hierbei ist ω_L die Larmor-Frequenz bei dem gegebenen Magnetfeld und τ_c die Korrelationszeit, die einer mittleren Verweilzeit zwischen zwei Ionensprünge entspricht. Folglich ist ihr Kehrwert τ^{-1} die Hüpfrate der Lithium-Ionen.

Ein ähnlicher Ausdruck wird für die Spin-Gitter-Relaxationsrate $T_{1\rho}^{-1}$ im rotierenden Bezugssystem verwendet.

$$T_{1\rho}^{-1} \sim \left(\frac{6 \cdot \tau}{1 + 4 \cdot \omega_1^2 \cdot \tau^2} + \frac{10 \cdot \tau}{1 + \omega_L^2 \cdot \tau^2} + \frac{4 \cdot \tau}{1 + 4 \cdot \omega_L^2 \cdot \tau^2} \right) \quad (16)$$

Hierbei ist ω_1 die Larmor-Frequenz im Spin-locking-Feld.

Die Temperaturabhängigkeit von τ^{-1} kann allgemein mit einem Arrhenius-Ausdruck beschrieben werden.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \quad (17)$$

Durch Anpassung von Gleichung (15) – (17) an die T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$ Daten kann die mittlere Sprungrate der Li-Ionen und die erforderliche Aktivierungsenergie E_A für die einzelnen Sprünge berechnet werden.

Aus der mittleren Hüpfrate τ^{-1} und einer mittleren Sprunglänge l (Abstand zwischen zwei benachbarten Li-Plätzen) kann mittels der Einstein-Smoluchowski-Gleichung auch der Diffusionskoeffizient D abgeschätzt werden.^{[72],[73]}

$$D = f \cdot \frac{l^2}{6 \cdot \tau} \quad (18)$$

Mit dem berechneten Diffusionskoeffizienten erfolgt über die Nernst-Einstein-Gleichung eine Abschätzung der Li-Ionenleitfähigkeit.^[74]

$$\sigma_{Li} = \frac{D \cdot N_{Li} \cdot q^2}{k_B \cdot T} \quad (19)$$

Hierbei ist N_{Li} die Konzentration der Li-Ionen und q deren Ladung.

Experimentell lässt sich die T_1 -Relaxationszeit auf zwei verschiedene Arten bestimmen. Beim Inversion-Recovery-Experiment wird eine 180° - τ - 90° -Pulsfolge verwendet (siehe Abbildung 7).

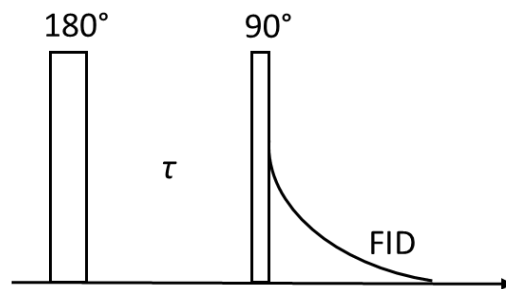


Abbildung 7: Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 über das Inversion-Recovery-Experiment.

Zuerst wird ein 180° -Puls eingestrahlt, der die Gesamtmagnetisierung M auf die $-z'$ -Achse dreht. Dann folgt eine Wartezeit τ , bei der die Magnetisierung wieder entlang der z' -Achse anwächst von ihrem Anfangswert $-M$ über den Nulldurchgang bis zurück zum Gleichgewichtszustand. Nach der Wartezeit τ wird ein 90° -Puls eingestrahlt, durch den die vorhandene Magnetisierung M_z auf die y' -Achse gedreht wird und damit sichtbar gemacht werden kann. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Experiments mit unterschiedlichen Wartezeiten τ und anschließender Auftragung des FIDs gegen die Wartezeit kann die Relaxationszeit T_1 ermittelt werden. Dabei ist es notwendig, die Wartezeit τ schrittweise bis zu ausreichend hohen Werten zu erhöhen (mind. $5 T_1$), damit das System zurück in den Gleichgewichtszustand relaxieren kann.

Eine weitere Methode zur Messung von T_1 ist das Saturation-Recovery-Experiment (Abbildung 8). Dieses wird insbesondere bei breiten Signallinien wie beispielsweise in quadrupolaren Kernen und bei langen T_1 -Zeitkonstanten verwendet.

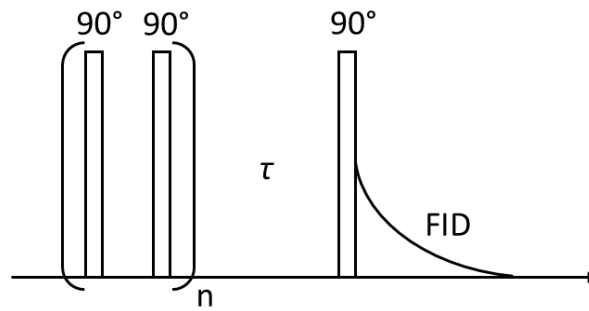


Abbildung 8: Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit T_1 über das Saturation-Recovery-Experiment.

Bei dieser Pulssequenz wird die z' -Magnetisierung mehrfach um 90° ausgelenkt, bis kein Signal mehr sichtbar ist. Das System beginnt zu relaxieren und nach einer bestimmten Wartezeit τ wird durch einen zweiten 90° -Puls die vorhandene Quermagnetisierung sichtbar gemacht.

Die Relaxationszeit T_1 ist besonders empfindlich auf Bewegungsprozesse mit Korrelationsraten im MHz-Bereich. Im Gegensatz dazu ermöglichen $T_{1\rho}$ -Messungen, Sprungprozesse zu erfassen, die im Hz- bis kHz-Bereich liegen.

Zur Messung von $T_{1\rho}$ wird die Spin-locking-Pulsfolge verwendet (siehe Abbildung 9). Bei dieser Methode wird die Gesamtmagnetisierung M_ρ durch einen 90° -Puls auf die y' -Achse gedreht und dort durch kontinuierliche Einstrahlung eines B_1 -Wechselfeldes fixiert. Die Abnahme von M_ρ kann durch Auftragung der FID-Flächen oder Amplituden als Funktion der locking-Zeit t_{lock} ermittelt werden.^[75]

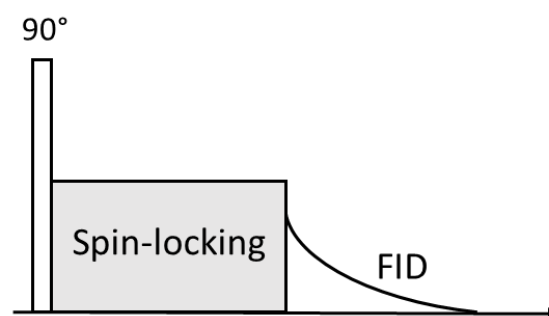


Abbildung 9: Spin-locking-Pulsfolge zur Bestimmung der Relaxationszeit $T_{1\rho}$.

Die in dieser Arbeit durchgeführten T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen erfolgten an einem Bruker-200MHz-Spektrometer bei einem Magnetfeld von 4,7 T (77,8 MHz für ^7Li).

^7Li -NMR- T_1 -Messungen wurden im Temperaturbereich von 210 bis 573 K mit einer Saturation-Recovery-Pulsfolge durchgeführt. Der Temperaturbereich für $T_{1\rho}$ -Messungen lag

zwischen 303 - 453 K und es wurde eine Spin-locking-Pulsfolge mit einem Spin-locking-Feld, welches einer Frequenz von 37,7 kHz entspricht, verwendet.

Neben der lokalen Dynamik kann auch der langreichweitige Transport der Lithium-Ionen untersucht werden. Hierfür kommt die PFG-NMR-Methode zum Einsatz, die empfindlich gegenüber Bewegungen auf Zeitskalen von ca. 1 s ist und damit gegenüber Bewegungen der Li-Ionen über mehrere Mikrometer (abhängig vom Diffusionskoeffizienten).

4.2.3.4. Feldgradienten NMR (PFG-NMR)

Statt ein homogenes Magnetfeld anzulegen wird mit Hilfe spezieller Gradientenspulen ein linearer Magnetfeldgradient in Magnetfeldrichtung über die Probe angelegt. Dadurch werden die Resonanzfrequenzen der Li-Ionen ortsabhängig. Der angelegte Gradientenpuls erzeugt ein Magnetfeld, welches innerhalb der Probe variiert. Folglich ist ein Ion in einem bestimmten Bereich der Probe einem anderen Magnetfeld ausgesetzt als ein Ion in einem anderen Probenbereich. Der erste Pulsgradient codiert jeweils die Kernspins entsprechend der Position mit einem Phasenwinkel der Präzession. Nach dem Codierungs-Gradienten diffundieren die Ionen innerhalb einer vorgegebenen Diffusionszeit Δ . Dann wird ein zweiter Pulsgradient zur Decodierung angelegt, um die Phasenänderungen (durch die Codierung) umzukehren. Wenn ein Teilchen zwischen der Codierung und Decodierung von einem Ort zum anderen diffundiert, dann wird das Magnetfeld, welches vom Decodierungs-Gradienten erzeugt wird, nicht die Phasencodierung, die vom ersten Gradienten erzeugt wurde, umkehren können. Die Folge davon ist eine Dämpfung der Intensität des generierten Echos.^[76]

Aus der Intensitätsdämpfung ist es mit der Stejskal-Tanner-Gleichung möglich, durch Variation der Feldgradientenstärke g , den Diffusionskoeffizienten D zu bestimmen.^[77]

$$I = I_0 \cdot e^{-D \cdot \gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot (\Delta - \delta/3)} \quad (20)$$

I : Signalintensität in Anwesenheit des Pulsgradienten

I_0 : Signalintensität in Abwesenheit des Pulsgradienten

γ : Gyromagnetisches Verhältnis

g : Feldgradientstärke

Δ : Diffusionszeit

δ : Gradientenpulslänge

Mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung für die Diffusionskoeffizienten kann mit Gleichung (21) die Aktivierungsenergie für den langreichweitigen Transport der Lithium-Ionen berechnet werden.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \quad (21)$$

Gradientenpulse verursachen häufig Wirbelströme (engl. eddy currents) in den metallischen Strukturen der Proben und dem umliegenden Magneten. Diese Wirbelströme erzeugen magnetische Felder, die das Magnetfeld an der Probe langsam abschwächen lassen, was zu Verzerrungen der Spektren führen kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, Wirbelströme zu vermeiden bzw. ihren Einfluss zu minimieren. Dies kann z.B. durch Abschirmung der Feldgradientspulen und durch Verwendung spezieller Gradientpulsfolgen erreicht werden.^{[78],[70]}

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ⁷Li-PFG-NMR-Messungen wurden die Proben in 5mm-Glasröhrchen gefüllt und luftdicht verschlossen. Die Messungen wurden an einem Bruker-Avance-300MHz-Spektrometer mit einer ⁷Li-Frequenz von 116 MHz durchgeführt. Die maximale Gradientstärke betrug 30 T/m. Zur Minimierung der Wirbelströme wurde eine stimulierte Echopulsfolge mit bipolaren Gradientenpulsen verwendet.^[79]

4.2.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe einer Glühkathode oder einer Feldemissionskathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der anschließend durch ein elektrisches Feld beschleunigt wird und dann die Probe Zeile für Zeile abtastet. Die auf die Probe auftreffenden Primärelektronen können elastisch und unelastisch gestreut werden. Rückstreuelektronen haben einen vorwiegend elastischen Streuprozess erfahren und besitzen eine Energie nahe der Primärelektronenenergie. Sekundärelektronen werden durch Wechselwirkung mit den Elektronen der Atomhüllen emittiert und besitzen eine geringe Energie. Da sie aus einer dünnen Schicht nahe der Oberfläche stammen geben sie Aufschluss über die Topographie der Probe.^[80]

In dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung der Partikelgröße und Morphologie mit einem Zeiss-Merlin-Mikroskop. Die Beschleunigungsspannung betrug 5 kV und es wurde ein InLens-Detektor verwendet.

4.2.5. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie stellt eine wichtige Methode dar, die zur Strukturaufklärung von Verbindungen dient. Bei der Raman-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischer Laser-Strahlung bestrahlt und die Frequenzen der Streustrahlung analysiert. Ein geringer Teil des Laserlichtes wird dabei inelastisch gestreut, d.h. neben der Frequenz der Primärstrahlung (Rayleigh-Streustrahlung) tritt auch Strahlung mit niedrigerer sowie höherer Frequenz auf (Stokes/Anti-Stokes-Streuung). Diese inelastische Streuung wird als Raman-Streustrahlung bezeichnet und wird von Molekülschwingungen und Molekülrotationen verursacht.^[81]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Raman-spektroskopischen Untersuchungen mit einem LabRAM-HR-Evolution-Spektrometer (HORIBA Scientific) unter Verwendung eines Objektivs mit 100-facher Vergrößerung und einer Anregungswellenlänge von 632,81 nm durchgeführt. Die spektralen Daten wurden mit Belichtungszeiten von 10 s und mit 15 Akkumulationen über den Wellenzahlbereich von 100 bis 1198 cm^{-1} erfasst. Die Proben wurden in luftdicht verschlossenen Glaskapillaren vermessen. Alle Raman-Spektren wurden mit der Horiba LabSpec 6 Software auf ihre Basislinie korrigiert und auf eins normiert.

4.2.6. Thermogravimetrie (TG) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Thermogravimetrie (TG) ist ein Verfahren zur thermischen Analyse, bei dem die Masse einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt wird.

Um Vorgänge wie Schmelzen, Kristallisation, Phasenumwandlungen, Zersetzungen usw. untersuchen zu können, muss eine weitere thermische Messmethode hinzugezogen werden. Eine solche Messmethode stellt die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) dar. Hierbei wird die Differenz des Wärmestromes zu der Probe und zu einer Referenzprobe als Funktion der Temperatur gemessen. Als Referenzprobe kann ein leerer Al_2O_3 -Tiegel verwendet werden.^[82]

Die TG- und DSC-Messungen wurden in einem Al_2O_3 -Tiegel mit dem Gerät des Typs STA 449C Jupiter (Netzsch) unter Argon durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

4.2.7. Impedanzspektroskopie (EIS)

Mittels der Impedanzspektroskopie kann die Leitfähigkeit von Feststoffelektrolyten bestimmt werden. Hierbei wird eine sinusförmige Wechselspannung $U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$ auf eine Zelle mit blockierenden Metallelektroden angelegt und die um den Phasenwinkel ϕ verschobene Stromantwort $I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi)$ bei verschiedenen Anregungsfrequenzen gemessen. Das Verhältnis aus Wechselspannung und Wechselstrom gibt die Impedanz Z an, welche als komplexe Größe dargestellt wird. Die Variation von Z bei verschiedenen Frequenzen kann in einem Nyquist-Plot dargestellt werden.^[14] Hierbei wird die imaginäre Komponente der Impedanz Z'' gegen die reale Komponente Z' für abnehmende Frequenzen aufgetragen.

Zur Analyse der Impedanzergebnisse werden verschiedene Ersatzschaltbilder benötigt. Für eine sogenannte RC-Schaltung (Parallelschaltung aus einem Widerstand R und einer Kapazität C), liefert die Impedanzspektroskopie einen Halbkreis im Nyquist-Plot. Für abgeflachtere Halbkreise wird anstelle der Kapazität ein Konstantphasenelement CPE verwendet.

Die Impedanz eines CPE-Elements lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q (i\omega)^n} \quad (22)$$

Ist der Parameter $Q = C$ und $n = 1$, so entspricht das CPE Element einem idealen Kondensator. Für $Q = R^{-1}$ und $n = 0$ entspricht es einem reinen Widerstand.

Korn- und Korngrenzwiderstände können an der Z' -Achse abgelesen werden. Die Kapazitätswerte werden mit Hilfe der Gleichung (23) ermittelt, wobei ω_{max} die Winkelfrequenz am Maximum des Halbkreises im Nyquist-Plot entspricht.

$$\omega_{\text{max}} = \frac{1}{R \cdot C} \quad (23)$$

Anhand der Größenordnung der ermittelten Kapazitätswerte können die Impedanzen verschiedener Probenregionen (Korn, Korngrenzen und Elektrode) zugeordnet werden.

Aus den Widerständen kann die resultierende Ionenleitfähigkeit bei bekannter Dicke d und Fläche A der Probe bestimmt werden.^{[83],[84]}

$$\sigma = \frac{d}{A \cdot R} \quad (24)$$

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an den Proben (mit Pelletgeometrie, 60 mg, 425 μm Dicke, 10 mm Durchmesser) wurde mit einer EC-Lab Elektrochemie VMP-300 Biologic im Frequenzbereich von 7 MHz bis 1 Hz bei einer Signalamplitude von 10 mV durchgeführt. Die Pellets wurden mit einem Druck von 380 MPa vorbereitet und der Druck bei der EIS war 50 MPa. Es wurden blockierende Elektroden aus Edelstahl verwendet. Impedanzdiagramme wurden mit der Software RelaxIS angepasst. Abbildung 10 zeigt das zur Auswertung verwendete Ersatzschaltbild.

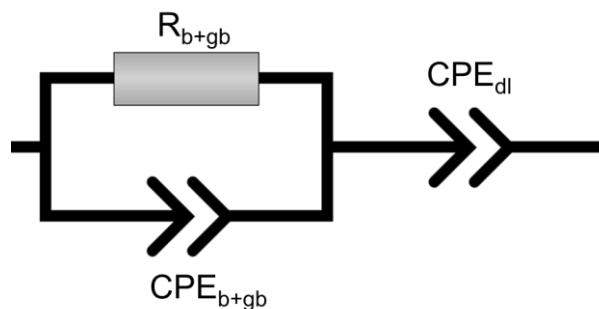


Abbildung 10: Ersatzschaltbild zur Auswertung mit einem CPE und einem RCPE-Glied in serieller Schaltung. Mit dl = Doppelschicht, b = Korn und gb = Korngrenze.

4.2.8. Stickstoff-Sorptionsmessungen

Die adsorbierte Gasmenge an einer Feststoffoberfläche wird durch Adsorptionsisothermen dargestellt, da sich bei einer bestimmten Temperatur zwischen dem adsorbierten Gas und dem im freien Gasraum befindlichen Gas ein Gleichgewicht einstellt.

Aus der Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme von N_2 bei 77 K ist es möglich, die spezifische Oberfläche von Festkörpern zu ermitteln. Hierfür wird die BET-Methode von Brunauer, Emmett und Teller verwendet, die eine Mehrschichtadsorption berücksichtigt. Grundlage für die Auswertung bildet Gleichung (25):

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot n_a} = \frac{C - 1}{C \cdot n_{\text{mono}}} \left(\frac{p}{p^0} \right) + \frac{1}{C \cdot n_{\text{mono}}} \quad (25)$$

Mit der adsorbierten Stoffmenge n_a beim Relativdruck p/p^0 , dem Sättigungsdampfdruck p^0 , der Monoschichtkapazität n_{mono} und dem Energieparameter C .

Trägt man $\frac{p}{(p^0 - p) \cdot n_a}$ gegen $\frac{p}{p^0}$, so erhält man eine Gerade im Bereich von $0 \leq \frac{p}{p^0} \leq 0,3$.

Mit der Steigung $\frac{c-1}{c \cdot n_{\text{mono}}}$ und dem Achsenabschnitt $\frac{1}{c \cdot n_{\text{mono}}}$ können C und n_{mono} bestimmt werden.

Aus der Belegung einer Monolage n_{mono} kann mit Gleichung (26) die BET-Oberfläche A_{BET} ermittelt werden.

$$A_{\text{BET}} = n_{\text{mono}} \cdot N_{\text{A}} \cdot \sigma \quad (26)$$

Hierbei ist σ der Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls. Für die Adsorption von N_2 bei 77 K ist $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$.^[85]

Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden an einem Quantachrome Quadrasorb evo Instrument durchgeführt. Die verwendeten Messparameter waren 0,05 Torr Drucktoleranz, 60 s Gleichgewichtszeit und 120 s Gleichgewichts-Timeout. Die Brunauer-Emmett-Teller (BET) spezifische Oberfläche wurde aus fünf Datenpunkten bei einem Relativdruck (p/p_0) zwischen 0,1 und 0,25 ermittelt.

4.3. Elektrochemisches Zyklieren

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an einem VMP (Perkin Elmer Instruments, USA) Mehrkanal-Potentiostat mit der Bediensoftware EC-Lab durchgeführt. Die Lagerung der Zellen während des Tests erfolgte in einem Klimaschrank bei konstanter Temperatur (298 K). Der Druck auf das Pellet während der Zyklierung betrug ca. 214 MPa (siehe Anhang Abbildung A15).

4.3.1. Zelldesign

Die Durchführung elektrochemischer Untersuchungen an einer ASSB erfordert ein neues Zelldesign, da die Verwendung von kommerziell erhältlichen Knopfzellen aufgrund des geringeren Druckes nicht möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine geeignete Zelle dafür entwickelt und beim Deutschen Patent- und Markenamt angemeldet (Aktenzeichen 10 2019 102 589.3).

Folgende Anforderungen sind in diesem Zelldesign (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12) realisiert:

✓ **Luftdichtheit**

Da die Bestandteile der Feststoffbatterie luftempfindlich sind (z.B. Lithium und sulfidischer Feststoffelektrolyt).

✓ **Definierter Druck**

Für einen guten Kontakt und Reproduzierbarkeit. Der Druck wird über eine zentrale Schraube mit einem Drehmomentschlüssel aufgebracht. Um Reibung und Verringerung des Druckes durch den Dichtring zu vermeiden, wird erst der Druck über die zentrale Schraube aufgebracht und dann erst die Schrauben zur Abdichtung angezogen.

✓ **Handliche Form**

Für eine einfache Befestigung im Klimaschrank.

✓ **Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit**

Um Untersuchungen bei höheren Temperaturen (im Klimaschrank) durchführen zu können. Das verwendete Material PEEK ist besonders temperaturbeständig (bis ca. 533 K).

✓ **Beschädigungsfreier Ausbau der Pellets nach der elektrochemischen Untersuchung.**

Zur Post-Mortem-Analyse, z.B. Untersuchung der Degradation des Feststoffelektrolyten und Aktivmaterials, kann das Material zerstörungsfrei ausgebaut werden.

Für den Ausbau des Pellets nach der Zyklisierung kann ein Stempel aus Kunststoff verwendet werden.

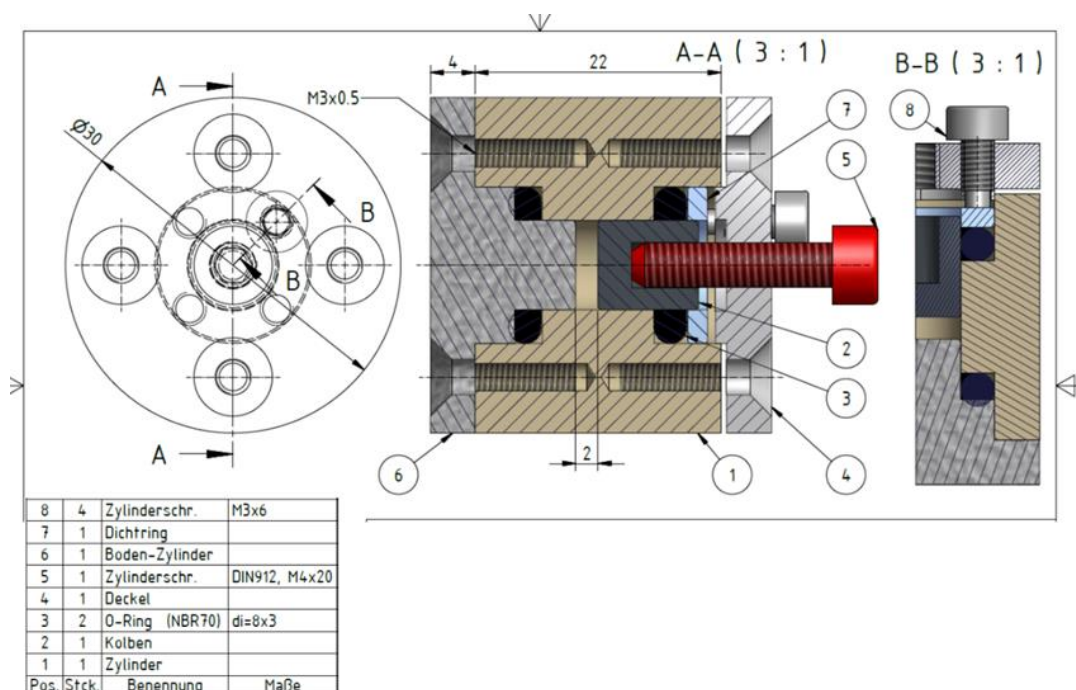


Abbildung 11: Technische Zeichnung der Zelle.



Abbildung 12: Zelle im Klimaschrank.

4.3.2. Pelletherstellung

Der Feststoffelektrolyt (FE) LPS (60 mg) wurde in einem 8 mm Presswerkzeug eingefüllt und mit einer hydraulischen Presse eine Last von 0,25 t für 1 s aufgebracht.

Als positive Elektrode diente ein Komposit aus 59 Gew.% NCM622, 39 Gew.% FE und 2 Gew.% Carbon Black, welches durch Mörsern hergestellt wurde. 9 mg des Komposits wurden auf einer Seite des vorgepressten FE-Pellet verteilt und erneut bei 0,25 t für 1s vorgepresst.

Das vorgepresste Pellet wurde in der *in-house* Zelle platziert und mit 2 t für 2 min (Druck auf das Pellet ca. 400 MPa) nachgepresst. Die Pelletdicke betrug ca. 740 μm . Als negative Elektrode diente eine \varnothing 8 mm (53 mg) In-Folie (ChemPur, 125 μm) und eine \varnothing 7 mm (2,5 mg) Li-Folie (Rockwood Lithium, 200 μm). Aufgrund der Luftempfindlichkeit des sulfidischen FE erfolgte die Pelletherstellung in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre. Der Gehalt an Wasser und Sauerstoff in der Box betrug weniger als 1 ppm.

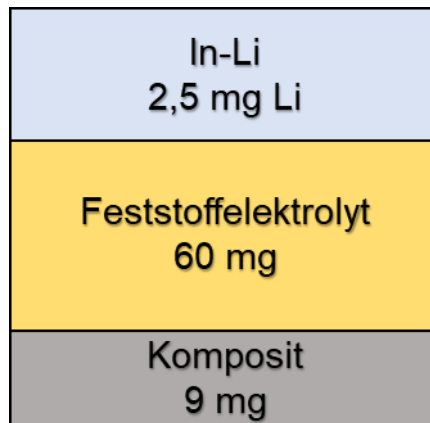


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Pellets.

4.3.3. Messprotokoll

Die Zyklenstabilität wurde nach dem Prinzip der galvanostatischen Zyklierung mit Potentiallimitierung (GCPL) untersucht. Bei dieser Messmethode wird ein konstanter Stromfluss durch die Zelle angelegt und innerhalb eines Potentialfensters ge- und entladen.

Anschließend wird das Potential gegen die spezifische Kapazität aufgetragen. Die in dieser Arbeit verwendete C-Rate betrug $C/20$ und die Spannungsgrenze lag zwischen 2,0 und 3,8 V gegen Li/In bzw. zwischen 2,6 und 4,4 V gegen Li^+/Li . Es wurden jeweils bis zu vier Zellen gebaut und die Ergebnisse zeigen jeweils den Mittelwert mit der Standardabweichung.

Zur Analyse der Strombelastbarkeit wurden die Zellen jeweils sechs Zyklen lang mit steigender C-Rate ($C/20$, $C/10$, $C/5$, $C/2$, $1C$) und abschließend erneut mit $C/20$ zyklert. Zwischen den C-Raten wurde eine Wartezeit von 10 Sekunden eingestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in drei Abschnitten gegliedert und enthält teilweise Ergebnisse aus veröffentlichten Manuskripten.

Der Abschnitt 5.1. basiert auf dem Manuskript^[33] und beinhaltet Neutronen-, Röntgenbeugungs-Experimente, NMR-Messungen und BET sowie REM-Aufnahmen an einem von BASF zur Verfügung gestellten Feststoffelektrolyten (β -Li₃PS₄).

Im Abschnitt 5.2. werden auf Basis des Manuskriptes^[86] die Synthese sowie Charakterisierung des amorphen und kristallinen β -Li₃PS₄ vergleichend dargestellt.

Die im Abschnitt 5.3. vorgestellten Ergebnissen dienen zur Aufklärung der Kompatibilität des oxidischen Feststoffelektrolyten Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) mit dem Aktivmaterial Li(Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2})O₂ (NCM622).

5.1. β -Li₃PS₄ (BASF)

5.1.1. Neutronenbeugung

In Abbildung 14 sind die Neutronenbeugungsdiffraktogramme für zwei verschiedene Wellenlängen und das Röntgenbeugungsdiffraktogramm für β -Li₃PS₄ mit der gleichzeitigen Rietveld-Verfeinerung dargestellt. Die Verfeinerung ergibt β -Li₃PS₄ als Hauptphase mit Symmetrie *Pnma* und Gitterkonstanten $a = 12,993(2)$ Å, $b = 8,0458(15)$ Å, und $c = 6,1377(11)$ Å. Schwache Spuren von Li₂S wurden auch in NPD- und XRD-Datensätzen festgestellt. In der NPD beträgt dieser Anteil 4,3(1) Gew.%, während ein leicht höherer Anteil von 6,1(2) Gew.% Li₂S durch die Labor-XRD-Messungen ermittelt wurde.

Die besten Ergebnisse für die Rietveld-Verfeinerungen wurden durch die Verwendung der unter Tabelle 2 dargestellten Parameter erhalten.

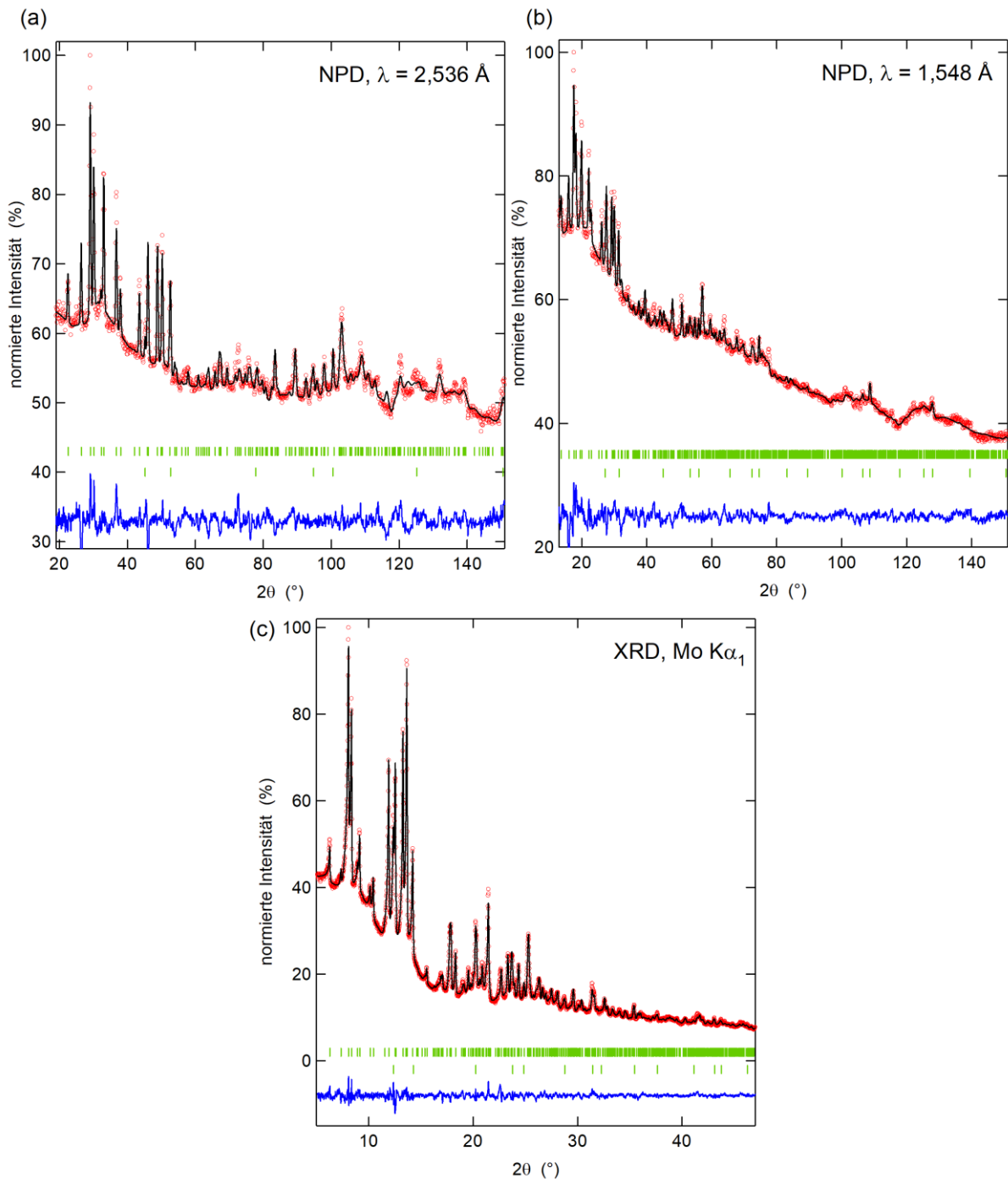


Abbildung 14: Ergebnisse der simultanen Rietveld-Analyse für NPD- und XRD-Diffraktogramme bei Zimmertemperatur. Experimentelle Daten sind durch rote Punkte abgebildet, das Modell durch schwarze Linien und die Differenz durch blaue Linien. Die berechneten Atomlagen der Bragg-Reflexe werden durch vertikale grüne Markierungen angezeigt, wobei die oberen und unteren Markierungen dem $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bzw. Li_2S -Reflexen entsprechen.

Tabelle 2: Experimentelle Strukturparameter von β -Li₃PS₄ bei Umgebungstemperatur, die mittels Rietveld-Analyse von Neutronen- und Röntgenpulverbeugungsdaten ermittelt wurden. Die Raumgruppe ist *Pnma* (No. 62). Die Verschiebungsparameter der P- und S- Atome wurden anisotrop modelliert, während die Verschiebungen der Li-Ionen als isotrop betrachtet wurden. Zahlen in Klammern geben statistische Abweichungen in der letzten signifikanten Stelle an.

$a = 12,993(2) \text{ \AA}, b = 8,0458(15) \text{ \AA}, c = 6,1377(11) \text{ \AA}, V = 641,6(2) \text{ \AA}^3$

Atom	Wyck. Lage	x/a	y/b	z/c	$u_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$	SOF	$u_{11}, \text{\AA}^2$	$u_{22}, \text{\AA}^2$	$u_{33}, \text{\AA}^2$	$u_{12}, \text{\AA}^2$	$u_{13}, \text{\AA}^2$	$u_{23}, \text{\AA}^2$
Li1	8d	0,318(3)	0,017(6)	0,139(7)	0,26(3)	1,000	-	-	-	-	-	-
Li2	4b	0	0	½	0,12(2)	0,66(4)	-	-	-	-	-	-
Li3	4c	0,442(9)	¼	0,55(2)	0,12(2)	0,34(4)	-	-	-	-	-	-
P1	4c	0,0876(5)	¼	0,1666(9)	0,045(8)	1,000	0,031(8)	0,090(9)	0,015(8)	0	-0,004(4)	0
S1	8d	0,1550(3)	0,0402(4)	0,267(1)	0,051(8)	1,000	0,026(7)	0,039(7)	0,087(8)	0,016(3)	0,012(4)	0,048(4)
S2	4c	0,9409(3)	¼	0,254(1)	0,028(8)	1,000	0,024(7)	0,028(8)	0,031(8)	0	0,004(5)	0
S4	4c	0,1007(5)	¼	0,801(3)	0,097(9)	1,000	0,049(9)	0,044(9)	0,199(12)	0	-0,005(10)	0

NPD, $\lambda = 2,536 \text{ \AA}$: R_p : 1,43 %, R_{wp} : 1,89 %, R_{exp} : 0,85 %, χ^2 : 4,92
NPD, $\lambda = 1,548 \text{ \AA}$: R_p : 1,14 %, R_{wp} : 1,33 %, R_{exp} : 0,71 %, χ^2 : 3,51
XRD, Mo-K α_1 : R_p : 1,79 %, R_{wp} : 2,41 %, R_{exp} : 1,11 %, χ^2 : 4,67

Große Verschiebungsparameter für Li zeigen eine starke Lithiumunordnung an, die auf eine schnelle Li-Mobilität hindeutet, aber die genaue Lokalisierung von Lithium erschwert. Nichtsdestotrotz sind alle Kationen-Anionen-Koordinations-Polyeder in Li₃PS₄ leicht verzerrt (Abbildung 14). Das P1S₄-Tetraeder ist aus den Abständen $d_{P1-S2} = 1,981(8) \text{ \AA}$, $d_{P1-S1} = 1,999(5) \text{ \AA}$, $d_{P1-S1} = 1,999(5) \text{ \AA}$ und $d_{P1-S3} = 2,250(12) \text{ \AA}$ aufgebaut. Der beobachtete Mittelwert des P-S-Abstandes $\langle d_{P1-S} \rangle = 2,057(7) \text{ \AA}$ ist konsistent mit dem angegebenen Wert $\langle d_{P1-S} \rangle = 2,050 \text{ \AA}$ von Mercier et al.^[87] Das Tetraeder Li1S₄ ist gekennzeichnet durch $d_{Li1-S1} = 2,27(4) \text{ \AA}$, $d_{Li1-S1} = 2,36(4) \text{ \AA}$, $d_{Li1-S2} = 2,55(4) \text{ \AA}$, und $d_{Li1-S3} = 2,60(4) \text{ \AA}$ Abstände, mit $\langle d_{Li1-S} \rangle = 2,45(4) \text{ \AA}$ (gemäß Ref.^[87] beträgt die Li---S Entfernung $\approx 2,46 \text{ \AA}$).

Der Li2-Platz ist sechsfach von Schwefel koordiniert, wobei sich das Lithium zwischen den gegenüberliegenden Schwefelspitzen befindet, so dass drei Arten von Li2-S-Abständen das Li2S₆-Oktaeder definieren: $d_{Li2-S1} = 2,491(6) \text{ \AA}$, $d_{Li2-S2} = 2,629(5) \text{ \AA}$ und $d_{Li2-S3} = 3,029(7) \text{ \AA}$ und $\langle d_{Li2-S} \rangle = 2,716(6) \text{ \AA}$. Die Tetraeder Li3S₄ haben vier Li-S interatomare Abstände: $d_{Li3-S2} = 1,9(1) \text{ \AA}$, $d_{Li3-S3} = 2,3(1) \text{ \AA}$, $d_{Li3-S1} = 2,97(7) \text{ \AA}$ und $d_{Li3-S1} = 2,97(7) \text{ \AA}$, mit $\langle d_{Li3-S} \rangle = 2,52(9) \text{ \AA}$. Durch die Definition des Verzerrungskriteriums für die Koordinationspolyeder zu $\Delta =$

$$\frac{1}{N} \sum_i \frac{|(d) - d_i|}{(d)}, \quad \text{wobei } N \text{ die Koordinationszahl ist, wurden die folgenden}$$

Verzerrungskoeffizienten Δ von P1S_4 , Li1S_4 , Li2S_6 und Li3S_4 Polyeder berechnet: 0,0468, 0,0532, 0,0767 und 0,1716, was auf eine Erhöhung der Bindungslängenverzerrung in dieser Reihenfolge hinweist.

Die Analyse der kürzesten Li-Li-Distanzen (unter $4,0 \text{ \AA}$) zeigt keinen offensichtlichen und einfachen Diffusionsweg für den Lithiumtransport in Li_3PS_4 auf. Die kürzeste Li-Li-Distanz tritt zwischen den Li1- und Li2-Plätzen auf und beträgt $d = 2,52(4) \text{ \AA}$, so dass drei Atomlagen Li1-Li2-Li1-Linien bilden und damit einen direkten Lithiumaustausch innerhalb der Li1-Li2-Li1-Triplets (Abbildung 15) ermöglichen. Die Triplets sind dann zu einem dreidimensionalen (3D-) Netzwerk verbunden, entweder über Li3-Plätze mit Abständen von $3,50(9)$ und $3,5(1) \text{ \AA}$ für Li3-Li2 bzw. Li3-Li1 Plätze oder direkt über den Li1-Li1 Austausch.

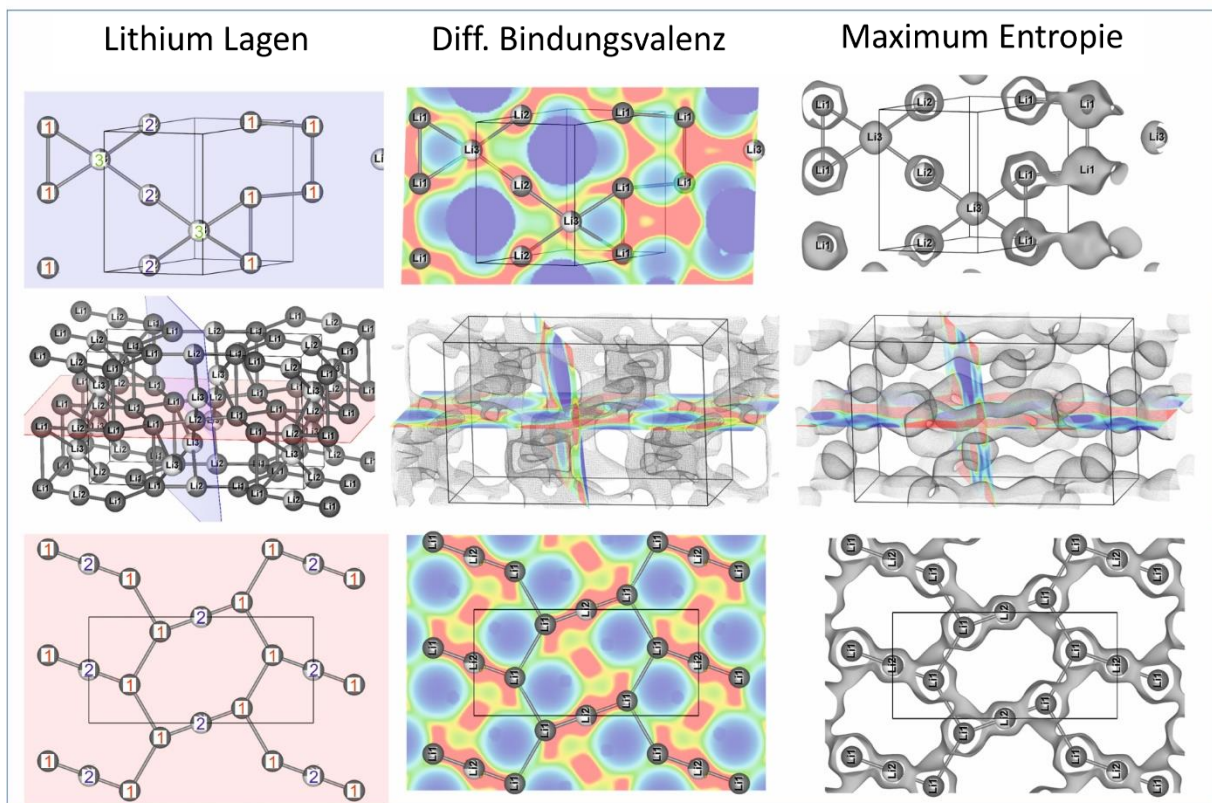


Abbildung 15: Experimentell bestimmtes 3D-Netzwerk für Lithium (linke Spalte) und Lithiumtransport in der a-c-Ebene (rot) und einer Ebene parallel zu b (blau). Mittlere Spalte: Differentielle Valenz-Isoflächen in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ($\Delta V = 0,125$ v.u., $0,1 \text{ \AA}$ Auflösung; Farbcode: blau $\Delta V = 1$, rot $\Delta V = 0,125$). Die durch die Maximum-Entropie-Methode (MEM) rekonstruierten negativen Kerndichtekarten (rechte Spalte) in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (Oberflächenschwelle $-0,02 \text{ fm/\AA}^3$, Zellraster $256 \times 192 \times 128$).

Die Alternative zu den oben genannten Pfaden beinhaltet Li-Li-Austausch auf Entfernungen über 4 Å. Die Schwefelatome befinden sich in unmittelbarer Nähe der Li-Li-Linie, was die Diffusionswege beeinflusst. Der geometrische Aspekt der Diffusion kann durch das Differentialvalenzbindungsmodell bewertet werden, das aufgrund seiner Einfachheit, Robustheit und hoher Vorhersagekraft sehr beliebt ist. Zusammen mit der Hirschfeld-Oberflächenanalyse liefert die Differentialvalenzbindungsmethode alle möglichen Diffusionswege im Material, die aus geometrischer Sicht zulässig sind. Es wird davon ausgegangen, dass der Ionentransport zwischen den Gleichgewichtsplätzen einem Weg folgt, auf dem die Valenzabweichung $\Delta V = |V - V_{\text{nom}}|$ zwischen der Bindungvalenz V und der nominalen Valenz V_{nom} möglichst gering bleibt. Die gesamte Bindungvalenzsumme V von Kation A kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$V = \sum_X S_{A-X} \quad (27)$$

wobei die einzelnen Bindungvalenzen S_{A-X} mit den Parametern R und b und der Bindungslänge R_{A-X} an benachbarte Anionen X nach Gleichung (28) berechnet werden.

$$S_{A-X} = e^{\frac{R-R_{A-X}}{b}} \quad (28)$$

Die 3D-Verteilung der Valenzabweichung wurde für Li_3PS_4 unter Verwendung der von Adams tabellierten R - und b -Parameter berechnet. Die Berechnungen wurden durchgeführt, indem die Bindungswertigkeitsbeiträge zu den Schwefelanionen bis zu einem Cutoff-Abstand von 5,5 Å auf einem 3D-Raster $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ Å}^3$ innerhalb des Gitters addiert wurden.

Das Vorwissen über Lithium-Atomlagen wurde nicht genutzt, d.h. es wurden nur Atomkoordinaten von Phosphor und Schwefel verwendet. Die erhaltene differentielle Bindungswertigkeit der Isoflächen, die der wahrscheinlichen Lithiumverteilung in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ entspricht, ist in Abbildung 15 (mittlere Reihe) dargestellt.

Die Gleichgewichtsplätze für Lithium, die durch die Rietveld-Verfeinerung bestimmt wurden, fallen alle in den Regionen mit $\Delta V = 0$. Allerdings zeigt die Analyse der Differentialbindungsvalenzen einen potentiellen 3D-Charakter für die Lithiumleitung mit einem undefinierten Pfad an. Regionen mit niedriger Valenzabweichung (z.B. bei Li1-Li2-Li1-Triplets) sind durch Regionen mit erhöhtem ΔV , welches durch die Nähe von Schwefelanionen verursacht wird, getrennt.

Lithium mit natürlicher Isotopenzusammensetzung besitzt eine negative Streulänge ($b_{\text{Li}} = -1,9$ fm) und ist der einzige negative Streuer in Li_3PS_4 . Experimentelle Lithiumdiffusionswege wurden anhand von negativen Kerndichtekarten untersucht, die aus den gemessenen Strukturfaktoren mittels der Maximum-Entropie-Methode (MEM) extrahiert wurden.

Die Methode basiert auf der Abschätzung von 3D-Streudichten aus einer begrenzten Menge an Informationen. Hierbei wird unter Restriktionen und in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen die Informationsentropie maximiert. Verglichen zur Fourier-Analyse ist die MEM oft besser geeignet für die Bestimmung von Elektronen-/Kerndichtekarten aus Pulverbeugungsdatensätzen mit „begrenzter“ Statistik; d.h., Abbrucheffekte treten bei der MEM-Auswertung oft weniger ausgeprägt auf.

Negative Kerndichtekarten für $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, die aus experimentellen Strukturfaktoren (Abbildung 14) mit dem Programm *Dynomia*^[88] rekonstruiert wurden, sind in Abbildung 15 (rechte Spalte) dargestellt. Im Gegensatz zum Bindungswalenzansatz ergibt die durchgeführte MEM-Analyse der Kerndichten eine quasi zweidimensionale (2D) Lithiumdiffusion in der a-c-Ebene ohne kontinuierlichen Pfad (negative Kerndichte) in b-Richtung. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Arbeiten von Prutsch et al., die mittels NMR-Relaxometriemessungen eine niedrigdimensionale Diffusion in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ zeigen konnten.^[89]

Die Verteilung der negativen Kerndichten zwischen benachbarten Li1-Li2-Li1-Tripletts zeigt die Anwesenheit eines Engpasses an der allgemeinen Atomlage (0,23, $\frac{1}{2}$, 0,38) an, welcher die Energiebarriere für die Lithiumdiffusion in der a-c-Ebene definiert. Unter der Annahme, dass die Lithiumbewegung unabhängig vom Einzelatompotential ist und die nukleare Dichtekarte die Eigenschaft eines Wahrscheinlichkeitsfeldes hat, kann die beobachtete Lithiumbewegung im Rahmen der Boltzmann-Statistik analysiert werden.

Das Einteilchenpotential (OPP) wurde aus negativen Kerndichten neu berechnet und ist in Abbildung 16 dargestellt.

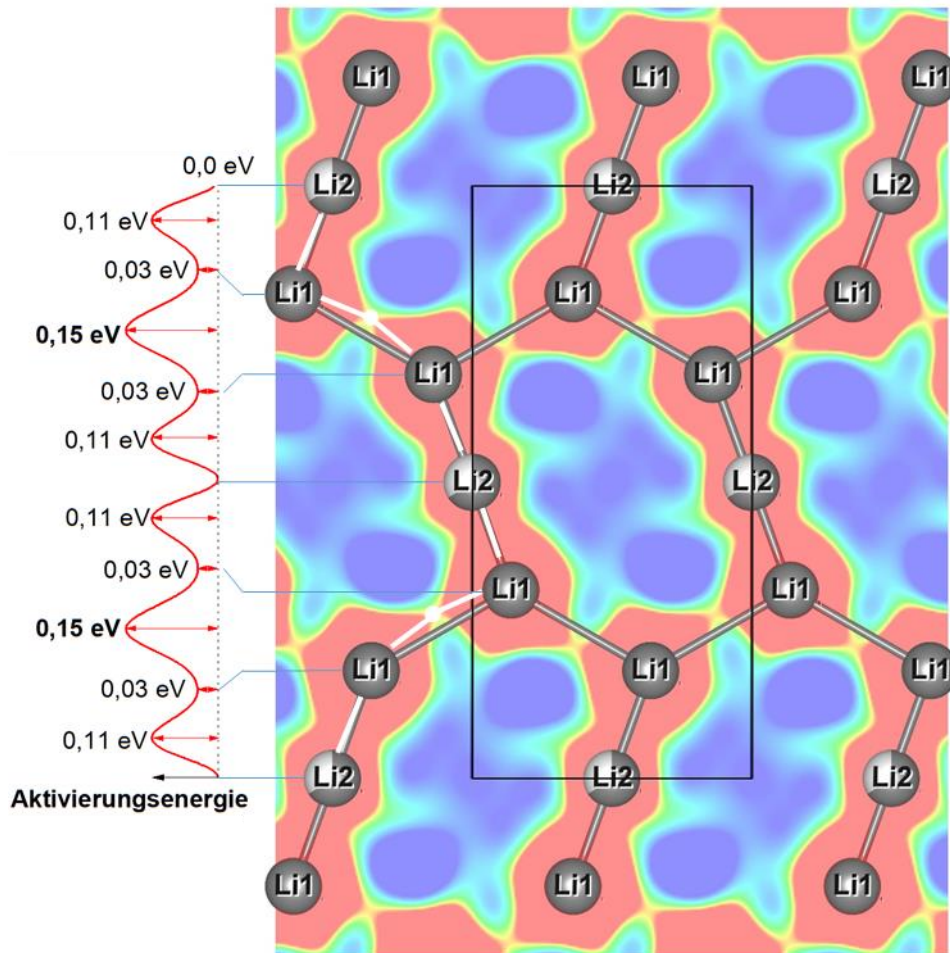


Abbildung 16: Zweidimensionaler (2D) Schnitt (010, $d = 1/2$ Ebene) des Lithium-Einteilchenpotentials (OPP) und dessen 1D Schnitt entlang von Linien, die sieben Li-Atome in einer Kette Li(2)-Li(1)-o-Li(1)-Li(2)-Li(1)-o-Li(1)-Li(2) verbinden, wobei o die Energiebarriere, zwischen den Li(1)-Li(2)-Li(1) Triplets an der allgemeinen Atomlage (0,23, 1/2, 0,38) entspricht.

Der etablierte 2D-Diffusionspfad hat eindeutige Energiepräferenzen im Gitter. Der Querschnitt durch das Profil des Energiepotentials entlang der Li(2)-Li(1)-Li(1)-Li(2)-Li(1)-Li(1)-Li(2) Kette zeigt eine Aktivierungsbarriere von ca. 0,15 eV um die allgemeine Atomlage (0,23, 1/2, 0,38). Es ist zu beachten, dass die Werte der Energiebarrieren wegen der eingeschränkten Anwendbarkeit der OPP-Approximation (nicht-klassisches Verhalten) bei Zimmertemperatur mit Vorsicht zu genießen sind.

5.1.2. REM- und BET-Oberfläche

REM-Aufnahmen von β -Li₃PS₄ sind in Abbildung 17 dargestellt. Es sind Partikel mit einer Größe zwischen 1 und 30 μm sichtbar. Zudem bilden sich bei der Synthese von β -Li₃PS₄ Poren in den größeren Partikeln aus. Eine spezifische Oberfläche von 24 m^2/g wurde mit der BET-Methode aus der Stickstoff-Physisorption bestimmt (siehe Abbildung 18).

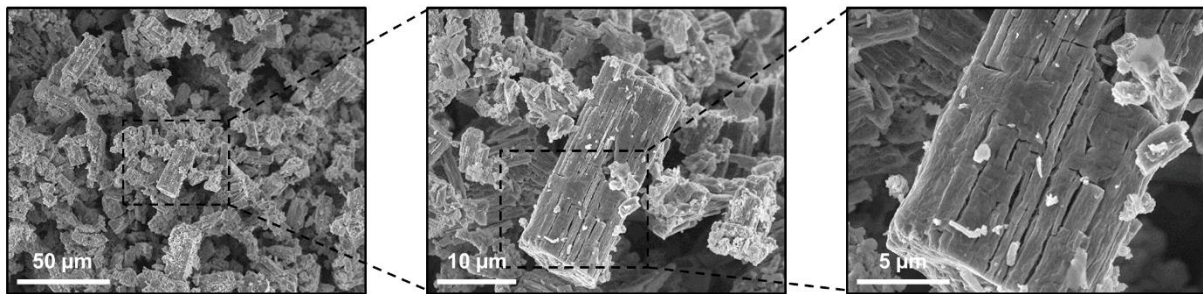


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von β -Li₃PS₄.

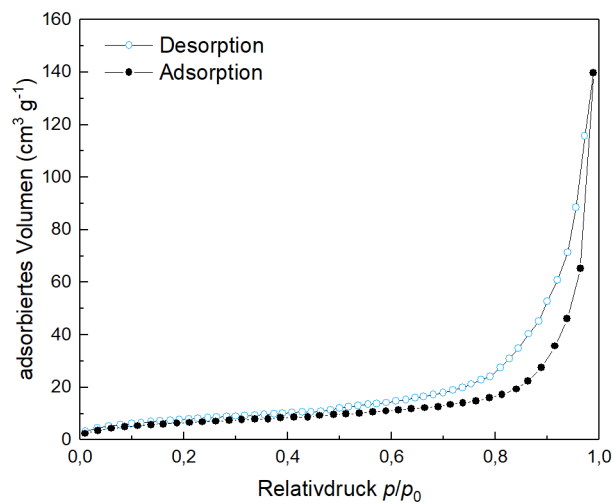


Abbildung 18: Stickstoff-Physisorptionsisotherme der β -Li₃PS₄ Probe.

5.1.3. MAS-NMR-Spektroskopie

Die ${}^6\text{Li}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ sind in Abbildung 19 dargestellt.

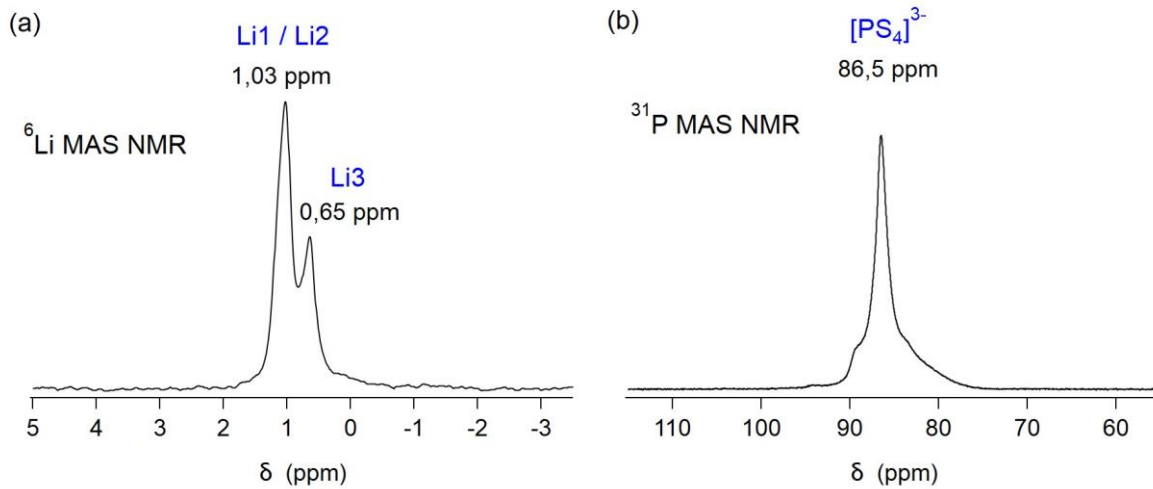


Abbildung 19: (a) ${}^6\text{Li}$ - und (b) ${}^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

Das ${}^6\text{Li}$ -Spektrum zeigt zwei Peaks bei 1,03 und 0,65 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. Wie zuvor beschrieben zeigen die Ergebnisse der Neutronenbeugung einen schnellen Austausch zwischen den Li1- und Li2-Plätzen, während der Li3-Platz nicht am Diffusionsweg beteiligt ist. Daher wird der Peak bei 1,03 ppm den Li1/Li2-Plätzen und der Peak bei 0,65 ppm dem Li3-Platz zugeordnet. Das ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum wird von einem schmalen Beitrag bei 86,5 ppm dominiert, der deutlich das Vorhandensein von isolierten $[\text{PS}_4]^{3-}$ Tetraedern aufzeigt. Ein breiterer Beitrag mit einer Intensität zwischen 90 und 80 ppm deutet auf das Vorhandensein einer erheblichen Menge einer amorphen Phase hin, die ebenfalls isolierte $[\text{PS}_4]^{3-}$ Tetraeder enthält. Der Flächenanteil dieses breiteren Beitrags beträgt 30 %.

5.1.4. Röntgenbeugung

Die Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramme, die während des Hochtemperatur-experiments im Temperaturbereich von 298 bis 973 K aufgenommen wurden, sind in Abbildung 20 dargestellt.

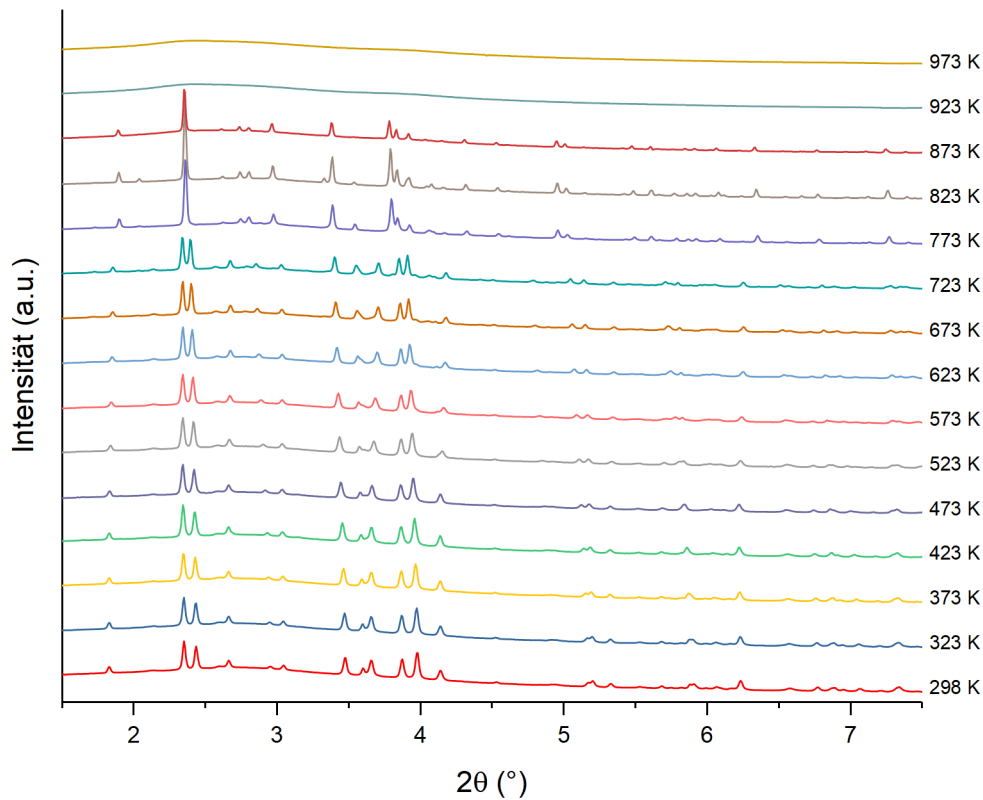


Abbildung 20: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von β - Li_3PS_4 im Temperaturbereich von 298 bis 973 K.

Die β - Li_3PS_4 -Struktur ist bei Temperaturen von 298 bis 723 K vorhanden. Bei 773 K durchläuft das β - Li_3PS_4 einen Phasenübergang zur Hochtemperaturphase α - Li_3PS_4 , die bis 873 K vorhanden ist. Abbildung 21 zeigt die Rietveld-Verfeinerung des Strukturmodells basierend auf dem aufgenommenen Diffraktogramm bei 823 K, in der das Vorhandensein einer zweiten Phase deutlich erkennbar ist.

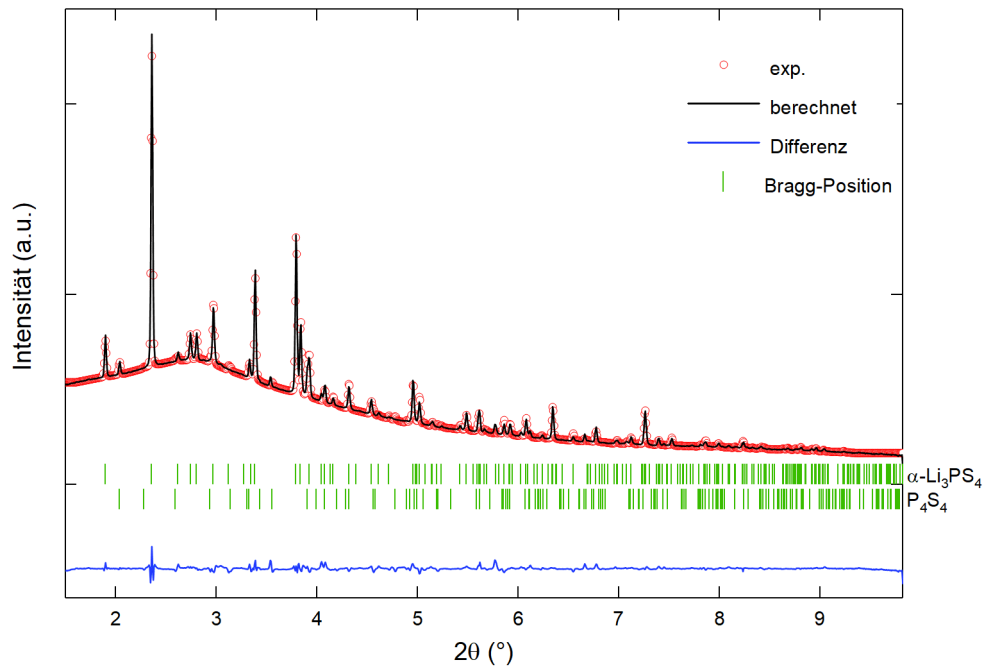


Abbildung 21: Rietveld-Verfeinerung von α -Li₃PS₄ bei 823 K.

Die Verfeinerung ergibt 91 Gew.% α -Li₃PS₄ mit der Raumgruppe *Pbcn* und Gitterkonstanten $a = 8,6610(1) \text{ \AA}$, $b = 9,0688(1) \text{ \AA}$ und $c = 8,4705(4) \text{ \AA}$. Die zweite Phase ist P₄S₄ (9 Gew.%).

Bei 873 K nehmen die Intensitäten der Reflexe gegenüber dem Diffraktogramm bei 823 K ab, was zeigt, dass der Schmelzprozess bereits bei dieser Temperatur begonnen hat. Oberhalb von 923 K ist die Probe vollständig geschmolzen und es sind keine Bragg-Reflexe sichtbar. Aus der Verfeinerung wurde für jede untersuchte Temperatur das Einheitszellvolumen V extrahiert. In Abbildung 22 ist die Volumenausdehnung mit steigender Temperatur für β -Li₃PS₄ und α -Li₃PS₄ gezeigt. Im gesamten Temperaturbereich liegt der geschätzte Fehler für das Volumen in der Größenordnung von $0,1 \text{ \AA}^3$.

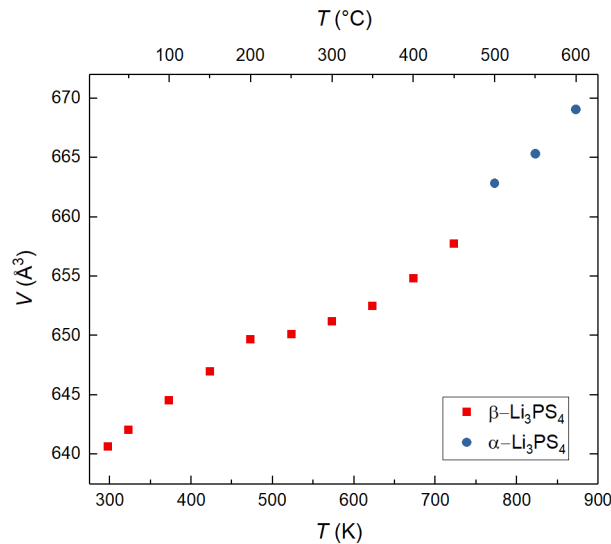


Abbildung 22: Einheitszellvolumen von β -Li₃PS₄ und α -Li₃PS₄ in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.1.5. Temperaturabhängige NMR-Messungen

Die statischen ⁷Li-NMR-Linienformen und ihre Linienbreite sind in Abbildung 23 als Funktion der Temperatur dargestellt.

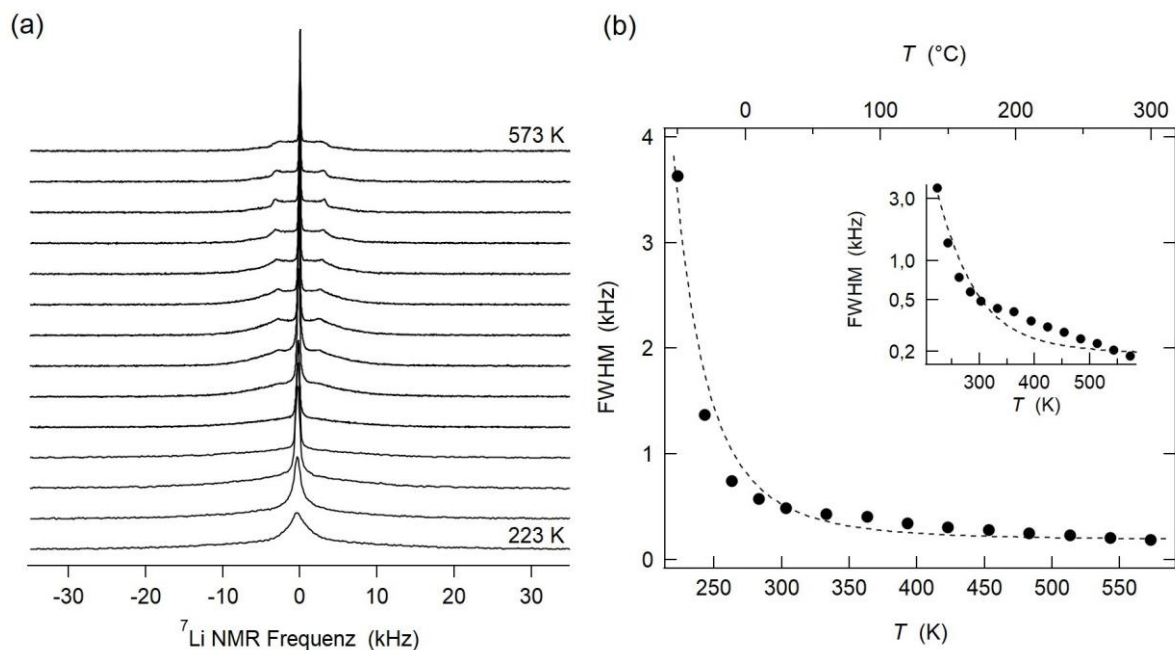


Abbildung 23: (a) Statische ⁷Li-NMR-Linienformen für Temperaturen zwischen 223 und 573 K und (b) Linienbreite des zentralen Übergangs als Funktion der Temperatur. Der Ausschnitt zeigt eine semilogarithmische Darstellung.

Wie für ${}^7\text{Li}$ (Kernspin $I = 3/2$) erwartet, sind in den Spektren unterschiedliche Beiträge sichtbar. Bei 223 K ist ein breiter Beitrag im Bereich von -20 bis +20 kHz sichtbar, der die sogenannten Quadrupolsatellitenbeiträge entsprechend den Übergängen $|+3/2\rangle \leftrightarrow |+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle \leftrightarrow |-3/2\rangle$ darstellt. Zusätzlich zu diesem breiten Beitrag ist ein schmalerer zentraler Peak mit einer Breite von etwa 3,5 kHz sichtbar, der dem Übergang $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ entspricht. Beim Aufheizen auf 573 K zeigen beide Komponenten eine deutliche Verschmälerung. Bei Temperaturen über 373 K wird eine charakteristische quadrupolare Linienform mit einer quadrupolaren Aufspaltung von etwa 6,2 kHz gebildet. Diese Linienform stellt die zeitlich gemittelte lokale Umgebung der Li-Ionen dar, wenn diese sich auf der Zeitskala dieser Experimente (d.h. einige Millisekunden) schnell durch die Kristallstruktur bewegen.

Die Linienbreite des zentralen Übergangs ist in Abbildung 23b in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine deutliche Bewegungsverschmälerung ist bei einer Anfangsbreite von 3,5 kHz sichtbar, die bis auf einen Plateauwert von weniger als 500 Hz abnimmt. Das Gesamtverhalten zeigt, dass die Bewegungsverschmälerung bereits bei Temperaturen unter 223 K begonnen hat, was zeigt, dass die Bewegung der Li-Ionen in diesem Material sehr schnell ist. Die Temperaturabhängigkeit wurde mit dem Ausdruck von Hendrickson und Bray^[69] angepasst. Daraus lässt sich eine Aktivierungsenergie für die Bewegung der Li-Ionen grob auf 0,23 eV abschätzen. Es ist auch sichtbar, dass bei hohen Temperaturen (über 350 K) kein klares und sehr flaches Plateau erreicht wird. Dies könnte auf das Vorhandensein eines zweiten Beitrags hindeuten, möglicherweise aus dem amorphen Anteil der Probe.

Das lokale Hüpfen der Li-Ionen wurde ebenfalls mit der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxometrie untersucht. Die ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxationsraten T_1^{-1} und $T_{1\rho}^{-1}$ als Funktion der inversen Temperatur sind in Abbildung 24 dargestellt.

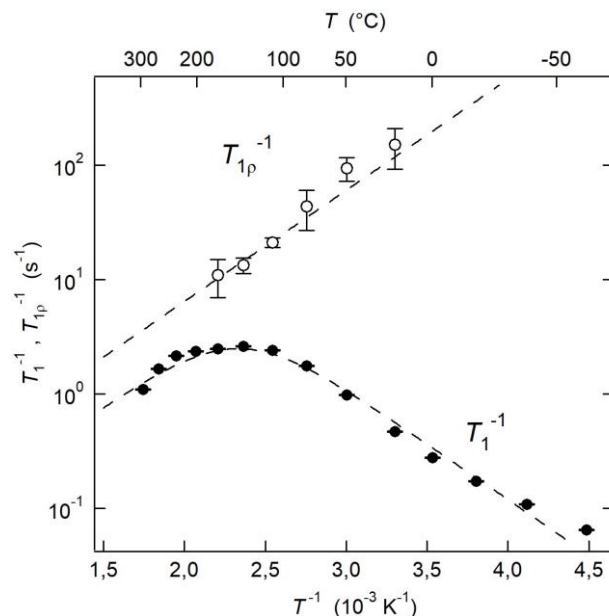


Abbildung 24: ${}^7\text{Li}$ -NMR-Relaxationsraten T_1^{-1} und T_{1p}^{-1} in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Gestrichelte Linien zeigen Anpassungen entsprechend den Gleichungen (15) - (17).

Bei niedrigen Temperaturen steigt die Relaxationsrate T_1^{-1} mit der Temperatur. Bei etwa 450 K zeigt T_1^{-1} ein deutliches Maximum auf und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab. Das Gesamtverhalten von T_1^{-1} lässt sich nach der BPP-Theorie gut beschreiben (siehe Gleichung (15)). Durch die Anpassung der Gleichungen (15) – (17) an die T_1^{-1} - und T_{1p}^{-1} -Daten wurden die durchschnittliche Sprungrate der Li-Ionen und die Aktivierungsenergie, die diese Ionen für einzelne Sprünge aufbringen müssen, bestimmt. T_1^{-1} und T_{1p}^{-1} wurden gleichzeitig mit der gleichen Aktivierungsenergie angepasst. Die ermittelte durchschnittliche Sprungrate beträgt $(3,6 \pm 1,0) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (bei 298 K) mit einer Aktivierungsenergie von $(0,22 \pm 0,01) \text{ eV}$.

Da diese Werte einzelnen Li-Ionensprüngen entsprechen, handelt es sich hierbei um eine Bulk-Leitfähigkeit, die nicht durch Korngrenzenbeiträge beeinflusst wird. Es ist zu beachten, dass das Verhalten von $T_1^{-1}(T^{-1})$ durch die Anwesenheit des amorphen Phasenanteils beeinflusst werden kann und somit einen gemittelten (mit den Phasenanteilen gewichteten) Gesamtwert für dieses Material darstellt.

Die Aktivierungsenergie stimmt gut mit der groben Abschätzung überein, die aus der Bewegungsverminderung erhalten wurde. Aus der mittleren Sprungrate τ^{-1} und der mittleren Sprunglänge l (hier als kürzeste Li-Li-Distanz in der Kristallstruktur $\approx 2 \text{ \AA}$) lässt sich über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung^{[72],[73]} der Diffusionskoeffizient der Li-Ionen grob abschätzen.

Für eine vorerst angenommene unkorrelierte Bewegung der Li-Ionen (Korrelationsfaktor $f = 1$) beträgt der berechnete Diffusionskoeffizient $D = 2,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 298 K. Daraus lässt sich die Li^+ -Leitfähigkeit σ_{Li} über die Nernst-Einstein-Gleichung^[74] abschätzen. Mit einer Teilchendichte der Li-Ionen von $2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ kann eine Li^+ -Leitfähigkeit von 0,28 mS/cm abgeschätzt werden.

Der langreichweitige Li^+ -Transport in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ wurde durch PFG-NMR untersucht. Abbildung 25a zeigt beispielhaft die Echodämpfung bei 303 K, d.h. die Echointensität als Funktion der angelegten Feldgradientenstärke g .

Die Dämpfung kann durch eine Gaußsche Funktion in Übereinstimmung mit dem Ausdruck von Stejskal und Tanner^[77] beschrieben werden. Abbildung 25b zeigt die ermittelten Diffusionskoeffizienten über der inversen Temperatur für 303, 323 und 343 K.

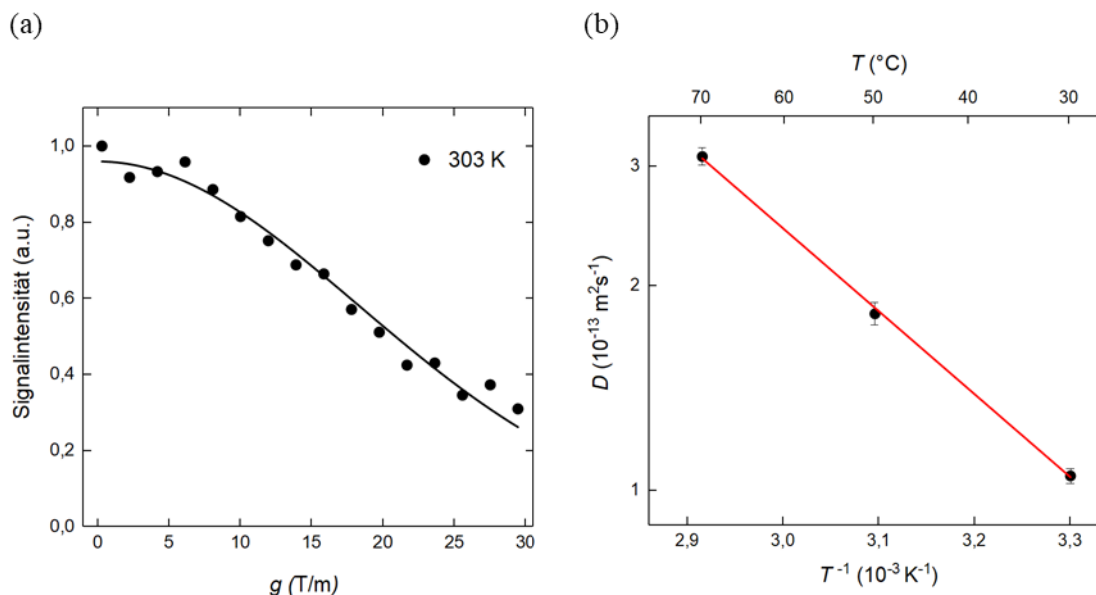


Abbildung 25: (a) Echodämpfung über die Gradientenfeldstärke g bei 303 K. (b) Ermittelte Diffusionskoeffizienten für Temperaturen zwischen 303 und 343 K.

Die Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizienten betragen $D_{303\text{K}} = (1,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{323\text{K}} = (1,82 \pm 0,07) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ und $D_{343\text{K}} = (3,10 \pm 0,09) \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, was einen Anstieg der Li^+ -Mobilität mit der Temperatur anzeigt. Der Diffusionskoeffizient bei 298 K wurde extrapoliert und beträgt etwa $(8,95 \pm 0,15) \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Da eine Diffusionszeit von ca. 200 ms verwendet wurde, entspricht dies einer Bewegung der Li-Ionen über Längenskalen von ca. 0,3 μm . Dies kann daher dem langreichweitigen Li^+ -Transport zugeordnet werden, aber hauptsächlich noch innerhalb einzelner Li_3PS_4 -Partikel (vgl. REM-Ergebnisse, Abbildung 17) mit

vernachlässigbarem Einfluss der Korngrenzen. Der Wert des Diffusionskoeffizienten ist um den Faktor 3 kleiner als der geschätzte Wert aus den T_1 - und $T_{1\rho}$ -Relaxationsmessungen.

Mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes für den Diffusionskoeffizienten (Gleichung (21)) wurde die Aktivierungsenergie E_A für den langreichweitigen Transport der Lithiumionen zu $(0,24 \pm 0,01)$ eV berechnet. Dieser Wert stimmt gut mit dem durch die ^7Li -NMR-Relaxometrie ermittelten Wert überein.

Die aus dem PFG-NMR-Experiment, wiederum über die Nernst-Einstein-Gleichung^[74], geschätzte Li^+ -Leitfähigkeit beträgt $1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm (bei 298 K). Dieser Wert liegt nahe an dem von Liu et al. über Impedanzspektroskopie-Experimente ermittelten Wert ($\sigma_{\text{Li}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei ZT)^[29] und auch wie unten beschrieben nahe an Werten aus eigenen Impedanzmessungen. Insgesamt wird ein einziger Bewegungsprozess für den lokalen und langreichweitigen Transport der Li-Ionen mit einer Aktivierungsbarriere von 0,24 eV betrachtet.

Die Tatsache, dass die Bewegung auf kurzen Längenskalen etwas schneller ist, lässt sich mit einer korrelierten Bewegung der Li-Ionen erklären, d.h. einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von kombinierten Vorwärts-Rückwärtssprüngen, wie sie bei der Diffusion über Leerstellen auftritt. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass zwei der drei Li-Stellen in der Kristallstruktur nur teilweise besetzt sind. Darüber hinaus stellen die benachbarten Paare von Li1-Li1-Stellen, die beide voll besetzt sind, einen Engpass für den Langstreckentransport dar (vgl. oben beschriebene Neutronenbeugungsergebnisse, Abbildung 16), während die lokale Bewegung zwischen den Li1-Li2-Li1-Dreifach-Stellen, wie durch die Relaxationszeiten erforscht, schneller ist. Daher sollte der Korrelationsfaktor f in Gleichung (18) kleiner als 1 sein.

Der langreichweitige Transport der Li-Ionen wurde ebenfalls durch Impedanzspektroskopie an Pelletproben untersucht. Aus diesen Messungen ergab sich eine Gesamtionenleitfähigkeit von $1,09 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 298 K (Abbildung 26a).

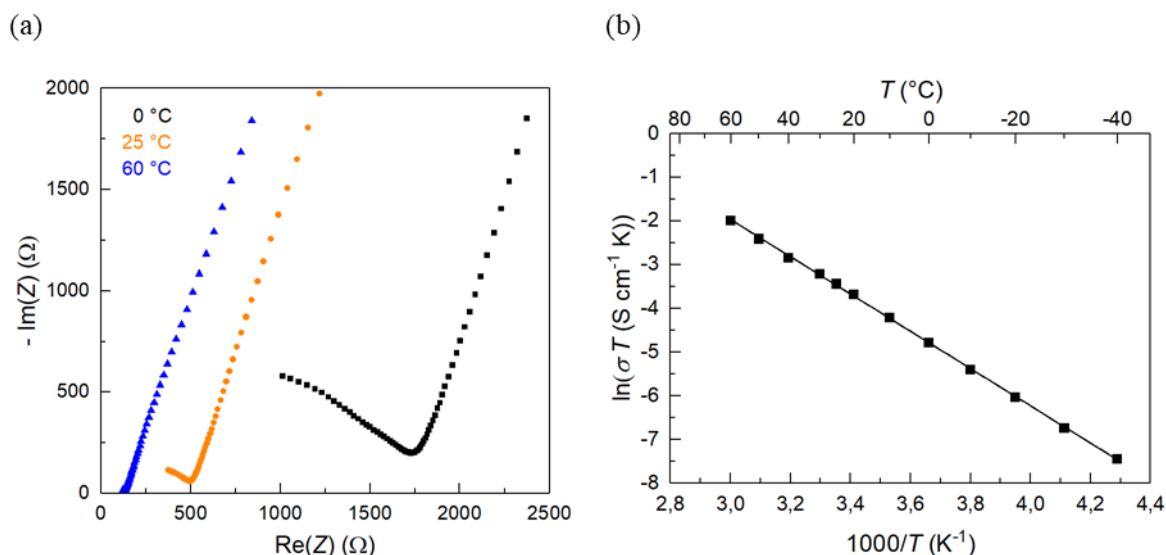


Abbildung 26: (a) Nyquist-Diagramm von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (Probe mit Pelletgeometrie, 60 mg, 425 μm Dicke, 10 mm Durchmesser) bei verschiedenen Temperaturen; (b) Arrhenius-Diagramm der Ionenleitfähigkeit, wie aus den Impedanzmessungen erhalten.

Dies entspricht in etwa der von Liu et al. für nanoporöses $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ angegebenen Leitfähigkeit ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$)^[29] und der in dieser Arbeit durch temperaturabhängige NMR-Relaxationszeiten ($2,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) und PFG-NMR ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) ermittelten Leitfähigkeit.

Aus den temperaturabhängigen Impedanzmessungen und dem entsprechenden Arrhenius-Diagramm (Abbildung 26b) wurde eine Aktivierungsenergie von 0,36 eV für die Gesamtionenleitfähigkeit von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ermittelt, die nahezu 50 % größer ist als die aus den PFG-NMR-Messungen berechnete Aktivierungsbarriere (0,24 eV). Der höhere Wert, der sich aus der Impedanz der Pelletprobe ergibt, könnte auf den stärkeren Einfluss der Korngrenzen auf die DC-Leitfähigkeit im Vergleich zu den NMR-Techniken zurückzuführen sein, die die Bewegung der Li-Ionen auf kürzeren Zeitskalen untersuchen. Da die aus den Impedanzmessungen gewonnene Aktivierungsenergie größer ist als die aus den PFG-NMR-Ergebnissen ist die gute Übereinstimmung, die für σ_{dc} bei 298 K aus beiden Messungen erhalten wurde, in gewisser Weise zufällig.

Eine Schwierigkeit für diese Proben ist das Vorhandensein von amorphem Material, wodurch die Mobilität der Li-Ionen auf den Zeitskalen der PFG-NMR-Messungen begünstigt wird, während die Impedanzmessungen noch längere Zeit-/Längenskalen erfassen. Durch die Anwendung von stärkerem Druck bei den Impedanzmessungen kann möglicherweise der Einfluss der Korngrenzen weiter unterdrückt werden.

Die Kombination verschiedener NMR- und Impedanzmessungen bietet somit die Möglichkeit, die Dynamik der Li-Ionen auf verschiedenen Zeit-/Längenskalen zu untersuchen und so die Energielandschaft für die Bewegung der Li-Ionen, wie sie durch die verschiedenen voll-/teilbesetzten Li-Stellen erzeugt wird, umfassend zu untersuchen. Zusätzlich kann der langreichweitige Transport durch das Vorhandensein eines bestimmten Anteils einer amorphen Phase, die je nach Syntheseverfahren variiert, sowie durch die hohe Empfindlichkeit dieser Proben gegenüber Feuchtigkeit beeinflusst werden, was zu Verunreinigungsphasen an den Korngrenzen führen kann. Dies erklärt auch die große Streuung in den Leitfähigkeitswerten, die aus der Impedanzspektroskopie berichtet wird.^{[29],[30],[90],[91]}

5.2. 75Li₂S-25P₂S₅

5.2.1. Amorphisierung und Kristallisation

In Abbildung 27 sind die XRD-Diffraktogramme der Ausgangsmaterialien Li₂S und P₂S₅ und die Entwicklung der Pulvermischung nach unterschiedlichen Mahlzeiten dargestellt.

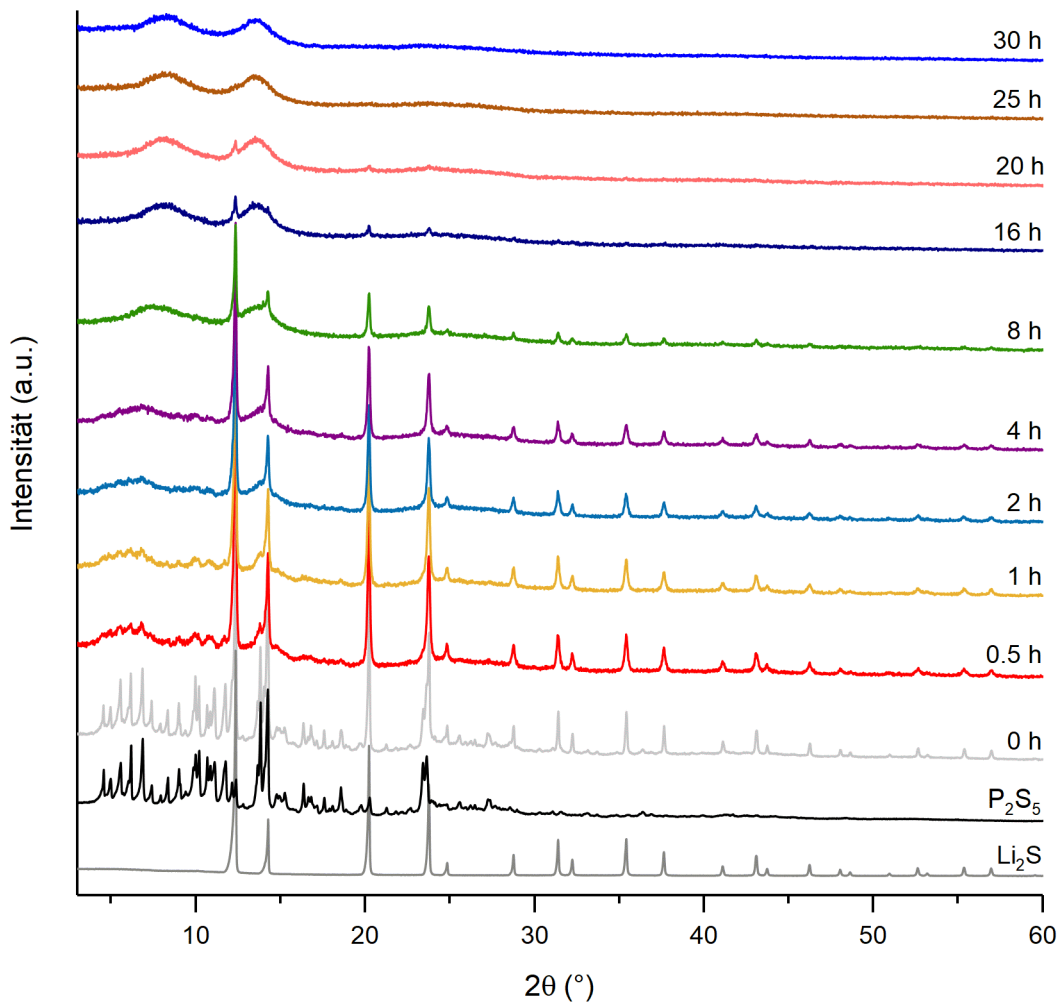


Abbildung 27: XRD-Diffraktogramme (Molybdän-K α_1 -Strahlung) der Ausgangsmaterialien Li₂S und P₂S₅, und der Pulvermischung 75Li₂S-25P₂S₅ nach unterschiedlichen Mahlzeiten.

Das Diffraktogramm der Pulvermischung ohne Mahlung (0 h) stellt wie erwartet eine Überlagerung der Diffraktogramme der Ausgangsmaterialien dar. Mit zunehmender Mahldauer kann eine allmähliche Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Bragg-Reflexe beobachtet werden. Nach einer Mahlzeit von mehr als 25 h sind keine Reflexe der Ausgangsmaterialien mehr sichtbar, was auf eine vollständige Glasbildung hinweist.

Dies ist in Übereinstimmung mit Veröffentlichungen, bei denen im $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -System für Li_2S -Gehalte von bis zu 75 mol-%, XRD-Diffraktogramme erhalten wurden, die charakteristisch für vollständig amorphe Materialien sind.^{[92],[93],[21]}

Darüber hinaus haben Dietrich et al. den amorphen Zustand der Proben überprüft, indem sie die Glasübergangstemperatur mittels Differenzkalorimetrie ermittelt haben.^[93]

Die Wirkung des Glasmodifikators Li_2S wurde von Dietrich et al.^[93] beschrieben: Die PS_4 Polyeder im Ausgangsmaterial P_2S_5 (P_4S_{10}) sind über P-S-P-Brücken mit drei weiteren Polyedern verbunden. Durch den Einbau von Li_2S wird der Schwefelgehalt erhöht und die P-S-P-Brücken aufgebrochen, so dass endständige Schwefelatome entstehen und Li^+ als Gegenion wirkt. Allerdings sollte nicht reagiertes kristallines Li_2S vermieden werden, da es eine niedrige Ionenleitfähigkeit aufweist. Bei dem Amorphisierungsprozess ist auch wichtig, hohe Temperaturen während des Mahlens zu vermeiden, da sonst ein unkontrolliertes Kristallisieren erfolgt, was zur Nebenphasenbildung führen kann. In dieser Arbeit wurden deshalb mehrere Pausen zwischen den Mahlzyklen eingebracht.

In Abbildung 28a sind die charakteristischen Raman-Spektren der Ausgangsmaterialien Li_2S und P_2S_5 und die Spektren der Pulvermischung $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ nach unterschiedlichen Mahlzeiten und nach dem Kalzinieren bei 523 K dargestellt.

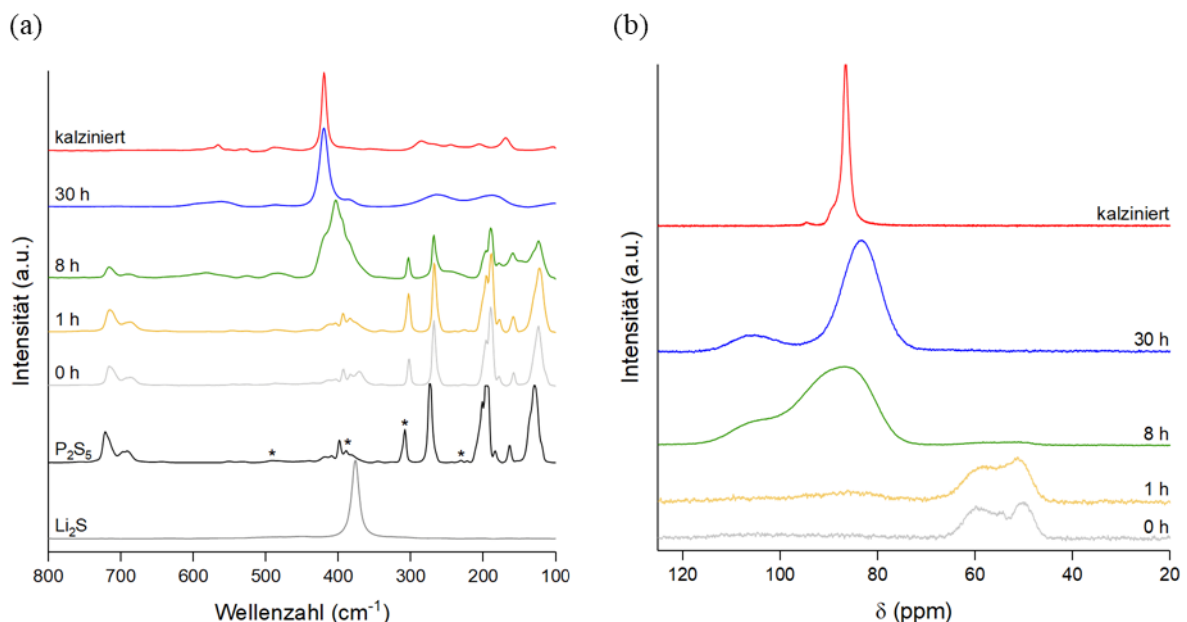


Abbildung 28: (a) Raman-Spektren und (b) ^{31}P MAS NMR-Spektren von $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ nach unterschiedlichen Mahlzeiten und nach Kalzinierung (523 K für 1 h). Die Stern-Symbole weisen auf das Vorhandensein einer kleinen Menge an Zersetzungsprodukten hin.

Das Li_2S -Raman-Spektrum zeigt nur eine Vibrationsmode um 377 cm^{-1} , der der Ramanbande mit F_{2g} -Symmetrie in Li_2S (372 cm^{-1}) zugeordnet werden kann.^{[94],[95]}

Das Raman-Spektrum von P_2S_5 (P_4S_{10}) steht auch in guter Übereinstimmung mit der Literatur^{[96],[97],[98],[99]}, obwohl einige zusätzliche Peaks (*) das Vorhandensein von Zerfallsprodukten belegen. Die zusätzlichen Peaks sind im Raman-Spektrum von P_2S_5 bei 388 und 307 cm^{-1} zu sehen. Sie können P_4S_9 zugeschrieben werden und ein kleiner Peak bei 234 cm^{-1} wird P_4S_7 zugeordnet. Diese Phasen können sich aus einer geringfügigen Zersetzung von P_4S_{10} und einer sekundären Zersetzung von P_4S_9 über P_4S_8 ergeben.^[98] Die Ausgangsverbindung P_2S_5 wurde mittels XRD analysiert. Die Rietveld-Verfeinerung zeigt phasenreines P_2S_5 auf (siehe Anhang Abbildung A1). Dies deutet darauf hin, dass die im Raman-Spektrum beobachteten Zersetzungsprodukte sehr gering sind und nur aufgrund einer inhomogenen Verteilung des kleinen Probenvolumens beobachtet wurden. Ähnlich wie in früheren Veröffentlichungen^[98] wurde auch im Raman-Spektrum bei 486 cm^{-1} eine geringe Menge an Schwefel beobachtet, die aus einer Zersetzung von P_4S_{10} durch Trennung von exozyklischem Schwefel resultiert.

Somer et al.^[98] haben die P_4S_{10} -Raman-Spektren in vier Kategorien eingeteilt: Exozyklische P-S Valenzschwingungen ($680 - 720\text{ cm}^{-1}$), P-S-P Brückenschwingungen ($395-560\text{ cm}^{-1}$), endozyklische Verformungen ($180 - 350\text{ cm}^{-1}$) und exozyklische P-S-Verformungen ($110 - 165\text{ cm}^{-1}$).

Es wurde zudem ein Raman-Spektrum einer leeren Kapillare aufgenommen, welches keine nachweisbaren Signale aufweist und damit anzeigt, dass keine Einflussnahme auf die Probenspektren vorliegt (siehe Abbildung A2).

Das Raman-Spektrum der Ausgangspulvermischung (0 h) ist wiederum die Überlagerung der Spektren der Ausgangsmaterialien Li_2S und P_2S_5 . Nach der Amorphisierung verschwinden die charakteristischen Banden der Ausgangsstoffe und es werden mehrere Peaks beobachtet, die den in $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ und Li_3PS_4 vorhandenen Bausteinen entsprechen. Das Spektrum der für 8 h gemahlten Probe zeigt die Anwesenheit von isolierten $[\text{PS}_4]^{3-}$ (418 cm^{-1}) und $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ (404 cm^{-1}) Einheiten auf. Die Raman-Bande bei 386 cm^{-1} kann den $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ Einheiten von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ zugeordnet werden.^{[22],[32]}

Für die amorphe Probe (30 h) und die kalzinierte Probe wird eine dominante Ramanbande um 420 cm^{-1} beobachtet. Diese Bande kann auf die symmetrische Vibration der P-S-Bindungen in den isolierten $[\text{PS}_4]^{3-}$ Einheiten von Li_3PS_4 zurückgeführt werden.^[32]

Die kleine Schulter in der amorphen Probe (30 h) bei 386 cm^{-1} zeigt das Vorhandensein des anionischen Bausteins $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ auf.^{[23], [32]} Darüber hinaus ist auch das Vorliegen einer geringen Menge von $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ (404 cm^{-1}) möglich.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Proben sind in Abbildung 28b dargestellt. Das Spektrum der Ausgangsmischung $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (0 h) zeigt einen breiten Peak zwischen 65 ppm und 45 ppm. Dies lässt sich durch die Struktur des Ausgangsmaterials P_2S_5 erklären, welches aus adamantanartigen, dreidimensionalen P_4S_{10} -Käfigen besteht, die nicht hochsymmetrisch, sondern leicht verzerrt sind. Daher sind die vier P-Atomlagen ähnlich, aber nicht vollständig äquivalent, was zu den mehrfach überlappenden Peaks im Bereich zwischen 65 und 45 ppm führt. Beim Mahlen verschwinden diese Peaks allmählich und es entstehen neue Peaks. Für die für 8 h gemahlene Probe sind zwei breite überlappende Peaks zwischen 70 - 118 ppm zu beobachten. Diese breiten Peaks können isolierten $[\text{PS}_4]^{3-}$ Tetraedern (87 ppm), $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ Einheiten (105 ppm) und $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ Einheiten (91 ppm) zugeordnet werden.^[22] Die große Breite dieser Peaks resultiert aus den starken Schwankungen der Bindungswinkel innerhalb der lokalen Strukturbausteine, was mit einer insgesamt amorphen Struktur gut übereinstimmt und mit den XRD-Ergebnissen konsistent ist.

Das Spektrum der amorphen Probe (30 h) zeigt einen breiten Peak bei 83 ppm, der den $[\text{PS}_4]^{3-}$ Einheiten entspricht und einen kleinen breiten Peak (105 ppm), der $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ zugeordnet werden kann. Auch hier könnte ein kleiner Beitrag von $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ Einheiten (91 ppm) vorhanden sein.

Insgesamt stimmen die Raman- und ^{31}P -NMR-Spektren der 30 h kugelgemahlene Probe gut mit den berichteten Spektren von $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ Glas überein.^[93]

Nach dem Kalzinieren wird ein intensitätsstarker, schmaler Peak bei 87 ppm beobachtet, der den einheitlichen $[\text{PS}_4]^{3-}$ Einheiten in der kristallinen Li_3PS_4 -Phase zugeordnet wird.^{[100], [93], [33]}

Der amorphe Anteil, der durch Integration der Peakflächen abgeschätzt werden kann, ist gering und beträgt ca. 3 %. Darüber hinaus wird ein sehr kleiner Peak beobachtet, der dem Pyrothiophosphat $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ entspricht. Dieser wird während der Kristallisation durch ein Redoxverfahren gebildet, indem P^{4+} im glasartigen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ zu P^{5+} $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ oxidiert wird. Ein ähnlicher Redox-Prozess wurde von Seino et al. für die Kristallisation von $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ mittels ^{31}P NMR-Spektroskopie beobachtet.^[101]

Basierend auf *in-house* Beugungsexperimenten mit Ag-Strahlung wurden die entsprechenden Paarverteilungsfunktionen (PDF) für drei verschiedene Proben berechnet, eine Probe vor dem Kugelmahlen (0 h), eine röntgenamorphe Probe (30 h) und eine kalzinierte Probe (kalziniert).

Um eine Vorstellung über die Veränderung der Kristallinität nach dem Kugelmahlen und Kalzinieren zu gewinnen, ist in Abbildung 29 ein allgemeiner Vergleich dieser PDFs dargestellt. Wie bereits in der XRD-Analyse gezeigt, nimmt die Kristallinität nach dem Kugelmahlen deutlich ab und das PDF der entsprechenden Probe (blaue Kurve in Abbildung 29) zeigt keine zuverlässigen interatomaren Abstände, d.h. Strukturinformationen, oberhalb von $\sim 10 \text{ \AA}$. Oberhalb dieses Wertes wird das PDF aufgrund des eingeschränkten Q_{max} von $17,3 \text{ \AA}^{-1}$ von kontinuierlichen Schwankungen dominiert, die durch Abbrucheffekte bei der Fouriertransformation entstehen.

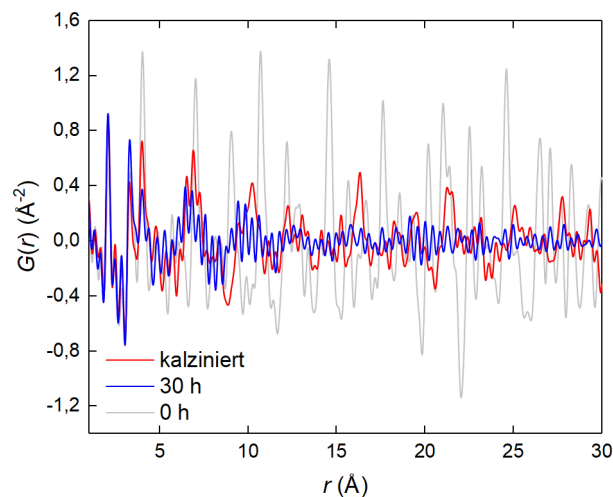


Abbildung 29: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen für eine Probe vor dem Kugelmahlen (0 h), eine röntgenamorphe Probe (30 h) und eine kalzinierte Probe (kalziniert). Alle PDFs wurden auf der Grundlage von *in-house* XRD-Daten berechnet, die mit Ag-Strahlung aufgenommen wurden.

Darüber hinaus zeigt ein genauerer Blick auf den Nahbereich der PDF noch mehr Veränderungen in der lokalen Struktur während des Kalzinierungsvorgangs (siehe Abbildung 30). Ähnliche Abweichungen wurden von Shiotani et al.^[102] festgestellt, obwohl die vorliegenden Ergebnisse auf eine andere zugrunde liegende Ursache hindeuten.

Da die NMR- und Ramanspektroskopie bereits das Vorliegen von $[\text{PS}_4]^{3-}$ und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ Einheiten in der kugelmahlenden Probe anzeigte, wurden verschiedene Modelle für Li_3PS_4 und $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ Nanopartikeln berechnet. Die beste Übereinstimmung konnte mit einem Modell von 25 \AA für

Li_3PS_4 und einem Nanopartikel in der halben Größe für $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ erzielt werden. Die zugehörigen PDFs sind in Abbildung 30a dargestellt. Diese werden ergänzt durch Zuordnungen der wesentlichen Radialabstände in den beiden anionischen Spezies (Abbildung 30b).

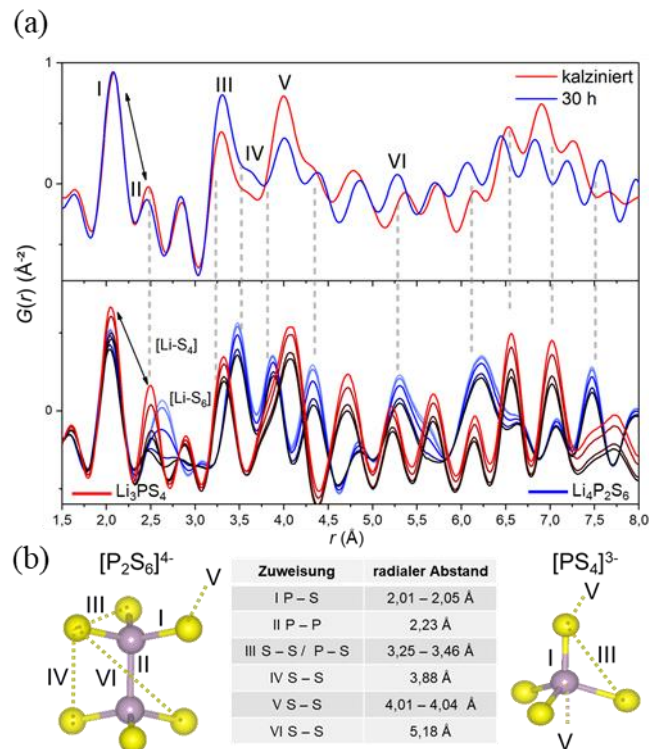


Abbildung 30: (a) Vergrößerung des Nahbereichs der in Abbildung 29 dargestellten PDFs für die kugelmahlene (30 h) und kalzinierte Probe (kalziniert) im Vergleich zu modellierten PDFs von Li_3PS_4 (rot) und $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Details zu den Modellen sind im Text angegeben. Die grau gestrichelten Linien markieren große Abweichungen, die durch das Vorhandensein von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ verursacht werden. (b) Zuordnungen der wesentlichen radialen Abstände, die in den beiden anionischen Spezies vorhanden sind.

Die größeren Abweichungen in den PDFs (markiert durch graue gestrichelte Linien) sind auf das Verschwinden von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ beim Kalzinieren zurückzuführen.

Darüber hinaus wurde eine deutliche Abweichung der relativen Intensität der ersten beiden Peaks beobachtet, die durch einen schwarzen Pfeil in Abbildung 30a markiert ist. Der zweite Peak bei 2,5 Å wird auf Li-S-Bindungen in tetraedrischer Koordination zurückgeführt. Daher wurde den Modellen eine zunehmende Wahrscheinlichkeit von zufällig verteilten Li-Leerstellen hinzugefügt, wobei die maximale Li-Belegung auf 0,65 für Li_3PS_4 bzw. 1 für $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ festgelegt wurde. Die Intensität des [Li-S4] Peaks nimmt ab, wenn die

Wahrscheinlichkeit von Leerstellen erhöht wird (rote bis schwarze Kurve in Abbildung 30a). Gleiches gilt für den [Li-S6] Peak für oktaedrisch koordiniertes Li in $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ (blaue bis schwarze Kurve).

Der Vergleich der modellierten PDFs mit den gemessenen zeigt, dass eine größere Menge Li zufällig in der Probe verteilt ist und sich nicht an bestimmten kristallographischen Lagen im Gitter befindet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass diese Daten an einem hauseigenen Diffraktometer (Ag-Strahlung) gemessen wurden und aufgrund des begrenzten Q -Raums starke Abbrucheffekte aufweisen, sind diese Ergebnisse als erste Hinweise zu deuten. Weitere Neutronen-PDF-Studien müssen durchgeführt werden, um die lokale Struktur insbesondere für Li endgültig zu bestimmen.

In Abbildung 31a sind die Diffraktogramme der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen im Temperaturbereich zwischen 298 K bis 973 K gezeigt. Die Kristallisation aus dem amorphen Zustand zu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ beginnt bei 473 K, wobei die Kristallinität mit der Temperatur zunimmt. Zwischen 573 K und 773 K wird die β -Phase in $\alpha\text{-Li}_3\text{PS}_4$ umgewandelt, die bis 873 K vorhanden ist. Nach Homma et al.^[103] wird während des Abkühlprozesses die zuvor gebildete α -Phase (zwischen 724 K und 811 K) in die γ -Phase umgewandelt (ohne das Auftreten der β -Phase).^[103] Dies konnte auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden (siehe Abbildung A8 und Abbildung A9).

Da die γ -Phase eine sehr geringe Ionenleitfähigkeit ($3 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$)^[32] aufweist, ist eine vorsichtige Kalzinierung des Glases sehr wichtig.

Oberhalb von 923 K schmilzt die Probe und es sind keine Reflexe sichtbar. Aus den Rietveld-Verfeinerungen zwischen 473 K und 873 K wurden Phasenanteile der β - und α -Phase extrahiert (Abbildung 31b). In den Diffraktogrammen zwischen 573 K und 723 K wurden sehr kleine zusätzliche Reflexe beobachtet, die durch die Anwesenheit einer kleinen Menge $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (Raumgruppe P-1) erklärt werden könnten. Aufgrund der niedrigen Symmetrie und der geringen Menge dieser Phase (< 1 Gew. %) wurde sie nicht in das verfeinerte Strukturmodell miteinbezogen.

Die TGA- und DSC-Ergebnisse (Abbildung 31c) stehen in guter Übereinstimmung mit den HT-XRD-Messungen. Der exotherme Peak bei etwa 508 K zeigt den Kristallisationsprozess zu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Der exotherme breitere Peak, der bei weiterer Erwärmung (zwischen 548 K und 773 K) beobachtet wird, entspricht dem Phasenübergang von der β - zur α -Phase, während der endotherme Peak bei 933 K den Schmelzprozess beschreibt. In den TGA-Ergebnissen wurde

ein Gesamtmassenverlust von etwa 6 Gew.% beobachtet. Dieser Massenverlust könnte durch eine Schwefelsublimation verursacht werden. In der kristallinen Phase liegt der Massenverlust bei etwa 3 Gew.%.

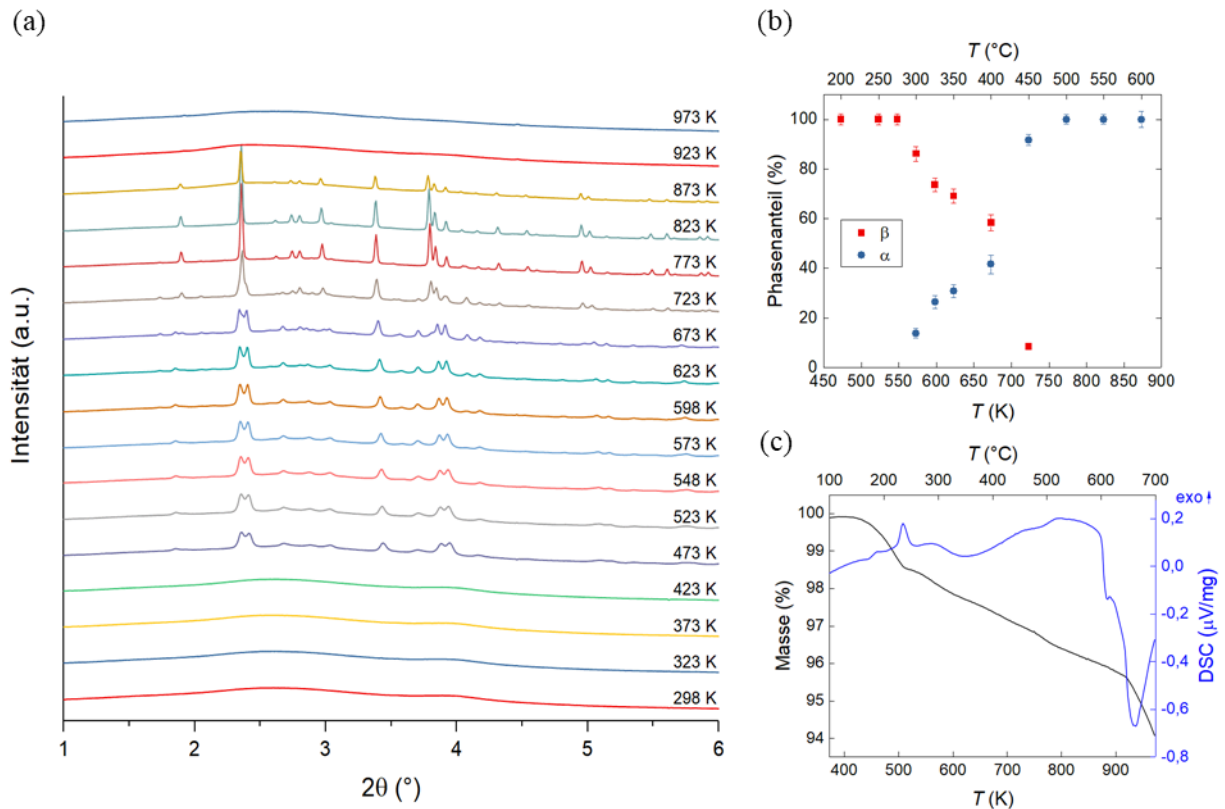


Abbildung 31: (a) Hochtemperatur-Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramme der amorphen Probe, (b) Aus der Rietveld-Verfeinerung extrahierte Phasenanteile zwischen 473 K und 873 K und (c) TGA/DSC-Untersuchungen an der amorphen Probe.

Das experimentell gemessene Röntgenbeugungsdiffraktogramm von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (kalziniert bei 523 K für 1 h) mit dem nach der Rietveld-Verfeinerung berechneten ist in Abbildung 32 dargestellt. Das gemessene Diffraktogramm lässt sich durch die $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ -Phase mit Symmetrie $Pnma$ und Gitterkonstanten $a = 12,8829(1) \text{ \AA}$, $b = 8,1404(2) \text{ \AA}$, $c = 6,1459(2) \text{ \AA}$ gut beschreiben. Das Zellvolumen beträgt $V = 644,5(3) \text{ \AA}^3$.

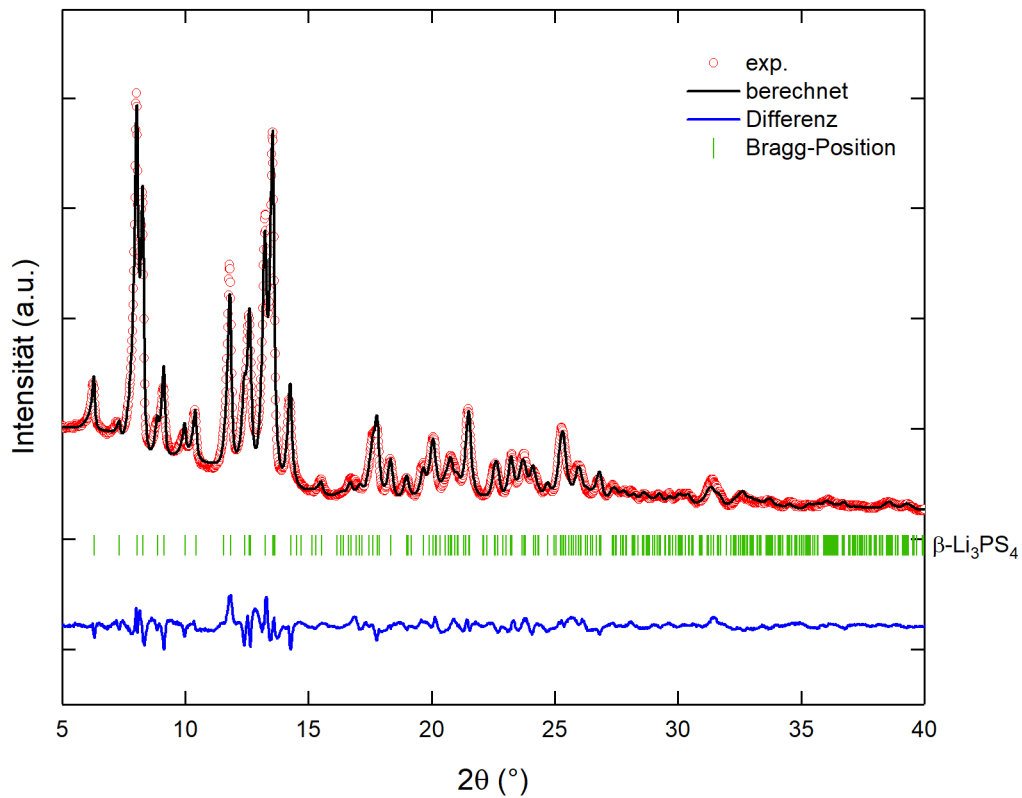


Abbildung 32: Röntgenbeugungsdiffraktogramm (Mo- $K_{\alpha 1}$) von β -Li₃PS₄ (kalziniert bei 523 K für 1 h), gemessen bei Zimmertemperatur, mit dem berechneten Profil nach der Rietveld-Verfeinerung (298 K).

Die Kristallisationskinetik wurde durch Erhitzen des amorphen Pulvers auf 448 K und mehrstündiges Halten bei dieser Temperatur untersucht. Abbildung 33a zeigt die aufgezeichneten XRD-Diffraktogramme für verschiedene Haltezeiten.

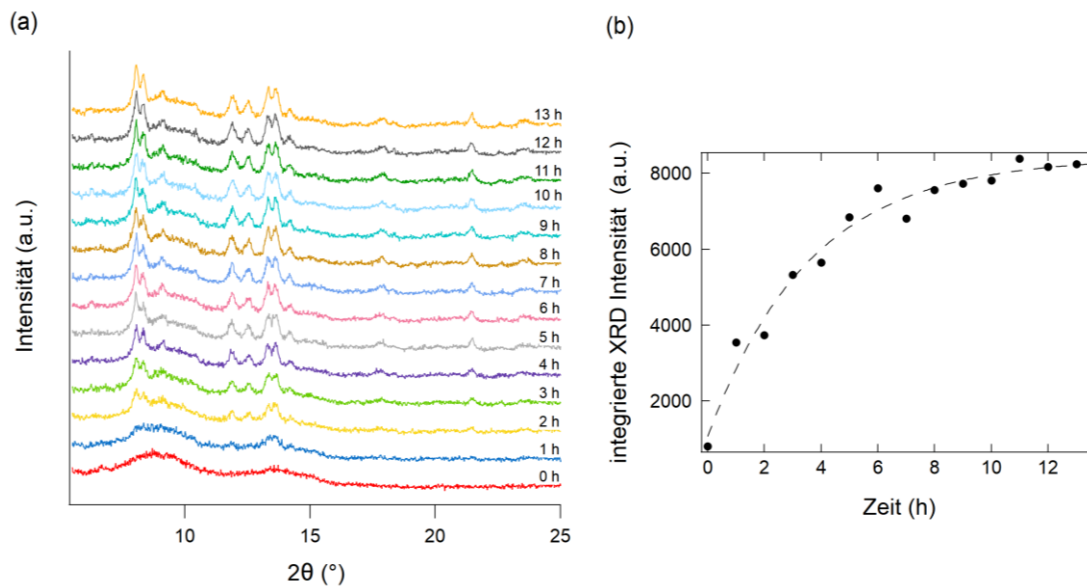


Abbildung 33: (a) XRD-Diffraktogramme (Mo-K α_1) der kugelmahlenden Li₂S-P₂S₅ Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 448 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei 13,3° und 13,6° in Abhängigkeit von der Heizdauer.

Eine schrittweise Kristallisation des Pulvers zu β -Li₃PS₄ ist zu beobachten. Um diese schrittweise Entwicklung zu erzielen, ist die Wahl der Temperatur bzw. des Temperaturfensters wichtig. Zu hohe Temperaturen führen zu einer sehr schnellen Kristallisation, was eine schrittweise Aufzeichnung der Kristallisation erschwert. Bei zu niedrigen Temperaturen wird dagegen keine oder eine zu langsame Kristallisation beobachtet (siehe Abbildung A3). Für RbSn₂F₅ wurde eine Kristallisation ausgehend von nm-großen Kristalliten auch bei Zimmertemperatur während der Lagerung über fünf Monate beobachtet.^[104] In dem vorliegenden Fall kann eine solche Zimmertemperaturkristallisation sowohl von der XRD- als auch von der NMR-Messung ausgeschlossen werden.

Abbildung 33b zeigt die integrierten Intensitäten der beiden Bragg-Reflexe bei 13,3° und 13,6° als Funktion der Heizdauer. Das Gesamtverhalten kann gut durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden ($I = I_0 + I_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$). Aus der entsprechenden Anpassung (gestrichelte Linie) lässt sich eine Zeitkonstante für die Kristallisation von $\tau = (3,60 \pm 0,49)$ h bei 448 K ermitteln. Untersuchungen bei einer erhöhten Temperatur von 463 K zeigen bereits eine schnellere Kristallisation auf (siehe Abbildung 34). Dies wird dadurch sichtbar, dass das Sättigungsplateau schon bei kürzeren Heizzeiten erreicht wird.

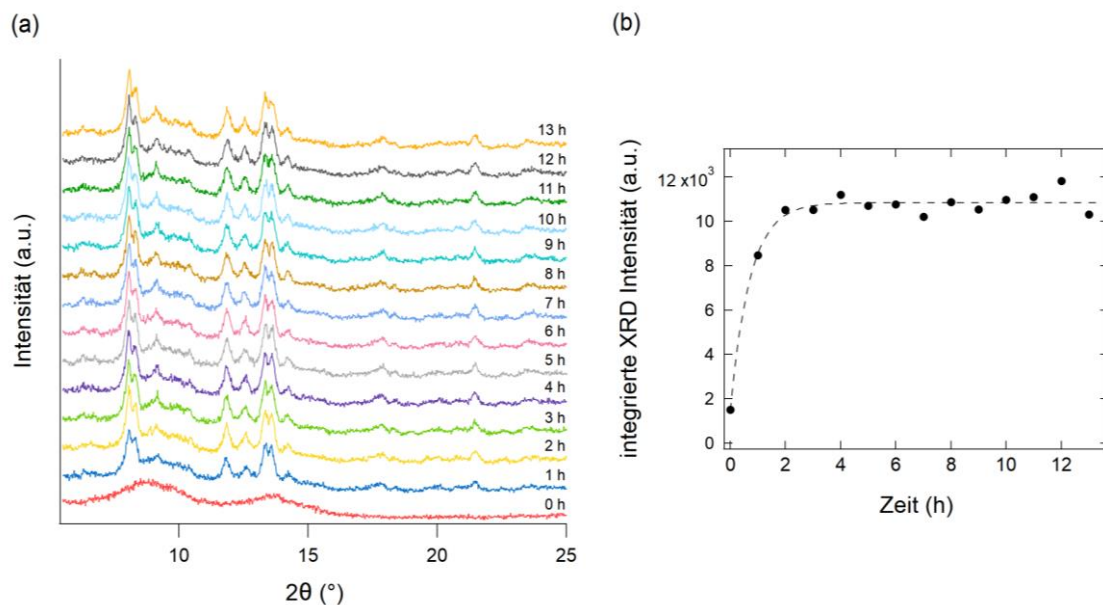


Abbildung 34: XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der kugelmahlenden $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 463 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei $13,3^\circ$ und $13,6^\circ$ in Abhängigkeit von der Heizdauer.

Analoge Messungen wurden bei weiteren geeigneten Temperaturen (438 K, 443 K, 458 K) durchgeführt (siehe Abbildung A4 - Abbildung A7).

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 3 und Abbildung 35 die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten im Temperaturfenster von 438 K – 463 K zusammengefasst. In dem untersuchten Temperaturbereich liegen die Zeitkonstanten zwischen ca. einer $\frac{3}{4}$ Stunde und 14 Stunden.

Tabelle 3: Ermittelte Zeitkonstanten bei Temperaturen zwischen 438 K und 463 K.

T (K)	τ (h)
438	$14,49 \pm 1,09$
443	$7,57 \pm 1,84$
448	$3,60 \pm 0,49$
453	$4,10 \pm 0,7$
458	$1,21 \pm 0,11$
463	$0,71 \pm 0,09$

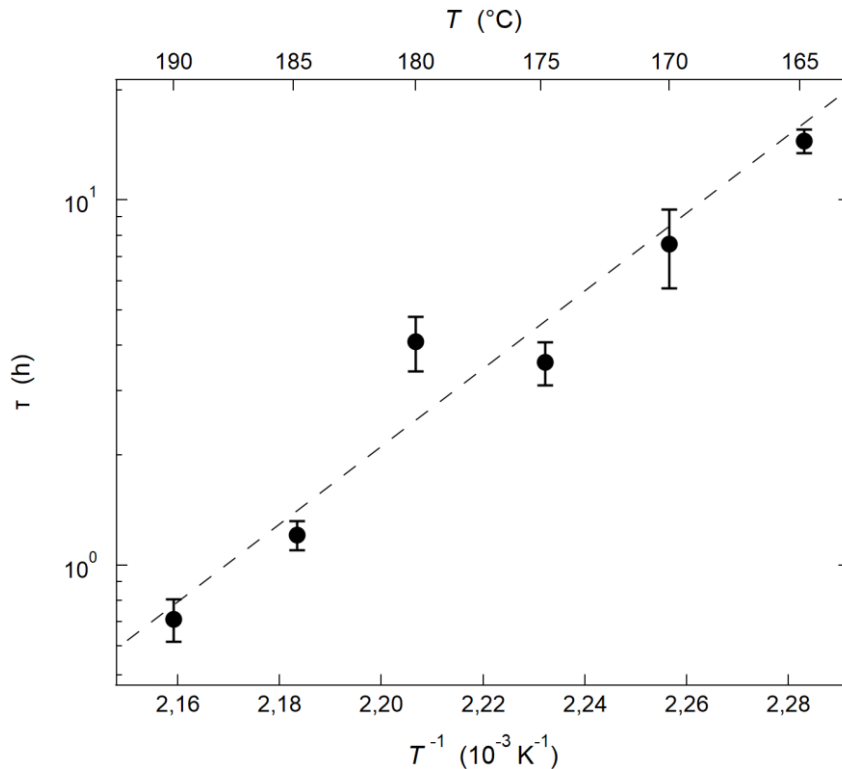


Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante mit Anpassung (gestrichelte Linie).

Mit Hilfe eines Arrheniusansatzes ($\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_A}{k_B \cdot T}}$) lässt sich eine Aktivierungsenergie für die Kristallisation von $2,02 \pm 0,35$ eV (ca. 195 kJ/mol) bestimmen. Dieser Wert ist vergleichbar mit Aktivierungsenergien für die Kristallisation von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LiPO_3 und Li_3PO_4 aus einem $60\text{Li}_2\text{O}-40\text{P}_2\text{O}_5$ Glas.^[105]

Weitere Arbeiten zeigen für ein $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ Glas Aktivierungsenergien für die Kristallisation von 200-227 kJ/mol.^[106]

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen des Kristallisationsprozesses basieren meist auf DSC-Messungen, indem die Abhängigkeit des Kristallisationspeaks von der Heizrate untersucht wird. Unter Verwendung der Kissinger Gleichung^[107] können Aktivierungsenergien für die Kristallisation bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit mittels HT-XRD Messungen bestimmte Aktivierungsenergie stimmt insgesamt gut mit den in der Literatur über DSC-Messungen bestimmten Aktivierungsenergien für Kristallisationsprozesse überein.

Abbildung 36 stellt eine Zusammenfassung der strukturellen Veränderungen während der Synthese von Li_3PS_4 dar. Die Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ beinhaltet einen Amorphisierungs- und einen Kristallisationsschritt.

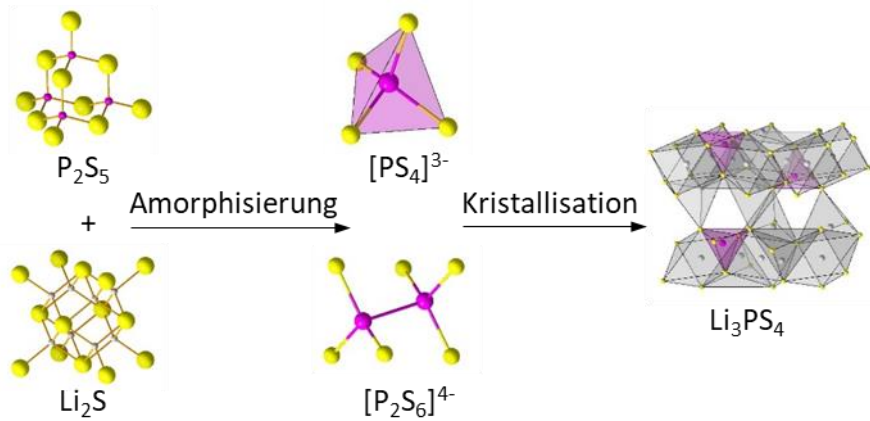


Abbildung 36: Strukturelle Veränderungen bei der Amorphisierung und Kristallisation.

Die amorphe Probe kann durch das Vorhandensein von überwiegend $[\text{PS}_4]^{3-}$ und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ Einheiten charakterisiert werden, während die kristalline Probe von einheitlichen $[\text{PS}_4]^{3-}$ Einheiten dominiert wird.

5.2.2. Ionenleitfähigkeit

Der lokale Transport der Li-Ionen wurde mittels ^7Li -NMR-Relaxometriemessungen untersucht. Abbildung 37 zeigt die T_1^{-1} -Relaxationsraten als Funktion der inversen Temperatur für die amorphe und kalzinierte Probe.

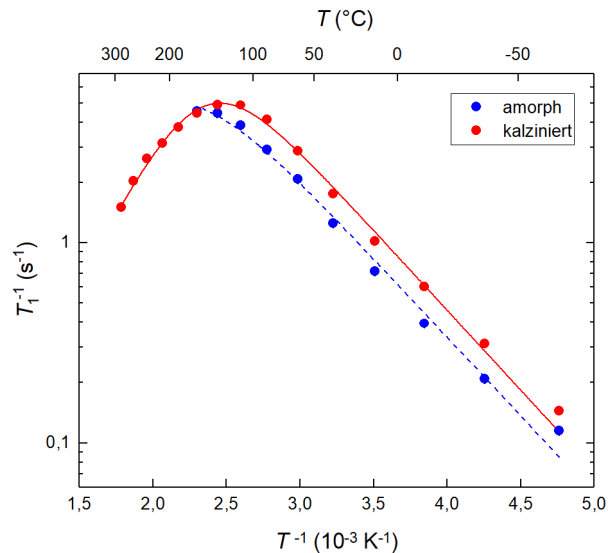


Abbildung 37: ${}^7\text{Li}$ -NMR T_1^{-1} -Relaxationsraten in Abhängigkeit von der inversen Temperatur für die kalzinierte und amorphe Probe.

Für die kalzinierte Probe ist bei etwa 408 K ein klares Maximum mit einer Nieder- und Hochtemperaturflanke zu beobachten. Die von der Niedertemperaturseite extrahierte Aktivierungsbarriere ist niedriger (0,16 eV) als die von der Hochtemperaturseite (0,27 eV). Ein solches asymmetrisches Verhalten um das Maximum ist charakteristisch für ungeordnete Systeme^[108] und zeigt, dass die Bewegung der Lithiumionen korreliert ist^{[109],[110]}, was zu einer Abweichung vom symmetrischen Verhalten, welches von Bloembergen et al. beschrieben wird, führt.^[71]

Unter Annahme einer völlig unkorrelierten Bewegung der Li-Ionen und unter Verwendung der Aktivierungsenergie von der Hochtemperaturseite des T_1^{-1} Maximums, wird bei 298 K eine Sprungrate von $2,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ erreicht. Für eine Sprunglänge l von 2 \AA , welche die kürzeste Li-Li-Distanz in der Struktur ist, kann über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung^{[72],[73]} ein Diffusionskoeffizient von $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. Über die Nernst-Einstein-Gleichung^[74] und zusammen mit der Li^+ -Konzentration ($1,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$) lässt sich eine Li^+ -Leitfähigkeit von 0,22 mS/cm abschätzen. Für die amorphe Probe konnte ein solches Maximum aufgrund der Kristallisation der Probe, die bei etwa 433 K beginnt, nicht beobachtet werden.

Der langreichweitige Transport der Li-Ionen kann direkt durch Feldgradienten-NMR-Messungen untersucht werden. Abbildung 38 zeigt die Echodämpfung gegen die Feldgradientstärke bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 303 K und 343 K für die amorphe und die kalzinierte Probe.

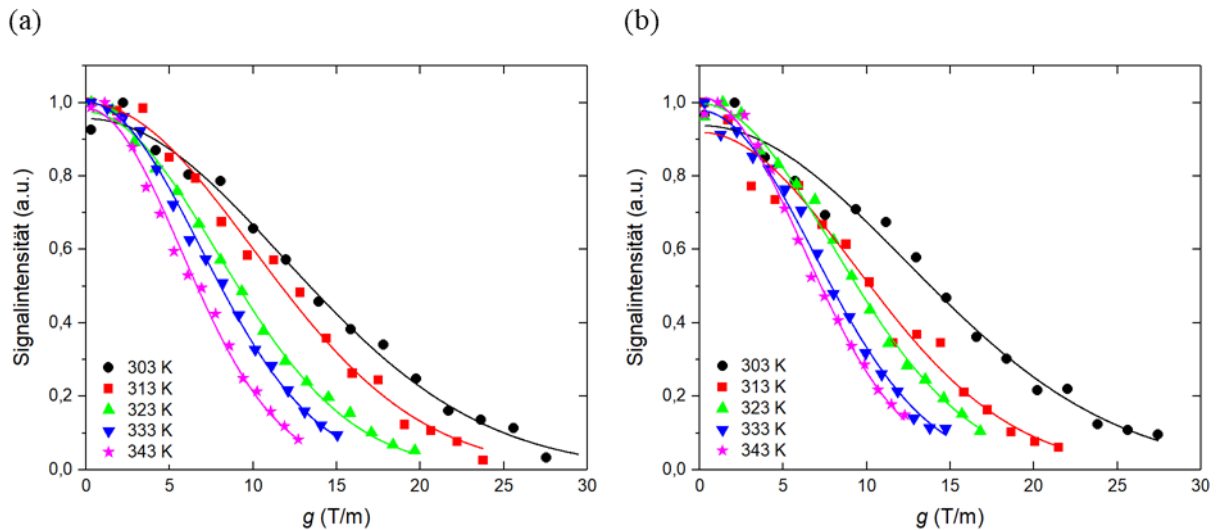


Abbildung 38: Echodämpfung gegen die Feldgradientstärke g aufgetragen, gemessen mit ^7Li -PFG-NMR an der (a) amorphen (b) und kalzinierten Probe.

Die Dämpfung lässt sich gut durch eine Gaußsche Funktion gemäß der Stejskal- und Tannergleichung^[77] beschreiben. Bei höheren Temperaturen wird erwartungsgemäß eine stärkere Dämpfung aufgrund der schnelleren Diffusion beobachtet.

Die extrahierten Diffusionskoeffizienten gegenüber der inversen Temperatur sind für die amorphe und kalzinierte Probe in Abbildung 39 dargestellt.

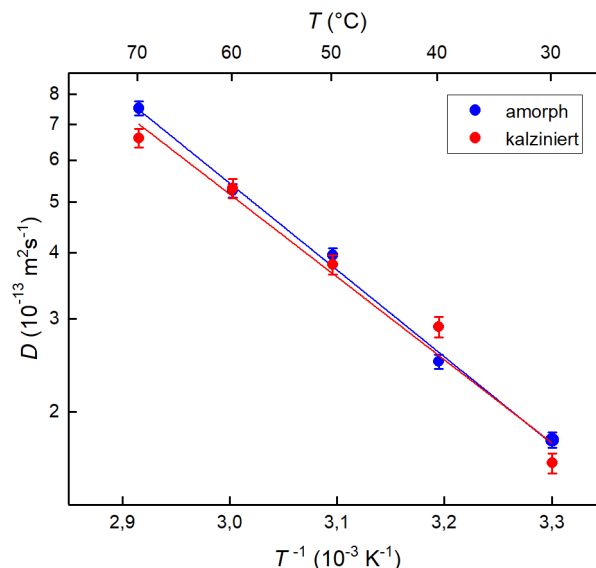


Abbildung 39: Diffusionskoeffizienten der amorphen und kalzinierten Probe (523 K für 1 h) für Temperaturen im Bereich von 303 bis 343 K, bestimmt durch ^7Li -PFG-NMR.

Der Diffusionskoeffizient bei 298 K wurde extrapoliert und beträgt $D_{298\text{ K}} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ für beide Proben. Dies entspricht innerhalb der Beobachtungszeit von 300 ms einer Diffusionslänge von ca. 0,5 μm . Unter erneuter Verwendung der Nernst-Einstein-Gleichung^[74] wurde die Li^+ -Leitfähigkeit bei 298 K auf $\sigma_{\text{Li}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ für die amorphe und die kalzinierte Probe bestimmt. Die Aktivierungsenergien, die aus der Steigung zwischen 303 K und 343 K für die amorphe und die kalzinierte Probe bestimmt wurden, waren $E_{\text{A}} = 0,33 \pm 0,01 \text{ eV}$ und $E_{\text{A}} = 0,31 \pm 0,03 \text{ eV}$. Die Werte für die Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie stimmen gut mit den aus den oben beschriebenen T_1^{-1} -Messungen geschätzten Werten überein.

Die Impedanzspektroskopie an den Pelletproben ergaben eine Gesamtleitfähigkeit $\sigma_{\text{Li}} = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ für die amorphe Probe und $\sigma_{\text{Li}} = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ für die kalzinierte Probe (Abbildung 40). Der Wert für die amorphe Probe liegt nahe an dem durch die PFG-NMR bestimmten Wert. Der Unterschied in den Li^+ -Leitfähigkeiten für die kristalline Probe könnte durch die bei der Impedanzspektroskopie stärkere Einflussnahme der Korngrenzen erklärt werden. Für die amorphe Probe scheint der Einfluss der Korngrenzen schwächer zu sein. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor mittels Impedanzspektroskopie beobachtet.^[89] Die aus den Arrhenius-Plots gewonnenen Aktivierungsenergien betragen $E_{\text{A}} = 0,37 \text{ eV}$ für die amorphe und die kalzinierte Probe (Abbildung 41), was in guter Übereinstimmung mit den PFG-Messungen steht. Die DC-Leitfähigkeit σ_{dc} stellt den weiträumigen Transport der Li-Ionen dar, während die PFG-NMR-Messungen empfindlich auf etwas kürzere Zeitskalen von ca. 1 s und damit auf etwas kürzere Längenskalen reagieren, hauptsächlich im Inneren der Partikel. T_1^{-1} ist empfindlich auf einzelne Li-Ionensprünge im Nanosekundenbereich. Daher ist die aus σ_{dc} gewonnene Aktivierungsenergie etwas höher als die aus PFG-NMR und T_1^{-1} . Eine ähnliche Tendenz wurde für eine Li_3PS_4 -Probe beobachtet, die mit einer lösungsmittelbasierten Methode hergestellt wurde.^[33]

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass für $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ^[111] und Li_7SiPS_8 ^[112] eine höhere Leitfähigkeit des kristallinen Materials beobachtet wurde. Die Li^+ -Leitfähigkeiten vor bzw. nach dem Kalzinieren im $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ -System wurden auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Bei einem Molverhältnis von 70:30 wurde mittels PFG-NMR und Impedanzspektroskopie ebenfalls eine starke Erhöhung der Li^+ -Leitfähigkeit durch die Kristallisation einer kugelmahlenen Probe beobachtet (siehe Abbildung A10 und Abbildung A11). Die Erhöhung wird der Kristallisation der hochleitfähigen $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Phase zugeschrieben.^[101]

Die Li^+ -Leitfähigkeiten vor bzw. nach dem Kalzinieren im $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ -System unterscheidet sich somit deutlich vom $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ -System.

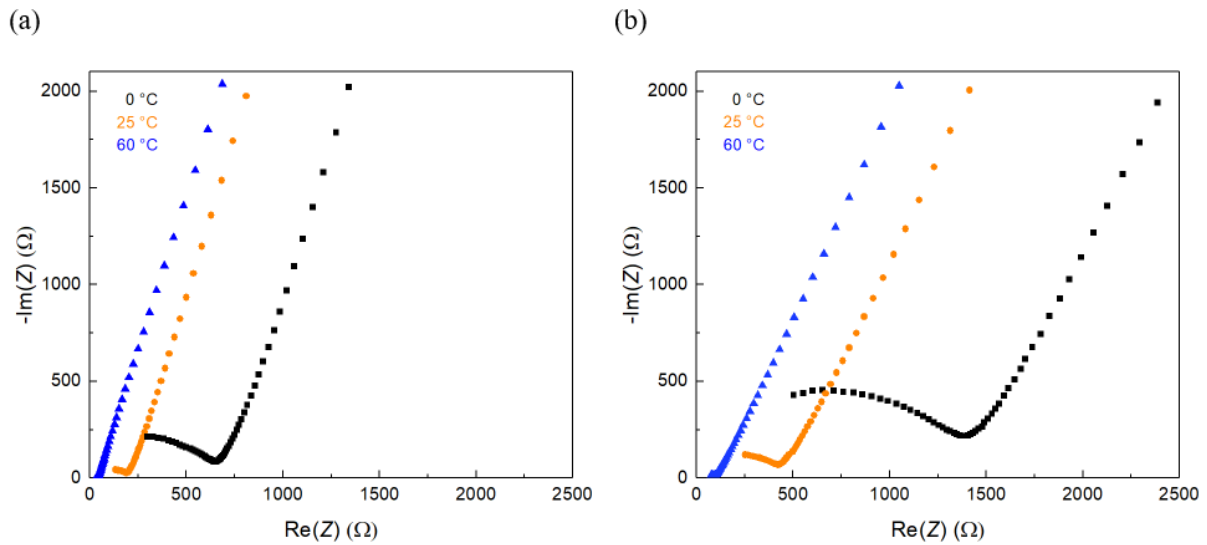


Abbildung 40: Nyquist Plot der Impedanzspektroskopie bei ausgewählten Temperaturen für die (a) amorphe und (b) kalzinierte Probe.

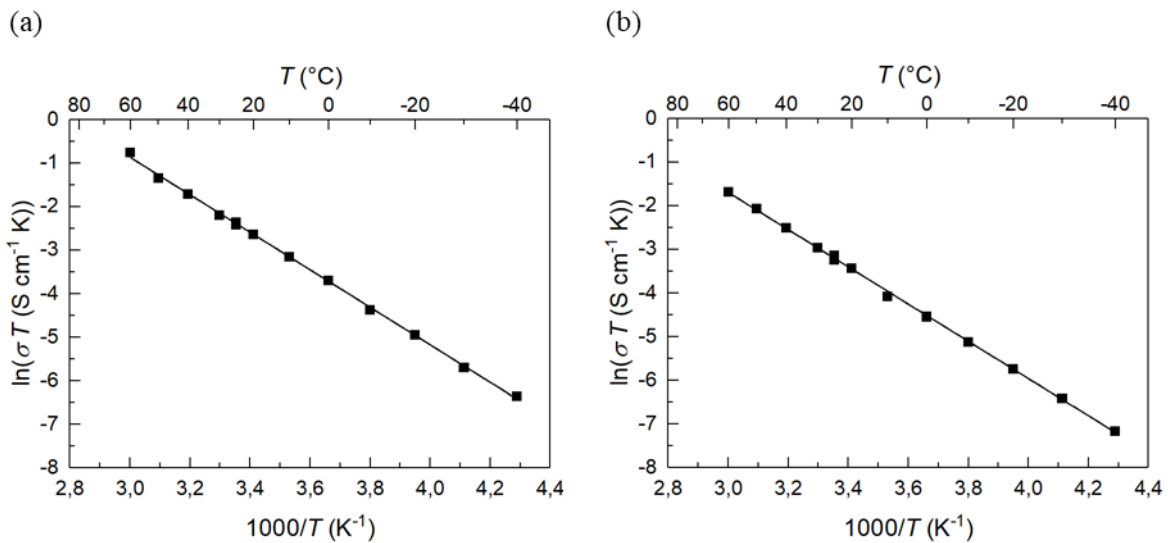


Abbildung 41: Arrhenius-Diagramme der Impedanzspektroskopie für die (a) amorphe und (b) kalzinierte Probe.

Abbildung 42 zeigt für die kalzinierte Probe eine Zusammenfassung der Sprungraten, die aus den Daten der T_1^{-1} -, PFG-NMR- und Impedanzspektroskopie gewonnen wurden. Es wird eine gute Übereinstimmung erzielt. Die absoluten Werte sind in Anbetracht der in diesen Berechnungen enthaltenen Näherungswerten mit Vorsicht zu genießen.

Die T_1^{-1} -Daten konnten im größten Temperaturbereich gemessen werden und zeigen erwartungsgemäß eine etwas geringere Aktivierungsenergie für das lokale Hüpfen. Die PFG-NMR-Daten und die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie wurden in einem kleineren Temperaturbereich gemessen und untersuchen den langreichweitigen Transport der Li-Ionen. Dies steht im Einklang mit der etwas höheren Aktivierungsenergie.

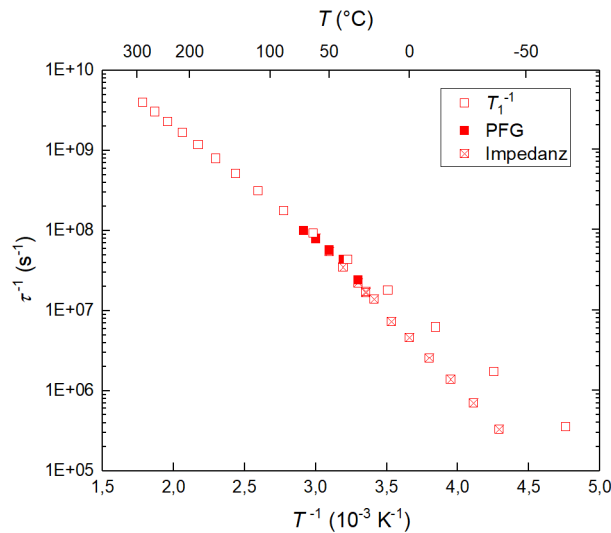


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Li^+ -Sprungraten aus NMR-Methoden sowie Impedanzspektroskopie für die kalzinierte Probe.

5.2.3. BET-Oberfläche und Morphologie

Aus der Stickstoffphysisorption wurde mit der BET-Methode für beide Proben eine kleine spezifische Oberfläche von $2 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt (siehe Abbildung A12). Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass eine nanoporöse Struktur mit hoher spezifischer Fläche nicht notwendig ist, um eine hohe Li^+ -Leitfähigkeit zu erhalten.

In Abbildung 43 sind REM-Aufnahmen der amorphen und kalzinierten Probe dargestellt. Bei beiden Proben werden Partikel mit einer Größe zwischen 1 und $15 \mu\text{m}$ beobachtet. In der kalzinierten Probe ist neben den größeren Partikeln ein hoher Anteil an kleineren Primärpartikeln im Nanometergrößenbereich sichtbar, die die größeren Partikeln miteinander verbinden. Dies wird an der rauheren Oberfläche der kalzinierten Probe deutlich und führt wahrscheinlich zu einer höheren Anzahl von Korngrenzen, die die Li-Ionen für den langreichweitigen Transport überwinden müssen. Diese zusätzlichen Nanopartikeln könnten somit der Grund für die Erhöhung des Korngrenzenwiderstandes sein, wie er über die oben beschriebene Impedanzspektroskopie beobachtet wird.

Für die amorphe Probe sind keine agglomerierten Nanopartikel vorhanden, daher ist es möglich, dass der Korngrenzenwiderstand durch den angelegten Außendruck während der Leitfähigkeitsmessung stärker unterdrückt wird. Die Größe der Nanopartikeln beträgt etwa 20 nm. Eine ähnliche Kristallitgröße wurde von Tsukasaki et al. unter Verwendung von Dunkelfeld-TEM-Bildern bei erhöhten Temperaturen zwischen 453 K und 523 K berichtet. Darüber hinaus wurden Impedanzmessungen durchgeführt und eine starke Abnahme der Ionenleitfähigkeit bei Temperaturen über 453 K aufgrund eines höheren Kristallinitätsgrades (definiert als kristalliner Anteil in einer amorphen Matrix) berichtet.^[51] Im Gegensatz dazu wird bei den PFG-NMR-Messungen in dieser Arbeit eine ähnliche Li^+ -Diffusivität für die amorphe und kalzinierte Probe beobachtet, auf einer Längenskala von etwa 0,5 μm .

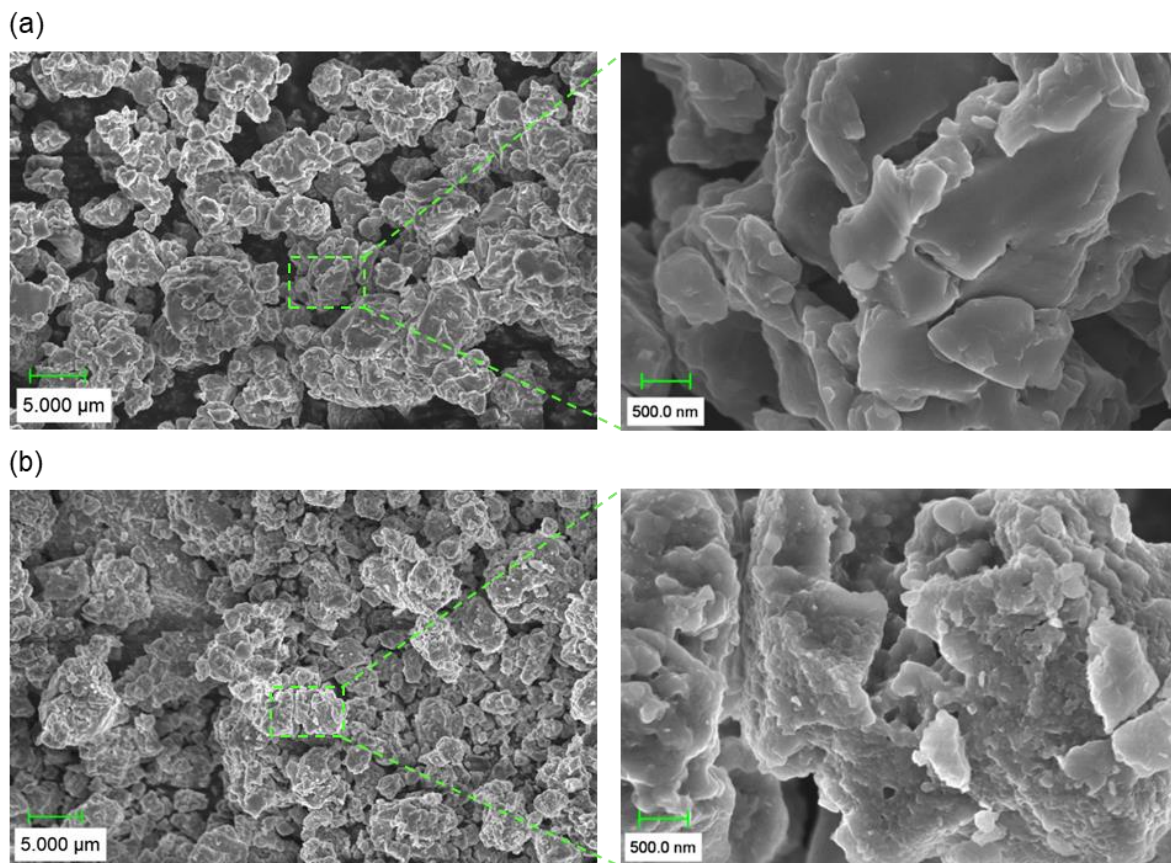


Abbildung 43: REM-Aufnahmen der (a) amorphen und (b) kalzinierten Probe (523 K für 1 h).

5.2.4. Elektrochemische Performance

Im Folgenden wird die elektrochemische Performance unter Verwendung des amorphen bzw. kalzinierten Feststoffelektrolyten in einer Feststoffbatterie anhand galvanostatischer Zyklierungs- und Ratentests verglichen.

In Abbildung 44a sind die spezifischen Entladekapazitäten für die Feststoffbatterien Li-In | FE | NCM622/FE/Leitruß dargestellt. Die Kathode besteht jeweils aus einem Komposit mit 59 Gew.% NCM622, 39 Gew.% Feststoffelektrolyt und 2 Gew.% Leitruß (Super C65). Diese Zusammensetzung wurde basierend auf Ergebnissen von Zhang et al. gewählt. Sie zeigten bei einem Verhältnis von 60 Gew.% Aktivmaterial (LCO, gecoatet) und 40 Gew.% Feststoffelektrolyt (LGPS) eine gute Performance durch eine ausreichende ionische und elektronische Leitung sowie eine homogene Verteilung des Komposits.^[113]

Die galvanostatische Zyklierung der Zellen erfolgte mit einer konstanten C-Rate von C/20. Die spezifischen Lade- und Entladekapazitäten für unterschiedliche C-Raten sind in Abbildung 44b zu sehen. Die blauen Kreise stellen die Zellen unter Verwendung des amorphen Feststoffelektrolyten (FE) dar. Die roten Kreise symbolisieren die Zellen mit dem kalzinierten Feststoffelektrolyten. Die spezifischen Kapazitäten beziehen sich auf das Aktivmaterial der positiven Elektrode (NCM622). Falls man die Kapazitäten auf die Gesamtmasse der Kathodenkomposite beziehen würde, müsste man diese Werte noch für die oben angegebene typische Zusammensetzung durch den Faktor 1,67 dividieren.

Für die Zelle mit der amorphen Probe beträgt im ersten Zyklus die mittlere spezifische Ladekapazität 213 ± 12 mAh/g und die mittlere spezifische Entladekapazität 151 ± 4 mAh/g. Dies entspricht einem mittleren coulombschen Wirkungsgrad von $71 \pm 2,5$ %. Die Zelle mit der kalzinierten Probe erreicht eine etwas niedrigere mittlere spezifische Lade- und Entladekapazität von 193 ± 5 mAh/g bzw. 142 ± 5 mAh/g mit einem mittleren coulombschen Wirkungsgrad von $73 \pm 1,0$ %. Nach 60 Zyklen beträgt die mittlere spezifische Entladekapazität für die amorphe Probe 126 ± 6 mAh/g und für die kalzinierte Probe 90 ± 11 mAh/g. Der coulombsche Wirkungsgrad ohne Berücksichtigung des ersten Zyklus liegt im Mittel bei $99,6 \pm 0,3$ % für die amorphe und $99,4 \pm 0,3$ % für die kalzinierte Probe.

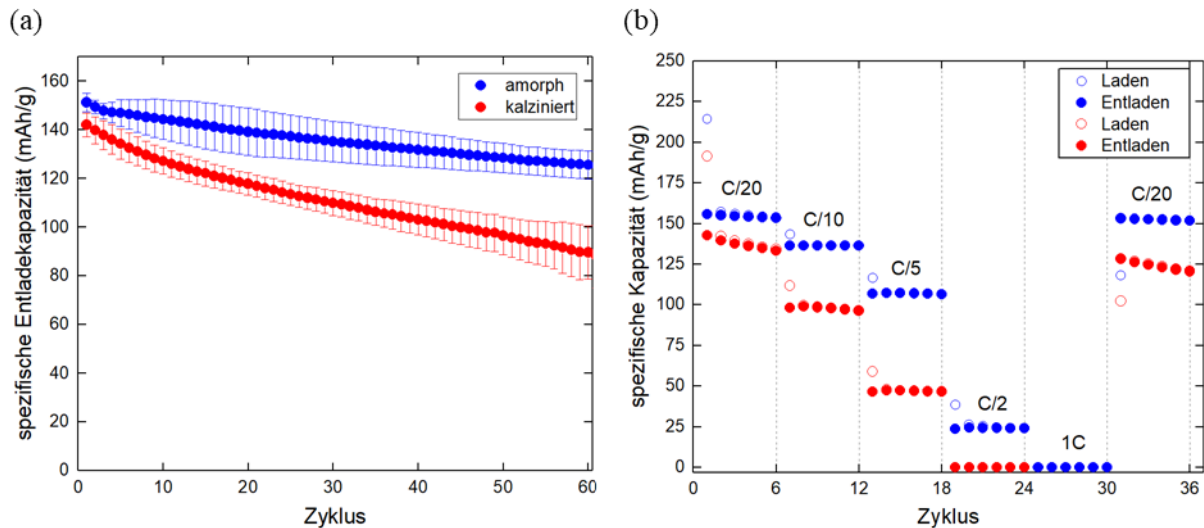


Abbildung 44: (a) Spezifische Entladekapazitäten mit der amorphen und kalzinierten Probe in Abhängigkeit der Zyklenanzahl für C/20. (b) Repräsentative spezifische Lade- und Entladekapazitäten bei verschiedenen C-Raten (C/20, C/10, C/5, C/2, 1C und anschließend erneut mit C/20). Die Zellen wurden bei 298 K im Spannungsbereich von 2,0 - 3,8 V gegen Li/In zyklisiert.

Im ersten Zyklus wird bei beiden Proben ein großer Kapazitätsverlust beobachtet (siehe Abbildung 44b). Ein großer Verlust im ersten Zyklus wird in der Literatur bei sulfidisch basierten Feststoffbatterien oft berichtet.^{[114],[115]} Koerver et al. schreiben dies der Bildung einer Passivierungsschicht zwischen Kathode und Elektrolyt durch eine oxidative Zersetzung des Feststoffelektrolyten zu. Ein weiterer Grund könnten Kontaktverluste zwischen den Partikeln sein, die durch volumetrische Veränderung des Aktivmaterials beim Laden und Entladen verursacht werden. Zhang et al. geben als weiteren Grund für die geringe Effizienz im ersten Zyklus einen erhöhten Widerstand an der Grenzfläche Indium/Feststoffelektrolyt an.^[113]

Mit zunehmender C-Rate nimmt die Entladekapazität bei beiden Proben ab. Die amorphe Probe zeigt aber im Vergleich zur kalzinierten eine bessere Strombelastbarkeit auf. Bei einer C-Rate von C/2 liegt die spezifische Entladekapazität bei ca. 24 mAh/g für die amorphe Probe und nahe 0 mAh/g für die kalzinierte Probe.

Bei einer Rate von 1C werden bei beiden Proben keine bzw. verschwindend geringe spezifische Kapazitäten erzielt. Nach der Entladerate von 1C wurden die Feststoffbatterien nochmals mit C/20 zyklisiert. Hierbei werden die Anfangskapazitäten nahezu wieder erreicht. Ein Grund für die bessere Zyklenstabilität und Strombelastbarkeit bei Verwendung des amorphen Feststoffelektrolyten kann die höhere ionische Leitfähigkeit darstellen.

Zusätzlich wurde unter Verwendung der amorphen Probe ein Zyklovoltammogramm bei 0,1 mV/s für zehn Zyklen im Spannungsbereich von 2,0 V – 4,3 V gegen Li/In aufgenommen (siehe Abbildung 45). Es zeigt im ersten Zyklus einen Peak bei ca. 2,8 V auf, der die Oxidation des Feststoffelektrolyten darstellen könnte. Die Oxidations- und Reduktionspeaks können der Redoxaktivität des Redoxpaares $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ zugeordnet werden.^[116]

Mit zunehmender Zyklenanzahl verschieben sich die Oxidations- bzw. Reduktionspeaks zu höheren bzw. niedrigeren Potentialen und die Intensität verringert sich. Diese Degradation deutet auf eine zunehmende Erhöhung des Widerstandes beim Zyklieren. Eine mögliche Ursache für die verstärkt beobachtete Degradation könnte das für diese Messung gewählte größere Spannungsfenster von 2,0 V- 4,3 V gegen Li/In (2,6 – 4,9 V vs. Li^+/Li) sein, wodurch der Feststoffelektrolyt stärker zersetzt wird. Eine weitere Ursache könnte die erhöhte Scanrate sein.

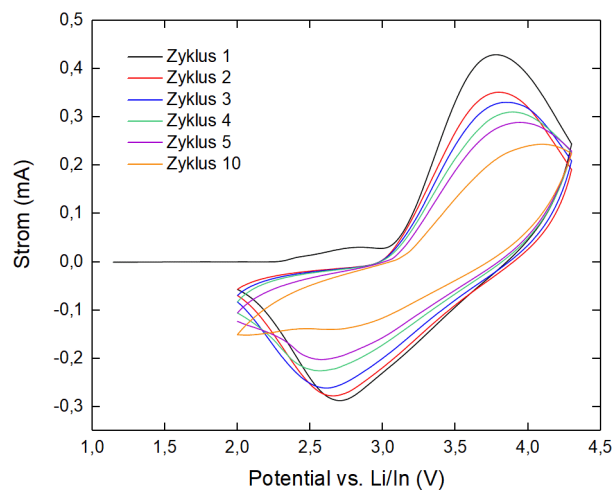


Abbildung 45: Zyklovoltammogramm der Feststoffbatterie unter Verwendung des amorphen Feststoffelektrolyten im Spannungsbereich von 2,0 V – 4,3 V gegen Li/In.

5.3. $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

In Abbildung 46 ist das Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von LLZO bei 298 K mit der Rietveld-Verfeinerung zu sehen. Die Verfeinerung ergibt als Hauptphase 98 Gew.% kubisches LLZO mit der Raumgruppe $Ia-3d$, Gitterkonstanten $a = 12,941(3) \text{ \AA}$, $b = 12,941(3) \text{ \AA}$ und $c = 12,941(3) \text{ \AA}$ und Zellvolumen $V = 2167,248(5) \text{ \AA}^3$. Als Nebenphase wurde Li_2CO_3 mit einem geringen Anteil (2 Gew.%) gefunden.

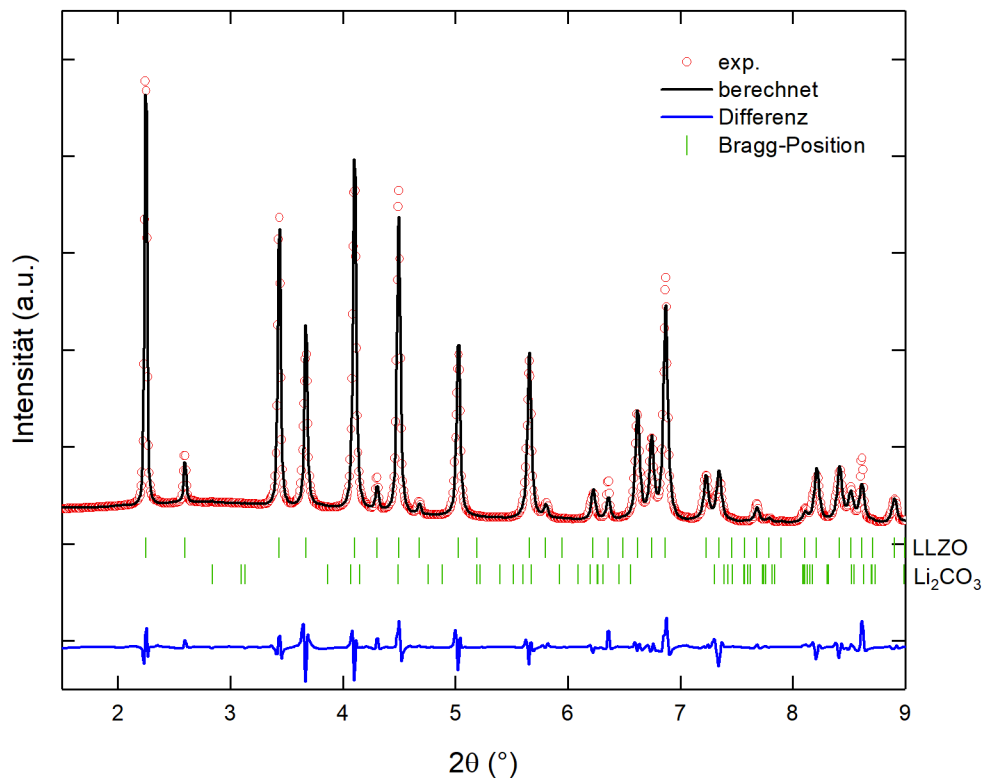


Abbildung 46: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von LLZO mit Rietveld-Verfeinerung gemessen bei 298 K.

In Abbildung 47a sind die Diffraktogramme der *in situ* HT-XRD-Messung an LLZO dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich zeigt das LLZO im Wesentlichen keine Strukturveränderungen auf. Lediglich eine leichte Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ Winkeln ist zu beobachten, was die thermische Zellexpansion verdeutlicht (Abbildung 47b). Wird die Probe wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, gehen die Reflexverschiebungen wieder auf ihre Ausgangsposition zurück (siehe Abbildung A13).

Aus den Rietveld-Verfeinerungen bei den einzelnen Temperaturen wurden die jeweiligen Phasenanteile ermittelt. Neben der LLZO-Hauptphase sind geringe Anteile an Li_2CO_3 zu finden. Da die Kapillare für die HT-XRD-Messung unter Argon präpariert wurden, ist keine zusätzliche Ausbildung von Li_2CO_3 zu sehen.

Bei 1073 K und 1123 K sind zusätzlich verschwindend geringe Anteile (ca. 0,1 Gew.%) an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sichtbar (Abbildung 47c).

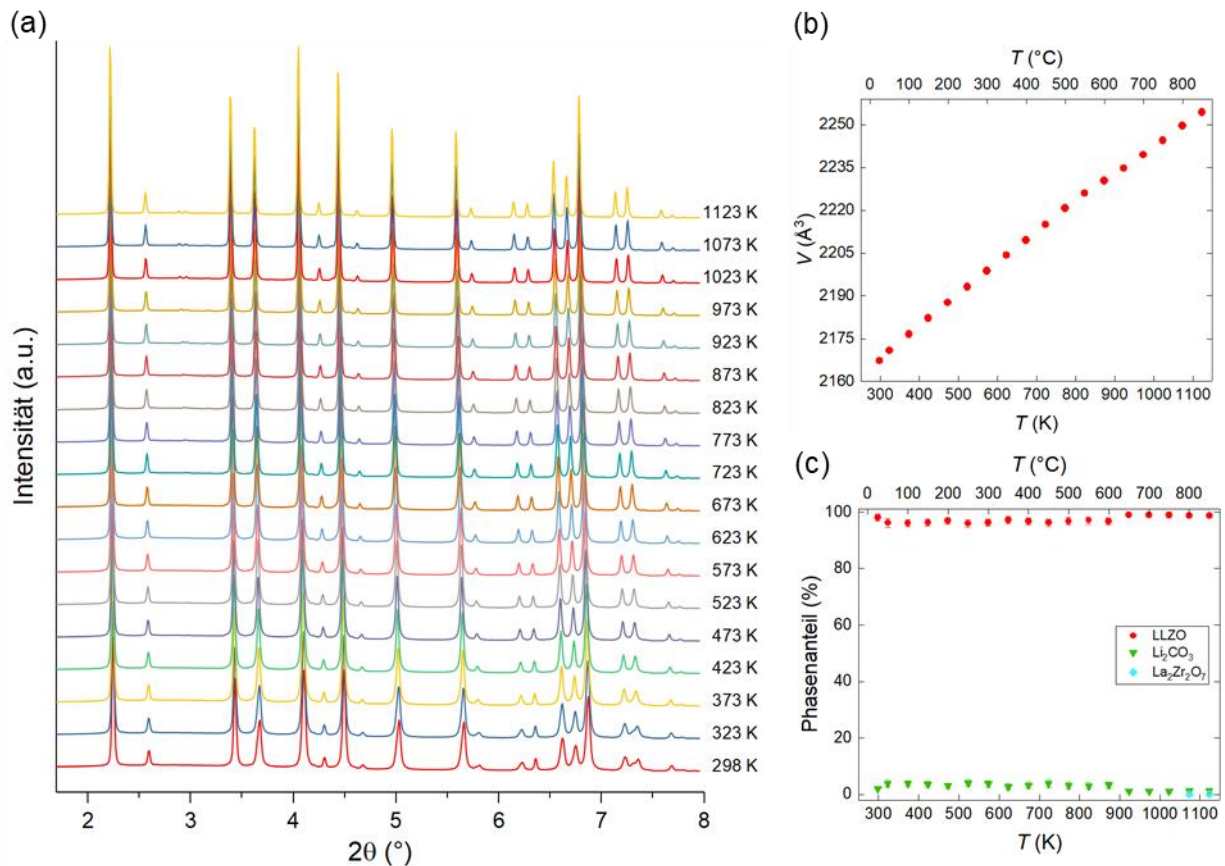


Abbildung 47: (a) *In situ* HT-XRD Diffraktogramme an LLZO, (b) Zellvolumen und (c) Phasenanteile als Funktion der Temperatur.

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ist elektronisch isolierend und kann ein gutes Passivierungsprodukt sein. Jedoch ist es schlecht ionisch leitend, was zu hohen Grenzflächenwiderständen führt.^[117]

Li_2CO_3 kann durch Luftkontakt entstehen und besitzt ebenfalls eine niedrige ionische Leitfähigkeit, die wiederum den Grenzflächenwiderstand erhöht.^[118] LLZO reagiert dabei mit Luftfeuchtigkeit unter Bildung von LiOH , welches CO_2 absorbiert. Eine direkte Reaktion von LLZO mit CO_2 ist ebenfalls möglich.^[119]

Durch eine Temperaturbehandlung unter O_2 - oder CO_2 -freier Atmosphäre kann die Li_2CO_3 -Schicht entfernt werden.^[50]

In Abbildung 48 ist das Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$ (bei 298 K) mit der Rietveld-Verfeinerung gezeigt. Die Raumgruppe ist R-3m, die Gitterparameter betragen $a = 2,868(4) \text{ \AA}$, $b = 2,868(4) \text{ \AA}$, $c = 14.219(3) \text{ \AA}$ und das Zellvolumen $V = 101,322(1) \text{ \AA}^3$.

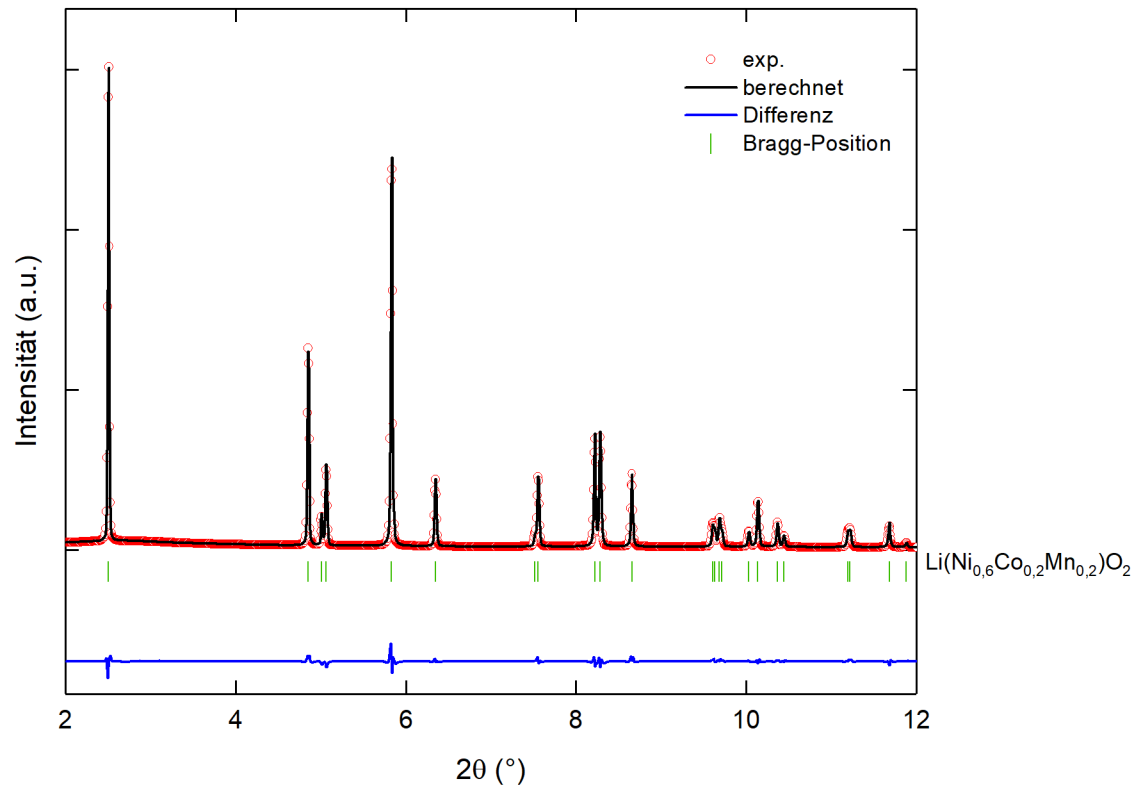


Abbildung 48: Synchrotron-Röntgenbeugungsdiffraktogramm von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2$, mit Rietveld-Verfeinerung gemessen bei 298 K.

In Abbildung 49a sind die *in situ* HT-XRD-Diffraktogramme an NCM622 dargestellt. Es sind keine wesentlichen Strukturveränderungen erkennbar. Lediglich eine leichte Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ Winkeln bei Erhöhung der Temperatur tritt auf. Diese ist aber durch Abkühlen auf Zimmertemperatur reversibel (siehe Abbildung A14). Die Erhöhung des Zellvolumens durch die Temperatur ist in Abbildung 49b dargestellt.

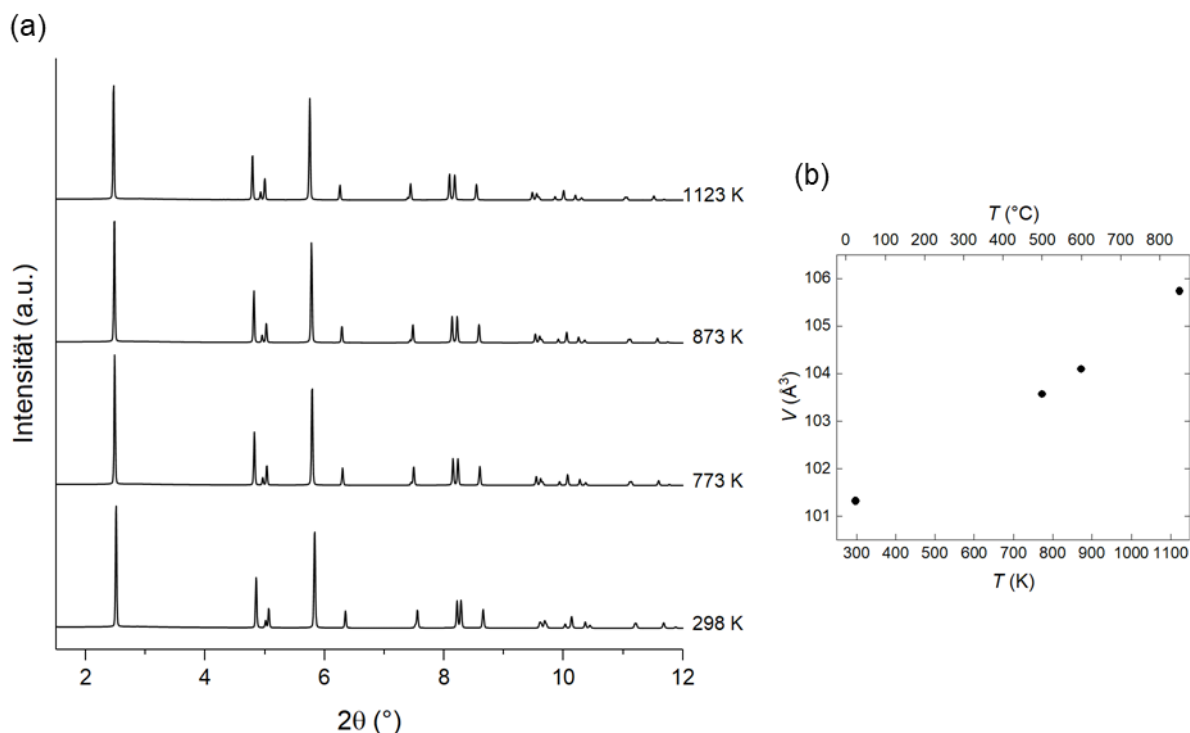


Abbildung 49: (a) *In situ* HT-XRD Diffraktogramme an NCM622 und Zellvolumen bei 298 K, 773 K, 873 K und 1123 K.

In Abbildung 50 sind die *in situ* HT-XRD-Diffraktogramme der NCM622/LLZO-Mischungen (90:10), (70:30) und (50:50) zu sehen. Die jeweiligen Anteile der entstandenen Nebenphasen, die aus den Rietveld-Verfeinerungen ermittelt wurden, sind ebenfalls dargestellt. Da diese Nebenphasen, beim Erhitzen des reinen LLZO- und NCM-Pulvers, nicht oder in sehr geringen Anteilen auftreten, sind die gebildeten Nebenphasen auf eine Reaktion zwischen den beiden Oxiden zurückzuführen. Da Kohlenstoff möglicherweise zu weiteren Nebenreaktionen zwischen NCM und Feststoffelektrolyt führt, wurde in der vorliegenden Arbeit kein Leitruß zugemischt.

Bei der 90:10-Mischung (NCM622 : LLZO) sind ab 723 K Anteile an $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zu beobachten. Die Bildung von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ab 773 K wurde von Vardar et al. an LLZO-Pellets (Al-Dotierung) mit einer dünnen LiCoO_2 -Beschichtung bereits beobachtet, wobei seine Untersuchungen unter Luft-Atmosphäre erfolgten.^[50]

Durch die höhere Anzahl an Übergangsmetallen im NCM622 kann verstärkt eine Reaktion mit LLZO auftreten. So kommt bei 973 K die Nebenphase LaMnO_3 hinzu sowie sehr geringe Anteile an $\text{La}_2\text{NiO}_{3,9}$. Durch den geringen Anteil an LLZO in diesem Mischungsverhältnis konnten keine Anteile an Li_2CO_3 gefunden werden (siehe Tabelle 4).

Bei den 70:30- und 50:50-Mischungen ist ab 973 K ebenfalls die Nebenphase LaMnO_3 zu finden, jedoch sind die Anteile im Vergleich zur 90:10-Mischung etwas geringer. Das $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ wird bei diesen Verhältnissen nicht beobachtet. Durch den erhöhten LLZO-Anteil werden geringe Anteile an Li_2CO_3 sichtbar (siehe Tabelle 5 und Tabelle 6).

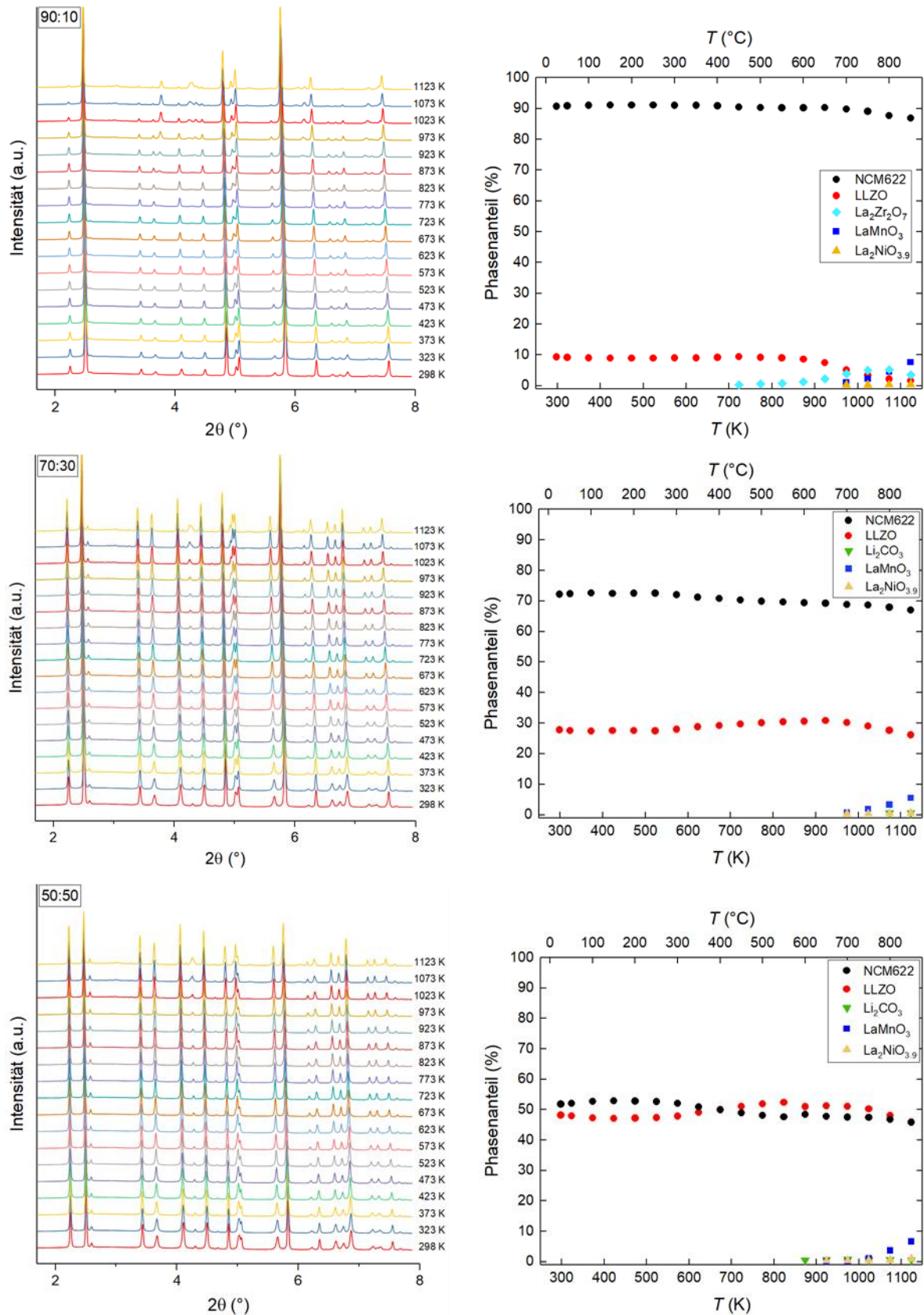


Abbildung 50: *In situ* HT-Synchrotron-XRD-Diffraktogramme und Phasenanteile aus den Rietveld-Verfeinerungen für die NCM622/LLZO Mischungen (90:10), (70:30) und (50:50).

Tabelle 4: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 90:10 Mischung.

<i>T</i> (K)	La₂Zr₂O₁₂ (Gew.%)	LaMnO₃ (Gew.%)	La₂NiO_{3,9} (Gew.%)
723 K	0,25 (±0,11)		
773 K	0,62 (±0,11)		
823 K	0,80 (±0,11)		
873 K	1,28 (±0,11)		
923 K	2,31 (±0,11)		
973 K	3,90 (±0,12)	0,99 (±0,19)	0,28 (±0,01)
1023 K	5,03 (±0,13)	2,25 (±0,20)	0,32 (±0,01)
1073 K	5,27 (±0,15)	4,52 (±0,27)	0,37 (±0,01)
1123 K	3,50 (±0,16)	7,63 (±0,36)	0,42 (±0,01)

Tabelle 5: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 70:30 Mischung.

<i>T</i> (K)	Li₂CO₃ (Gew.%)	LaMnO₃ (Gew.%)	La₂NiO_{3,9} (Gew.%)
973 K		0,75 (±0,16)	0,26 (±0,14)
1023 K		1,90 (±0,16)	0,37 (±0,08)
1073 K	0,60 (±0,30)	3,34 (±0,19)	0,49 (±0,07)
1123 K	0,63 (±0,29)	5,52 (±0,23)	0,62 (±0,09)

Tabelle 6: Aus den Rietveld-Verfeinerungen extrahierte Nebenphasenanteile für die 50:50 Mischung.

<i>T</i> (K)	Li₂CO₃ (Gew.%)	LaMnO₃ (Gew.%)	La₂NiO_{3,9} (Gew.%)
873 K	0,55 (±0,21)		
923 K	0,60 (±0,23)	0,06 (±0,04)	0,43 (±0,30)
973 K	0,88 (±0,23)	0,06 (±0,01)	0,46 (±0,10)
1023 K	0,59 (±0,22)	1,13 (±0,16)	0,55 (±0,09)
1073 K	0,71 (±0,23)	3,71 (±0,24)	0,69 (±0,12)
1123 K	0,57 (±0,26)	6,62 (±0,31)	0,98 (±0,13)

Aus den Rietveld-Verfeinerungen konnten auf Basis der Halbwertsbreiten der Reflexe die Mikro-Verspannungen in den einzelnen Phasen entnommen werden (siehe Abbildung 51).

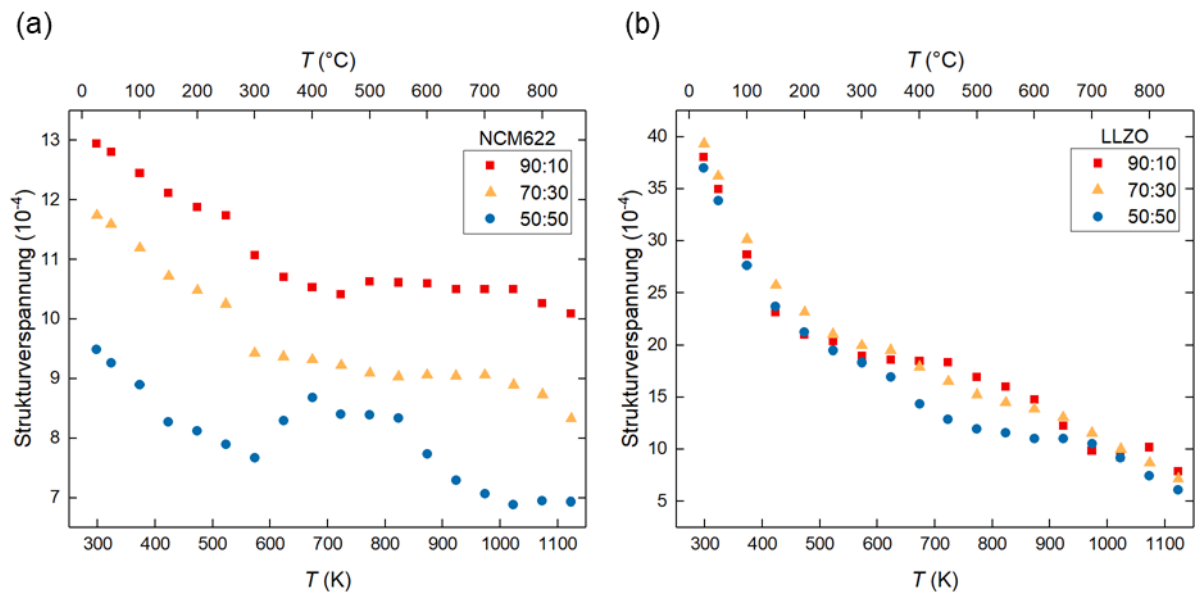


Abbildung 51: Verspannungen im (a) NCM622 und (b) LLZO als Funktion der Temperatur für verschiedene NCM:LLZO Gew.% Verhältnisse.

Die Verspannungen im NCM622 nehmen zunächst mit steigender Temperatur ab. Während in der 90:10- und 70:30-Mischung die Verspannung bei 773 K leicht ansteigt bzw. stagniert, ist bei der 50:50-Mischung ein Anstieg der Verspannung bereits bei 623 K zu beobachten. Bei den untersuchten Mischungsverhältnissen nehmen die Verspannungen im LLZO insgesamt ab, wobei ab 573 K die Abnahme leicht stagniert. Die Erhöhung der Verspannungen ist ein erster Hinweis für die Entstehung der Nebenphasen. Dies deutet auch darauf hin, dass der Beginn der Nebenphasenbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, als durch die XRD-Messung erfasst wird. Die Ausbildung von sehr dünnen Zwischenschichten an der Grenzfläche und die zu Beginn geringen Phasenanteile und Kristallinität liegen möglicherweise unter der Detektionsgrenze der Röntgenbeugung. Nichtsdestotrotz ist nach dem Anstieg der Verspannung eine Abnahme zu beobachten, die die vollständige Ausbildung der Nebenphasen widerspiegelt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

β -Li₃PS₄ (BASF)

Die Struktur von β -Li₃PS₄ wurde auf verschiedenen Längenskalen betrachtet. Die langreichweitige Kristallstruktur konnte mit Röntgen- und Neutronenbeugungstechniken untersucht werden, während die lokale Umgebung um Li und P mit Hilfe der MAS-NMR-Spektroskopie ermittelt wurde. Die Umwandlung von β -Li₃PS₄ nach α -Li₃PS₄ wurde mittels temperaturabhängigen XRD-Messungen untersucht.

Darüber hinaus konnte auch die Li-Ionen-Mobilität in β -Li₃PS₄ auf verschiedenen Zeitskalen untersucht werden, vom lokalen Hüpfen der Li-Ionen im Nanosekundenbereich bis hin zum Langstreckentransport im Bereich von einigen Sekunden. Es ergibt sich ein konsistentes Ergebnis mit einer Aktivierungsenergie von 0,24 eV, einem Li-Diffusionskoeffizienten von $9 \cdot 10^{-14}$ m²/s bei Zimmertemperatur und eine durch die Nernst-Einstein-Beziehung^[74] geschätzte Li-Leitfähigkeit von $1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm, die auch durch elektrochemische Impedanzmessungen bestätigt wurde. Des Weiteren konnte der genaue Diffusionsweg durch die Kombination von Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt werden. Die Diffusion erwies sich als zweidimensional und umfasste zwei von drei verfügbaren Li-Plätzen.

75Li₂S-25P₂S₅

Die Synthese über Kugelmahlen und einen anschließenden Kalzinierungsschritt führte zu einer stabilen β -Li₃PS₄-Phase bei Zimmertemperatur. Darüber hinaus konnte der Synthesemechanismus über Kugelmahlen und Kalzinierung aufgeklärt werden. Die anionischen Bausteine beim Kugelmahlen der Li₂S-P₂S₅-Mischung (Molverhältnis 75:25) konnten mittels ³¹P-MAS-NMR und Ramanspektroskopie nachgewiesen werden. Der Amorphisierungsprozess umfasst die Einheiten [PS₄]³⁻, [P₂S₆]⁴⁻ und [P₂S₇]⁴⁻. *In situ* HT-XRD-Messungen an der amorphen 0,75Li₂S-0,25P₂S₅-Probe zeigen die phasenreine Kristallisation zu β -Li₃PS₄ bei Temperaturen bis zu 548 K. Zudem konnte zum ersten Mal die Kristallisationskinetik mit HT-XRD bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Mit den ermittelten Zeitkonstanten für die Kristallisation konnte eine Aktivierungsenergie von ca. 2 eV bestimmt werden. Für die amorphe und die kalzinierte Probe konnten ähnliche Li⁺-Leitfähigkeiten über PFG-NMR-Messungen bestimmt werden ($\sigma_{\text{Li}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 298 K), während Impedanzspektroskopie-Messungen eine noch etwas geringere Gesamtlithium-

ionenleitfähigkeit für die kalzinierte Probe im Vergleich zur amorphen Probe zeigen. Für die Synthese bedeutet das, dass beim $0,75\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5$ -System eine kristalline Probe nicht essentiell ist, um eine hohe Li-Ionenleitfähigkeit zu erhalten.

Über Physisorptionsmessungen konnten für beide Proben vernachlässigbare BET-Oberflächen von $2 \text{ m}^2/\text{g}$ nachgewiesen werden. In Hinblick auf die Leitfähigkeit kommt es beim Li_3PS_4 somit nicht auf eine bestimmte Nanostruktur an. Ein kristallines Material ist in diesem Fall ebenfalls nicht notwendig. Dies könnte die zukünftige Skalierung des Syntheseverfahrens erleichtern, da ein Sinterungsschritt nicht erforderlich ist.

Für die galvanostatischen Zyklierungstests der Feststoffbatterien wurde ein Zelldesign entwickelt. In diesem war es möglich, die gebauten Zellen unter definiertem Druck bei gleichzeitiger Gewährleistung der Luftdichtheit zu zyklieren. Die galvanostatische Zyklierungs- und Ratentests zeigen bei Verwendung des amorphen Feststoffelektrolyten, in einer ASSB $\text{Li-In} \mid 75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5 \mid \text{NCM622/FE/Leitruß}$, eine höhere Performance im Vergleich zur ASSB mit dem kalzinierten Feststoffelektrolyten. Die Zelle mit der amorphen Probe weist eine hohe Entladekapazität von ca. 126 mAh/g nach über 60 Zyklen auf.

$\text{Li}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Anhand von HT-XRD-Messungen konnte die Bildung von Nebenphasen beim Erhitzen vom Aktivmaterial NCM622 und Feststoffelektrolyt LLZO-Mischungen identifiziert werden. Bei den untersuchten Mischungsverhältnissen NCM622:LLZO (90:10, 70:30 und 50:50 Gew.%) wurde LaMnO_3 als Nebenphase gefunden. Beim 90:10 Mischungsverhältnis bildete sich zusätzlich $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ aus. Durch Betrachtung der Mikro-Verspannungen in den einzelnen Phasen zeigten sich bereits bei niedrigeren Temperaturen erste Hinweise auf die Entstehung der Nebenphasen. Diese Ergebnisse können als Orientierungshilfe dienen, um die Bildung unerwünschter Verbindungen zu vermeiden, die den Grenzflächenwiderstand erhöhen.

In zukünftigen Arbeiten könnte die Degradation im Feststoffelektrolyten und im Komposit der zyklerten Zellen untersucht werden. In Bezug auf die Zellperformance und Degradation wäre auch eine Variation der Kompositzusammensetzung interessant zu untersuchen. So könnten Hochvolt-Aktivmaterialien wie z.B. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ betrachtet werden oder das herkömmliche Carbon Black (Super C65) mit Vapor-Grown Carbon Nanofiber (VGCNF) ersetzt werden.

Zur weiteren Erforschung von Feststoffbatterien sollte zudem eine *in situ* Zelle entwickelt werden, in der die strukturellen Änderungen bei der Ein- und Auslagerung von Lithium untersucht werden können.

Auch könnte der „Reamorphisierungsprozess“ untersucht werden, d.h. ein erneutes Kugelmahlen nach Kalzinierung der Probe. Dadurch könnte man prüfen, ob das kristalline Material amorphisierbar ist und die Ausgangsleitfähigkeiten wieder erreicht. Prinzipiell wäre auch die Untersuchung der Stabilität der β - Li_3PS_4 -Phase bei der Lagerung über längere Zeiträume interessant zu betrachten. Nach Lagerung über acht Monate unter Argon-Atmosphäre konnten Wohlmüt et al.^[111] für die metastabile $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -Glaskeramikphase, erhöhte Aktivierungsenergien sowie verringerte Li^+ -Leitfähigkeiten feststellen.

Das Pelletpressen könnte mit einem Slurry-Coatingprozess zur Herstellung einer Feststoffbatterie mit größerem Format^[120] ersetzt werden. Dadurch könnten sehr homogene Schichten erhalten werden. Neben der damit resultierenden höheren Reproduzierbarkeit innerhalb verschiedener Zellen könnte auch eine Hochskalierung bei der Zellherstellung erzielt werden.

Bei den HT-Experimenten der NCM/LLZO-Mischungen könnten grenzflächenempfindlichere Methoden eingesetzt werden, die den Beginn der Nebenphasenbildung noch genauer identifizieren. Auch könnten HT-Experimente mit gecoateten NCM- oder LLZO-Partikeln durchgeführt werden, um die Stabilität gegen Nebenreaktionen zu erhöhen. Es könnten auch NCM/LLZO/Leitruß-Mischungen untersucht werden, um weitere Nebenreaktionen, die gegebenenfalls durch den Leitruß hervorgerufen werden, mitzubetrachten.

Literatur

- [1] Korthauer, R. *Handbuch Lithium-Ionen- Batterien*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013.
- [2] Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414*, 359–367.
- [3] Aurbach, D.; Zinigrad, E.; Cohen, Y.; Teller, H. A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 405–416.
- [4] 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.
- [5] Garche, J. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Elsevier: Amsterdam, 2009.
- [6] Jossen, A.; Weydanz, W. *Moderne Akkumulatoren Richtig Einsetzen*; Reichardt: Untermeitingen, 2006.
- [7] Birke, P.; Schiemann, M. *Akkumulatoren Vergangenheit, Gegenwart Und Zukunft Elektrochemischer Energiespeicher*; Herbert Utz: München, 2013.
- [8] Retzbach, L. *Akkus Und Ladetechniken*; Franzis: Poing, 2008.
- [9] Ogawa, M.; Kanda, R.; Yoshida, K.; Uemura, T.; Harada, K. High-Capacity Thin Film Lithium Batteries with Sulfide Solid Electrolytes. *J. Power Sources* **2012**, *205*, 487–490.
- [10] Patil, A.; Patil, V.; Shin, D. W.; Choi, J.; Paik, D.; Yoon, S. Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1913–1942.
- [11] Yan, X.; Li, Z.; Wen, Z.; Han, W. Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂/LiFePO₄ All-Solid-State Battery with Ultrathin Nanoscale Solid Electrolyte. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1431–1435.
- [12] Yersak, T. A.; Lee, S. Advancing Conversion Electrode Reversibility with Bulk Solid-State Batteries. In *Handbook of Solid State Batteries*; Dudney, N. J., West, W. C., Nanda, J., Eds.; 2016; pp 627–655.

- [13] Mehrer, H. *Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, 1. ed.; Springer: Berlin, 2007.
- [14] Narayanan, S. R.; Manohar, A. K.; Ratnakumar, B. V. Fundamental Aspects of Ion Transport In Solid Electrolytes. In *Handbook of Solid State Batteries*; Dudney, N. J., West, W. C., Nanda, J., Eds.; World Scientific, 2016; pp 3–50.
- [15] Sun, B.; Lang, J.; Liu, K.; Hussain, N.; Fang, M.; Wu, H. Promoting a Highly Stable Lithium Metal Anode by Superficial Alloying with an Ultrathin Indium Sheet. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1592–1595.
- [16] De Biasi, L.; Kondrakov, A. O.; Geßwein, H.; Brezesinski, T.; Hartmann, P.; Janek, J. Between Scylla and Charybdis: Balancing among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26163–26171.
- [17] Tian, C.; Nordlund, D.; Xin, H. L.; Xu, Y.; Liu, Y.; Sokaras, D.; Lin, F.; Doeff, M. M. Depth-Dependent Redox Behavior of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, 696–704.
- [18] Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, et al. A Lithium Superionic Conductor. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [19] Kaus, M.; Stöfler, H.; Yavuz, M.; Zinkevich, T.; Knapp, M.; Ehrenberg, H.; Indris, S. Local Structures and Li Ion Dynamics in a $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ -Based Composite Observed by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23370–23376.
- [20] Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Liu, T.; Lin, Y.; Shen, Y.; Li, L.; Nan, C. High-Conductivity Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 42279–42285.
- [21] Kudu, Ö. U.; Famprakis, T.; Fleutot, B.; Braida, M.-D.; Le Mercier, T.; Islam, M. S.; Masquelier, C. A Review of Structural Properties and Synthesis Methods of Solid

- Electrolyte Materials in the $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ Binary System. *J. Power Sources* **2018**, *407*, 31–43.
- [22] Dietrich, C.; Weber, D. A.; Culver, S.; Senyshyn, A.; Sedlmaier, S. J.; Indris, S.; Janek, J.; Zeier, W. G. Synthesis, Structural Characterization, and Lithium Ion Conductivity of the Lithium Thiophosphate $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6681–6687.
- [23] Dietrich, C.; Sadowski, M.; Sicolo, S.; Weber, D. A.; Sedlmaier, S. J.; Weldert, K. S.; Indris, S.; Albe, K.; Janek, J.; Zeier, W. G. Local Structural Investigations, Defect Formation, and Ionic Conductivity of the Lithium Ionic Conductor $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8764–8773.
- [24] Tatsumisago, M.; Hayashi, A. Preparation of Lithium Ion Conducting Glasses and Glass-Ceramics for All-Solid-State Batteries. *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1411–1417.
- [25] Rangasamy, E.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J. The Role of Al and Li Concentration on the Formation of Cubic Garnet Solid Electrolyte of Nominal Composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 28–32.
- [26] Ishiguro, K.; Nakata, Y.; Matsui, M.; Uechi, I.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Imanishi, N. Stability of Nb-Doped Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with Lithium Metal. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, 1690–1693.
- [27] Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State., *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2261.
- [28] Zhang, N.; Long, X.; Wang, Z.; Yu, P.; Han, F.; Fu, J.; Ren, G.; Wu, Y.; Zheng, S.; Huang, W.; et al. Mechanism Study on the Interfacial Stability of a Lithium Garnet-Type Oxide Electrolyte against Cathode Materials. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 5968–5976.
- [29] Liu, Z.; Fu, W.; Payzant, E. A.; Yu, X.; Wu, Z.; Dudney, N. J.; Kiggans, J.; Hong, K.; Rondinone, A. J.; Liang, C. Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β - Li_3PS_4 . *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 975–978.

- [30] Lin, Z.; Liu, Z.; Fu, W.; Dudney, N. J.; Liang, C. Lithium Polysulfidophosphates: A Family of Lithium-Conducting Sulfur-Rich Compounds for Lithium-Sulfur Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 7460–7463.
- [31] Muramatsu, H.; Hayashi, A.; Ohtomo, T.; Hama, S.; Tatsumisago, M. Structural Change of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Sulfide Solid Electrolytes in the Atmosphere. *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 116–119.
- [32] 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.
- [33] Stöffler, H.; Zinkevich, T.; Yavuz, M.; Senyshyn, A.; Kulisch, J.; Hartmann, P.; Adermann, T.; Randau, S.; Richter, F. H.; Janek, 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.
- [34] Richards, W. D.; Miara, L. J.; Wang, Y.; Kim, J. C.; Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 266–273.
- [35] Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Interfacial Observation between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 949–956.
- [36] Uemura, T.; Goto, K.; Ogawa, M.; Harada, K. High-Power All-Solid Secondary Battery with High Heat Resistance. *SEI Tech. Rev.* **2013**, *77*, 132–136.
- [37] Zhu, Y.; He, X.; Mo, Y. Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23685–23693.
- [38] Zhang, Z.; Chen, S.; Yang, J.; Wang, J.; Yao, L.; Yao, X.; Cui, P.; Xu, X. Interface Re-Engineering of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ Electrolyte and Lithium Anode for All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 2556–2565.
- [39] Wu, B.; Wang, S.; Lochala, J.; Desrochers, D.; Liu, B.; Zhang, W.; Yang, J.; Xiao, J. The Role of the Solid Electrolyte Interphase Layer in Preventing Li Dendrite Growth in Solid-State Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1803–1810.

- [40] Chen, C. H.; Amine, K. Ionic Conductivity, Lithium Insertion and Extraction of Lanthanum Lithium Titanate. *Solid State Ionics* **2001**, *144*, 51–57.
- [41] Thangadurai, V.; Pinzaru, D.; Narayanan, S.; Baral, A. K. Fast Solid-State Li Ion Conducting Garnet-Type Structure Metal Oxides for Energy Storage. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 292–299.
- [42] Thompson, T.; Yu, S.; Williams, L.; Schmidt, R. D.; Garcia-mendez, R.; Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Kioupakis, E.; Siegel, D. J.; Sakamoto, J. Electrochemical Window of the Li-Ion Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 462–468.
- [43] Ohta, S.; Kobayashi, T.; Asaoka, T. High Lithium Ionic Conductivity in the Garnet-Type Oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}, \text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($X = 0-2$). *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3342–3345.
- [44] Thompson, T.; Sharafi, A.; Johannes, M. D.; Huq, A.; Allen, J. L.; Wolfenstine, J.; Sakamoto, J. A Tale of Two Sites : On Defining the Carrier Concentration in Garnet-Based Ionic Conductors for Advanced Li Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500096.
- [45] Kim, K. H.; Iriyama, Y.; Yamamoto, K.; Kumazaki, S.; Asaka, T.; Tanabe, K.; Fisher, C. A. J.; Hirayama, T.; Murugan, R.; Ogumi, Z. Characterization of the Interface between LiCoO_2 and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in an All-Solid-State Rechargeable Lithium Battery. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 764–767.
- [46] Ohta, S.; Kobayashi, T.; Seki, J.; Asaoka, T. Electrochemical Performance of an All-Solid-State Lithium Ion Battery with Garnet-Type Oxide Electrolyte. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 332–335.
- [47] Park, K.; Yu, B. C.; Jung, J. W.; Li, Y.; Zhou, W.; Gao, H.; Son, S.; Goodenough, J. B. Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO_2 and Garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8051–8059.
- [48] Ren, Y.; Liu, T.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C. Chemical Compatibility between Garnet-like Solid State Electrolyte Materials. *J Mater.* **2016**, *2*, 256–264.

- [49] Uhlenbruck, S.; Dornseiffer, J.; Lobe, S.; Dellen, C.; Tsai, C.; Gotzen, B.; Sebold, D.; Finsterbusch, M.; Guillon, O. Cathode-Electrolyte Material Interactions during Manufacturing of Inorganic Solid-State Lithium Batteries. *J. Electroceram.* **2017**, *38*, 197–206.
- [50] Vardar, G.; Bowman, W. J.; Lu, Q.; Wang, J.; Chater, R. J.; Aguadero, A.; Seibert, R.; Terry, J.; Hunt, A.; Waluyo, I.; et al. Structure, Chemistry, and Charge Transfer Resistance of the Interface between $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Electrolyte and LiCoO_2 Cathode. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6259–6276.
- [51] Tsukasaki, H.; Mori, S.; Shiotani, S.; Yamamura, H. Ionic Conductivity and Crystallization Process in the Li_2S – P_2S_5 glass Electrolyte. *Solid State Ionics* **2018**, *317*, 122–126.
- [52] Mizuno, F.; Hayashi, A.; Tadanaga, K.; Tatsumisago, M. High Lithium Ion Conducting Glass-Ceramics in the System Li_2S – P_2S_5 . *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2721–2725.
- [53] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H.; Genzel, C. *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker*, 2. ed.; Vieweg und Teubner: Wiesbaden, 2009.
- [54] Allmann, R.; Kern, A. *Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse Und Strukturbestimmung*; Springer: Berlin, 2003.
- [55] Egami, T.; Billinge, S. J. L. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Elsevier: Oxford, 2003.
- [56] Farrow, C. L.; Juhas, P.; Liu, J. W.; Bryndin, D.; Bozin, E. S.; Bloch, J.; Proffen, T.; Billinge, S. J. L. PDFfit2 and PDFgui : Computer Programs for Studying Nanostructure in Crystals. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 335219.
- [57] Yang, X.; Juhás, P.; Farrow, C. L.; Billinge, S. J. L. xPDFsuite: An End-to-End Software Solution for High Throughput Pair Distribution Function Transformation, Visualization and Analysis. 2014, arXiv:1402.3163v3. arXiv.org e-Print archive. <https://arxiv.org/abs/1402.3163v3> (accessed Feb 23, 2015).

- [58] Proffen, T.; Neder, R. B. DISCUS: A Program for Diffuse Scattering and Defect-Structure Simulation. *J Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 171–175.
- [59] De Jeu, W. H. *Basic X-Ray Scattering for Soft Matter*; Oxford University: Oxford, 2016.
- [60] Dippel, A.-C.; Liermann, H.-P.; Delitz, J. T.; Walter, P.; Schulte-Schrepping, H.; Seeck, O. H.; Franz, H. Beamline P02.1 at PETRA III for High-Resolution and High-Energy Powder Diffraction. *J. Synchrotron Radiat.* **2015**, *22*, 675–687.
- [61] Hammersley, A. P.; Svensson, S. O.; Hanfland, M.; Fitch, A. N.; Häusermann, D. Two-Dimensional Detector Software : From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan. *High Press. Res.* **1996**, *14*, 235–248.
- [62] Rodríguez-Carvajal, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69.
- [63] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [64] Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L. *Powder Diffraction Theory and Practice*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
- [65] Friebolin, H. *Ein- Und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2013.
- [66] Lambert, Joseph B. Marsmann, H. *Spektroskopie : Strukturaufklärung in Der Organischen Chemie*; Pearson Higher Education: München, 2012.
- [67] Herzog, W.-D.; Messerschmidt, M. *NMR-Spektroskopie Für Anwender*; VCH: Weinheim, 1995.
- [68] Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*; Blackwell: Oxford, 2004.
- [69] Hendrickson, J. R.; Bray, P. J. A Phenomenological Equation for NMR Motional Narrowing in Solids. *J. Magn. Reson.* **1973**, *9*, 341–357.
- [70] Levitt, M. H. *Spin Dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance*; Wiley: Chichester, 2008.

- [71] Bloembergen, N.; Purcell, E. M.; Pound, R. V. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 679–712.
- [72] Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549–560.
- [73] Von Smoluchowski, M. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756–780.
- [74] Heitjans, P.; Indris, S. Diffusion and Ionic Conduction in Nanocrystalline Ceramics. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 1257–1289.
- [75] Epp, V.; Wilkening, M. Li-Ion Dynamics in Solids as Seen Via Relaxation NMR. In *Handbook of Solid State Batteries*; Dudney, N. J., West, W. C., Nanda, J., Eds.; 2016; pp 133–190.
- [76] Price, K. E.; Lucas, L. H.; Larive, C. K. Analytical Applications of NMR Diffusion Measurements. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *6*, 1405–1407.
- [77] Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [78] Johnson Jr., C. S. Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256.
- [79] Price, W. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion: Part 1. Basic Theory. *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299–336.
- [80] Colliex, C. *Elektronenmikroskopie: Eine Anwendungsbezogene Einführung*; Wiss. Verlag-Ges.: Stuttgart, 2008.
- [81] Demtröder, W. Laser-Raman-Spektroskopie. In *Laserspektroskopie 2*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013.
- [82] Earnest, C. M. Modern Thermogravimetry. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1471–1486.

- [83] Bron, P.; Dehnen, S.; Roling, B. $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ — A Low-Cost and Low-Grain-Boundary-Resistance Lithium Superionic Conductor. *J. Power Sources* **2016**, *329*, 530–535.
- [84] Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132–138.
- [85] Kolasinski, K. W. *Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3. ed.; John Wiley & Sons: West Chester, 2012.
- [86] Stöffler, H.; Zinkevich, T.; Yavuz, M.; Hansen, A.-L.; Knapp, M.; Bednarčík, 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.
- [87] Mercier, R.; Malugani, J. P.; Fahys, B.; Robert, G.; Douglade, J. Structure Du Tetrathiophosphate de Lithium. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 1887–1890.
- [88] Momma, K.; Ikeda, T.; Belik, A. a.; Izumi, F. Dysnomia, a Computer Program for Maximum-Entropy Method (MEM) Analysis and Its Performance in the MEM-Based Pattern Fitting. *Powder Diffr.* **2013**, *28*, 184–193.
- [89] Prutsch, D.; Gadermaier, B.; Brandstätter, H.; Pregartner, V.; Stanje, B.; Wohlmuth, D.; Epp, V.; Rettenwander, D.; Hanzu, I.; Wilkening, H. M. R. Nuclear Spin Relaxation in Nanocrystalline $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ Reveals Low-Dimensional Li Diffusion in an Isotropic Matrix. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 7575–7586.
- [90] Murayama, M.; Sonoyama, N.; Yamada, A.; Kanno, R. Material Design of New Lithium Ionic Conductor, Thio-LISICON, in the $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ System. **2004**, *170*, 173–180.
- [91] Teragawa, S.; Aso, K.; Tadanaga, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Liquid-Phase Synthesis of a Li_3PS_4 Solid Electrolyte Using N-Methylformamide for All-Solid-State Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5095–5099.
- [92] Tatsumisago, M. Glassy Materials Based on Li_2S for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries. *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 13–18.

- [93] Dietrich, C.; Weber, D.; Sedlmaier, S. J.; Indris, S.; Culver, S.; Walter, D.; Janek, J.; Zeier, W. Lithium Ion Conductivity in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses – Building Units and Local Structure Evolution during the Crystallization of Superionic Conductors Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18111–18119.
- [94] Bertheville, B.; Bill, H.; Hagemann, H. Experimental Raman Scattering Investigation of Phonon Anharmonicity Effects in Experimental Raman Scattering Investigation of Phonon Anharmonicity Effects in Li_2S . *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 2155–2169.
- [95] Grzechnik, A.; Vegas, A.; Syassen, K.; Loa, I.; Hanfland, M.; Jansen, M. Reversible Antifluorite to Anticotunnite Phase Transition in Li_2S at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 603–611.
- [96] Gardner, M.; Houten, V.; Vos, A.; Leung, Y. C.; Roberts, L. R.; Waser, J.; Houten, S. Van; Vos, A.; Wiebenga, E. H. Infrared and Raman Spectra of Some Phosphorus Sulphides. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1973**, 691–696.
- [97] Müller, A.; Cyvin, B. N.; Cyvin, S. J. Spectroscopic Studies of As_4O_6 , Sb_4O_6 , P_4S_{10} , $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ and Organometallic Compounds Containing the M_4X_6 Cage. The Raman and I.r. Spectrum of $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$. *Spectrochim. Acta* **1976**, *32*, 67–74.
- [98] Somer, M.; Bues, W.; Brückner, W. Schwingungsspektren von Tetraphosphordekasulfid P_4S_{10} . *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **1983**, *38*, 163–166.
- [99] Jensen, J. O.; Zeroka, D. Theoretical Studies of the Infrared and Raman Spectra of P_4S_{10} . *J. Mol. Struct.* **1999**, *487*, 267–274.
- [100] Eckert, H.; Zhang, Z.; Kennedy, J. H. Structural Transformation of Non-Oxide Chalcogenide Glasses. The Short-Range Order of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Glasses Studied by Quantitative ^{31}P and $^{6,7}\text{Li}$ High-Resolution Solid-State NMR. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 273–279.
- [101] Seino, Y.; Nakagawa, M.; Senga, M.; Higuchi, H.; Takada, K.; Sasaki, T. Analysis of the Structure and Degree of Crystallisation of $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ Glass Ceramic. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756–2761.

- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] Gombotz, M.; Lunghammer, S.; Breuer, S.; Hanzu, I.; Preishuber-Pflügl, F.; Wilkening, H. M. R. Spatial Confinement – Rapid 2D F^- Diffusion in Micro- and Nanocrystalline RbSn_2F_5 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 1872–1883.
- [105] Dabas, P.; Subramanian, V.; Hariharan, K. Effect of Quenching Rate on the Structure, Ion Transport, and Crystallization Kinetics in Lithium-Rich Phosphate Glass. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 134–141.
- [106] Minami, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Crystallization Process for Superionic $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Glass–Ceramic Electrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 1779–1783.
- [107] Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706.
- [108] Heitjans, P., Kärger, J., Eds.; *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*; Springer: Berlin, 2005.
- [109] Epp, V.; Gün, Ö.; Deiseroth, H.-J.; Wilkening, M. Long-Range Li^+ Dynamics in the Lithium Argyrodite Li_7PSe_6 as Probed by Rotating-Frame Spin–lattice Relaxation NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7123–7132.
- [110] Lunghammer, S.; Prutsch, D.; Breuer, S.; Rettenwander, D.; Hanzu, I.; Ma, Q.; Tietz, F.; Wilkening, H. M. R. Fast Na Ion Transport Triggered by Rapid Ion Exchange on Local Length Scales. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 11970.
- [111] Wohlmuth, D.; Epp, V.; Wilkening, M. Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by $^6,7\text{Li}$ NMR Spin-Lattice Relaxation. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2582–2593.

- [112] Harm, S.; Hatz, A.-K.; Moudrakovski, I.; Eger, R.; Kuhn, A.; Hoch, C.; Lotsch, B. V. Lesson Learned from NMR: Characterization and Ionic Conductivity of LGPS-like Li_7SiPS_8 . *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 1280–1288.
- [113] Zhang, W.; Weber, D. A.; Weigand, H.; Arlt, T.; Manke, I.; Der, D. S.; Koerver, R.; Leichtweiss, T.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; et al. Interfacial Processes and Influence of Composite Cathode Microstructure Controlling the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries. **2017**, *9*, 17835–17845.
- [114] Tsukasaki, H.; Mori, Y.; Otoyama, M.; Yubuchi, S.; Asano, T. Crystallization Behavior of the $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ Glass Electrolyte in the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode layer. *Scientific Reports* **2018**, *8*, 6214.
- [115] Koerver, R.; Aygün, I.; Leichtweiß, T.; Dietrich, C.; Zhang, W.; Binder, J. O.; Hartmann, P.; Zeier, W. G.; Janek, J. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5574–5582.
- [116] Liu, J.; Jiang, X.; Zhang, Y.; Dong, P.; Duan, J.; Zhang, Y.; Luo, Y.; Fu, Z.; Yao, Y.; Zhu, C.; et al. Improvement of High-Voltage Electrochemical Performance of Surface Modified $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode by La_2O_3 Coating. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13*, 9816–9825.
- [117] Han, F.; Zhu, Y.; He, X.; Mo, Y.; Wang, C. Electrochemical Stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501590.
- [118] Sharafi, A.; Kazyak, E.; Davis, A. L.; Yu, S.; Thompson, T.; Siegel, D. J.; Dasgupta, N. P.; Sakamoto, J. Surface Chemistry Mechanism of Ultra-Low Interfacial Resistance in the Solid-State Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7961–7968.
- [119] Cheng, L.; Wu, C. H.; Jarry, A.; Chen, W.; Ye, Y.; Zhu, J.; Kostecki, R.; Persson, K.; Guo, J.; Salmeron, M.; et al. Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17649–17655.

- [120] Ates, T.; Keller, M.; Kulisch, J.; Adermann, T.; Passerini, S. Development of an All-Solid-State Lithium Battery by Slurry-Coating Procedures Using a Sulfidic Electrolyte. *Energy Storage Mater.* **2019**, *17*, 204–210.

Appendix

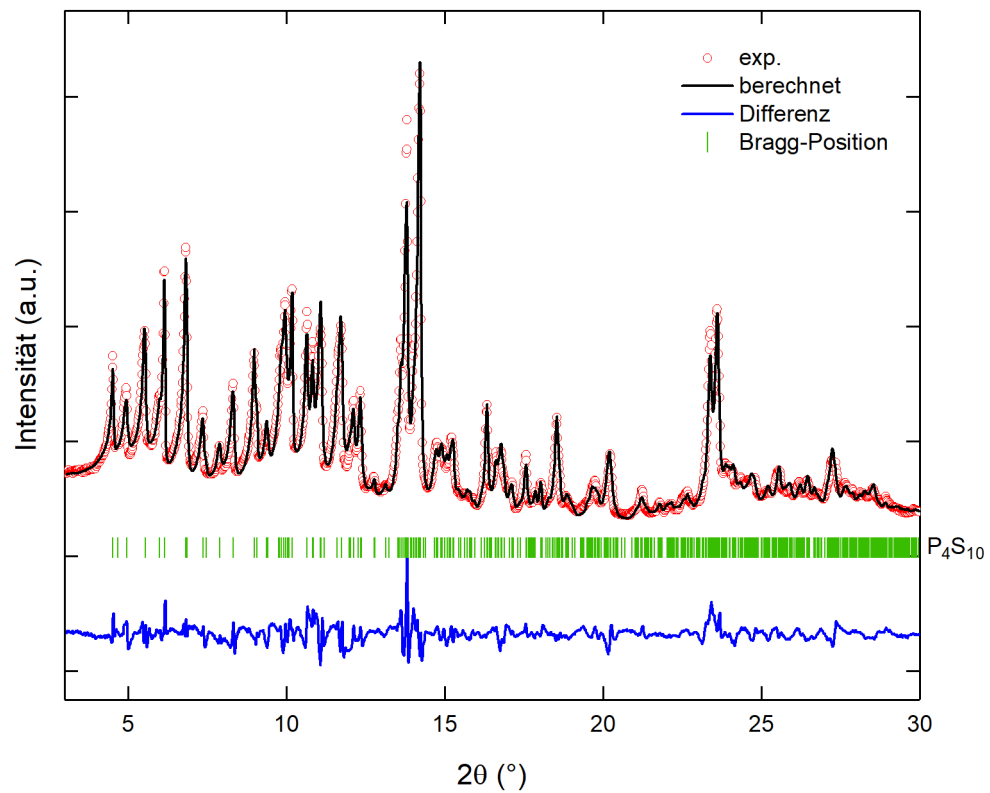


Abbildung A1: XRD-Diffraktogramm (Mo- $K_{\alpha 1}$) von P_4S_{10} mit Rietveld-Verfeinerung.

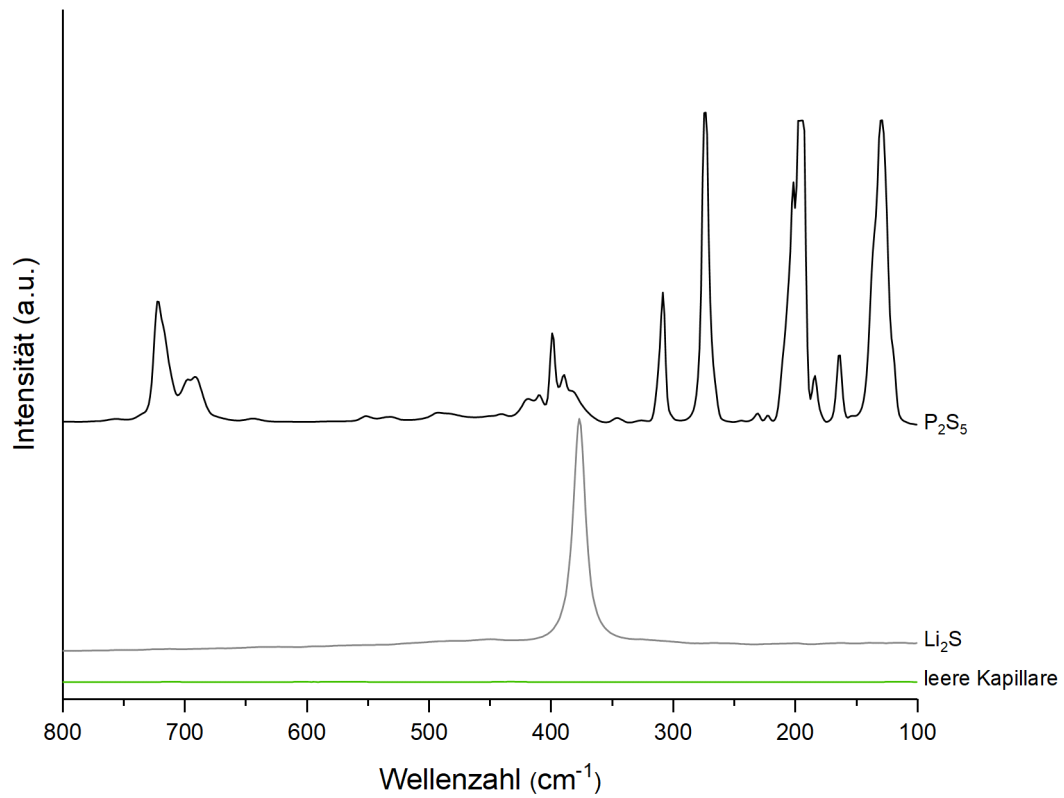


Abbildung A2: Raman-Spektren der Ausgangsmaterialien und einer leeren Kapillare.

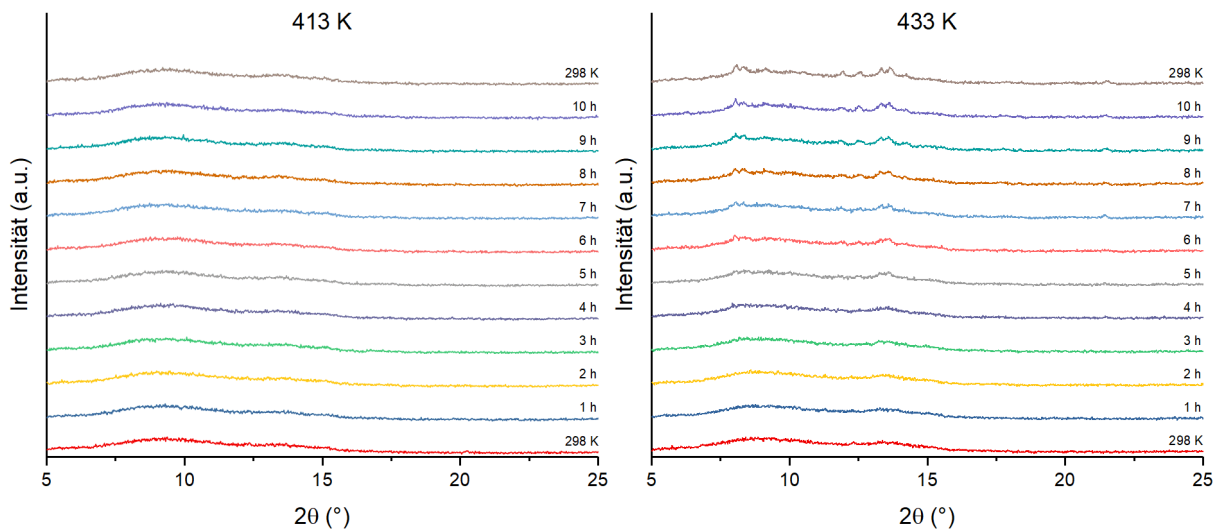


Abbildung A3: *In situ* HT-XRD-Diffraktogramme des Li_2S - P_2S_5 Glases beim Erhitzen auf 413 K und 433 K für verschiedene Haltezeiten. Die Diffraktogramme bei 298 K vor dem Aufheizen und nach dem Abkühlen sind ebenfalls dargestellt.

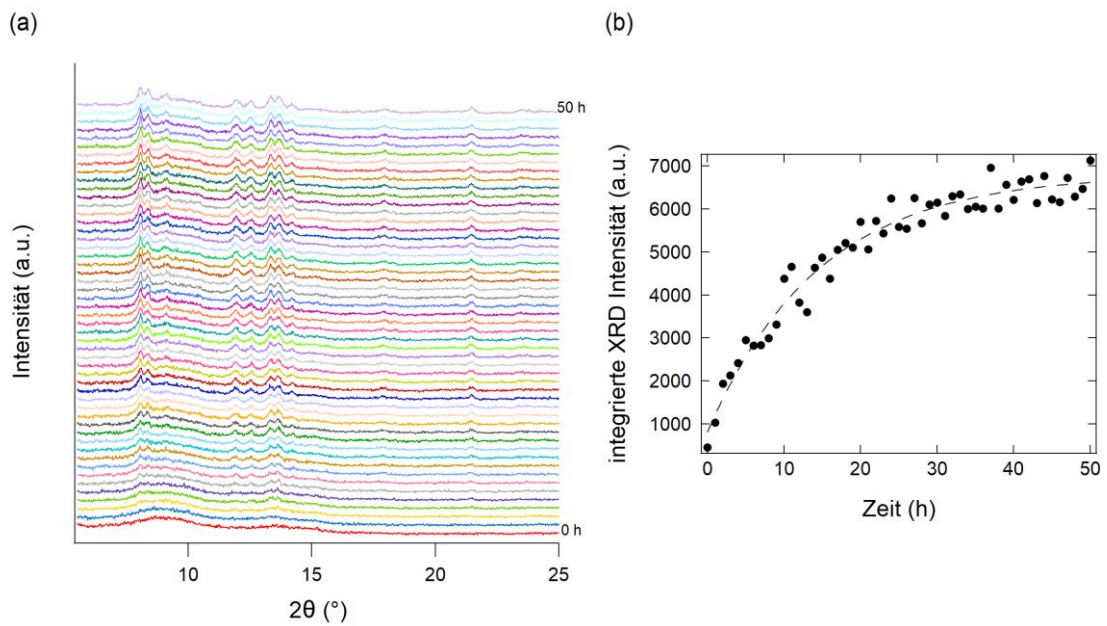


Abbildung A4: (a) XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der kugelmahlenden $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ -Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 438 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei $13,3^\circ$ und $13,6^\circ$ in Abhängigkeit von der Heizdauer.

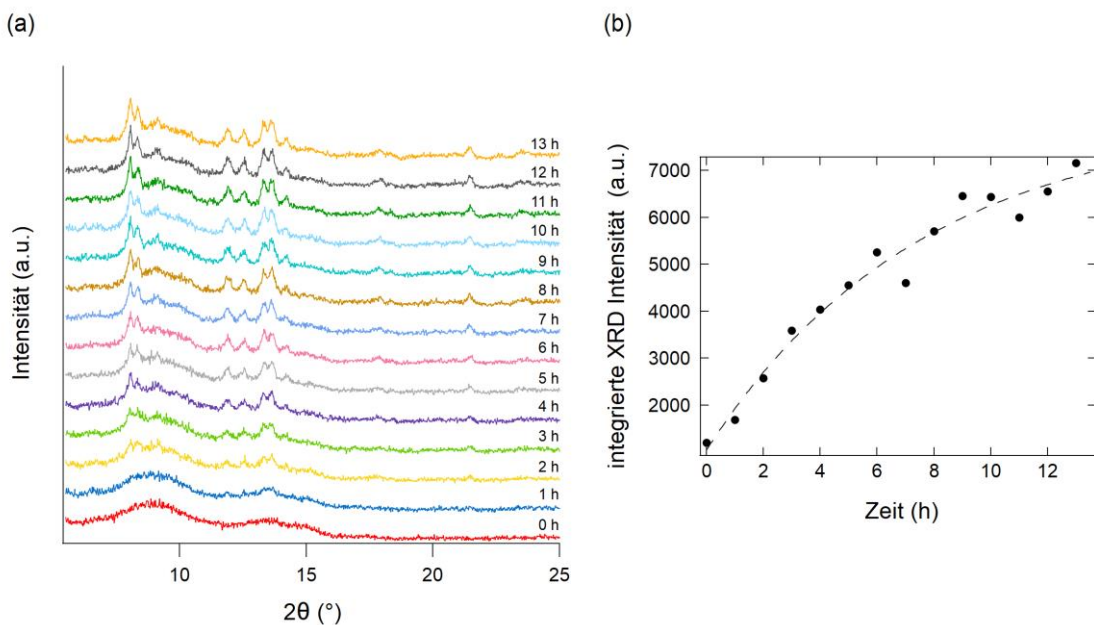


Abbildung A5: (a) XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der kugelmahlenden $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ -Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 443 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei $13,3^\circ$ und $13,6^\circ$ in Abhängigkeit von der Heizdauer.

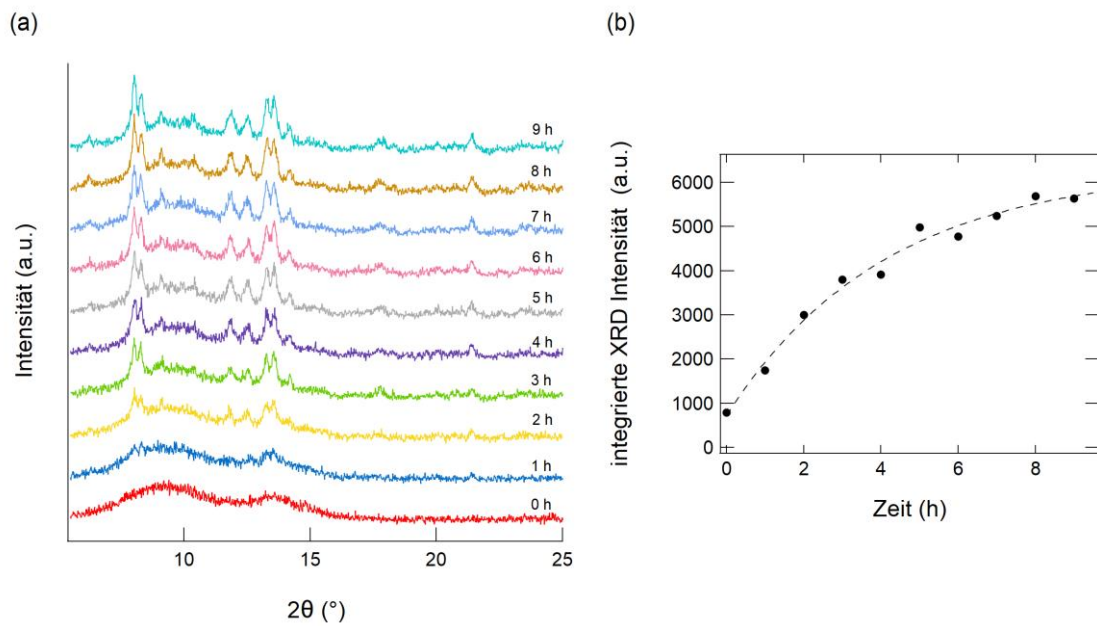


Abbildung A6: (a) XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der kugelmahlenden $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 453 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei $13,3^\circ$ und $13,6^\circ$ in Abhängigkeit von der Heizdauer.

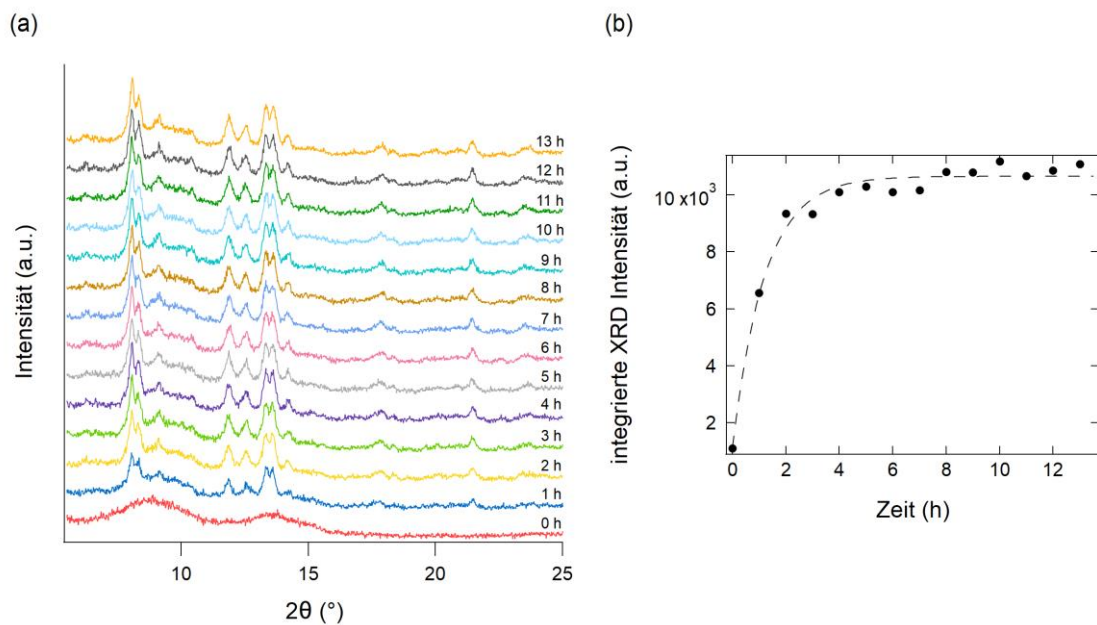


Abbildung A7: (a) XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der kugelmahlenden $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ -Pulvermischung nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 458 K und (b) integrierte XRD-Intensitäten der Bragg-Reflexe bei $13,3^\circ$ und $13,6^\circ$ in Abhängigkeit von der Heizdauer.

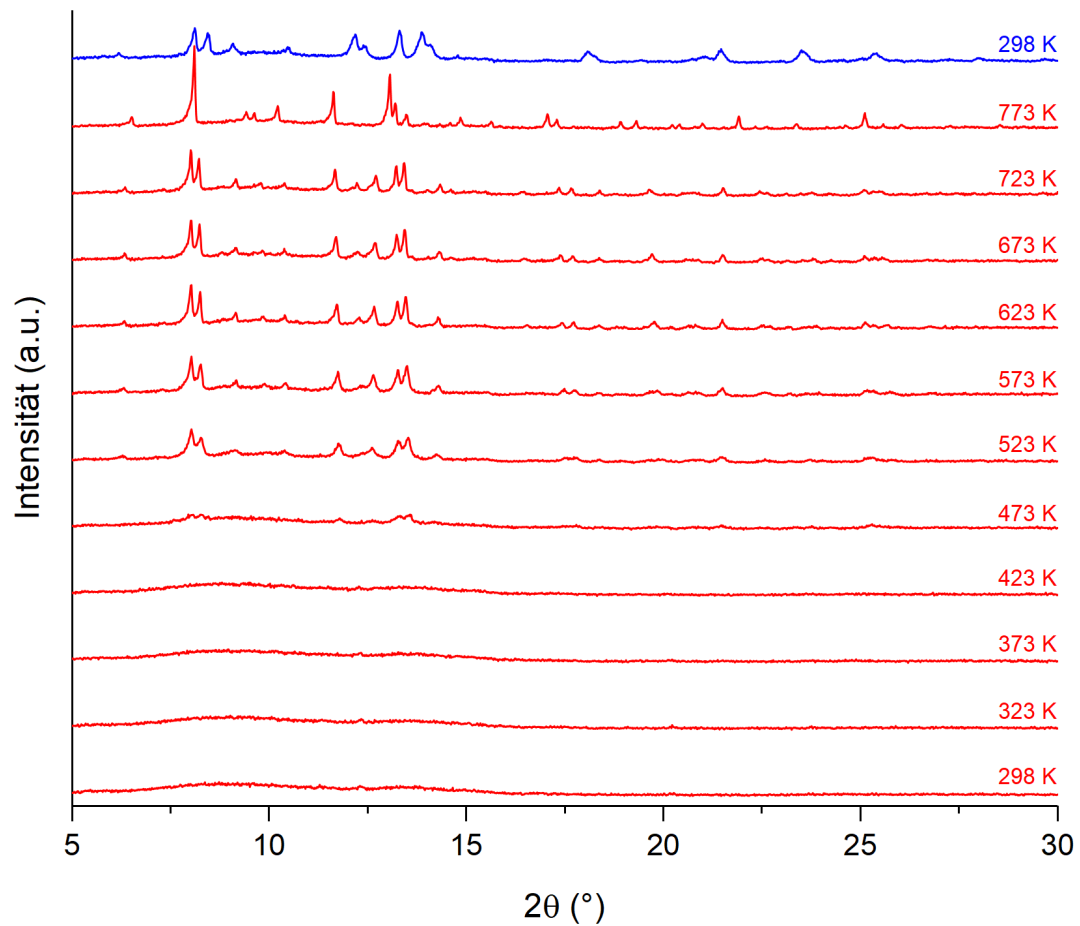


Abbildung A8: *In situ* HT-XRD-Diffraktogramme ($\text{Mo-K}\alpha_1$) der amorphen Probe im Temperaturbereich von 298 K bis 773 K (in rot für steigende Temperatur) und bei 298 K (in blau nach dem Abkühlen).

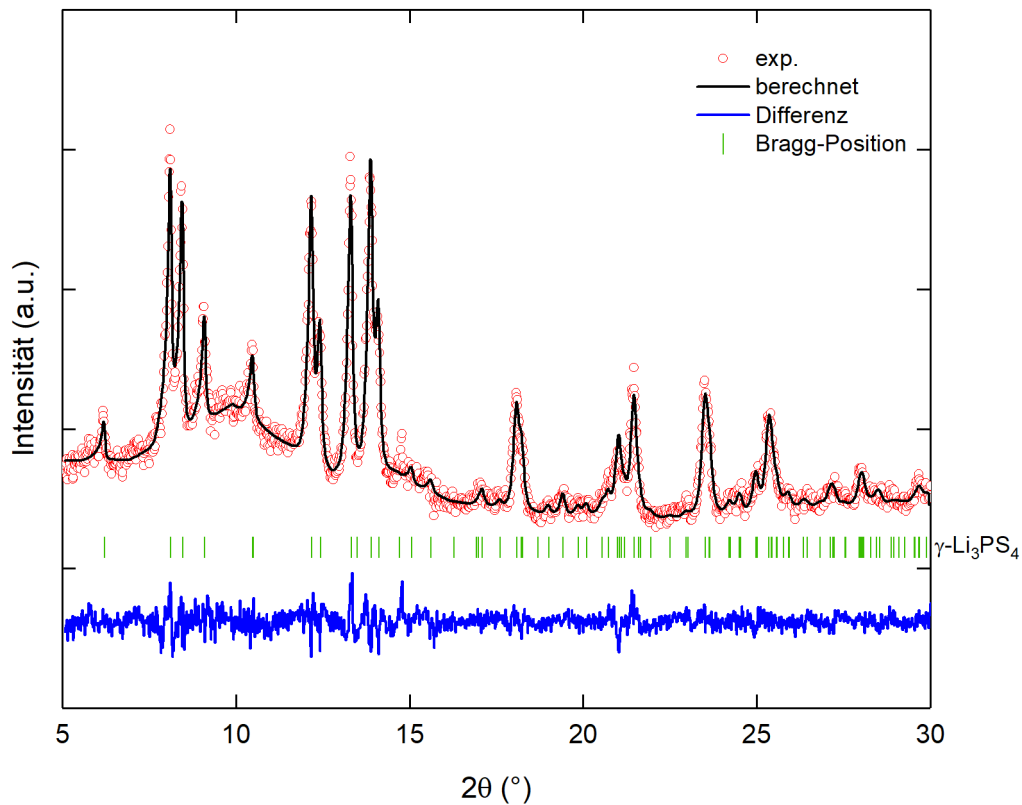


Abbildung A9: Mo-XRD-Diffraktogramm mit Rietveld-Verfeinerung gemessen bei 298 K (nach Kalzinierung der amorphen $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ Probe auf 773 K und Abkühlen auf 298 K).

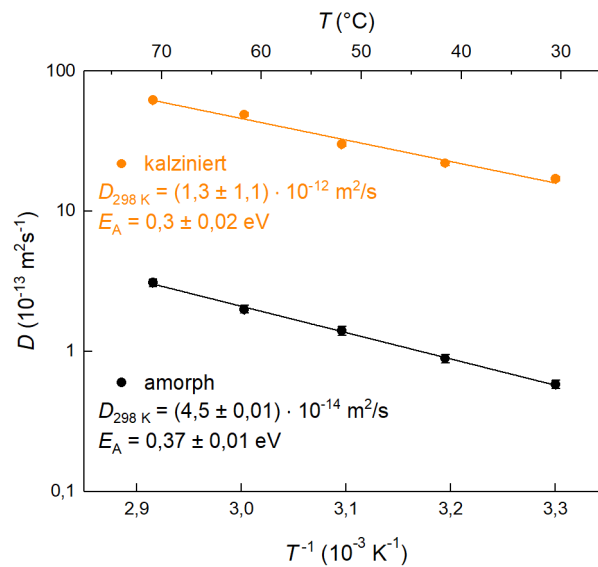


Abbildung A10: ^7Li -PFG-NMR an $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ für eine (a) amorphe (30 h kugelmahlen) und (b) kalzinierte (498 K für 4 h) Probe.

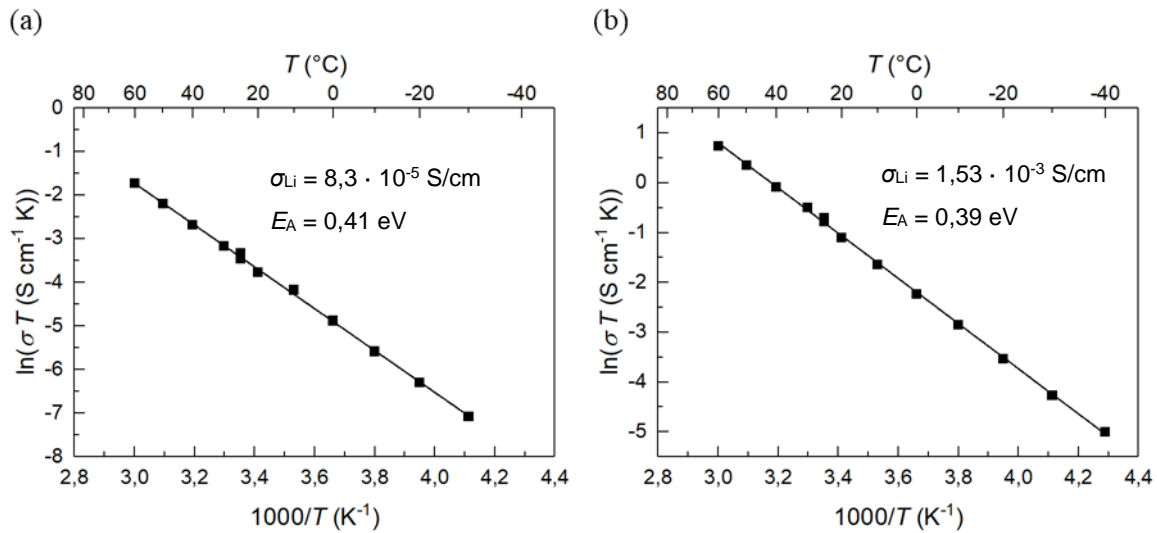


Abbildung A11: Arrhenius-Diagramme der Impedanzmessungen an 70Li₂S-30P₂S₅ für eine (a) amorphe (30 h kugelgemahlen) und (b) kalzinierte (498 K für 4 h) Probe.

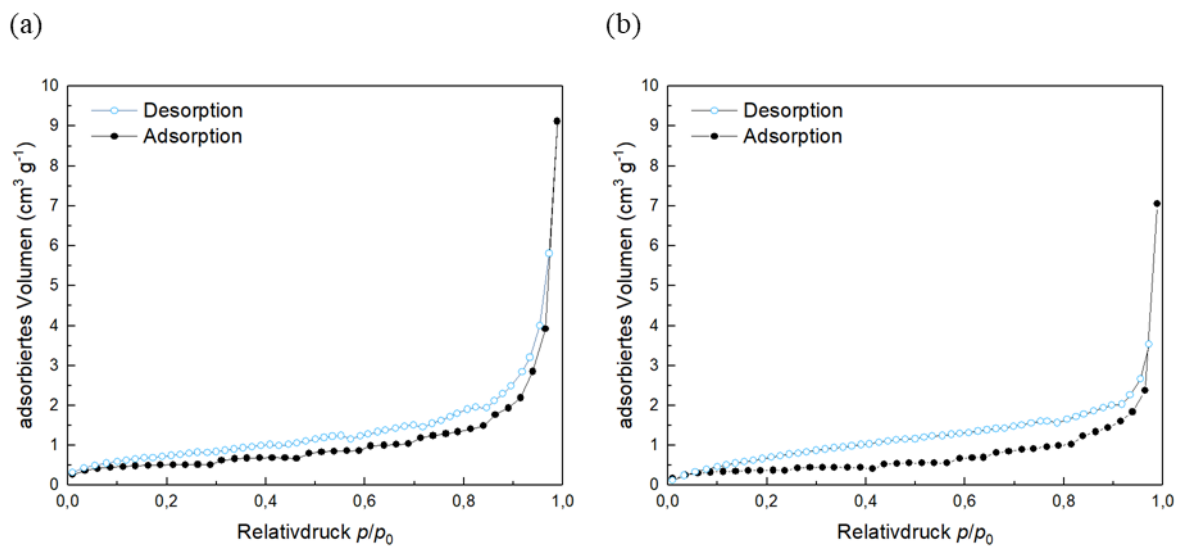


Abbildung A12: Stickstoff-Physisorptionsisotherme für die (a) amorphe und (b) kalzinierte Probe.

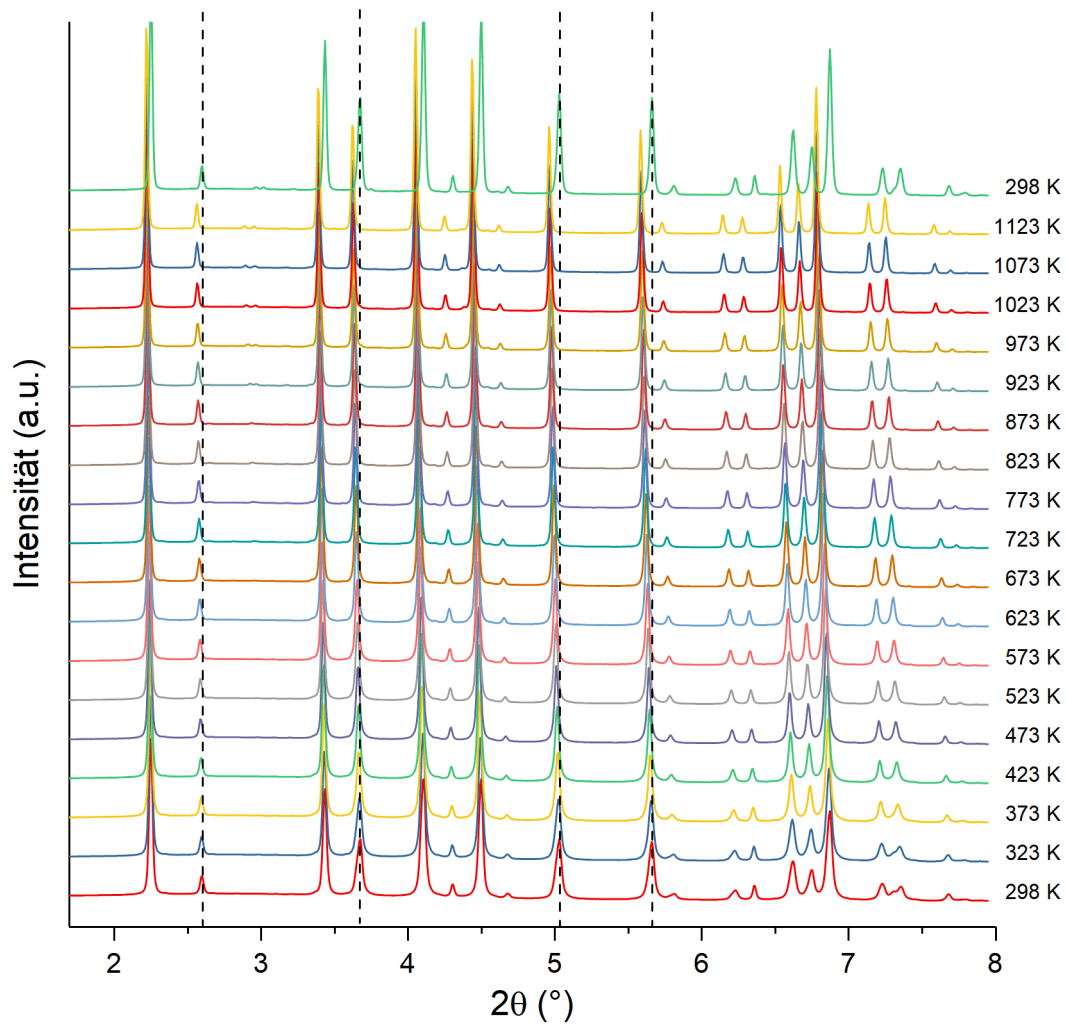


Abbildung A13: *In situ* HT-XRD-Diffraktogramme an LLZO beim Aufheizen zwischen 298 K und 1123 K und nach dem Abkühlen auf 298 K. Die Ausgangsposition der Reflexe wird nach dem Abkühlen wieder erreicht (gestrichelte Linie).

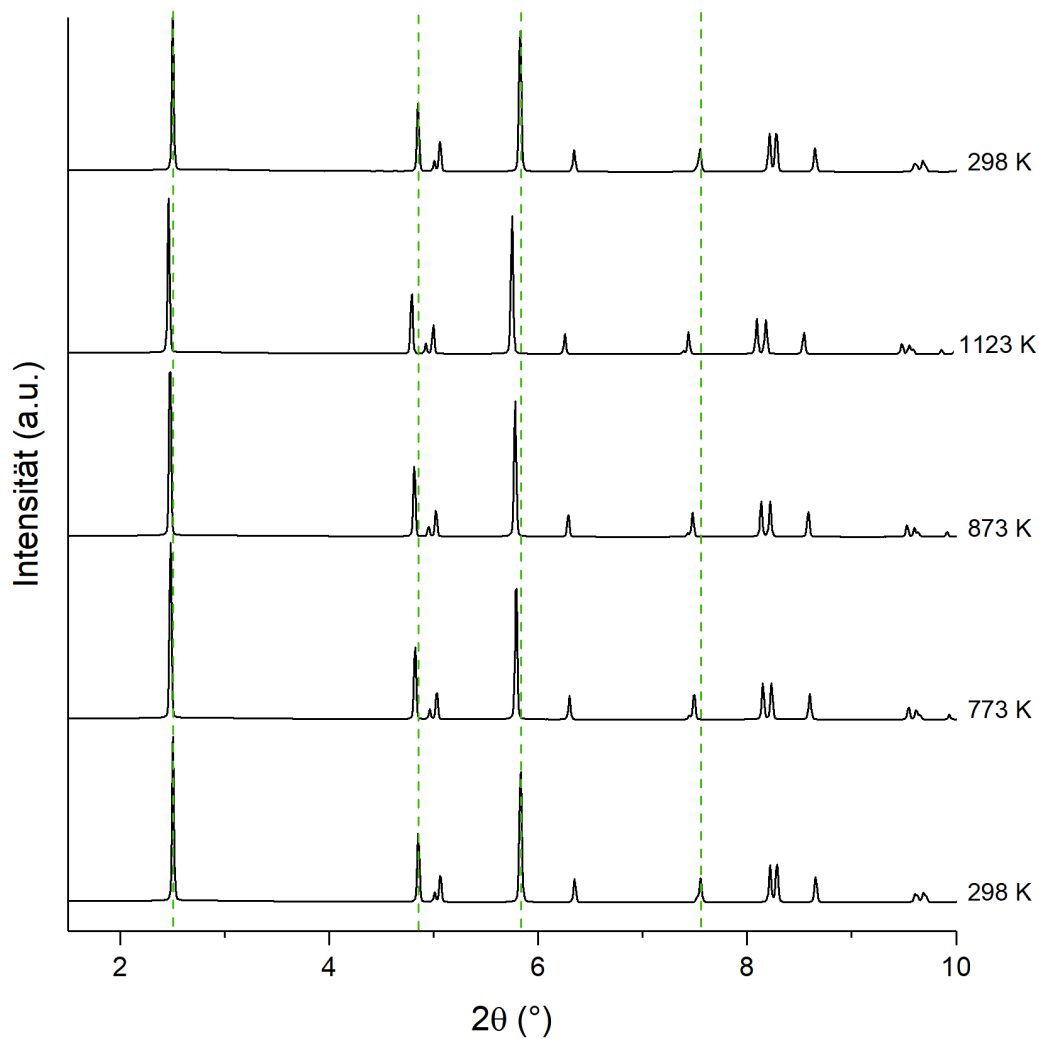


Abbildung A14: *In situ* HT-XRD-Diffraktogramme an NCM622 im Temperaturbereich 298 K - 1123 K und bei 298 K (nach dem Abkühlen). Gestrichelte Linie zeigt die Verschiebung der Reflexpositionen an.

Berechnung des Druckes auf das Pellet:

$$W_1 = W_2$$

$$M \times 2\pi = F \times m$$

Mit Drehmoment $M = 1,2 \text{ Nm}$ und Steigung $m = 0,7 \text{ mm}$ (für eine M4 Schraube nach DIN 13-1)

$$F = 10771 \text{ N}$$

Für eine Fläche $A = 50,26 \text{ mm}^2$ (Pellet $\varnothing 8 \text{ mm}$) ist $p = 214 \text{ MPa}$.

Abbildung A15: Berechnung des Druckes auf das Pellet über den Arbeitssatz.

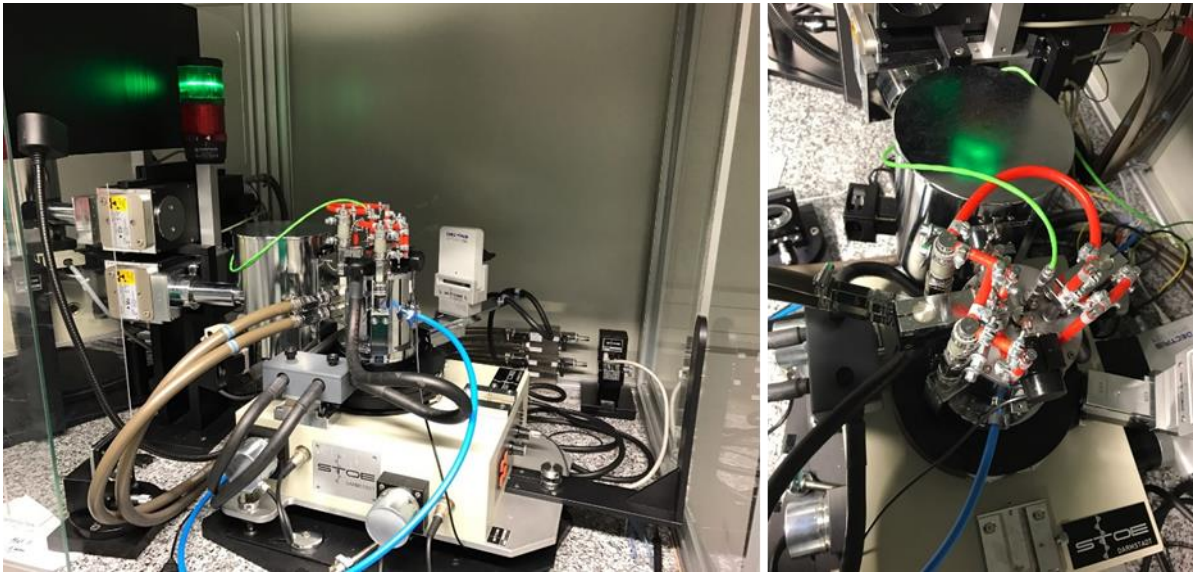


Abbildung A16: Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts) des Hochtemperatur-Labormessaufbaus (Molybdän-Anode).

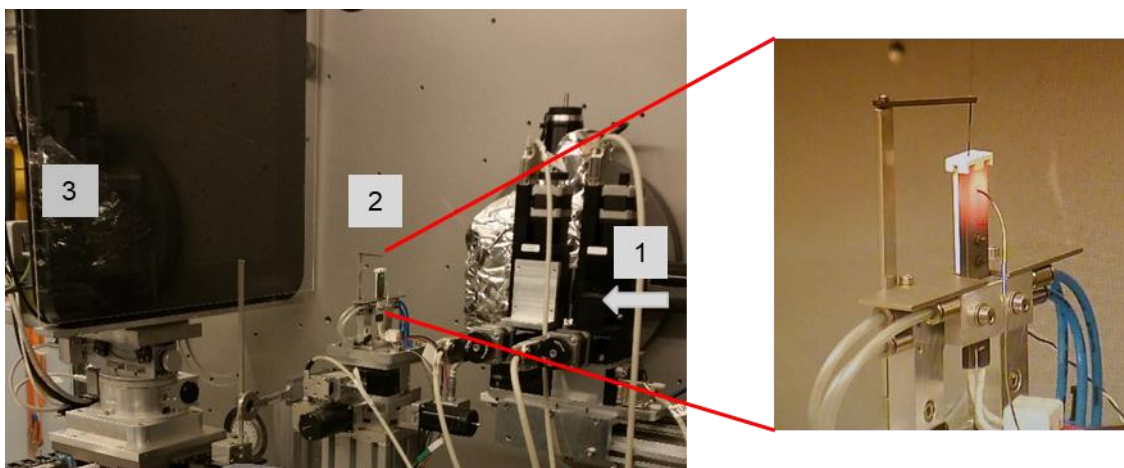


Abbildung A17: Synchrotronanlage PETRA III (Beamline P02.1), DESY.

1) Primärstrahl, 2) Keramikofen mit Probenhalterung, 3) 2D-Detektor



Abbildung A18: Quarzglasröhrchen mit Probe im Al_2O_3 -Tiegel, evakuiert und abgeschmolzen.

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung der Erstellung dieser Arbeit an seinem Institut. Bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schuster möchte ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens dieser Arbeit bedanken. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die Finanzierung im Rahmen des FELIZIA-Projektes (03XP0026G, 03XP0026J).

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Sylvio Indris für die Unterstützung und für die vielen hilfreichen und wertvollen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Weiterhin danke ich allen, die mir bei den Messungen der Proben geholfen haben. Ein Dankeschön an Tatiana Zinkevich für die vielen NMR-Messungen, Liuda Mereacre für die TGA-Messungen und Lihua Zhu für die Raman-Messungen. Bei Dr. Murat Yavuz bedanke ich mich für die Unterstützung bei den XRD-Messungen und Rietveld-Verfeinerungen und die Nachtschichten am Synchrotron während der ersten HT-XRD-Messzeiten. Ein Dankeschön gilt auch Mariyam Susana Dewi Darma für die Durchführung der PDF-Messungen und Anna-Lena Hansen für die Hilfe bei der Auswertung.

Dr. Anatoliy Senyshyn gebührt mein Dank für die Neutronenmessungen in München. Dr. Felix Richter und Simon Randau möchte ich für die REM-Aufnahmen und Impedanzmessungen in Gießen danken. Danke auch an Felix Badaczewski, Sebastian Werner und Prof. Bernd Smarsly für ihre Hilfe bei der Stickstoff-Physisorption.

Diese Arbeit profitierte von der Messzeit an der Neutronenquelle FRM-II (SPODI-Experiment) und der Synchrotronanlage PETRA III (Beamline P02.1), DESY. Danke an die Beam-Line-Wissenschaftler Martin Etter und Jozef Bednarčík.

Bei allen Technikern bedanke ich mich für die fortlaufende Hilfsbereitschaft, insbesondere bei Richard Schneider für die Hilfe bei der Entwicklung eines neuen Zelldesigns, bei Liuda Mereacre für die alltägliche Hilfe im Labor und Heinz Goebel für die Versorgung mit flüssigem Stickstoff.

Danke an Christoph Dräger und Dominique Mook, die mich den Umgang an der Schlenkline und die Kunst des Glasschmelzens zur Probenpräparation gelehrt haben. Ein Dankeschön auch an Herr Paris und an die Mitarbeiter der Glasbläserei.

Bei Almut Kriese möchte ich mich für die viele Unterstützung in allen administrativen und organisatorischen Fragen bedanken. Danke auch alle Arbeitsgruppenmitgliedern für die sehr angenehme Atmosphäre und die zahlreichen persönlichen und fachlichen Gespräche während meiner Arbeit.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich während des Studiums und der Promotion immer unterstützt haben sowie meinem Freund, der mich in der Schlussphase der Promotion besonders moralisch unterstützte und kulinarisch versorgte.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Zeitschriften

1. M. Kaus, H. Stöffler, M. Yavuz, T. Zinkevich, M. Knapp, H. Ehrenberg, S. Indris; Local Structures and Li Ion Dynamics in a $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ -Based Composite Observed by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 121, 23370-23376 (2017).
2. H. Stöffler, T. Zinkevich, M. Yavuz, A. Senyshyn, J. Kulisch, P. Hartmann, T. Adermann, S. Randau, F. H. Richter, J. Janek, S. Indris, H. Ehrenberg; Li Ion Dynamics in $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ Observed by NMR: Local Hopping and Long-Range Transport, *J. Phys. Chem. C* 122, 15954-15965 (2018).
3. H. Stöffler, T. Zinkevich, M. Yavuz, A. Hansen, M. Knapp, J. Bednarčík, S. Randau, F. H. Richter, J. Janek, H. Ehrenberg, S. Indris. Amorphous versus Crystalline Li_3PS_4 : Local Structural Changes During Synthesis and Li Ion Mobility, *J. Phys. Chem. C* 123, 10280-10290 (2019).

Patentanmeldung

1. Schneider R.; Stöffler H.: *Behältnis zur Untersuchung von Feststoffelektrolyten*.
Aktenzeichen 10 2019 102 589.3.

Posterbeiträge

1. H. Stöffler, M. Yavuz, A. Roters, T. Zinkevich, M. Schneider, S. Indris, H. Ehrenberg: Structural Characterization and Li-Ion Dynamics in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. SSI 2017, Padova, Italien.
2. H. Stöffler, M. Yavuz, A. Roters, M. Schneider, S. Indris, H. Ehrenberg: Crystallographic Investigations on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes. Raciri 2017, Ronneby, Schweden.
3. H. Stöffler, M. Yavuz, S. Indris, T. Zinkevich, H. Ehrenberg: Crystallization of Sulfidic Solid Electrolytes Based on $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, DGK 2018, Essen.
4. H. Stöffler, M. Yavuz, S. Indris, T. Zinkevich, F. H. Richter, H. Ehrenberg: Synthesis, Structural Characterization and Li-Ion Conductivity of Li_3PS_4 as Solid-State Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. Third Bunsen Colloquium on SSB 2018, Frankfurt.