

# **Synthese, Charakterisierung und Anwendbarkeit von sulfidischen Festkörperelektrolyten**

## **kumulative Dissertation**

zur

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

*dem*

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von*

**Dipl.-Chem. Philipp Bron**

geb. in Gronau (Westf.)

Marburg an der Lahn 2016

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180) als Dissertation am 19.12.2016 angenommen.

Gutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen  
Prof. Dr. Bernhard Roling

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2016

### **Wissenschaftlicher Werdegang**

- |                   |  |
|-------------------|--|
| 05/2012 – 12/2016 | Promotion an der Philipps-Universität Marburg<br>bei Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Prof. Dr. Bernhard Roling |
| 10/2005 – 04/2012 | Diplomstudium Chemie an der Philipps-Universität Marburg<br>Diplomarbeit bei Prof. Dr. Bernhard Roling       |
| 09/2008 – 03/2009 | Auslandssemester an der Massey University Auckland<br>in Neuseeland bei Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger        |
| 04/1996 – 06/2005 | Allgemeine Hochschulreife<br>am Werner-von-Siemens-Gymnasium in Gronau/ Westf.                               |

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2012 bis November 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt.

### **Vollständige Publikationsliste**

Die im kumulativen Teil diskutierten Veröffentlichungen sind mit (\*) gekennzeichnet:

*New Lithium Chalcogenidotetrelates, LiChT: Synthesis and Characterization of the Li<sup>+</sup>-Conducting Tetralithium ortho-Sulfidostannate Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>*

T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, **P. Bron**, C. Schröder, H. Eckert, B. Roling, S. Dehnen, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 2961–2969.

*Lithium Chalcogenidotetrelates: LiChT – Synthesis and Characterization of New Li<sup>+</sup> Ion Conducting Li/Sn/Se Compounds*

T. Kaib, **P. Bron**, S. Haddadpour, L. Mayrhofer, L. Pastewka, T. Järvi, M. Moseler, B. Roling, S. Dehnen, *Chemistry of Materials* **2013**, 25, 2961–2969.

(\*) *Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An Affordable Lithium Superionic Conductor*

**P. Bron**, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 15694–15697.

(\*) *K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: Large-Scale Synthesis of a Photoconductor Material Prototype with a Columnar Polyanionic Substructure*

G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, **P. Bron**, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 4114–4118.

(\*) *Li<sub>10</sub>Si<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub> – A Low-cost and Low-grain-boundary-resistance Lithium Superionic Conductor*

**P. Bron**, S. Dehnen, B. Roling, *Journal of Power Sources* **2016**, 329, 530–535.

(\*) *Impedance Characterization reveals Mixed Conducting Interphases between Sulfidic Superionic Conductors and Lithium Metal Electrodes*

**P. Bron**, B. Roling, S. Dehnen, **2016**, *submitted*.

*Mechanistic Study of the Reaction of P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> with Nitrates in DMSO*

S. Johansson, M. Mangstl, J. Schumacher, **P. Bron**, B. Roling, U. Koch, C. Engelhard, J. Schmedt auf der Günne, *in preparation*.

*K<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – a Thermoelectric Photoconductor*

G. Thiele, **P. Bron**, S. Lippert, F. Nietschke, O. Oeckler, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, *in preparation*.

*<sup>7</sup>Li-NMR-Investigations of the Ion Dynamics in the Superionic Conductor Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>*

**P. Bron**, D. Kohlmann, M. Storek, S. Johansson, J. Schmedt auf der Günne, R. Böhmer, M. Vogel, S. Dehnen, B. Roling, *in preparation*.

Ferner wurden die Resultate wie nachstehend angegeben im Rahmen internationaler Fachkonferenzen in Form von Postern oder Vorträgen präsentiert.

### **Vorträge**

*Lithium Superionic Conductors and their Properties*

‘Bunsen-Kolloquium: Solid-State Batteries from Fundamentals to Application’

Frankfurt, Deutschland, 27.–28. November 2014.

*Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An Affordable Lithium Superionic Conductor*

‘Electrochemistry 2014: Basic Science and Key Technology for Future Applications’

Mainz, Deutschland, 22.–24. September 2014.

## Posterpräsentationen

*New Lithium Chalcogenidotetrelates, LiChT: Synthesis and Characterization of the Li<sup>+</sup>-Conducting Tetralithium ortho-Sulfidostannate Li<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub>*

**P. Bron**, T. Kaib, S. Dehnen, B. Roling, 'Electrochemistry 2012: Fundamental and Engineering Needs for Sustainable Development', München, Deutschland, 17.–19. September 2012.

*Synthesis and Study of Li-Chalcogenide Metallates: Novel Solid Electrolytes and Anode Materials for Lithium-Batteries*

T. Kaib, **P. Bron**, S. Dehnen, '16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung', Göttingen, Deutschland, 26.–28. September 2012.

*Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An Affordable Lithium Superionic Conductor*

**P. Bron**, B. Roling, S. Dehnen, S. Johansson, J. Schmedt auf der Günne, K. Zick, '15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry' Fallsview, Kanada, 27.–30. April 2014.

# Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meiner Doktormutter Prof. Dr. Stefanie Dehnen und meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernhard Roling bedanken. Wie es sich für gute „Eltern“ gehört, habt ihr mir alle Freiheiten und Möglichkeiten gegeben, meinen eigenen Wissenschaftspfad zu gehen, aber standet mir bei Bedarf mit viel anregender Diskussionsfreude, fachlichem Rat und moralischer Unterstützung zur Seite. Vielen Dank dafür!

Herrn PD Dr. Ralf Tonner danke ich herzlich für die Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Gefreut hat mich auch die gute Zusammenarbeit mit den zahlreichen Kooperationspartnern, bei denen ich mich dafür ebenfalls bedanken möchte. Besonders viel Spaß macht das Kooperieren immer mit direkten Kollegen, erst recht wenn sie so nett sind wie Thomas und Günther. Das sympathische Miteinander gleicht sogar wieder aus, wenn dann mal nichts direkt Publizierbares herauskommt, wie bei euch, Marco und Michael. Mit meiner Laborcrew Silke, Kathi, Isy, Simon und Carsten konnte man auch an schlechten Forschungstagen lachen. Bürokollege Fabian I danke ich für die Erinnerung, dass wer viel arbeitet auch viel feiern kann, und direkt dazu: *rhd instruments rocks and rules!* –Marcel und Bene, war toll euch noch länger in der Nähe zu haben, bin gerne bei jedem Betriebsausflug wieder dabei. Man munkelt, dass Fabi extra Stiefel mitbringt. Jens, dein Programm ist Bombe. Bürokollege Fabian II, nicht nur dein Name hat die Umgewöhnung leicht gemacht. Und noch viele mehr, denen ich mich sehr verbunden fühle für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft, und vor allem dafür, dass ich trotz meines Patchwork-Status in beiden Arbeitskreisen an der familiären Wohlfühlatmosphäre teilhaben durfte.

Ursula Siepe, Uwe Justus, Rigobert Donner und Olaf Burghaus, ihr seid die sprichwörtlich und wortwörtlich guten Seelen der Arbeitskreise!

Ein dickes Dankeschön gebührt auch meinen Bachelorstudenten Marc Durchardt, Benedict Paulus, den Vertiefern Alexander Venker, Michael Müller, Jannick Guschlbauer, Stefan Spannenberger, Nico Kaiser und Moritz Müller für die tatkräftige

praktische Unterstützung. Ich hoffe, ihr hattet auch so viel Vergnügen an der Zusammenarbeit. Es freut mich sehr, dass gleich vier von euch die Fackel der Forschung auf meinem Gebiet weitertragen.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt, Glastechnischen Werkstatt und Elektronikwerkstatt danke ich für die Vielzahl an Sonderanfertigungen und dem steten Nachschub für meinen teils unersättlichen Glaswarenhunger. Ein großer Dank auch an die Kristallographieabteilung, die immer ein offenes Ohr für meine Wünsche und Anliegen hatte, Istemi Kuzu für seine Unterstützung am Raman/IR und Michael Hellwig am SEM/EDX.

Natürlich seien hier auch die vielen guten Freundschaften abseits der Arbeitsgruppe nicht unerwähnt, die mir sehr am Herzen liegen und sich hoffentlich hiermit genannt wissen für all die schöne gemeinsame Zeit. Mein größter Dank gilt meinen Eltern, Brüdern, Benjamin Rösner und meiner Freundin, der schönsten und witzigsten Frau der Welt, Anastasia Schmidt, auf deren Beistand und bindungslose Unterstützung ich mich jederzeit verlassen kann.

# Abkürzungsverzeichnis

DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differenzkalorimetrie ( <i>differential scanning calorimetry</i> )
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EU	Europäische Union
LAGP	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$
LATP	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$
LCO	Lithiumcobaltoxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
LGPS	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$
LiPON	Lithiumphosphoroxynitrid
LISICON	<i>lithium superionic conductor</i>
LLTO	Lithiumlanthantitanat
LSiPS	$\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$
LSnPS	$\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$
LTO	Lithiumtitanoxid
NASICON	<i>sodium superionic conductor</i>
PFM-NMR	Kernspinresonanz mit gepulstem Feldgradienten ( <i>pulsed field gradient nuclear magnetic resonance</i> )
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
SEI	<i>solid electrolyte interface</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UN	Vereinte Nationen ( <i>United Nations</i> )
UNFCCC	Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen ( <i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> )



# Inhaltsverzeichnis

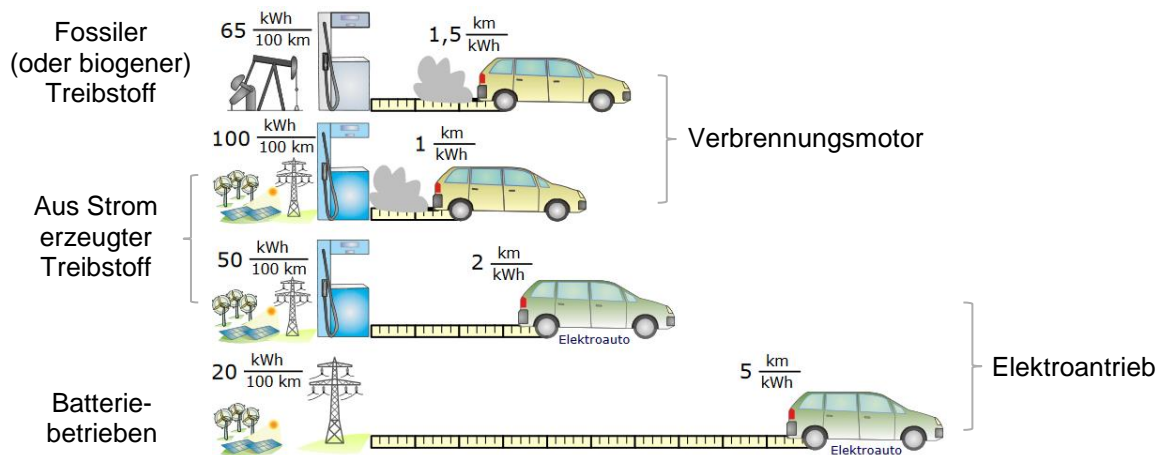
<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b> .....	1
1.1	Stand der Technik: Lithiumionenbatterien .....	2
1.2	Stand der Forschung: Festkörperelektrolyte.....	7
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b> .....	16
2.1	Leitfähigkeit und Diffusion in Festkörpern .....	16
2.2	Gemischtleitende Verbindungen .....	19
<b>3</b>	<b>Kumulativer Teil</b> .....	27
3.1	$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ – Ein erschwinglicher Lithiumsuperionenleiter .....	28
3.2	$\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ – Ein kostengünstiger Lithiumsuper- ionenleiter mit niedrigem Korngrenz Widerstand .....	31
3.3	$\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ : Großskalige Synthese eines Fotoleiterpro- totyps mit kolumnarer polyanionischer Teilstruktur .....	33
3.4	Impedanzcharakterisierung offenbart gemischtleitende Zwischenphasen an der Grenzfläche zwischen sulfidischen Lithiumsuperionenleitern und Lithiummetallelektroden.....	36
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	39
<b>5</b>	<b>Summary and Outlook</b> .....	42
<b>6</b>	<b>Literatur</b> .....	45



# 1 Einleitung und Motivation

Die Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC), verabschiedet 1992, und mittlerweile von 196 Staaten und der Europäischen Union (EU) ratifiziert, ist der erste internationale Vertrag, der den Klimawandel als ernstes Problem anerkennt. Die Konvention verpflichtet die Vertragsstaaten die anthropogen verursachte Erderwärmung zu verlangsamen und somit deren Folgen abzumildern.<sup>[1]</sup> Seit dem Inkrafttreten 1994 findet jährlich eine UN-Klimakonferenz der Vertragsparteien statt, um dieses Ziel zu fördern und zu prüfen, so auch 2015 in Paris. Das dort verabschiedete Übereinkommen von Paris verpflichtet die Vertragsparteien Maßnahmen zu ergreifen, um die globale Erderwärmung im Vergleich zur vorindustriellen Zeit möglichst auf 1.5 °C zu begrenzen.<sup>[2]</sup> Um der mit dieser Vorgabe einhergehenden eigenen Verantwortung gerecht zu werden, hat sich die deutsche Bundesregierung zum Ziel gesetzt, die Treibhausgasemission bis 2020 um 40% und bis 2050 um 80–95% gegenüber dem Stand von 1990 zu verringern.<sup>[3]</sup> Momentan tragen fossile Energieträger aber noch fast 80% zur Primärenergieversorgung bei.<sup>[4]</sup> Eine Metaanalyse mehrerer Studien macht deutlich, „dass Deutschland seine Klimaziele ohne weitere Maßnahmen verfehlen wird“.<sup>[5]</sup>

Es bedarf daher eines massiven Ausbaus des Anteils erneuerbarer Energien, nicht nur beim Stromverbrauch, sondern am gesamten Endenergieverbrauch. Dieser Wandel stellt auch den Verkehrssektor vor eine enorme Herausforderung, dessen Anteil von 730 TWh am Endenergieverbrauch die gesamte Bruttostromerzeugung von 628 TWh übertrifft.<sup>[6]</sup> Um die somit unumgängliche Bedarfssteigerung an erneuerbaren Energien möglichst gering zu halten, muss die dadurch primär elektrisch erzeugte Energie möglichst effizient genutzt werden. Biogene Treibstoffe eignen sich nicht als nachhaltiger Energielieferant in großem Maßstab.<sup>[6,7]</sup> Wie in Abbildung 1 veranschaulicht, ist der Effizienzaspekt bei batteriebetriebenen Autos besonders gegeben. Ein Vorteil, der auch die deutsche Automobilindustrie von deren Zukunftsaussichten überzeugt, wie zahlreiche Ankündigungen zur forcierten Marktintegration belegen.<sup>[8]</sup>

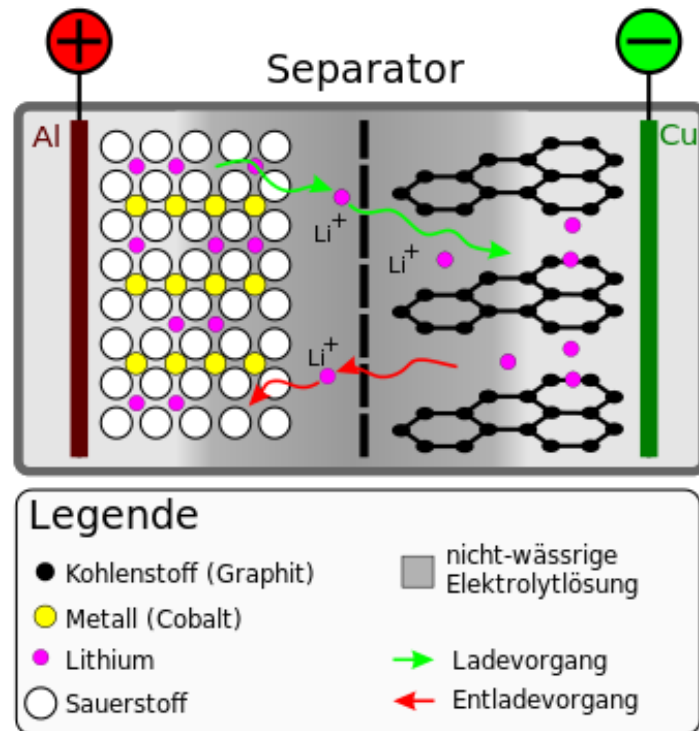


**Abbildung 1:** Effizienzvergleich verschiedener Antriebskonzepte. Leicht adaptiert.<sup>[6]</sup>

Für die benötigten Batterien wird vor allem die Lithiumionentechnologie verwendet, dem „Favoriten im gerade erst begonnenen Wettbewerb um den Markt für mobile und stationäre Batteriesysteme“.<sup>[9]</sup> Doch im Vergleich zum konventionellen Antrieb bestehen nach wie vor gravierende Nachteile bezüglich der Anschaffungskosten, Reichweite, Ladedauer und Sicherheit. Dies führt zu einem erheblichen Forschungsdruck zur deutlichen Verbesserung der Batterietechnologie. Ein vielversprechender Ansatz besteht in der Entwicklung von Festkörperbatterien. Der prinzipielle Unterschied zu bestehenden Lithiumionenbatterien liegt in der Verwendung von Festkörperelektrolyten, deren Entwicklung und Charakterisierung diese Arbeit zum Ziel hat.

## 1.1 Stand der Technik: Lithiumionenbatterien

Im Allgemeinen haben Lithiumionenbatterien einen sehr hohen Wirkungsgrad von 90–95%, sind spannungsstabil, können schnell geladen werden, und sind konkurrierenden Batterietypen vor allem bezüglich der Energiedichten und Zyklenstabilität überlegen.<sup>[9]</sup> Insbesondere für mobile Anwendungen überwiegen diese Vorteile meist klar die im Vergleich höheren Kosten. Die genauen Spezifikationen variieren je nach Konstruktion, generell eignet sich die Verwendung von Lithium als aktive Spezies jedoch besonders, um hohe Energiedichten zu erzielen, da es aufgrund seiner geringen Atommasse hohe Kapazitäten und aufgrund seines Standardreduktionspotentials hohe Zellspannungen ermöglicht. Der schematische Aufbau einer einzelnen Lithiumionenzelle ist in Abbildung 2 gezeigt.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau einer Lithiumionenzelle.<sup>[10]</sup>

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird die negative Elektrode oft generell als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet. Obwohl die Begriffe nur für den Entladevorgang stimmen und definitionsgemäß beim Wiederaufladen der Batterie tauschen müssten, wird diese nicht ganz korrekte Verwendung der Einfachheit halber auch in dieser Arbeit übernommen.

Bei den aktuell kommerziell etablierten Batteriekonstruktionen kommen vor allem Interkalationsverbindungen zum Einsatz. Als Anodenmaterial wird meist (überwiegend graphitischer) Kohlenstoff verwendet, als Kathodenmaterialien sind die Übergangsmetalloxide  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder deren gemischte Oxide am weitesten verbreitet.<sup>[11–13]</sup> Die Aktivmaterialien sind mit einem polymeren Binder wie PVDF auf den jeweiligen Stromabnehmern fixiert, bei der Kathode kommt außerdem etwas Leitruß zum Einsatz, da die intrinsische elektronische Leitfähigkeit der Kathodenmaterialien nicht in jedem Ladungszustand ausreichend ist.<sup>[11]</sup> Der direkte Kontakt zwischen den Elektroden wird durch ein mikroporösen Separator vermieden.<sup>[14]</sup> Als Elektrolyt wird üblicherweise ein Gemisch verschiedener Alkylcarbonate mit  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz eingesetzt. Trotz der Verwendung aprotischer Lösemittel sind diese gegenüber den Anoden und Kathoden in direktem Kontakt thermodynamisch instabil, und es bilden sich

Zersetzungsschichten aus, die den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung schützen. Für die Anode wird dafür der Begriff *solid electrolyte interface* (SEI) verwendet, manchmal auch für die Kathode.<sup>[15]</sup>

Durch den besagten Aufbau befindet sich die Batterie nach der Produktion im entladenen Zustand und muss vor dem ersten Benutzen zunächst geladen werden. Mit dem in Abbildung 2 gewählten Beispiel ergeben sich dabei folgende Redoxreaktionen:



Lithiumionen werden aus dem Lithiumcobaltoxid deinterkaliert und im Graphit interkaliert, in gleichem Maße werden Elektronen aus der Bandstruktur des Metalloxids und des Kohlenstoffs aus- bzw. eingelagert. Der Stofftransport der Lithiumionen wird durch den Elektrolyten gewährleistet, der ansonsten nicht an den Reaktionen beteiligt ist. Die Elektronen werden am Metalloxid von einer Aluminiumfolie abgeleitet und über einen äußeren Stromkreis, mit integrierter Spannungsquelle als Triebkraft, über eine Kupferfolie an den Kohlenstoff abgegeben. Beim Entladen der Batterie finden die Vorgänge genau entgegengesetzt statt, nur dass statt der Spannungsquelle mit der nun freiwerdenden Energie ein Verbraucher betrieben werden kann.

Wesentliche Eigenschaften einer Batterie sind Energiedichte, Leistungsdichte, Effizienz, Zyklenstabilität/Lebensdauer, Sicherheit und Kosten. Zur Optimierung der (volumetrischen und gravimetrischen) Energiedichte müssen die Aktivmaterialien möglichst hohe Ladungsdichten bezogen auf Lithium erreichen und einen möglichst hohen Anteil der Batterie ausmachen. Außerdem müssen die Standard-Reduktionspotentiale von Anode und Kathode eine möglichst hohe Differenz aufweisen. Der Innenwiderstand der Batterie ist entscheidend für die Leistung und Effizienz, wobei die Effizienz zudem empfindlich durch Nebenreaktionen beeinträchtigt werden kann. Zum Beispiel führt ein Ladungstransport von Elektronen durch den Elektrolyten zu einer Selbstentladung der Batterie. Nebenreaktionen bestimmen zusammen mit der strukturellen Integrität zudem die Zyklenstabilität und Lebensdauer. Mitunter können auch sich selbst verstärkende

oder gar explosionsartige Zersetzungen auftreten, was ein erhebliches Sicherheitsrisiko bedeutet. Der für die Marktetablierung wohl wichtigste Hinderungsgrund sind die Batteriekosten.<sup>[16]</sup> Ein Großteil wird durch die Materialkosten (inkl. Gehäuse, Batteriemanagementsystem, etc.) verursacht, wovon allein die Aktivmaterialien wiederum ca. die Hälfte ausmachen.<sup>[17]</sup>

Welche Vorzüge ergeben sich aus dem aktuellen Stand der Technik, welche Problematiken bestehen für die Lithiumionenbatterien noch, und wo bestehen interessante Ansätze zur Verbesserung? Den weitaus größten Einfluss auf die genannten Parameter haben die Aktivmaterial- und Elektrolyteigenschaften, wobei Art und Stabilität derer Grenzflächen von ganz wesentlicher Bedeutung sind.

Die Verwendung von Interkalationsverbindungen als Aktivmaterialien wirkt sich sehr vorteilhaft auf die Zyklenstabilität aus, da durch die Reaktionen nur geringfügige Strukturänderungen vollzogen werden.<sup>[12,18,19]</sup> Den teils schlechten Leitfähigkeiten innerhalb der Übergangsmetalloxide kann durch den Einsatz als Nanomaterialien entgegengewirkt werden, so dass zufriedenstellende Batterieleistungen möglich sind.<sup>[20,21]</sup> Allerdings wirken die für die Kathoden verwendeten Schichtstruktur- und Spinellübergangsmetalloxide bei Überladung stark oxidativ und reagieren heftig mit dem Elektrolyt. Durch die dabei entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte entsteht Überdruck in der Zelle und die Reaktionswärme kann ein Entflammen der Zelle bewirken.<sup>[13,22]</sup> Bei solch einem thermischen Durchgehen entsteht neben der damit einhergehenden Explosionsgefahr eine zusätzliche Gesundheitsgefahr durch die Bildung hochtoxischer Organofluorverbindungen, vor allem bei Verwendung großer Batterien, wie sie für die Elektromobilität benötigt werden.<sup>[23]</sup> Eine dafür nötige Batterie kann hunderte von Zellen enthalten, und die Ladung der einzelnen Zellen individuell zu überwachen, ist aufwendig und teuer.<sup>[24,25]</sup> Auch die Verwendung von graphitischem Kohlenstoff auf der Anodenseite erfordert eine sorgfältige Spannungskontrolle, da sich das entsprechende Interkalationspotential von Lithium mit 10 bis 100 mV gegenüber  $\text{Li/Li}^+$  kaum von der Abscheidung elementaren Lithiums unterscheidet.<sup>[25]</sup> Wird metallisches Lithium abgeschieden, bilden sich dabei Dendriten aus. Dadurch kommt es immer wieder zu frisch exponierten Stellen

und die resultierende exotherme Elektrolytreduktion mit etwaiger Gasentwicklung kann auch in diesem Fall ein thermisches Durchgehen bewirken.<sup>[15,19]</sup>

Batteriebetriebene Autos sind zwar bereits bei heutigem Energiemix vorteilhaft für die Umwelt, doch trotz bereits stark gesunkener Kosten ökonomisch noch nicht konkurrenzfähig.<sup>[26,27]</sup> Während Skaleneffekte langsam ihr Limit erreichen, führt eine Steigerung der Energiedichte neben der Reichweitenerhöhung zu einer deutlichen Preissenkung pro Wattstunde speicherbarer Energie.<sup>[17,28]</sup> Daher sind Aktivmaterialien sehr erstrebenswert, die eine höhere Batteriespannung und/oder Ladungskapazität ermöglichen, im besten Falle unter Vermeidung knapper und preisintensiver Elemente. So gibt es auf der Kathodenseite Bestrebungen, Nickel und vor allem Cobalt weitgehend durch Mangan zu ersetzen, Hochvoltkathodenmaterialien einzusetzen, die höhere Batteriespannungen ermöglichen, oder Konversionsmaterialien nutzbar zu machen, die deutlich mehr Lithium aufnehmen können als Interkalationsverbindungen. Die theoretisch höchste Energiedichte ist mit Sauerstoff zu erzielen, in der Praxis deutlich vielversprechender ist aber Schwefel als Reaktionspartner. Auch auf der Anodenseite wird mit der Verwendung von Konversionsmaterialien experimentiert, insbesondere Silizium ist hier zu nennen. Am attraktivsten ist aber der Verzicht auf eine Wirtsstruktur, also die Verwendung von Lithiummetall als Anode.

Allen genannten Bestrebungen zur Energiedichtenerhöhung stehen allerdings noch Herausforderungen bei der praktischen Umsetzung gegenüber, insbesondere bezüglich der Sicherheit und/oder Zyklenstabilität. Kommerzielle Verwendung hingegen finden das weniger reduzierende Lithiumtitanat  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) mit Spinellstruktur als Anodenmaterial, und das weniger oxidierende Lithiumeisenphosphat  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) mit Olivinstruktur als Kathodenmaterial. Beide adressieren erfolgreich letztgenannte Probleme, beeinträchtigen die Energiedichte aber noch weiter aufgrund ihrer geringeren Ladungsdichten und der niedrigeren erzielbaren Zellspannung.

Die Erhöhung der Sicherheit und Langzeitstabilität, ohne notwendigerweise die Zellspannung und somit die Energiedichte zu beschränken, ist prinzipiell durch den Einsatz alternativer Elektrolyte mit größerem elektrochemischen Fenster und



höherer thermischer Stabilität möglich. Äußerst vielversprechend ist die Verwendung von Festkörperelektrolyten in diesem Sinne.

## 1.2 Stand der Forschung: Festkörperelektrolyte

Wie in Abschnitt 1.1 erläutert, ist der Sicherheitsaspekt ein wesentliches Motiv zur Substitution der klassischen Flüssigelektrolyte mit festen Lithiumionenleitern. Anorganischen Festkörperelektrolyten wird ein großes elektrochemisches Stabilitätsfenster zugeschrieben und sie weisen eine meist sehr hohe thermische Stabilität auf. Sie sind zudem nicht entflammbar, mechanisch sehr stabil gegenüber Stößen und Vibrationen und können nicht auslaufen.<sup>[29-31]</sup> Außerdem ermöglichen Festkörperelektrolyte gemeinhin einen viel größeren Temperaturbereich für den Batteriebetrieb, da sie selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht verdampfen oder sich zersetzen und bei tieferen Temperaturen teils viel geringere Leitfähigkeitseinbußen aufweisen als die Carbonat-basierten Flüssigelektrolyte, die dann ihre eigentlich guten Benetzungseigenschaften verlieren und schließlich einfrieren. Spätestens unter  $-20\text{ °C}$  ist bei den gängigen Flüssigelektrolyten mit massiven Leistungseinbußen zu rechnen.<sup>[32,33]</sup>

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist auch die erfolgsversprechende Perspektive, die Energiedichte deutlich zu steigern. So erlauben Festkörperelektrolyte durch die Reduktion inaktiver Materialien und des sogenannten Totvolumens eine bedeutend kompaktere Batteriekonstruktion. Dies kann zum einen dank der Fertigung merklich dünnerer Elektrolytschichten gelingen, als es die Kombination aus Flüssigelektrolyt und porösem Separator erlaubt, zum anderen durch serielle interne Verschaltung einzelner Zellen mittels bipolarer Strukturen.<sup>[34-36]</sup> Darüber hinaus eröffnen sie mitunter die Möglichkeit, Aktivmaterialien erfolgreich anzuwenden, deren Einsatz in Kombination mit Flüssigelektrolyten aus verschiedenen Gründen in der Praxis scheitert. Bereits erwähnt wurde die Problematik der Dendritenbildung bei der Verwendung von Lithiummetall als Anodenmaterial.<sup>[37]</sup> Selbst sulfidische Festkörperelektrolyte weisen prinzipiell ein ausreichend großes Schubmodul auf, um als mechanisch starre Separatoren die Dendritenbildung unterbinden zu können.<sup>[38-40]</sup> Das Lösen von Übergangsmetallionen oder Polysulfidionen und deren Transport durch den Flüssigelektrolyten ist

ein Hinderungsgrund für die Verwendung manganhaltiger Spinellverbindungen Hochvolt- bzw. Schwefel als Konversionskathodenmaterialien.<sup>[41-44]</sup> Festkörperelektrolyte können hierbei als wirksame Diffusionsbarriere dienen. Letzteres ist allgemein für Fälle eine hilfreiche Eigenschaft, in denen sonst keine stabile SEI ausgebildet wird.<sup>[45,46]</sup> Dass die aufgezählten Probleme mit Festkörperbatterien erfolgreich adressiert werden können, konnte in zahlreichen Arbeiten gezeigt werden.<sup>[47-50]</sup> Als beeindruckendes Beispiel sei eine Festkörperbatterie mit Lithiummetallanode und  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Hochvoltspinellkathode hervorgehoben, die selbst nach 10.000 Zyklen noch 90% der ursprünglichen Kapazität aufweist.<sup>[51]</sup> Die Leitfähigkeit des verwendeten Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON)-Elektrolyten von  $1\text{--}2\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  macht allerdings Elektrolytschichtdicken im einstelligen Mikrometerbereich notwendig, um Elektrolytwiderstände zu erreichen, die zumindest für Batterien mit geringer Leistungsdichte akzeptabel sind.<sup>[52]</sup>

Solch dünne Schichten können für amorphe Festkörperelektrolyte mithilfe chemischer oder physikalischer Gasphasenabscheidung problemlos realisiert werden.<sup>[53]</sup> LiPON ist ein glasartiger Festkörper, der von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ausgehend durch Substitution der verbrückenden Sauerstoffatome der  $\text{PO}_4$ -Gruppen mit Stickstoff erhalten wird. Die genaue Zusammensetzung variiert zwischen  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.24}$  und  $\text{Li}_{3.6}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.69}$ .<sup>[54]</sup> Dünnschichtmikrobatterien mit LiPON als Festkörperelektrolyt sind bereits seit längerem kommerziell etabliert, unter anderem auch mit metallischem Lithium als Anodenmaterial. Die bei der Produktion der Dünnschichten notwendige Vakuumtechnik macht aber eine Skalierung auf Batteriegrößen, wie sie für den automobilen Bereich benötigt werden, um Größenordnungen zu kostenintensiv.<sup>[55-58]</sup>

Um auf die aufwendige Dünnschichtfabrikation verzichten zu können, wird gemeinhin eine Leitfähigkeit von  $\geq 1\ \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  als notwendige Schwelle für ausreichend leistungsfähige Batterien erachtet. Der genannte Orientierungswert entspricht ungefähr der Leitfähigkeit der gängig-verwendeten Flüssigelektrolyte, wenn deren sehr niedrige Lithiumüberführungszahlen mit berücksichtigt werden.<sup>[59]</sup> Die Lithiumüberführungszahl in festen Lithiumionenleitern liegt hingegen bei 1, solange es sich nicht um den Sonderfall einer gemischtleitenden Verbindung handelt (siehe Kapitel 2.2). Ein vernachlässigbar geringer Beitrag der

elektronischen Leitfähigkeit ist essentiell, um eine interne Entladung der Batterie zu vermeiden. Eine Überführungszahl von 1 hat zudem den Vorteil, dass auch bei hohen Belastungen der Batterie keine Diffusionsüberspannungen auftreten.

Höhere Leitfähigkeiten als in amorphen Verbindungen lassen sich mit kristallinen Verbindungen erreichen, wenn diese eine Struktur aufweisen, die den Lithiumionenladungstransport begünstigt. Die wichtigsten vier Gruppen kristalliner Festkörperelektrolyte im Bereich der oxidischen Lithiumionenleiter sind Granate, Perowskite, sowie die NASICON- und die LISICON-Familie.

Die ersten Lithiumionenleiter mit von den Granaten abgeleiteter Struktur waren  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ ). Die Verbindungen weisen allgemein eine außerordentlich hohe Stabilität mit elektrochemischen Fenstern von bis zu 6 V auf, teilweise zeigen sie selbst in Kontakt zu geschmolzenem Lithium keine Zersetzungsreaktionen. Es gibt zahlreiche Varianten, in denen die  $\text{La}^{3+}$ -Ionen oder  $\text{Ta}^{5+}$ - bzw.  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen ganz oder teilweise mit anderen, oft andersvalenten Ionen, substituiert wurden. Die erzielten Leitfähigkeiten sind meist recht moderat im Bereich  $10^{-6}$ – $10^{-4}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur, die höchste erreichte Leitfähigkeit von ca.  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  für  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  erscheint das obere mögliche Limit zu sein.<sup>[60-67]</sup>

Bekanntester Vertreter der Perowskite ist das Lithiumlanthantitanat (LLTO) mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  ( $0 < x < 0.16$ ). Die Leerstellen  $\square$  auf den A-Lagen der Perowskit-Struktur ermöglichen hohe Leitfähigkeiten von ebenfalls bis zu  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , allerdings nur im Einkristall. In polykristallinen Proben wird die Gesamtleitfähigkeit merklich durch Korngrenzwiderstände herabgesetzt. In Kontakt zu Lithium wird das  $\text{Ti}^{4+}$  reduziert, auch andere gutleitende Perowskite ohne Titan sind nicht stabil gegenüber Lithiummetall. Durch die Reduktion werden die Verbindungen zusätzlich elektronisch leitend, so dass weitere Zersetzung bis hin zum internen Kurzschluss auftritt.<sup>[68-71]</sup>

Auch in der NASICON-Familie sind die besonders gutleitenden Verbindungen wie  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) reduktionsempfindlich. Die als weniger reduktionsempfindlich geltende Verbindung  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) hat mit  $2\cdot 10^{-4}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bereits eine um eine Größenordnung geringere Leitfähigkeit.<sup>[72-75]</sup>

Die 1978 von HONG entdeckte LISICON-Stammverbindung  $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$  zeigte mit  $13 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  die bis dahin beste Lithiumionenleitfähigkeit überhaupt.<sup>[76]</sup> Bei Raumtemperatur ist die Verbindung allerdings metastabil und zeigt nur eine Leitfähigkeit von  $1\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .<sup>[77,78]</sup> BRUCE und WEST zeigten, dass die Struktur eng mit der  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ -Struktur verwandt ist und haben weitere Verbindungen zur LISICON-Familie hinzugefügt.<sup>[77-80]</sup> Auch die bei Raumtemperatur höchste gefundene Leitfähigkeit von  $4\cdot 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  in  $\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$  bleibt hinter den anderen oxidischen Substanzklassen deutlich zurück.<sup>[81]</sup>

Signifikant bessere Ionenleitfähigkeiten als bei den oxidischen Verbindungen lassen sich mit sulfidischen Festkörperelektrolyten erreichen, da die im Vergleich zu den Oxidionen deutlich größeren und stärker polarisierbaren Sulfidionen den Ladungstransport wesentlich erleichtern.<sup>[82,83]</sup> Die daraus ebenfalls resultierende höhere Verformbarkeit der Schwefelverbindungen wirkt sich darüber hinaus sehr vorteilhaft auf Korngrenzeffekte aus.<sup>[39]</sup> Selbst wenn Korngrenzeffekte bei den Oxiden prinzipiell weitgehend vermieden werden können, sind dafür sehr hohe Sintertemperaturen von zuweilen über  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  nötig. Wenn bereits Kontakt zu anderen Batteriekomponenten besteht, ist dies allerdings nicht mehr möglich, da es sonst zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Sulfidische Verbindungen gewährleisten im Gegensatz dazu allein durch Kaltverpressen einen guten Kontakt der Elektrolytpartikel zueinander und zu den anderen Materialien.<sup>[84,85]</sup> Ein Nachteil der Sulfide besteht in der zuweilen relativ hohen Hygroskopizität und daraus resultierenden  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung, so dass für den Batteriebau und -betrieb Luftausschluss gewährleistet sein muss.<sup>[86]</sup>

Bereits sulfidische Gläser erzielen im Optimalfall Leitfähigkeitswerte von bis zu  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur, wie es im  $\text{Li}_2\text{S}\text{-GeS}_2\text{-LiI}$ -System durch weiteres Dotieren mit  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  und  $\text{La}_2\text{S}_3$  erreicht wurde.<sup>[87,88]</sup> Aber auch bei den Sulfiden zeigt sich wieder, dass kristalline Verbindungen noch höhere Leitfähigkeiten als amorphen Substanzen aufweisen, wenn eine für den Ionentransport sehr vorteilhafte Struktur vorliegt. So weisen in  $\text{Li}_2\text{S}\text{-P}_2\text{S}_5\text{-X}$ -Systemen (mit  $\text{X} = \text{SiS}_2, \text{GeS}_2, \text{LiI}, \text{P}_2\text{S}_3, \text{P}_2\text{Se}_5, \text{P}_2\text{O}_5$  oder ohne Zusatz) die Glaskeramiken signifikant höhere Leitfähigkeiten als der entsprechende glasartige Zustand auf, allerdings nur wenn  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  oder die thio-LISICON II-Phase als kristalline Komponente dominiert.

Welche kristalline Phase dominiert, hängt neben der Reaktionstemperatur auch stark von der Zusammensetzung ab.<sup>[89-108]</sup>

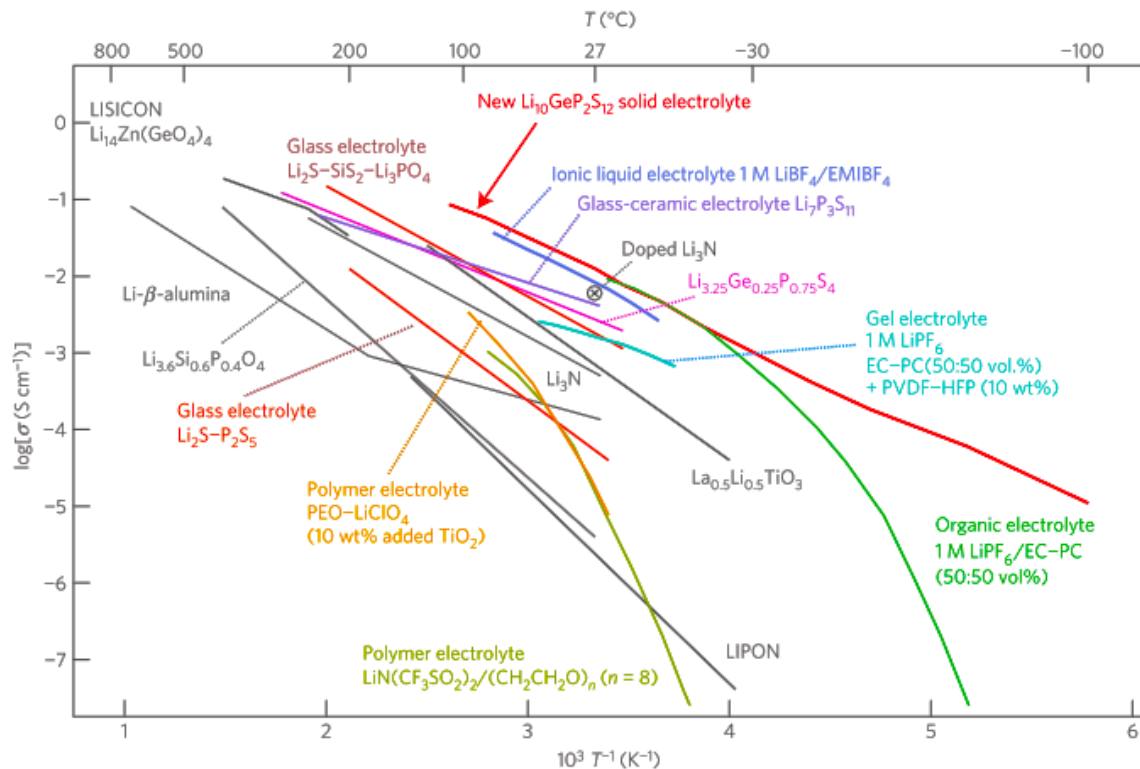
Beim Tempern von  $0.7 \text{Li}_2\text{S}-0.3 \text{P}_2\text{S}_5$  bildet sich zunächst  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . Eindrucksvoll konnte dabei *in situ* gezeigt werden, wie die Leitfähigkeit mit zunehmendem Kristallinitätsanteil um zwei Größenordnungen von  $8 \cdot 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf  $8 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  ansteigt.<sup>[99]</sup> Sowohl die Kristallinität als auch die verbleibenden Korngrenz- widerstände haben entscheidenden Einfluss auf die erhaltene Leitfähigkeit.<sup>[107,109]</sup> Als Rekordleitfähigkeit wurden  $17 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur berichtet.<sup>[106]</sup> Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1, das Anionengerüst besteht aus  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraedern und eckenverknüpften  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Doppeltetraedern.<sup>[110]</sup>

Die thio-LISICON-II-Phase bildet sich bevorzugt bei der Zusammensetzung  $0.8 \text{Li}_2\text{S}-0.2 \text{P}_2\text{S}_5$ . Wie  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ist sie bei Raumtemperatur metastabil und kann ebenfalls nur aus der Glasphase heraus kristallisiert werden.<sup>[94,95,97,111,112]</sup> Generell lassen sich thio-LISICON-Phasen jedoch auch über konventionelle Festphasen- synthesen erhalten, sobald ein Tetrel zur Verfügung steht, das in die Struktur inkorporiert werden kann. Ohne dass im Folgenden einzeln darauf verwiesen wird, gilt aber auch in diesen Fällen, dass die Produktreinheit von einer (Teil-) Amorphisierung der Edukte vor der eigentlichen Reaktion tendenziell profitiert.

Die von KANNO *et al.* begründete thio-LISICON-Familie brachte im Vergleich zu den LISICON-Verbindungen beträchtliche Leitfähigkeitsverbesserungen. Die Schwelle von  $\geq 1 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  wurde jedoch zunächst nur im System  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  für den thio-LISICON-II benannten Bereich  $0.6 < x < 0.8$  übertroffen, mit einem Maximum von  $2 \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  für  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  ( $x = 0.75$ ).<sup>[113-115]</sup> Die Stammverbindungen  $\text{Li}_4\text{GeS}_4$  und (das bei Raumtemperatur metastabile)  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$  sind für den Bereich I ( $0 < x \leq 0.6$ ) bzw. den Bereich III ( $0.8 \leq x < 1.0$ ) strukturbestimmend.<sup>[114]</sup> Beide lassen sich wie LISICON vom  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ -Typ ableiten, genauso die ebenfalls möglichen Endglieder  $\text{Li}_4\text{SiS}_4$  und  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ . Die genannten Verbindungen kristallisieren alle in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* und sind bezüglich der Anordnung ihrer Anionentetraeder isostrukturell, wobei die Chalkogenidatome für sich genommen in einer verzerrt hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet sind.<sup>[111,116-121]</sup> Die

Lithiumpositionen unterscheiden sich aber jeweils, was beispielweise in  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  zu einer für ternäre Verbindungen außergewöhnlich hohen Leitfähigkeit von nahezu  $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur führt. Erklären lässt sich das durch eine statistische Teilbesetzung einzelner Lithiumpositionen. Diese bewirkt, dass für den Ladungstransport keine Defektbildungsenergie nötig ist (siehe Kapitel 2.1). Damit ist die Verbindung schneller leitend als jegliche *thio*-LISICON-Phasen, in denen die  $\text{P}^{5+}$ -Ionen durch drei- oder zweiwertige Ionen substituiert sind.<sup>[119]</sup> Mischkristalle des Systems  $\text{Li}_{4-x}\text{Sn}_{1-x}\text{As}_x\text{S}_4$  mit  $x \leq 0.25$  erreichen für  $x = 0.17$  gar eine Leitfähigkeit von etwas über  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .<sup>[122]</sup> Die Substitution der Sulfid- mit Selenidionen hingegen erscheint keinen ausreichenden Leitfähigkeitszugewinn zu versprechen, um die damit einhergehenden Nachteile bezüglich Toxizität, Gewicht und elektrochemischer Stabilität zu rechtfertigen.<sup>[123]</sup> Die Mischkristalle des  $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  Systems und der Bereiche I und III des  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  Systems können als monokline Überstrukturen der Stammverbindungen beschrieben werden. Auch die Reflexe des Bereichs II im  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  System wurden zunächst fälschlicherweise mit einer monoklinen Überstruktur indiziert.<sup>[114,115]</sup>

Ebenfalls von der Arbeitsgruppe KANNO wurde der Superionenleiter  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) publiziert.<sup>[124]</sup> Dies entspricht also der Zusammensetzung  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  mit  $x = 0.67$ . Die Verbindung weist einen neuen Strukturtyp auf und kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/nmc$ . Die Anionentetraeder sind etwas anders zueinander angeordnet als in  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , und die Lage der Schwefelatome kann mit einem kubisch raumzentrierten Gitter beschrieben werden. Das Tetrel teilt sich statistisch eine Lage mit einem der Phosphoratome.<sup>[124,125]</sup> Bei genauer Betrachtung der Pulverdiffraktogramme im  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  System stellt sich heraus, dass die *thio*-LISICONII-Phase identisch mit dem LGPS-Strukturtyp ist. Der entsprechende Bereich II ist aber nicht ganz phasenrein. Die Synthese der phasenreinen LGPS-Verbindung führte zu einer bis dahin unerreichten Lithiumionenleitfähigkeit von  $12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $27^\circ\text{C}$ . Abbildung 3 zeigt den Vergleich zu anderen Elektrolyten, wobei zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch nicht bekannt war, dass für  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -Glaskeramiken durch optimierte Temperung ähnlich hohe Leitfähigkeiten erzielt werden können.



**Abbildung 3:** Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (in rot) im Vergleich zu anderen Festkörperelektrolyten und exemplarischen Vertretern ebenfalls gängig diskutierter Alternativen für den flüssigen Standardelektrolyten (in grün).<sup>[124]</sup>

Während KANNO *et al.* ursprünglich einen eindimensionalen Leitungsmechanismus entlang der kristallographischen  $c$ -Achse vermuteten, konnten theoretische Berechnungen und weitere Untersuchungen zeigen, dass der Ionentransport entlang dieser Vorzugsrichtung nur eine geringfügig niedrigere Energiebarriere als die dreidimensionale Ionenleitfähigkeit aufweist.<sup>[40,124,126-131]</sup> Ebenfalls mittels theoretischer Berechnungen wurden Stabilitäten und Leitfähigkeiten struktur-analoger Verbindungen antizipiert und aufgezeigt, dass die kubisch raumzentrierte Anordnung der Schwefelatome einen einfachen Ladungstransport generell sehr begünstigt.<sup>[83,132]</sup> Diese Anordnung liegt näherungsweise auch in der  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ -Struktur vor, dem anderen bekannten sulfidischen Superionenleiter.<sup>[132]</sup>

Die außergewöhnlich hohe, selbst Flüssigelektrolyte übertreffende Lithiumionenleitfähigkeit im LGPS-Strukturtyp eröffnete für Festkörperbatterien neue Perspektiven. Dass damit tatsächlich sehr hohe Leistungsdichten erreicht werden können, konnte bereits erfolgreich demonstriert werden.<sup>[133,134]</sup> Dementsprechend wurden zahlreiche Bemühungen unternommen, die Substanzklasse zu erweitern und weitere Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen.

Ein Ersatz des sehr teuren Germaniums gelang mit den Verbindungen  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ , wobei letztere allerdings in dieser Stöchiometrie nicht phasenrein erhalten wurde.<sup>[135,136]</sup>  $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$  hingegen konnte phasenrein durch Hochdrucksynthese gewonnen werden.<sup>[137]</sup> Die genauen Phasenbereiche der jeweiligen Tetrelverbindungen wurden ebenfalls untersucht. Mischkristalle mit LGPS-Struktur sind im  $\text{Li}_{4-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  System für  $0.75 \geq x \geq 0.67$  zugänglich, im  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  System für  $0.67 \geq x \geq 0.50$  und im  $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$  System für  $0.60 \geq x \geq 0.525$ . Auch die Si-Verbindungen konnten dabei ohne das Applizieren sehr hoher Drücke während der Synthese erhalten werden, eine Vorbehandlung der Edukte in einer Planetenkugelmühle erscheint aber teilweise zwingend notwendig.<sup>[138,139]</sup> Für  $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-y}\text{M}_y)\text{P}_2\text{S}_{12}$  mit  $\text{M} = \text{Sn}$  oder  $\text{Si}$  bilden sich ebenfalls Mischkristalle. Im Fall von Zinn gilt dies für den gesamten Bereich, und auch im Fall von Silizium kann Germanium immer noch nahezu vollständig ersetzt werden.<sup>[140]</sup> Eingeschränktere Bereiche ergeben sich im System  $\text{Li}_{10}(\text{Sn}_{1-y}\text{M}_y)\text{P}_2\text{S}_{12}$  für  $\text{M} = \text{Si}$  oder  $\text{Al}$ . In beiden Fällen werden für  $y > 0.3$  Nebenphasen gebildet.<sup>[141]</sup> Auch die Sulfidionen lassen sich zu gewissen Anteilen substituieren, wie mit Sauerstoff, Selen und Chlor demonstriert wurde.<sup>[134,142,143]</sup> Die Verbindung  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  weist mit  $25 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur die höchste Leitfähigkeit aller bekannter Festkörperlithiumionenleiter auf und fast alle aufgeführten LGPS-Verbindungen erreichen Leitfähigkeiten von deutlich über  $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Bei solch hohen Leitfähigkeiten bestimmen bei der Anwendung in Festkörperbatterien zunehmend Grenzflächeneffekte den Gesamtwiderstand. Dabei spielt auch die (Langzeit-)Stabilität der Elektrolyte im Kontakt mit den Aktivmaterialien eine entscheidende Rolle. Da die Sulfide gegenüber den meisten Anoden- und Kathodenmaterialien thermodynamisch instabil sind, kommt es darauf an, ob die sich bildenden Zersetzungsschichten wenig resistiv sind und nicht durch eine partielle elektronische Leitfähigkeit stetig weiterwachsen können.<sup>[31,109,144–153]</sup> Für die Kathodenseite wurde die Notwendigkeit schützender Zwischenschichten bereits vielfach gezeigt und erfolgreich umgesetzt.<sup>[154–168]</sup> Ein weiterer wesentlicher Aspekt, der in Zukunft noch verstärkt adressiert werden muss, ist die Auswirkung von Volumenänderungen innerhalb der Zelle während des Batteriebetriebs. Ohne geeignete Gegenmaßnahmen kann daraus unvollständiger Kontakt zwischen den



einzelnen Partikeln resultieren, der die Batteriekapazität schnell drastisch senken kann.<sup>[169]</sup>

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Leitfähigkeit und Diffusion in Festkörpern

Die Leitfähigkeit einzelner Ladungsträger  $i$  in einer Substanz ergibt sich aus dem Produkt der jeweiligen Ladung  $q_i$ , Mobilität  $\mu_i$  und Ladungsträgerdichte  $N_V^i$ . Summiert über alle Ladungsträger ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$ :

$$\sigma = \sum_i q_i \cdot \mu_i \cdot N_V^i \quad (2.1)$$

Wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, sollte im Fall von Festkörperelektrolyten die elektronische Leitfähigkeit vernachlässigbar klein und die ionische Leitfähigkeit der transportierten Spezies möglichst hoch sein. Der Zusammenhang zwischen der Mobilität eines Ions und dessen Diffusionseigenschaften wird von der NERNST-EINSTEIN-Gleichung beschrieben:

$$\mu = \frac{D^\sigma \cdot q}{k_B \cdot T} \quad (2.2)$$

$T$  steht dabei für die absolute Temperatur und  $k_B$  für die BOLTZMANN-Konstante. Der sogenannte Leitfähigkeitsdiffusionskoeffizient  $D^\sigma$  ist über das HAVEN-Verhältnis  $H_R$  mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^*$  verknüpft:

$$H_R = \frac{D^*}{D^\sigma} \quad (2.3)$$

$D^*$  ist für ionische Ladungsträger beispielsweise über Kernspinresonanz mit gepulstem Feldgradienten (PFG-NMR) zugänglich. Das HAVEN-Verhältnis ist ein Maß für Korrelationseffekte und Kollektivität bei Ionensprüngen. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.1) und (2.3) lässt sich die NERNST-EINSTEIN-Gleichung daher auch in folgender Form wiedergegeben:

$$\sigma = \frac{N_V \cdot q^2}{k_B \cdot T \cdot H_R} D^* \quad (2.4)$$

Aus kinetischen Überlegungen heraus lässt sich der Selbstdiffusionskoeffizient  $D^*$  näher durch die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung, auch EINSTEIN-Gleichung genannt, beschreiben. Ist das betrachtete Ion in alle Raumrichtungen  $z$  gleich

beweglich, ergibt sich unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten der Selbstdiffusionskoeffizient  $D^*$  aus dem Produkt der quadrierten Sprungdistanz  $(\Delta x)^2$  und der Sprungrate  $\Gamma$ , geteilt durch die Anzahl der Sprungrichtungen  $2z$ :

$$D^* = \frac{(\Delta x)^2 \cdot \Gamma}{2z} \quad (2.5)$$

Die Sprungrate ist ARRHENIUS-aktiviert, wie in folgender Gleichung zu sehen ist:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_M}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.6)$$

Der Exponentialterm mit der Freien Aktivierungsenthalpie für Migration  $\Delta G_M$  im Zähler entspricht der Anzahl der erfolgreichen Sprünge, die Versuchshäufigkeit  $\Gamma_0$  wird auch als Vibrationsfrequenz der springenden Ionen bezeichnet und oftmals als DEBYE-Frequenz angenommen.<sup>[170]</sup>

Unter Berücksichtigung der Zusammenhänge der Gleichungen (2.1) bis (2.6) ergibt sich folgende Temperaturabhängigkeit für die Ionenleitfähigkeit  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{N_V \cdot q^2 \cdot (\Delta x)^2 \cdot \Gamma_0}{k_B \cdot T \cdot 2z} \exp\left(\frac{-\Delta S_M}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_M}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.7)$$

Somit ergibt sich aus einer logarithmischen Auftragung von  $\sigma \cdot T$  gegen  $1/T$  eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenthalpie für Migration  $\Delta H_M$  berechnen lässt. Aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate ergibt sich der präexponentielle Faktor  $A$ , welcher den Aktivierungsentropie-Term für Migration  $\Delta S_M$  mit beinhaltet. Die Enthalpie kann in einem Festkörper in guter Näherung mit der inneren Energie gleichgesetzt werden und lässt sich somit als Aktivierungsenergie  $E_A$  ausdrücken. Gleichung (2.9) lässt sich also in folgender Form wiedergeben:

$$\sigma \cdot T = A \exp\left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.8)$$

Die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors ist meist nur sehr geringfügig ausgeprägt und wird daher oft vernachlässigt, so dass der Kurvenverlauf einfach phänomenologisch über die ARRHENIUS-Gleichung beschrieben wird:

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

Für die Ladungsträgerdichte  $N_V$  ist noch zu beachten, dass diese in Festkörpern durchaus auch temperaturabhängig sein kann. In kristallinen Substanzen ist  $N_V$  durch Defekte im Kristall bestimmt, ohne die es keine Ionenleitung geben kann. Dabei ist zu unterscheiden zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten.

Ausgedehnte intrinsische Defekte wie beispielsweise Versetzungen sind für das Leitfähigkeitsverhalten häufig nebensächlich. Bestimmend sind meist die Punktdefekte, die generell in zwei Typen eingeteilt werden können. Bei einem FRENKEL-Defekt nimmt ein Ion einen Zwischengitterplatz ein und hinterlässt auf seinem ursprünglichen regulären Gitterplatz eine Leerstelle. Bei einem SCHOTTKY-Defekt verlässt sowohl ein Kation als auch ein Anion seinen Gitterplatz unter Zurücklassen jeweils einer Leerstelle und die beiden Ionen werden an der Oberfläche angebaut. Die Defektbildung ist thermisch aktiviert und derjenige Defekttyp mit der geringsten Bildungsenthalpie  $\Delta H_B$  dominiert. Die Gesamtaktivierungsenthalpie  $\Delta H_G$  der Ionenleitung setzt sich dann aus Aktivierungsenthalpie der Migration  $\Delta H_M$  und Defektbildungsenthalpie  $\Delta H_B$  zusammen und der präexponentielle Faktor  $A$  in Gleichung (2.10) und (2.11) beinhaltet zusätzlich den Entropieterm der Defektbildung.

Extrinsische Defekte hingegen sind das Resultat heterovalenter Dotierungen und somit in ihrer maximal erreichbaren Anzahl darauf begrenzt, dass das Dotierungsmittel mit der Ausgangsverbindung eine feste Lösung eingeht. Dabei entstehen im Kristallgitter zwangsweise Fehlstellen, um die Ladungsneutralität zu bewahren. Die so eingebrachten Punktdefekte sind temperaturunabhängig und bestimmen solange das Leitfähigkeitsverhalten, bis Temperaturen erreicht sind, bei denen die Anzahl der extrinsischen Defekte von der Anzahl der intrinsischen Defekte übertroffen wird.

Besonders hohe Leitfähigkeiten lassen sich demnach in Verbindungen mit erreichen, die zu einem gewissen Maße ungeordnet sind und bereits strukturbedingt eine große Ladungsträgerdichte aufweisen. Diese strukturelle Fehlordnung kann erreicht werden, indem die mobile Spezies energieäquivalente Gitterplätze in der Struktur

nur teilweise besetzt und somit bereits Leerstellen aufweist, ohne dass dafür Energie für die Defektbildung aufgewendet werden muss.

## 2.2 Gemischtleitende Verbindungen

Wie bereits in Kapitel 1.2 dargelegt, ist es für Festkörperelektrolyte grundlegend, dass möglichst ausschließlich ionischer Ladungstransport erfolgt. Für viele Materialien, wie beispielsweise elektronische Halbleiter, hingegen ist ionischer Ladungstransport unerwünscht, da dieser die Materialeigenschaften verändern kann, etwa indem die Konzentration an Haftstellen (*traps*) und andere Eigenschaften der Mikrostruktur beeinflusst oder Änderungen an den Kontaktstellen bewirkt werden. Neben diesen beiden Grenzfällen gibt es ebenfalls zahlreiche Technologieanwendungen für gemischtleitende Materialien, unter anderem in Batterien und Brennstoffzellen.

Als Kenngröße für den Anteil des ionischen und elektronischen Ladungstransports dienen die Überföhrungszahlen der jeweiligen Ladungsträger. In den meisten ionenleitenden Festkörpern ist im Wesentlichen nur eine Ionensorte mobil, wovon auch bei den in dieser Arbeit relevanten Verbindungen auszugehen ist. Die Überföhrungszahl der Ionen  $t_{\text{ion}}$  und die Überföhrungszahl der Elektronen  $t_{\text{eon}}$  geben den Anteil des resultierenden Ionenstroms  $I_{\text{ion}}$  bzw. Elektronenstroms  $I_{\text{eon}}$  am Gesamtstrom  $I_{\text{ges}} = I_{\text{ion}} + I_{\text{eon}}$  an, wenn eine Spannung  $U$  an die Probe angelegt wird. Gemäß dem OHMSchen Gesetz  $U = R \cdot I$  lassen sich die Überföhrungszahlen auch anhand der einzelnen Widerstände ausdrücken:

$$t_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{ion}}}{(I_{\text{ion}} + I_{\text{eon}})} = \frac{R_{\text{eon}}}{(R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}})} \quad (2.10)$$

$$t_{\text{eon}} = \frac{I_{\text{eon}}}{(I_{\text{ion}} + I_{\text{eon}})} = \frac{R_{\text{ion}}}{(R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}})} \quad (2.11)$$

Für die Summe der Überföhrungszahlen gilt also definitionsgemäß:

$$t_{\text{ion}} + t_{\text{eon}} = 1 \quad (2.12)$$

Zur Bestimmung der Überföhrungszahlen existieren verschiedene Gleichstrommethoden, wobei die TUBANDT-Methode, die Messung der elektromotorischen Kraft

(EMK) im Konzentrationszellenexperiment, und insbesondere die HEBB-WAGNER-Methode zu nennen sind. Wesentlich für die verschiedenen Methoden ist die jeweilige Wahl der Elektroden.

Prinzipiell zu unterscheiden sind reversible und selektiv blockierende Elektroden. Reversible Elektroden können sowohl Ionen als auch Elektronen mit dem Elektrolyten austauschen, ermöglichen also ungehinderten Ionenstrom und Elektronenstrom. Für Lithiumverbindungen, die in den folgenden Ausführungen ohne Beschränkung der Allgemeinheit als Beispiel herangezogen werden, kommt hierfür z. B. Lithiummetall in Frage. Selektiv blockierende Elektroden gestatten an ihrer Phasengrenze entweder nur den Elektronen oder nur den Ionen den Durchtritt. Als Ionenstromblockierende Elektroden können inerte, rein elektronenleitende Metalle, wie z. B. Gold oder Platin, verwendet werden. Für elektronenstromblockierende Elektroden wird eine Verbindung benötigt, welche im Vergleich zur untersuchenden Probe die Ionen deutlich besser und die Elektronen deutlich schlechter leitet. Hierfür kommen also Lithiumsuperionenleiter in Betracht, die aber nochmals reversibel mit z. B. Lithiummetall kontaktiert werden müssen, um den Lithiumionenstrom in ein messbares elektrisches Signal umzuwandeln.

Bei der Wahl geeigneter Elektroden für die Gleichstrommethoden ist aber zu beachten, dass die verwendeten Materialien nicht nur Leitfähigkeitsdifferenzen von möglichst mehreren Dekaden zur untersuchenden Probe aufweisen sollten, sondern auch keine nennenswerten (unbekannten) Grenzflächenwiderstände verursachen oder gar Zersetzungsreaktionen mit der Probe eingehen dürfen. Diese Anforderungen können gerade bei lithiumionenleitenden Proben aufgrund der stark reduzierenden Wirkung von Lithiummetall dazu führen, dass keine geeigneten reversiblen bzw. elektronenstromblockierenden Elektroden zur Verfügung stehen.

Für die frequenzabhängige Impedanzspektroskopie bedarf es nicht zwingend einer reversiblen oder elektronenstromblockierenden Elektrode, die Messung kann mit zwei selektiv lithiumionenblockierenden Elektroden durchgeführt werden. Die Impedanzspektroskopie ermöglicht im Gegensatz zu den Gleichstrommethoden, über ihre Frequenzabhängigkeit verschiedene Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten gut zu separieren. Somit können Volumeneigenschaften und Grenzflächeneffekte getrennt voneinander bestimmt werden. Problematisch ist nur,

wenn der ionische oder elektronische Widerstand sehr große Werte annimmt, was insbesondere bei sehr niedrigen ionischen oder elektronischen Überföhrungszahlen auftreten kann. Dann dauert die Ausbildung des stationären Zustands (siehe weiter unten) im System zu lange, um im messtechnisch zugänglichen Frequenzbereich detektiert werden zu können. Für die in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen hat sich die Methode jedoch als sehr geeignet erwiesen und wird daher im Folgenden näher erläutert.

Sind eine oder beide der bei der Messung verwendeten Elektroden selektiv blockierend, kommt es wie bei der HEBB-WAGNER-Methode auf längeren Zeitskalen zur stöchiometrischen Polarisierung der Probe durch den blockierten Ladungsträger. Der nicht-blockierte Ladungsträger ändert zur Bewahrung der Elektroneutralität ebenfalls seine lokale Konzentration, effektiv ändert sich bei  $\text{Li}^+$ -/ $\text{e}^-$ -leitenden Verbindungen also der Lithiumgehalt. Durch den somit hervorgerufenen Aktivitätsgradienten erfolgt der Transport des nicht-blockierten Ladungsträgers dann mittels chemischer Diffusion. Anders als bei der HEBB-WAGNER-Methode wird bei der Impedanzspektroskopie die Polarisierung aber in der Frequenzdomäne betrachtet und kann dort anhand von Schaltbildern analysiert werden, wie es im Folgenden am Beispiel Ionen-blockierender Elektroden auf beiden Seiten der Probe erläutert wird.

Auf kurzen Zeitskalen und somit hohen Frequenzen wird das Verhalten eines Gemischtleiters durch den parallelen Widerstand  $R_{\text{par}}$  des ionischen und elektronischen Ladungstransports und der dielektrischen Kapazität  $C_{\text{diel}}$  der Probe bestimmt, was im NYQUIST-Plot einen Halbkreis mit der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau_{\text{par}} = R_{\text{par}} \cdot C_{\text{diel}}$  und der Impedanz  $Z_{\text{par}}$  zur Folge hat.

$$Z_{\text{par}} = \frac{R_{\text{par}}}{(1 + i\omega R_{\text{par}} C_{\text{diel}})} \quad (2.13)$$

Der parallele Widerstand ergibt sich aus dem ionischen Widerstand  $R_{\text{ion}}$  und dem elektronischen Widerstand  $R_{\text{eon}}$  gemäß den KIRCHHOFFSchen Regeln:

$$R_{\text{par}} = \left( \frac{1}{R_{\text{ion}}} + \frac{1}{R_{\text{eon}}} \right)^{-1} \quad (2.14)$$

Die dielektrische Kapazität ist die eines Plattenkondensators, wobei die Probe als Dielektrikum zwischen den beiden Elektroden fungiert:

$$C_{\text{diel}} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{L} \quad (2.15)$$

Die Kapazitäten und Widerstände sind dabei als auf die Elektrodenfläche  $A$  normierte Größen definiert. Typische relative Permittivitäten  $\epsilon_r$  von ionischen Festkörpern liegen bei Werten um 10,  $\epsilon_0$  ist die Permittivität des Vakuums.

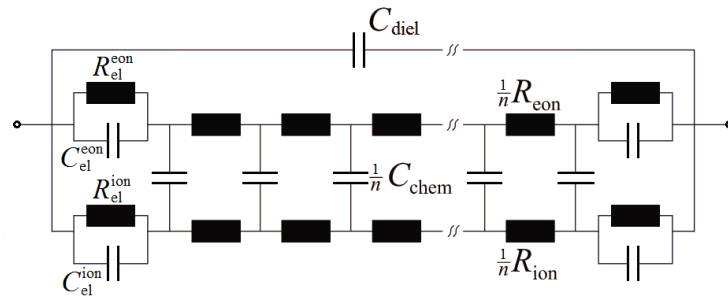
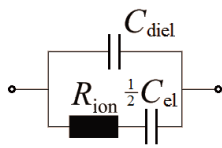
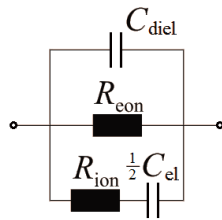
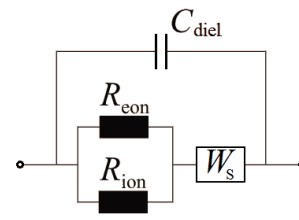
Im niederfrequenten Bereich folgt aufgrund der elektrochemisch induzierten Diffusion üblicherweise ein  $45^\circ$ -Anstieg. Diese Beobachtung wurde von WARBURG bereits 1899 theoretisch beschrieben und wird daher in der Literatur als WARBURG-Impedanz bezeichnet.<sup>[171]</sup> Ist die Diffusionslänge während der Messdauer durch die Probenausdehnung ausreichend limitiert, so dass sich während der Messdauer der stationäre Zustand und somit ein lineares Konzentrationsprofil ausbilden kann, wird das Verhalten bei sehr kleinen Frequenzen resistiv und kann durch ein sogenanntes WARBURG-short-Element  $W_s$  wiedergegeben werden. Im Grenzfall sehr kleiner Frequenzen wird dann der Widerstand des nicht-blockierten Elektronentransports detektiert.

Es gibt aber auch Fälle, in denen gar kein WARBURG-Verhalten beobachtet wird, wie bereits aus der Betrachtung von Ionenleitern hervorgeht. Diese können auch als Gemischtleiter im Grenzfall sehr hoher ionischer Überföhrungszahlen  $t_{\text{ion}} \approx 1$  betrachtet werden,  $R_{\text{par}}$  vereinfacht sich somit zu  $R_{\text{ion}}$ . Der Hochfrequenzhalbkreis ist dann gefolgt von einem etliche Größenordnungen größeren Halbkreis, der im messtechnisch zugänglichen Frequenzbereich als Elektrodenpolarisation betrachtet werden kann, also kapazitives Verhalten mit einem Phasenwinkel von  $-90^\circ$  anstatt  $-45^\circ$  aufweist. Die folgende Erklärung des divergierenden Verhaltens beruht auf Arbeiten von Jamnik und Maier, die sich um das detaillierte Verständnis der Impedanzanalyse bei Gemischtleitern verdient gemacht haben.<sup>[172,173]</sup>

Die exakte Impedanzantwort, wie sie aus dem Kontinuumsmodell hervorgeht, lässt sich im Falle ausreichend dicker Gemischtleiter ( $L \gg$  Debyelänge  $L_D$ ) auch für den nicht-trivialen Niederfrequenzteil sehr gut mit einem Transmission-Line-Modell



a) Transmission-Line-Modell


 b)  $t_{\text{ion}} \approx 1$ 

 c)  $C_{\text{chem}} \ll C_{\text{el}}$ 

 d)  $C_{\text{chem}} \gg C_{\text{el}}$ 


**Abbildung 4:** Transmission-Line-Modell (a) und daraus hervorgehende vereinfachte Schaltbilder (c-d) mit den dazugehörigen Gültigkeitsbedingungen. Angelehnt an <sup>[172,173]</sup>

wiedergeben, unabhängig davon, welches Verhalten beobachtet wird. Wie in Abbildung 4 (a) illustriert, kann das Transmission-Line-Modell unter bestimmten Bedingungen weiter vereinfacht werden. Dies erlaubt die einfache Bestimmung der ionischen und elektronischen Teilleitfähigkeiten, als auch des chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{chem}}$ .

$R_{\text{el}}^{\text{ion}}$ ,  $C_{\text{el}}^{\text{ion}}$ ,  $R_{\text{el}}^{\text{eion}}$  und  $C_{\text{el}}^{\text{eion}}$  beschreiben das Verhalten der gemischtleitenden Verbindung im Kontakt zu den Elektroden und können auch phenomenologische Abweichungen vom Idealverhalten abbilden. Im Modell ist  $R_{\text{el}}^{\text{ion}} = \infty$  und  $R_{\text{el}}^{\text{eion}} = 0$ , die Elektrode also komplett blockierend für die Ionen und ideal reversibel für die Elektronen.  $C_{\text{el}}^{\text{eion}}$  ist somit kurzgeschlossen und die Elektrodenpolarisierung  $C_{\text{el}}$  allein durch  $C_{\text{el}}^{\text{ion}}$  bestimmt:

$$C_{\text{el}}^{\text{ion}} = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}{L_D^{\text{ion}}} \quad (2.16)$$

Über den Zusammenhang zur Debye-Länge der Ionen  $L_D^{\text{ion}}$  ist  $C_{\text{el}}$  maßgeblich durch die Ladungsträgerdichte der Ionen  $N_V^{\text{ion}}$  gegeben:

$$L_D^{\text{ion}} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k_B T}{q_{\text{ion}}^2 \cdot N_V^{\text{ion}}}} \quad (2.17)$$

$R_{\text{ion}}$  und  $R_{\text{eon}}$  sind im Schaltbild des Transmission-Line-Modells über die chemische Kapazität  $C_{\text{chem}}$  miteinander verknüpft. Alle drei Größen sind mit  $1/n$  gewichtet, wobei  $n$  die Anzahl der verwendeten Elemente entspricht. Während  $C_{\text{el}}$  und  $C_{\text{diel}}$  die Fähigkeit wiedergeben, Energie elektrostatisch zu speichern, stellt  $C_{\text{chem}}$  die Fähigkeit dar, Energie chemisch zu speichern. Letzteres ist definiert über den Kehrwert der Änderung des chemischen Potentials von Lithium  $\mu_{\text{Li}}$  mit der Änderung der Lithiumstöchiometrie  $N_V^{\text{Li}}$  innerhalb des Gemischtleiters:

$$C_{\text{chem}} = q^2 \cdot L \left( \frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial N_V^{\text{Li}}} \right)^{-1} \quad (2.18)$$

Für den Fall geringer Ladungsträgerdichten ergibt sich der Ausdruck:

$$C_{\text{chem}} = L \left( \frac{1}{q^2 \cdot N_V^{\text{ion}}} + \frac{1}{e^2 \cdot N_V^{\text{eon}}} \right)^{-1} \quad (2.19)$$

Der Vergleich von Gleichung (2.19) mit den Gleichungen (2.16) und (2.17) zeigt, dass  $C_{\text{chem}}$  im Gegensatz zur Doppelschichtkapazität  $C_{\text{el}}$  mit der Dicke der Probe skaliert und nicht nur von der Ladungsträgerdichte der Ionen, sondern auch der Ladungsträgerdichte der Elektronen abhängt. Das Verhältnis von  $N_V^{\text{ion}}$  zu  $N_V^{\text{eon}}$  ist daher entscheidend für das Verhältnis von  $C_{\text{el}}$  zu  $C_{\text{chem}}$ .

Die Impedanz des Transmission-Line-Modells lautet:

$$Z(\omega) = R_{\text{par}} + \frac{(R_{\text{eon}} - R_{\text{par}}) \tanh \sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{chem}}}}}{\sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{chem}}}} + i\omega R_{\text{ser}} \frac{1}{2} C_{\text{el}} \tanh \sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{chem}}}}} \quad (2.20)$$

Der Impedanzbeitrag der dielektrischen Kapazität  $Z_{C_{\text{diel}}}(\omega) = 1/i\omega C_{\text{diel}}$  ist zur Vereinfachung dabei nicht berücksichtigt. Da  $C_{\text{el}}$  in Gleichung (2.16) als Doppelschichtkapazität an einer Elektrode definiert wurde, wird durch den Faktor  $1/2$  vor  $C_{\text{el}}$  berücksichtigt, dass der Messaufbau zwei blockierende Elektroden in Serie beinhaltet.  $R_{\text{ser}} = R_{\text{ion}} + R_{\text{eon}}$  ist als serieller Widerstand aus ionischem und elektronischem Widerstand definiert, und die charakteristische Zeit  $\tau_{\text{chem}} = R_{\text{ser}} \cdot C_{\text{chem}}$  über den chemischen Diffusionskoeffizienten wiedergegeben:

$$D_{\text{chem}} = \frac{L^2}{R_{\text{ser}} C_{\text{chem}}} = \frac{L^2}{\tau_{\text{chem}}} \quad (2.21)$$

Die in Gleichung (2.20) einfließenden Beiträge von  $C_{\text{chem}}$  und  $C_{\text{el}}$  konkurrieren miteinander und die Gleichung lässt sich stark vereinfachen, wenn eine Größe deutlich gegenüber der anderen dominiert.

Für  $C_{\text{chem}} \ll C_{\text{el}}$  gilt:

$$Z(\omega) = R_{\text{par}} + \frac{R_{\text{eon}} - R_{\text{par}}}{1 + i\omega R_{\text{ser}} \frac{1}{2} C_{\text{el}}} \quad (2.22)$$

Da  $C_{\text{el}}$  unabhängig von der Probendicke  $L$  ist, ist die Relaxationszeit proportional zu  $L$  und es ergibt sich ein perfekter Halbkreis im Niederfrequenten. Für den anfangs erwähnten Spezialfall einer im Wesentlichen nur ionenleitenden Verbindung vereinfacht sich die Gleichung noch weiter und beschreibt folgerichtig rein kapazitives Verhalten für niedrige Frequenzen:

$$Z(\omega) = R_{\text{ion}} + \frac{1}{i\omega \frac{1}{2} C_{\text{el}}} \quad (2.23)$$

Ist die Ladungsträgerdichte der nicht-blockierten Elektronen aber in der selben Größenordnung wie die der blockierten Lithiumionen, gilt  $C_{\text{chem}} \gg C_{\text{el}}$  und Gleichung (2.20) vereinfacht sich folgendermaßen:

$$Z(\omega) = R_{\text{par}} + \frac{(R_{\text{eon}} - R_{\text{par}}) \tanh \sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{chem}}}}}{\sqrt{\frac{i\omega L^2}{4D_{\text{chem}}}}} \quad (2.24)$$

Der zweite Summand gibt das WARBURG-Verhalten im Niederfrequenten wieder und entspricht der Impedanz eines WARBURG-short Elements. Aufgrund der  $L$ -Abhängigkeit der chemischen Kapazität ist die resultierende Relaxationszeit proportional zu  $L^2$ .

Bei zusätzlicher Berücksichtigung von  $C_{\text{diel}}$  ergeben die Impedanzausdrücke aus Gleichung (2.20), (2.22), (2.23), und (2.24) die Schaltbilder (a–d) in Abbildung 4.

Es sei noch erwähnt, dass bei zwei Lithiumionen-blockierenden Elektroden die Ausbildung des stationären Zustands viermal so schnell ist, als wenn nur eine

selektiv-blockierende Elektrode vorliegt und auf der anderen Seite eine reversible Elektrode verwendet wird. Dies liegt daran, dass an einer reversiblen Elektrode die Lithiumkonzentration auf die Anfangskonzentration fixiert bleibt und die Probe nur von der einen selektiv-blockierenden Elektrode ausgehend polarisiert wird. Bei zwei selektiv-blockierenden Elektroden hingegen wird von beiden Elektroden ausgehend polarisiert und die Lithiumkonzentration bleibt in der Mitte der Probe gleich der Anfangskonzentration. Das heißt, die stöchiometrische Polarisierung muss von den beiden Elektroden aus jeweils nur bis zur Hälfte der Probenausdehnung ausgebildet werden und bis zu der Hälfte muss auch nur die halbe Konzentrationsdifferenz überwunden werden, um den linearen Konzentrationsgradient im stationären Zustand zu erreichen. Für die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{\text{chem}}$  folgt daraus, dass sie im Fall von nur einer selektiv-blockierenden Elektrode viermal so groß ist als wenn beide Elektroden selektiv-blockierend sind. Anstatt Gleichung (2.21) gilt dann:

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{4L^2}{D_{\text{chem}}} \quad (2.25)$$

### 3 Kumulativer Teil

Die folgenden Unterkapitel fassen die wichtigsten Ergebnisse der einzelnen Publikationen zusammen und führen den jeweiligen Eigenanteil auf. Die dabei gezeigten Abbildungen sind gegebenenfalls leicht adaptiert.

Für die detaillierte Beschreibung und Diskussion sei auf die Publikationen selbst verwiesen, die inklusive teils vorhandenem Zusatzmaterials in direktem Anschluss an die entsprechenden Unterkapitel abgedruckt sind.

Kapitel 4.1 und 4.2 widmen sich der Weiterentwicklung sulfidischer Lithiumionenleiter für Festkörperbatterien mit LGPS-Struktur. Kapitel 4.3 befasst sich mit gemischter Ionen- und Elektronenleitung in einem Kaliumselenidomerkurat, bei dem eine hohe Elektronenleitfähigkeit wünschenswert ist, um Anwendungspotential als thermoelektrisches Material aufzuweisen. Trotz des anderen Kontextes ist die Untersuchung generell hilfreich zum Verständnis des Phänomens der Gemischtleitung. Kapitel 4.4 schließlich verdeutlicht die Bedeutung der Gemischtleitung auf das Anwendungspotenzial der in Kapitel 4.1 und 4.2 diskutierten Festkörperelektrolyte in Lithiumbatterien. Dabei wird gezeigt, dass gemischte Ionen- und Elektronenleitung in den sich bildenden Zwischenphasen an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Lithiummetall eine fortlaufende Zersetzung des Elektrolyten bewirkt.

Das Urheberrecht der Abbildungen und Publikationen liegt bei den jeweiligen Verlagen.

### 3.1 $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ – Ein erschwinglicher Lithiumsuperionenleiter

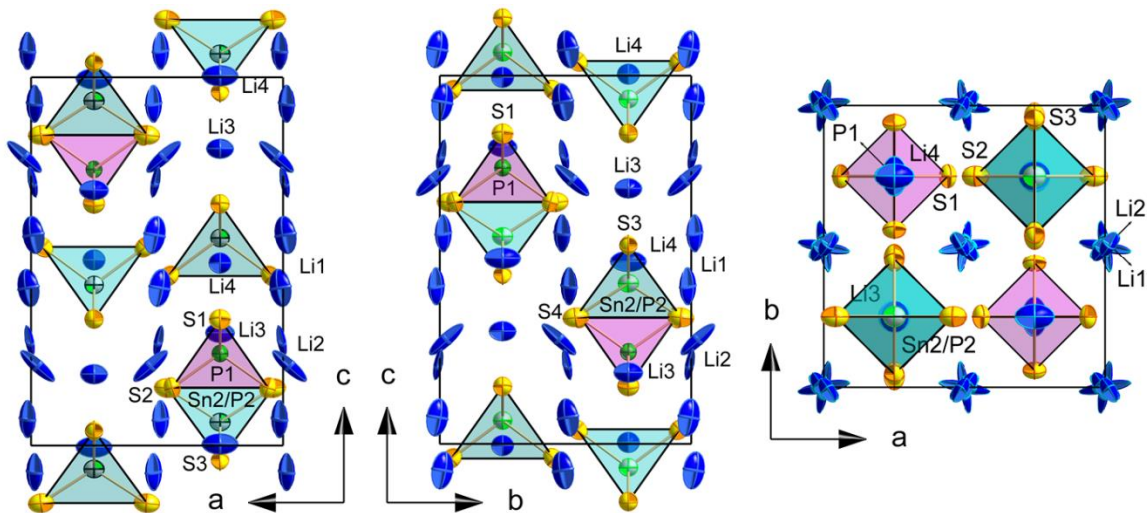
*Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 15694–15697.

**$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  – An Affordable Lithium Superionic Conductor**

**P. Bron**, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling

Im Rahmen dieser Publikation wurde eine Alternative zu dem äußerst gut leitenden, aber auch äußerst teuren Festkörperelektrolyt  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  vorgestellt.<sup>[124]</sup> Dies gelang durch Substitution des kostentreibenden Germaniums mit Zinn zu  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ , wodurch sich die ansonsten sehr hohen Rohstoffkosten um circa zwei Drittel senken lassen.

Die Verbindung  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  konnte phasenrein synthetisiert werden, wie durch Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Durch thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit dynamischer Differenzkalorimetrie (TGA/DSC) konnte zudem eine, wie erwünscht, sehr hohe thermische Stabilität bis über 700 °C nachgewiesen werden.  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ist isostrukturell zum Germanium-analogon bezüglich der Raumgruppe  $P4_2/nmc$  (Nr. 137) und dem Untergitter der Anionen.<sup>[125]</sup> Wie in Abbildung 5 illustriert, bilden fast alle der in blau gezeigten Lithiumpositionen Kanäle entlang der kristallographischen a-, b- und c-Achse. Diese Anordnung erlaubt den  $\text{Li}^+$ -Ionen einen Ladungstransport, ohne hohe Energiebarrieren durch Engstellen im Anionengitter überwinden zu müssen. Zudem erlaubt die strukturelle Fehlordnung der Li1- und Li2-Positionen den direkten Sprung der entsprechenden  $\text{Li}^+$ -Ionen auf Nachbarpositionen. Da die Positionen im zeitlichen Mittel nur teilbesetzt sind, muss keine Aktivierungsenergie für die Bildung von Fehlstellen aufgewendet werden. Die impedanzspektroskopische Untersuchung offenbart in der Tat eine sehr hohe Kornleitfähigkeit von  $7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 27 °C, allerdings wird die Gesamtleitfähigkeit durch Korngrenz widerstände auf  $4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$



**Abbildung 5:** Verschiedene Ansichten von Ausschnitten der Einkristall-Röntgenstruktur von  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ . Die Auslenkungsellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Farbschema: Li in blau, S in gelb, P in grün, Sn/P (ungeordnet) grau/grün-zweifarbzig. Die  $\text{ES}_4$ -Einheiten sind als pinke ( $E = \text{P}$ ) bzw. türkise ( $E = \text{Sn/P}$ ) Tetraeder gezeichnet.

herabgesetzt. Der Selbstdiffusionskoeffizient von  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  wurde mittels  $^7\text{Li}$ -PFG-NMR bestimmt und beträgt  $1.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Selbstdiffusionskoeffizient konnte über Gleichung (2.4) mit der Kornleitfähigkeit in Beziehung gesetzt werden. Das dadurch errechnete HAVEN-Verhältnis von  $\sim 0.3$  ist ein zu erwartender Wert für Festkörperelektrolyte mit hoher Ladungsträgerdichte.

Die Gesamtleitfähigkeit von  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ist unter Berücksichtigung der Überföhrungszahlen im selben Bereich wie die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit typischer Flüssigelektrolyte in Batterien, so dass  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  auch ohne weitere Reduktion der Korngrenz widerstände ein äußerst vielversprechender Kandidat für die Anwendung in Festkörperbatterien ist.

### Erklärung des Eigenanteils

Bis auf die NMR-Untersuchungen wurde die Planung, Durchführung und Auswertung aller Experimente von mir vorgenommen. Die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mittels PFG-NMR erfolgte von Sebastian Johansson, Dr. Klaus Zick und Prof. Dr. Jörn Schmedt auf der Güne. Betreut wurde die Arbeit von Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Prof. Dr. Bernhard Røling, die die Ergebnisse mit mir diskutiert haben. Das Manuskript wurde hauptsächlich von mir erstellt, wobei auch Stefanie Dehnen, Bernhard Røling und, insbesondere bezüglich ihres wissenschaftlichen Beitrags, die Kooperationspartner mitgewirkt haben.

### 3.2 $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ – Ein kostengünstiger Lithiumsuperionenleiter mit niedrigem Korngrenzwiderstand

*Journal of Power Sources*, 2016, 329, 530–535.

**$\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  – A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor**

**P. Bron, S. Dehnen, B. Roling**

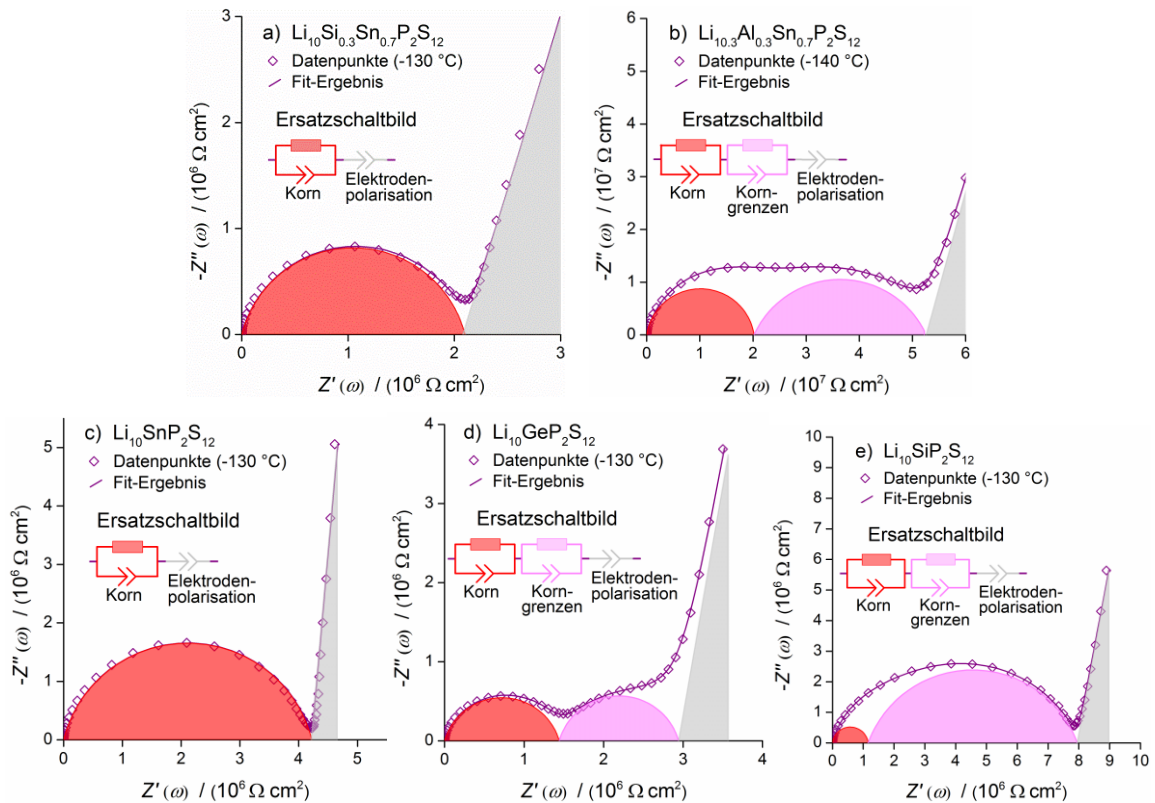
Trotz der beeindruckenden Fortschritte bei der Entwicklung neuer Superionenleiter für den Einsatz in Festkörperbatterien verbleibt es äußerst wünschenswert, weitere Verbesserungen bezüglich Ionenleitfähigkeit, Kosten und elektrochemischer Stabilität zu erzielen. Durch die systematische Untersuchung, wieviel Zinn im Superionenleiter  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  durch Silizium bzw. Aluminium unter Beibehaltung der für die Ionenleitung äußerst vorteilhaften LGPS-Struktur substituiert werden kann, konnte in dieser Arbeit die aussichtsreiche Klasse der sulfidischen Festkörperelektrolyte um zwei weitere Vertreter ergänzt werden,  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ . Die bereits vorher bekannten Verbindungen  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  wurden zum Vergleich ebenfalls synthetisiert. Mittels Impedanzspektroskopie wurde der Einfluss der Korn- und der Korngrenzwiderstände auf die Gesamtleitfähigkeiten untersucht, deren Raumtemperaturwerte für die einzelnen Verbindungen in Tabelle 1 aufgeführt sind.

**Tabelle 1:** Übersicht der jeweiligen Gesamtleitfähigkeiten bei Raumtemperatur.

$\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$	$\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$	$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$
8 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	2 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	6 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	9 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	2 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$

Wie in Abbildung 6 zu sehen, weist nicht nur  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  keinen ersichtlichen Korngrenzwiderstand auf, sondern es gelang auch,  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ohne Korngrenzwiderstand herzustellen. Bei den anderen drei Verbindungen hingegen ist der Kornwiderstand nicht gleich dem Gesamtwiderstand. Die Leitfähigkeit von  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  ist so stark durch die Existenz orthorhombischer Nebenphase





**Abbildung 6 (a-e):** NYQUIST-Abbildungen der Impedanz der fünf untersuchten Lithiumionenleiter mit den für die jeweiligen Fitergebnisse verwendeten Ersatzschaltbildern. Die von den Fits erhaltenen individuellen Beiträge des Korns, der Korngrenzen und der Elektrodenpolarisation sind farblich hervorgehoben.

herabgesetzt, dass eine eindeutige Identifizierung der Kornleitfähigkeit nicht möglich ist. Für  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  konnte jedoch zum ersten Mal Korn- und Korngrenzwiderstand eindeutig unterschieden werden. Während in der neuen Verbindung  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  die Kornleitfähigkeit von  $5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  etwas geringer als in der Stammverbindung ist und vom Korngrenzwiderstand noch weiter beeinträchtigt wird, ist die Gesamtleitfähigkeit von  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  mit  $8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  nur 10–20% niedriger als im vergleichsweise sehr teuren Superionenleiter  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ .

### Erklärung des Eigenanteils

Alle Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet. Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Prof. Dr. Bernhard Roling haben die Arbeit betreut und die Ergebnisse mit mir diskutiert. Das Manuskript wurde von mir in Abstimmung mit Stefanie Dehnen und Bernhard Roling verfasst. Die wissenschaftliche Korrespondenz mit dem Journal habe ich übernommen.

### 3.3 $K_2Hg_2Se_3$ : Großskalige Synthese eines Fotoleiterprototyps mit kolumnarer polyanionischer Teilstruktur

*Chemistry of Materials*, 2015, 27, 4114–4118.

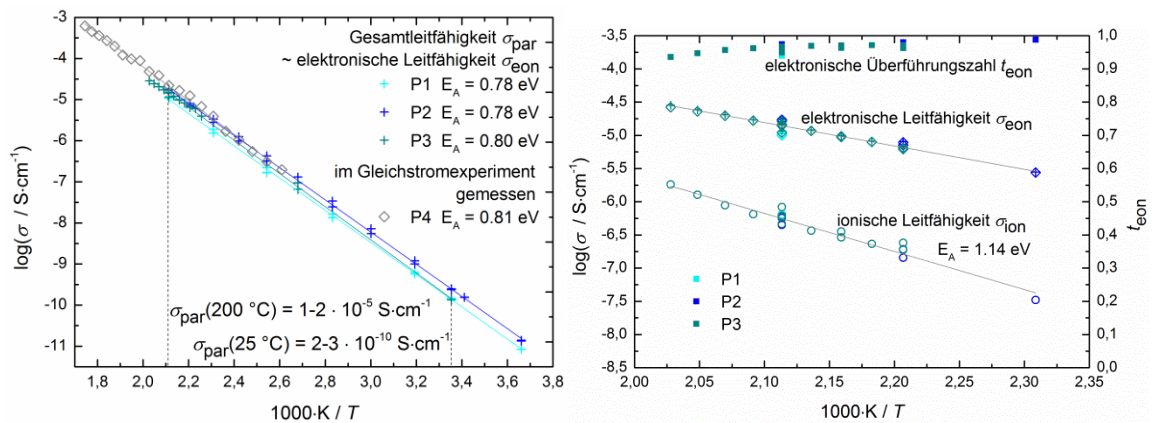
**$K_2Hg_2Se_3$ : Large-Scale Synthesis of a Photoconductor Material  
Prototype with a Columnar Polyanionic Substructure**

G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, **P. Bron**, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman,  
M. Koch, B. Roling, S. Dehnen

Mit  $K_2Hg_2Se_3$  wurde eine neue Merkuratverbindung mit ungewöhnlicher Kristallstruktur gefunden, bei der das Anionengerüst kovalent miteinander verbrückte, eindimensionale Kanäle ausbildet, in denen sich die  $K^+$ -Ionen aufhalten. Die Verbindung kann in nahezu quantitativer Ausbeute mittels einfacher Solvothermalsynthese auch in großem Maßstab erhalten werden.

Die elektrische Leitfähigkeit von  $K_2Hg_2Se_3$  wurde temperaturabhängig sowohl über Gleichstrom- als auch Wechselstrommessungen bestimmt, wie auf der linken Seite der Abbildung 7 zu sehen. Der salzartige Charakter kann prinzipiell ionischen Ladungstransport ermöglichen, deren Anteil an der Gesamtleitfähigkeit anhand der Impedanzanalyse ermittelt werden kann. Die rechte Seite der Abbildung 7 zeigt deutlich, dass die Gesamtleitfähigkeit aber im Wesentlichen durch die elektronische Leitfähigkeit bestimmt ist, die elektronische Überführungszahl beträgt nahezu Eins. Bei intrinsischer Elektronenleitung durch direkte Anregung über die Bandlücke entspricht die Bandlücke dem zweifachen Wert der Aktivierungsenergie von ca. 0.8 eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen der Bandstruktur, die einen direkten Bandübergang mit einer Bandlücke von 1.36 eV ergaben. UV-VIS-Messungen und Fotostrommessungen ergaben eine optische Bandlücke von 1.39 eV, deren Überschreiten eine erheblich höhere Leitfähigkeit zur Folge hat.

Die Anwesenheit schwerer Elemente ist für thermoelektrische Anwendungen generell sehr vorteilhaft. Daher wurde auch die thermische Leitfähigkeit untersucht, obwohl die elektronische Leitfähigkeit von  $K_2Hg_2Se_3$  durch Modifikationen in der



**Abbildung 7:** Linke Seite: ARRHENIUS-Auftragung der Gesamtleitfähigkeit verschiedener Proben von  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ . Rechte Seite: Temperaturabhängigkeit der elektronischen Überföhrungszahl und ARRHENIUS-Auftragung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit.

Elementzusammensetzung gesteigert werden müsste, um als Thermoelektrika interessant zu werden. In der Tat wurde eine thermische Leitfähigkeit gefunden, die deutlich unter typischen Werten für thermoelektrische Selenidverbindungen liegt.

Insgesamt konnte durch diese Arbeit gezeigt werden, dass  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  Halbleitereigenschaften mit salzartigem Charakter vereint und eine ausgeprägte Fotoleitfähigkeit aufweist. Somit eröffnet sich eine neue Materialklasse mit vielversprechenden Eigenschaften für thermoelektrische und sensorische Anwendungen.

### Erklärung des Eigenanteils

Von mir wurden die impedanzspektroskopischen Leitfähigkeitsbestimmungen vorgenommen und das Zusammenführen der entsprechenden Ergebnisse mit den Messungen der thermoelektrischen Eigenschaften und theoretischen Berechnung koordiniert. Zudem habe ich mich um die Vorbereitung und den Versand der Proben für die Messungen der thermoelektrischen und fotoleitenden Eigenschaften gekümmert. Im Manuskript habe ich hauptsächlich den impedanzspektroskopischen Teil und den Ausblick bezüglich zukünftig möglicher Verbesserungen der thermoelektrischen Eigenschaften verfasst. Betreut wurde ich bei meinem Beitrag zur Arbeit von Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Prof. Dr. Bernhard Roling, die die Ergebnisse mit mir diskutiert haben.

### 3.4 Impedanzcharakterisierung offenbart gemischtleitende Zwischenphasen an der Grenzfläche zwischen sulfidischen Lithiumsuperionenleitern und Lithiummetallelektroden

Submitted.

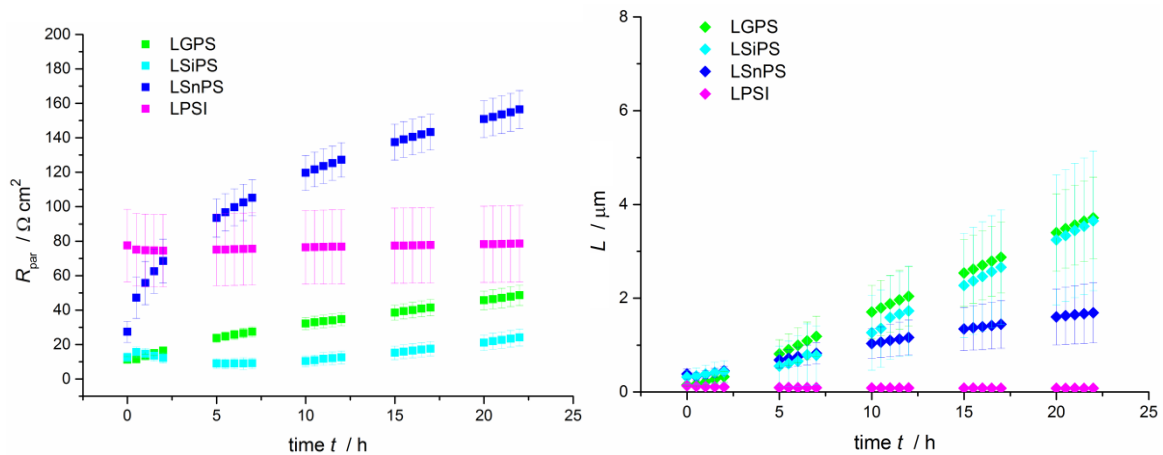
*Impedance Characterization reveals Mixed Conducting Interphases between Sulfidic Superionic Conductors and Lithium Metal Electrodes*

P. Bron, B. Roling, S. Dehnen

Neben ausreichend hohen Elektrolytleitfähigkeiten sind für die Leistung einer Batterie die Grenzflächeneigenschaften des Kontakts zwischen Elektrolyt und den verwendeten Aktivmaterialien ebenso wichtig. Sulfidische Festkörperelektrolyte sind gegenüber den meisten Aktivmaterialien thermodynamisch nicht stabil. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zersetzungsschichten an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Superionenleitern mit LGPS-Struktur und Lithiummetall als prinzipiell wünschenswertem Anodenmaterial untersucht.

Im Falle von  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS),  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  (LSiPS) und  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  (LSnPS) nimmt mit fortschreitender Zeit sowohl der Widerstand als auch die Dicke der Zersetzungsschichten zu, wie Abbildung 8 verdeutlicht. In der Zeitspanne eines Tages werden Schichtdicken von einigen Mikrometern erreicht. Die Dicke der Glaskeramik  $0.95(0.8\text{Li}_2\text{S}-0.2\text{P}_2\text{S}_5)-0.05\text{LiI}$  (LPSI) hingegen verbleibt im Bereich von 100 nm.

Die Ursache der fortschreitenden Zersetzung bei den tetrelhaltigen Verbindungen ist, dass es sich bei der Zersetzungsschicht um eine gemischtleitende Zwischenphase (MCI) handelt, die somit kontinuierliche chemische Li-Diffusion durch die MCI in den Elektrolyten hinein ermöglicht. Die Untersuchung mittels Impedanzspektroskopie ermöglichte die Unterscheidung zwischen ionischer und elektronischer Leitfähigkeit, die im Bereich von  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  bzw. von  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  lagen. Erstaunlicherweise war das Schichtdickenwachstum der MCIs



**Abbildung 8:** Linke Seite: Zeitabhängigkeit des Parallelwiderstands  $R_{\text{par}}$  von LGPS, LSiPS und LSnPS im Vergleich zum ionischen Widerstand  $R_{\text{ion}}$  von LPSI. Rechte Seite: Zeitabhängigkeit der Zersetzungsschichtdicken  $L$ .

deutlich langsamer, als es für diffusionskontrollierte Zersetzung zu erwarten ist. Daher ist ein reaktionskontrolliertes Schichtdickenwachstum aufgrund der Ausbildung einer komplexen mehrphasigen MCI-Struktur zu vermuten. Die Gemischtleitung der MCI impliziert, dass LGPS, LSiPS und LSnPS nicht in direktem Kontakt zu Lithiummetall verwendet werden können. Laut theoretischen Berechnungen von Mo *et al.* sind Festkörperelektrolyte mit LGPS-Struktur ab einem Potential von 1.5 V vs Li<sup>+</sup>/Li thermodynamisch instabil und sollten sich daher in direktem Kontakt zu fast allen gängigen Anodenmaterialien außer Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> zersetzen.<sup>[153,174]</sup> Daher ist es notwendig, in solchen Fällen vor dem Kontakt mit dem Elektrolyten eine künstliche, ausschließlich ionenleitende Zwischenphase (SEI) auf den Anodenmaterialien zu erzeugen, damit ein langzeitstabiler Batteriebetrieb gewährleistet werden kann. Im Gegensatz dazu bildet LPSI eine stabile SEI im Kontakt zu metallischem Lithium aus. Deren flächennormierter Widerstand im Bereich von 50–100  $\Omega \text{ cm}^2$  ist hinreichend niedrig für Anwendungen in Festkörperbatterien mit Lithium als Anodenmaterial.

### Erklärung des Eigenanteils

Alle Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet. Prof. Dr. Stefanie Dehnen und Prof. Dr. Bernhard Roling haben die Arbeit betreut und die Ergebnisse mit mir diskutiert. Das Manuskript wurde von mir in Abstimmung mit Stefanie Dehnen und Bernhard Roling verfasst. Die wissenschaftliche Korrespondenz mit dem Journal habe ich übernommen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer sulfidischer Festkörperelektrolyte, die Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens der Materialien und das Überprüfen dieser Substanzklasse hin auf ihr Anwendungspotential in Festkörperbatterien.

In der Diplomarbeit wurden mit dem Ziel der Leitfähigkeitsmaximierung neben Sulfidionen auch die im Vergleich noch größeren Selenidionen eingesetzt. Die entsprechenden Untersuchungen zu den Verbindungen  $\text{Li}_4\text{SnSe}_4$  und  $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  wurden während der Doktorarbeit beendet. Im Folgenden wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt – hauptsächlich wegen diverser Nachteile bei der Verwendung von Selen im Anwendungsaspekt.

Das ebenfalls bereits in der Diplomarbeit erforschte  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$  war, mit seiner für ternäre Verbindungen außergewöhnlich hohen Leitfähigkeit, Ideengeber für die Substitution des Ge im Superionenleiter  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  mit dem viel günstigeren Sn. Mit  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  gelang es die zweite Verbindung mit LGPS-Struktur zu synthetisieren, indes zu nur ungefähr einem Drittel der Materialkosten. Die  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeit erreichte zwar nicht den publizierten Rekordwert von  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ( $12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), kann mit  $4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  aber trotzdem mit den Standardflüssigelektrolyten mithalten und ist somit ein vielversprechendes Material, das mittlerweile sogar unter dem Markennamen NANOMYTE® als Pulver (SSE-10) und Dispersion (SSE-10D) kommerziell erhältlich ist. Solch hohe Leitfähigkeiten sind nicht nur aufgrund der Anwendungsperspektive interessant, sondern sind auch von rein akademischem Interesse. Daher sind in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen weitergehende NMR-Untersuchungen im Gange, die zukünftig publiziert werden.

Des Weiteren wurde systematisch getestet, wieviel Sn unter Beibehaltung der LGPS-Struktur durch Si bzw. Al substituiert werden kann. Das Leitfähigkeitsverhalten der resultierenden neuen Verbindungen  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  wurde mit den bereits bekannten Verbindungen  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  verglichen, die zu diesem Zweck reproduziert wurden. Dabei konnten durch Optimierung der  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ -Synthese die Korngrenz Widerstände vermieden und somit die Leitfähigkeit auf  $6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  erhöht werden. Für  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  wurde in

dieser Arbeit eine Gesamtleitfähigkeit von  $9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur erhalten, und es konnte zum ersten Mal der Kornwiderstand klar vom Korngrenz-widerstand separiert werden. Die Leitfähigkeiten von  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  waren mit jeweils  $2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  deutlich geringer. Im Gegensatz dazu ist in  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  die Gesamtleitfähigkeit mit  $8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  nur marginal geringer als im viel teureren  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ .

Ebenfalls im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  als potentiell-thermoelektrikum untersucht. Für das Kaliummerkurat ist eine Verwendung als Festkörper-elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien natürlich ausgeschlossen, die entsprechende Impedanzanalyse hat aber sehr zu unserem Verständnis gemischtleitender Verbindungen beigetragen, insbesondere bezüglich des Einflusses der Ladungsträgerdichte. Diese konnte für  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  als zu gering identifiziert werden, um eine für thermoelektrische Anwendungen ausreichend hohe elektronische Leitfähigkeit zu bewirken. Durch Substitution von Se mit Te lässt sich aber die Bandlücke deutlich reduzieren, so dass das isostrukturelle  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$  eine deutlich höhere Leitfähigkeit aufweist. Die entsprechende Veröffentlichung ist in Bearbeitung.

Gemischte Ionen-/Elektronenleitung ist auch für die Anwendbarkeit sulfidischer Festkörperelektrolyte von entscheidender Bedeutung. Es konnte gezeigt werden, dass die tetrelhaltigen Verbindungen  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  und  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  im Kontakt mit Lithiummetall gemischtleitende Zwischenphasen ausbilden, deren elektronische Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  ähnlich hoch ist wie die ionische Leitfähigkeit und somit eine kontinuierliche Zersetzung des Elektrolyten bewirkt. Die Zersetzungsschichten werden innerhalb eines Tages einige Mikrometer dick. Die tetrelfreie Glaskeramik  $0.95 (0.8 \text{ Li}_2\text{S}-0.2 \text{ P}_2\text{S}_5)-0.05 \text{ LiI}$ , deren kristalliner Anteil hauptsächlich auch LGPS-Struktur aufweist, bildet hingegen eine stabile, rein  $\text{Li}^+$ -ionenleitende Zwischenphase mit einer Schichtdicke von  $100 \text{ nm}$  aus. Deren Widerstand im Bereich von  $50-100 \Omega \text{ cm}^2$  ist hinreichend niedrig für Anwendungen in Festkörperbatterien mit Lithium als optimales Anodenmaterial.

Aufgrund ihrer größeren thermodynamischen Stabilität bleiben auch oxidische Festkörperelektrolyte trotz der geringeren  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeiten von Interesse.

Die neuartige Verbindung  $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{P}_3\text{O}_9 \cdot y\text{DMSO}$  wurde in Kooperation mit der Universität Siegen untersucht. Die Ergebnisse werden noch veröffentlicht.

Seitdem für sulfidische Festkörperelektrolyte in den letzten Jahren bereits teils deutlich höhere  $\text{Li}^+$ -Ionenleitfähigkeiten als in Standardflüssigelektrolyten erreicht wurden, ist für die Weiterentwicklung der Festkörperbatterien nun die Optimierung der Materialauswahl hinsichtlich der Grenzflächeneigenschaften wesentlich und bleibt auch weiterhin Forschungsschwerpunkt in den Arbeitsgruppen Dehnen und Roling. Darüber hinaus sind Volumenänderungen während der Batteriezyklisierung von kritischer Bedeutung, da diese nur sehr begrenzt von Festkörpern kompensiert werden können. Zu der damit einhergehenden Druckabhängigkeit der Batterieleistung wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Vorarbeiten geleistet, die in der Arbeitsgruppe Roling ebenfalls weitergeführt werden.



## 5 Summary and Outlook

The objective of this research was the synthesis of new sulfidic solid-state electrolytes, the investigation of the conductivity behavior of the materials and the characterization of this class of substances with respect to their application potential in solid-state batteries.

Besides sulfide ions the even bigger selenide ions were used with the aim of maximizing conductivity during the work related to the diploma thesis. The corresponding investigations of the compounds  $\text{Li}_4\text{SnSe}_4$  and  $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  were completed during the dissertation. This approach was not pursued any further – especially due to diverse drawbacks regarding the applicability if selenium is utilized.

Because of its exceptionally high conductivity for a ternary compound,  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ , which was also studied during the diploma thesis, was the source of motivation to substitute the much cheaper Sn for Ge in the superionic conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ . With  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  the synthesis of the second LGPS-type compound was accomplished, however, with only one-third of the material costs. Although  $\text{Li}^+$ -ion conductivity did not reach the published record level of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ( $12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), it can keep up with the standard liquid electrolytes. Therefore, it is a promising material which is already commercially available under the brand name NANOMYTE® as a powder (SSE-10) or slurry (SSE-10D). Such high conductivities are not only of interest considering the prospect of application, but are also of academic interest. Thus, NMR studies are in progress in cooperation with other research groups, which will be published in the future.

In addition, the maximum amount of Sn to be replaced by Si or Al without affecting the LGPS structure was systematically tested. The conductivity behavior of the resulting new compounds  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  was compared with the already known compounds  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ , which were reproduced to this end. By means of an optimized synthesis of  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ , it proved possible to avoid any grain boundary resistances, consequently increasing the conductivity to  $6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . In the case of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , a total conductivity of

$9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  was attained in this work, and the grain and the grain boundary contributions were clearly separated for the first time. The conductivities of  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  were considerably lower.  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  in contrast, exhibited a total conductivity of  $8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , which is almost as high as for the much more expensive  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ .

The thesis furthermore investigated  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$  as a potential thermoelectric material. Naturally, the application as solid-state electrolyte in lithium-ion battery is impossible for a potassium mercurate, but the corresponding impedance analysis contributed substantially to our understanding of mixed-conducting compounds, especially with regard to the influence of the charge carrier concentration. In  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ , the latter could be identified as too small to ensure a sufficiently high electronic conductivity for thermoelectric applications. But by substituting Se with Te, the band gap can be reduced to such an extent that the isostructural  $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$  exhibits a considerably higher conductivity – a publication on this topic is currently being prepared.

Mixed ion-electron conductivity is also crucial for the applicability of sulfidic solid-state electrolytes. It was shown that the tetrele-containing compounds  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  form mixed conducting interphases in contact with lithium metal. The electronic conductivity of those interphases, in the range from  $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  to  $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , is about as high as the ionic conductivity, and thus enables continuous decomposition of the electrolyte. The decomposition layers get several micrometers thick within one day. In contrast, the tetrele-free glass-ceramic  $0.95 (0.8 \text{ Li}_2\text{S}-0.2 \text{ P}_2\text{S}_5)-0.05 \text{ LiI}$ , whose crystalline fraction exhibits mainly the LGPS-structure as well, forms a stable, solely  $\text{Li}^+$ -ion conducting interphase with a layer thickness of about 100 nm. Its resistance, in the range of  $50-100 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , is sufficiently low for applications in solid-state batteries with lithium as the optimal anode material.

Due to their higher thermodynamic stability, oxidic solid-state electrolytes remain of interest, too, despite the lower  $\text{Li}^+$ -ion conductivities. The novel compound  $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{P}_3\text{O}_9 \cdot y\text{DMSO}$  was investigated in cooperation with the University of Siegen and the results are going to be published.

Since several sulfidic solid-state electrolytes have achieved significantly higher Li<sup>+</sup> ion conductivities than standard liquid electrolytes in recent years, it is now essential to optimize them regarding their interfacial properties to further advance solid-state batteries. This is going to remain a research focus in the groups of Prof. Dehnen and of Prof. Roling. In addition, volume changes during battery cycling are of critical impact, because solids can compensate them only to a very small extent. Preliminary work concerning the accompanying pressure dependence of the battery power and life-time has been conducted in the course of this dissertation and is going to be continued in the group of Prof. Roling, as well.

## 6 Literatur

- [1] "UNFCCC – Status of Ratification of the Convention", unter [http://unfccc.int/essential\\_background/convention/status\\_of\\_ratification/items/2631.php](http://unfccc.int/essential_background/convention/status_of_ratification/items/2631.php), abgerufen am **7.11.2016**.
- [2] "United Nations Treaty Collection – Paris Agreement", unter [https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg\\_no=XXV+II-7-d&chapter=27&lang=en](https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXV+II-7-d&chapter=27&lang=en), abgerufen am **7.11.2016**.
- [3] "Nationale Klimapolitik", unter <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/>, abgerufen am **7.11.2016**.
- [4] "Energieträger", unter <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/energietraeger.html>, abgerufen am **7.11.2016**.
- [5] K. Werner, C. Kunz, *Metaanalyse Klimaschutz und Treibhausgasemissionen in Deutschland*, **2015**.
- [6] V. Quaschnig, *Sektorkopplung durch die Energiewende*, **2016**.
- [7] U. Bossel, in *World Acad. Ceram.*, **2008**, pp. 1–14.
- [8] (a) L. Bay, "Mit dem Kopf in der Zukunft", unter <http://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/bmw-setzt-auf-er-mobilitaet-mit-dem-kopf-in-der-zukunft/14794932.html> (4.11.2016), zuletzt abgerufen am **7.11.2016**.  
(b) M. Murphy, M. Fasse, "Daimler wagt die Energiewende", unter <http://www.handelsblatt.com/my/unternehmen/industrie/radikaler-strategieschwenk-daimler-wagt-die-energiewende/13768726.html?ticket=ST-10248238-fLdreeRaVoxaykE4Cw1b-ap3> (22.06.2016), zuletzt abgerufen am **7.11.2016**.  
(c) M. Murphy, M. Fasse, "VW erwägt Bau eigener 'Gigafactory'", unter <http://www.handelsblatt.com/my/unternehmen/industrie/batteriefabrik-fuer-e-autos-vw-erwaegt-bau-eigener-gigafactory/13647656.html?ticket=ST-773249-thHPgYJGetdGt3dQCTY9-ap3> (26.05.2016), zuletzt abgerufen am **7.11.2016**.  
(d) dpa, "Autobauer investiert 500 Millionen Euro in Batteriefabrik", unter <http://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/daimler-autobauer-investiert-500-millionen-euro-in-batteriefabrik-/13035764.html> (1.03.2016), zuletzt abgerufen am **7.11.2016**.
- [9] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, et al., *Chemie Ing. Tech.* **2015**,

- 87, 17–89.
- [10] Cepheiden, “Lithium-Ionen-Zelle”, unter [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Li-Ion-Zelle\\_\(CoO2-Carbon,\\_Schema\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Li-Ion-Zelle_(CoO2-Carbon,_Schema).svg), abgerufen am **7.11.2016**.
- [11] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [12] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1695–1715.
- [13] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, L. Liu, *J. Power Sources* **2014**, *248*, 91–100.
- [14] P. Arora, Z. J. Zhang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4419–4462.
- [15] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.
- [16] M. Tran, D. Banister, J. D. K. Bishop, M. D. McCulloch, *Nat. Clim. Chang.* **2012**, *2*, 328–333.
- [17] A. Sakti, J. J. Michalek, E. R. H. Fuchs, J. F. Whitacre, *J. Power Sources* **2015**, *273*, 966–980.
- [18] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 691–714.
- [19] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [20] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1294.
- [21] R. Malik, D. Burch, M. Bazant, G. Ceder, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4123–7.
- [22] C. Masquelier, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 649–650.
- [23] A. Hammami, N. Raymond, M. Armand, *Nature* **2003**, *424*, 635–636.
- [24] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [25] P. G. Bruce, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752–760.
- [26] B. Nykvist, M. Nilsson, *Nat. Clim. Chang.* **2015**, *5*, 329–332.
- [27] M. Weil, J. Peters, M. Baumann, H. Dura, B. Zimmermann, *Tech. – Theor. und Prax.* **2015**, *24*, 20–29.
- [28] Amsterdam Roundtables Foundation, McKinsey & Company, *Evolution Electric Vehicles in Europe: Gearing up for a new Phase?*, **2014**.
- [29] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911–916.
- [30] V. Thangadurai, W. Weppner, *Ionics* **2006**, *12*, 81–92.
- [31] T. Kobayashi, A. Yamada, R. Kanno, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5045–5050.
- [32] A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 1–11.
- [33] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 486–492.

- [34] Y. J. Nam, S.-J. Cho, D. Y. Oh, J.-M. Lim, S. Y. Kim, J. H. Song, Y.-G. Lee, S.-Y. Lee, Y. S. Jung, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3317–3323.
- [35] Y. Gambe, Y. Sun, I. Honma, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8869.
- [36] C. Yada, C. Brasse, *ATZelektronik* **2014**, *9*, 20–25.
- [37] J. Qian, W. a Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, J.-G. Zhang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6362.
- [38] M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, L. A. Archer, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16114.
- [39] Z. Q. Wang, M. S. Wu, G. Liu, X. L. Lei, B. Xu, C. Y. Ouyang, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 562–568.
- [40] D. A. Weber, A. Senyshyn, K. S. Weldert, S. Wenzel, W. Zhang, R. Kaiser, S. Berendts, J. Janek, W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5905–5915.
- [41] A. Manthiram, K. Chemelewski, E.-S. Lee, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1339–1350.
- [42] X. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Y. Zhang, W. Xiao, *J. Power Sources* **2012**, *204*, 133–138.
- [43] X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9821.
- [44] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18522–18525.
- [45] P. Schwager, H. Bültner, I. Plettenberg, G. Wittstock, *Energy Technol.* **2016**, *8*, 1–15.
- [46] Y. X. Lin, Z. Liu, K. Leung, L. Q. Chen, P. Lu, Y. Qi, *J. Power Sources* **2016**, *309*, 221–230.
- [47] K. Takada, *Acta Mater.* **2013**, *61*, 759–770.
- [48] Z. Lin, C. Liang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 936–958.
- [49] Y. S. Jung, D. Y. Oh, Y. J. Nam, K. H. Park, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 472–485.
- [50] M. Tatsumisago, M. Nagao, A. Hayashi, *J. Asian Ceram. Soc.* **2013**, *1*, 17–25.
- [51] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, N. J. Dudney, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401408.
- [52] J. Schwenzel, V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources* **2006**, *154*, 232–238.
- [53] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2525–2540.
- [54] N. J. Dudney, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 176–179.
- [55] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, J. D. Robertson, *Solid State Ionics* **1992**, *53–56*, 647–654.
- [56] X. Yu, J. B. Bates, J. G. E. Jellison, F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524–532.

- [57] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4463–4492.
- [58] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 257–261.
- [59] F. Wohde, M. Balabajew, B. Roling, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A714–A721.
- [60] V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 107–112.
- [61] V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 411–418.
- [62] V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 974–984.
- [63] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 7778–7781.
- [64] Y. Li, J.-T. Han, C.-A. Wang, H. Xie, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15357.
- [65] W. G. Zeier, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 16133–16138.
- [66] V. Thangadurai, S. Narayanan, D. Pinzaru, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4714–27.
- [67] V. Thangadurai, D. Pinzaru, S. Narayanan, A. K. Baral, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 292–299.
- [68] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3974–3990.
- [69] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39*, 619–621.
- [70] O. Bohnke, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 9–15.
- [71] B. Huang, B. Xu, Y. Li, W. Zhou, Y. You, S. Zhong, C. A. Wang, J. B. Goodenough, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 14552–14557.
- [72] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Solid State Ionics* **1991**, *47*, 257–264.
- [73] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 590–591.
- [74] H. Aono, S. Eisuke, Y. Sakdaoka, N. Imanaka, G. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2200–2204.
- [75] B. G. Adachi, N. Imanaka, H. Aono, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 127–135.
- [76] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *12*, 117–124.
- [77] P. G. Bruce, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 354–365.
- [78] P. G. Bruce, A. R. West, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 379–385.
- [79] P. G. Bruce, A. R. West, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 662–669.
- [80] A. R. West, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1989**, *93*, 1235–

- 1241.
- [81] J. Kuwano, A. R. West, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1661–1667.
- [82] N. A. W. Holzwarth, N. D. Lepley, Y. A. Du, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6870–6876.
- [83] S. P. Ong, Y. Mo, W. D. Richards, L. Miara, H. S. Lee, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 148–156.
- [84] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2261.
- [85] E. Rangasamy, G. Sahu, J. K. Keum, A. J. Rondinone, N. J. Dudney, C. Liang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4111.
- [86] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 116–119.
- [87] P. Vinatier, M. Menetrier, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **1999**, *116*, 35–45.
- [88] J. Saienga, S. W. Martin, *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1475–1486.
- [89] M. Tatsumisago, S. Hama, A. Hayashi, H. Morimoto, T. Minami, *Solid State Ionics* **2002**, *155*, 635–640.
- [90] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 699–702.
- [91] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 13–18.
- [92] T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2349–2353.
- [93] T. Ohtomo, F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 715–718.
- [94] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 918–921.
- [95] M. Tatsumisago, F. Mizuno, A. Hayashi, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 193–199.
- [96] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2721–2725.
- [97] M. Tatsumisago, A. Hayashi, *J. Non. Cryst. Solids* **2008**, *354*, 1411–1417.
- [98] K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, M. Tatsumisago, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 651–654.
- [99] K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, *356*, 2666–2669.
- [100] J. Kim, Y. Yoon, J. Lee, D. Shin, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6920–6923.
- [101] K. Minami, A. Hayashi, S. Ujiie, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 122–125.



- [102] J. Kim, Y. Yoon, M. Eom, D. Shin, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 626–630.
- [103] M. Tatsumisago, A. Hayashi, *Solid State Ionics* **2012**, 13–16.
- [104] S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2012**, *211*, 42–45.
- [105] S. Ujiie, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 675–680.
- [106] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.
- [107] Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756–2761.
- [108] M. R. Busche, D. A. Weber, Y. Schneider, C. Dietrich, S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Schröder, W. Zhang, H. Weigand, D. Walter, S. J. Sedlmaier, D. Houtarde, Linda F. Nazar, J. Janek, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6152–6165.
- [109] I. H. Chu, H. Nguyen, S. Hy, Y. C. Lin, Z. Wang, Z. Xu, Z. Deng, Y. S. Meng, S. P. Ong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 7843–7853.
- [110] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1163–1167.
- [111] M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 173–180.
- [112] H. Eckert, Z. Zhang, J. H. Kennedy, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 273–279.
- [113] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 97–104.
- [114] R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A742–A746.
- [115] M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, Y. Kawamoto, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 140–148.
- [116] B. T. Ahn, R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 889–897.
- [117] Y. Matsushita, M. G. Kanatzidis, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53 b*, 23–30.
- [118] M. Murayama, R. Kanno, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, *Solid State Ionics* **2002**, *154–155*, 789–794.
- [119] T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schröder, H. Eckert, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2211–2219.
- [120] J. H. MacNeil, D. M. Massi, J.-H. Zhang, K. A. Rosmus, C. D. Brunetta, T. A. Gentile, J. A. Aitken, *J. Alloys Compd.* **2014**, *586*, 736–744.
- [121] J. Zemann, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 863–867.
- [122] G. Sahu, Z. Lin, J. Li, Z. Liu, N. Dudney, C. Liang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1053–1058.
- [123] T. Kaib, P. Bron, S. Haddadpour, L. Mayrhofer, L. Pastewka, T. T. Järvi, M.

- Moseler, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2961–2969.
- [124] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [125] A. Kuhn, J. Köhler, B. V. Lotsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11620–11622.
- [126] Y. Mo, S. P. Ong, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 15–17.
- [127] S. Adams, R. P. Rao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7687–7691.
- [128] F. Du, X. Ren, J. Yang, J. Liu, W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10590–10595.
- [129] C. H. Hu, Z. Q. Wang, Z. Y. Sun, C. Y. Ouyang, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *591*, 16–20.
- [130] X. Liang, L. Wang, Y. Jiang, J. Wang, H. Luo, C. Liu, J. Feng, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5503–5510.
- [131] A. Kuhn, V. Duppel, B. V. Lotsch, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3548–3552.
- [132] Y. Wang, W. D. Richards, S. P. Ong, L. J. Miara, J. C. Kim, Y. Mo, G. Ceder, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1026–1031.
- [133] Y. Kato, K. Kawamoto, R. Kanno, M. Hirayama, *Electrochemistry* **2012**, *80*, 749–751.
- [134] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16030.
- [135] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15694–15697.
- [136] J. M. Whiteley, J. H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, S.-H. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1812–A1817.
- [137] A. Kuhn, O. Gerbig, C. Zhu, F. Falkenberg, J. Maier, B. V. Lotsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14669–14674.
- [138] S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, T. Saito, M. Yonemura, R. Kanno, *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 83–94.
- [139] S. Hori, M. Kato, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, R. Kanno, *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 3352–3360.
- [140] Y. Kato, R. Saito, M. Sakano, A. Mitsui, M. Hirayama, R. Kanno, *J. Power Sources* **2014**, *271*, 60–64.
- [141] P. Bron, S. Dehnen, B. Roling, *J. Power Sources* **2016**, *329*, 530–535.
- [142] Y. Sun, K. Suzuki, K. Hara, S. Hori, T. Yano, M. Hara, M. Hirayama, R. Kanno, *J. Power Sources* **2016**, *324*, 798–803.
- [143] K. Yang, J. Dong, L. Zhang, Y. Li, L. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 3831–

- 3835.
- [144] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M. R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21064–21074.
- [145] R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 151–154.
- [146] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, J. Janek, *J. Power Sources* **2012**, *206*, 236–244.
- [147] S. Wenzel, D. A. Weber, T. Leichtweiss, M. R. Busche, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2016**, *286*, 24–33.
- [148] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 98–105.
- [149] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2400–2407.
- [150] M. Sakuma, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2016**, *285*, 101–105.
- [151] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochemistry* **2012**, *80*, 734–736.
- [152] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Electrochem. commun.* **2012**, *22*, 177–180.
- [153] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 23685–23693.
- [154] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1333–1337.
- [155] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2226–2229.
- [156] N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1486–1490.
- [157] A. Sakuda, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, M. Tatsumisago, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A73.
- [158] K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, X. Xu, B. T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, T. Sasaki, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 594–597.
- [159] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada, Y. Tateyama, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4248–4255.
- [160] A. C. Luntz, J. Voss, K. Reuter, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4599–4604.
- [161] H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **2016**, *285*, 126–135.
- [162] K. Takada, T. Ohno, *Front. Energy Res.* **2016**, *4*, 1–7.
- [163] J. Kim, M. Kim, S. Noh, G. Lee, D. Shin, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 2140–2146.

- [164] S. Yubuchi, Y. Ito, T. Matsuyama, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2016**, *285*, 79–82.
- [165] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 266–273.
- [166] Z. Wang, D. Santhanagopalan, W. Zhang, F. Wang, H. L. Xin, K. He, J. Li, N. Dudney, Y. S. Meng, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3760–3767.
- [167] K. Takada, N. Ohta, Y. Tateyama, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2014**, 205–213.
- [168] N. Machida, J. Kashiwagi, M. Naito, T. Shigematsu, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 354–358.
- [169] M. Chen, S. Adams, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 697–702.
- [170] A. S. Nowick, W.-K. Lee, H. Jain, *Solid State Ionics* **1988**, *28–30*, 89–94.
- [171] E. Warburg, *Ann. der Phys. und Chemie* **1899**, *303*, 493–499.
- [172] J. Jamnik, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4183–4188.
- [173] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4139–4145.
- [174] H.-G. Jung, M. W. Jang, J. Hassoun, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 516.