

Ionenleitung an Grenzflächen von
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -
Dünnschichtkathoden und
Lithiumionenleitern

Kumulative Dissertation

zur

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

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

M.Sc. Michael Gellert

geb. in

Marburg an der Lahn

Marburg an der Lahn, November 2015

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 20.11.2015 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. B. Roling

Zweitgutachter: Prof. Dr. B. Harbrecht

Hochschulkenziffer: 1180

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2015

„But still try, for who knows what is
possible...“

— MICHAEL FARADAY

Michael Gellert
Am Alten Jugendzentrum 3
61169 Friedberg (Hessen)

Erklärung

Ich versichere, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Ionenleitung an Grenzflächen von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden und Lithiumionenleitern“

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

Marburg, 20.11.2015 _____
(Michael Gellert)

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

M. Gellert, K. I. Gries, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'Grain boundaries in an LATP-type fast lithium ion conducting glass ceramics: Microstructure and nonlinear ion transport properties', *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 22675-22678.

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin-film cathodes on gold-coated stainless steel substrates: Formation of interlayers and electrochemical properties', *Electrochim. Acta* **133** (2014), 146-152.

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Müller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'Charge Transfer across the Interface between LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films', *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A754-A759.

M. Sachs, M. Gellert, M. Chen, S. R. Kachel, H. Zhou, M. Zugermeier, M. Gorgoi, B. Roling, J. M. Gottfried., 'LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathode Coated with Li₄Ti₅O₁₂: A Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Study', *PCCP* *accepted*.

M. Gellert, K. I. Gries, E. Pfeifer, J. Sann, K. Volz, B. Roling, 'Determining the charge-transfer resistance at the interface of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathode Films and LiNbO₃ lithium ion conductors', *Solid State Ionics* *submitted*.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis und Naturkonstanten	I
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung	5
2.1 Lithium-Ionen Batterien	5
2.2 Flüssige Elektrolyte und deren Grenzfläche zu Elektroden	7
2.3 Hochspannungskathoden	9
2.3.1 Grenzflächenmodifikation von Kathodenmaterialien	12
2.4 Feste Elektrolyte	14
2.5 Festkörperbatterien	16
2.5.1 Grenzflächenmodifikation in Festkörperbatterien	18
2.6 Grenzflächenuntersuchung durch Hochspannungs-Impedanzspektroskopie .	20
2.7 Modellsysteme	22
2.8 Sol-Gel-Beschichtung	25
3 Übersicht zu den Publikationen	29
3.1 Korngrenzen in LATP-artigen schnellen Lithium-Ionenleiterkeramiken: Mikrostruktur und nichtlineare Ionen-Transporteigenschaften	31
3.2 Lithiumnickelmanganat Dünnschichtkathoden auf gold-beschichteten Edelstahlsubstraten: Ausbildung von Zwischenschichten und elektrochemische Eigenschaften	36
3.3 Ladungstransfer durch die Grenzfläche zwischen Lithiumnickelmanganat-Hochvoltkathoden und Festelektrolytfilmen	40

3.4	Lithiumtitanat beschichtete Lithiumnickelmanganat Hochvoltkathoden: Eine HAXPES-Studie	46
3.5	Impedanzspektroskopische Studie des Ladungstransferwiderstandes an der Grenzfläche von LNMO-Hochvoltkathodenfilmen und LNO-Elektrolytfilmen	51
4	Zusammenfassung	55
5	Summary	59
6	Ausblick	63
	Literatur	65

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>Atomic Force Microscope</i>)
CPE	Element mit konstanter Phasenverschiebung (<i>Constant Phase Element</i>)
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (<i>Focused Ion Beam</i>)
HAXPES	Röntgenphotoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (<i>Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
LATP	Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat
LCO	LiCoO_2 - Lithium-Cobalt(III)-Oxid
LICGC	Lithiumionenleitende Glaskeramik (<i>Lithium Ion Conducting Glass Ceramic</i>)
LNO	LiNbO_3 - Lithium-Niob(V)-Oxid
LNMO	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - Lithium-Nickel(II)-Mangan(IV)-Oxid
LiPON	Lithium Phosphor Oxynitrid (<i>Lithium Phosphorus Oxynitride</i>)
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - Lithium-Titan(IV)-Oxid Spinell
NASICON	<i>Na Super Ionic Conductor</i>
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid
PEO	Polyethylenoxid
PIB	Polyisobutylen

PLD	Laserstrahldeposition (<i>Pulsed Laser Deposition</i>)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung <i>Physical Vapor Deposition</i>
PVDF	Polyvinylidenfluorid
R	Widerstand
SEI	Festelektrolyt Interphase (<i>Solid Electrolyte Interphase</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
ToF-SIMS	Flugzeit-sekundärionenmassenspektrometrie (<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
STEM	Raster-Transmissionselektronenmikroskop (<i>Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
XPS	Röntgen-photoelektronenspektroskopie (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Röntgenbeugung (<i>X-Ray Diffraction</i>)
ZRO	ZrO ₂ - Zirconium(IV)-oxid

1 Einleitung und Motivation^[1]

Lithium-Ionen-Akkumulatoren haben eine zentrale Rolle in der digitalen Welt eingenommen. Sie versorgen nicht nur Laptops und Smartphones mit Energie, sondern sind aufgrund ihrer überragenden Eigenschaften auch in der Elektromobilität und zentralen Energiespeicherung im Einsatz. Während sie für *smart devices* unersetzlich sind, bieten sie im Bezug auf Mobilität und Energiespeicherung eine aussichtsreiche Gelegenheit, von fossilen Energieträgern unabhängig zu werden. Kohle, Erdöl und Erdgas liefern zusammen einen Anteil von knapp 90 %^[2] der weltweit verbrauchten Energie. Selbst in Deutschland, einem Vorreiter der regenerativen Energieerzeugung, liegt der Anteil bei 67 %^[3]. Dabei bezieht die Bundesrepublik fast 36 %^[4] ihrer fossilen Brennstoffe allein aus Russland. Lithium-Ionen-Akkumulatoren können hierbei in Kombination mit regenerativen Energien den Schlüssel zu erhöhter Unabhängigkeit von Lieferländern darstellen.

Um Lithium-Ionen-Akkumulatoren für Elektromobilität oder Stationärspeicher weiter zu entwickeln, muss die Energiedichte entscheidend erhöht werden. Hier bietet, neben der Verwendung von Elektrodenmaterialien mit höherer Energiedichte, der Ersatz von flüssigen Elektrolyten durch feste Elektrolyte viele Vorteile. Feste Elektrolyte können in dünnen Schichten verwendet werden, was die serielle Verschaltung von einzelnen Kathode/Elektrolyt/Anode-Einheiten erlaubt. Dabei muss der Stromabnehmer nur an den äußeren Elektroden angebracht werden und durch das so eingesparte Volumen erhöht sich die Energiedichte. Die typischerweise vollständig anorganische Bauweise erhöht die Sicherheit, da die verwendeten anorganischen Stoffe meist nicht brennbar und auch thermisch stabiler sind, wodurch auch die Thermoregelung entfallen kann. Zu guter Letzt zeigen Festkörperbatterien eine erhöhte Zyklenstabilität im Vergleich mit flüssigbasierten Batterien.

1 Einleitung und Motivation

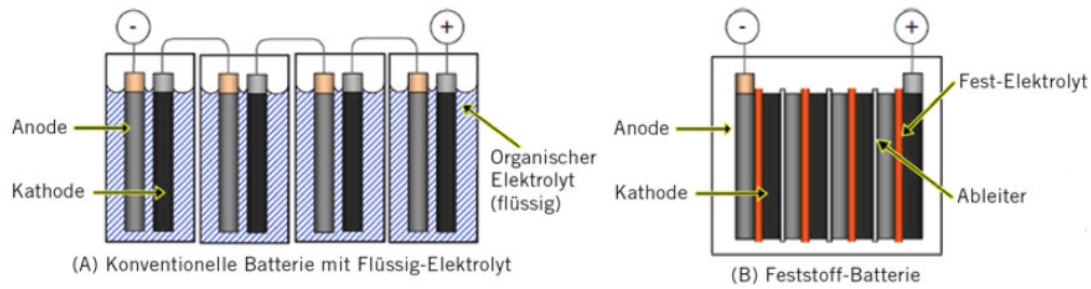


Abbildung 1.1: Vergleich zwischen Festkörper- und Flüssigbatterie^[1]. Das Volumen wird bei gleichem Energiegehalt deutlich reduziert.

Als Kathodenmaterial bietet sich vor allem $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ an. Es weist zwar eine etwas geringere gravimetrische Kapazität als kommerziell etablierte Materialien wie NMC oder NCA-Kathoden auf, aber es bringt auch Vorteile mit sich, die es für die Verwendung in Festkörperbatterien auszeichnet. Das Kathodenmaterial ermöglicht eine Zellspannung von 4.7 V, was nur in Kombination mit oxidationsstabilen Festelektrolyten praktikabel ist. Zudem bietet die Spinellstruktur dieses Kathodenmaterials dreidimensionale Kanäle, die für die Ionenleitung im Festkörper sehr vorteilhaft sind.

Eine erste Festkörper-Lithium-Ionen-Batterie wurde 1993 von BATES *et al.*^[5,6] vorgestellt. Diese, so genannte Dünnschichtbatterie, basierte auf dem glasartigen Elektrolyten LiPON, einem Stickstoff-dotierten Lithiumphosphat, das eine Lithium-Ionenleitfähigkeit von über $3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ermöglichte. Durch die Verwendung eines festen Elektrolyten wurde eine hohe Langzeitstabilität erreicht, und so wecken Festelektrolyte zunehmendes Interesse. Vor allem die Erforschung schwefelbasierter Elektrolyte, wie auch die Entdeckung von Lithium-Superionenleitern^[7,8] in dieser Materialklasse stellte einen großen Schritt hin zur gewünschten Energiedichte dar. Erst kürzlich wurde von Prototypen berichtet, die im Labormaßstab bis zu 500 kW h kg^{-1} ^[9] (vgl. Abb. 1.2) über 500 Lade- und Entladezyklen bereitstellen können.

Ein großes Problem stellen hohe Ladungstransferwiderstände an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Kathode dar. Die Gründe für diese Transferwiderstände werden derzeit kontrovers diskutiert, und obwohl es bereits Lösungsansätze gibt, ist deren Natur noch weitestgehend unverstanden. Einer der Lösungsansätze, der sowohl für Festkörperbatte-

1 Einleitung und Motivation

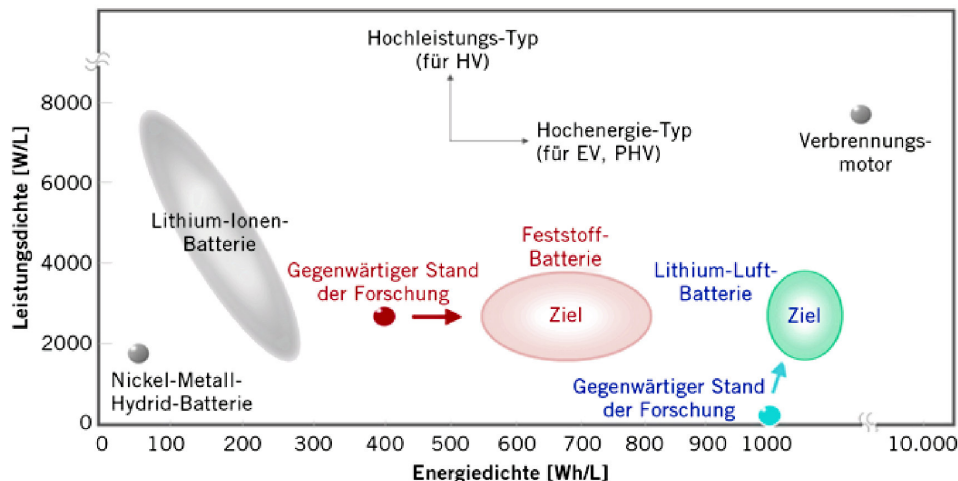


Abbildung 1.2: Ragone-Diagramm, Vergleich von Batterietechnologien nach Energie- und Leistungsdichte^[1]. Je nach Auslegung sind Zelltypen eher für Plug-In Hybridfahrzeuge (PHV) und Batterieelektrische Fahrzeuge (EV) geeignet, oder für reine Hybridfahrzeuge (HV)

rien als auch für Flüssigbatterien interessant ist, sind Grenzflächenmodifikation durch künstliche Interphasen. Hier wurden vor allem für LCO bereits Erfolge erzielt, jedoch ist eine Übertragung auf LNMO nicht ohne weiteres möglich und so konnte bisher kein Prototyp vorgestellt werden. Hier knüpft ein Teil der Arbeit an. Es werden LNMO-Kathoden als Dünnschicht hergestellt und deren elektrochemische Eigenschaften und Grenzflächen grundlegend charakterisiert. Anschließend werden verschiedene Grenzflächenmodifikationen eingeführt und deren Einfluss auf Ladungstransferwiderstände und Zyklenstabilität untersucht.

Grenzflächenwiderstände treten nicht nur zwischen Elektrodenmaterialien und Flüssig-elektrolyten auf, sondern können auch innerhalb eines Elektrolytmaterials an Grenzflächen zwischen einzelnen Kristalliten auftreten. Diese Grenzflächen sind in der Regel sehr dünn, was deren Untersuchung schwierig gestaltet. Hier knüpft ein weiterer Teil der Arbeit an, bei dem anhand einer lithiumionenleitenden Glaskeramik eine elektrochemische Methode entwickelt wurde, um diese Grenzflächen zu charakterisieren und zusammen mit hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen grundlegende Erkenntnisse über den Transport von Lithium-Ionen an Festkörpergrenzflächen zu erhalten.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

2.1 Lithium-Ionen Batterien^[10]

Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien reicht zurück bis in die frühen 1960er Jahre. Zur Erhöhung der Energiedichte von Batterien wurden Redoxpaare gesucht, mit denen sich größere Zellspannungen realisieren lassen. Lithium, welches sehr leicht (6.94 g mol^{-1}) ist, besitzt auch das elektropositivste Standard-Elektrodenpotential (-3.04 V vs. NHE) aller Elemente.

Nachdem es SANYO gelang, unter Verwendung von Mangandioxid als Kathodenmaterial eine Lithium-Primärzelle zu entwickeln, wurden Versuche unternommen, auch Sekundärzellen auf Basis von Lithium zu entwickeln. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Kathodenmaterialien wie, MoS_2 und TiS_2 , untersucht. Diese später als Interkalationsmaterialien erkannten Materialien ermöglichen den Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen in ein Wirtsgitter. WHITTINGHAM versuchte 1972 eine Lithiumsekundärzelle mit TiS_2 -Kathode, Lithiummetallanode und einem Elektrolyten aus Lithiumperchlorat in Dioxolan herzustellen.

Leider brachte vor Allem die Verwendung von Lithiummetall als Anode große Nachteile mit sich. Batterien dieser Art litten unter Dendritenbildung auf der Lithiumelektrode und folgendem thermischem Durchgehen, welches im schlimmsten Fall zur Explosion der Batterie führen konnte. Auch eine Legierung mit Aluminium konnte hier nur bedingt Abhilfe

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

schaffen, da zwar ein Dendritenwachstum verhindert wurde, aber durch die enormen Volumenveränderungen bei Ein- und Auslagerung von Lithium keine hohe Zyklenzahl erreicht werden konnte.

Um die Probleme auf der Anodenseite zu lösen, wurde zwei verschiedenen Lösungsansätzen nachgegangen. Auf der einen Seite wurde an alternativen Elektrolyten geforscht, welche die Dendritenbildung verhindern sollten. Auf der anderen, später erfolgreichen Seite wurde nach einem neuen Anodenmaterial gesucht, welches in seinen Eigenschaften denen der Kathode ähnlich war. Die Verwendung eines zweiten Interkalationsmaterials wurde von MURPHY 1978 demonstriert. LAZZARI und SCROSATI ermöglichten eine vollständige Zelle mit dem System $\text{Li}_x\text{WO}_2 / \text{Li}_y\text{TiS}_2$ ^[11], das eine Spannung von etwa 1.8 V lieferte. Die Anstrengungen führten letztendlich zur Lithium-Ionen- oder auch „*rocking-chair*“ Batterie, bei dem Lithium-Ionen beim Laden und Entladen zwischen Anoden- bzw. Kathodenmaterial hin und her wandern, wie bei einem Schaukelstuhl.

In der Zwischenzeit wurden neue Kathodenmaterialien auf Oxidbasis gefunden. GOODENOUGH *et al.* haben Oxide nach der Summenformel Li_xMO_2 als Kathodenmaterialien entdeckt. Diese wiesen neben höherer Zellspannung auch höhere Energiedichten auf. Auch im Bereich der Anoden wurden durch Vorarbeiten von BESENHARDT Alternativen gefunden. Nachdem dieser bereits 1976 gezeigt hatte, dass sich Lithium in Graphit interkalieren lässt, konnte das Problem der Abblätterung von Graphit in flüssigen Elektrolyten gelöst werden. Der Einsatz von Stoffen, die eine passivierende Schutzschicht auf der Elektrodenoberfläche ausbilden, ermöglichte den Einsatz von Graphitanoden. Diese Schicht, die so genannte SEI, verhinderte zuverlässig das Abblättern von Graphitflocken (vgl. Abschnitt 2.2). Letztlich gelang es SONY durch eine Kombination aller Erkenntnisse mit LiCoO_2 als Kathode und Graphit als Anode eine hochleistungsfähige Sekundärbatterie mit einer Lastspannung von knapp 4 V massentauglich zu machen. Neben den in dieser Batterie verwendeten Anoden- und Kathodenmaterialien gibt es mittlerweile verschiedene Alternativen. Um Kosten zu senken und die Kapazität zu erhöhen, wurde Cobalt teilweise durch Nickel und Mangan substituiert.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Der Lade- und Entladevorgang findet bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren über die Oxidation und Reduktion des Wirtsgitters statt. Im Falle einer LiCoO_2 -Kathode wird beim Ladevorgang Cobalt oxidiert. Infolgedessen werden Lithium-Ionen deinterkaliert und wandern durch den Elektrolyten zur Anode. Gleichzeitig wird das Anodennetzwerk (Graphit) reduziert, also Elektronen injiziert. Die entstehende Überschussladung wird durch die Interkalation von Lithium-Ionen ausgeglichen. Beim Entladen kehrt sich der Vorgang um (vgl. Abb. 2.1).

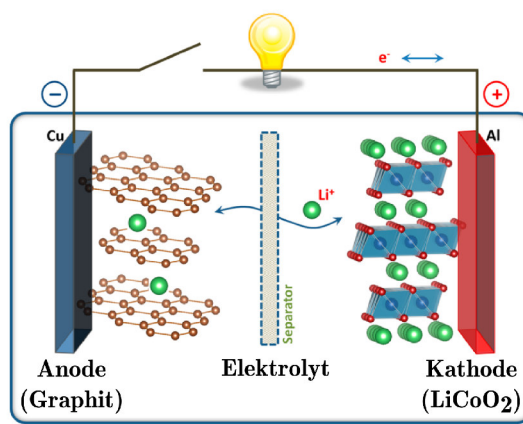


Abbildung 2.1: Elektrochemische Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie.^[12]

2.2 Flüssige Elektrolyte und deren Grenzfläche zu Elektroden^[13–15]

In Lithium-Ionen-Akkumulatoren ist der Einsatz wässriger Elektrolyten nicht möglich. Das so genannte elektrochemische Fenster, welches die Potentialdifferenz zwischen den anodischen und kathodischen Zersetzungsprozessen angibt, liegt bei lediglich 1.23 V. Daher werden meist organische Lösungsmittel verwendet. Eine häufig verwendete Kombination besteht aus dem Salz Lithiumhexafluorophosphat, das in organischen Carbonaten, wie Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, gelöst ist.

Trotz ihrer vielfachen Anwendung sind auch diese Elektrolytkomponenten in Lithium-Ionen-Akkumulatoren nicht chemisch stabil. Lithiumhexafluorophosphat steht im Gleich-

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

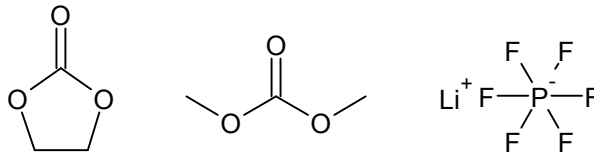
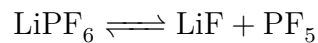


Abbildung 2.2: Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Lithiumhexafluorophosphat.

gewicht mit Lithiumfluorid und Phosphorpentafluorid, welches sehr reaktiv ist und den Abbau von Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat katalysieren kann.



Dabei koordiniert es jeweils an den Carbonylsauerstoff, wodurch Dimethylcarbonat vollständig zu Fluormethan und Kohlenstoffdioxid zersetzt wird (vgl. Abb. 2.3).

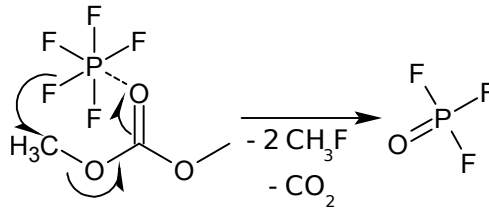


Abbildung 2.3: Phosphorpentafluorid katalysierte Abbaureaktionen von Dimethylcarbonat.

Bei Ethylencarbonat hingegen wirkt Phosphorpentafluorid als Kettenstarter, welches so über verschiedene Zwischenstufen und unter Abspaltung von Kohlendioxid zu Polyethylenoxid (PEO, vgl. Abb. 2.4) reagiert. PEO und Lithiumfluorid sind demnach auch Hauptbestandteile der aus diesen Reaktionsprodukten gebildeten Grenzfläche, der so genannten SEI.

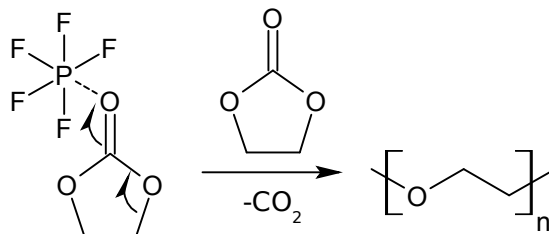
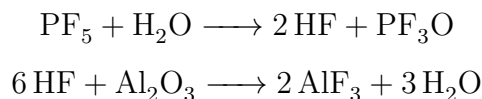


Abbildung 2.4: Phosphorpentafluorid katalysierte Abbaureaktion von Ethylencarbonat.

Die Instabilität von LiPF₆ gegenüber Hitze oder Feuchtigkeit wirkt sich aber auch teilweise positiv auf die Zyklenstabilität aus. Bei Zersetzung mit Fluormethan oder Wasser

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

bildet sich Fluorwasserstoff, welcher bei Kontakt mit dem kathodischen Stromabnehmer, der meist aus Aluminium besteht, mit auf der Oberfläche befindlichem Aluminiumoxid zu einer passivierenden Schutzschicht aus im Elektrolyten unlöslichem AlF_3 reagiert. Dadurch ist die Oberfläche vor weiterer Zersetzung durch Flusssäure geschützt.



Zusätzlich zum Abbau über Phosphorpentafluorid entstehen auch auf der Oberfläche von Anode und Kathode unterschiedliche andere Abbauprodukte. Während auf den Übergangsmetalloxidkathoden die entsprechenden Metallfluoride gefunden werden^[16], sind auf den meisten Anodenmaterialien (Lithium^[17], Graphit) hauptsächlich organische Abbauprodukte, aber auch anorganische Lithiumsalze wie LiF , Li_2CO_3 und Li_2O zu finden.

2.3 Hochspannungskathoden

Die Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit in den Elektrodenmaterialien und der Zellspannung führte schließlich zur Untersuchung von Materialien in Spinellstruktur^[12], deren Vertreter häufig eine Summenformel des Typs AB_2O_4 aufweisen. Dabei bilden Sauerstoffionen ein kubisch-dichtes Kristallgitter^[18], dessen Tetraederlücken zu einem Achtel von Ionen des Typs A^{2+} gefüllt sind. Die Oktaederlücken hingegen werden in der Regel zur Hälfte von Ionen des Typs B^{3+} besetzt. Es gibt zudem Spinelle, in denen A und B-Ionen andere Ladungen aufweisen oder sogar die Plätze tauschen können. Zu diesen so genannten inversen Spinellen gehört etwa Magnetit ($\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$).

Da der Strukturtyp durch leere Gitterplätze gut als Interkalationsmaterial eignen sollte, wurden Untersuchungen zur Lithium-Interkalation durchgeführt. Diese zeigten, dass speziell im Falle von Magnetit durch Interkalation von Li alle Eisen(III)-Ionen aus den Tetraederlücken in noch leere Oktaederlücken verdrängt werden. In dieser neu entstandenen Verbindung sind Lithium-Ionen auch bei Raumtemperatur sehr mobil, da sie sich dreidimensional^[19] über Tetraeder- und Oktaederlücken bewegen können.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Diese Erkenntnis führte zur Untersuchung^[12,20] des $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Spinells als Kathodenmaterial. In diesem Spinell besetzen Lithium-Ionen sowohl Tetraederlücken als auch Oktaederlücken. Die besetzten Tetraederplätze spannen dabei selbst ein Diamantgitter auf, welches aus zwei ineinander verflochtenen, flächenzentrierten kubischen Gittern besteht. Diese Substruktur führt beim Entladen einer mit diesem Kathodenmaterial versehenen Lithium-Ionen-Batterie durch Deinterkalation von Lithium-Ionen zu drei verschiedenen Spannungsplateaus. Zwei Plateaus (zwischen $0 < x < 0.5$ und $0.5 < x < 1.0$), die sich beide in geringem Abstand von einander um 4 V vs. (Li^+/Li) befinden, entstehen durch Interkalation in jeweils eines der erwähnten Diamantgitter. Das dritte Plateau liegt nur noch bei 3 V vs. (Li^+/Li) und ergibt sich durch die Deinterkalation der auf Oktaederplätzen befindlichen Lithium-Ionen.

Es ist also nur ein Lithiumkation pro zwei Übergangsmetallionen bei Erhaltung hoher Spannungen nutzbar, was im Vergleich zu LiCoO_2 zu keiner nennenswerten Kapazitätserhöhung führt. Des Weiteren leidet das Material bei der Deinterkalation von Lithium-Ionen durch den JAHN-TELLER-Effekt^[21,22] unter mechanischen Spannungen und durch Disproportionierungsreaktionen von Mn(III) zu Mn(II) und Mn(IV). Dabei löst sich Mn(II) an der Oberfläche von $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Partikeln rasch in organischen Elektrolyten^[23] und scheidet sich im Laufe der Lebenszeit einer Batterie auf der Anode ab, was wiederum zu Nebenreaktionen und Kapazitätsverlust führt.

Durch Einführen einer Dotierung^[24–28] kann dieser Effekt vermieden werden. In LNMO liegt Mangan vollständig als Mn(IV) vor, während Nickel von Ni(II) über Ni(III) zu Ni(IV) oxidiert werden kann. Damit ist der gesamte Lithiumanteil der Verbindung nutzbar. Die Oxidation von Nickel findet dabei bei relativ hohen Spannungen um 4.7 V vs. (Li^+/Li) statt, was eine deutliche Zunahme der Energiedichte bedeutet.

Es kommen zwei verschiedene Spinelle^[29] vor, die sich in der Anordnung von Mangan- und Nickel-Ionen unterscheiden. Zunächst gibt es die geordnete Form, in der eine langreichweitige periodische Anordnung beider Spezies vorliegt (Raumgruppe $P4_332$). Hierbei besetzt Mn^{4+} ausschließlich die 12d Gitterplätze und Ni^{2+} ausschließlich die Gitterplätze

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

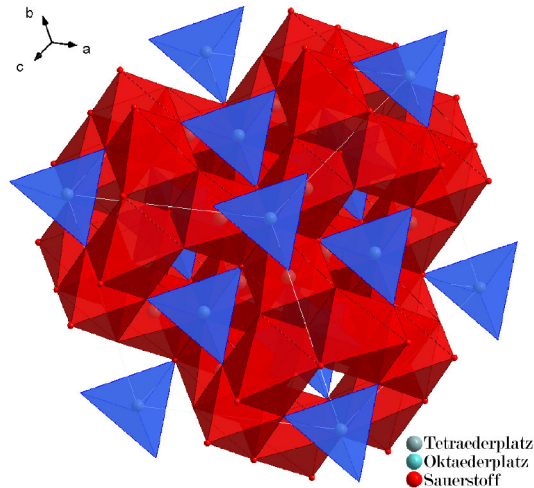


Abbildung 2.5: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in Spinellstruktur.

4a. Dies erniedrigt die elektronische Leitfähigkeit auf etwa $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, so dass es für die Anwendung als Kathodenmaterial ungünstig ist (während der Nickeloxidation steigt diese auf etwa $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Die Kristallstruktur kann aber durch eine angepasste thermische Behandlung verändert werden, sodass nur eine lokale Ordnung zwischen Mangan- und Nickel-Ionen besteht. Da unterhalb von etwa $700 \text{ }^\circ\text{C}$ die geordnete Phase entsteht, kann durch Sintern bei Temperaturen zwischen $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Abschrecken die ungeordnete Phase erhalten werden.

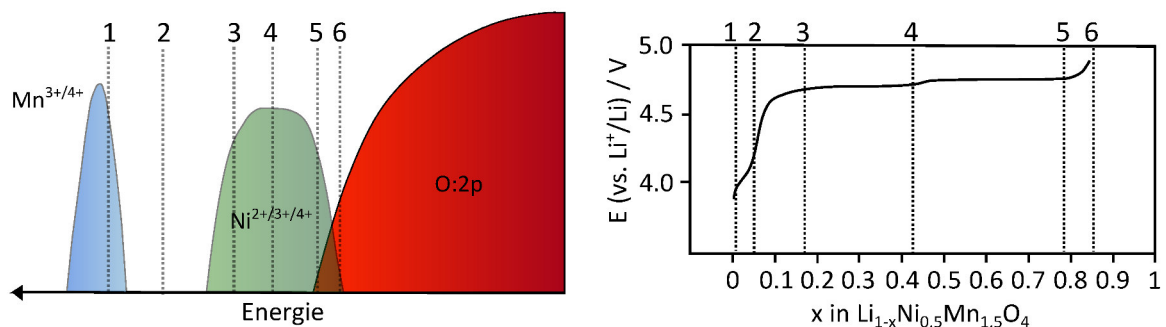


Abbildung 2.6: Schematische Fermi Energielevel und typischer Spannungsverlauf in Abhängigkeit des Ladezustands einer LNMO Kathode. Reproduktion nach MOORHEAD-ROSENBERG^[30].

In der so erzeugten Phase (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) besetzen Lithium und Sauerstoff die Gitterplätze 8a und 32e, während in der geordneten Phase die Plätze 8c und 24e besetzt sind. Die unterschiedliche Struktur kommt durch ein Sauerstoffdefizit zustande, das einen La-

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

dungsausgleich durch Bildung von Mn^{3+} ^[30] nach sich zieht. Das Vorhandensein von Mn^{3+} führt zur gemischten Besetzung der Oktaederplätze durch Ni^{2+} und Mn^{3+} , da beide ähnliche Ionenradien^[31] aufweisen. Beide Spezies sind elektrochemisch vor allem dadurch zu unterscheiden, dass zusätzlich zur Nickeloxidation Mn^{3+} bei 4.0 V (vs. Li/Li⁺) zu Mn^{4+} oxidiert werden kann (s. Abb 2.6).

Eine solche Kathode liefert theoretisch Kapazitäten von 148 mA h g^{-1} , von der aber vor allem durch Nebenreaktionen, nur etwa 130 mA h g^{-1} nutzbar sind. Die elektrochemische Stabilität der verwendeten Elektrolyte ist bei solch hohen Spannungen sehr weit überschritten, was zu starken Zersetzungsreaktionen^[13,14,32] führt. Eine SEI, welche die Kathodenoberfläche passiviert, löst sich aufgrund von Volumenänderungen, aber auch durch Oxidation immer wieder auf.

Die SEI auf der Kathode besteht im Wesentlichen aus Li-, Ni- und Mn-fluoriden, die sich aber teilweise im Elektrolyten lösen und auf der Anode abgeschieden werden können und somit zu einem Kapazitätsverlust führen^[13,14,32]. Die entstehenden Metalloxide, vor allem aber MnO_2 können den Abbau von Elektrolytbestandteilen weiter katalysieren, wobei unter anderem Wasser gebildet wird. Dieses forciert beispielsweise die Bildung von Flusssäure. Diese Bandbreite an parasitären Reaktionen gestalten eine Anwendung von LNMO-Kathoden in flüssigen Elektrolyten derzeit schwierig.

2.3.1 Grenzflächenmodifikation von Kathodenmaterialien

Die auftretenden Probleme an Fest-Flüssig Grenzflächen lassen sich durch verschiedene Methoden unterdrücken. Das Einführen weiterer Übergangsmetalle, wie Chrom^[27], Titan^[33,34], Kupfer^[25] oder Eisen^[35] als Dotierung kann die Volumenänderung durch JAHN-TELLER-Effekte^[22] unterbinden. Eine weitere Methode ist das gezielte Anbringen einer künstlichen SEI, die sich in Kontakt zu den Elektrolytkomponenten und eventuellen Verunreinigungen, sowie dem Kathodenmaterial selbst chemisch inert verhält. Dabei schützt diese Schicht auch den Elektrolyten durch elektronische Abschirmung vor Oxidation.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Solche Beschichtungen wurden hauptsächlich an Kompositkathoden, die auf pulverförmigen Oxidkathodenmaterialien basieren, aufgebracht. Dabei wurden verschiedene Verfahren, wie Sol-Gel-Prozesse^[36–40], (Hochfrequenz-) Magnetronspütern^[41–43], Atomlagenabscheidung^[44,45], aber auch mechanische Aufbringung^[46,47] angewendet.

Es wurden viele Metalloxide verwendet, die kompatibel zu dem gewählten Beschichtungsverfahren sind. Eine herausragende Eigenschaft bieten Metalloxide, deren korrespondierende Fluoride in Flüssigelektrolyten unlöslich sind. Dazu zählen vor allem Al_2O_3 ^[44] und ZrO_2 ^[37]. Zudem wurden auch unlösliche Fluoride, wie GaF_3 , direkt aufgebracht und untersucht.

Auch Materialien, die vor allem eine hohe Lithium-Ionenleitfähigkeit (vgl. Abschnitt 2.4) aufweisen, wurden als künstliche SEI verwendet. Dazu zählen vor allem das auch als Anodenmaterial bekannte $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[39,40], welches, so lange kein Lithium interkaliert ist, als dreidimensionaler Ionenleiter^[48] fungieren kann. Auch amorphe Ionenleiter, wie LiPON^[45] wurden als Grenzflächenmodifikation verwendet.

Um die Ionenleitung nicht zu behindern, sind die aufgetragenen Trennschichten meist sehr dünn (<30 nm). Es wurden jedoch, je nach Verfahren und Material, nicht immer Schichten erhalten, welche die Kathodenpartikel durchgängig umschließen. Vor allem bei amorphen Phosphaten, wie AlPO_4 ^[49] oder FePO_4 ^[50], die hauptsächlich über eine Einschränkung der Kontaktfläche zum Elektrolyten wirken, trifft dies zu. Meist gibt es eine optimale Dicke, ab der der Elektrolyt und das Kathodenmaterial effektiv geschützt werden, aber der zusätzliche Widerstand durch die Ionen, die sich durch die Trennschicht bewegen müssen noch nicht dominiert. Alle Modifikationen zeigen letztlich eine Erhöhung der Zyklenstabilität der Kathoden.

2.4 Feste Elektrolyte^[51]

Sehr viele Möglichkeiten eröffnet die Verwendung von Festkörperelektrolyten. Sie erhöhen die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien erheblich, da Festkörperelektrolyte in der Regel nicht brennbar sind und zudem bei Verwendung von Metallelektroden wirksam die Bildung von Dendriten verhindern. Ein weiterer Vorteil besteht in der Leitung der Ionen selbst. Während in flüssigen Elektrolyten ein Salz gelöst ist, dessen Bestandteile, also Anionen und Kationen, beide mobil sind, tragen auch beide in unterschiedlicher Weise zum Ladungstransport bei. In den meisten kommerziellen Flüssigelektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien, wie die besprochene Lösung von LiPF_6 in EC/DMC, sinkt der Anteil von Lithium-Ionen am Ladungstransport, die so genannte Überföhrungszahl, auf bis zu 0.2^[52] ab. Dies bedeutet, dass die eigentliche Lithium-Ionenleitfähigkeit um etwa vier Fünftel geringer ist. In Festelektrolyten ist in der Regel nur eine Ionensorte mobil, so dass eine Lithium-Überföhrungszahl von fast 1.0 erreicht werden kann.

Anorganische Festkörperionenleiter bieten neben den hohen Überföhrungszahlen weitere Vorteile. Sie sind in der Regel thermisch unempfindlich, nicht brennbar und ermöglichen eine starke Miniaturisierung durch Dünnschichtmethoden. Trotz dieser Vorteile entstehen durch die Einführung von Fest-Fest-Grenzflächen von festen Elektrodenmaterialien mit festen Elektrolyten weitere Probleme, weshalb sie flüssige Elektrolyte noch nicht verdrängt haben (siehe Abschnitt 2.5.1).

Festkörperionenleiter lassen sich in drei Kategorien einteilen, die auf deren morphologischen Eigenschaften basieren. Dazu zählen vorweg kristalline Ionenleiter, unter denen wiederum eine Reihe von Strukturtypen vorherrschen. Diese Klasse bietet zudem Verbindungen, welche wohl die höchsten ionischen Leitfähigkeiten bereitstellen können. Mit $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ wurden erstmals Leitfähigkeiten von mehr als 10 mS cm^{-1} ^[7,8] bei 300 K erreicht. Unter Berücksichtigung der Überföhrungszahlen sind sie damit flüssigen Elektrolyten sogar überlegen. Dabei liefert die Verwendung von Schwefel als Bestandteil der festen Matrix in Ionenleitern meist höhere ionische Leitfähigkeiten als die Verwendung von Sauerstoff. Zudem werden meist komplexen Anionen wie (Thio-)Phosphate eingesetzt, um

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen. Komplexe Anionen sind vergleichsweise groß, weisen eine niedrige Ladungsdichte auf und binden so weniger stark an harte Lithium-Ionen und erlauben damit schnellere Diffusion.

Zudem gibt es auch amorphe Ionenleiter, zu denen beispielsweise Gläser zählen. Auch hier lassen sich unter Verwendung von Schwefel als Anionenmatrixbildner relativ leicht hohe Leitfähigkeiten erreichen, die teilweise sogar kristallinen Ionenleiter gleichkommen^[53]. Ebenfalls zu dieser Kategorie zählt Lithium-Phosphat-Nitrid (LiPON), bei dem Lithiumphosphat mit Nitridionen dotiert ist um eine Leitfähigkeit von $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ zu ermöglichen. Dieses Material ist vor allem deshalb von Bedeutung, da es in sehr dünnen Schichten abgeschieden werden kann. Zu dieser Kategorie können auch organischen Polymeren gezählt werden. In diesen Polymeren ist entweder ein Salz gelöst oder das Polymerrückgrat ist geladen und die entsprechenden Gegenionen sind beweglich.

Eine Verbindung aus beiden Klassen können Glaskeramiken herstellen. Diese bestehen meist großteils aus kristallinen Bereichen, die von einer Glasmatrix umschlossen werden. Somit werden die hohen Leitfähigkeiten der kristallinen Ionenleiter mit den Vorteilen von Gläsern verbunden. Glaskeramiken sind im Gegensatz zu reinen kristallinen Ionenleitern nicht porös, da die Glasmatrix die Lücken zwischen den Kristallkörnern auffüllt, was vor allem der Leitfähigkeit und Stabilität zu Gute kommt. Ein prominenter Vertreter dieser Klasse sind Li–Al–Ge- und Li–Al–Ti-Phosphate bzw. eine Mischung aus beiden. Werden diese glasförmig hergestellt, können daraus schnelle Lithium-Ionenleiter auskristallisiert werden, die eine NASICON (*Na-Super Ionic Conductor*) analoge Struktur aufweisen (Vgl. Abb. 2.7). Diese Kristallite werden hauptsächlich von nicht kristallisiertem Material und $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ -Ausscheidungen umgeben und bilden so eine Glaskeramik mit einer Lithium-Ionenleitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Eine Nebenrolle bilden Komposite, bei denen Ionenleitung an Grenzflächen genutzt wird. Hierbei wird ein Lithium-Ionenleiter mit einem Isolatormaterial kombiniert, wobei Lithium-Ionen an der Oberfläche der Isolatorpartikel adsorbieren und eine Raumladungszone ausgebildet wird. Durch die Adsorption wird die Anzahl an freien Gitterplätzen für Lithi-

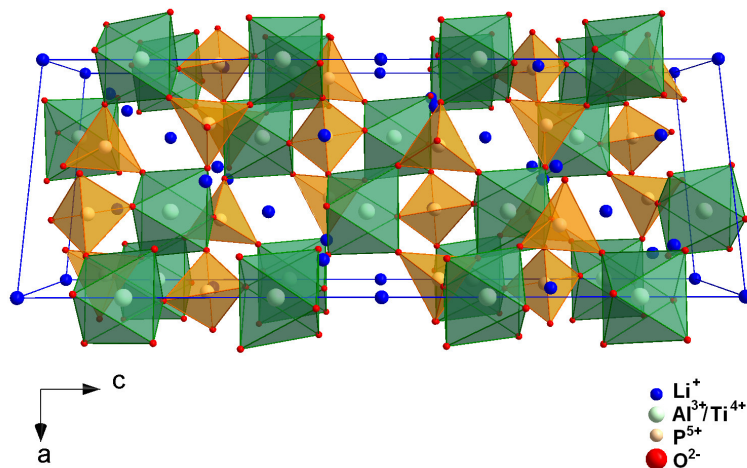


Abbildung 2.7: LATP in NASICON-Struktur mit eckenverknüpften PO₄-Tetraedern und TiO₆- bzw. AlO₆-Oktaedern.

um im Ionenleiter erhöht und somit auch die Leitfähigkeit gesteigert. Komposite erreichen aber, auch durch die geringe Zahl der ausgebildeten Perkolationspfade entlang der Raumladungszone, meist nicht die Leitfähigkeiten kristalliner oder glasartiger Lithium-Ionenleiter.

2.5 Festkörperbatterien^[54]

Die erwähnten Festelektrolyte können selbstverständlich auch in Festkörperbatterien eingesetzt werden. Die Art der Festkörperbatterie entscheidet dabei über die Art des Festelektrolyten. Generell lässt sich zwischen Dünnschichtfestkörperbatterien und Volumenbatterien unterscheiden.

Dünnschichtbatterien weisen eine relativ geringe Energie- und Leistungsdichte auf, haben aber Vorteile was ihre Abmessungen, Gewicht und Verarbeitungsmöglichkeiten betrifft. Durch die geringe Dimension werden sie auch als Mikrobatterien bezeichnet und in elektronischen Kleinstgeräten eingesetzt. Der schichtartige Aufbau ermöglicht die direkte Aufbringung auf Mikrochips. Dabei können viele Abscheidungsverfahren, wie Sputtern, Sol-Gel-Verfahren, PLD oder chemische Gasphasenabscheidung eingesetzt werden.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Es können dadurch auch mehrere Batterien aufeinander abgeschieden werden, um die Spannung zu erhöhen. Nachteilig bleibt dabei die relativ niedrige Kontaktfläche von Elektrolyt und Aktivmaterialien, was die Leistungsdichte durch den vergleichsweise höheren Ladungstransferwiderstand limitiert. Die verwendeten Aktivmaterialien und Elektrolyte müssen kompatibel zum verwendeten Abscheidungsverfahren sein. Dadurch ist die Auswahl oft eingeschränkt, was vor allem für kristalline Materialien problematisch ist, da hohe Temperaturen erforderlich sind, um eine Kristallisation herbeizuführen.

Für Primärzellen wird als Anodenmaterial meist aufgedampftes Lithium-Metall verwendet und als Elektrolyt LiPON oder Derivate, welche durch Sputterverfahren aufgebracht werden können. Die Kathodenmaterialien werden ebenfalls gesputtert, es werden aber auch PLD und Sol-Gel-Verfahren eingesetzt. Hierbei werden vor allem LCO, LiNiO₂ oder LiMn₂O₄ verwendet. Die höchsten Stromdichten und Kapazitäten wurden allerdings mit einer SiSnON-Anode in Kombination mit LiPON und LCO als Kathode erreicht. Diese Dünnschichtbatterie konnte bis zu 5 mA/cm² Stromdichte bei Kapazitäten von etwa 400 mA h g⁻¹ liefern^[55].

Eine erste Version einer Volumen-Festkörperbatterie haben BIRKE *et. al.*^[56] gezeigt. Sie verwendeten dabei direkt aufeinander gesinterte Kathoden-, Anoden- und Elektrolyt-Pellets, um einen massiven Block zu generieren. Später wurde die Anoden- und Kathodenseite so poliert, dass die gesamte Batterie vergleichsweise dünn ausfiel und somit eher einer Dünnschichtbatterie ähnelte. Als Anodenmaterial wurde LTO, als Kathodenmaterial LiMn₂O₄ und als Elektrolyt LATP eingesetzt.

Derzeitige Ansätze für Volumenbatterien hingegen verwenden einen deutlich komplexeren Aufbau, werden deutlich dicker ausgeführt werden und sind daher prinzipiell in der Lage höhere Energiedichten zur Verfügung zu stellen. Die niedrige Ionenleitfähigkeit im Aktivmaterial wird durch den Zusatz von Festelektrolyt ausgeglichen, so dass Perkolationspfade in der Kathode entstehen, die eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen. Es hat sich bisher gezeigt, dass ein Anteil von etwa 30 % genügt, um eine Leitfähigkeit zu erreichen, die Batterien bis 500 µm Dicke ermöglicht^[57]. Um eine Vermischung der Bestandteile

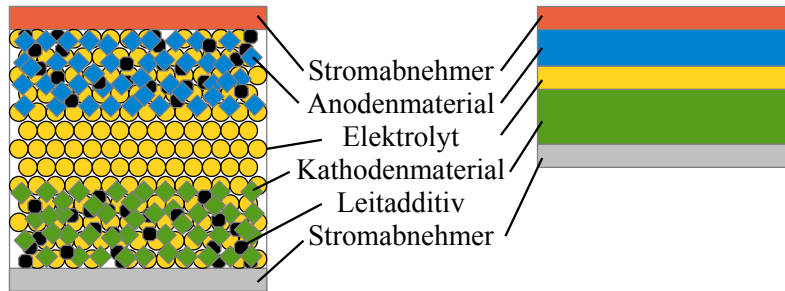


Abbildung 2.8: Links: Volumenfestkörperbatterie, bei der Aktivmaterial in die Elektrolytmatrix eingebettet ist. Zusätzlich vorhandenes Leitadditiv stellt die elektronische Leitfähigkeit sicher. Rechts: Dünnschichtfestkörperbatterie, bei der die Aktivmaterialien und der Elektrolyt als fester Block geschichtet sind.

durch Diffusion und damit Bildung ungewollter Phasen zu vermeiden, wird in der Regel auf Sintern verzichtet. Die mechanische Stabilität ist durch isostatisches Verpressen allein allerdings nicht gegeben. Abhilfe kann aber durch Hinzufügen eines polymeren Bindematerials, ähnlich zu Elektroden in flüssigbasierten Batterien, geschehen. Hier zählt neben PVDF vor allem PIB^[58] zu aussichtsreichen Kandidaten.

Die Verwendung eines solchen Binders erlaubt auch die Herstellung von Festkörperbatterien durch Rakeln. Dies ermöglicht eine sehr dünne Ausführung der Elektrolyttrennschicht zwischen Anode und Kathode, wodurch die Energiedichte weiter erhöht werden kann. Insgesamt sind Volumenfestkörperbatterien mit Energiedichten von bis zu 800 Wh L^{-1} denkbar, was einer Verdopplung der Energiedichte herkömmlicher Lithium-Ionen-Technik gleich käme^[55]. Bisher gibt es allerdings nur wenige Prototypen^[59].

2.5.1 Grenzflächenmodifikation in Festkörperbatterien

Auch die Verwendung von Festelektrolyten und die dadurch entstehenden Fest-Fest-Grenzflächen bringen Probleme mit sich. Bei Ersatz des Flüssigelektrolyten durch einen Festkörperelektrolyten müssen Verfahren gefunden werden, um beide miteinander in Kontakt zu bringen. Beide Materialien liegen meist partikulär vor, was bedeutet, dass abhängig von der Partikelgeometrie kein flächiger Kontakt, ähnlich zu Korngrenzen in Festelektrolyten, besteht. Diese eingeschränkte Kontaktfläche kann einen Flaschenhals bei der

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Leitung von Ionen darstellen. Zudem sind die Methoden, um den Kontakt herzustellen, entscheidend. In der Regel wird hierzu lediglich Druck^[57,60] verwendet. Dieser stellt aber keine dauerhafte Verbindung her, sondern die so erzeugte Kompositkathode zerfällt meist, wenn der Druck verringert wird.

Um die Kontaktfläche zu vergrößern, können relativ weiche Materialien, wie schwefelbasierte Elektrolyte verwendet werden. Diese verformen sich unter Druck so weit, dass kleine Lücken ausgefüllt werden können. Zudem gibt es in dieser Materialklasse sehr gute Ionenleiter mit relativ breitem elektrochemischem Fenster^[7,8]. Jedoch treten an der Grenzfläche dieser Elektrolyte zu Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 , aber auch den Spinellkathoden nicht unerhebliche Widerstände auf, die den Schluss nahelegen, dass beide Materialien miteinander reagieren und eine resistive Zwischenschicht gebildet wird. Dies ist vor allem bei der Verwendung von schwefelbasierten Elektrolyten in Kombination gängigen Elektrodenmaterialien, die in der Regel oxidisch sind, problematisch. Auch hier kann eine Grenzflächenmodifikation zu einer Verminderung der Zellwiderstände führen^[61–63].

Eine zusätzliche, die Kathodenpartikel umhüllende, Schicht kann eine Reaktion mit dem Elektrolyten verhindern. Sie hält beide Schichten voneinander getrennt und darf keine Diffusion, außer der von Lithium-Ionen, zulassen. Die Schutzbeschichtung unterscheidet sich von den Kathodenbeschichtungsmaterialien in Flüssigbatterien, da sie keinerlei saurem Medium ausgesetzt wird und der Fokus eher auf guter und selektiver Ionenleitfähigkeit liegt. Hier haben sich vor allem LiNbO_3 und LiTaO_3 in ihrer amorphen Form als geeignet herausgestellt. Ihnen gemein ist ein schweres Übergangsmetalloxid, das stabiler ist, als das korrespondierende Sulfid, und eine Lithium-Ionenleitfähigkeit von bis zu $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ aufweist.

Eine vielversprechende Möglichkeit besteht darin, Elektrolyt und Elektrodenmaterial auf einander anzupassen, um strukturelle und chemische Ähnlichkeit zu gewährleisten. Dies soll Grenzflächenwiderstände reduzieren und parasitäre Reaktionen unterbinden. Im Hinblick auf die Anwendung von LNMO–Spinellkathoden wird an Festelektrolyten mit Spinellstruktur geforscht. Die zu Grunde liegende Idee ist dabei, dass bei gleichen Gitterab-

ständen die Perkolationspfade der Lithium-Ionen über die Grenzfläche hinaus fortgeführt werden können. Diese Idee ist als *matching interfaces concept*^[64] bekannt.

2.6 Grenzflächenuntersuchung durch Hochspannungs-Impedanzspektroskopie^[65]

Da Grenzflächen in der Regel sehr dünn sind, gestaltet sich die Untersuchung mit bildgebenden Techniken meist als schwierig. Ebensolches gilt für die bereits erwähnten Schutzbeschichtungen, die ähnlich geringe Ausdehnungen haben können. Innerhalb von Ionenleitern oder Batterien können diese Grenzflächen den Gesamtwiderstand dominieren. Wird eine Batterie in einen Stromkreislauf eingebracht, so fällt die Spannung entsprechend der im Kreis vorhandenen Widerstände ab. Sollten die Grenzflächen auch im gesamten Stromkreis den Widerstand dominieren, fällt auch hier ein Großteil der Spannung ab. Dies zieht aufgrund der kleinen Dimension solcher Grenzflächen enorme Feldstärken nach sich, welche die ionische Leitfähigkeit beeinflussen können.

Viele ionische Leiter zeigen eine nichtlineare Spannungsantwort und reagieren auf eine Erhöhung der Feldstärke oberhalb von etwa 50 kV cm^{-1} mit einer Zunahme ihrer ionischen Leitfähigkeit. Fällt beispielsweise 1 V an einer Grenzfläche der Dicke von 10 nm ab, so entstehen bereits Feldstärken von 1 MV cm^{-1} . Die Untersuchung des nichtlinearen Verhaltens kann dabei Rückschlüsse auf die Art des Ladungstransports an Grenzflächen liefern. Eine Modellierung des Verhaltens ermöglicht zudem eine Abschätzung der Ausdehnung und Geometrie von Grenzflächen in komplexen Systemen wie Glaskeramiken oder Festkörperbatterien.

Während sich die Stromdichte im linearen Bereich durch eine angelegte Spannung gemäß dem OHMschen Gesetz $j = \sigma E$ ausdrücken lässt, wird diese im nichtlinearen Bereich durch eine Potenzreihe mit Termen höherer Ordnung beschrieben.

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

$$j(E) = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 + \dots \quad (2.1)$$

Da σ_1 meist viel größer ist als σ_3 , dominiert σ_1 bei niedrigen Feldstärken. Bei höheren Feldstärken gewinnen nicht lineare Anteile dann an Gewicht. Da Impedanzspektroskopie auf Wechselstrom bzw. -spannung basiert, muss dieser Zusammenhang umgeformt werden, um Stromanteile in Phase j' und außerhalb der Phase j'' zu beschreiben. Für die in Phase liegenden Anteile lässt sich ebenfalls eine Potenzreihe aufstellen.

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} j' &= \sigma'_1 E_0 \sin \omega t + \sigma'_3 E_0^3 \sin^3 \omega t + \dots \\ &= \sigma'_1(\omega) E_0 \sin \omega t + \frac{3}{4} \sigma'_3(\omega) E_0^3 \sin \omega t - \frac{1}{4} \sigma'_3(3\omega) E_0^3 \sin 3\omega t + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hier zeigt sich, dass neben dem linearen Anteil σ'_1 und dem nicht linearen Anteil σ'_3 eine höhere Harmonische bei der dreifachen Frequenz auftaucht. Eine Interpretation von nichtlinearen Stromantworten durch Betrachtung eines einfachen Modells erfolgen, dass Ionensprünge innerhalb einer homogenen Potentiallandschaft beschreibt. Dabei springen Ionen zwischen benachbarten Plätzen über eine Distanz a . Die Abhängigkeit der Stromdichte von der Feldstärke wird dabei über eine Sinus Hyperbolicusfunktion abgebildet.

$$j \propto \sinh \left(\frac{q \cdot a}{2k_B T} E \right) \quad (2.4)$$

j : Stromdichte, q : Ladung, E : Elektrisches Feld.

Reale Ionenleiter sind allerdings viel komplexer und verfügen über eine Verteilung von Sprungdistanzen, Potentialbarrieren und der Energie der Gitterplätze. Um dieser Verteilung Rechnung zu tragen, kann anstelle der realen Sprungdistanz eine scheinbare (apparente) Sprungdistanz eingesetzt werden.

$$j \propto \sinh\left(\frac{q \cdot a_{app}}{2k_B T} E\right) \quad (2.5)$$

a_{app} : apparente Sprungdistanz.

Diese ist eine rein phänomenologische Größe, die in der Regel zwischen 2.5 nm bis 3.5 nm liegt. Wenn, wie bereits erwähnt, der Großteil der Spannung an dünnen Schichten abfällt, kann so über die Feldstärke die Schichtdicke abgeschätzt werden. Im Falle der verwendeten Wechsellspannung muss aus dem Effektivwert die Amplitude durch Multiplikation mit dem Faktor $\sqrt{2}$ berechnet werden.

$$E = \frac{\sqrt{2}\eta}{\delta} \quad (2.6)$$

η : Abfallende Spannung, δ : Schichtdicke, über welche die Spannung abfällt.

2.7 Modellsysteme

Sowohl in Festkörper- als auch in Flüssigelektrolytbatterien wurden die meisten Studien zu beschichteten Kathodenmaterialien an Kompositkathoden durchgeführt. Das bedeutet, dass die Kristallite des Kathodenmaterials zunächst vollständig oder teilweise mit einer Intermediärschicht umhüllt wurden und anschließend in Kontakt zum Elektrolyten und Stromabnehmer gebracht wurden. Dabei kommen auch verschiedene Additive zum Einsatz, wie polymere Binder, welche die mechanische Stabilität gewährleisten sollen oder kohlenstoffbasierte Leitadditive, welche die elektronische Leitfähigkeit erhöhen können. Diese Kompositkathoden eignen sich für die Untersuchung von Transporteigenschaften an einzelnen Grenzflächen nur bedingt, da deren Komplexität sehr hoch ist und die Zahl der Grenzflächen selbst nicht wohldefiniert und nur schlecht quantifizierbar ist.

Abhilfe schaffen hier Modellsysteme, bei denen Vorstufen des Kathodenmaterials direkt auf einen Stromabnehmer aufgebracht werden, um dort kristallisieren zu können. Dabei können verschiedene Verfahren, wie Magnetron-Sputtern, PLD-Verfahren oder auch Rotationsbeschichtung (*spin coating*) verwendet werden. Auf die so entstehende Katho-

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

denschicht kann anschließend in einem ähnlichen Verfahren die entsprechende Intermediärschicht aufgebracht werden. Dadurch entstehen einzelne definierte Grenzflächen von bekannter Größe. Dies erleichtert die elektrochemische Charakterisierung und die Zuordnung von einzelnen Phänomenen zu den jeweiligen Grenzflächen oder Volumenphasen erheblich. Ein weiterer Vorteil besteht in der morphologischen und chemischen Charakterisierung, die durch den schichtartigen Aufbau deutlich einfacher ist und den Einsatz von Techniken wie ToF-SIMS erleichtert.

Diese Modellsysteme wurden bisher lediglich in einigen wenigen Arbeiten beleuchtet. Dabei ergab sich weder ein einheitliches Bild, noch konnten die Transportprozesse an den entstehenden Grenzflächen und durch Volumenphasen charakterisiert werden. Obwohl der Ladungstransport an Grenzflächen gerade im Bezug auf Festkörperbatterien ein entscheidender Faktor für leistungsstarke Zellen darstellt, ist er doch nur rudimentär verstanden.

Es zeigt sich jedoch, dass eine flächige Intermediärschicht den Zellwiderstand deutlich erhöht. BAGGETTO *et al.*^[66] zeigten Impedanzspektren von Vollzellen, in denen über Magnetronspütern mit Zinkoxid bzw. LiPON beschichtete LNMO–Dünnschichtkathoden in Kombination mit einem Flüssigelektrolyten und Lithiumanoden verwendet wurden. Dabei erhöhte bereits eine 2 nm dicke Zinkoxidschicht den Zellwiderstand um etwa 50 %. Obwohl LiPON eigentlich ein relativ guter Ionenleiter ist, erhöhte sich der Zellwiderstand bei einer Schichtdicke von nur 40 nm drastisch um 500 % auf insgesamt 1000 Ω . Dies ist um so erstaunlicher, da der reine Schichtwiderstand von LiPON bei gegebenen Abmessungen lediglich 4 Ω entspräche.

Dieser Effekt speziell bei LiPON wurde ebenfalls indirekt durch YADA *et al.*^[59] beschrieben. Sie haben eine Dünnschichtbatterie aus Lithiummetallanode, LiPON als relativ dicke eigenständige Elektrolytschicht (2.5 μm) und LNMO Kathode über PLD Verfahren hergestellt. In dieser Dimension lag der Zellwiderstand allerdings oberhalb von $10^7 \Omega\text{cm}^2$ und damit so hoch, dass die Batterie nicht geladen werden konnte. Es zeigt sich also auch ein Einfluss der Herstellungsmethoden auf die Grenzflächenwiderstände. Durch Einbringung von BaTiO_3 Partikeln an der Grenzfläche zwischen LNMO und LiPON konnte der Zell-

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

widerstand schließlich auf etwa $2500 \Omega\text{cm}^2$ verringert werden. Eine flächige Beschichtung mit BaTiO_3 erhöhte den Widerstand allerdings wieder.

Beide erwähnten Publikationen sind somit die einzigen, die Rückschlüsse auf Grenzflächenwiderstände zwischen LNMO und festen Elektrolyten erlauben. Sie zeigen aber auch Ungereimtheiten auf, die bisher nicht geklärt werden konnten. Viele Festkörperbatterieprototypen, in denen andere Kathodenmaterialien ebenfalls mit ähnlichen Intermediärschichten versehen wurden, zeigen eine Verringerung der Zellwiderstände durch die Grenzflächenmodifikation^[61-63]. Ohne eine solche Grenzflächenmodifikation würde eine Raumladungszone^[67] an der Grenzfläche zwischen Kathodenmaterial und Festelektrolyt auftreten, welche letztlich für hohe Grenzflächen- und damit Gesamtwiderstände verantwortlich gemacht wird.

Die Raumladungszone sollte durch Lithiumadsorption an der Grenzfläche entstehen, was durch das Einführen einer Intermediärschicht, beispielsweise aus dem Ionenleiter LNO, unterbunden werden sollte. Da dieser Effekt speziell bei LNMO bisher nicht gezeigt werden konnte und auch nicht experimentell bewiesen wurde, ist die Raumladungszone als Ursache für die hohen Grenzflächenwiderstände jedoch zweifelhaft.

Ein weitere mögliche Ursache besteht darin, dass bei Fest-Fest-Grenzflächen vermehrt Gitterfehler beim Übergang zwischen Kristalliten des Aktivmaterials und der Intermediärschicht auftreten, die solch hohe Grenzflächenwiderstände^[64] verursachen. Auf dieser Überlegung basiert das *matching interfaces concept*, das leider bisher mangels eines Lithium-Spinellelektrolyten nicht auf LNMO angewendet werden konnte. Ein letztes Problem kann die Mobilität verschiedener Kationen aus dem Aktivmaterial oder dem Elektrolyten neben Lithium sein, das zu einer Veränderung der Struktur und Zusammensetzung beider führt und damit zu hohen Widerständen^[68].

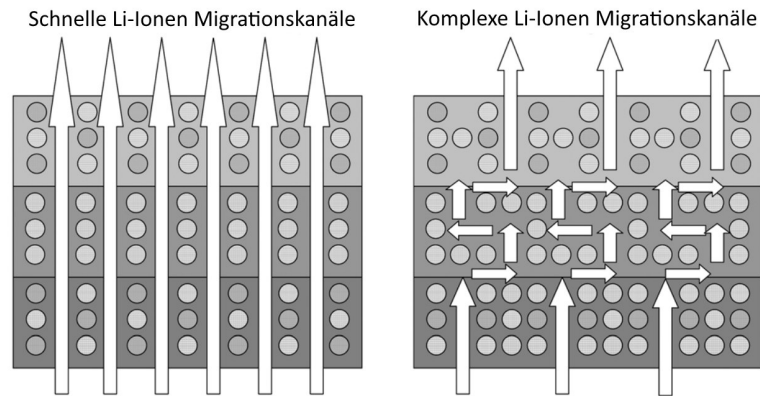


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer Festkörperbatterie^[64] nach dem *matching interfaces concept*. Links: Alle Komponenten weisen die gleiche Kristallstruktur und Gitterabstände auf und ermöglichen schnelle Lithium-Ionenleitung. Rechts: Der Elektrolyt weist deutlich andere Transportpfade für Lithium-Ionen auf, als es Anode und Kathode tun und erhöht somit den Widerstand an der Grenzfläche.

2.8 Sol-Gel-Beschichtung^[69]

Beim Sol-Gel-Prozess handelt es sich um ein Verfahren mit dem meist anorganische Materialien aus kolloidalen Dispersionen hergestellt werden können. Diese kolloidalen Dispersionen werden auch Sol genannt und dienen als Ausgangsmaterial (Präkursor) für verschiedene Weiterverarbeitungsmöglichkeiten. Zunächst wird aus einem Sol ein Gel durch Entfernung des Lösungsmittels hergestellt, wobei typischerweise ein Agglomerationsvorgang der dispergierten Partikel stattfindet. Dieses Gel kann anschließend durch Pyrolyse zunächst in amorphe Festkörper umgewandelt werden. Zudem ist das Erzeugen eines kristallinen Festkörpers durch anschließendes Sintern möglich. Die Verarbeitungsweise eines Sols zum Gel entscheidet über die Eigenschaften des entstehenden Festkörpers.

Zum einen kann durch eine Destabilisierung des Sols selbst, z.B. durch Veränderung des pH-Wertes, eine Gelbildung induziert werden, zum anderen kann durch einen Beschichtungsprozess, wie Tauch- oder Rotationsbeschichtung und damit verbundene Verdunstung des Lösungsmittels, die Bildung eines Gels erreicht werden. Bei Ersterem können durch Trocknung Aero- und Xerogele erhalten werden, die entweder zu porösen Formkörpern gesintert oder zu nanokristallinen Pulvern verarbeitet werden können. Während Aerogele

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

durch eine einfache Trocknung des Lösungsmittels entstehen und dabei einen Großteil ihres Volumens und ihrer Porosität einbüßen, wird das Lösungsmittel bei Xerogelen in superkritischem Zustand entfernt. Dies führt zu sehr porösen Festkörpern, deren Volumen typischerweise zu mindestens 80%^[70] aus Poren besteht.

Bei der Rotationsbeschichtung (*spin coating*) können großflächige, kompakte Schichten erhalten werden. Das Sol wird entweder auf das Substrat aufgetragen, und anschließend überschüssiges Material durch Rotation entfernt oder das Sol direkt während der Rotation aufgebracht. Durch Letzteres besteht die Möglichkeit dickere Schichten herzustellen, da das Lösungsmittel bereits während des Auftrags verdampft. In beiden Fällen entsteht auf der Oberfläche ein homogener Gelfilm. Unter thermischer Behandlung lassen sich die Gele zu kompakten Schichten verdichten, die anschließend ebenfalls pyrolysiert und kristallisiert werden können.

Die verwendeten Lösungsmittel und anorganischen Salze entscheiden über das Agglomerationsverhalten. Bei wässrigen Dispersionen oder bei Wasser-Alkoholgemischen können ungewollt sehr stabile Bindungen zwischen Partikeln über Wasserstoffbrückenbindungen oder Kondensationsreaktionen entstehen. Daher werden meist Alkoxide der Form $M(OR)_n$ bevorzugt, die durch gezielte Hydrolyse und Kondensationsreaktionen Polymerteilchen erzeugen. Dabei werden vor allem Ethanolate und (Iso-)Propylate verwendet. Durch die partielle Polymerisierung wird die Viskosität erhöht und ein Sol wird gebildet. Diese Polymerisierung kann zudem durch teilweise Substitution von Alkoholationen durch Anionen organischer Säuren, wie Essigsäure gesteuert werden.

Die Viskosität kann auch durch den Einsatz organischer Polymere, wie Polyvinylpyrrolidon, erhöht werden. Dabei wird der Pyrrolidonring während der Solbildung durch Verringerung des pH-Wertes teilweise hydrolysiert^[71] und ist durch Bildung von Zwitterionen in der Lage, gelöste Metallionen zu komplexieren (vgl. Abb. 2.10). Dadurch sind auch eine Vielzahl anderer Salze einsetzbar, die nicht hydrolysiert werden können und keine Kondensationsreaktionen erlauben. Durch die filmbildenden Eigenschaften von Polyvinylpyrrolidon können homogene Beschichtungen erhalten werden.

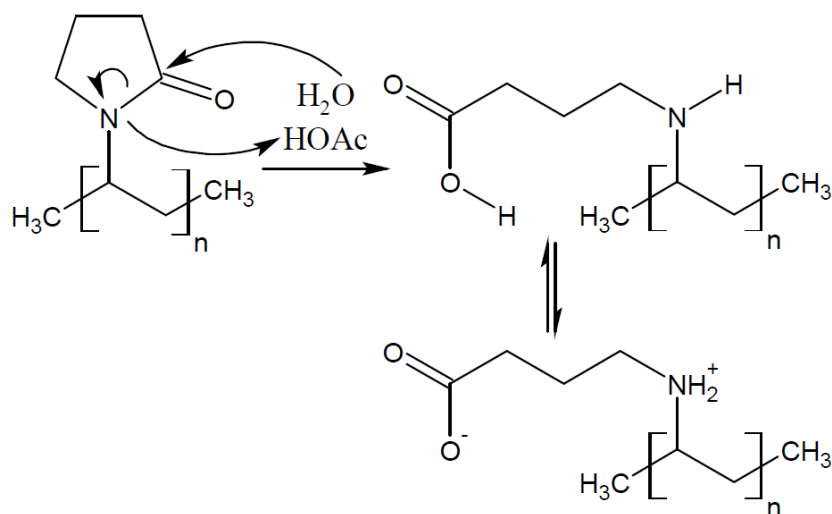


Abbildung 2.10: Hydrolyse von Polyvinylpyrrolidon durch Essigsäure mit anschließender Entstehung eines Zwitterions.

Eine ähnliche Methode stellt das PECHINI-Verfahren^[72] dar. Hierbei werden Kationen zunächst durch eine Carbonsäure mit mehreren Säuregruppen (häufig Zitronensäure) komplexiert. Durch die drei vorhandenen Säuregruppen kann mindestens eine zur Kondensation mit Ethylenglycol benutzt werden. Dieses besitzt wiederum auch zwei Alkoholgruppen und kann mit einer weiteren Säuregruppe kondensieren. So kann ein Sol durch die Erzeugung eines dreidimensionalen Netzwerk entstehen.

Neben der Komplexierung gelöster Metallsalze, können Polymere auch an dispergierte oxidische Partikel, wie beispielsweise SiO_2 , angebunden werden. Dadurch können organisch funktionalisierte Gele erhalten werden. Durch thermische Behandlung und anschließende Pyrolyse können organischen Polymere aber auch entfernt, und dichte Festkörperschichten erhalten werden. Homogene Beschichtungen können meist im Dickenbereich von etwa 10 nm bis 400 nm^[73] erhalten werden, oberhalb dessen können sich durch austreibendes Lösungsmittel leicht Risse^[74] bilden. Dickere Schichten von üblicherweise bis zu 2 μm können aber durch mehrstufige Beschichtungsprozesse erhalten werden. Hier können polymere Additive während der Trocknung des Filmes Risse durch ihre Duktilität verhindern^[75].

2 Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

Die Eigenschaften der zu beschichtenden Fläche haben Einfluss auf das Beschichtungsverfahren. Beim Tauchbeschichten (*dip coating*) wird das zu beschichtende Substrat in das Sol eingetaucht und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit herausgezogen. Dabei verdampft das Lösungsmittel und es bildet sich ein Gel. Die Verdunstungsrate des Lösungsmittels ist dabei ein Maß für die zu erreichende Geschwindigkeit und Dicke der Schicht. Dieses Verfahren eignet sich besonders für preisgünstige Präkursoren, da das Substrat vollständig umhüllt werden muss. Vorteilhaft ist allerdings, dass die Größe des Substrates nahezu beliebig ist. Eine geringere Substratmenge ist beim *spin coating* von Nöten. Bei diesem, üblicherweise auch bei Siliziumwafern eingesetzten Verfahren, wird der Präkursor auf ein meist rundes Substrat aufgebracht und durch Rotation darauf verteilt. Überschüssiger Präkursor wird über die Substratränder abgeführt und das Lösungsmittel verdampft vergleichsweise schnell.

Bei der thermischen Nachbehandlung werden niedrige Temperaturen bevorzugt, um eventuelle Diffusion von Ionen in das Substrat zu unterbinden. Bei anschließender Oxidation von Polymerresten oder zur Erzeugung kristalliner Phasen bei hohen Temperaturen muss daher ein kompatibles, oxidationsstabiles Substrat eingesetzt werden. Hier bieten sich vor allem Substrate aus den Reinelementen Gold oder Platin an.

3 Übersicht zu den Publikationen

Der kumulative Anteil dieser Dissertation beinhaltet eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den jeweiligen Veröffentlichungen, deren Diskussion und eine Darlegung des Eigenanteils. Zur Vereinheitlichungen wurden Grafiken übersetzt und nachbearbeitet. Die Urheberrechte liegen bei den jeweiligen Fachzeitschriften. Eine detaillierte Fassung der jeweiligen Abschnitte findet sich in diesen Veröffentlichungen:

M. Gellert, K. I. Gries, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'Grain boundaries in an LATP-type fast lithium ion conducting glass ceramics: Microstructure and nonlinear ion transport properties', *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 22675-22678.

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin-film cathodes on gold-coated stainless steel substrates: Formation of interlayers and electrochemical properties', *Electrochim. Acta* **133** (2014), 146-152.

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Müller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling, 'Charge Transfer across the Interface between LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films', *J. Electrochem. Soc.* **162** (2015) A754-A759.

M. Sachs, M. Gellert, M. Chen, S. R. Kachel, H. Zhou, M. Zugermeier, M. Gorgoi, B. Roling, J. M. Gottfried., 'LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ High-Voltage Cathode Coated with Li₄Ti₅O₁₂: A Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Study', PCCP *accepted*.

3 Übersicht zu den Publikationen

M. Gellert, K. I. Gries, E. Pfeifer, J. Sann, K. Volz, B. Roling, 'Determining the charge-transfer resistance at the interface of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Films and LiNbO_3 lithium ion conductors', *Solid State Ionics* *submitted*.

3.1 Korngrenzen in LTP-artigen schnellen Lithium-Ionenleiterkeramiken: Mikrostruktur und nichtlineare Ionen-Transporteigenschaften

Reprinted and adapted with permission from

Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 22675-22678

*„Grain boundaries in an LTP-type fast lithium ion conducting glass ceramics:
Microstructure and nonlinear ion transport properties“*

M. Gellert, K. I. Gries, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling

Copyright 2012 American Chemical Society

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Transporteigenschaften und die Mikrostruktur einer Lithium-ionenleitenden Glaskeramik mittels Impedanzspektroskopie unter hohen elektrischen Feldstärken und hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie untersucht.

Vorangegangene Arbeiten^[76] im Bereich der Lithium-Ionen leitenden Festkörper hatten gezeigt, dass zwar hohe Leitfähigkeiten innerhalb kristalliner Bereiche (Körner) erreicht werden können, jedoch zusätzliche hohe Korngrenzenwiderstände auftreten, welche die Leitfähigkeit letztlich bestimmen. Speziell im Falle der kommerziell erhältlichen OHARA LICGC (*Lithium Ion Conducting Glass Ceramic*) bestand hohes Interesse am Verständnis dieser Effekte, da sie sich für die Verwendung in Lithium-Sauerstoff Batterien eignet.

Die Glaskeramik enthält kristalline Bereiche, welche eine NASICON Struktur aufweisen und somit eine Leitfähigkeit für Lithium-Ionen von bis zu $1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ erreichen können^[76]. Prinzipiell bietet sich damit der Einsatz in Festkörperbatterien an, jedoch wird die Gesamtleitfähigkeit der Glaskeramik durch Korngrenzenwiderständen auf $1 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ verringert. Im Bezug auf die Anwendbarkeit ist das Verständnis dieser

3 Übersicht zu den Publikationen

recht hohen Korngrenzenwiderstände daher essentiell. Meist werden Raumladungszonen für Korngrenzenwiderstände verantwortlich gemacht, jedoch wurde in einer vorangegangenen Arbeit^[76] Hinweise gefunden, die die Anwendbarkeit dieser Theorie einschränken.

Bei Impedanzmessungen unter Verwendung von hohen Wechselfspannungen zeigte sich eine Erhöhung der Korngrenzenleitfähigkeit, die sich bei Gesamtspannungen von bis zu 1000 V_{rms} um den Faktor 10 erhöhte. Die Kornleitfähigkeit selbst blieb dabei nahezu unverändert (vgl. Einsatz in Abb. 3.1).

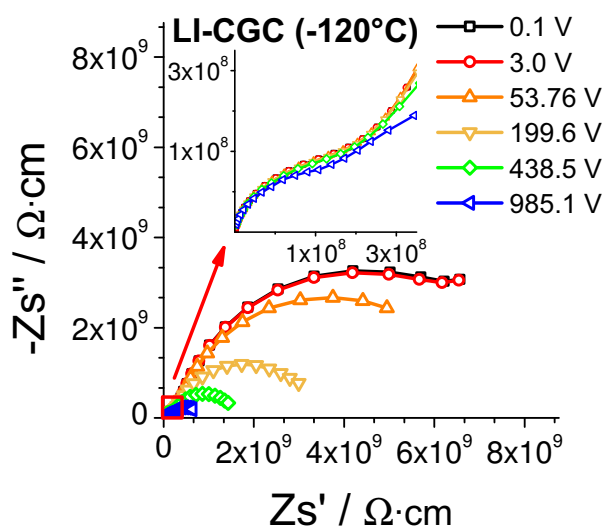


Abbildung 3.1: Impedanzspektren der LICGC bei verschiedenen Wechselfspannungen. Im Einsatz ist der Bereich der Kornleitungsprozesse bei hohen Frequenzen vergrößert dargestellt.

Um quantitative Informationen aus den Messergebnissen zu gewinnen, wurde ein empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der ionischen Leitfähigkeit dünner Schichten verwendet^[65]. Dieses Modell wurde auf die ionische Leitfähigkeit bei niedrigen Feldstärken normiert. Da statt Gleichspannung Wechselfspannungen verwendet wurden, musste das Modell dahingehend angepasst werden. Schließlich konnte die feldabhängige normierte Korngrenzenleitfähigkeit $\sigma_{norm.}$ erhalten werden, mit der eine Abschätzung der Korngrenzendicke δ_{gb} möglich wurde.

3 Übersicht zu den Publikationen

$$\sigma_{norm.}(\eta_{gb}) = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{qa_{app}\eta_{gb}}{2k_B T \delta_{gb}} \right)^2 \quad (3.1)$$

η_{gb} : Spannungsabfall pro Korngrenze, q : Ladung des mobilen Ions, a_{app} : Scheinbare Sprungdistanz der Ionen.

Die erhaltenen Leitfähigkeiten können somit als Funktion der angelegten Spannung pro Korn dargestellt werden, wodurch unter Zuhilfenahme eines Standardwertes von 3 nm^[65] für die scheinbare Sprungdistanz die Korngrenzendicke zu 7.5 nm abgeschätzt werden konnte (vgl. Abb. 3.2).

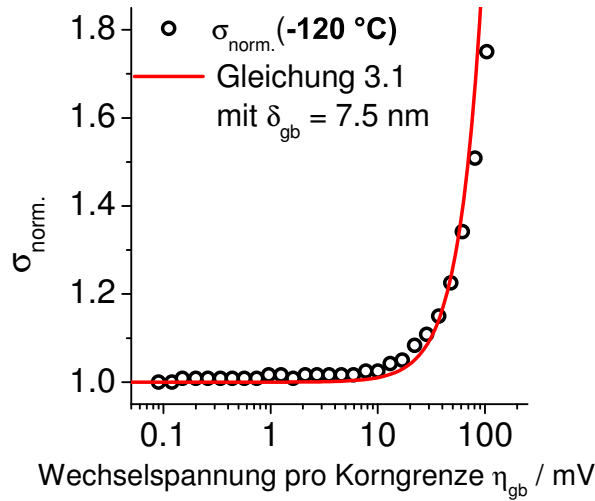


Abbildung 3.2: Normierte Korngrenzenleitfähigkeit der LICGC im schwach nichtlinearen Bereich und Fit mit Gleichung (3.1).

Das Raumladungszonenmodell geht von einer einzigen dünnen Korngrenze ($\delta_{gb} < 1 \text{ nm}$) aus. Diese verfügt über eine einzige Energiebarriere, deren Höhe sich an der Aktivierungsenergie bemessen lässt. Allerdings beträgt die Differenz der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeitsprozesse von Korn und Korngrenze lediglich 30 meV. Diese Spannung pro Korngrenze wird um ein vielfaches überschritten, dennoch konnte nur ein schwach nichtlinearer Effekt oberhalb von $\eta_{gb} = 30 \text{ mV}_{rms}$ festgestellt werden. Im Falle einer einzelnen Barriere hätte die Korngrenzenleitfähigkeit das Niveau der Kornleitfähigkeit erreichen müssen. Um diesen Effekt zu erreichen, muss jedoch η_{gb} auf über 500 mV_{rms} erhöht werden, was den Schluss zulässt, dass mehrere Barrieren in Serie vorliegen.

3 Übersicht zu den Publikationen

Zur Aufklärung des Ursprungs dieser Barrieren wurde im Anschluss die Mikrostruktur mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei konnten verschiedene Typen von Korngrenzen nachgewiesen werden. Zunächst gibt es Körner, die durch einen größeren amorphen Bereich getrennt sind, der wahrscheinlich die Leitung von Ionen zwischen diesen Körnern stark behindert. Zudem gibt es kristalline Bereiche, die bereits als isolierende $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ Ausscheidungen^[76] aus dem Kristallisationsprozess identifiziert und tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Zwischen den Kristallkörnern gibt es, je nach relativer Orientierung der Kristallebene beider Körner, entweder scharfe Korngrenzen bei starker Abweichung beider Orientierungen (*Type-A*) oder stark ausgedehnte Korngrenzen bei ähnlicher Orientierung (*Type-B*), siehe Abb. 3.3).

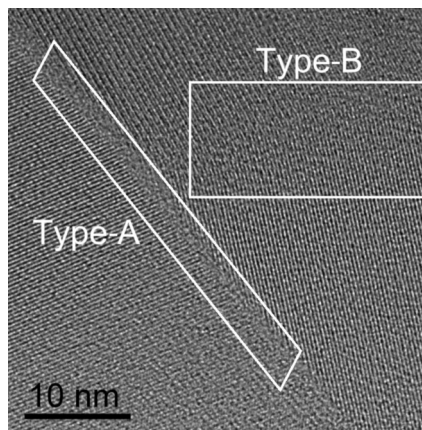


Abbildung 3.3: HR-TEM Aufnahme, die beide Korngrenzentypen veranschaulicht. *Type-A* zeigt den amorphen Bereich zwischen Körnern mit stark unterschiedlicher Orientierung, während *Type-B* einen breiteren Übergangsbereich zwischen den Körnern zeigt.

Weiterhin findet sich in *Type-A* Korngrenzen ein sehr schmaler, amorpher Bereich, der Ionenleitung vermutlich stark behindert. Daher findet Ionenleitung vermutlich über *Type-B* Korngrenzen statt, bei denen die Kristallorientierung kontinuierlich von einem in das andere Korn über einen größeren Bereich übergeht (vgl. $\delta_{gb} = 7.5$ nm). Die relativ niedrige Aktivierungsenergie­differenz würde dann ebenso durch die auftretenden Kristalldefekte^[54] in diesem Bereich erklärt.

Diskussion des Eigenanteils

Die untersuchten Proben wurden von der TOYOTA MOTOR CORPORATION, vertreten durch Herrn Dr. YADA und Herrn Dr. ROSCIANO, zur Verfügung gestellt. Die Konzeption und Durchführung der Experimente wurden von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. ROLING erarbeitet. Ich führte alle experimentellen Arbeiten, mit Ausnahme der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die entsprechende Präparation, welche von Frau Dr. GRIES übernommen wurden, selbstständig durch. Die Erstellung des Manuskriptes wurde hauptsächlich von mir übernommen, wobei auch Teile von Herrn Prof. ROLING verfasst wurden. Ich übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift PHYS. CHEM. C eigenständig. Herr Prof. ROLING, Frau Prof. VOLZ, Herr Dr. YADA und Herr Dr. ROSCIANO haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Herr Prof. ROLING übernahm die Betreuung des Projektes.

3.2 Lithiumnickelmanganat Dünnschichtkathoden auf gold-beschichteten Edelstahlsubstraten: Ausbildung von Zwischenschichten und elektrochemische Eigenschaften

Electrochimica Acta 133 (2014) 146-152

„LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin-film cathodes on gold-coated stainless steel substrates: Formation of interlayers and electrochemical properties“

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kombination von Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung von grundlegenden Eigenschaften eines Kathodenmaterials vorgestellt. Dabei wird insbesondere die Verknüpfung von elektrochemischen Messmethoden mit Verfahren, die chemische und morphologische Charakterisierung ermöglichen, demonstriert. Stahlsubstrate wurden galvanisch vergoldet und anschließend in einem Sol-Gel basierten Prozess durch *spin coating* mit LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-Kathoden in verschiedenen Schichtdicken beschichtet. Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften und Morphologie der erhaltenen Dünnschichtkathoden charakterisiert.

Das Ziel der Erhöhung der Zellspannung in Lithium-Ionenbatterien durch neue Kathodenmaterialien hat zu der Entdeckung des Spinells LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ geführt, der Entladungsspannungen von etwa 4.7 V vs. (Li⁺/Li) ermöglicht. Ein kommerzieller Einsatz gestaltet sich aber aufgrund geringer Zyklenstabilität als schwierig. Die Ursachen dafür wurden in verschiedenen Arbeiten von PIECZONKA *et al.*^[14,15,32] und anderen Gruppen^[13,77] untersucht, jedoch ergab sich kein einheitliches Bild. Dies lag vor allem daran, dass verschiedene

3 Übersicht zu den Publikationen

Methoden eingesetzt wurden, um das Kathodenmaterial auf den Stromabnehmer aufzubringen. Zudem wurde meist auf störende Additive, wie polymere Binder oder elektronisch leitfähigen Ruß, zurückgegriffen. Um diese Beeinflussung zu vermeiden, wurden in diesem Projekt Dünnschichtkathoden erzeugt, bei denen das Kathodenmaterial in verschiedenen Schichtstärken direkt und ohne Zusätze auf dem Stromabnehmer kristallisiert wurde. Die erzeugten Kathoden wurden dann mit einem Standard-Flüssigelektrolyten und einer Lithium-Gegenelektrode kombiniert. Zu einem solchen Zellaufbau waren bereits im Vorfeld Impedanzstudien bekannt, jedoch wurden keine komplementären Methoden, die eine Untersuchung von Grenzflächen erlauben, angewandt.

Durch Lade- und Entladeexperimente konnte gezeigt werden, dass ab einer Kathodenschichtdicke von etwa 1 μm eine Entladekapazität erhalten werden kann, die der theoretischen Entladekapazität von LNMO nahe kommt. Dabei wurden durch Impedanzspektroskopie drei voneinander separierbare elektrochemische Prozesse gefunden (vgl. Abb 3.4). Einer dieser Prozesse wies eine Spannungsabhängigkeit auf, die mit der Entladespannung von LNMO korreliert. Daher wurde der Prozess als Ladungstransferprozess identifiziert, welcher einen vergleichsweise niedrigen Ladungstransferwiderstand im Bereich von 50 Ωcm^2 aufwies.

Zur Identifizierung der anderen beiden Prozesse wurden die Elektroden mit Hilfe von ToF-SIMS, SEM und STEM-EDX untersucht. Dabei konnten sowohl eine 30 nm dicke SEI zwischen dem Kathodenmaterial und dem Flüssigelektrolyten (vgl. Abb. 3.5), als auch eine 250 nm dicke intermediäre Schicht zwischen Kathodenmaterial und Stromabnehmer nachgewiesen werden. Diese intermediäre Schicht unterteilt sich nochmals in zwei Bereiche. Ein sehr schmaler Bereich (< 10 nm) in direkter Nachbarschaft zur Goldbeschichtung bestand dabei aus Chromoxiden, während der folgende größere Bereich überwiegend Nickel- und Eisenoxide aufwies. Zudem zeigte sich, dass sowohl die Goldbeschichtung als auch das Kathodenmaterial die erwähnten Übergangsmetalle enthielten, wobei Chrom und Eisen nur aus dem Edelstahlsubstrat stammen können.

Durch Fitten der Impedanzspektren konnten die Kapazitäten der einzelnen Prozesse extrahiert und daraus Schichtdicken abgeschätzt werden. Diese wurden mit den Ergebnissen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und ToF-SIMS verglichen. Zusätzlich wurden

3 Übersicht zu den Publikationen

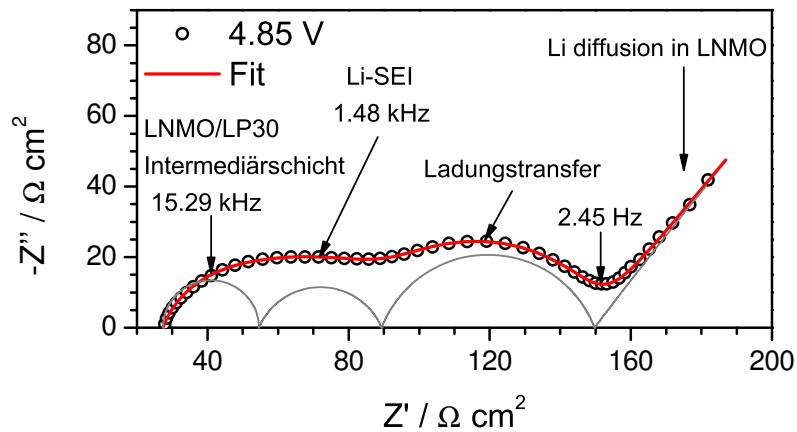


Abbildung 3.4: Impedanzspektrum einer Zelle, bestehend aus der Kathode mit der höchsten Schichtdicke LNMO20L, LP30-Elektrolyt und Lithium-Gegenelektrode bei einer Zellspannung von 4.85 V. In Rot dargestellt ist zudem der Fit, der sich aus einzelnen R-CPE-Gliedern (grau) zusammensetzt.

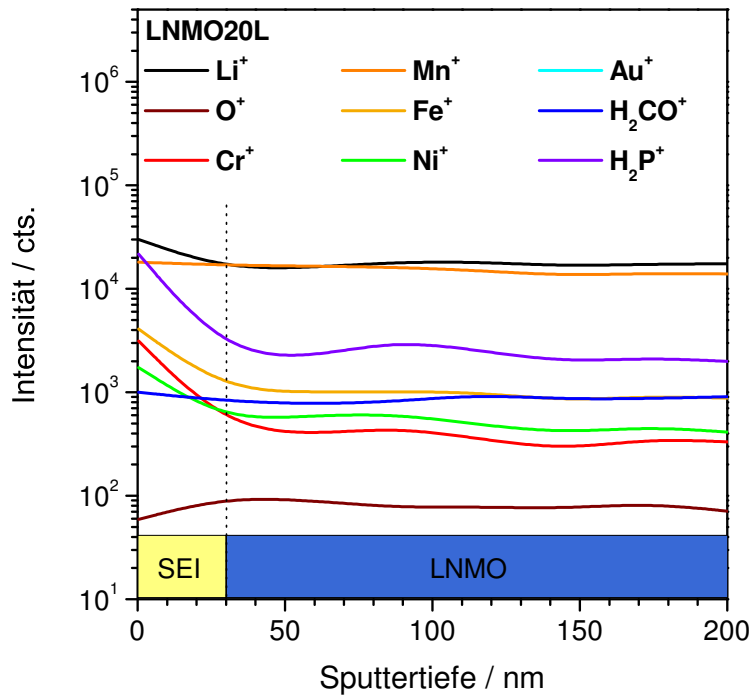


Abbildung 3.5: Tiefenprofil der Kathode LNMO20L nach den elektrochemischen Experimenten. Erkennbar sind der Anstieg der Signalintensität sämtlicher vorhandener Übergangsmetalle, Lithium und den Abbauprodukten des Elektrolyten (Durch H_2P^+ und H_2CO^+ repräsentiert) an der Oberfläche der Kathode.

3 Übersicht zu den Publikationen

Vergleichsmessungen mit symmetrischen Lithium-Lithium Zellen angestellt, bei denen typische Lithium-SEI Kapazitäten ermittelt wurden. Dabei stimmten die berechneten und gemessenen Schichtdicken des Prozesses bei hohen Frequenzen mit dem SEI zwischen dem Kathodenmaterial und dem Flüssigelektrolyten überein, während der Prozess bei mittleren Frequenzen typische Lithium-SEI Kapazitäten aufwies. Aus der ToF-SIMS Analyse ließ sich zeigen, dass die Kathoden-SEI sowohl aus Metallsalzen des Kathodenmaterials, als auch aus Abbauprodukten des Elektrolyten besteht. Die intermediäre Schicht zwischen dem Goldsubstrat und dem Kathodenmaterial hingegen findet sich nicht im Impedanzspektrum wieder, was den Schluss zuließ, dass diese einen sehr geringen Widerstand aufweist und somit nicht in signifikanter Weise zur Zellimpedanz beigetragen hat.

Diskussion des Eigenanteils

Die Synthese, elektrochemische Charakterisierung und Untersuchung der Struktur mittels AFM und XRD wurden in der praktischen Phase der Bachelorarbeit von Herrn SPANNENBERGER gemeinsam mit mir durchgeführt. Ich leitete im Rahmen dieses Projektes die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Messreihen wurde von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. ROLING übernommen. Die experimentellen Vorarbeiten wurden von mir selbst übernommen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Frau Dr. GRIES und Frau OTT durchgeführt. Die Tiefenprofilierung mittels ToF-SIMS wurde von Frau Dr. ZAKEL durchgeführt. Die Erstellung des Manuskriptes wurde hauptsächlich von mir übernommen, wobei auch Teile von Herrn Prof. ROLING verfasst wurden. Ich übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift *ELECTROCHIMICA ACTA* eigenständig. Herr Prof. ROLING, Frau Prof. VOLZ, Herr Dr. YADA und Herr Dr. ROSCIANO haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Herr Prof. ROLING übernahm die Betreuung des Projektes.

3.3 Ladungstransfer durch die Grenzfläche zwischen Lithiumnickelmanganat–Hochvoltkathoden und Festelektrolytfilmen

The Journal of the Electrochemical Society 162 (2015) A754-A759

„Charge Transfer across the Interface between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films“

M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Müller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling

Reproduced by permission of ECS - Electrochemical Society

In dieser Arbeit wurde der Ladungstransport durch die Grenzfläche zwischen LNMO–Hochvoltkathoden und verschiedenen Festelektrolytfilmen untersucht. Die Kathoden wurden über einen Sol–Gel–Prozess per *spin coating* als Dünnschicht auf Goldsubstraten hergestellt. Anschließend wurden ebenfalls über *spin coating* $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), LiNbO_3 (LNO) bzw. ZrO_2 (ZRO) als Dünnschicht aufgebracht. Die beschichteten Kathoden wurden durch galvanostatische Lade– und Entladeexperimente, EIS, XRD, ToF-SIMS und SEM–EDX charakterisiert.

Das Kathodenmaterial selbst gilt als vielversprechendes Material für den Einsatz in zukünftigen Lithium-Ionenbatterien, sowohl in konventionellen als auch in Festkörperbatterien. Leider bildet sich bei diesem Material in flüssigen Elektrolyten keine stabile SEI aus, was die Zyklenstabilität^[13] beeinträchtigt. Auch in Festkörperbatterien treten hohe Grenzflächenwiderstände auf, die vermutlich von der Entstehung blockierender Phasen an der Grenzfläche herrühren. Dabei werden höchstwahrscheinlich die Festelektrolyte oxidiert. Eine Lösung für beide Probleme bieten hier intermediäre Festelektrolytfilme, welche

3 Übersicht zu den Publikationen

zum einen eine künstliche und stabile SEI darstellen und zum anderen den elektronischen Kontakt des Kathodenmaterials zum eigentlichen Elektrolyten verhindern und somit dessen Oxidation unterbinden. Diese Festelektrolytfilme weisen üblicherweise eine geringere ionische Leitfähigkeit als der Volumenelektrolyt auf, tragen aber durch ihre geringe Schichtdicke nicht wesentlich zum Gesamtwiderstand bei.

In vielen Studien zur Beschichtung von LCO-Kathoden wurde bereits amorphes LNO erfolgreich eingesetzt^[62,63,78,79]. Das Material weist eine relativ hohe ionische Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ auf und ermöglichte niedrige Gesamtwiderstände. Das *matching interfaces concept*^[64] führte zur Auswahl des in Spinellstruktur kristallisierenden LTO. Das Konzept beinhaltet die Idee, dass die Verbindung zweier kristalliner Materialien (Elektrode und Elektrolyt) mit gleicher Kristallstruktur und ähnlichen Gitterparametern zu niedrigen Grenzflächenwiderständen für den Li^+ -Ladungstransfer führen könnte. Da LTO auch als Anodenmaterial eingesetzt wird, wurde es hier in seiner vollständig oxidierten Form verwendet, um elektronische Leitfähigkeit zu unterbinden. Als Referenzmaterial mit niedriger ionischer Leitfähigkeit wurde ZRO eingesetzt.

Die Lade- und Entladeexperimente zeigten, dass Ladung vor allem durch das Redoxpaar $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ gespeichert wird (vgl. Abb. 3.6). Jedoch wiesen die meisten Kathoden, aber insbesondere die Referenzkathode ohne zusätzlichen Elektrolytfilm eine Redoxaktivität um 4 V vs. Li^+/Li auf. Diese Aktivität deutete darauf hin, dass eine unvollständige Substitution von Manganionen auf den 16d Gitterplätzen des Spinells durch Nickel vorlag und dadurch Mn^{3+} vorhanden war, welches zu Mn^{4+} oxidiert werden konnte. Da das Nickeldefizit meist durch Solvataion von Ni^{2+} im Flüssigelektrolyten erfolgt, konnte die Aktivität um 4 V vs. Li^+/Li durch alle Festelektrolytfilme reduziert, im Falle von LiNbO_3 sogar fast gänzlich verhindert werden.

Während die unbeschichtete Referenzkathode einen SEI-Prozess und einen Ladungstransfer in den Impedanzspektren zeigt, sind SEI-artige Prozesse in den beschichteten Kathoden deutlich reduziert. Die mit LNO beschichtete Kathode zeigte einen sehr niederohmigen ($<5 \text{ } \Omega\text{cm}^{-2}$) SEI-Prozess. Bei den mit LTO und ZRO beschichteten Kathoden war dieser Prozess sogar nicht mehr nachweisbar (s. Abb. 3.7). Die Ladungstransferwiderstände

3 Übersicht zu den Publikationen

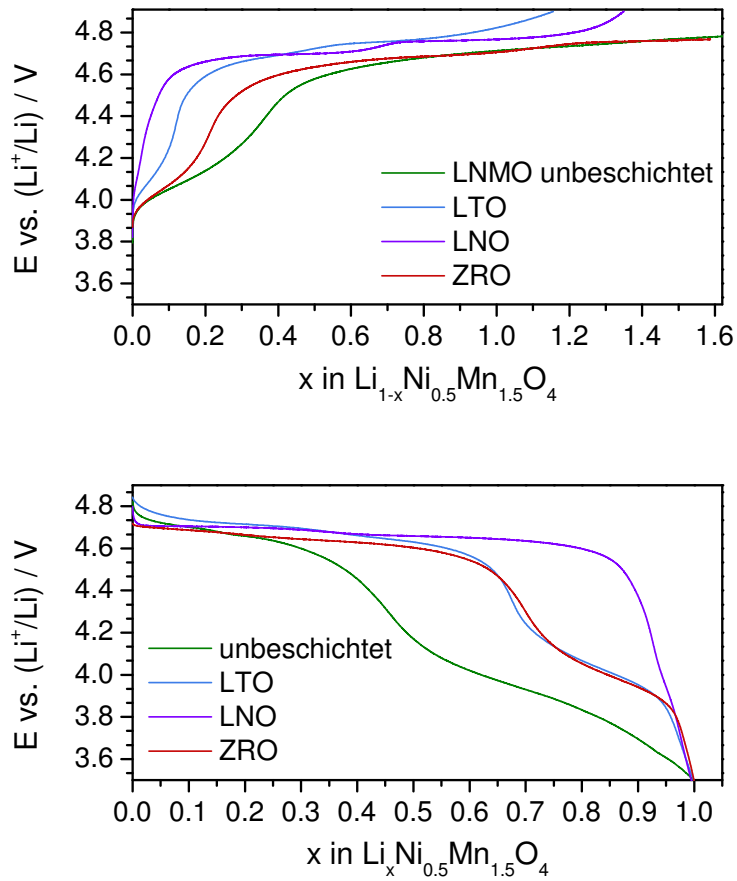


Abbildung 3.6: Galvanostatische Lade- und Entladekurven der unbeschichteten und beschichteten LNMO-Dünnschichtkathode während des zweiten Zyklus. Die zusätzliche Kapazität oberhalb von $x = 1.0$ stammt von der Zersetzung des Elektrolyten.

3 Übersicht zu den Publikationen

wurden durch LTO- und LNO-Beschichtungen im Vergleich zur unbeschichteten Referenz nur leicht erhöht. Einzig die Beschichtung mit ZRO resultierte in hohen Ladungstransferwiderständen, die sich mit den, durch die niedrige ionische Leitfähigkeit ergebenden, hohen Schichtwiderständen zu großen Gesamtwiderständen addierten. Auffallend war zudem, dass sich lediglich bei dieser Kathode ein Impedanzprozess für die Ionenleitung durch das Beschichtungsmaterial feststellen ließ.

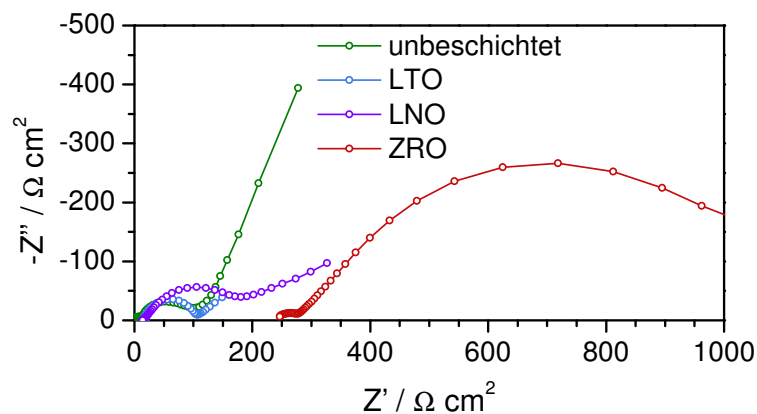


Abbildung 3.7: Impedanzspektren der unbeschichteten und beschichteten LNMO Dünnschichtkathoden bei einem Elektrodenpotential von 4.60 V vs. (Li^+/Li).

Durch FIB-Bearbeitung konnten Querschnitte der Elektroden hergestellt werden und deren Morphologie und Ausmaße mittels SEM untersucht werden (s. Abb. 3.9). Im Falle von LTO und ZRO konnten Kathodenmaterial und Beschichtung nicht unterschieden werden. Die ToF-SIMS Profile zeigten in beiden Fällen eine Durchmischung der Schichten (vgl. Abb. 3.9). Bei der Beschichtung mit LTO fand sogar eine vollständige Durchmischung mit Ionen aus dem Kathodenmaterial statt, wobei die Spinellstruktur beibehalten wurde.

Die Fremdionen in der Beschichtung führen im Falle des ZRO-Beschichtung zu hohen Widerständen, jedoch wurde durch die Einbringung weiterer Übergangsmetalle in die LTO-Beschichtung die Kristallstruktur beibehalten und eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit erzielt, so dass sie sich in den Impedanzspektren nicht mehr nachweisen ließ. Dies führt aber höchstwahrscheinlich zu einem elektronischen Kontakt zum Elektrolyt-

3 Übersicht zu den Publikationen

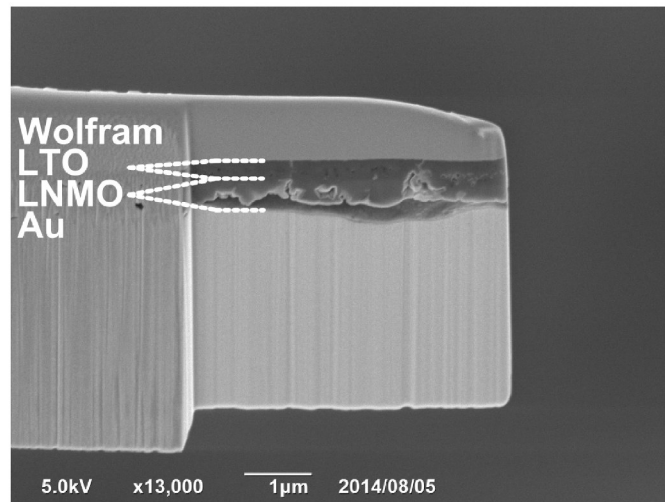


Abbildung 3.8: SEM-Aufnahme einer STEM-Lamelle, welche per FIB aus einer LNMO-Dünnschichtkathode, die mit LTO beschichtet war, präpariert wurde. Durch die Bearbeitung ist der Kontakt des Kathodenmaterials zum Gold-Stromabnehmer teilweise beschädigt worden. Zudem wurde zuvor Wolfram auf der Oberfläche abgeschieden, um Ladung, die bei der Bearbeitung entsteht, abzuleiten.

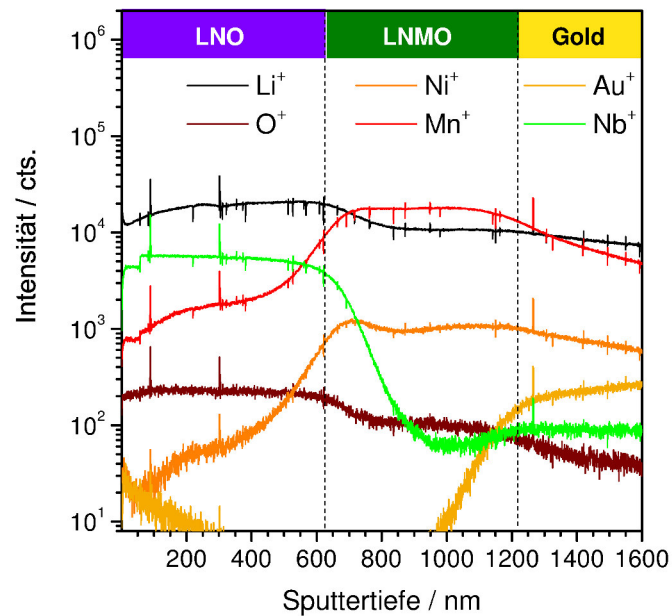


Abbildung 3.9: ToF-SIMS-Tiefenprofil einer mit LNO beschichteten LNMO-Dünnschichtkathode.

3 Übersicht zu den Publikationen

ten, der vermieden werden sollte. Die LNO-beschichtete Kathode lieferte hingegen gute kontrastreiche SEM-Aufnahmen, bei der sich die Beschichtung deutlich vom Kathodenmaterial unterscheiden ließ. Zwar wurde die Bildung einer sehr niederohmigen SEI durch ToF-SIMS-Profilen gefunden werden, jedoch zeigte diese Kathode auch insgesamt niedrige Widerstände und weist somit die besten Eigenschaften als Festelektrolytbeschichtung auf.

Diskussion des Eigenanteils

Die Synthese, elektrochemische Charakterisierung und Untersuchung der Struktur mittels XRD wurden in den sechswöchigen Vertiefungspraktika von Herrn KRANZ, Herrn BRADLER und den jeweils zwölfwöchigen Bachelorarbeiten von Frau HORNBERGER und Frau MÜLLER gemeinsam mit mir durchgeführt. Ich leitete im Rahmen dieses Projektes die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Messreihen wurde von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. ROLING übernommen. Die experimentellen Vorarbeiten wurden von mir selbst übernommen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Frau Dr. GRIES durchgeführt. Die Tiefenprofilierung über ToF-SIMS wurde von Frau Dr. ZAKEL durchgeführt. Die Erstellung des Manuskriptes wurde hauptsächlich von mir übernommen, wobei auch Teile von Herrn Prof. ROLING verfasst wurden. Ich übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift THE JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY eigenständig. Herr Prof. ROLING, Frau Prof. VOLZ, Herr Dr. YADA und Herr Dr. ROSCIANO haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Herr Prof. ROLING übernahm die Betreuung des Projektes.

3.4 Lithiumtitanat beschichtete Lithiumnickelmanganat Hochvoltkathoden: Eine HAXPES-Studie

Physical Chemistry Chemical Physics (accepted)

„ $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ High-Voltage Cathode Coated with $Li_4Ti_5O_{12}$: A Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Study“

M. Sachs, M. Gellert, M. Chen, H. Drescher, H. Zhou, S. R. Kachel, M. Zugermeier, M. Gorgoi, B. Roling and J. M. Gottfried

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine LNMO–Dünnschichtkathode, die mit LTO beschichtet wurde, elektrochemisch charakterisiert und anschließend die oberflächennahe chemische Zusammensetzung untersucht. Die Kathoden wurden als Dünnschicht in einem Sol-Gel unterstützten *spin coating*–Prozess hergestellt und mit LTO beschichtet. Zur Aufklärung der tiefenabhängigen chemischen Zusammensetzung der Oberfläche wurde HAXPES angewendet. Bei HAXPES wird in der Regel Synchrotronstrahlung verwendet, wodurch die Energie durchstimmbare ist. Durch die hohe Energie, mit denen Elektronen auftreffen, wird die mittlere freie Weglänge in der Probe erhöht und somit können Informationen aus tieferen Schichten von bis zu 20 nm erhalten werden. Die Möglichkeit die Energie zu variieren erlaubt zudem ein zerstörungsfreies Erstellen von Tiefenprofilen.

In der Studie zu Festelektrolytbeschichtungen von LNMO–Dünnschichtkathoden (Kapitel 3.3) konnte bereits eine erfolgreiche Beschichtung mit LTO gezeigt und damit eine Umsetzung des *matching interfaces concept* erreicht werden, jedoch deuteten die Ergebnisse der Tiefenprofilierung mittels ToF-SIMS bereits darauf hin, dass sich Verunreinigungen in der LTO–Beschichtung eingefunden hatten. Es zeigte sich, dass Nickel und Mangan in unterschiedlichen Mengen aus der LNMO–Phase mit in die LTO–Phase eingebaut wurden, was wahrscheinlich zu einem gemischten Spinell geführt hat. Nichtsdestotrotz zeigten diese Kathoden einen sehr geringen Widerstand, der vermutlich mit einer Erhöhung der

3 Übersicht zu den Publikationen

elektronischen Leitfähigkeit in der LTO-Phase und einer ionisch hochleitenden Grenzfläche am Übergang zwischen LTO und Flüssigelektrolyten begründet liegt. Daher wurde HAXPES angewandt, um die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche zum Flüssigelektrolyten und der oberflächennahen LTO-Schicht zu analysieren.

Die beschichtete Elektrode wurde mit einem Flüssigelektrolyten und Lithiumanode kombiniert, um ihre Eigenschaften bezüglich Lade- und Entladestabilität zu untersuchen. Zudem wurde sie mit einer unbeschichteten Elektrode verglichen. Dabei wurden Redoxvorgänge beobachtet, die für die Anwesenheit von Mangan(III) sprechen. Darüber hinaus zeigte sich eine Erhöhung der Zyklenstabilität. Nach 100 Zyklen wies die LTO-beschichtete Kathode noch eine restliche Entladekapazität von 60 % auf, während die unbeschichtete auf 35 % Restkapazität abgefallen war (vgl. Abb. 3.10).

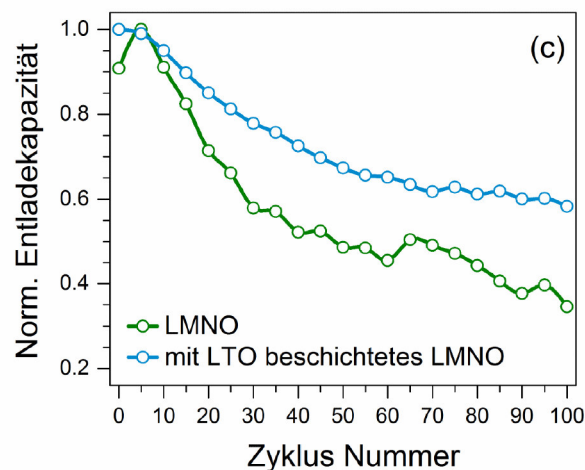


Abbildung 3.10: Normierte Entladekapazität einer unbeschichteten und einer LTO-beschichteten LNMO-Kathode im Verlauf von 100 Lade- und Entladezyklen.

Aus den Übersichtsspektren in Abbildung 3.11 wurde deutlich, dass sich in der oberflächennahen Region an der Grenzfläche LTO/Flüssigelektrolyt, im Folgenden ebenfalls SEI genannt, neben den erwarteten Elementen Lithium, Titan und Sauerstoff auch viele weitere, teils aus dem Elektrolyten, teils aus dem Kathodenmaterial stammende Elemente fanden. Es konnten unter anderem Fluor, Kohlenstoff, Phosphor, aber auch Mangan und Nickel identifiziert werden. Durch Erhöhung der Energie der Röntgenstrahlung kann

3 Übersicht zu den Publikationen

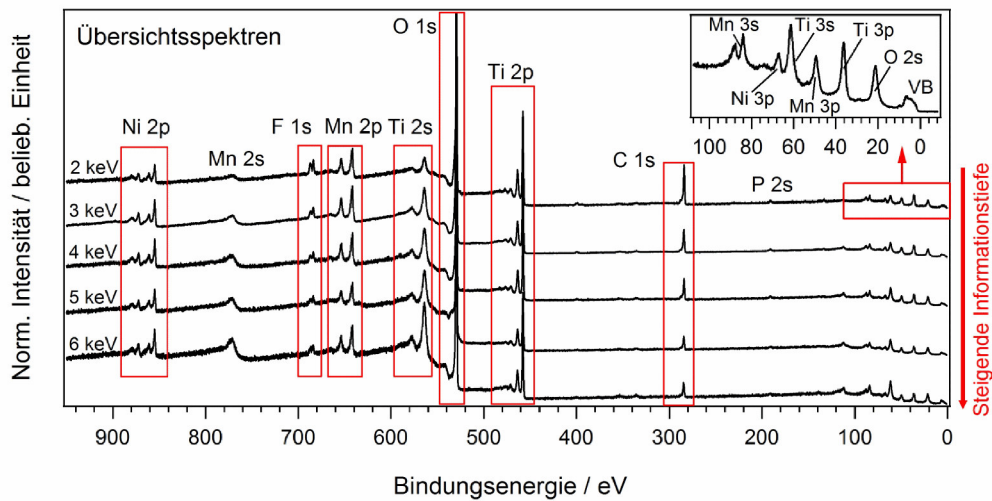


Abbildung 3.11: HAXPES Übersichtsspektren der LTO-beschichteten LNMO-Dünnschichtkathode mit Zuordnung der Charakteristika zu den elementspezifischen Orbitalniveaus in Abhängigkeit der Photonenergie.

te in tiefere Bereiche vorgedrungen werden, sodass zwischen einer SEI und der LTO-Beschichtung unterschieden werden konnte (vgl. Abb. 3.12).

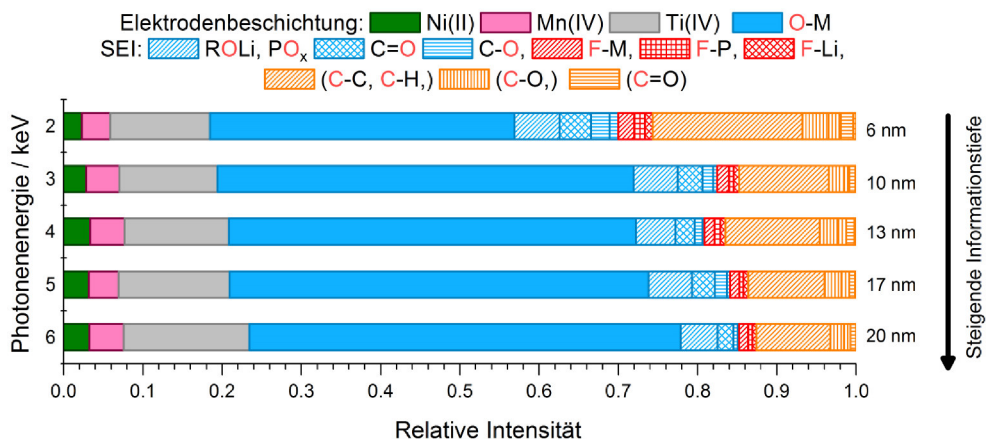


Abbildung 3.12: Tiefenprofil der Kathodenoberfläche mit Signalanteilen verschiedener Spezies aus dem SEI und der Elektrodenbeschichtung. Durch Erhöhung der Strahlungsenergie wird die Informationstiefe erhöht, dabei summieren sich jedoch alle Signale auf und sind nicht für die jeweilige Tiefe spezifisch.

3 Übersicht zu den Publikationen

Dabei konnte eine SEI-Schichtdicke von 2.9 nm erhalten werden, was sich mit ToF-SIMS-Daten deckte. Diese Schicht ist für Ionen durchlässig und entsteht vermutlich durch Ätzung der Oberfläche mit Flusssäureresten im Elektrolyten. Dies ergibt eine detaillierte Analyse der F1s, C1s und O1s Kern-Level-Spektren, über die Polyethylenoxid und verschiedene Fluoride, wie LiF, MnF₂ und NiF₂, identifiziert werden konnten. Zudem sind oxidierte Reste des Elektrolytsalzes mit der Zusammensetzung Li_xPO_yF_z zu finden. Diese Zusammensetzung entspricht solchen SEIs, die auf unbeschichteten LNMO-Kathoden gefunden werden. Diese sind allerdings etwa eine Größenordnung dicker, weshalb der Widerstand im Falle der LTO-beschichteten Kathode sehr niedrig ist. Unterhalb der SEI konnte eine homogene Mischphase mit der Zusammensetzung Li_{4.4}Ni_{0.96}Mn_{1.60}Ti_{4.8}O₁₂ nachgewiesen werden. Die Gesamtstruktur der Elektrode konnte unter Zuhilfenahme der ToF-SIMS Daten (vgl. Abb. 3.13) rekonstruiert werden.

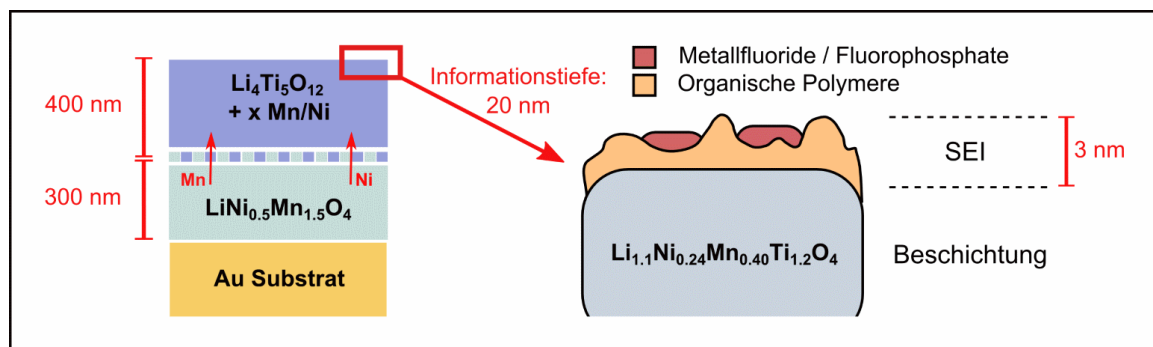


Abbildung 3.13: Rekonstruktion des Tiefenprofils der LTO-beschichteten LNMO-Kathode. Links: Idealisiertes Tiefenprofil der gesamten Schichtstruktur auf Basis von ToF-SIMS-Daten. Rechts: Detailliertes Bild nahe der Oberfläche, das aus HAXPES-Messungen rekonstruiert wurde.

Auffällig ist der höhere Besetzungsgrad in der Spinellstruktur im Vergleich zum angestrebten Li₄Ti₅O₁₂. Die Oktaederlücken sind nun durch die Einbringung weiterer Übergangsmetalle fast zur Hälfte besetzt. Dies hat wahrscheinlich den elektronischen Widerstand der Beschichtung drastisch gesenkt, weshalb in vorangegangenen Arbeiten sehr niedrige Impedanzen auftraten. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass Nickel, Titan und Mangan noch in ihren ursprünglichen Oxidationsstufen (II), (IV) und ebenfalls (IV) vorlagen.

Diskussion des Eigenanteils

Die Synthese, elektrochemische Charakterisierung und Untersuchung der Struktur mittels XRD wurden im sechswöchigen Vertiefungspraktikum von Herrn BRADLER gemeinsam mit mir durchgeführt. Ich leitete im Rahmen dieses Projektes die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Messreihen wurde von mir geplant und in Abstimmung mit Herrn Prof. ROLING übernommen. Alle HAXPES Messungen wurden von Herrn SACHS mit Unterstützung von Frau CHEN, Herrn DRESCHER, Herrn ZHOU, Herrn KACHEL, Herrn ZUGERMEIER und Frau GORGOI, die zudem für die Strahlführung verantwortlich war, durchgeführt und ausgewertet. Die Erstellung des Manuskriptes wurde größtenteils von Herrn SACHS durchgeführt, wobei auch Teile von mir stammen. Herr Prof. GOTTFRIED übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS. Herr Prof. ROLING und Herr Prof. GOTTFRIED haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Herr Prof. GOTTFRIED übernahm die Betreuung des Projektes.

3.5 Impedanzspektroskopische Studie des Ladungstransferwiderstandes an der Grenzfläche von LNMO–Hochvoltkathodenfilmen und LNO–Elektrolytfilmen

Solid State Ionics (submitted)

„Impedance Spectroscopic Study of the Charge Transfer Resistance at the Interface between a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Film and a LiNbO_3 Coating Film“

M. Gellert, K. I. Gries, J. Sann, E. Pfeifer, K. Volz and B. Roling

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ladungstransfer durch die Grenzfläche zwischen LNMO–Dünnschichtkathoden und LNO–Festelektrolytfilmen untersucht. Die Kathoden wurden über einen Sol–Gel–Prozess per *spin coating* als Dünnschicht auf Goldsubstraten hergestellt und ebenfalls über *spin coating* mit LNO in verschiedenen Stärken beschichtet. Die Schichtstrukturen wurden mittels EIS, SEM–EDX und XPS charakterisiert.

Bereits in der Studie zu Beschichtungen von LNMO–Dünnschichtkathoden (Kapitel 3.3) wurde deutlich, dass zwar geeignete Materialien gefunden wurden, jedoch ließen sich die elektrochemischen Eigenschaften der Grenzfläche und des Ladungstransports nicht vollständig erfassen. Es konnte zwar ein Ladungstransferwiderstand ermittelt werden, aber es konnte kein Halbkreis, der die Ionenleitung durch den Festelektrolyten beschreibt, in den Impedanzspektren festgestellt werden. Daher sollte über eine Variation der Schichtdicke vor allem die Kapazität des Festelektrolytfilms verändert werden, um den Einfluss auf die Impedanz zu untersuchen. Es wurden LNO–Schichten mit Dicken von 550 nm bis 1500 nm erzeugt, um die Kapazität möglichst gering zu halten. Dadurch sollten eventuelle Überlagerungen mit Doppelschicht– und SEI–Halbkreisen vermieden werden.

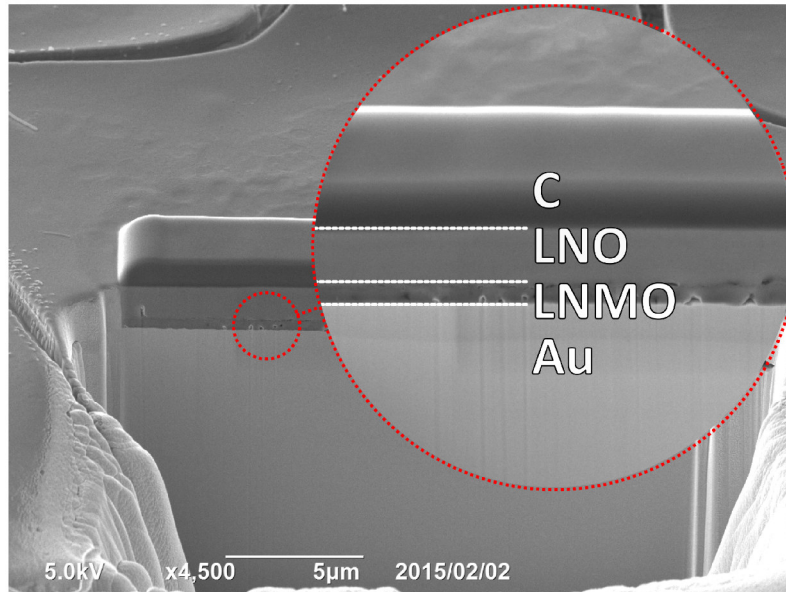


Abbildung 3.14: Rasterelektronenmikroskopische Ansicht eines durch FIB erzeugten Kraters in der Oberfläche einer Kathode, bestehend aus einem 1 mm starken Goldsubstrat, beschichtet mit dem Kathodenmaterial LNMO und dem Festelektrolyten LNO. Der Betrachtungswinkel beträgt 53° . Vor der Bearbeitung durch FIB wurde eine schützende Kohlenstoffschicht aufgedampft.

Die morphologische Charakterisierung erfolgte jeweils an einem durch FIB erzeugten Querschnitt durch SEM-EDX. Dabei zeigten sich dichte Schichten, die gut voneinander separiert waren. Die Untersuchung durch XPS zeigte neben einer relativ sauberen Oberfläche, dass jegliches Niob in der Oxidationsstufe (V) vorlag. Die Impedanzspektren zeigten bei allen Beschichtungsstärken einen von der Zellspannung abhängigen Prozess bei niedrigen Frequenzen, neben einem sehr schwach ausgeprägten Prozess bei hohen Frequenzen. Die Auswertung der Kapazitäten ergab, dass der Prozess bei hohen Frequenzen einer SEI auf der Oberfläche der Beschichtung entsprach. Der Prozess bei niedrigen Frequenzen zeigte gleichbleibende Kapazitäten, die sowohl unabhängig von der Zellspannung als auch von der Dicke des Festelektrolytfilmes waren. Sie lagen jeweils bei etwa $30 \mu\text{Fcm}^{-2}$, was typisch für Doppelschichtkapazitäten ist. Jedoch zeigte der korrespondierende Widerstand neben der Spannungsabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Festelektrolytfilmdicke. Die Annahme, dass dieser Widerstand einzig den Ladungstransfer repräsentiert, konnte unter diesen Umständen nicht bestätigt werden.

3 Übersicht zu den Publikationen

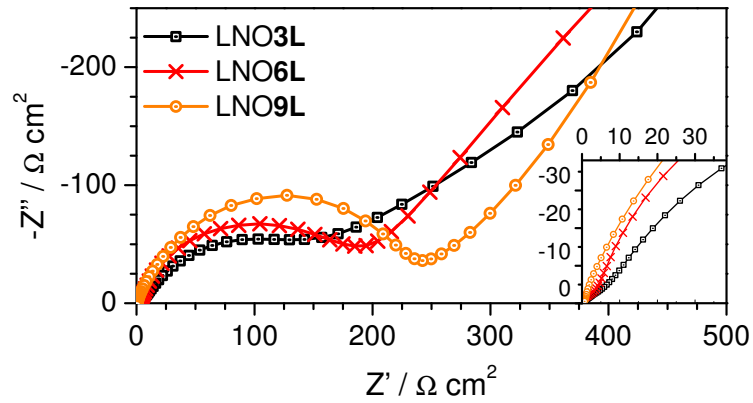


Abbildung 3.15: Impedanzspektren der verschiedenen Kathoden mit unterschiedlichen LNO Schichtdicken bei einer Zellspannung von 4.6 V (vs Li^+/Li). Der Vorwiderstand wurde hier bereits subtrahiert, um die Vergleichbarkeit zu erhöhen.

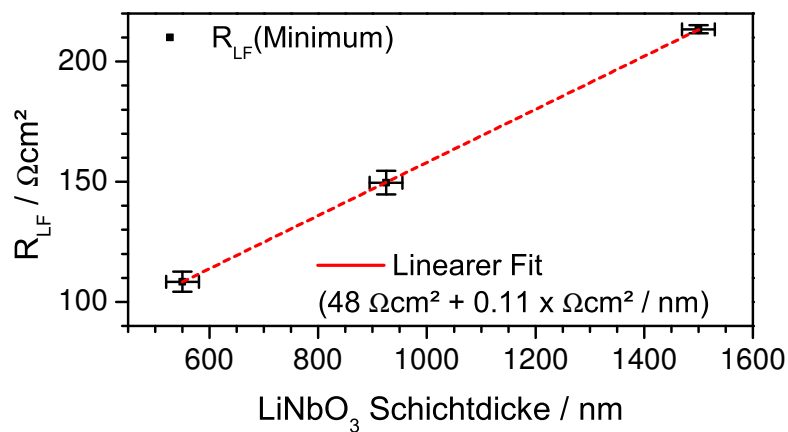


Abbildung 3.16: Einfluss der Festelektrolytschichtstärke auf den Widerstand des Niederfrequenzprozesses R_{LF} und Fit.

3 Übersicht zu den Publikationen

Eine nähere Betrachtung zeigte, dass eine lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Elektrolytfilmstärke besteht. Durch einen linearen Fit konnte ein Achsenabschnitt von $48 \Omega\text{cm}^2$ und eine Steigung von $110 \text{M}\Omega\text{cm}$ erhalten werden. Dieser Wert stellt den Beitrag dar, der durch den Volumenwiderstand des Festelektrolytfilms hinzukommt. Die korrespondierende Leitfähigkeit wäre in diesem Fall also $0.9 \mu\text{Scm}^{-1}$, was sich nahezu perfekt mit Literaturwerten für die Leitfähigkeit amorpher LNO-Phasen deckt^[80]. Der Achsenabschnitt wurde in diesem Fall als reiner Ladungstransferwiderstand interpretiert, der aber aufgrund fehlender Trennung die Summe der Grenzflächenwiderstände LNMO/LNO und LNO/Flüssigelektrolyt darstellt. Dies ließ den Schluss zu, dass der eigentliche Ladungstransferwiderstand an der Grenzfläche LNMO/LNO noch einmal deutlich niedriger liegt, was den Einsatz dieser Kombination in Festkörperbatterien vielversprechend erscheinen lässt.

Diskussion des Eigenanteils

Die Synthese und elektrochemische Charakterisierung wurde innerhalb des sechswöchigen Vertiefungspraktikums von Herrn PFEIFER gemeinsam mit mir durchgeführt. Ich leitete im Rahmen dieses Projektes die experimentelle Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der Messergebnisse an. Die Konzeption und Durchführung der Messreihen wurde von mir in Abstimmung mit Herrn Prof. ROLING übernommen. Die experimentellen Vorarbeiten wurden von mir selbst übernommen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Frau Dr. GRIES durchgeführt. Die Röntgenphotoelektronenspektren wurden von Herrn Dr. SANN aufgenommen und ausgewertet. Die Erstellung des Manuskriptes wurde hauptsächlich von mir übernommen, wobei auch Teile von Herrn Prof. ROLING und Herrn Dr. SANN verfasst wurden. Ich übernahm die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift SOLID STATE IONICS eigenständig. Herr Prof. ROLING und Frau Prof. VOLZ haben als Ideengeber an der Arbeit mitgewirkt und Korrekturarbeiten durchgeführt. Herr Prof. ROLING übernahm die Betreuung des Projektes.

4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Ionenleitung in der LICGC, einer kommerziell erhältlichen Lithium-Ionenleiterkeramik, untersucht. Dabei wurde sowohl Impedanzspektroskopie mit geringer Wechselspannung als auch Impedanzspektroskopie unter Ausnutzung hoher Feldstärken eingesetzt. Mit Hilfe der Hochfeldmessungen wurden nichtlineare Effekte untersucht, die an Grenzflächen auftraten. Dabei wurde die Leitfähigkeit der Grenzflächen, in diesem Fall der Korngrenzen, durch den Einsatz hoher Wechselspannungen von bis zu $1000 V_{\text{rms}}$ um den Faktor 10 erhöht, wobei die Kornleitfähigkeit nahezu unverändert blieb.

Nach Entwicklung eines empirischen Modells zur Darstellung der Korngrenzenleitfähigkeit in Abhängigkeit des angelegten Feldes konnte die Dicke der Korngrenzen abgeschätzt werden. Anhand der Berechnung der Spannung, die pro Korngrenze abfällt, wurde ausgeschlossen, dass die niedrige Korngrenzenleitfähigkeit von Raumladungszonen herrührt. Raumladungszonen sind singuläre Barrieren, deren Höhe sich an der Aktivierungsenergie bemisst. Diese würden, sobald die Feldstärke die Aktivierungsenergie überschreitet, kurzgeschlossen. Da die nötige Feldstärke bereits stark überschritten wurde, kommen lediglich mehrfache Barrieren in Frage. Diese wurden mit Hilfe von hochauflösenden STEM-Aufnahmen untersucht.

Mit den erhaltenen Daten konnte ein Modell für den Gesamtladungstransport durch die Keramik erstellt werden. Dabei konnte die Ursache für die relativ hohen Korngrenzenwiderstände gefunden werden. Diese liegt in verschiedenen Korn-Korn Übergängen, die von der Orientierung der Kristallgitter beider Körner zueinander abhängen, begründet. Bei ähnlicher Gitterorientierung traten Versetzungen an der Grenzfläche auf, wodurch ei-

4 Zusammenfassung

ne Kristallorientierung kontinuierlich von einem in das andere Korn über einen größeren Bereich übergeht. Dies war vermutlich der Grund für die leicht erhöhte Aktivierungsenergie der Korngrenzenleitfähigkeit. Stark abweichende Gitterorientierung führte hingegen zu schmalen amorphen Bändern zwischen den Körnern, welche zusammen mit $\text{Al}(\text{PO})_4^-$ -Ausscheidungen die Gesamtleitfähigkeit weiter absenkten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein Verfahren zur Dünnschichtherstellung von Hochvoltkathoden für Lithium-Ionenbatterien auf Stahlsubstraten entwickelt und deren elektrochemische Eigenschaften untersucht. Dabei wurden die Stahlsubstrate galvanisch vergoldet, um bei hohen Sintertemperaturen an Luft gegenüber Oxidation geschützt zu sein. Die Dünnschichtkathoden wurden in verschiedenen Schichtstärken hergestellt, um eine optimale Dicke herauszufiltern. Bei einer Schichtstärke von etwa $1\ \mu\text{m}$ erreichten die Dünnschichtkathoden eine Entladekapazität, die derjenigen von bekannten Kompositkathoden entspricht.

Es konnten, neben den Kapazitätsmessungen, verschiedene Prozesse durch den Einsatz elektrochemischer Impedanzspektroskopie identifiziert werden, die den Schluss nahe legten, dass zusätzliche Fremdphasen vorhanden sein mussten, die den Gesamtwiderstand der Kathoden eventuell erhöhten. Durch ToF-SIMS-Messungen und STEM-EDX-Aufnahmen von Querschnitten der Elektroden konnte gezeigt werden, dass sich an der Grenzfläche zwischen Goldbeschichtung und Kathodenmaterial zwei verschiedene Zwischenschichten gebildet haben. Schichten der gefundenen Dicke ließen sich aber nicht den resistiven Prozessen aus den Impedanzdaten zuordnen. Einer dieser Prozesse konnten aber durch ToF-SIMS-Profile der Oberfläche erklärt werden, die eine Ablagerungsschicht zeigte, deren Dicke auch mit den Impedanzdaten korrelierte. Der zweite Prozess konnte durch eine Vergleichsmessung mit einer symmetrischen Lithium-Zelle als Lithium-SEI identifiziert werden.

Die gefundenen Zwischenschichten an der Grenze zur Goldbeschichtung mussten demnach eine hohe Leitfähigkeit besitzen, da sie nicht in den Impedanzspektren auftauchten. Auch wenn Prozesse an der Grenzfläche zum flüssigen Elektrolyten dominieren, so hat die

4 Zusammenfassung

Kombination der Methoden doch gezeigt, dass weitere Grenzflächen existieren, denen im Allgemeinen wenig Beachtung geschenkt wird, obwohl sie den Widerstand ganzer Zellen dominieren können.

Im dritten Teil der Arbeit wurden LNMO-Dünnschichtkathoden auf Goldsubstrate aufgebracht und anschließend mit verschiedenen Festelektrolyten beschichtet. Dabei wurde ein amorpher Lithium-Ionenleiter (LiNbO_3 , LNO), ein kristalliner Lithium-Ionenleiter ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO), der sich die Kristallstruktur mit dem Kathodenmaterial teilt, und ein amorphes Oxid (ZrO_2 , ZRO) untersucht. Die beschichteten Kathoden wurden elektrochemisch charakterisiert, wobei die mit LTO und LNO beschichteten Kathoden erhöhte Langzeitstabilität zeigten und gleichzeitig nur minimal erhöhte Widerstände aufwiesen. Die Beschichtung mit ZRO hingegen führte zu stark erhöhten Zellwiderständen und verminderten Entladekapazitäten.

Die Untersuchung der Morphologie und chemischen Zusammensetzung mittels SEM-EDX und ToF-SIMS ergab, dass sowohl in der ZRO-Beschichtung als auch in der LTO-Beschichtung eine Verunreinigung durch Ionen aus der LNMO-Phase vorlag. Dadurch entstand jeweils eine neue Festelektrolytphase mit undefinierter Stöchiometrie, die den verbleibenden Teil der LNMO-Schicht bedeckte. Da die Kathode mit LTO-Beschichtung trotzdem gute elektrochemische Eigenschaften zeigte, wurde die Zusammensetzung der Phase und der Oberfläche, die zum Flüssigelektrolyten Kontakt hatte, durch HAXPES untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass lediglich eine sehr dünne SEI an der Grenzfläche zum flüssigen Elektrolyten entstanden war, die aus Elektrolytabbauprodukten und Ionen aus der neu entstandenen LTO-Mischphase bestand. Diese wies einen nicht messbaren Widerstand auf. Die neue Phase selbst konnte als gemischter Spinell identifiziert werden, bei dem der Besetzungsgrad der Oktaederlücken im Spinell nahezu 50% erreichte. Diese Lücken wurden durch Mn- und Ni-Ionen aufgefüllt. Nickel verblieb als Ni^{2+} und Mangan ebenfalls unverändert als Mn^{4+} . Vermutlich durch die zusätzlich eingeführten Übergangsmetallionen, welche eine Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit mit sich brachte, wurde der Widerstand der neuen Spinellphase erheblich verringert.

4 Zusammenfassung

Obwohl minimal erhöhte Zellwiderstände festgestellt wurden, zeigte weder die Kathode mit LTO noch mit LNO-Beschichtung einen Impedanzbeitrag, der durch die Festelektrolytschicht verursacht wurde. Die Vermutung lag nahe, dass die Beiträge durch Ladungstransfer und Ionenleitung durch die Beschichtung in Widerstand und Kapazität zu ähnlich sind, um im Impedanzspektrum getrennt aufzutreten. Daher wurden weitere Kathoden mit LNO-Beschichtung hergestellt und dabei die Schichtdicke wesentlich erhöht, um durch die Erhöhung des Schichtwiderstandes und Verringerung der Schichtkapazität eine Trennung der Prozesse im Impedanzspektrum zu erhalten. Dabei wurden Schichtdicken von bis zu 1.5 μm aufgebracht, was zwar zu einer Erhöhung der Zellwiderstände, aber dennoch zu keiner Trennung der Prozesse führte. Es zeigte sich jedoch insgesamt ein linearer Zusammenhang zwischen den Zellwiderständen und der Schichtdicke, aus dem der Schichtwiderstand und der verbleibende Ladungstransferwiderstand an den Grenzflächen extrahiert werden konnte. Dabei zeigte sich, dass der Ladungstransferwiderstand mit $48 \Omega\text{cm}^2$ sogar noch niedriger lag, als bei direktem Kontakt von LNMO und einem Flüssigelektrolyten. Dieser lag immerhin bei etwa $100 \Omega\text{cm}^2$ ^[81].

Abschließend lässt sich sagen, dass Festelektrolytbeschichtungen den Ladungstransferwiderstand in Flüssigelektrolyt basierten Batterien und damit auch bei genügend geringer Dicke der Schicht den Gesamtzellwiderstand verringern können. Darüber hinaus sind sie in der Lage auch in Festkörperbatterien als eine wirksame Trennschicht für chemisch inkompatible Bestandteile zu dienen. Dabei stellte sich von den untersuchten Materialien LNO als das Geeignetste heraus.

5 Summary

The first part of the thesis deals with the ionic conduction in LICGC, a commercially available lithium-ion conducting ceramic. The ion conduction was studied by using a combination of standard low-field and high-field impedance spectroscopy. High-field impedance spectroscopy was used to study non-linear effects, that occurred mainly at interfaces. The ionic conductivity of the grain boundaries could be increased by a factor of 10 by applying ac-voltages of 1000 V_{rms}, while the grain conductivity remained nearly constant.

The thickness of the grain boundary was estimated with a newly developed model that describes the ionic conductivity of the grain boundaries as a function of the applied field. A calculation of the applied field per single grain boundary indicated that a space-charge layer could not be the reason for their relatively low ionic conductivity. Space-charge barriers are single barriers that should disappear when a sufficiently high-voltage is applied and what should have led to a disappearance of the grain boundary resistance. Consequently multiple barriers have to exist in the grain boundaries. To shed more light on their nature, high-resolution STEM has been performed.

The obtained results were used to develop a model describing the charge-transport across the whole glass-ceramic. The relatively high grain boundary resistance was found to be caused by non-ideal grain to grain interfaces.

Grain boundaries of neighbouring crystals with similar crystal lattice orientation showed dislocations, where one lattice orientation passes over into the other orientation. This was most likely the reason for the slightly higher activation energy of the grain boundary conductivity. Grain boundaries of neighbouring crystals with strongly dissimilar crystal

5 Summary

lattice orientation were found to be highly resistive and amorphous, which in combination with $\text{Al}(\text{PO})_4$ precipitations decreased the total conductivity.

The second part of the thesis is about the development of a thin-film high-voltage cathode for lithium-ion batteries on stainless steel substrates and the characterization of their electrochemical properties. The steel substrates were galvanically plated with a gold layer to protect them from oxidation in air at high sintering temperatures. The cathode material was coated in various layer thicknesses to find an optimum value. For this purpose a spin-coating process was used. At a thicknesses of about 1 μm the cathodes reached discharge capacities that are comparable to those of standard powder based cathodes.

Besides, several processes could be identified via electrochemical impedance spectroscopy that indicated the presence of an additional layer that increased the total resistance of the cathode. ToF-SIMS measurements and cross-sectional STEM-EDX images of the cathode showed two different additional layers that had formed at the interface of the gold plating and the cathode material. These layers could not be attributed to resistive processes found in impedance data. Another layer was found at the surface of the cathode by ToF-SIMS. The thickness of this SEI-type layer perfectly matched the impedance data.

Consequently, both of the two additional layers found in cross-sectional STEM-EDX measurements must exhibit very high electrical conductivity. Although surface SEI-type processes dominated in this case, the combination of all these methods demonstrated that a lot more interfaces exist and that too little attention is paid to these potentially resistive layers.

In **the third part** of the thesis, LNMO thin-film cathodes have been prepared on gold substrates and subsequently coated with various solid electrolyte layers. Three different solid electrolytes were used; the amorphous lithium ion conductor LiNbO_3 (LNO), the crystalline ion conductor with cathode material matching crystal structure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) and the oxide ZrO_2 (ZRO). The electrochemical characterization of the coated electrodes revealed slightly increased cell resistances, but also improved capacity retention of LNO

5 Summary

and LTO coated cathodes compared to uncoated LNMO cathodes. In contrast, the oxide ZRO with low ionic conductivity caused very high internal resistances and lower discharge capacities.

The investigation of the cathode morphology by means of SEM–EDX and ToF-SIMS revealed impurities in the LTO and the ZRO coating by cations that originate from the LNMO active material layer. A newly formed solid electrolyte layer with unknown chemical composition covered the remaining LNMO material. Nevertheless, the LTO coated cathode showed good electrochemical properties. Thus, the newly formed electrolyte layer and a potentially existing SEI should exhibit high electrical conductivity. To elucidate the chemical composition of the cathode surface and the electrolyte layer, HAXPES has been performed.

The measurements showed a very thin SEI layer on top of the cathode, that consisted of electrolyte decomposition products and cations from the solid electrolyte layer. This SEI layer showed no impedance response. The newly formed solid electrolyte also exhibited the original LTO spinell structure with the octahedral sites filled up by manganese and nickel ion nearly to a value of 50%. Nickel was identified to be in oxidation state (II), whereas manganese ions were found to be in oxidation state (IV). The variety of transition metal ions in several oxidation states presumably increased the electronic conductivity and caused the very low resistance in the newly formed spinell solid electrolyte layer.

Although the cell resistance increased slightly when a cathode with LNO or LTO coating was used, the impedance spectra did not show a separated process caused by ion conduction across the solid electrolyte coating. It was likely that the impedance and capacitance of both, the charge-transfer process and the ion conduction across the electrolyte layer, were too similar to result in separated impedance processes. Consequently, additional cathodes with considerably thicker LNO coatings were prepared in order to increase the resistance and to reduce the capacitance and thus to separate the processes in the impedance spectra. The solid electrolyte coating thickness was increased to a maximum value of 1.5 μm .

5 Summary

These thick solid electrolyte layers increased the cell resistance, but still the processes could not be separated. However, a linear correlation between the overall cell resistance and the solid electrolyte layer thickness was found. A linear fit was used to separate the solid electrolyte layer resistance from the charge-transfer resistance. Although the charge-transfer process included both the active material/solid electrolyte interface and the solid/liquid electrolyte interface, it was found to be even lower ($48 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$) than in LNMO-cathodes without solid-electrolyte coating ($100 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$)^[81].

It can be concluded that solid electrolyte coatings can reduce the charge-transfer resistance in liquid electrolyte based batteries when kept thin, and they can also reduce the overall cell resistance. Additionally, they can act as a chemical barrier in solid state batteries for chemically incompatible components. In summary the LNO coating showed the most promising results of the investigated materials.

6 Ausblick

Die Studien an verschiedenen lithiumionenleitenden Materialien haben eine Reihe von möglichen Methodenkombinationen aufgezeigt, um unterschiedliche Arten von Grenzflächen zu untersuchen. Es konnte veranschaulicht werden, dass Grenzflächenmodifikationen von Hochvoltkathoden sowohl für Flüssigbatterien als auch für Festkörperbatterien entscheidend dazu beitragen können, die Langzeitstabilität zu garantieren.

Das eigentliche Ziel, den Ladungstransferwiderstand an einer Fest/Fest-Grenzfläche zu bestimmen, konnte nur indirekt erreicht werden. Die Trennung von Ladungstransferwiderstandes und Volumenwiderständen ist zwar gelungen, jedoch enthielt der erhaltene Ladungstransferwiderstand die Summe aus den Grenzflächenwiderständen zwischen Kathodenmaterial und Festelektrolyt und der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Flüssigelektrolyt. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich daher nicht einfach auf eine Festkörperbatterie übertragen. Hier besteht weiterer Charakterisierungsbedarf, beispielsweise in Form einer reinen Grenzflächenmessung zwischen Flüssigelektrolyt und Festkörperionenleiter^[82] durch eine Vierelektrodenanordnung. Dadurch könnte der Anteil der Grenzfläche zwischen Festelektrolytbeschichtung und Flüssigelektrolyt am Ladungstransferwiderstand bestimmt werden. Ebenfalls möglich wäre eine symmetrische Zelle, bestehend aus zwei LNMO Elektroden, die über einen entsprechenden Festelektrolyten verbunden sind. Dies würde eine direkte Quantifizierung des Ladungstransferwiderstandes erlauben.

Unter den untersuchten Festelektrolytbeschichtungen hat sich LiNbO_3 als sehr geeignet herausgestellt. Es ist jedoch weiterhin unklar, worin der niedrige Ladungstransferwiderstand im Falle einer LNO-Beschichtung und die sehr hohen Widerstände im Falle einer

6 Ausblick

ZrO₂-Beschichtung begründet liegen. Dazu wären weitere Vergleichsmaterialien, wie Titandioxid oder Aluminiumoxid erforderlich. Diese Untersuchungen könnten durch temperaturabhängige Impedanzspektroskopie weiter unterstützt werden. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Ionenleitung im Beschichtungsmaterial und des Ladungstransfers könnte letztlich doch zu einer Trennung von Prozessen in den Impedanzspektren führen.

Es erfolgte zudem noch keine Untersuchung von LNMO in Kombination mit einem sulfidischen Elektrolyten in einer Festkörperbatterie. Um letztlich den Einsatz in Volumenfestkörperbatterien zu testen, müsste ein entsprechendes Beschichtungsverfahren für LNMO-Pulver entwickelt werden. Erste Ansätze für großtechnische Beschichtungsanlagen, die für LCO entwickelt wurden, basieren auf recht teuren PVD-Verfahren^[55]. Die Entwicklung eines entsprechend günstigeren nasschemischen Verfahrens (Sol-Gel) wäre hier vermutlich zielführend.

Erfolgreich beschichtete LNMO-Pulver müssten anschließend im Hinblick auf den Einsatz in Festkörperbatterien getestet werden, was den Bau und die Erprobung von Prototypen erforderlich macht. Dabei werden zwangsweise neue Grenzflächen entstehen, deren Eigenschaften mit den gezeigten Methodenkombinationen charakterisiert werden können.

Literatur

- (1) Yada, C.; Brasse, C. *ATZelektronik* **2014**, *9*, 20–25.
- (2) BP Weltweiter Primärenergieverbrauch nach Energieträger im Jahresvergleich 2008 und 2014 (in Millionen Tonnen Öläquivalent)., hrsg. von Statista, 2015.
- (3) AGEB Primärenergiegewinnung in Deutschland nach Energieträger in den Jahren 2013 und 2014 (in Petajoule)., hrsg. von Statista, 2015.
- (4) VDEW, Umweltbundesamt, Statistisches Bundesamt, AGEB Einfuhren von fossilen Brennstoffen nach Herkunft von Januar bis Juli 2010 in (1.000 Tonnen)., hrsg. von Statista.
- (5) Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F.; Robertson, J. D. *Journal of Power Sources* **1993**, *43*, 103–110.
- (6) Dudney, N. J.; Bates, J. B.; Robertson, J. D.; Luck, C. F. *MRS Proceedings* **1990**, *210*.
- (7) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A. *Nature materials* **2011**, *10*, 682–686.
- (8) Bron, P.; Johansson, S.; Zick, K.; Schmedt auf der Günne, Jörn; Dehnen, S.; Roling, B. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15694–15697.
- (9) Motavalli, J. *Nature* **2015**, *526*, S96–S97.
- (10) Ozawa, K., *Lithium ion rechargeable batteries*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (11) Lazzari, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1980**, *127*, 773.
- (12) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1167–1176.

- (13) Norberg, N. S.; Lux, S. F.; Kostecki, R. *Electrochemistry Communications* **2013**, *34*, 29–32.
- (14) Pieczonka, N. P. W.; Liu, Z.; Lu, P.; Olson, K. L.; Moote, J.; Powell, B. R.; Kim, J.-H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 15947–15957.
- (15) Pieczonka, N. P. W.; Yang, L.; Balogh, M. P.; Powell, B. R.; Chemelewski, K.; Manthiram, A.; Krachkovskiy, S. A.; Goward, G. R.; Liu, M.; Kim, J.-H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 22603–22612.
- (16) Browning, J. F.; Baggetto, L.; Jungjohann, K. L.; Wang, Y.; Tenhaeff, W. E.; Keum, J. K.; Wood, D. L.; Veith, G. M. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 18569–18576.
- (17) Zaban, A.; Zinigrad, E.; Aurbach, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 3089–3101.
- (18) Tilley, R. J. D., *Understanding solids: The science of materials*, Reprinted.; Wiley: Chichester, 2006.
- (19) Tang, S. B.; Lai, M. O.; Lu, L. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *111*, 149–153.
- (20) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 725–763.
- (21) Ouyang, C. Y.; Shi, S. Q.; Lei, M. S. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *474*, 370–374.
- (22) Singh, G.; Gupta, S. L.; Prasad, R.; Auluck, S.; Gupta, R.; Sil, A. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2009**, *70*, 1200–1206.
- (23) Eriksson, T.; Andersson, A. M.; Bishop, A. G.; Gejke, C.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O. *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, A69.
- (24) Molenda, J.; Marzec, J.; Swieczek, K.; Palubiak, D.; Ojczyk, W.; Ziemnicki, M. *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 297–304.
- (25) Mukerjee, S.; Yang, X.; Sun, X.; Lee, S.; McBreen, J.; Ein-Eli, Y. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3373–3382.

- (26) Yoon, Y. K.; Park, C. W.; Ahn, H. Y.; Kim, D. H.; Lee, Y. S.; Kim, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 780–784.
- (27) Suryakala, K.; Kalaignan, G. P.; Vasudevan, T. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *104*, 479–482.
- (28) Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2008**, 5471–5475.
- (29) Pasero, D.; Reeves, N.; Pralong, V.; West, A. R. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, A282.
- (30) Moorhead-Rosenberg, Z.; Huq, A.; Goodenough, J. B.; Manthiram, A. *Chemistry of Materials* **2015**, 6934–6945.
- (31) Jin, Y.-C.; Lin, C.-Y.; Duh, J.-G. *Electrochimica Acta* **2012**, *69*, 45–50.
- (32) Kim, J.-H.; Pieczonka, N. P.; Li, Z.; Wu, Y.; Harris, S.; Powell, B. R. *Electrochimica Acta* **2013**, *90*, 556–562.
- (33) Le, M.-L.-P.; Strobel, P.; Colin, C. V.; Pagnier, T.; Alloin, F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2011**, *72*, 124–135.
- (34) Lin, M.; Wang, S. H.; Gong, Z. L.; Huang, X. K.; Yang, Y. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160*, A3036–A3040.
- (35) Liu, J.; Manthiram, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15073–15079.
- (36) Wu, H. M.; Belharouak, I.; Abouimrane, A.; Sun, Y.-K.; Amine, K. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2909–2913.
- (37) Machida, N.; Kashiwagi, J.; Naito, M.; Shigematsu, T. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 354–358.
- (38) Huang, Y. Y.; Zeng, X. L.; Zhou, C.; Wu, P.; Tong, D. G. *Journal of Materials Science* **2013**, *48*, 625–635.
- (39) Zhu, Y.-R.; Yi, T.-F.; Zhu, R.-S.; Zhou, A.-N. *Ceramics International* **2013**, *39*, 3087–3094.

- (40) Yi, T.-F.; Shu, J.; Zhu, Y.-R.; Zhou, A.-N.; Zhu, R.-S. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 91–94.
- (41) Martha, S. K.; Nanda, J.; Kim, Y.; Unocic, R. R.; Pannala, S.; Dudney, N. J. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 5587.
- (42) Li, J.; Baggetto, L.; Martha, S. K.; Veith, G. M.; Nanda, J.; Liang, C.; Dudney, N. J. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3*, 1275–1278.
- (43) Baggetto, L.; Dudney, N. J.; Veith, G. M. *Electrochimica Acta* **2013**, *90*, 135–147.
- (44) Kim, J. W.; Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Lee, H.; Kim, J. H.; Lee, J. H.; Jung, Y. S. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 1254–1262.
- (45) Li, X.; Liu, J.; Meng, X.; Tang, Y.; Banis, M. N.; Yang, J.; Hu, Y.; Li, R.; Cai, M.; Sun, X. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 57–69.
- (46) Hao, X.; Bartlett, B. M. *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160*, A3162–A3170.
- (47) Alva, G.; Kim, C.; Yi, T.; Cook, J. B.; Xu, L.; Nolis, G. M.; Cabana, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 10596–10605.
- (48) Fehr, K. T.; Holzapfel, M.; Laumann, A.; Schmidbauer, E. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1111–1118.
- (49) Shi, J. Y.; Yi, C.-W.; Kim, K. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 6860–6866.
- (50) Liu, D.; Bai, Y.; Zhao, S.; Zhang, W. *Journal of Power Sources* **2012**, *219*, 333–338.
- (51) Knauth, P. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911–916.
- (52) Zugmann, S.; Fleischmann, M.; Amereller, M.; Gschwind, R. M.; Wiemhöfer, H. D.; Gores, H. J. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 3926–3933.
- (53) Ujiie, S.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, *17*, 675–680.
- (54) Patil, A.; Patil, V.; Wook Shin, D.; Choi, J.-W.; Paik, D.-S.; Yoon, S.-J. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1913–1942.
- (55) Yada, C.; Lee, C. E.; Laughman, D.; Hannah, L.; Iba, H.; Hayden, B. E. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162*, A722–A726.

- (56) Birke, P. *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 149–157.
- (57) Kato, Y.; Kawamoto, K.; Kanno, R.; Hirayama, M. *Electrochemistry* **2012**, *80*, 749–751.
- (58) Heine, J.; Rodehorst, U.; Qi, X.; Badillo, J. P.; Hartnig, C.; Wietelmann, U.; Winter, M.; Bieker, P. *Electrochimica Acta* **2014**, *138*, 288–293.
- (59) Yada, C.; Ohmori, A.; Ide, K.; Yamasaki, H.; Kato, T.; Saito, T.; Sagane, F.; Iriyama, Y. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1–5.
- (60) Hakari, T.; Nagao, M.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *Journal of Power Sources* **2015**, *293*, 721–725.
- (61) Ohta, N.; Takada, K.; Zhang, L.; Ma, R.; Osada, M.; Sasaki, T. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2226–2229.
- (62) Takada, K.; Ohta, N.; Zhang, L.; Fukuda, K.; Sakaguchi, I.; Ma, R.; Osada, M.; Sasaki, T. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1333–1337.
- (63) Takada, K.; Ohta, N.; Zhang, L.; Xu, X.; Hang, B. T.; Ohnishi, T.; Osada, M.; Sasaki, T. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 594–597.
- (64) Rosciano, F.; Pescarmona, P. P.; Houthoofd, K.; Persoons, A.; Bottke, P.; Wilkening, M. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2013**, *15*, 6107–6112.
- (65) Staesche, H.; Roling, B. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2010**, *224*, 1655–1676.
- (66) Baggetto, L.; Unocic, R. R.; Dudney, N. J.; Veith, G. M. *Journal of Power Sources* **2012**, *211*, 108–118.
- (67) Haruyama, J.; Sodeyama, K.; Han, L.; Takada, K.; Tateyama, Y. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 4248–4255.
- (68) Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 949–956.
- (69) Schmidt, H. K. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 176–184.
- (70) Lim, M. B.; Hu, M.; Manandhar, S.; Sakshaug, A.; Strong, A.; Riley, L.; Pauzauskie, P. J. *Carbon* **2015**, *95*, 616–624.

- (71) Wolf, V. F.; Lohs, K.; Böhm, S. *Die Makromolekulare Chemie* **1970**, *134*, 241–251.
- (72) Huizar-Félix, A. M.; Hernández, T.; La Parra, S. d.; Ibarra, J.; Kharisov, B. *Powder Technology* **2012**, *229*, 290–293.
- (73) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. *Polymer Engineering & Science* **1998**, *38*, 2039–2045.
- (74) Mehner, A.; Datchary, W.; Bleil, N.; Zoch, H.-W.; Klopstein, M. J.; Lucca, D. A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2005**, *36*, 25–32.
- (75) Mehner, A.; Klümper-Westkamp, H.; Hoffmann, F.; Mayr, P. *Thin Solid Films* **1997**, *308-309*, 363–368.
- (76) Mariappan, C. R.; Gellert, M.; Yada, C.; Rosciano, F.; Roling, B. *Electrochemistry Communications* **2012**, *14*, 25–28.
- (77) Brutti, S.; Greco, G.; Reale, P.; Panero, S. *Electrochimica Acta* **2013**, *106*, 483–493.
- (78) Ohta, N.; Takada, K.; Sakaguchi, I.; Zhang, L.; Ma, R.; Fukuda, K.; Osada, M.; Sasaki, T. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 1486–1490.
- (79) Ohta, N.; Takada, K.; Zhang, L.; Ma, R.; Osada, M.; Sasaki, T. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2226–2229.
- (80) Wilkening, M.; Bork, D.; Indris, S.; Heitjans, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 3246–3251.
- (81) Mohamedi, M. *Electrochimica Acta* **2002**, *48*, 79–84.
- (82) Yamada, Y.; Sagane, F.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14528–14532.

Danksagung

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn PROF. DR. B. ROLING für die Möglichkeit der Bearbeitung dieser Aufgabenstellung und für seine Unterstützung bedanken. Bei ihm fand man immer ein offenes Ohr, viele Ideen und Anregungen und nicht zuletzt wertvollen Rat.

Herrn PROF. DR. B. HARBRECHT möchte ich für die Beurteilung dieser Arbeit in Funktion des Zweitgutachters danken und Herrn PROF. DR. U. TALLAREK als Mitglied der Prüfungskommission. Weiterhin möchte ich mich vor allem bei Herrn DR. F. ROSCIANO, aber auch allen anderen Partnern bei der TOYOTA MOTOR-COOPERATION bedanken. Die Möglichkeit der Kooperation, Einsicht in aktuelle Forschung und Mitarbeit an Problemstellungen an vorderster Front waren immer eine besondere Motivation.

Ebenso möchte ich mich natürlich bei der ganzen AG ROLING bedanken, für viele gute Ratschläge und Diskussionen, alle Tipps, Tricks und Programmierkünste und nicht zu Letzt für die herausragende Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich hier MARCO BALABAJEW und JENS WALLAUER danken. Als Bürokollegen hatte ihr immer helfende Hände parat und wart wertvolle Diskussionspartner, auch wenn uns manchmal die Decke auf den Kopf fiel. Zusammen mit PHILIPP BRON und MARTIN OPITZ möchte ich euch auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Hier gilt noch ein besonderer Dank PETER KÜNKEL, der die englische Übersetzung meiner Zusammenfassung korrigiert hat.

Bei MARCEL DRÜSCHLER, BENEDIKT HUBER, FABIAN WOHDE, PHILIPP BRON, THOMAS JÄNSCH und NICO KAISER möchte ich mich für fachlichen Rat aber auch für tiefgehende Diskussionen bedanken. Hier möchte ich auch RIGOBERT DONNER danken, für alle die Hilfe und netten Gespräche, die sich gerne um die Roten drehten. Die interdisziplinäre

Arbeit erfordert oft die Kooperation und Hilfestellung bei allerlei Fragestellungen. In diesem Rahmen möchte ich der gesamten Abteilung der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt für ihre tatkräftige und schnelle Unterstützung danken. Ein herzliches Dankeschön und Grüße gehen an die AG VOLZ, hier im Besonderen an KATHARINA INES GRIES. Mit ihrer Hilfe wurden all die wunderbaren SEM und STEM-Aufnahmen gemacht. Auch danken möchte ich JULIA ZAKEL und JOHANNES MARTIN, die mich so oft bei ToF-SIMS-Experimenten unterstützten beziehungsweise sie für mich durchgeführt haben. Ebenfalls geht hier ein Dank an die Kooperationspartner aus der AG GOTTFRIED, allen voran an Prof. Dr. M. GOTTFRIED und MALTE SACHS, aber auch an die Partner aus der AG JANEK, hier vor allem an Dr. JOACHIM SANN. Auch meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten STEFAN SPANNENBERGER, SANDRA MÜLLER und ELISABETH HORNBERGER, SEBASTIAN KRANZ, STEPHAN BRADLER und ERIK PFEIFER möchte an dieser Stelle danken.

Dank gilt auch meinen Freunden für jegliche Unterstützung und gute Worte. Fachliteratur kann eine kritische Rolle bei der Entstehung einer Doktorarbeit einnehmen und für jegliche Aushilfe mit selbiger möchte ich insbesondere JULIAN MATERN danken.

Der größte Dank gilt sicherlich meiner Familie, meinen Eltern und KATHRIN, für die moralische und tatkräftige Unterstützung in allen Lebenslagen.

„The secret is comprised in three words —
Work. Finish. Publish.“

— MICHAEL FARADAY

Anhang

Im Anhang befinden sich alle Publikationen als veröffentlichtes Werk oder als eingereichtes Manuskript in der Reihenfolge ihres Erscheinens. Zu Veröffentlichungen aus Fachzeitschriften sind jeweils Lizenzvereinbarungen, die den Nachdruck regulieren, vorhanden.

Title: Grain Boundaries in a Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Type Fast Lithium Ion Conducting Glass Ceramic: Microstructure and Nonlinear Ion Transport Properties

Author: Michael Gellert, Katharina I. Gries, Chihiro Yada, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Nov 1, 2012

Copyright © 2012, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

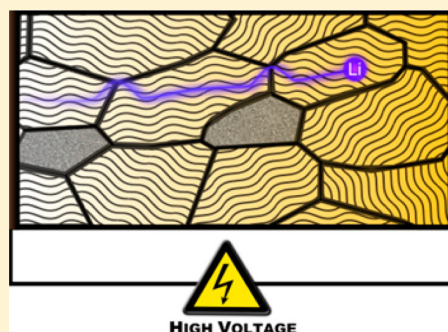
Grain Boundaries in a Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Type Fast Lithium Ion Conducting Glass Ceramic: Microstructure and Nonlinear Ion Transport Properties

Michael Gellert,^{*,†} Katharina I. Gries,[‡] Chihiro Yada,[§] Fabio Rosciano,[§] Kerstin Volz,[‡] and Bernhard Roling[†]

[†]Department of Chemistry and [‡]Department of Physics and Materials Science Center, University of Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D – 35032 Marburg, Germany

[§]Advanced Technology 1 Division, Toyota Motor Europe, Hoge Wei 33, B - 1930 Zaventem, Belgium

ABSTRACT: The structure and lithium ion transport properties of grain boundaries in the Ohara lithium-ion conductive glass ceramic (LI-CGC) were studied by means of nonlinear impedance spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). Ac voltages up to 0.8 V (rms) per single boundary could be applied without any irreversible changes of the lithium ion transport properties. Although the activation energy of the grain boundary resistance is only 30 meV higher than the activation energy of the grain resistance, large ac voltages >500 mV per single grain boundary were needed for reducing the grain boundary resistance to a level similar to the grain resistance. Consequently, we argue that the higher activation energy of the grain boundary resistance is *not* caused by a single barrier (e.g., a single space charge barrier), but by a number of serial barriers. By comparing the nonlinear grain boundary conductivity of the LI-CGC with that of other thin ion conducting layers, we estimate an average electrical grain boundary thickness of 7.5 nm. The HR-TEM images indicate that layers with a thickness in this range exist between grains with similar crystal lattice orientations.



INTRODUCTION

Batteries with high energy density are a key technology for future energy storage, for instance in automotive applications and as storage devices for renewable energies. New battery designs, like the lithium-air battery, show promise to increase the energy density beyond the limits of current lithium-ion battery technologies. Lithium-air batteries exhibit a theoretical energy density of 3.6 kWh/kg Li_2O_2 ,¹ which is close to the mechanical energy obtained from 1 kg of gasoline. When an organic electrolyte is used in the lithium metal anodic half-cell and an aqueous electrolyte in the oxygen cathodic half-cell, both electrolytes have to be separated by a solid lithium ion conductor. This solid material should exhibit high lithium conductivity and should be mechanically stable and chemically stable against aqueous electrolytes. In this field, the Ohara lithium-ion conductive LAMP-type (Lithium Aluminum Titanium Phosphate) glass ceramic (LI-CGC) is one of the promising materials.^{2–5} The lithium ion conductivity of the crystalline grains with NASICON-type structure is in the range of 10^{-3} S/cm. Unfortunately, a relatively high grain boundary resistance reduces the total conductivity to about 10^{-4} S/cm.⁶ The origin of the high grain boundary resistance is not well understood up to now. This is in remarkable contrast to oxide ion conductors and to proton conductors, for which Mott–Schottky-type space charge layers at the grain boundaries are

generally considered as the origin of the grain boundary resistance.^{7–12}

Recently, we have carried out an impedance spectroscopic study of the grain boundary resistance of the LI-CGC using low ac fields. Our results indicate that Mott–Schottky-type space charge layer models are not easily applicable to this glass ceramic.¹³ Thus, to elucidate the origin of the grain boundary resistance, it is important to obtain additional information about the structure and properties of the grain boundaries and to develop alternative models.

In this paper, we present the results of nonlinear impedance studies providing information about the field dependence of the grain boundary ion transport and of high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) studies. The results indicate that highly defective layers with a thickness in the range of 5–10 nm exist at the grain-to-grain contacts. In these layers, the activation energy for ion transport is slightly higher than in the grains. The field-dependent ion transport data provide a strong indication that the higher activation energy is not caused by a single additional barrier, but by a number of serial barriers.

Received: May 31, 2012

Revised: September 14, 2012

Published: September 26, 2012

EXPERIMENTAL SECTION

An LAMP-type glass ceramic with 150 μm thickness and 6.45 cm^2 area was purchased from Ohara Inc. (Sagamihara-Shi, Japan). For the ac impedance measurements, platinum electrodes were sputtered on both faces of the sample. The sample was then placed in a two-electrode high-voltage sample cell (Novocontrol, BDS1200, Hundsangen, Germany). Ac impedance data were collected using a Novocontrol Alpha-AK impedance analyzer. For measurements at low ac voltages up to 3 V_{rms} , the analyzer was connected to a ZG2 Test Interface (Novocontrol), while for measurements at high voltages up to 1000 V_{rms} , the analyzer was connected to a High-Voltage Booster 4000Vpp (Novocontrol). With the ZG2 Test Interface, the frequency range extends up to 1 MHz, while with the High-Voltage Booster, the upper limit of the frequency range is 10 kHz. The measurements were carried out at a temperature of $-120\text{ }^\circ\text{C}$ being controlled by the Quatro Cryosystem (Novocontrol). This temperature was chosen since both the grain and grain boundary impedance semicircle could be well resolved in the available frequency window.

To prepare a TEM sample of the LI-CGC, a round disk with a diameter of 3 mm was cut out of the ceramic with an ultrasonic disk cutter (Gatan, model 601, Pleasanton, U.S.A.). For stabilization, a single-slot copper grid was glued onto the ceramic disk, before it was mechanically ground to a thickness of approximately 50 μm . Further thinning was performed from both sides of the specimens with a dimpling grinder (Fischione Instruments, model 200, Export, U.S.A.). The used diamond polishing compound exhibited a grain size of 1 μm for grinding and 0.25 μm for polishing. Final thinning of the ceramic took place in a precision ion polishing system (PIPS; Gatan, model 691, Pleasanton, U.S.A.) at 3 kV. For HR-TEM imaging, a JEM 3010 (Jeol, Tokyo, Japan) operated at 300 kV was used.

RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1a, we show Nyquist plots of the complex impedance $Z^*(\nu) = Z'(\nu) + jZ''(\nu)$ of the LI-CGC obtained at different ac voltages. At ac voltages above 3.0 V_{rms} , the low-frequency limit was set to 10 Hz to avoid electrochemical degradation of the sample. Two semicircles corresponding to the grain and grain

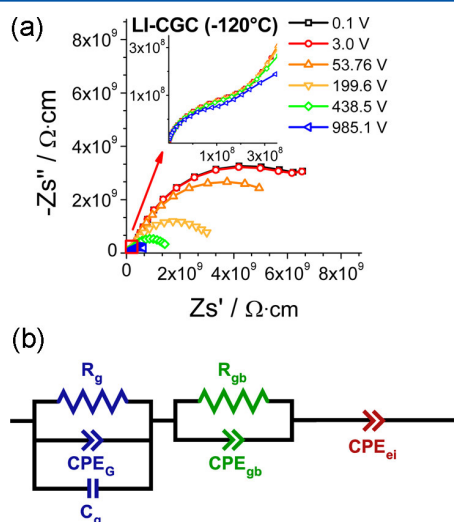


Figure 1. (a) Impedance spectra of the LI-CGC obtained at different ac voltages. (b) Equivalent circuit for fitting the impedance data.

boundary ion transport could be clearly distinguished. To obtain values for the grain and grain boundary resistance, the impedance spectra were fitted using an equivalent circuit shown in Figure 1b. The grain impedance is represented by a parallel combination of a resistance R_g with a capacitor C_g and a constant-phase element CPE_g . The impedance of the constant-phase element (CPE) is given by $Z_{\text{CPE}} = (1/Q)(i\omega)^{-n}$ with $n \leq 1$. The CPE and the resistance represent subdiffusive and diffusive ion transport, respectively, while the capacitance is related to fast electronic and vibrational polarization in the grains. The grain boundary impedance was fitted by a parallel combination of a resistance R_{gb} and a constant-phase element CPE_{gb} , while the electrode polarization impedance is represented by a constant-phase element CPE_{ei} . We note that parallel grain boundary ion conduction was neglected due to the large average grain size of 140 nm.⁶ For the CPE exponents, we obtained values of $n = 0.75\text{--}0.92$ (± 0.02) in the case of the grain boundaries, $n = 0.62$ (± 0.03) in the case of the grains, and $n = 0.71$ (± 0.03) in the case of the electrode polarization.

As seen from Figure 1a, the grain boundary semicircle shrinks with increasing ac voltage, while the grain semicircle is almost unaffected. At an ac voltage of 1000 V_{rms} , the grain boundary resistance is about 10 times lower than at low voltages; however, the grain boundary semicircle is still clearly detectable. For ac voltages exceeding 800 V_{rms} , the resistances of grain and grain boundary become comparable, and thus even at low frequencies, a considerable part of the voltage drops within the grains. Assuming cubic grains with an average size $d_g = 140\text{ nm}$, the ac voltage drop per single grain boundary, η_{gb} , is given by

$$\eta_{gb} = \frac{V_{\text{rms}} \cdot R_{gb}}{(R_g + R_{gb}) \cdot \left(\frac{D}{d_g} - 1\right)} \quad (1)$$

Here, V_{rms} denotes the overall applied rms ac voltage, while D is the sample thickness. We note that the ac voltage drop per single grain boundary could be increased up to almost 1 V without any irreversible changes in the electrical properties of the sample.

To extract more quantitative information from the nonlinear electrical data, we consider the quasi-universal field dependence of the ionic conductivity of thin layers, which can be approximately described by¹⁴

$$j \propto \sinh\left(\frac{qa_{\text{app}}}{2k_B T} E\right) \quad (2)$$

Here, q denotes the charge of the mobile ions; k_B is Boltzmann's constant; and T is the temperature. We note that the apparent jump distance a_{app} cannot be interpreted as a distance between ion sites but is, in the following, considered as an empirical value. In the weak nonlinear regime, a Taylor expansion of eq 2 leads to

$$j \propto \frac{qa_{\text{app}}}{2k_B T} E + \frac{1}{6} \left(\frac{qa_{\text{app}}}{2k_B T}\right)^3 E^3 \quad (3)$$

Now we define a nonlinear conductivity coefficient σ_3 by

$$j(E) = \sigma_1 E + \sigma_3 E^3 \quad (4)$$

and a normalized conductivity by

$$\frac{\sigma(E)}{\sigma(E \rightarrow 0)} = \frac{j(E)/E}{\lim_{E \rightarrow 0} j(E)/E} = 1 + \frac{1}{6} \left(\frac{qa_{\text{app}}}{2k_{\text{B}}T} E \right)^2 \quad (5)$$

When we use sinusoidal ac fields with angular frequency ω , we have to take into account that the current density can be split up into a component being in phase with the field, in the following denoted by j' , and a component with a phase shift of -90° , denoted by j'' . The in-phase component j' can be written as

$$\begin{aligned} j' &= \sigma_1' E_0 \sin(\omega t) + \sigma_3' E_0^3 \sin^3(\omega t) \\ &= \sigma_1'(\omega) E_0 \sin(\omega t) + \frac{3}{4} \sigma_3'(\omega) E_0^3 \sin(\omega t) \\ &\quad - \frac{1}{4} \sigma_3'(3\omega) E_0^3 \sin(3\omega t) \end{aligned} \quad (6)$$

When we now define a field-dependent conductivity by

$$\sigma(E_0) = \sigma'(\omega \rightarrow 0, E_0) = j'(\omega \rightarrow 0, E_0)/E_0 \quad (7)$$

the field-dependent normalized conductivity is given by

$$\frac{\sigma(E_0)}{\sigma(E_0 \rightarrow 0)} = 1 + \frac{1}{8} \left(\frac{qa_{\text{app}}}{2k_{\text{B}}T} E_0 \right)^2 \quad (8)$$

The apparent jump distance obtained from a fit of the field-dependent normalized conductivity is generally in the range from 2.5 to 3.5 nm.¹⁴

In the following, we assume that the grain boundary conductivity also obeys this universal field dependence. Since the field amplitude E_0 , the ac voltage drop per single grain boundary η_{gb} , and the grain boundary thickness δ_{gb} are related via $E_0 = (\sqrt{2}\eta_{\text{gb}}/\delta_{\text{gb}})$, we can rewrite eq 8 as

$$\frac{\sigma(\eta_{\text{gb}})}{\sigma(\eta_{\text{gb}} \rightarrow 0)} = \sigma_{\text{norm.}}(\eta_{\text{gb}}) = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{qa_{\text{app}}}{2k_{\text{B}}T} \frac{\eta_{\text{gb}}}{\delta_{\text{gb}}} \right)^2 \quad (9)$$

In Figure 2a, we plot the normalized grain boundary conductivity versus the ac voltage drop per single grain boundary. We observe a strong increase of the grain boundary conductivity by a factor of about 10, when the ac voltage per single grain boundary is increased to 0.8 V. Since the universal field dependence of the ionic conductivity has been found in the weak nonlinear regime¹⁴ with $\sigma_{\text{norm.}} < 2$, we have fitted our data in this regime by eq 9 (see Figure 2b). The only unknown quantities in this equation are the apparent jump distance and the thickness of the grain boundary. Assuming an apparent jump distance of 3 nm, a grain boundary thickness of 7.5 nm is obtained. This result suggests that within layers of this thickness at the grain-to-grain contacts barriers exist which are higher than the barriers in the grains.

We note that the activation energy difference between grain boundary and grain conductivity is only 30 meV.⁶ If we assume this activation energy difference is caused by a single barrier per grain boundary, e.g., a single space-charge layer (SCL), then an external voltage per single grain boundary of about 30 mV should be sufficient for lowering the grain boundary activation energy to the value of the grain activation energy. Thus, one would expect a strong increase of the grain boundary conductivity around 30 mV ac voltage. However, in our experiments, much higher ac voltages per single gb (>500 mV) had to be applied for reducing the grain boundary resistance to a level similar to the grain resistance. This provides a strong

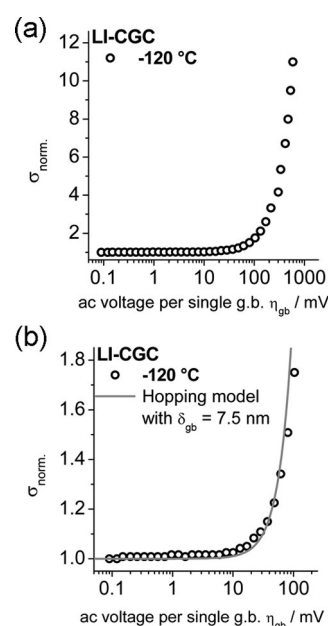


Figure 2. (a) Plot of the normalized grain boundary conductivity versus the ac voltage per single grain boundary. (b) Plot of the normalized grain boundary conductivity in the weak nonlinear regime and fit to eq 9.

indication that a number of *serial* barriers exist at the grain boundaries, which are all higher than the barriers in the grains. These higher grain boundary barriers may be caused by a highly defective crystalline structure, by a low crystallinity of the grain boundary layer, or by mechanical stresses at the grain-to-grain contacts. Each barrier is slightly lowered by the external voltage (see Figure 3), leading to a decrease of the grain boundary resistance.

In Figure 4, we present HR-TEM images of the LIC-GC. In agreement with former SEM measurements,⁶ the HR-TEM

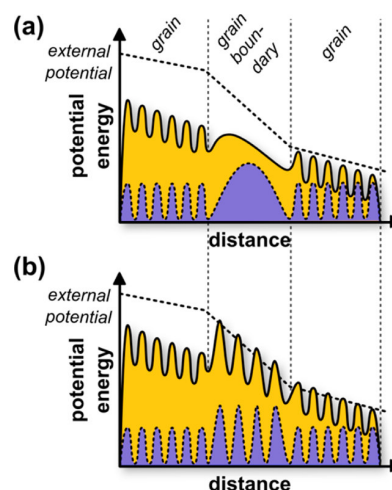


Figure 3. Superposition of an external electrical voltage (a) with a single barrier and (b) with a number of serial barriers in a grain boundary, respectively. In case (a), a relatively small external voltage is sufficient for reducing the grain boundary resistance to the level of the grain resistance, while in case (b), a much higher external voltage is required.

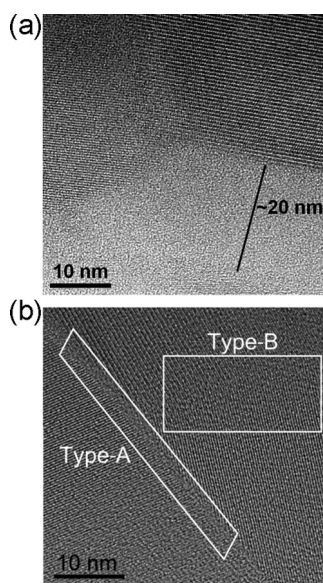


Figure 4. (a) HR-TEM image of the LI-CGC showing two connected grains with crystalline transition region (upper half) and amorphous region (lower half). A third grain is visible at the bottom of the image. (b) HR-TEM with two different grain boundary types. Type-A is a thin amorphous layer between two grains with strongly dissimilar lattice orientation. Type-B is a thicker transition layer between two grains with similar lattice orientation.

images show that the major part of the ceramic consists of large crystalline grains which are attached to each other. Minor parts are amorphous or consist of small grains with diameters around 10 nm embedded in amorphous material. A sketch of the micro-/nanostructure deduced from HR-TEM is shown in Figure 5.

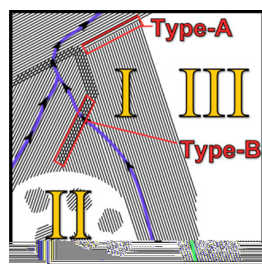


Figure 5. Sketch of the LI-CGC microstructure showing connected crystalline grains (I), small isolated crystalline grains (II), and amorphous regions (III). Ions migrate along conduction pathways (blue) in the crystalline grains through type-B grain boundaries.

The structure of a grain boundary is strongly influenced by the relative lattice orientation of two neighboring grains. If the crystal lattice orientations differ strongly, the grain edges are very sharp (Figure 4b). However, the grains are not in direct contact, but are separated by a thin layer of amorphous material (type-A grain boundary). This amorphous layer should be highly resistive. If the orientation of neighboring grains is similar, we find a relatively thick grain boundary layer (about 5–10 nm), where one crystal lattice orientation passes over into the other orientation (type-B grain boundary). Although this type-B grain boundary is thicker than a type-A grain boundary, it should be less resistive since it exhibits a high

degree of crystallinity. The dislocations in the type-B grain boundaries are most likely responsible for the slightly higher activation energy for the grain boundary ion transport as compared to the grain ion transport.

CONCLUSIONS

We have studied the decrease of the grain boundary resistance of the LI-CGC with increasing ac voltage. Rather large ac voltages per single grain boundary >500 mV had to be applied to reduce the grain boundary resistance to a level similar to the grain resistance, although the difference between the activation energy of the grain boundary resistance and of the resistance is only 30 meV. This result provides a strong indication that the grain boundary resistance is not caused by a single barrier (e.g., a single space charge barrier), but by a number of serial barriers in the grain boundary layer, which are all higher than the barriers in the grains. Assuming that the field dependence of the grain boundary conductivity follows the quasi-universal behavior of thin ion conducting layers, we estimated an effective thickness of the grain boundary in the range of 7.5 nm. HR-TEM results indicate that layers with a thickness in this range exist between grains with similar crystal lattice orientation. Dislocations in these layers are most likely responsible for the slightly higher activation energy of the grain boundary ion transport as compared to the grain ion transport. On the other hand, crystalline grains with strongly dissimilar orientation appear to be separated by amorphous layers, which block the ion transport.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: michael.gellert@chemie.uni-marburg.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 886–893.
- (2) https://www.ornl.gov/ccsd_registrations/battery/presentations/267Session8-240-Nakajima.pdf (accessed May 11, 2011).
- (3) Imanishi, N.; Hasegawa, S.; Zhang, T.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1392–1397.
- (4) Hasegawa, S.; Imanishi, N.; Zhang, T.; Xie, J.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 371–377.
- (5) Shimonishi, Y.; Zhanga, T.; Imanishi, N.; Im, D.; Lee, D. J.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O.; Sammes, N. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5128–5132.
- (6) Mariappan, C. R.; Gellert, M.; Yada, C.; Rosciano, F.; Roling, B. *Electrochem. Commun.* **2012**, *14*, 25–28.
- (7) Guo, X.; Sigle, W.; Fleig, J.; Maier, J. *Solid State Ionics* **2002**, *154*, 555–561.
- (8) Guo, X.; Sigle, W.; Maier, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 77–87.
- (9) Guo, X.; Mi, S.; Waser, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, J1–J3.
- (10) Meyer, R.; Guo, X.; Waser, R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, E67–E69.
- (11) Guo, X.; Waser, R. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 151–210.
- (12) Kjøseth, C.; et al. *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 268–275.
- (13) Mariappan, C. R.; Yada, C.; Rosciano, F.; Roling, B. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6456–6464.
- (14) Staesche, H.; Roling, B. *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1655–1676.

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Jul 07, 2015

This is a License Agreement between Michael Gellert ("You") and Elsevier ("Elsevier") provided by Copyright Clearance Center ("CCC"). The license consists of your order details, the terms and conditions provided by Elsevier, and the payment terms and conditions.

All payments must be made in full to CCC. For payment instructions, please see information listed at the bottom of this form.

Supplier	Elsevier Limited The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK
Registered Company Number	1982084
Customer name	Michael Gellert
Customer address	Am Alten Jugendzentrum 3 Friedberg, 61169
License number	3663591333982
License date	Jul 07, 2015
Licensed content publisher	Elsevier
Licensed content publication	Electrochimica Acta
Licensed content title	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties
Licensed content author	Michael Gellert, Katharina I. Gries, Julia Zakel, Andrea Ott, Stefan Spannenberger, Chihiro Yada, Fabio Rosciano, Kerstin Volz, Bernhard Roling
Licensed content date	1 July 2014
Licensed content volume number	133
Licensed content issue number	n/a
Number of pages	7
Start Page	146
End Page	152
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	full article
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes

Number of languages	1
Languages	German, English
Title of your thesis/dissertation	Lithiumionenleitung an Fest- und Flüssiggrenzflächen



LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties



Michael Gellert^{a,*}, Katharina I. Gries^b, Julia Zakel^a, Andrea Ott^b, Stefan Spannenberger^a, Chihiro Yada^c, Fabio Rosciano^c, Kerstin Volz^b, Bernhard Roling^a

^a Department of Chemistry, Structure & Technology Research Laboratory, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D–35032 Marburg, Germany

^b Structure & Technology Research Laboratory, University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D–35032 Marburg, Germany

^c Advanced Technology 1 Division, Toyota Motor Europe, Hoge Wei 33, B - 1930 Zaventem, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 February 2014

Received in revised form 27 March 2014

Accepted 28 March 2014

Available online 6 April 2014

Keywords:

High voltage spinel cathodes

Thin-films

Electrochemical impedance spectroscopy

ToF-SIMS

STEM/EDX

ABSTRACT

Thin films of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) were prepared on gold-coated stainless steel substrates via a poly(vinylpyrrolidone)-based sol-gel process. Films with a thickness in the range of 1 μm were found to exhibit a capacity close to the theoretical one. The formation of interlayers (i) between the LNMO films and the LP30 electrolyte (mixture of dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) (1:1 v/v) containing 1 mol·l⁻¹LiPF₆) and (ii) between the LNMO films and the gold-coated substrate was studied by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), time-of-flight secondary-ion mass-spectrometry (ToF-SIMS), and scanning transmission electron microscopy together with energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM/EDX). The combination of these methods turns out to be very powerful for understanding the chemical composition and properties of interlayers and for identifying the origin of semicircles in Nyquist impedance plots. At the LNMO/LP30 interface, we observe an interlayer (solid electrolyte interface, SEI) with a thickness of about 50 nm, while at the LNMO/gold interface, a mixed oxide layer with a thickness in the range of 250 nm is found. The mixed oxide layer is caused by diffusion of Cr and Ni from the stainless steel through the gold layer. While the LNMO/LP30 interlayer contributes significantly to the interfacial impedance, the impedance of the LNMO/gold interlayer seems to be negligible, despite its larger thickness.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, lithium-ion batteries are an integral part of our mobile life. They power not only laptops and mobile phones, but also electrical vehicles (EV) are equipped with this type of battery. For EV applications, battery cells with increased gravimetric and, in particular, volumetric energy density have to be developed. Here, all-solid-state batteries are promising [1,2], since compact multi-layer battery structures can be prepared. In addition, the usage of non-flammable solid electrolytes improves safety issues.

The cathode materials used in such batteries should exhibit a high capacity and a high redox potential vs. Li⁺/Li. A promising material is LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO), which crystallizes in a spinel structure allowing for three-dimensional Li⁺ ion transport.[3] LNMO exhibits a redox potential of 4.7 V vs Li⁺/Li and a capacity around 130 mAhg⁻¹ in composite cathodes and up to 148 mAhg⁻¹

as a thin-film material without additives.[4–6] While the mass production of composite battery electrodes with carbon additives and polymeric binders is well established, thin-film electrodes are mostly prepared via costly sputtering techniques. A cheaper alternative is sol-gel chemistry combined with spin or dip coating.[7] Here, liquid organic precursors are coated onto a substrate and are converted to oxides via a heating process. High temperatures of about 700 °C are needed to form crystalline oxides. However, many metallic substrates used as current collectors cannot withstand such high temperatures in air. In basic research, pure gold current collectors were used successfully.[8–10] As a cheaper alternative, we have deposited Au layers onto stainless steel substrates.

The electrochemical performance of cathode material can suffer from SEI formation at the cathode/electrolyte interface as well as from dissolution of metal ions in the liquid electrolyte. In various studies, these effects were investigated for composite LNMO electrodes containing graphite. The formation of metal fluorides on the LNMO surface and of polyethylene carbonate on the graphite surface [11–13] were observed. Caroll *et al.* [14] studied thin-film LNMO cathodes by means of X-ray photoelectron spectroscopy and

* Corresponding author.

E-mail address: michael.gellert@chemie.uni-marburg.de (M. Gellert).

did not detect any SEI formation. In contrast, Mohamedi *et al.* [5] carried out electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements on thin-film LNMO samples in a three-electrode setup and found an impedance contribution, which they attributed to the impedance of the “solid-liquid interface”. However from the EIS results alone, this interpretation is ambiguous. Alternatively, it is thinkable that an interlayer at the LNMO/current collector interface is responsible for the observed process. Recently, Norberg *et al.* [15] produced a binder-free electrode by simply pressing LNMO powder onto an aluminum foil. They investigated dissolution effects by means of fluorescence spectroscopy and found electrolyte decomposition and partial dissolution of the SEI.

All these studies do not yet provide a unique picture about interlayers at the LNMO/electrolyte and at the LNMO/current collector interface, respectively, and about the impact of such interlayers on the electrochemical performance. In this paper, we show that the combination of EIS with time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and scanning transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM/EDX) provides valuable additional information about the formation and chemical composition of interlayers as well as about the impedance of the interlayers. Thin LNMO films prepared on gold-coated stainless steel substrates were first characterized in-situ in contact to a LP30 electrolyte by means of charge/discharge measurements and EIS. After completing the electrochemical measurements, the cells were disassembled, and the cathode multilayer structure was investigated by means of ToF-SIMS and STEM/EDX. Our results provide clear evidence that interlayers are formed at both interfaces, however with different contributions to the cell impedance.

2. Experimental

The Poly(vinylpyrrolidone) route (PVP route) was used for the preparation of a uniform solution. The starting materials were the following: PVP powder with an average molecular weight of 25,000 g/mol, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \times 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, H_2O (molar ratio = 0.94: 0.69: 0.34: 0.94: 25.05: 28.19: 43.85). All starting materials, except the PVP powder (Roth), were obtained from Aldrich. The materials were mixed, heated to 50 °C and stirred for 6 hours to obtain a clear turquoise solution.

The metal substrate was prepared by electrochemical deposition of gold onto chromium-nickel steel (X5CrNi18-10, V2A). Before deposition, the steel surface was mechanically polished (0.25 μm diamond paste, MD-CHEM polishing pad). The electrolytes used for the gold deposition were “WILAPLAT Haftgoldbad AC3 SSF” (Wieland) for the adhesive layer and “WILAPLAT Goldplattierbad 750 SC” (Wieland) for obtaining a smooth surface. The overall thickness of the Au layer was about 2 μm .

Spin coating of the gel onto the substrates was carried out with a rotation speed of 3000 rpm. The gel film was converted to a ceramic oxide by heating to 600 °C in air for 4 minutes. The spin coating and heating steps were repeated 10 and 20 times, respectively. In the following, the samples are denoted by LNMO10L (10-layer film) and LNMO20L (20-layer film). Finally, the films were heated to 700 °C for 8 minutes in air in order to form crystalline LNMO. The films thicknesses were determined by means of cross-sectional STEM. The LNMO20L and LNMO10L films exhibited a thickness around 1 μm and 500 nm, respectively. Samples for powder X-ray diffraction (XRD) (Philipps X'PERT, Cu-K α) were obtained by heating 1 ml of the sol to 700 °C for 1 h in air.

ToF-SIMS measurements on the LNMO films were carried out using a time-of-flight secondary ion mass spectrometer (IONTOF GmbH). As primary ion source, a Bi⁺ ion gun was used in high-current bunched mode (pulsed target current: 0.5 pA). For

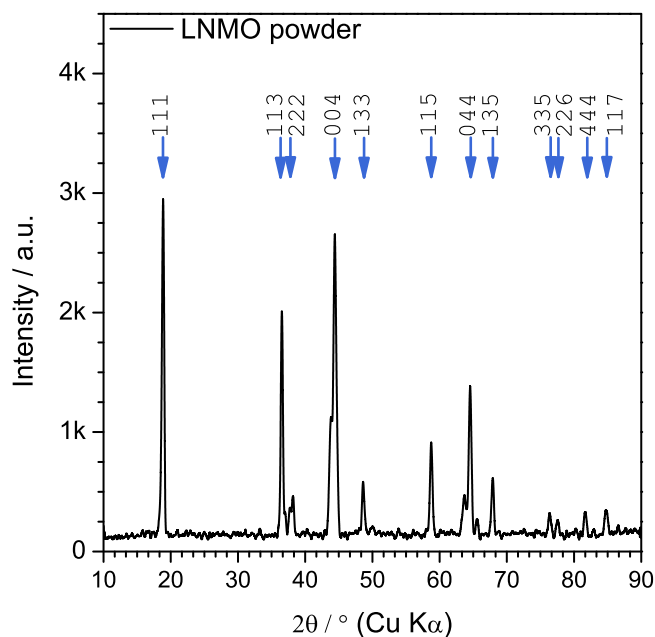


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powders obtained via a sol-gel synthesis.

sputtering, a dual source column sputter gun (DSC-S) with O_2^+ as sputter species was used to produce a sputter crater with a size of 300 μm · 300 μm (sputter current around 200 nA). For analysis, the Bi⁺ ions rastered over a 100 μm · 100 μm area in the center of the crater. A low energy electron gun (20 eV) was used for charge compensation. After the ToF-SIMS analysis, the crater depth was determined with a surface profilometer (Sloan Dektak 3ST, Veeco Instruments).

Surface morphology was analyzed by atomic force microscopy (AFM) (NT-MDT Solver P47) used in semi-contact mode.

STEM investigations have been performed on a double Cs corrected (scanning) transmission electron microscope (JEM 2200FS, JEOL) operating at 200 kV and equipped with an EDX detector (XFlash 5000, Bruker). To create cross-section samples thin enough for electron transparency, the lift-out method was used in a dual beam system (JIB 4601F, JEOL) which contains of a focused (gallium) ion beam (FIB) and a scanning electron microscope (SEM). As a protection layer for the FIB lamella a tungsten deposition was used.

Electrochemical measurements on the thin films were carried out at 25 °C in a two-electrode setup with lithium metal as counter electrode. To this end, a BioLogic SP-150 Potentiostat was used. LP30 (Merck) was chosen as electrolyte, and the electrodes were separated by 5 pieces of “Whatman GF/A” filters. Impedance measurements were performed at different dc voltages in a frequency range from 500 kHz to 100 mHz using an ac voltage of 10 mV_{rms}. In order to ensure an equilibrium state of the cell during each EIS measurement, the cell was potentiostatically polarized for 4 h before starting the EIS measurement. The obtained impedance data were analyzed using the home-made software suite “Relax Impedance Spectrum Analysis”.

3. Results and Discussion

3.1. XRD and AFM

The XRD examination of the powders obtained from the sol proved the correct crystal structure (Fig. 1). No significant impurities could be detected.

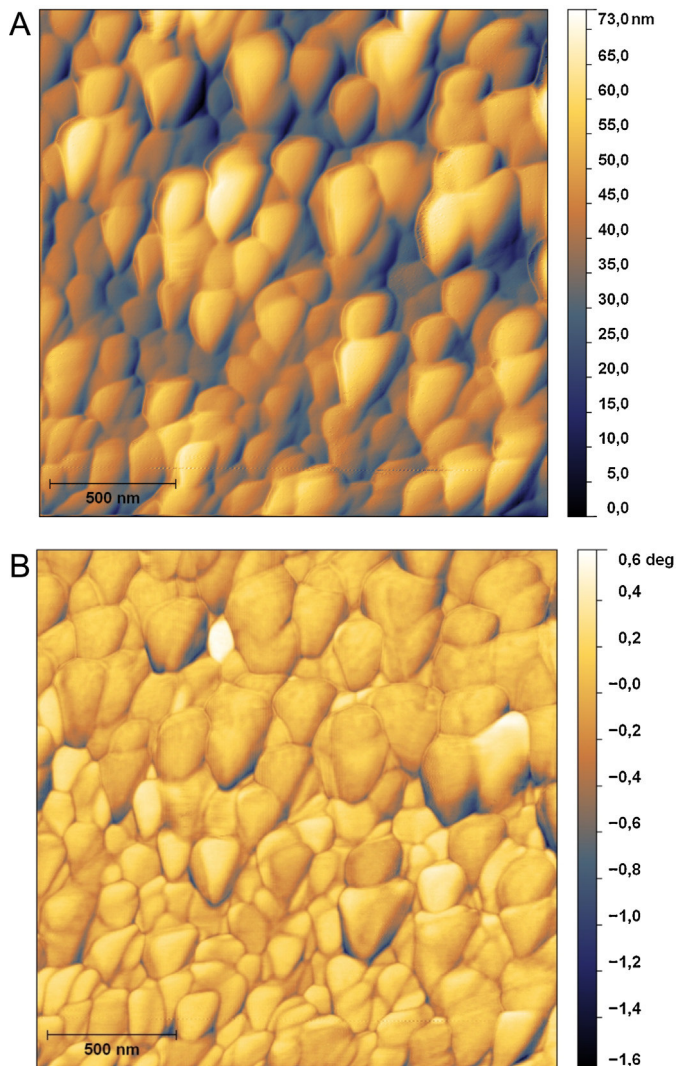


Fig. 2. a) AFM topographic image of the surface of freshly prepared $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode (LNMO10L). b) AFM phase-contrast image of the freshly prepared $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode surface (LNMO10L).

Standard AFM surface analysis of the thin films revealed a smooth surface with a broad distribution of grain sizes from about 50 nm up to about 300 nm. Representative topographic and phase contrast images of a LNMO10L sample are shown in Fig. 2a and b.

3.2. Charge/Discharge Measurements of Battery Cells

Battery cells with LNMO thin-film cathodes and lithium metal as counter electrode were charged and discharged twice using a current density of $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, before any other electrochemical measurements were done. This corresponds to a rate of 1C–2C, depending on sample thickness. The charge/discharge capacity was calculated using the electrode area of 1.13 cm^2 and the film thickness obtained from cross-section STEM images. During the first charging process, both samples exhibit a capacity which is larger than the theoretical capacity, see Fig. 3a and 3b. This overcharging is due to irreversible processes, most likely the formation of interlayers at the LNMO/electrolyte and the LNMO/current collector interface. Overcharging is particularly pronounced for the thinner film LNMO10L.

In the second cycle, the discharge capacity of thicker films LNMO20L is close to the theoretical value of $65.5 \mu\text{Acm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, which is based on the redox pairs $\text{Ni}^{2+/3+}$ and $\text{Ni}^{3+/4+}$ around

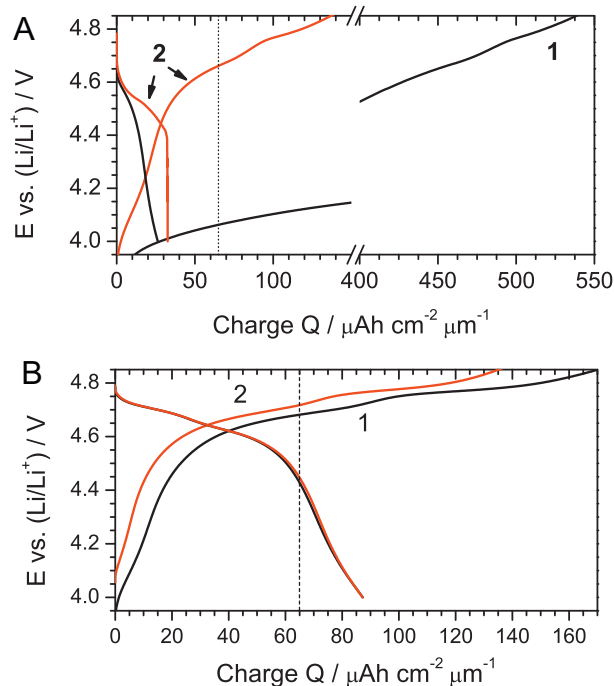


Fig. 3. Galvanostatic charge and discharge curves of LNMO films: a) LNMO10L film; b) LNMO20L film. Black lines: first cycle; red lines: second cycle.

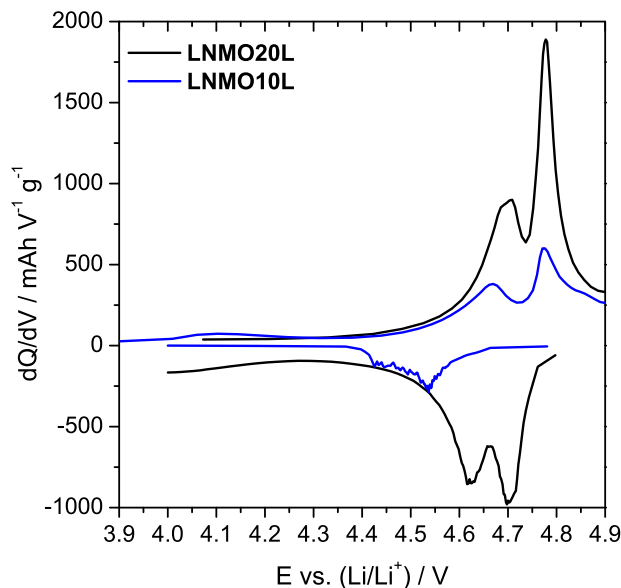


Fig. 4. dQ/dV -curves of both LNMO films derived from the second charge/discharge cycle.

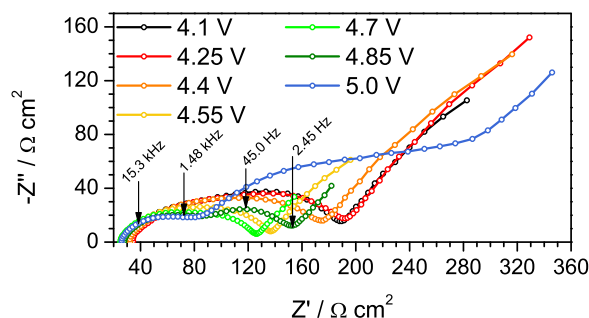


Fig. 5. Impedance spectra of a Li/LP30/LNMO20L cell at different cell voltages.

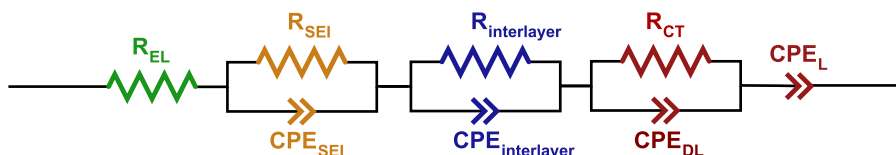


Fig. 6. Equivalent circuit for fitting the impedance spectra shown in Fig. 5.

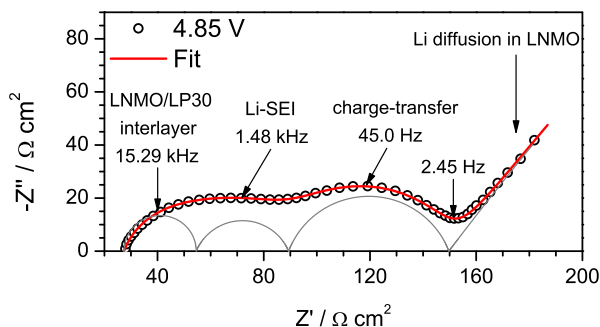


Fig. 7. Fitted impedance spectrum of a Li/LP30/LNMO20L cell at 4.85 V.

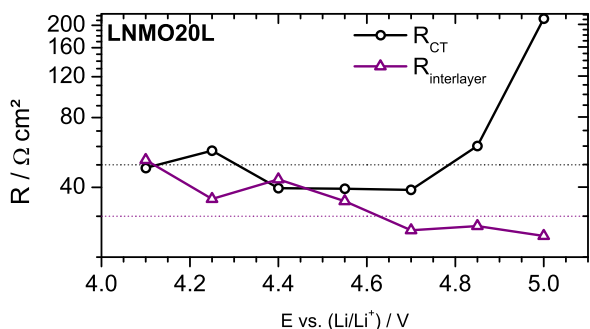


Fig. 8. Charge-transfer resistance and interlayer resistance of a Li/LP30/LNMO20L cell at different cell voltages.

4.7 V. The thinner LNMO10L films reach only $33 \mu\text{Acm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, which may be due to the loss of active material during overcharging in the first cycle.

In Fig. 4, derivative curves dQ/dV are shown, in which two redox peaks for $\text{Ni}^{2+/3+}$ and $\text{Ni}^{3+/4+}$, respectively, can be clearly distinguished. In addition, the derivative curves reveal a capacity contribution around 4 V, which is due to the presence of Mn^{3+} impurities (redox pair $\text{Mn}^{3+/4+}$). If the correct stoichiometry

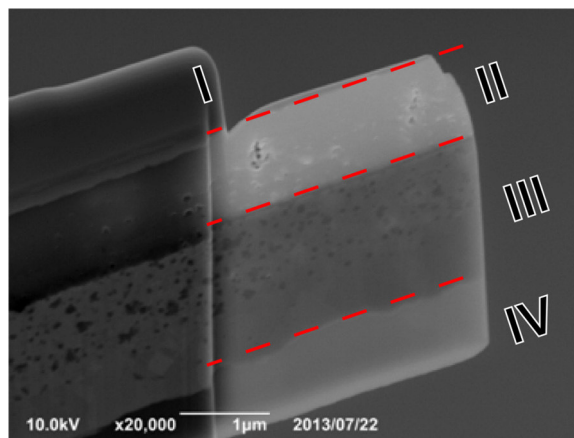


Fig. 10. SEM image of a LNMO20L lamella. For the preparation of the lamella, LNMO (II) was covered with a very thin tungsten layer (I) to prevent degradation and electrostatic charge during the ion milling. A gold layer (III) deposited on stainless steel (IV) was used as substrate.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ is obtained, all manganese ions exhibit an oxidation state +IV, and only $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ redox activity is found. Mn reduction can be caused by a loss of nickel ions during the synthesis via the formation of $\text{Ni}(\text{CO})_4$. [16]

3.3. Electrochemical Impedance Spectroscopy

Nyquist impedance plots of a cell with a LNMO20L thin-film cathode are shown at different cell voltages in Fig. 5. Four impedance contributions can be clearly distinguished: (i) a semicircle due to the SEI on the Li counter electrode. The impedance of this semicircle was determined by an independent EIS measurement on a symmetric Li | electrolyte | Li cell; (ii) a second semicircle partially overlapping with the Li-SEI semicircle, which is due to interlayers in the cathodic half cell; (iii) a cell voltage-dependent semicircle due to charge transfer in the cathodic half cell; (iv) a low-frequency spike, which is most likely caused by Li diffusion in the LNMO films.

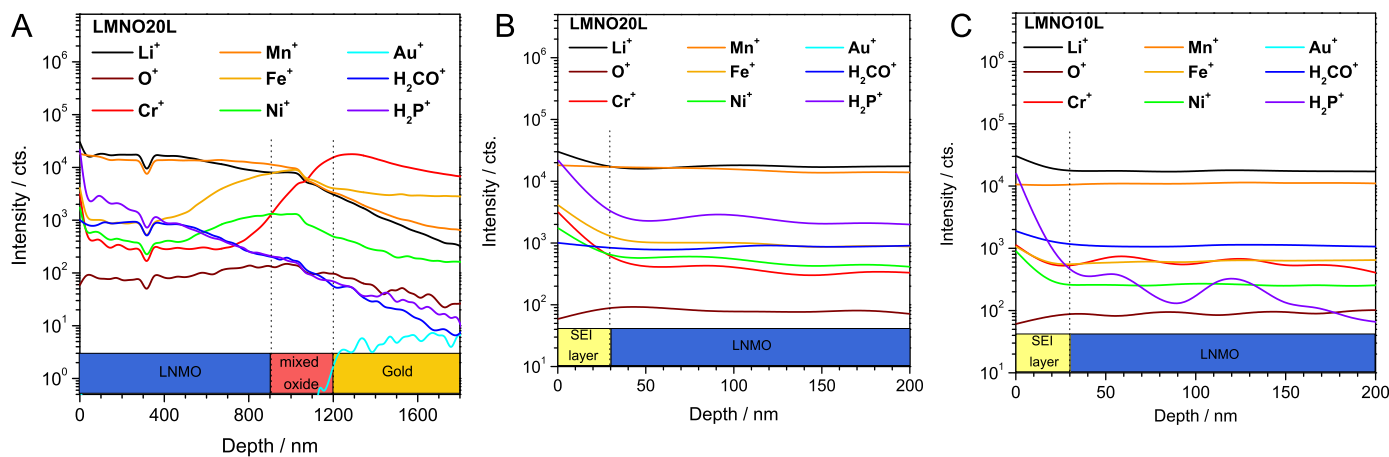


Fig. 9. a) ToF-SIMS depth profiles of a LNMO20L film. b) ToF-SIMS depth profiles of a LNMO20L film in the first 200 nm from the surface. c) ToF-SIMS depth profile of a LNMO10L film in the first 200 nm from the surface.

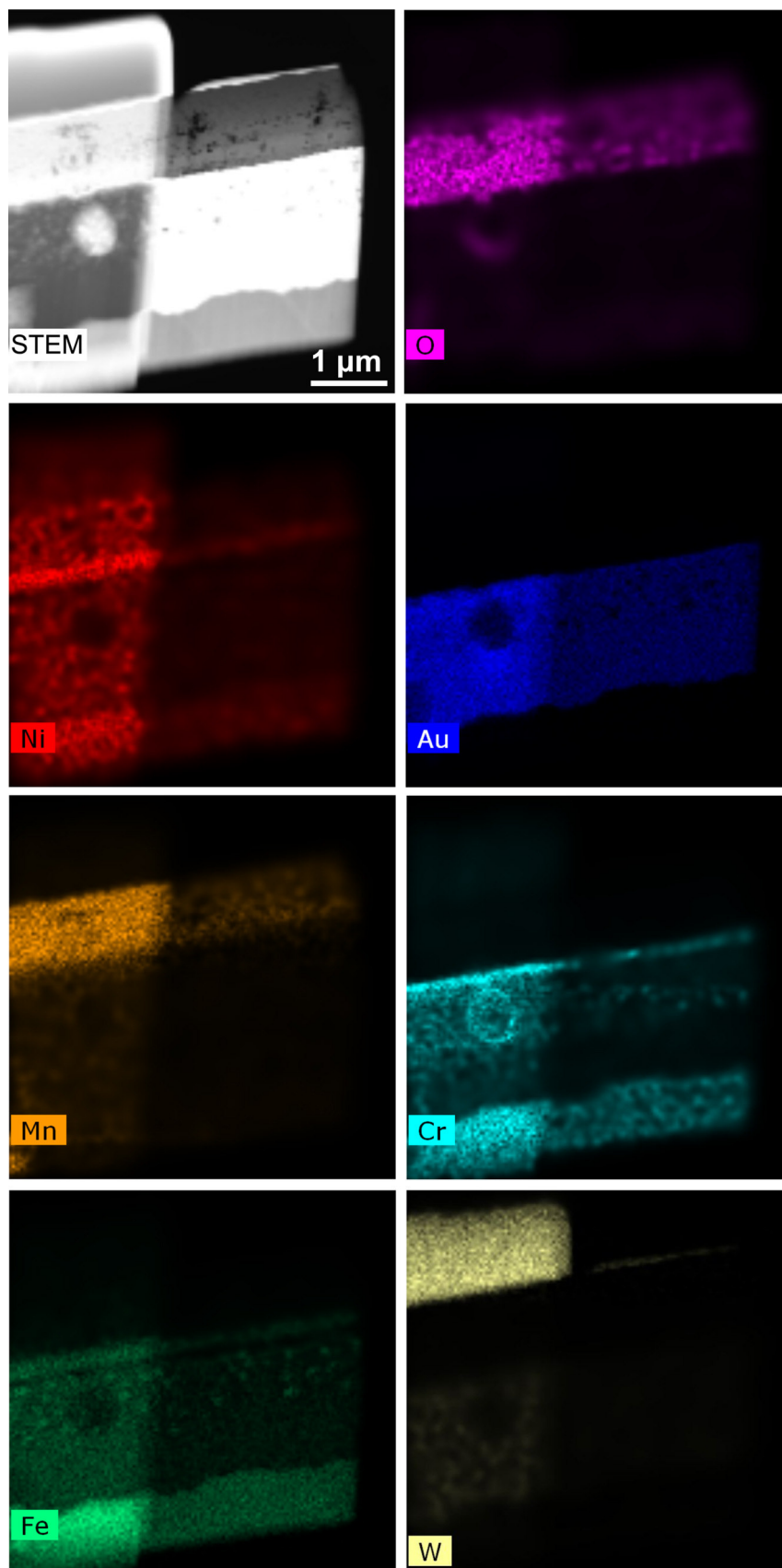


Fig. 11. STEM and STEM/EDX images of LNMO20L lamella.

An equivalent circuit for fitting the impedance data is shown in Fig. 6. Here, R_{EL} represents the electrolyte resistance, while R_{SEI} and the constant-phase element CPE_{SEI} stand for the resistance and the capacitance of the solid electrolyte interphase on the lithium anode. The impedance of the constant-phase element (CPE) is given by $Z_{CPE} = \frac{1}{Q} \cdot (i\omega)^{-n}$ with $n \leq 1$. The capacitance of the constant phase elements was calculated using the Brug [17] formula $C_{CPE} = \left[Q \cdot \left(\frac{1}{R} \right)^{\alpha-1} \right]^{1/\alpha}$. $R_{interlayer}$ and $CPE_{interlayer}$ represent the resistance and the capacitance of interlayer(s) in the LNMO half cell. R_{CT} denotes the charge-transfer resistance in the LNMO half cell, and CPE_{DL} stands for the corresponding double-layer capacitance. Finally, CPE_L represents Li diffusion in LNMO. A typical fit result is shown in Fig. 7.

The resistance of the lithium SEI is in the range of $50 \Omega\text{cm}^2$, and its capacitance is around $2 \mu\text{Fcm}^{-2}$. When we estimate the thickness of the SEI, d , via the equation $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R A}{d}$ with $\epsilon_R = 10\text{--}20$ (typical range for solid electrolytes), we obtain a value around 6–12 nm. From the resistance value and the estimated thickness value, a specific SEI conductivity of roughly 10^{-9}Scm^{-1} is estimated.

The resistance of the cathodic interlayer(s), $R_{interlayer}$, is about $35 \Omega\text{cm}^2$. This value is consistent with the so-called “solid-liquid interfacial resistance” value in the paper by Mohamedi *et al.* [4]. The capacitance of the interlayers is about $0.4 \mu\text{Fcm}^{-2}$. When we assume again that $\epsilon_R = 10\text{--}20$, we estimate an interlayer thickness of about 30–60 nm and a specific interlayer conductivity of about 10^{-8}Scm^{-1} . The charge transfer resistance R_{CT} is in the range of $50 \Omega\text{cm}^2$ in the voltage range around 4.7 V. The corresponding double layer capacitance is about $30.0 \mu\text{Fcm}^{-2}$, which is a reasonable value. The charge transfer resistance and the interlayer resistance of LNMO20L are plotted versus cell voltage in Fig. 8. As expected, the interlayer resistance exhibits a weak voltage dependence.

3.4. ToF-SIMS and STEM/EDX Analysis

After finalizing the EIS measurements, the cells were completely discharged, disassembled, and the LNMO films were rinsed with ethanol. Then the films were investigated by means of ToF-SIMS and STEM-EDX.

Representative ToF-SIMS element profiles are shown in Fig. 9. An interlayer on the LNMO surface (SEI layer) could be clearly detected via H_2P^+ and H_2CO^+ signals originating from the decomposition of PF_6^- anions and of organic carbonates, respectively. The length scale of the H_2P^+ intensity decay is around 50 nm for both LNMO10L and LNMO20L films, which corresponds nicely to the LNMO interlayer thickness estimated from the impedance data. Here, we note that also the results of several other studies point to SEI formation on LNMO particle in composite electrodes [11,12]. The degradation of the electrolyte is initiated by the formation of PF_5 and LiF , when traces of H_2O are present. PF_5 catalyzes the reaction of ethyl carbonate to poly(ethylene oxide) and of dimethylcarbonate to ethane and CO_2 . Furthermore, hydrolysis of PF_5 produces HF , which decomposes the entire cathode material, leading to the formation of fluorides and oxyfluorides, like LiF , MnF_2 , NiF_2 and PF_3O . The H_2CO^+ signal decay length is below 30 nm. In addition, metal cations, such as nickel and manganese, are detected in this outer part of the layer. This suggests that the outer part consists primarily of organic decomposition products and of dissolved nickel and manganese ions.

At the LNMO/gold interface, an interlayer with a thickness in the range of 250 nm is detected by ToF-SIMS, see Fig. 9. This interlayer consists of different metal oxides, in particular iron oxide, chromium oxide, nickel oxide and lithium oxide. We conclude that this interlayer is caused by the diffusion of iron and chromium from

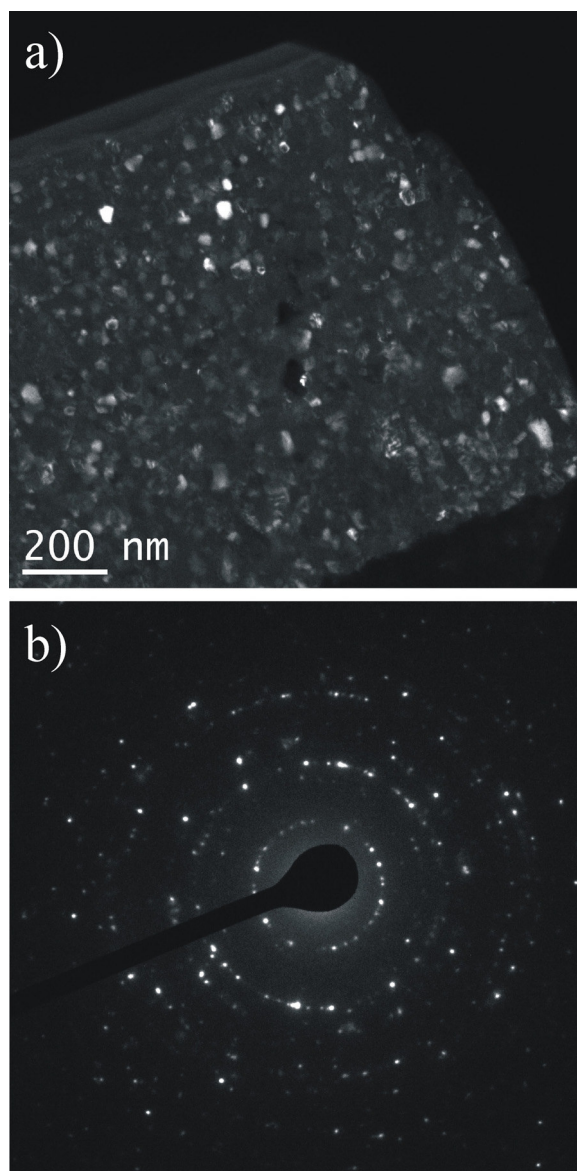


Fig. 12. a) Dark-field TEM micrograph of a LNMO20L lamella showing mainly the LNMO film. b) Selected area electron diffraction (SAED) pattern created with an SAED aperture with a diameter of approximately 150 nm.

the stainless steel substrate through the Au layer. The thickness of this interlayer is much larger than the estimated thickness of the cathodic interlayer from the EIS measurements. In fact, a semi-circle in the Nyquist plot caused by such thick layer is clearly *not* detectable. This provides strong indication that the LNMO/Au interlayer is conductive and does not contribute in a significant fashion to the cell impedance.

Additional information about the LNMO/Au/steel heterostructure was obtained from STEM/EDX studies. To this end, a cross-section TEM lamella was cut out of the LNMO20L sample surfaces using the FIB lift out method. The SEM image of the lamella reveals several interesting features; see Fig. 10. Two different gold layers are clearly distinguishable. The adhesive layer next to the stainless steel substrate is very dense and homogeneous and contains almost no impurities. The second Au layer is more porous and contains iron and chromium impurities, which can be seen in the STEM/EDX data in Fig. 11. The LNMO film itself seems to have some pores or cracks, but its surface is dense. A representative dark-field TEM micrograph of the LNMO film selecting several reflections with the objective aperture and a selected area electron diffraction

pattern are shown in Fig. 12a and b. The dark-field image presents a grainy composition of the LNMO film. Furthermore the diffraction pattern exhibits a polycrystalline structure of the LNMO film. The STEM/EDX pictures shown in Fig. 11 reveal the existence of a very thin chromium oxide layer (< 10 nm) between the mixed oxide interlayer and the gold and confirm the existence of the mixed oxide interlayer (thickness around 250 nm).

4. Conclusions

Thin films of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ were prepared via a sol-gel method and were spin-coated onto gold-coated stainless steel substrates. Films with a thickness in the range of 1 μm exhibit a discharge capacity close to the theoretical one.

Electrochemical impedance spectra point to the existence of an interlayer in the cathodic multilayer structure with a thickness in the range of 30–60 nm and with a resistance of about 35 Ωcm^2 . ToF-SIMS profiling of the multilayer structure after the EIS measurements shows that an SEI layer with such a thickness is present on the LMNO surface, which was in contact to the LP30 electrolyte. The SEI layer consists of organic decomposition products as well as of different metal fluorides.

In addition, ToF-SIMS and STEM/EDX reveal the existence of a mixed oxide interlayer at the LNMO/Au interface. The formation of this layer is caused by the diffusion of iron and chromium from the stainless steel substrate through the Au layer. The layer is conductive and does not contribute significantly to the cell impedance.

We emphasize that the structural and chemical information from ToF-SIMS and STEM/EDX is essential for understanding the influence of interlayers on the electrochemical performance of thin-film batteries. In particular, interlayers between thin films of active materials and current collectors are often not considered in much detail. In the future, further studies of solid electrolyte interphases and of other interlayers on high-voltage cathode materials should be carried out in order to obtain information about the influence of the inter-layers on the long-term cycling performance of the high-voltage cathode materials.

References

- [1] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Higher, Stronger, Better ... A Review of 5 Volt Cathode Materials; 1; for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 922.
- [2] A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1913.
- [3] K.M. Shaju, P.G. Bruce, Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries, *Dalton Trans.* 40 (2008) 5471.
- [4] Y.K. Yoon, C.W. Park, H.Y. Ahn, D.H. Kim, Y.S. Lee, J. Kim, Synthesis and characterization of spinel type high-power cathode materials $\text{Li M}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M = Ni, Co, Cr), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 780.
- [5] M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, I. Uchida, Electrochemical investigation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film intercalation electrodes, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 79.
- [6] L. Baggetto, R.R. Unocic, N.J. Dudney, G.M. Veith, Fabrication and characterization of Li-Mn-Ni-O sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 211 (2012) 108.
- [7] H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods, *Journal of Solid State Electrochemistry* 8 (2004) 466.
- [8] Y.H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J. Hamagami, S. Suda, T. Umegaki, Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiCoO_2 thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method, *Solid State Ionics* 151 (2002) 151.
- [9] K. Hoshina, K. Yoshima, M. Kotobuki, K. Kanamura, Fabrication of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathode by PVP sol-gel process and its application of all-solid-state lithium ion batteries using $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, *Solid State Ionics* 209–210 (2012) 30.
- [10] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, M. Melero, J. Morales, E.R. Castellón, Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ films prepared by spin-coating deposition, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 606.
- [11] J.-H. Kim, N.P.W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wua, B.R. Powell, Understanding the capacity fading mechanism in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 556.
- [12] N.P.W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K.L. Olson, J. Moote, B.R. Powell, J.-H. Kim, Understanding Transition-Metal Dissolution Behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Spinel for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15947.
- [13] N.P.W. Pieczonka, L. Yang, M.P. Balogh, B.R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S.A. Krachkovskiy, G.R. Goward, M. Liu, J.-H. Kim, Impact of Lithium Bis(oxalate)borate Electrolyte Additive on the Performance of High-Voltage Spinel/Graphite Li-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 22603.
- [14] K.J. Carroll, M.-C. Yang, G.M. Veith, N.J. Dudney, Y.S. Meng, Intrinsic Surface Stability in $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-x}$ ($x = 0.45, 0.5$) High Voltage Spinel Materials for Lithium Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 15 (2012) A72.
- [15] N.S. Norberg, S.F. Lux, R. Kostecki, Interfacial side-reactions at a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode in organic carbonate-based electrolytes, *Electrochemistry Communications* 34 (2013) 29.
- [16] L.H. Chi, N.N. Dinh, S. Brutti, B. Scrosati, Synthesis, characterization and electrochemical properties of 4.8 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material in lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5110.
- [17] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275.

Request for Permission to Reproduce or Re-Publish ECS Material

Please fax this form to: The Electrochemical Society (ECS), Attn: Permissions Requests, 1.609.730.0629.
You may also e-mail your request to: copyright@electrochem.org. Include all the information as required on this form. Please allow 3-7 days for your request to be processed.

I am preparing a (choose one): paper chapter book thesis

entitled: Ionenleitung an Grenzflächen in Lithium-Festkörperbatteriematerialien und Verbänden

to be published by: _____

in an upcoming publication entitled: _____

I request permission to use the following material in the publication noted above, and request nonexclusive rights for all subsequent editions and in all foreign language translations for distribution throughout the world.

Description of material to be used—Indicate what material you wish to use (figures, tables, text, etc.) and give the full bibliographic reference for the source publication. You may attach a separate list, organized by ECS title.

Full article including translation: _____

Journal of The Electrochemical Society, 162 (4) A754-A759 (2015)

"Charge Transfer across the Interface between LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄
High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films"

Signature: Michael Gellert Digital unterschrieben von Michael Gellert
DN: cn=Michael Gellert, o=Philippe-Universität Marburg,
ou=Fachbereich Chemie, email=gellert4@staff.uni-marburg.de,
c=DE
Datum: 2015.08.24 10:07:46 +02'00' Date: 24.08.2015

Name: Michael Gellert

Address: Am Alten Jugendzentrum 3

D-61163 Friedberg (Hessen)

Germany

Telephone: +49 6421 28 22318 Fax: _____

E-mail: gellert4@staff.uni-marburg.de

Permission is granted to include the above-referenced papers in your thesis, provided that you obtain permission of the other individual authors. In the thesis, please acknowledge the authors and the citations given above, and include the words: "Reproduced by permission of ECS — The Electrochemical Society."

Aug. 27, 2015
Date

Ann F. Goedkoop
Ann F. Goedkoop, Publications Production Director



Charge Transfer across the Interface between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films

Michael Gellert,^{a,z} Katharina I. Gries,^b Julia Zakel,^a Sebastian Kranz,^a Stephan Bradler,^a Elisabeth Hornberger,^a Sandra Müller,^a Chihiro Yada,^c Fabio Rosciano,^c Kerstin Volz,^b and Bernhard Roling^a

^aDepartment of Chemistry, University of Marburg, D-35032 Marburg, Germany

^bDepartment of Physics and Materials Science Center, University of Marburg, D-35032 Marburg, Germany

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

We have carried out a basic study on the charge transfer across the interface between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) thin-film cathodes and different solid electrolyte coatings, namely LiNbO_3 , ZrO_2 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. In contact to LNMO, the spinel material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ should act as a solid electrolyte, since it exhibits a very low electronic conductivity in the fully oxidized state. The thin films were prepared by means of sol-gel chemistry and spin-coating. The electrochemical and interfacial properties were studied by combining electrochemical impedance spectroscopy (EIS), time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and cross-sectional SEM imaging. The results show that the LNMO / LiNbO_3 interface combines a low charge transfer resistance with a high stability. © 2015 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.0891504jes] All rights reserved.

Manuscript submitted November 11, 2014; revised manuscript received January 16, 2015. Published February 10, 2015.

As one of the next evolutionary steps in lithium-ion battery technology, all-solid state batteries have gained a lot of interest. The improvements in technology are driven by the increasing demand for portable electronic devices and for electric vehicles. All-solid-state batteries show several benefits in comparison to conventional batteries with liquid electrolytes. They are non-flammable, offer high energy densities and a long lifespan.¹ However, a major problem in all-solid-state lithium batteries are large internal resistances, which can be due to large bulk resistances of the solid electrolyte and also due to large interfacial resistance between electrodes and solid electrolyte.¹ Up to now, there are only very few detailed studies on interfacial resistances and on charge transfer resistances in solid-state batteries.²⁻⁴ It has, for instance, been found that a coating of the well-known solid electrolyte LiPON on top of the high-voltage cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) results in high interfacial resistances.^{5,6} The area specific resistance (ASR) of the LiPON/LNMO interface depends strongly on the fabrication technique. ASR values in the range of $1 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ in the case of RF sputtering⁵ and in the range of $10 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ in the case of pulsed laser deposition⁶ were reported. These high ASR values may be related to the limited oxidation stability of LiPON, which could lead to decomposition of LiPON in contact to LNMO and to the formation of a resistive layer. Anodic stability limits of LiPON between 4.5 V and 6.0 V were reported, depending on the fabrication technique.⁷⁻¹¹

Also many lithium superionic conductors based on thiophosphates are not stable in contact to cathode materials.¹²⁻¹⁴ Therefore, it is important to avoid a direct electronic contact between the superionic conductor and the cathode material. This can be achieved by coating the cathode material with a thin film of a stable solid electrolyte, which is then brought in contact to the thiophosphate superionic conductor. In this case, the electrochemical charge transfer takes place at the cathode/coating interface. Many of such coating experiments were carried out on composite cathodes consisting of active material, conductive additives and binder.¹⁵⁻¹⁹ In this case, it is very difficult to obtain detailed information about charge transfer resistances at the cathode/coating interface. A better suited setup for basic studies is a planar thin-film structure of cathode and coating. In the case of LiCoO_2 cathodes, the resistance of such thin-film structures was studied by means of impedance spectroscopy. Low resistances were found for $\text{LiCoO}_2/\text{LiNbO}_3$ and $\text{LiCoO}_2/\text{LiTaO}_3$ interfaces.¹² However, since the resistances were not measured in dependence of the electrode potential, a clear distinction between the charge transfer resistance and the resistance of the coated film itself could not be established.

In this paper, we present the results of a detailed study on planar film structures consisting of a LNMO cathode film coated with different oxide films, namely $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (crystalline), LiNbO_3 (amor-

phous) and ZrO_2 (amorphous). LNMO was chosen as most promising candidate for all-solid-state batteries due to its relatively low Li intercalation strain, its high Li inter-calation/deintercalation potential, and its three-dimensional ionic conductivity. Both the LNMO films and the oxide coatings were prepared by means of sol-gel chemistry and spin coating.⁵ Although $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is known as an anode material for lithium-ion batteries, the material should act as a pure lithium ion conductor in contact to LNMO, since it exhibits a very low electronic conductivity in the fully oxidized state.²⁰ Despite the fact that its Li^+ ion conductivity is also very low (10^{-12} S/cm) at 298 K, it shares the same crystal structure with LNMO, which according to the lattice matching concept²¹ could considerably reduce the LNMO/LTO interfacial resistance. LiNbO_3 (LNO) was chosen because of its high ionic conductivity (10^{-6} S/cm at 293 K) in its amorphous state with an activation energy of 0.59 eV.²² For comparison, amorphous ZrO_2 (ZRO) was tested, since its Li^+ ion conductivity is expected to be very low.²³ We note that all three coatings were able to drastically reduce interfacial resistances between cathode materials and thiophosphate-based solid electrolytes.^{12-14,24}

Three-electrode impedance spectra at various electrode potentials were taken in a half-cell configuration Au/LNMO/coating/liquid electrolyte/lithium with a reference electrode being placed in the liquid electrolyte. From the impedance spectra, information on the charge-transfer resistances at the LNMO/coating interface was extracted. Furthermore, the structure and chemical composition of the films and of their interfaces were studied by means of X-ray diffraction (XRD), time-of-flight secondary-ion mass-spectrometry (ToF-SIMS) and cross-sectional scanning electron microscopy (SEM).

Experimental

For the preparation of the planar film structures, gold substrates were used. These were mechanically sanded ($10 \mu\text{m}$ SiC particles) and polished ($0.25 \mu\text{m}$ diamond paste, MD-CHEM polishing pad).

The poly(vinylpyrrolidone) route (PVP route) was applied for the preparation of uniform LNMO and LTO precursor solutions.²⁵⁻²⁷ The starting materials for LNMO were the following: PVP powder with an average molecular weight of 25.000 g/mol, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, CH_3COOH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, H_2O (molar ratio = 0.94 : 0.69 : 0.34 : 0.94 : 25.05 : 28.19 : 43.85). All starting materials, except the PVP powder (Roth), were obtained from Aldrich. The materials were mixed, heated to 50°C and stirred for 6 hours to obtain a clear turquoise solution. Spin coating of the gel onto the substrates was carried out with a rotation speed of 3000 rpm for 30 s. The gel film was converted to a ceramic oxide by heating to 700°C in air for 10 minutes. The spin-coating and heating

^zE-mail: Michael.Gellert@chemie.uni-marburg.de

steps were repeated 12 times. Finally, the films were heated to 800°C for 60 minutes in air in order to form crystalline LNMO.

The starting materials for LTO were: PVP powder with an average molecular weight of 58,000 g/mol, $\text{Li}(\text{OC}_3\text{H}_7)^i$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)^4$, CH_3COOH , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (molar ratio = 1.2 : 1 : 1.2 : 25 : 25).²⁶ All starting materials, except the $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)^4$ (Alfa Aesar), were obtained from Aldrich. The materials were mixed and stirred for 6 hours to obtain a clear light yellow solution. Spin coating of the gel onto the LNMO coated substrates was carried out with a rotation speed of 3000 rpm for 30 s. The gel film was converted to a ceramic oxide by heating to 600°C in air for 10 minutes. The spin coating and heating steps were repeated three times. Finally, the films were heated to 700°C for 60 minutes in air in order to form crystalline LTO.

The starting materials for LiNbO_3 were: Lithium (Rockwood Lithium), $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ (Alfa Aesar), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Aldrich), H_2O (molar ratio = 5.5 : 5.0 : 85.0 : 1.6).²⁸ Lithium was dissolved in dry ethanol before $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ was added. The solution was stirred for 30 minutes, then H_2O was added. Spin coating of the gel onto the LNMO-coated substrates was carried out with a rotation speed of 1800 rpm for 40 s. The gel film was dried at 150°C in air for 10 minutes. The spin coating and heating steps were repeated three times. Finally, the films were heated to 450°C for 60 minutes in air in order to form an amorphous oxide.

The starting materials for ZrO_2 were: $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (70 wt% in 1-propanol), acetic acid and H_2O (molar ratio = 1 : 6 : 10).^{29,30} The $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ was dissolved in acetic acid. Subsequently H_2O was added to form a clear colorless solution. Spin coating of the gel onto the LNMO-coated substrates was carried out with a rotation speed of 3000 rpm for 30 s. The gel film was heated to 450°C for 60 minutes in air in order to form an amorphous oxide.

The films thicknesses were determined by means of cross-sectional SEM. To create cross-section samples, the lift-out method was used in a dual beam system (JIB 4601F, JEOL) which contains a focused (gallium) ion beam (FIB) source in addition to the SEM. To avoid ion beam damage in the FIB lamella, a protective layer was created by means of an electron beam and subsequent ion beam induced tungsten deposition.

ToF-SIMS measurements on the planar film structures were carried out by means of a time-of-flight secondary ion mass spectrometer (ION-TOF GmbH). As primary ion source, a Bi^+ ion gun was used in high-current bunched mode (pulsed target current: 0.5 pA). For sputtering, a dual source column sputter gun (DSC-S) with O_2^+ as sputter species was used to produce a sputter crater with a size of $300 \mu\text{m} \cdot 300 \mu\text{m}$ (sputter current around 200 nA). For the analysis, the Bi^+ ions were rastered over a $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ area in the center of the crater. A low energy electron gun (20 eV) was used for charge compensation.

Electrochemical measurements on the planar film structures were carried out at 20°C in a half-cell configuration Au/LNMO/coating/liquid electrolyte/lithium (lithium = counter electrode) with a silver wire pseudo reference electrode being placed in the LP30 electrolyte (Microcell HC & TSC battery cell, RHD Instruments). A mixture of dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) (1:1 v/v) containing $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ LiPF_6 (LP30, Merck) was chosen as liquid electrolyte in contact to the coating. The electrodes were separated by 10 pieces of "Whatman GF/A" filters. Impedance measurements were performed by means of a Zahner Zennium electrochemical workstation. The cells were subjected to three voltammetric cycles in the range of 3.5 V to 4.9 V with a scanning speed of 1 mV/s before any other measurements were done. The EIS measurements were carried out at different electrode dc potentials in a frequency range from 500 kHz to 10 mHz using an ac voltage of 10 mV_{rms}. In order to ensure an equilibrium state of the cell during each measurement, the cell was potentiostatically polarized for 1 h before starting the EIS measurements. The obtained impedance data were analyzed using the software suite RelaxIS (RHD Instruments). The galvanostatic charging experiments were carried out using a Metrohm Multiautolab equipped with M101 potentiostat/galvanostat.

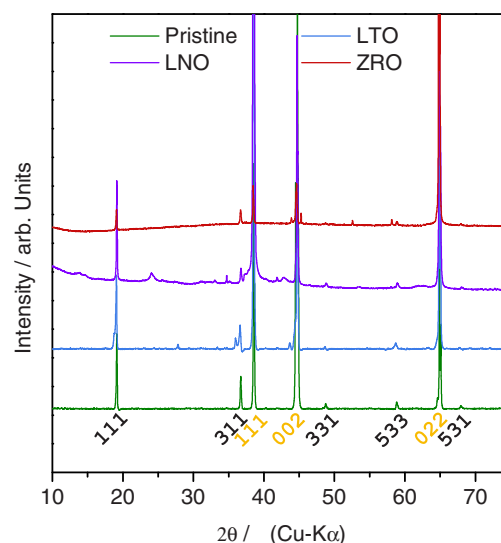


Figure 1. XRD patterns pristine and coated LNMO films on gold substrate (gold index).

Results and Discussion

X-ray diffraction analysis.— The X-ray diffraction patterns of the planar film structures on gold substrates are shown in Fig. 1. All patterns exhibit Bragg peaks of the disordered spinel phase of LNMO as well as of the cubic structure of the gold substrate. Some spinel reflections ((222), (400) & (440)) are superimposed by gold reflections. The pristine LNMO material without additional coating showed no impurities. The LTO-coated sample had a broadened (111) peak and two (311) peaks indicating two independent spinel phases with different lattice parameters. The LiNbO_3 -coated and the ZrO_2 -coated samples showed some small impurity peaks, most likely resulting from partial crystallization of LiNbO_3 and ZrO_2 .

Electrochemical properties.— The samples were galvanostatically charged and discharged at $50 \mu\text{A cm}^{-2}$, which corresponds to a rate of approximately 1C. The charge/discharge curves during the second cycle are shown in Figure 2a and 2b. Charge is mainly stored via the $\text{Ni}^{2+/4+}$ redox couple in the voltage region from 4.6 to 4.8 V, but most of the samples showed some additional electrochemical activity between 3.8 to 4.3 V, which indicates the presence of Mn^{3+} .³¹ This becomes also evident in the derivative plots dQ/dV shown in Figures 3a and 3b. The uncoated LNMO sample showed a relatively strong activity in this region, whereas the activity was considerably reduced by the coating, in particular by the LiNbO_3 coating. The presence of Mn^{3+} is most likely related to an incomplete substitution of manganese ions in 16d sites with Ni^{2+} ions, which is caused by Ni^{2+} dissolution in the liquid electrolyte during charging/discharging. During charging, hydrofluoric acid can be formed which is capable of dissolving metal ions.^{32–36} The coatings act as barriers for the Ni^{2+} dissolution and, in addition, suppress decomposition of the liquid electrolyte at the LNMO cathode.

Three-electrode impedance data showed two distinct processes for the pristine sample, and one or two processes for the coated samples (Fig. 4a and 4b). For all samples, the low-frequency semicircle was identified as charge-transfer impedance, with a charge-transfer resistance and a double layer capacitance acting in parallel. The high-frequency semicircle could be attributed to ion transport either in an SEI-type layer on top of the coating or in the solid electrolyte coating (SEC) layer itself. An equivalent circuit for fitting the impedance data is shown in Fig. 5. Here, R_{EL} represents the liquid electrolyte resistance. The ion transport across the SEI-type layer or across the coating layer is described by a resistance $R_{\text{SEI/SEC}}$ in parallel to a constant-phase element $\text{CPE}_{\text{SEI/SEC}}$. The impedance Z_{CPE} of the constant-phase element (CPE) is given by $Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q} \cdot (i\omega)^{-n}$ with $n \leq 1$. Here, i is

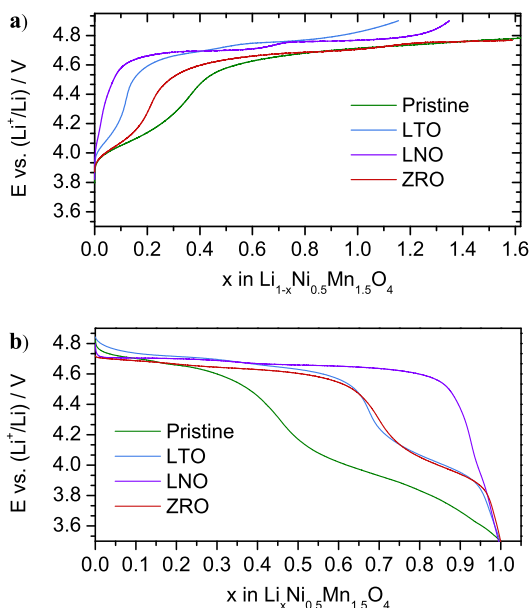


Figure 2. a) Galvanostatic charging curves and of pristine and of coated LNMO samples during the second cycle. The additional charge capacity beyond $x = 1.0$ is due to electrolyte decomposition. b) Galvanostatic discharging curves of pristine and of coated LNMO samples during the second cycle.

the imaginary unit, ω is the angular frequency, Q is the pre-factor of the CPE and n its exponent. The capacitance of the SEI layer/SEC layer was estimated using the Brug formula $C_{CPE} = [Q \cdot (\frac{1}{R})^{\alpha-1}]^{1/\alpha}$, where R is the resistance in parallel and α a dimensionless parameter.³⁷ R_{CT} denotes the charge-transfer resistance, and CPE_{DL} stands for a non-ideal double-layer capacitance. Finally, CPE_L represents Li diffusion in LNMO.

The SEI/SEC resistance of the pristine sample was $10 \Omega \text{ cm}^2$ and its capacitance was $0.75 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. An estimation of the thickness of the SEI/SEC layer, d , based on the capacitance $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R A}{d}$, ($\epsilon_0 =$ vacuum permittivity, $A =$ area) with an estimated relative permittivity $\epsilon_R = 20$ (typical value for solid electrolytes), yielded a value around $d = 25 \text{ nm}$.

In the case of the LTO-coated sample, a high-frequency impedance semicircle due to an SEI-type layer or due to the LTO layer itself was not detected (Fig. 4b). This was an unexpected result, since the conductivity of fully oxidized LTO should be very small. The reason for this will be discussed in the Electrochemical properties section.

The SEI/SEC resistance of the LiNbO_3 -coated sample was very small ($1.6 \Omega \text{ cm}^2$). The value of the capacitance pointed to a very thin SEI layer ($<5 \text{ nm}$) on top of the LiNbO_3 layer. The high-frequency semicircle of the ZrO_2 -coated sample is characterized by a higher resistance ($45 \Omega \text{ cm}^2$) and a much lower capacitance. The value of the

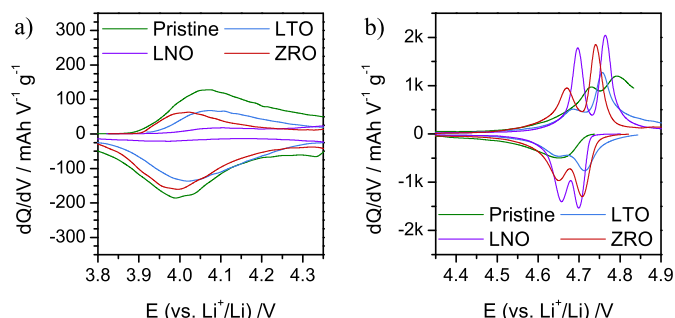


Figure 3. a) and b) Derivative plot dQ/dV of pristine and coated LNMO samples during the second cycle.

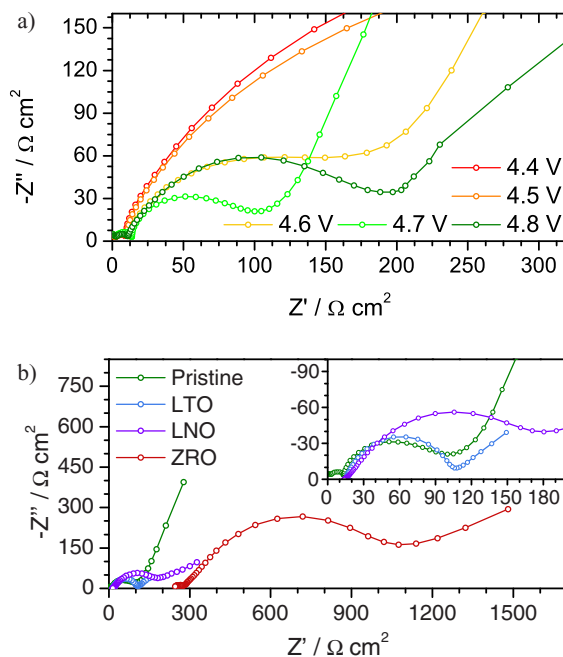


Figure 4. a) Impedance spectra of the pristine LNMO sample at different electrode potentials (vs. Li^+/Li). b) Impedance spectra of pristine and coated LNMO samples at 4.6 V (vs. Li^+/Li).

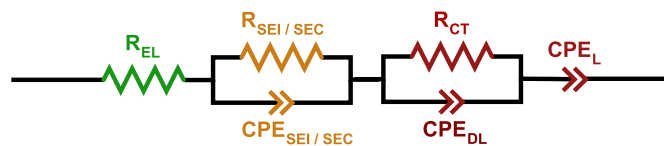


Figure 5. Equivalent circuit for fitting the impedance spectra.

capacitance points to a layer thickness of about 100 nm . This is most likely the ZrO_2 layer itself, see Electrochemical properties section.

The results obtained for the potential-dependent charge transfer resistance are shown in Fig. 6.

The charge-transfer resistance of the pristine LNMO film in contact to the liquid electrolyte was in the range of $90 \Omega \text{ cm}^2$ at 4.6 V and the associated double-layer capacitance was $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, which is consistent with the results in the paper of Mohamedi et al.³⁸ For the LTO-coated film and for the LiNbO_3 -coated film, the charge transfer resistance was only slightly higher than for the pristine film ($110\text{--}120 \Omega \text{ cm}^2$ close to the Li intercalation/deintercalation potential at 4.6 V). In contrast, the charge transfer resistance at the LNMO/ ZrO_2 interface was considerably higher, i.e. almost $600 \Omega \text{ cm}^2$.

All parameters obtained from the fits of the impedance spectra at 4.6 V are summarized in Table I.

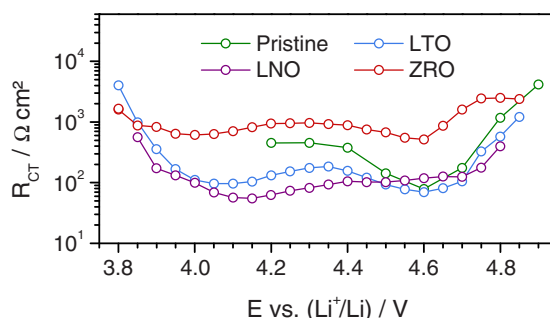


Figure 6. Electrode potential-dependent charge transfer resistance obtained for the pristine and the coated LNMO samples.

Table I. Parameters obtained by fitting the impedance spectra of the uncoated and coated samples at 4.6 V vs. Li^+/Li (Fig. 4b) to the equivalent circuit shown in Fig. 5. The calculated specific conductivities of the SEI/SEC-type layer or the coating layer is denoted by $\sigma_{\text{SEI/SEC}}$.

Value/coating	Pristine	LTO	LNO	ZRO
$R_{\text{CT}}/\Omega \text{ cm}^2$	90	113	117	586
$C_{\text{DL}}/\mu\text{F}/\text{cm}^2$	40	33	99	104
$R_{\text{SEI/SEC}}/\Omega \text{ cm}^2$	10	-	1.6	45
$C_{\text{SEI/SEC}}/\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0.75	-	5	0.16
$d (\epsilon_{\text{R}} = 20)/\text{nm}$	26	-	3.5	100
$\sigma_{\text{SEI/SEC}}/\mu\text{S}/\text{cm}$	0.1	-	0.2	0.2

ToF-SIMS and FIB-SEM experiments.— After finalizing the EIS measurements, the cells were discharged to 3.5 V vs. Li^+/Li , disassembled, and the cathodes were rinsed with dimethyl carbonate. Then the films were investigated by means of ToF-SIMS and cross-sectional SEM.

The ToF-SIMS depth profiles of the LTO-coated sample are shown in Figure 7. The gold substrate and the LNMO layer are clearly distinguishable. The depth profiles within the LTO and LNMO layers points to diffusion processes between these layers, namely Mn and Ni diffusion into the LTO layer. These processes have most likely taken place during the final heat-treatment of the layer structure at 700°C. In this context, it is important to note that spinels of composition $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ (with x up to 1.35) and of composition $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ are known from literature.³⁹ The electrochemical activity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ cannot be distinguished from that of LNMO, since both contain the same active redox couples ($\text{Ni}^{2+/4+}$, $\text{Mn}^{3+/4+}$). The diffusion of Mn and Ni into the LTO layer should lead to a considerable increase of its electronic conductivity. This is most likely the reason why a semicircle reflecting the impedance of the LTO layer could not be detected by electrochemical impedance spectroscopy.

In a cross-sectional SEM image, the LNMO layer could not be clearly distinguished from the LTO coating (Figure 8). The adhesion between the LNMO layer and the gold substrate was very low. Attempts to prepare very thin lamellas for scanning transmission electron microscopy (STEM) studies were not successful, because the coating broke loose already during ion milling. The overall thickness of both films (LNMO and LTO) was approximately 700 nm.

The ToF-SIMS depth profiles of the LiNbO_3 -coated LNMO sample show that diffusion processes between LNMO and LiNbO_3 do not

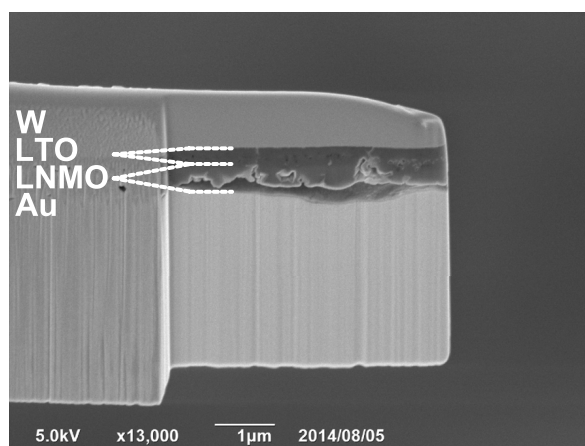


Figure 8. Cross-sectional SEM image of a FIB lamella prepared from the Au/LNMO/LTO layer structure. Before preparing the lamella, the LTO layer was covered with a protective tungsten layer.

take place, see Fig. 9 and 10. The reason for this is the lower heat-treatment temperature of only 450°C. In the cross-sectional SEM image shown in Fig. 11, the LNMO layer and the LiNbO_3 layer can be clearly distinguished. While the thickness of the LNMO layer was not uniform and ranged from 300 to 600 nm with an average value of 500 nm, the LiNbO_3 layer thickness was uniformly 550 nm. Since the impedance spectra point to the existence of a SEI-type layer with a thickness of a few nm, we analyzed the ToF-SIMS profiles at the surface of the LiNbO_3 layer. Here, the Li and F signal decay over a range of 3–4 nm. This suggests that the SEI-type layer consists mainly of LiF at the surface of the LiNbO_3 . Since electron transfer across the relatively thick LiNbO_3 layer is very unlikely, we suppose that LiF formation is caused by a chemical attack of the LiNbO_3 surface by HF traces in the liquid electrolyte.

The ToF-SIMS depth profiles of the ZrO_2 -coated cathode are shown in Fig. 12. Remarkably, the Ni and Mn signals show almost the same intensity in the LNMO layer and in the ZrO_2 layer. This provides strong indication that the layers are not well separated, despite the relatively low heat-treatment temperature of 450°C. The cross-sectional SEM image shown in Fig. 13 reveals that the overall layer thickness (LNMO + ZrO_2) is about 400 nm. A differentiation between the LNMO and the ZrO_2 layer is difficult. It is also interesting to note that the Li concentration within the LNMO layer decreases from the

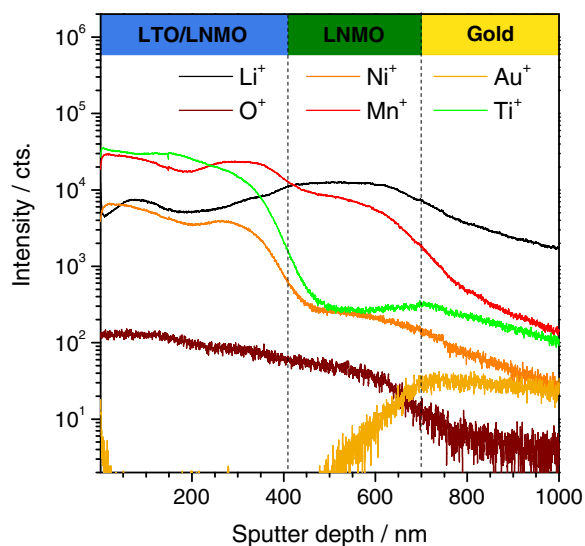


Figure 7. ToF-SIMS depth profiles of the Au/LNMO/LTO layer structure.

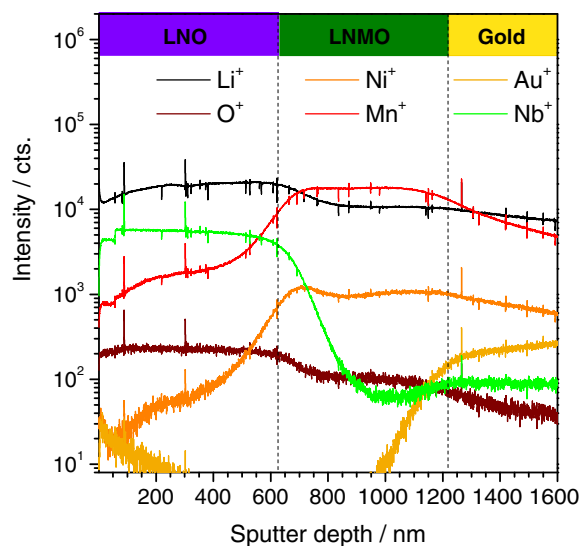


Figure 9. ToF-SIMS depth profiles of the Au/LNMO/ LiNbO_3 layer structure.

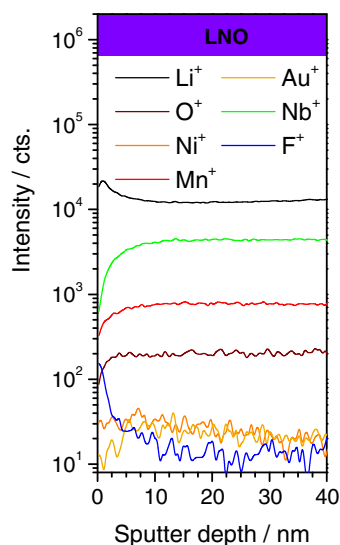


Figure 10. ToF-SIMS depth profiles of the Au/LNMO/LiNbO₃ layer structure close to the LiNbO₃ surface.

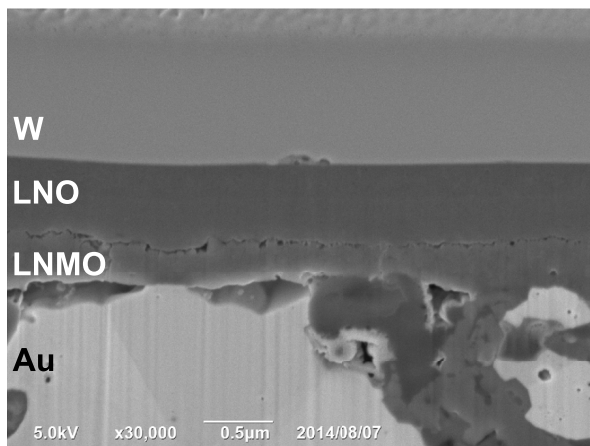


Figure 11. Cross-sectional SEM image of a FIB lamella prepared from the Au/LNMO/LiNbO₃ layer structure (covered with a protective tungsten layer). The particles in the Au substrate have been identified using energy dispersive X-ray spectroscopy as SiC and originate from the sanding of the substrate before coating with the films.

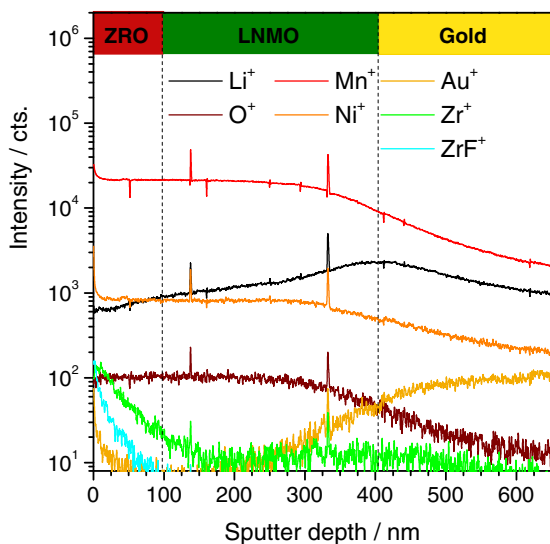


Figure 12. ToF-SIMS depth profiles of the Au/LNMO/ZrO₂ layer structure.

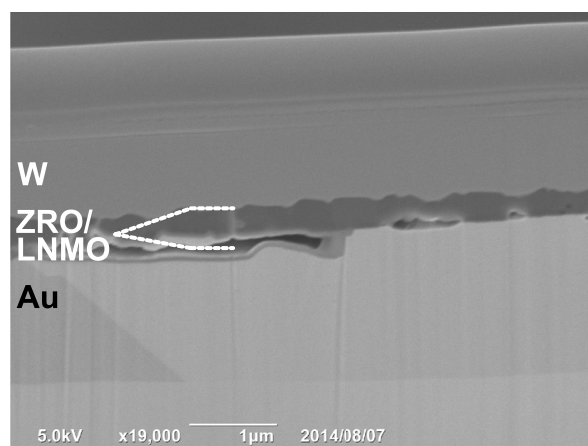


Figure 13. Cross-sectional SEM image of a FIB lamella prepared from the Au/LNMO/ZrO₂ layer structure (covered with a protective tungsten layer).

LNMO/Au interface to the LNMO/ZrO₂ interface. A possible reason is an incomplete discharge of the LNMO cathode due to the high resistance of the ZrO₂ layer. All these results show that ZrO₂ is not the ideal coating for a LNMO cathode.

Conclusions

LNMO cathode films were prepared via a PVP-based sol-gel technique in combination with spin coating. The cathode films were successfully coated with LTO, LiNbO₃ and ZrO₂, respectively. The electrochemical and interfacial properties of the planer film structure were investigated by combining electrochemical impedance spectroscopy with ToF-SIMS and cross-sectional SEM.

The ToF-SIMS depth profiles of the Au/LNMO/LTO layer structure provided strong indication for diffusion of Mn and Ni from the LNMO cathode into the LTO coating. Most likely, this induces an increase of the electronic conductivity of LTO, which could, in turn, lead to a degradation of the coating or to SEI formation on top of the coating during extended cycling. In contrast, such diffusion processes do not take place in the case of the LNO coating, so that a much higher stability of this coating during extended cycling is expected.

The SEM images showed that well defined LNMO / coating interface were formed, so that the charge transfer across these interfaces could be studied in detail by means of three-electrode impedance measurements. Taking into account the ToF-SIMS depth profiles, all impedance contributions could be attributed to individual processes. We found that the overall LNMO / coating interfacial resistance is governed by the charge transfer resistance. Coating with LTO and LNO leads to charge transfer resistances of the order of 100 Ω cm², which is sufficiently low for all-solid-state battery applications. The ZrO₂ coating resulted in a considerably higher charge transfer resistance of the order of 600 Ω cm². This finding is in good agreement with reports in the literature on a low capacity of ZrO₂-coated LNMO cathodes.⁴⁰

Overall, our study provides new insights as to why LNO coating is one of the best suited materials for high-voltage cathodes. LNO/cathode interfaces are characterized by a high stability in combination with a low charge transfer resistance.

References

1. A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, and S.-J. Yoon, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 1913 (2008).
2. N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, and T. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1486 (2007).
3. N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226 (2006).
4. S. K. Martha, J. Nanda, Y. Kim, R. R. Unocic, S. Pannala, and N. J. Dudney, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5587 (2013).

5. L. Baggetto, R. R. Unocic, N. J. Dudney, and G. M. Veith, *J. Power Sources*, **211**, 108 (2012).
6. C. Yada, A. Ohmori, K. Ide, H. Yamasaki, T. Kato, T. Saito, F. Sagane, and Y. Iriyama, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1301416 (2014).
7. W. C. West, J. F. Whitacre, and J. R. Lim, *J. Power Sources*, **126**, 134 (2004).
8. A. D. Robertson, A. R. West, and A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, **104**, 1 (1997).
9. X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997).
10. F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, and P. Zerigian, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A239 (2002).
11. C. S. Nimisha, K. Yellareswar Rao, G. Venkatesh, G. Mohan Rao, and N. Munichandraiah, *Thin Solid Films*, **519**, 3401 (2011).
12. K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, K. Fukuda, I. Sakaguchi, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, *Solid State Ionics*, **179**, 1333 (2008).
13. K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, X. Xu, B. T. Hang, T. Ohnishi, M. Osada, and T. Sasaki, *Solid State Ionics*, **225**, 594 (2012).
14. Y. Seino, T. Ota, and K. Takada, *J. Power Sources*, **196**, 6488 (2011).
15. G. Alva, C. Kim, T. Yi, J. B. Cook, L. Xu, G. M. Nolis, and J. Cabana, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10596 (2014).
16. X. Hao and B. M. Bartlett, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A3162 (2013).
17. X. Li, J. Liu, X. Meng, Y. Tang, M. N. Banis, J. Yang, Y. Hu, R. Li, M. Cai, and X. Sun, *J. Power Sources*, **247**, 57 (2014).
18. H. M. Wu, I. Belharouak, A. Abouimrane, Y.-K. Sun, and K. Amine, *J. Power Sources*, **195**, 2909 (2010).
19. Y. Zhu, T.-F. Yin, R.-S. Zhu, and A.-N. Zhou, *Ceram. Int.*, **39**, 3087 (2013).
20. K. T. Fehr, M. Holzapfel, A. Laumann, and E. Schmidbauer, *Solid State Ionics*, **181**, 1111 (2010).
21. F. Rosciano, P. P. Pescarmona, K. Houthoofd, A. Persoons, P. Bottke, and M. Wilkening, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 6107 (2013).
22. P. Heitjans, M. Masoud, A. Feldhoff, and M. Wilkening, *Faraday Discuss.*, **134**, 67 (2007).
23. N. Yu. Nagaeva, A. A. Surin, L. A. Blaginina, and V. P. Obrosof, *Glass and Ceramics*, **65**, 199 (2008).
24. N. Machida, J. Kashiwagi, M. Naito, and T. Shigematsu, *Solid State Ionics*, **225**, 354 (2012).
25. Y. H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J. Hamagami, S. Suda, and T. Umegaki, *Solid State Ionics*, **151**, 151 (2002).
26. Y. H. Rho and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **158**, 1436 (2006).
27. K. Hoshina, K. Yoshima, M. Kotobuki, and K. Kanamura, *Solid State Ionics*, **209-210**, 30 (2012).
28. N. Özer and C. M. Lampert, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **39**, 367 (1995).
29. G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell, and M. Bouazaoui, *Thin Solid Films*, **496**, 227 (2006).
30. A. Balamurugan, S. Kannan, and S. Rajeswari, *Mater. Lett.*, **57**, 4202 (2003).
31. J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, M. Melero, J. Morales, and E. R. Castellón, *J. Power Sources*, **162**, 606 (2006).
32. J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris, and B. R. Powell, *Electrochim. Acta*, **90**, 556 (2013).
33. N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell, and J.-H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15947 (2013).
34. N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu, and J.-H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22603 (2013).
35. N. S. Norberg, S. F. Lux, and R. Kostecki, *Electrochem. Commun.*, **34**, 29 (2013).
36. S. Brutti, G. Greco, P. Reale, and S. Panero, *Mater. Lett.*, **57**, 4202 (2003).
37. G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 275 (1984).
38. M. Mohamedi, M. Makino, K. Dokko, T. Itoh, and I. Uchida, *Electrochim. Acta*, **48**, 79 (2002).
39. M.-L.-P. Le, P. Strobel, C. V. Colin, T. Pagnier, and F. Alloin, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 124 (2011).
40. L. Baggetto, N. J. Dudney, and G. M. Veith, *Electrochim. Acta*, **90**, 135 (2013).

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ high-voltage cathode coated with Li₄Ti₅O₁₂: a hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) study

Q1 Q2

Cite this: DOI: 10.1039/c5cp03837e

 Malte Sachs,^a Michael Gellert,^a Min Chen,^a Hans-Jörg Drescher,^a Stefan Renato Kachel,^a Han Zhou,^a Malte Zugermeier,^a Mihaela Gorgoi,^b Bernhard Roling^a and J. Michael Gottfried*^a

A Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) film was coated as buffer layer onto a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) high-voltage cathode, and after cycling of the cathode in a battery electrolyte, the LTO film was investigated by means of synchrotron radiation based hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES). By tuning the photon energy between 2 keV and 6 keV, we obtained non-destructive depth profiles of the coating material with probing depths ranging from 6 nm to 20 nm. The coating was found to be covered by a few nanometers thin surface layer resulting from electrolyte decomposition. This layer consisted predominantly of organic polymers as well as metal fluorides and fluorophosphates. A positive influence of the Li₄Ti₅O₁₂ coating with regard to the size and stability of the surface layer was found. The coating itself consisted of a uniform mixture of Li(I), Ti(IV), Ni(II) and Mn(IV) oxides that most likely adopted a spinel structure by forming a solid solution of the two spinels LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and Li₄Ti₅O₁₂ with Li, Mn, Ni and Ti cations mixing on the spinel octahedral sites. The diffusion of Ni and Mn ions into the Li₄Ti₅O₁₂ lattice occurred during the heat treatment when preparing the cathode. The doping of Li₄Ti₅O₁₂ with the open d-shell ions Ni²⁺ (d⁸) and Mn⁴⁺ (d³) should increase the electronic conductivity of the coating significantly, as was found in previous studies. The complex signal structure of the Ti 2p, Ni 2p and Mn 2p core levels provides insight into the chemical nature of the transition metal ions.

 Received 2nd July 2015,
Accepted 5th November 2015

DOI: 10.1039/c5cp03837e

www.rsc.org/pccp

1. Introduction

Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) experienced rapid development in recent years. Many third-generation synchrotron radiation sources offer opportunities for high-resolution photoelectron spectroscopy in a kinetic energy (KE) range up to 10–15 keV, enabling non-destructive, bulk-sensitive XPS measurements with considerably increased information depth of several tens of nanometers.^{1,2} Varying the inelastic mean free path (IMFP) by tuning the kinetic energy of the photoelectrons provides a tool for depth-profiling the chemical composition of buried interfaces.

An increasing number of studies of electrodes and electrode/electrolyte interfaces benefits from this technique.^{3–7} The non-destructive depth-profiling approach is advantageous over destructive sputtering techniques, because the latter can change the

chemical composition of the interface due to elements-specific sputter rates.^{8,9} To our knowledge, the present work is the first HAXPES study of the high-voltage cathode material LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO) for lithium-ion batteries. LNMO crystallizes in a spinel structure allowing for three-dimensional Li⁺ ion transport and exhibits a redox potential of 4.7 V vs. Li⁺/Li.¹⁰ In typical battery electrolytes composed of organic carbonates and LiPF₆, LNMO suffers from complex surface reactions, which limit the chemical stability and electrochemical capacity.^{11–17} It was shown that the application of buffer layers can help to protect the cathode material from the electrolyte and to improve the Coulombic efficiency and long-term stability.^{18–24} A recent study on a model system consisting of thin-film LNMO cathodes covered with Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) revealed unexpectedly low impedances.²⁵ In particular, a high impedance contribution expected for the LTO layer, which is known to exhibit a low ionic and electronic conductivity, was not detected. Time-of-flight secondary ion mass-spectroscopy (ToF-SIMS) indicated the presence of a solid electrolyte interphase (SEI) layer on the surface of the LTO coating as well as cross-diffusion of nickel and manganese ions from the LNMO layer into the LTO layer. In the light of these findings, more detailed information about

^a Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany. E-mail: michael.gottfried@chemie.uni-marburg.de; Fax: +49 6421 28 22542; Tel: +49 6421 28 22541

^b Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

the chemical composition of these layers would be highly beneficial. In the present study, we investigated the chemical composition of the SEI layer and of the LTO coating using HAXPES in an energy range of 2–6 keV. The tunable photon energy allows us to obtain non-destructive depth profiles for probing depths in the range of approximately 6–20 nm.

2. Experimental details

2.1. Sample preparation and electrochemical characterization

The thin-film cathode was prepared *via* a multi-step sol-gel assisted spin-coating procedure using a polished gold substrate. The detailed procedure was described elsewhere.²⁵ Briefly, the LNMO precursor sol was spin-coated on top of the substrate and allowed to dry. The coating and drying steps were repeated several times, until the desired LNMO layer thickness was achieved. Before the LTO layer was coated the LNMO layer, the LNMO layer was heated to 800 °C for 60 min in order to form a crystalline phase with spinel structure. The LTO precursor sol was then spin-coated on top of the Au/LNMO layer structure and dried. The spin-coating and drying step were repeated three times. Subsequently, the LTO/LNMO/Au layer structure was heated to 700 °C for 60 min to form crystalline LTO. The final projected layer structure is illustrated in Fig. 1.

For the electrochemical measurements, a commercial cell TSC battery expanded (rhd instruments) was used. For galvanostatic charging and discharging experiments, a LNMO/LTO cathode was cycled several times in a half-cell configuration LNMO/LTO/liquid electrolyte/lithium by applying a current density of 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ in a potential range between 3.5 V and 4.9 V *vs.* (Li⁺/Li) (Multi-Autolab, Metrohm Autolab B.V.). As liquid electrolyte, a 1 M solution of LiPF₆ in EC/DMC (1:1) was used (LP30, Merck).

For the HAXPES measurements, a fresh LNMO/LTO cathode was first characterized by means of three consecutive cyclic voltammograms with a scanning speed of 1 mV s⁻¹ and was subsequently charged and discharged once by applying a current density of 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ in a potential range between 3.5 V and 4.9 V *vs.* (Li⁺/Li). After discharging to 3.5 V, the cell was disassembled and the cathode was rinsed with dimethyl carbonate.

2.2. HAXPES measurement procedure

For this experiment, hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) in the photon energy range of 2 to 6 keV was used. The measurements were performed at the KMC-1 beamline of

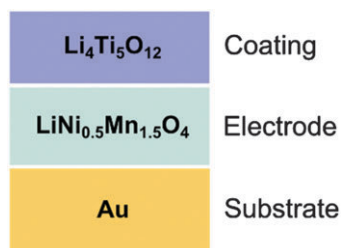


Fig. 1 Idealized layer structure of the LTO-covered LNMO cathode after spin coating.

the synchrotron radiation facility BESSY II (Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, Germany) using the HIKE end-station with a Scienta R4000 hemispherical electron energy analyzer. The general properties of this setup were described elsewhere.^{26,27} The spot size of the photon beam was approximately $0.3 \times 0.4 \text{ mm}^2$. Typical photon fluxes were in the order of 10^{11} to 10^{12} photons per s over the entire energy range.

The depth profile of the sample was obtained by stepwise increasing the photon energy. As the binding energy of a photoelectron line stays constant, the kinetic energy of the photoelectrons increases with increasing photon energy, enhancing the inelastic mean free path (IMFP) of the electrons. The tuning of the photoelectron IMFP allows to achieve different probing depths resulting in a depth profile of the sample. Five photon energies were used in steps of 1 keV starting with a photon energy of 2 keV.

For each photon energy a complete spectrum was collected in a binding energy range from zero to 1 keV. The measurements were carried out in constant analyzer energy (CAE) mode with a pass energy of 200 eV. The data acquisition was performed in normal emission of the electrons and grazing incidence of the photon beam. To exclude beam damage effects, the sample was shifted to a new position after each measurement.

2.3. HAXPES data treatment

The binding energy scale was calibrated to the Au 4f_{7/2} photoelectron line of a reference gold sample. The intensities of the survey spectra were corrected with respect to the spectrometer transmission function $T(\text{KE})$, which describes the efficiency of the collection lens, energy analyzer and detector to detect photoelectrons in dependence on their kinetic energy.²⁸

A standard Shirley background was used for signal deconvolution (fitting) of selected core level spectra. The fitting procedure was performed with XPStools,²⁹ a custom-developed program package, implemented in the data analysis software IgorPro (Wavemetrics) using asymmetric pseudo-Voigt functions with Lorentzian ($X\%$) and Gaussian ($100-X\%$) peak shapes. The best mixture of Gaussian-Lorentzian components GL ($X\%$) is dependent on the instrument resolution and the natural line width of the specific core hole. The ratio was adjusted individually for each core level spectrum. The ratios are in a range of GL (0%) to GL (20%), because of a predominant instrumental Gaussian broadening. An exception is the treatment of the Ti 2p photoelectron lines that can only be fitted successfully with a higher amount of Lorentzian contribution.

The O 1s, F 1s, and C 1s spectra were fitted using the minimum number of peaks possible to represent the spectral shapes. Peak widths were set equal within the fit of a particular core level spectrum, as the instrumental Gaussian peak broadening is independent of the chemical species and the Lorentzian lifetime broadening should be similar for different chemical species in a first approximation. The relative peak positions were fixed to ± 0.1 eV in corresponding spectra of different excitation energy. These slight variations were allowed to account for noise and scatter of the data points.

In the case of the O 1s, F 1s, and C 1s spectra, each fitting function should ideally represent a specific chemical species,

1 which is characterized by its binding energy. However, because of
 2 the large number of possible reactions involved in an electro-
 3 chemical experiment, the exact number of species that form the
 4 spectral shape is not known. The fitting functions that are applied
 5 here are an approximation of the exact number of species present.
 6 Therefore, they do not describe specific chemical species, but
 7 groups of species with a similar chemical shift.

8 The transition metal (TM) photoemission signals Ni 2p, Mn
 9 2p or Ti 2p display complex peak shapes. They arise from
 10 various processes that can accompany the primary photo-
 11 emission, including shake-up or plasmon loss structures and
 12 multiplet splitting, which make a multicomponent fit neces-
 13 sary, even if only a single chemical species is present. To obtain
 14 quantitative information about the sample composition from a
 15 spectrum that contains contributions from several chemical
 16 species requires accurate fitting models for each of the spectral
 17 components. Since such models are not always available, the
 18 focus of this paper was on the determination of the predomi-
 19 nant chemical species. The complex peak shapes of transition
 20 metal photoelectron spectra can be used as fingerprints of
 21 chemical state of the species. In particular, the chemical state
 22 can be determined by investigating characteristic spectral
 23 features, *e.g.*, the energy separation between the main photo-
 24 electron line and a specific satellite signal. Binding energies of
 25 single peak maxima are often not characteristic and should not
 26 be used alone to identify the chemical state of the TM ion.³⁰

27 The analysis of the chemical state was mainly performed
 28 with the metal 2p photoelectron lines. The starting point of the
 29 analysis was the assignment of the 2p_{3/2} and 2p_{1/2} spin-orbit
 30 components and the identification of additional satellite sig-
 31 nals. The spectral features used to assign the chemical state
 32 were taken from literature. The determined chemical state was
 33 the basis for the selection of an appropriate fitting model. In
 34 the literature, fitting models are often only given for the more
 35 intense 2p_{3/2} signals. Thus, only the 2p_{3/2} signals were used to
 36 confirm the chemical states by applying the appropriate fitting
 37 models to it. If necessary, these fitting models were modified
 38 empirically. The 2p_{1/2} peaks and additional satellite signals
 39 were fitted empirically to obtain the total intensity of the core
 40 level spectrum for the performed elemental composition
 41 analysis.

42 The probing depth d_p was defined as three times the IMFP
 43 $\lambda(\text{KE})$ of the photoelectrons in the substrate multiplied with the
 44 sine of the electron take off angle *versus* the sample surface θ :

$$45 \quad d_p = 3 \cdot \lambda(\text{KE}) \cdot \sin \theta \quad (1)$$

46 Since the spectra were taken in normal emission here θ is 90°.
 47 IMFPs for TiO₂³¹ were used to approximate the bulk IMFP and
 48 the probing depth.

49 Analysis of the elemental composition was performed based
 50 on the intensity area A of the curve fits. The signal depends in a
 51 first approximation on the concentration of the species in the
 52 sample, the probability of electron emission from a particular
 53 core level described by the cross section σ and the probing
 54 region dependent on the kinetic energy of the photoelectrons
 55 characterized with the IMFP $\lambda(\text{KE})$. The relative intensity $I_{j,h\nu}$ of

56 a chemical species j measured at a photon energy $h\nu$ is then
 57 estimated with following equation:

$$58 \quad I_{j,h\nu} = \frac{A_{j,h\nu} / [\sigma_{j,h\nu} \cdot \lambda(\text{KE})_j]}{\sum_i A_{i,h\nu} / [\sigma_{i,h\nu} \cdot \lambda(\text{KE})_i]} \quad (2)$$

59 in which the sum runs over all chemical species used for the
 60 elemental composition analysis. The relative intensities of
 61 titanium were calculated by averaging over the Ti 2p and Ti
 62 2s spectra to compensate for uncertainties of the background
 63 determination. Scofield cross sections³² were used for the σ
 64 values. The relative intensities were grouped to contributions
 65 from the bulk material and from the surface layer.

66 The sum of the relative bulk intensities $I_{\text{bulk},h\nu}$ was used to
 67 estimate the thickness of the surface layer. The surface layer
 68 attenuates the bulk intensities to a certain amount that can be
 69 described by Beer's law:

$$70 \quad I_{\text{bulk},h\nu} = e^{-\frac{d}{\lambda(\text{KE}) \sin \theta}} \quad (3)$$

71 The quantity d is the thickness of the surface layer, $\lambda(\text{KE})$ is the
 72 IMFP and θ the electron take off angle *versus* the sample
 73 surface. For $d \gg \lambda$ the relative bulk intensity should approach
 74 zero as the bulk electrons cannot cross the surface layer to
 75 reach the detector. Increasing the IMFP of the photoelectrons
 76 allows to detect more bulk electrons, which enlarges the
 77 relative bulk intensity.

78 The surface layer thickness d was calculated as the slope of
 79 the line of best fit for a plot of $\ln I_{\text{bulk},h\nu}$ vs. $1/\lambda$. Polyethylene
 80 IMFP values from the NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path
 81 Database³³ were used to approximate the IMFP in the surface
 82 layer in line with previous work,⁶ as the surface layer consists
 83 predominantly of organic polymers formed by decomposition
 84 of the electrolyte. An average IMFP was estimated for the bulk
 85 photoelectrons by taking the mean value of their kinetic
 86 energies.

87 The bulk composition of the coating, Ti_xNi_yMn_zO₄, is calcu-
 88 lated in relation to the relative intensity of the O 1s bulk oxide
 89 signal $I_{\text{bulk},\text{O}1s}$ using the intensities defined in eqn (2), *e.g.*:

$$90 \quad x = \frac{I_{\text{Ti}}}{I_{\text{bulk},\text{O}1s}} \cdot 4 \quad (4)$$

91 To investigate the dependency of the bulk composition on the
 92 applied background correction method, the intensity area of
 93 the Ni 2p, Mn 2p, Ti 2s, Ti 2p and O 1s spectra was additionally
 94 determined using a Tougaard background with the universal
 95 loss function and the energy loss parameter $C = 1643 \text{ eV}^2$.³⁴ The
 96 background correction was applied in an area up to 40 eV above
 97 the main peak binding energy. The intensity area was obtained
 98 by numerical integration of the background corrected spectra.
 99 In the case of the O 1s spectra, the determined intensity area
 100 had to be corrected by the fraction of the intensity of the
 101 surface species, which was obtained by the fitting procedure
 102 discussed above. The relative intensities and the bulk composi-
 103 tion were calculated using eqn (2) and (4).

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical analysis

The LNMO/LTO/LP30/Li cell was charged galvanostatically and was discharged at a current density of $50 \mu\text{A cm}^{-2}$. A selection of charge/discharge curves are shown in Fig. 2a. All curves exhibit two plateaus around 4.7 V vs. Li^+/Li , corresponding to the oxidation/reduction of the redox couples $\text{Ni}^{(2+/3+)}$ and $\text{Ni}^{(3+/4+)}$. Also present is an additional, less extended plateau around 4.0 V vs. (Li^+/Li) , which is associated with the oxidation/reduction of $\text{Mn}^{(3+/4+)}$.

The presence of Mn^{3+} becomes also more evident in the dQ/dV -plot in Fig. 2b. This is most likely due to an incomplete substitution of manganese ions in the spinel 16d sites with Ni^{2+} . Earlier studies²⁵ already indicated that the nickel deficiency is a result of cross-diffusion of Ni^{2+} from LNMO into the LTO coating, which is confirmed by characterizing the chemical composition of the LTO layer with HAXPES, see Section 3.4. In addition, the initial specific capacity is much higher than the theoretical capacity of uncoated LNMO ($65.5 \mu\text{A h } \mu\text{m}^{-1} \text{ cm}^{-2}$),¹¹ which is most likely a result of the diffusion of Mn and Ni into the LTO layer.

The effect of the LTO coating on the chemical stability in contact to liquid electrolyte was investigated by comparing the charge/discharge measurements to the ones conducted with an uncoated LNMO film. The LTO-coated sample showed an improved stability over time (Fig. 2c), while the uncoated cathode retained only 35% of the maximum capacity after 100 cycles, the LTO coated sample retained nearly 60% of its initial capacity.

The Coulombic efficiency of the uncoated sample displayed in Fig. 2d was in the range of 75% to 87%, which is comparable to results reported by Arrebola *et al.*³⁵ The LTO-coated sample showed more constant Coulombic efficiencies around 90% (except for the first cycle). Taking into account both the enhanced capacity retention and the improved Coulombic efficiency, it can be concluded that the coating helps protecting the cathode material and the electrolyte from degradation. Nevertheless, at least 10% of the charge is available for parasitic side reactions, such as SEI formation at the interface of LTO/liquid electrolyte, which was also investigated by HAXPES analysis, as will be described in Section 3.3.

3.2. Survey spectra and depth profile

Fig. 3 displays the survey HAXPES spectra of the LTO coated LNMO thin-film cathode (electrolyte: 1 M LiPF_6 in EC/DMC 1:1) in its discharged state with the nominal composition $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ after conducting three cyclic voltammograms and a single charge and discharge cycle between 3.5 V and 4.9 V with a current density of $50 \mu\text{A cm}^{-2}$. The spectral features can principally be assigned either to components originating from the electrode material (titanium, manganese, nickel and oxygen) or from electrolyte decomposition products (carbon, fluorine, oxygen) forming a surface layer on-top of the electrode. A detailed peak fitting analysis was performed with the highlighted elemental signals in Fig. 3. It has to be emphasized that

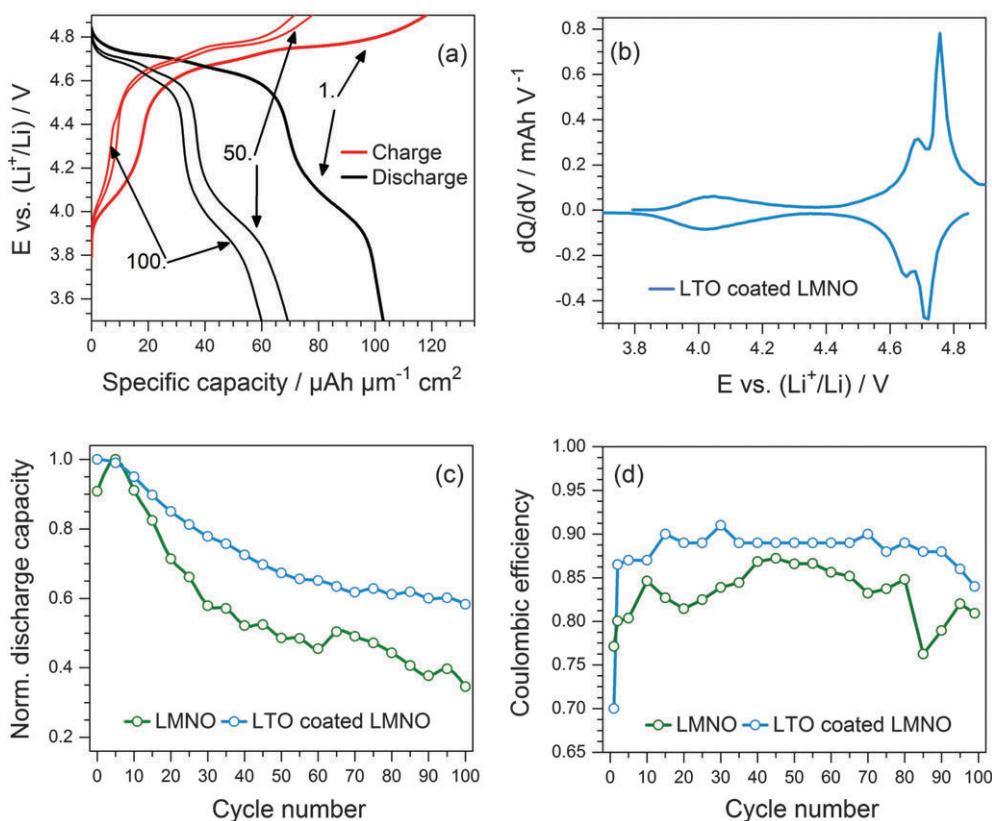


Fig. 2 Electrochemical analysis of LTO coated LNMO cathodes. (a) Voltage profiles during galvanostatic charge/discharge, (b) a derivative plot dQ/dV , (c) normalized discharge capacity versus cycle number, and (d) Coulombic efficiency versus cycle number, for a coated and an uncoated LNMO cathode.

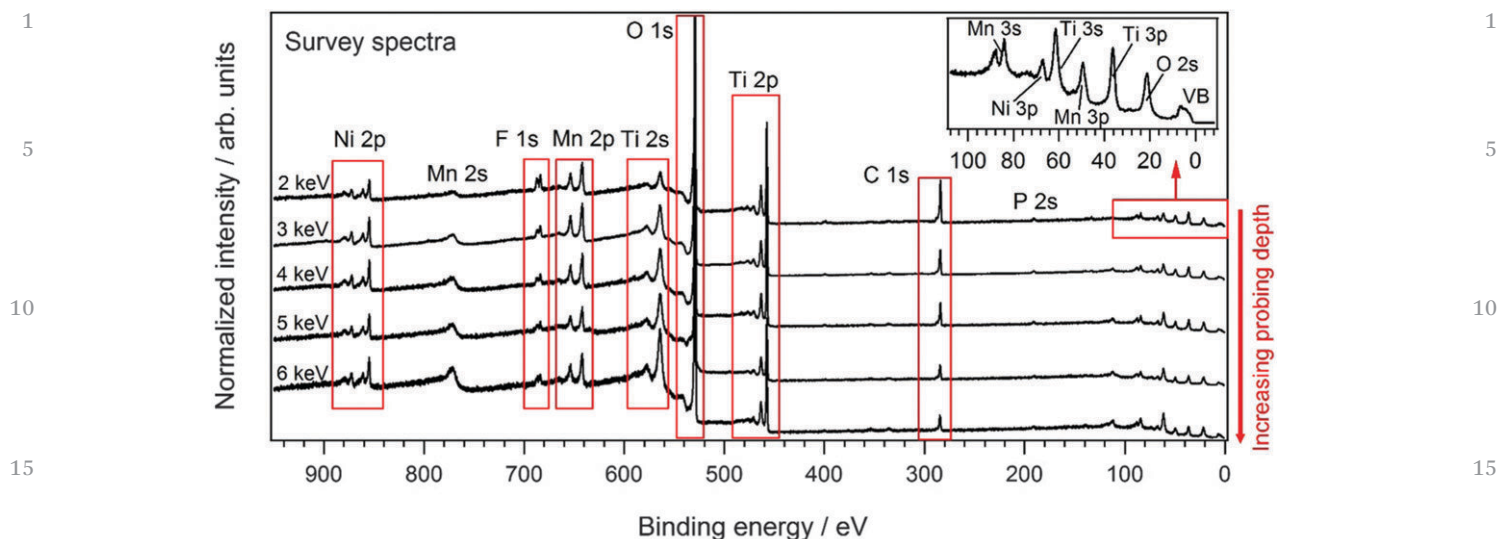


Fig. 3 HAXPES survey spectra of the LTO-coated LNMO thin-film cathode with assignment of the spectral features to elemental core levels, for photon energies from 2 to 6 keV as indicated. Each spectrum was normalized by its total intensity area. The red boxes mark the regions used in further analysis.

phosphorus and lithium signals were excluded from the analysis because of their low intensities.

Fig. 4 displays the depth profile for the LTO coated LNMO thin-film cathode obtained by quantitative analysis of the data in Fig. 3 as described in Section 2.3. The probing depth for a specific photon energy was estimated using eqn (1) by three times the average IMFP of the photoelectrons of all core levels used. The IMFP is dependent on the kinetic energy (KE) of the photoelectrons. Thus, the probing depth is not uniform for a given photon energy as the KE of the photoelectrons varies with the binding energies of the core levels. Especially the IMFP of high binding energy core levels such as Ni 2p compared with low binding energy core levels like C 1s should be quite different. However, in the high KE regime of HAXPES with IMFPs in the nanometer scale the difference between the

individual IMFPs of the core levels fall below the error (about 20%)³³ for estimating the IMFP itself by using approximated values. Even at a photon energy of 2 keV the individual IMFPs are in this range of error, which justifies the averaging. The chemical species were assigned to either components of the bulk electrode coating material or components of the surface layer. The surface layer attenuates the bulk intensities to a certain amount as was discussed in Section 2.3. The sum of the bulk intensities increase with increasing probing depth following an exponential trend as expected on the basis of eqn (3).

3.3. Composition of the surface layer

The LTO coating is covered by a surface layer that consists mostly of organic polymers (90%) and minority species, such as metal fluorides and fluorophosphates (10%). The chemical

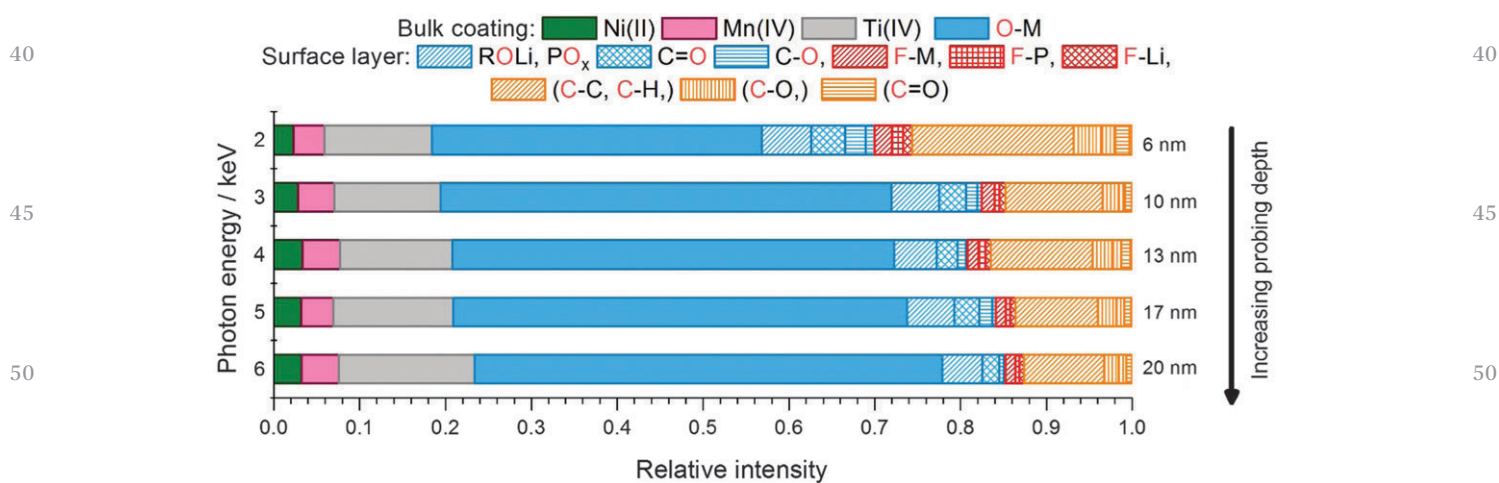


Fig. 4 Near-surface depth profile of the LTO coated LNMO thin-film cathode. Relative intensities according to the curve fits of the core level spectra, grouped into contributions of the bulk coating and the surface layer. The predominant oxidation state of the metal ions is indicated. The average probing depth is specified on the right side of the graph. Increasing probing depth is indicated with an arrow.

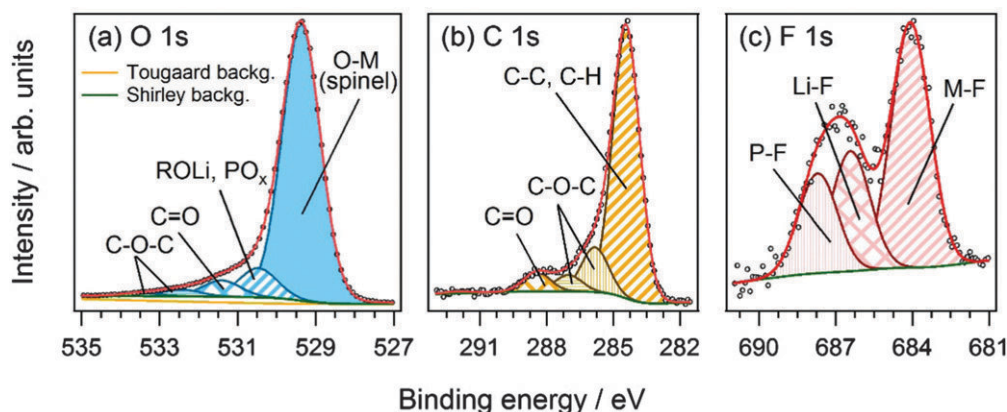
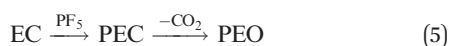
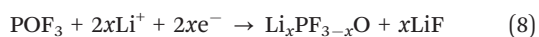
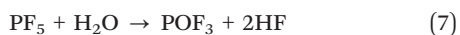
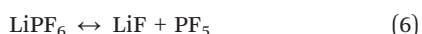


Fig. 5 HAXPES (a) O 1s, (b) C 1s and (c) F 1s spectra of the LTO coated LNMO thin-film cathode with signal deconvolution and assignment to the indicated chemical species. The spectra were taken with a photon energy of 3 keV. In case of the O 1s spectrum, both the Shirley background and a Tougaard background are shown (see the text for further details).

composition was determined by analyzing the C 1s, O 1s and F 1s core level spectra (Fig. 5). In case of the C 1s and O 1s spectra, the spectral shape is difficult to deconvolute into contributions from distinct chemical species, because the sample contains most likely a large number of C and O species with slightly different binding energies. In the O 1s signal, the intense main feature at 529.4 eV is attributed to the metal oxides of the bulk coating. Less intense contributions in the BE range from 530.5 eV to 533.4 eV can be assigned to various species that have previously been reported as typical decomposition products of the electrolyte (see Section 2.1): poly(ethers), poly(carbonates), lithium alkoxides and carbonates.^{9,36} The spectral features of the C 1s spectrum support these assignments: for example, the C 1s peak at 285.8 eV and the O 1s peak at 531.4 eV can be associated with poly(ethylene oxide) (PEO),³⁷ which is formed by direct polymerization of ethylene carbonate (EC) *via* poly(ethylene carbonate) (PEC):^{14,16,38}



The reaction is catalyzed by the Lewis-acid PF₅ resulting from decomposition of the electrolyte salt. Residual water can also lead to the hydrolysis of LiPF₆.^{16,39,40}



The decomposition products can be related to the three signals of the F 1s spectrum: the peaks at 687.7 eV, 686.4 eV and 684.1 eV are attributed to Li_xPF_{3-x}O species, LiF, and additional metal fluorides such as MnF₂ and NiF₂, respectively. The latter can be formed by reaction of LNMO with HF.^{14,16,41}

The chemical composition of the surface layer is in line with previously reported data of similar cathode systems.^{35,36,42} Edström *et al.* provided an overview of the cathode–electrolyte interface composition of the commonly used cathode materials LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂ and LiNi_{1-x}Co_xO₂ as determined by photoelectron spectroscopy.³⁶ These investigations revealed the presence of similar surface species as found here, including

polycarbonates, polymeric hydrocarbons and electrolyte salt decomposition products such as LiF or Li_xPO_yF_z.

The thickness of the surface layer is calculated to be 2.9 ± 0.4 nm using eqn (3) and estimating typical errors in the relative intensities of 10%⁴³ and in the IMPFs of 20%³³ (for details see Section 2.3). This result is in good agreement with previously published ToF-SIMS data.²⁵ In contrast, formation of considerably thicker SEI layers has been reported for uncoated LNMO cathodes which had been in direct contact to the battery electrolyte. Edström *et al.* discussed the surface layer in terms of a solid permeable interface (SPI) that does not passivate the cathode surface, but enables further electrolyte degradation as fresh electrolyte can be transported continuously to the cathode surface.^{15,36} This resulted in an increase of the surface layer thickness with increasing cycling number. The comparatively small thickness of the surface layer found here is in accordance to the electrochemical experiments discussed in Section 3.1, which showed an improved stability over time for the LTO coated sample.

3.4. Composition of the bulk coating

The coating material mostly consists of Ni(II), Mn(IV) and Ti(IV) oxide species. This is revealed by the analysis of the core level spectra of these elements that will be discussed in detail in Section 3.5. The bulk coating composition Ti_xNi_yMn_zO₄, as determined on the basis of the relative peak intensities, in dependence on the probing depth is plotted in Fig. 6. The electrode composition is uniform within the margins of error, only the concentration of manganese decreases slightly but significantly. This effect can be attributed to additional MnF₂ deposited at the surface as indicated in the F 1s spectra. The bulk composition is strongly affected by the applied background correction method. For example, using a Tougaard background increases the amount of manganese by over 60%. This result emphasizes the influence of the inelastic background intensity as the Tougaard and Shirley method define and exclude this intensity differently (see Fig. 5a and 8a–c). The mean bulk composition is Li_{1.1}Ni_{0.24±0.03}Mn_{0.40±0.04}Ti_{1.2±0.2}O₄, as was estimated by averaging over the probing depths and

background methods. The lithium content was determined on the basis of charge neutrality considerations.

To explain the presence of Ni and Mn within the probed layer, it is proposed that nickel and manganese ions diffuse from the LNMO cathode material into the LTO lattice during the heat treatment, which is part of the preparation procedure of the electrode (see Section 2.1). Since both, LNMO and LTO crystallize in a spinel structure with similar lattice parameters⁴⁴ and similar ion radii,⁴⁵ it is likely that the bulk coating can be considered as a solid solution of the two spinels LNMO and LTO. In fact, quaternary and ternary spinels of the composition $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.5$) (LNMTMO) and $\text{Li}_4\text{Mn}_{5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) have been reported in the literature.⁴⁶ In the quaternary spinel LNMTMO, all cations except lithium prefer octahedral coordination: the cations Ni^{2+} (d^8) and Mn^{4+} (d^3) experience a high crystal field stabilization energy. Ti^{4+} (d^0) benefits from an improved Coulomb attraction at the octahedral sites.⁴⁶ In a spinel structure, the metal ions occupy the two octahedral sites (O) and one of the four tetrahedral sites (T). In case of the 4-5-12 system $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, the cations are distributed as $\text{Li}_T[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]_O\text{O}_4$. Applying this cation distribution with respect to the preferred coordination to the estimated bulk formula yields $\text{Li}_T[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.24}\text{Mn}_{0.40}\text{Ti}_{1.2}]_O\text{O}_4$. The occupation of the octahedral sites thus nearly reaches the ideal value of 2, which underlines the validity of the estimated bulk composition and the formation of a quaternary spinel solid solution. The partial replacement of Ti^{4+} (d^0) ions at the octahedral sites with the open-shell Ni^{2+} (d^8) and Mn^{4+} (d^3) ions should significantly increase the electronic conductivity of the LTO layer, as was found in previous impedance spectroscopy measurements.²⁵

3.5. Analysis of the transition metal core level spectra

Fig. 7 displays 2p core level spectra of titanium, nickel and manganese with the respective signal deconvolutions.

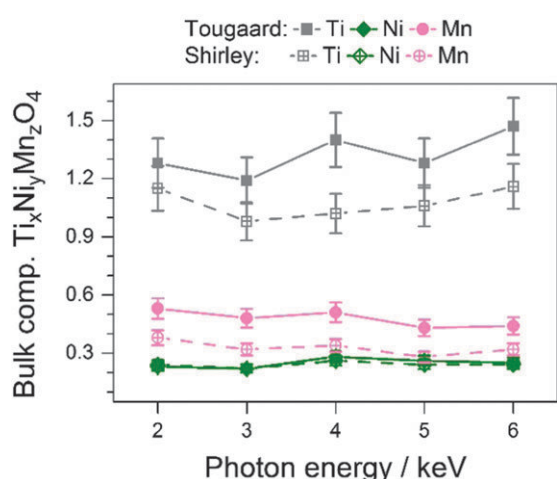


Fig. 6 Dependence of the bulk coating composition $\text{Ti}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ on the photon energy. The bulk composition is given as the relation of the relative intensities of the transition metals to the relative intensity of the O 1s metal oxide signal. The relative intensities were determined by using either a Shirley or a Tougaard background.

Generally, oxide species forming the bulk coating material and/or fluoride species resulting from dissolution processes with hydrofluoric acid can be present in the spectra.

The Ti 2p spectrum (Fig. 7a) consists of the spin-orbit split $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ main photoelectron line, two well resolved shake-up peaks and an additional broad feature, which can be attributed to an inelastic energy loss peak.⁴⁷ The origin of the two shake-up satellites can be explained in terms of exciton formation.⁴⁸ The spectrum was fitted empirically by applying a single fitting function to each of the five spectral features.

The Ti $2p_{3/2}$ BE of 457.8 eV is at the lower energy side of 16 reviewed BEs of TiO_2 ⁴⁹ with a mean value of 458.7 eV and a standard deviation of 1.3 eV. This quite low BE excludes the presence of large amounts of titanium fluoride species, for which $2p_{3/2}$ BEs of 461.6 eV (TiF_4) and 459.9 eV (TiF_3) were reported.⁴⁷

Further insight into the chemical state of titanium is provided by the energy separation ΔE_{sat} between the main $2p_{3/2}$ peak and the shake-up satellites. It has been found that ΔE_{sat} increases with the electronegativity of the ligand and the oxidation state of the metal.⁵⁰ The ΔE_{sat} values of 13.3 eV and 18.7 eV for the first and second shake-up satellite, respectively, of the Ti 2p spectrum fit well to the literature values of 13.1 eV and 18.9 eV for TiO_2 .⁵¹ For comparison, the ΔE_{sat} value of the first shake-up satellite is reported to be 14.1 eV for TiF_4 and 12.2 eV for TiF_3 .⁵⁰ Thus, the chemical state of Ti corresponds to a Ti(IV) oxide similar to TiO_2 and can be attributed to the LTO coating material.

The Ni 2p spectrum (Fig. 7b) displays a complex peak shape composed of various overlapping spectral features, which are divided into contributions of the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ signals. The $2p_{3/2}$ signal exhibits two pronounced features, a main photoelectron line at 854.7 eV and a broad satellite peak at 861.0 eV. They are assigned to a cd^9L screened and to a cd^8 unscreened final-state configuration,^{52,53} respectively (c is a core hole, L is a ligand hole) in terms of the charge transfer model.⁵⁴

Although these two features exist in the 2p spectra of many nickel compounds, their energy separation ΔE_{sat} has not been used for chemical state identifications in the literature (unlike in the case of Ti 2p, as was discussed above). The reason for this is that Ni 2p spectra are strongly affected by ligand-metal screening effects.⁵⁵⁻⁵⁷ As a result, the spectral shape of these two features can vary distinctly by changing the chemical environment of the nickel atom.⁵⁷ For example, the $2p_{3/2}$ main photoelectron line of NiO exhibits a peak splitting into two components at 854.1 eV and 856.2 eV,⁵⁸ which is missing for the Ni $2p_{3/2}$ signal in Fig. 7b. The occurrence of peak splitting makes a chemical state identification by investigating the energy separation between these features difficult as it becomes uncertain which peak maxima have to be chosen for the comparison. Therefore, the predominant chemical state of Ni was determined by comparing the entire spectral shape with reference spectra from the literature.

Based on the considerations at the beginning of Section 3.5, the nickel species present here should be either NiF_2 or an oxide. However, NiF_2 as the predominant species can be excluded by comparing the peak shapes and the BEs of the two $2p_{3/2}$ main features that occur at significantly higher binding energies of

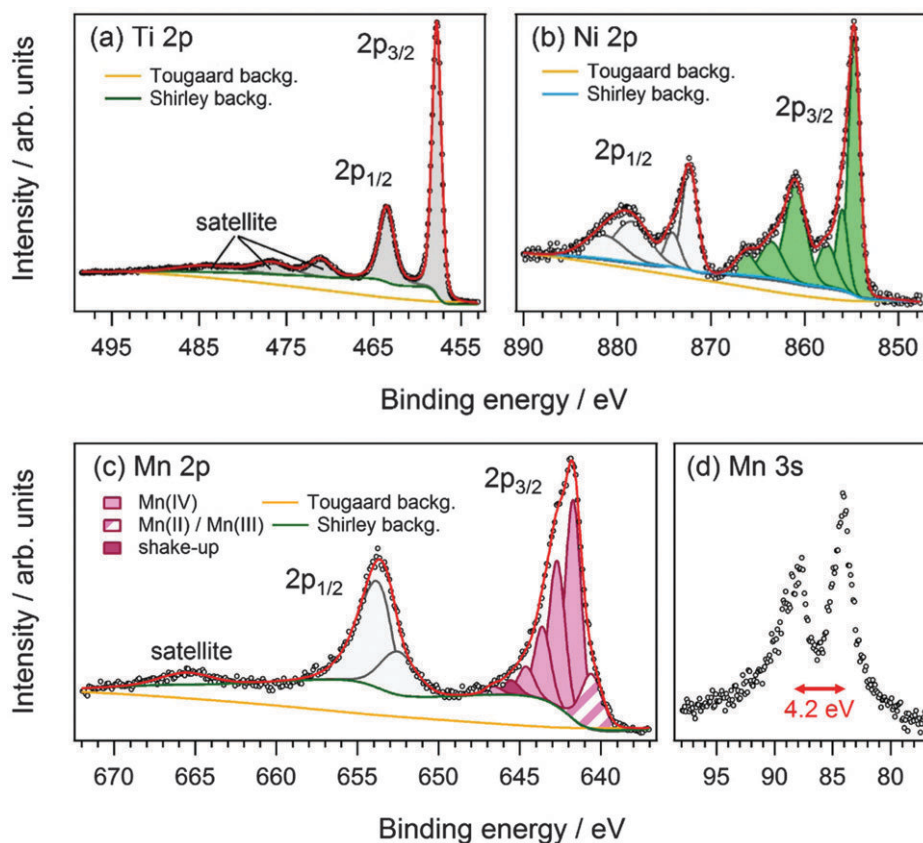


Fig. 7 HAXPES core-level spectra in the regions of (a) Ti 2p, (b) Ni 2p, (c) Mn 2p and (d) Mn 3s, for the LTO coated LNMO thin-film cathode, taken with a photon energy of 3 keV. Besides the Shirley background used for the curve fitting a Tougaard background is presented in (a–c).

858.1 eV and 863.6 eV for NiF_2 ⁵⁷ than those found here (854.7 eV and 861.0 eV). In contrast, the Ni 2p spectrum displayed here strongly resembles literature spectra of mixed crystals of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ^{56,59} with high magnesium content. The similarities include both the spectral shape and the binding energies of the $2p_{3/2}$ main features. It has been shown that diluting NiO by diamagnetic Mg^{2+} ions induces a change in the Ni 2p peak shape letting the high energy shoulder of the $2p_{3/2}$ main photoelectron line of NiO vanish.^{55,56} A diffusion of Ni ions into the LTO layer with diamagnetic Ti(IV) d^0 ions could induce a similar effect with respect to Ni. Thus, the chemical state of nickel should correspond to Ni ions in a (diluted) Ni(II) oxide. However, the presence of additional NiF_2 traces cannot be excluded, because the $2p_{3/2}$ signal was fitted with empirically modified fitting parameters for NiO from the literature.⁵²

The Mn 2p spectrum (Fig. 7c) consists of the well separated $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ photoelectron lines and an additional satellite at the high binding energy side. The asymmetric peak broadening observed in the $2p_{3/2}$ signal to higher binding energies and in the $2p_{1/2}$ to lower binding energies results from multiplet splitting. Mn(II), Mn(III) and Mn(IV) compounds exhibit pronounced multiplet splitting because their d-electrons can couple with the unpaired electron in the core hole. This distinct peak broadening and the complex signal shapes usually obscure the differences in the $2p_{3/2}$ binding energies of different manganese compounds. Thus, absolute binding energy values

are a poor indicator for determining the chemical state of manganese.^{30,60} However, the spectral shape of the Mn 2p spectra is strongly dependent on the oxidation state and the electronic configuration of the Mn atoms, according to the literature.⁶¹ The chemical environment has only little influence, which means that different compounds can lead to similar peak shapes if the oxidation state and the electronic configuration of the Mn ions are the same. For example, MnF_2 and MnO display similar 2p spectra as in both cases Mn has the oxidation state +II and a high-spin d^5 electron configuration.^{30,62}

The predominant oxidation state of Mn can be determined by the energy separation ΔE_{sat} of the $2p_{1/2}$ peak and the satellite signal and additionally by the multiplet splitting of the Mn 3s core level (Fig. 7d).⁶³ The ΔE_{sat} value of 11.7 eV and the Mn 3s multiplet splitting of 4.2 eV agree well with literature data of Mn(IV)O_2 (11.8 eV and 4.4 eV, respectively).⁶³ For comparison, the ΔE_{sat} value and the Mn 3s multiplet splitting of Mn(III)O_3 are reported to be 10.1 eV and 5.4 eV, respectively.⁶⁴ The +II oxidation state of Mn can be excluded, because its characteristic shake-up satellite between the $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ components at about 647 eV is missing in the spectrum in Fig. 7c.^{30,60} Thus, the predominant chemical state of Mn corresponds to a Mn(IV) oxide. The presence of the fluoride species MnF_4 can be excluded, because it is not stable under the experimental conditions.⁶⁵

The high binding energy side of the $2p_{3/2}$ signal can be described by a fitting model for MnO_2 based on the Gupta and

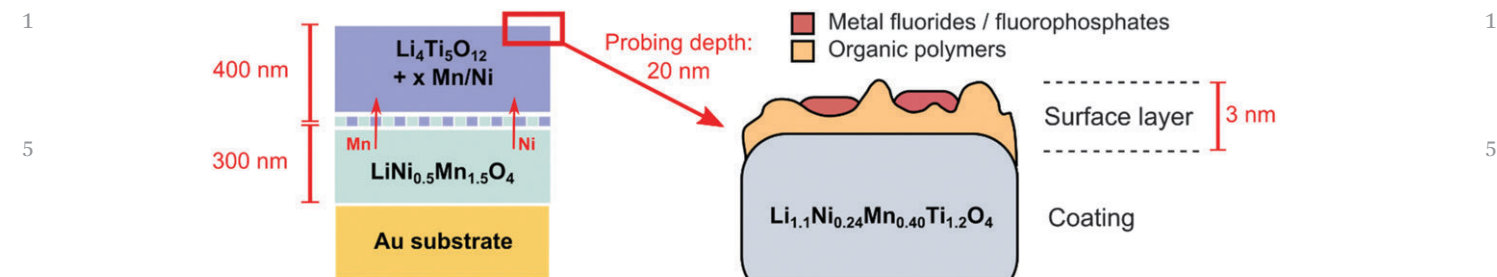


Fig. 8 Depth profiles of the LTO coated LNMO thin-film cathode. Left, idealized large-scale depth profile on the basis of ToF-SIMS data.²⁵ Right, detailed near-surface depth profile as derived from HAXPES: Ni and Mn ions diffuse from the LNMO layer into the LTO coating during preparation of the electrode. The cathode is covered by a thin surface layer consisting of decomposition products of the electrolyte.

Sen multiplet structure.⁶¹ The multiplet envelope was modeled by five fitting functions with fixed relative intensities and binding energies. An additional peak assigned to a shake-up feature was added at about 645 eV according to literature.⁶¹ The shoulder at the low binding energy side of the $2p_{3/2}$ signal that cannot be described by the fitting model is attributed to additional Mn(III) or Mn(II) species. It is known that Mn(III) contaminations are typically present in Mn(IV) oxide species.^{30,61} Mn(II) could occur as MnF_2 that is formed by reaction of LNMO with HF as discussed above.

3.6. Structure of the electrode

A schematic representation of the structure of the LTO-coated LNMO thin-film cathode is shown in Fig. 8. The idealized large-scale ToF-SIMS depth profile on the left hand side was reported previously.²⁵ The data showed the existence of two different layers assigned to LNMO and the LTO coating on top of the gold substrate. The dimension of these two layers can only be approximated as they are not clearly separated from each other. Mn and Ni species were found in the LTO coating, indicating a cross-diffusion of these ions from the LNMO layer into the LTO layer.

The right hand side of Fig. 8 shows the detailed near-surface depth profile as was derived from HAXPES in the present work. The maximum probing depth is about 20 nm. Within this range, the coating film of the cathode consists of a mostly uniform mixture of Li(I), Ti(IV), Ni(II) and Mn(IV) oxides with the composition $Li_{1.1}Ni_{0.24\pm 0.03}Mn_{0.40\pm 0.04}Ti_{1.2\pm 0.2}O_4$. Thus, all metal ions are in the same oxidation state as in LNMO and LTO, respectively. The components of the coating possibly adopt a spinel structure by forming a solid solution of the LTO and LNMO phases with Li, Mn, Ni and Ti cations mixing on the spinel octahedral sites. The cathode is covered by a 3 nm thin surface layer resulting from electrolyte decomposition products. The surface layer consists predominantly of organic polymers (90%) as well as metal fluorides and fluorophosphates (10%).

4. Summary and conclusions

In this study we investigated a thin-film $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode coated with $Li_4Ti_5O_{12}$ using electrochemical charge and discharge experiments and subsequent hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) measurements in an energy range of 2–

6 keV. We obtained non-destructive depth profiles of the cathode in its discharged state with probing depths ranging from 6 to 20 nm. The LTO coating was found to be covered by a 3 nm thin surface layer that consists predominantly of organic polymers (90%), as well as metal fluorides and fluorophosphates (10%). A positive influence of the $Li_4Ti_5O_{12}$ coating on the capacity retention was found, but the size and stability of the surface layer should be further investigated. Within the probing depth, the coating itself consisted of a uniform mixture of Li(I), Ti(IV), Ni(II) and Mn(IV) oxides and had the composition $Li_{1.1}Ni_{0.24}Mn_{0.40}Ti_{1.2}O_4$ with all metal cations having the same oxidation state as in LNMO and LTO. The presence of Mn and Ni in the near-surface region indicates that these elements diffuse from the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO) layer into the $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) coating. Since both LNMO and LTO are spinels, the resulting solid solution most likely also has a spinel structure. The doping of $Li_4Ti_5O_{12}$ with the open d-shell ions Ni^{2+} (d^8) and Mn^{4+} (d^3) should increase the electronic conductivity of the coating significantly and thus provides an explanation for the very low impedance of the coating material found by previous studies. Further insight into the chemical nature of the transition metal ions was achieved by analysis of the complex Ti 2p, Ni 2p and Mn 2p photoelectron spectra. Because of various processes that can accompany the primary photoemission, including shake-up or plasmon loss structures and multiplet splitting, binding energies of single peak maxima are often not characteristic and should not be used alone to determine the chemical state of transition metals.

Acknowledgements

Technical and financial support by the Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie (BESSY-II) is gratefully acknowledged. H. Z. thanks the Chinese Scholarship Council (CSC) for a PhD fellowship.

References

- 1 K. Kobayashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2009, **601**, 32–47.
- 2 L. Kövér, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2010, **178–179**, 241–257.

- 1 3 S. Malmgren, H. Rensmo, T. Gustafsson, M. Gorgoi and K. Edström, *ECS Transactions*, The Electrochemical Society, 2010, vol. 25, pp. 201–210.
- 4 B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, 5 M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau and K. Edström, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1107–1115.
- 5 R. Younesi, S. Urbonaite, K. Edström and M. Hahlin, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20673–20680.
- 6 S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, 10 M. Gorgoi, H. Rensmo and K. Edström, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 23–32.
- 7 K. Ciosek Högström, S. Malmgren, M. Hahlin, H. Rensmo, F. Thebault, P. Johansson and K. Edström, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 23476–23486.
- 15 8 K. Edström, M. Herstedt and D. P. Abraham, *J. Power Sources*, 2006, **153**, 380–384.
- 9 P. Verma, P. Maire and P. Novak, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6332–6341.
- 10 K. M. Shaju and P. G. Bruce, *Dalton Trans.*, 2008, 5471–5475.
- 20 11 M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz and B. Roling, *Electrochim. Acta*, 2014, **133**, 146–152.
- 12 A. Höweling, S. Glatthaar, D. Nötzel and J. R. Binder, *J. Power Sources*, 2015, **274**, 1267–1275.
- 25 13 J. W. Kim, D. H. Kim, D. Y. Oh, H. Lee, J. H. Kim, J. H. Lee and Y. S. Jung, *J. Power Sources*, 2015, **274**, 1254–1262.
- 14 J.-H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris and B. R. Powell, *Electrochim. Acta*, 2013, **90**, 556–562.
- 15 N. S. Norberg, S. F. Lux and R. Kostecki, *Electrochem. Commun.*, 2013, **34**, 29–32.
- 30 16 N. P. W. Pieczonka, Z. Liu, P. Lu, K. L. Olson, J. Moote, B. R. Powell and J. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15947–15957.
- 17 C. Yada, A. Ohmori, K. Ide, H. Yamasaki, T. Kato, T. Saito, F. Sagane and Y. Iriyama, *Adv. Energy Mater.*, 2014, **4**, 1–5.
- 35 18 X. Hao and B. M. Bartlett, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**, A3162–A3170.
- 19 G. Alva, C. Kim, T. Yi, J. B. Cook, L. Xu, G. M. Nolis and J. Cabana, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 10596–10605.
- 20 Y. Y. Huang, X. L. Zeng, C. Zhou, P. Wu and D. G. Tong, 40 *J. Mater. Sci.*, 2012, **48**, 625–635.
- 21 J. Li, L. Baggetto, S. K. Martha, G. M. Veith, J. Nanda, C. Liang and N. J. Dudney, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 1275–1278.
- 22 X. Li, J. Liu, X. Meng, Y. Tang, M. N. Banis, J. Yang, Y. Hu, 45 R. Li, M. Cai and X. Sun, *J. Power Sources*, 2014, **247**, 57–69.
- 23 T. F. Yi, J. Shu, Y. R. Zhu, A. N. Zhou and R. S. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 91–94.
- 24 Y.-R. Zhu, T.-F. Yi, R.-S. Zhu and A.-N. Zhou, *Ceram. Int.*, 2012, **39**, 3087–3094.
- 50 25 M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, S. Kranz, S. Bradler, E. Hornberger, S. Muller, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz and B. Roling, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A754–A759.
- 26 F. Schaefers, M. Mertin and M. Gorgoi, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 123102.
- 55 27 M. Gorgoi, S. Svensson, F. Schäfers, G. Öhrwall, M. Mertin, P. Bressler, O. Karis, H. Siegbahn, A. Sandell, H. Rensmo, W. Doherty, C. Jung, W. Braun and W. Eberhardt, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2009, **601**, 48–53.
- 28 M. Gorgoi, HIKE Web Info 2012, <https://www.helmholtz-berlin.de>, accessed 15th January 2015.
- 29 M. Schmid, H.-P. Steinrück and J. M. Gottfried, *Surf. Interface Anal.*, 2014, **46**, 505–511.
- 30 M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2717–2730.
- 31 G. G. Fuentes, E. Elizalde, F. Yubero and J. M. Sanz, *Surf. Interface Anal.*, 2002, **33**, 230–237.
- 32 J. H. Scofield, Lawrence Livermore Lab. Rep. No. UCRL-51326, 1973.
- 33 C. J. Powell and A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database – Version 2.0*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010.
- 34 S. Tougaard, *Surf. Sci.*, 1989, **216**, 343–360.
- 35 J. C. Arrebola, Á. Caballero, L. Hernán, M. Melero, J. Morales and E. R. Castellón, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 606–613.
- 36 K. Edström, T. Gustafsson and J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**, 397–403.
- 37 P. Louette, F. Bodino and J.-J. Pireaux, *Surf. Sci. Spectra*, 2005, **12**, 59.
- 38 L. Yang, B. Ravdel and B. L. Lucht, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2010, **13**, A95–A97.
- 39 D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3809.
- 40 D. H. Jang, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3342.
- 41 N. P. W. Pieczonka, L. Yang, M. P. Balogh, B. R. Powell, K. Chemelewski, A. Manthiram, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, M. Liu and J. H. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 22603–22612.
- 42 L. Baggetto, R. R. Unocic, N. J. Dudney and G. M. Veith, *J. Power Sources*, 2012, **211**, 108–118.
- 43 C. Battistoni, G. Mattogno and E. Paparazzo, *Surf. Interface Anal.*, 1985, **7**, 117–121.
- 44 P. Villars and K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM)*, ASM International, Ohio, 2014.
- 45 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.
- 46 M.-L.-P. Le, P. Strobel, C. V. Colin, T. Pagnier and F. Alloin, *J. Phys. Chem. Solids*, 2011, **72**, 124–135.
- 47 C. Mousty-Desbuquoit, J. Riga and J. J. Verbist, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1212–1217.
- 48 D. K. G. de Boer, C. Haas and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1984, **29**, 4401–4419.
- 49 J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey and E. Garfunkel, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1995, **73**, 1–11.
- 50 C. Mousty-Desbuquoit, J. Riga and J. J. Verbist, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1212–1217.
- 51 M. Oku, K. Wagatsuma and S. Kohiki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5327–5331.
- 52 A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.*, 2006, **600**, 1771–1779.
- 53 A. F. Carley, S. D. Jackson, J. N. O'Shea and M. W. Roberts, *Surf. Sci.*, 1999, **440**, L868–L874.

- 1 54 P. S. Bagus, E. S. Ilton and C. J. Nelin, *Surf. Sci. Rep.*, 2013, **68**, 273–304.
- 55 M. A. Van Veenendaal and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 2459–2462.
- 5 56 M. Atanasov and D. Reinen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1997, **86**, 185–199.
- 57 M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. C. Smart, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2434.
- 58 A. N. Mansour, *Surf. Sci. Spectra*, 1994, **3**, 231.
- 10 59 M. Oku and K. Hirokawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1977, **10**, 103–110.
- 60 M. Oku, K. Hirokawa and S. Ikeda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1975, **7**, 465–473.
- 61 H. W. Nesbitt and D. Banerjee, *Am. Mineral.*, 1998, **83**, 305–315.
- 62 S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely and D. a. Shirley, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1975, **11**, 1721–1727.
- 63 M. A. Stranick, *Surf. Sci. Spectra*, 1999, **6**, 31.
- 64 M. A. Stranick, *Surf. Sci. Spectra*, 1999, **6**, 39.
- 65 N. Wiberg, A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 102nd edn, 2007.

15

15

20

20

25

25

30

30

35

35

40

40

45

45

50

50

55

55

Impedance Spectroscopic Study of the Charge Transfer Resistance at the Interface between a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Film and a LiNbO_3 Coating Film

Michael Gellert*¹, Katharina I. Gries², J. Sann³, Erik Pfeiffer¹, Kerstin Volz² and Bernhard Roling¹

¹Department of Chemistry and ²Department of Physics and Materials Science Center, Philipps-University of Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, D – 35032 Marburg, Germany
³Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 58, Gießen, D – 35392 Gießen, Germany.

E-mail: Michael.Gellert@chemie.uni-marburg.de, *Tel.:* +49 6421 2822318, *Fax.:* +49 6421 2822309

Abstract

We have carried out a basic study on the charge transfer across the interface between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) high-voltage cathode films and amorphous LiNbO_3 solid electrolyte films of variable thickness. Planar film structures were prepared on top of Au substrates by means of sol-gel chemistry and spin coating. The film structures were characterized by combining electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). SEM imaging revealed that the films are dense and contain no detectable pinholes. Nb 3d XPS spectra of the LiNbO_3 films indicate that Nb is present in a single oxidation state and are in perfect agreement with literature spectra of LiNbO_3 . Three-electrode EIS was carried out in a half-cell configuration of Au substrate / LNMO / LiNbO_3 / liquid electrolyte with a reference electrode being placed in the liquid electrolyte. The analysis of the impedance spectra for different LiNbO_3 film thicknesses enables us to differentiate between (i) the overall charge transfer resistances of both interfaces LNMO / LiNbO_3 and LiNbO_3 / liquid electrolyte and (ii) the bulk resistance of the LiNbO_3 films. We obtain interfacial charge transfer resistances $< 50 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$, which is a very promising result in view of the application of such coatings in high-power solid-state batteries.

1. Introduction

The development of all-solid-state lithium ion batteries opens up new opportunities for enhancing the energy density and the safety of battery systems for electromotive applications as well as for the stationary storage of renewable energies¹⁻⁵. In conventional lithium-ion batteries, safety risks are closely related to the usage of volatile and thus flammable liquid electrolytes. In contrast, solid electrolytes are in general non-flammable and exhibit a high thermal stability. For high-power applications, solid electrolytes with high lithium ion conductivity are required. Here, sulfide-based lithium superionic conductors seem to be promising candidates^{6,7}. Besides their high lithium ion conductivity, these materials are rather soft, which is beneficial for bringing all-solid state batteries into the desired shape. However, a drawback of sulfide-based electrolytes is their limited oxidation stability, which manifests in reactions with common cathode materials, such as LiCoO_2 or $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)^{1,8,9}. These reactions lead to the formation of highly resistive interfacial layers.

In order to prevent this, cathode materials have been coated with thin layers of stable solid ion conductors. Examples are $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Al_2O_3 , ZrO_2 and LiNbO_3 layers^{1,4,8,10-13}. While Li^+ ion transport across such layers is possible, the layers prevent electron transport from the cathode to the battery electrolyte and thus a decomposition of the electrolyte. In particular, amorphous LiNbO_3 was identified as a promising coating material for cathodes, since it exhibits high oxidation stability and a rather high ionic conductivity (about 10^{-6} S/cm). For instance, a LiNbO_3 -coated LiCoO_2 cathode and a highly conductive $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ electrolyte were used in a prototype high-power solid-state lithium ion battery¹⁴.

For further enhancing the energy density of such batteries, it would be desirable to replace LiCoO_2 by the high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, which intercalates/deintercalates Li at about 4.7 V vs. Li^+/Li ¹⁵⁻¹⁷. For the power density of such batteries, not only the coating layer resistance is relevant, but also the charge transfer resistance at the cathode/coating interface. In principle, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is suitable for differentiating between these resistances.

However, if the thickness of the coating layers is in the nm range, this differentiation is very difficult, since coating layer capacitance and cathode/coating interfacial capacitance are similar. Consequently, we prepared LNMO cathode films coated with a 550 nm thick LiNbO_3 film and carried out EIS measurements on this planar film structure¹⁸. Remarkably, we observed only one major semicircle in the impedance spectra. An impedance semicircle originating exclusively from the LiNbO_3 layer could not be identified. This indicates that the interfacial charge transfer impedance and the LiNbO_3 layer impedance do not lead to well-separated semicircles in the Nyquist plot.

In order to study this phenomenon in more detail, we now carried out additional EIS measurements on planar film structure with different thickness of the LiNbO_3 layer ranging from 550 nm to 1.5 μm . The thickness and morphology of the film structure was investigated by means of cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) subsequent to a focused ion beam (FIB) cut into the layer structure. In addition, the oxidation state of Nb in the LiNbO_3 layers was characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). For the EIS measurements, we used a half-cell configuration Au substrate/LNMO/ LiNbO_3 /liquid electrolyte with a reference electrode being placed in the liquid electrolyte. Thus, the resistance of the LiNbO_3 layer as well as the charge transfer resistance of the interfaces LNMO / LiNbO_3 and LiNbO_3 / liquid electrolyte should contribute to the impedance spectra. Remarkably, we again observe only a single major semicircle, even for the film structure with the thickest LiNbO_3 layer. However, an important new finding is that the resistance of the semicircle increases in a linear fashion with increasing thickness of the LiNbO_3 layer and that the conductivity extracted from this linear relation is exactly in line with the well-known ionic conductivity of amorphous LiNbO_3 . This allows us to determine the sum of the charge transfer resistances of the two interfaces by extrapolating the layer thickness to zero. We obtain a value of only 48 $\Omega \text{ cm}^2$ for the area-specific charge transfer resistance of *both* interfaces. This result demonstrates that the charge transfer resistance between an LNMO cathode and well-prepared coating layers is sufficiently low for high-power solid-state batteries.

2. Experimental

Polished planar gold electrodes were chosen as substrates for the preparation of the planar film structures. The polishing was done by means of 0.25 μm diamond paste and a MD-CHEM polishing pad.

The poly(vinylpyrrolidone) route (PVP route) was applied for the preparation of uniform LNMO precursor solutions.¹⁹ The starting materials for the LNMO precursor solution were PVP powder with an average molecular weight of 25.000 g/mol, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, CH_3COOH , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, H_2O (molar ratio = 0.94 : 0.69 : 0.34 : 0.94 : 25.05 : 28.19 : 43.85). All starting materials, except for the PVP powder (Roth), were obtained from Aldrich. The powdered starting materials were dissolved in the solvent mixture $\text{CH}_3\text{COOH} + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, heated to 50 °C, and stirred for 6 hours to obtain a clear turquoise solution. The sol was then spin coated at a rotational speed of 3000 rpm for 30 s onto the gold substrate to form a gel. Subsequently, the gel film was converted to a ceramic oxide by heating to 700 °C for 10 minutes. The spin coating and heating steps were repeated 12 times. Finally, the films were heated to 800 °C for 60 minutes in air in order to form crystalline LNMO.

The starting materials for LiNbO_3 were: Lithium (Rockwood Lithium), $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ (Alfa Aesar), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Aldrich), H_2O (molar ratio= 5.5 : 5.0 : 85.0 : 1.6). Lithium was dissolved in dry ethanol, before $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ was added. The solution was stirred for 30 minutes, then H_2O was added. Spin coating of the sol onto the LNMO-coated substrates was carried out with a rotation speed of 1800 rpm for 40 s. The formed gel film was then dried at 150 °C for 10 minutes. The spin coating and heating step was repeated several times. Finally, the films were heated to 450 °C for 60 minutes in air in order to form an amorphous LiNbO_3 (LNO) layer. Three different layer structures with three, six and nine LNO layers, respectively, were fabricated.

For the electrochemical measurements, we used a battery-type cell setup (Microcell HC &TSC battery cell, RHD Instruments) in combination with a Zahner Zennium electrochemical workstation. The measurements were carried out at 293 K in a half-cell configuration Au/LNMO/ LiNbO_3 /(liquid electrolyte in a separator), with a silver wire pseudo reference electrode being placed in the middle of 10 pieces of Whatman GF/A separators. The liquid electrolyte (LP30, Merck) consisted of a mixture of dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) (1:1 v/v) containing 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ LiPF_6 . The cells were subjected to three voltammetric cycles in a voltage range between 3.5 V and 4.9 V with a scanning speed of 1 mV/s, before any other measurements were done. Then EIS measurements were performed at different electrode dc potentials in a frequency range from 500 kHz to 10 mHz using an ac voltage of 10 mV_{rms} . Before starting

an impedance measurement at a specific dc potential, the cell was first held at this potential for 1 h. The collected impedance data were analyzed using the software suite RelaxIS (RHD Instruments). After finalizing the electrochemical measurements, the cells were discharged to 3.5 V vs. Li⁺/Li, disassembled and the cathode was rinsed with dimethyl carbonate.

To determine the thicknesses of the films, cross sections of the samples were prepared and investigated by using a focused (gallium) ion beam (FIB) and a scanning electron microscope (SEM) (dual beam system, JIB 4601F, JEOL). Ion beam damage in the sample was reduced by depositing a protective carbon layer on the sample surface before carrying out the FIB cut. The elemental distribution within the different layers was mapped using energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy (detector: Bruker XFlash 5010) in the SEM.

XPS measurements were conducted in a PHI Versaprobe II Scanning ESCA Microprobe (Physical Electronics) using a monochromatized Al K α X-ray source (beam diameter 200 μ m, X-ray power of 50 W) equipped with an argon ion gun for depth profiling. The analyzer pass energy for detail spectra was set to 23.5 eV with a step time of 50 ms and a step size of 0.2 eV. During measurements, the sample was flooded with slow electrons and argon ions using the built-in ion sputter and electron guns in order to compensate surface charging effects. Data evaluation was performed using CasaXPS software²⁰. For the charge correction the energy of the C1s-line was set to 284.8 eV.

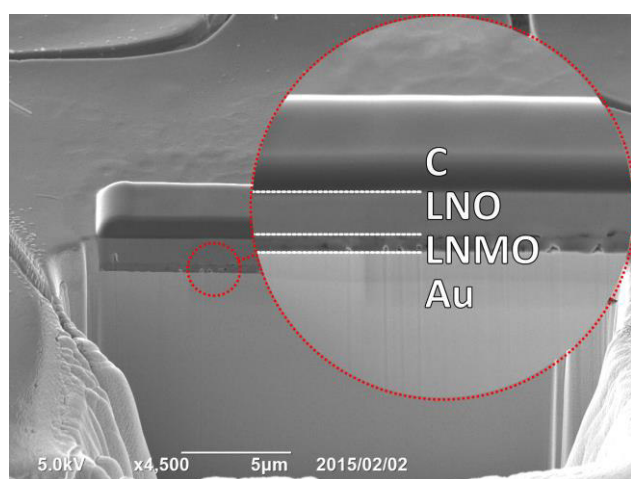


Figure 1: a) Representative cross-sectional SEM image of the Au/LNMO/LNO₉L structure (covered by a protective carbon layer) after a FIB cut at a viewing angle of 53°.

3. Results and Discussion

a) Morphology and thickness of films

In Fig. 1 a), we show a representative SEM image of the layer structure with 9 layers of LiNbO₃ (Name of sample: LNO₉L) after a FIB cut had been carried out. The different layers are clearly distinguishable. Both the LMNO film and the LiNbO₃ film are dense and contain no detectable pinholes.

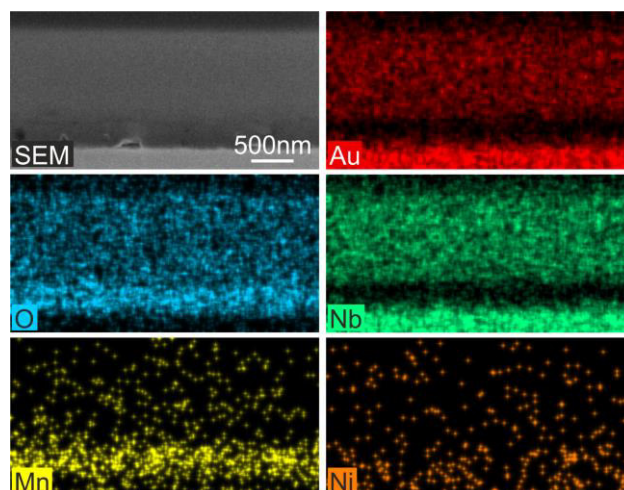


Figure 1: b) EDX elemental distribution maps of the Au/LNMO/LNO₉L layer structure.

The LNMO layer could be clearly identified by means of EDX, see Fig. 1 b). On the other hand, since there was a strong overlap of Au and Nb EDX signals on the energy scale, it was difficult to distinguish the Au layer and the LiNbO₃ layer from EDX alone. However as presented in an earlier study¹⁸, time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) depth profiling of the LNO₃L sample showed that there is no intermixing between the Au substrate and the LiNbO₃ layer. The thickness of the LNMO layer was approximately 500 nm for all samples, while the thickness of the LiNbO₃ coating varied between 550 nm and 1500 nm, see Table 1.

Table 1: Sample names with corresponding number of LNO layers and the overall LNO coating thickness

Sample name	Number of LiNbO ₃ layers	Overall LiNbO ₃ coating thickness
LNO ₃ L	3	550 nm
LNO ₆ L	6	925 nm
LNO ₉ L	9	1500 nm

In order to obtain information about the oxidation state of Nb in the LiNbO₃ layer and potential surface layers formed during cycling, XPS measurements were

performed on the LNO coated electrode after cycling. The survey spectra (not shown) indicated a quite pure LNO surface with low impurities from the cycling procedure. All impurities could be removed with a single low energy sputter clean (500 eV, 5 min). The Nb 3d-spectrum before sputtering was fitted with a Gaussian-Lorentzian line shape (GL(30)) and a Shirley background. The perfect fit illustrated in Fig. 2 provides strong indication that niobium has only one effective oxidation state. The resulting energy position of 207.1 eV with a splitting of 2.75 eV matches exactly with the literature data²¹ for LiNbO₃.

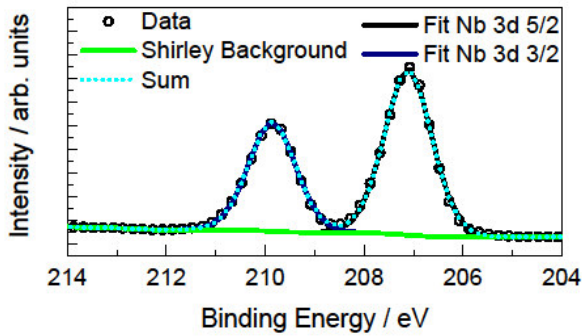


Figure 2: Nb 3d XPS spectrum of the deposited LiNbO₃ film on LNO_6L and fit with a Gaussian-Lorentzian line.

b) Analysis and interpretation of electrochemical impedance spectra

The three-electrode impedance spectra of all samples showed a single dominating semicircle. As an example, we present in Fig. 3 Nyquist plots for all samples at an electrode potential of 4.6 V vs. Li⁺/Li. For a better comparison, the liquid electrolyte resistance was subtracted from the spectra. At very low frequencies, a straight line with an angle of about 45° is observed (Warburg impedance), which is caused by chemical diffusion of Li¹⁸ in LNMO.

An equivalent circuit for fitting the impedance spectra is shown in Fig. 4. Here R_{EL} denotes the liquid electrolyte resistance. A resistance R_{SEI} in parallel to a constant-phase element CPE_{SEI} is used to fit a small impedance semicircle observable at high frequencies (see inset of Fig. 2), which most likely originates from a thin SEI-type layer on top of the LiNbO₃ layer, see next paragraph. The impedance Z_{CPE} of a constant-phase element²² (CPE) is given by $Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-\alpha}$ with $\alpha \leq 1$. Here, i is the imaginary unit, ω is the angular frequency, Q is the prefactor of the CPE and α its exponent. The capacitance of the SEI layer was

estimated by using the Brug²² formula $C_{CPE} = [Q R_{SEI}^{1-\alpha}]^{1/\alpha}$.

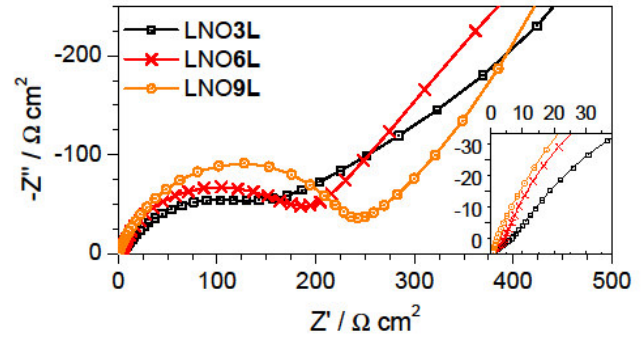


Figure 3: Impedance spectra obtained for the half-cell configurations Au substrate / LNMO / LiNbO₃ / LP30 at 4.6 V vs. Li⁺/Li. The electrolyte resistance was subtracted for a better comparison. The inset shows a small high-frequency semicircle.

The dominating low-frequency semicircle is represented by a resistance R_{LF} in parallel to a constant-phase element CPE_{LF}. Finally, the chemical Li diffusion in LNMO is described by a constant-phase element CPE_{LNMO}.

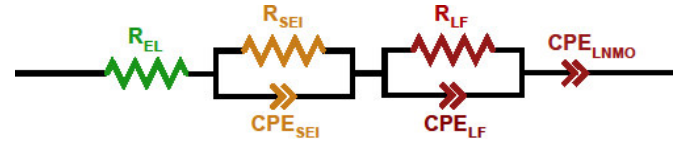


Figure 4: Equivalent circuit for fitting the impedance spectra.

The SEI-type process had very low resistances in the range of 1-5 $\Omega \text{ cm}^2$ and the capacitance was 5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. An estimation of the layer thickness based on the capacitance $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R A}{d}$, (ϵ_0 = vacuum permittivity, A = area) with an estimated relative permittivity $\epsilon_R = 20$ (typical value for solid electrolytes), yielded a value around $d = 3.5 \text{ nm}$, which is in good agreement with previous results from ToF-SIMS¹⁸.

The capacitance of the dominating semicircle C_{LF} obtained from the Brug formula was around 30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, see Fig. 5. This capacitance value is also in good agreement with results obtained in previous studies²³ and is within the typical range of double layer capacitances.

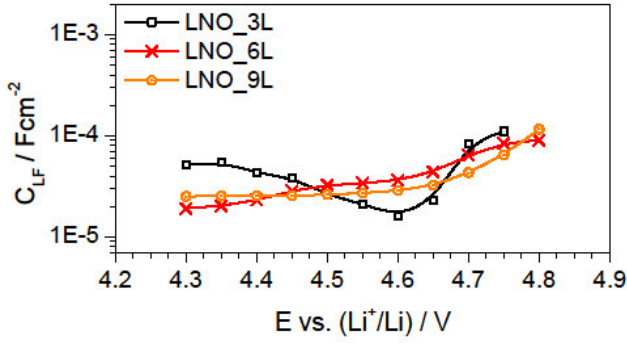


Figure 5: Dependence of the capacitance of the dominating semicircle C_{LF} on electrode potential E .

In Fig. 6, we plot the resistance of the dominating semicircle, R_{LF} , versus the electrode potential for all three samples. R_{LF} exhibits a clear dependence on the electrode potential with a minimum around 4.65 V. This indicates that charge transfer resistances play an important role for R_{LF} . On the other hand, R_{LF} increases with increasing thickness of the LiNbO_3 layers. This is at variance with the assumption that R_{LF} can be interpreted *exclusively* as a charge transfer resistance.

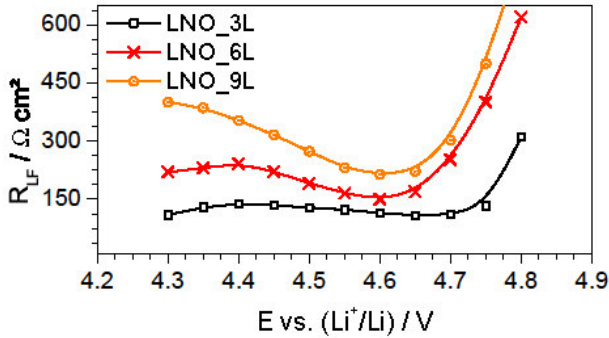


Figure 6: Dependence of the resistance of the dominating low-frequency semicircle, R_{LF} , on the electrode potential E .

In Fig. 7, we plot the minimum value of R_{LF} at 4.65 V versus the thickness of the LNMO layer. As seen from the figure, there is a linear relation between R_{LF} and layer thickness. Thus, the data can be fitted by a straight line with a slope of $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{nm}$ ($\pm 4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{nm}$) and a y-axis intercept of $48 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ ($\pm 6 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$). The slope can be identified with a specific resistivity of $110 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 / \text{nm} = 1.1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, corresponding to a specific conductivity of $0.9 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$. This specific conductivity value matches perfectly with the reported Li^+ ion conductivity of amorphous LiNbO_3 ^{24–26}.

These results provide strong evidence that the dominating semicircle is governed by both charge transfer resistances and the LiNbO_3 layer resistance.

Thus, although the thickness of the LiNbO_3 layer has been increased to 1500 nm in this study, the charge transfer impedances and the LiNbO_3 layer impedances do not lead to separable semicircles in the Nyquist plot. However, a distinction between the charge transfer resistances and the LiNbO_3 layer resistance can be achieved by means of the fit shown in Fig. 6. Consequently, the y-axis intercept can be identified with the minimum charge transfer resistances at 4.65 V.

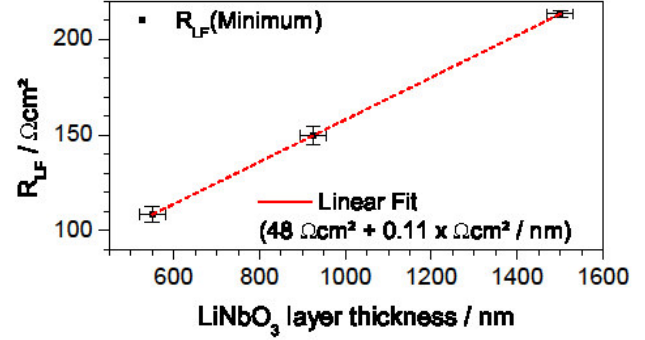


Figure 7: Influence of the LiNbO_3 layer thickness on the resistance R_{LF} at 4.65 V.

The obtained value of $48 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ is remarkably low in view of the fact that this value represents the sum of the charge transfer resistances at both interfaces LNMO / LiNbO_3 and LiNbO_3 / liquid electrolyte. Only very few studies^{13,16,27–32} have been carried out so far on the charge transfer resistance at solid electrolyte / liquid electrolyte interfaces. In some cases, rather high R_{CT} values were reported^{13,16,28}. In view of these results, it is likely that the interface LiNbO_3 / LP30 contributes significantly to the overall charge transfer resistance of $48 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$. This implies that the charge transfer resistance of the interface LNMO / LiNbO_3 is lower than other interfacial resistances observed in lithium-ion batteries with liquid electrolytes. For instance, the charge transfer resistance of LNMO in direct contact to LP30³³ is larger than $100 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$, and the charge-transfer resistance of LiCoO_2 in contact to a liquid electrolyte LiCF_3SO_3 / propylene carbonate³⁴ is larger than $1000 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$. Thus, our results demonstrate that the charge transfer resistance between LNMO high-voltage cathodes and well-prepared coating layers is sufficiently low for applying such coating in high-power solid-state batteries.

Summary and Conclusions

We have carried out three-electrode impedance spectroscopic measurements on a planar layer structure Au / LNMO / LiNbO_3 / LP30 with the thickness of the LiNbO_3 coating layer varying between 550 nm and

1500 nm. FIB/SEM imaging confirmed that the LNMO and LiNbO₃ layers are dense. The imaging was also used for determining the thickness of the layers. Nb 3d XPS spectra of the LiNbO₃ layers were in perfect agreement with literature data.

Independent of the LiNbO₃ layer thickness and of the applied electrode potential, the impedance spectra were governed by a single semicircle. The resistance of this semicircle exhibited a minimum at about 4.65 V vs. Li⁺/Li, indicating that interfacial charge transfer resistances exert a significant influence on the semicircle resistance. On the other hand, the resistance at 4.65 V vs. Li⁺/Li was found to increase in a linear fashion with the LiNbO₃ layer thickness, with a slope identical to the specific resistivity of amorphous LiNbO₃. These results provide strong indication that both charge transfer resistances and LiNbO₃ layer resistances contribute to the semicircle resistance. By extrapolating the LiNbO₃ layer resistance to zero, we calculated the charge transfer resistance of both interfaces LNMO / LiNbO₃ and LiNbO₃ / LP30, and we obtained a value of 48 Ω cm² (± 6 Ω cm²). Thus, the charge transfer resistance of the interface LNMO / LiNbO₃ appears to be lower than other interfacial resistances observed in lithium-ion batteries with liquid electrolytes, which is a very promising result in view of applying such coatings in high-power solid state batteries.

Acknowledgements

K.G. and K.V. gratefully acknowledge support of the German Science Foundation (DFG) in the framework of the Collaborative Research Centre "Structure and Dynamics of Internal Interfaces" (SFB 1083). M.G, E.P and B.R. would like to thank Toyota Motor Europe for financial support of this work. B.R. and J.S. acknowledge financial support within the LOEWE program of excellence of the Federal State of Hessen (project initiative STORE-E).

References

- (1) Seino, Y., Ota, T., Takada, K. High rate capabilities of all-solid-state lithium secondary batteries using Li₄Ti₅O₁₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ and a sulfide-based solid electrolyte. *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 6488–6492.
- (2) Patil, A., Patil, V., Wook Shin, D., Choi, J.-W., Paik, D.-S., Yoon, S.-J. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 1913–1942.
- (3) Ozawa K. *Lithium ion rechargeable batteries*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
- (4) Ohta, S., Kobayashi, T., Seki, J., Asaoka, T. Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte. *Journal of Power Sources* **2012**, *202*, 332–335.
- (5) Ogawa, M., Kanda, R., Yoshida, K., Uemura, T., Harada, K. High-capacity thin film lithium batteries with sulfide solid electrolytes. *Journal of Power Sources* **2012**, *205*, 487–490.
- (6) Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A. A lithium superionic conductor. *Nat Mater* **2011**, *10*, 682–686.
- (7) Bron, P., Johansson, S., Zick, K., Schmedt auf der Günne, Jörn, Dehnen, S., Roling, B. Li₁₀SnP₂S₁₂: an affordable lithium superionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15694–15697.
- (8) Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., Sasaki, T. LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 1486–1490.
- (9) Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., Sasaki, T. Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2226–2229.
- (10) Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., Sasaki, T. Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2226–2229.
- (11) Takada, K., Ohta, N., Zhang, L., Fukuda, K., Sakaguchi, I., Ma, R., Osada, M., Sasaki, T. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1333–1337.
- (12) Takada, K., Ohta, N., Zhang, L., Xu, X., Hang, B. T., Ohnishi, T., Osada, M., Sasaki, T. Interfacial phenomena in solid-state lithium battery with sulfide solid electrolyte. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 594–597.
- (13) Yada, C., Ohmori, A., Ide, K., Yamasaki, H., Kato, T., Saito, T., Sagane, F., Iriyama, Y. Dielectric Modification of 5V-Class Cathodes for High-Voltage All-Solid-State Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1–5.

- (14) Kato, Y., Kawamoto, K., Kanno, R., Hirayama, M. Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Electrochemistry* **2012**, *80*, 749–751.
- (15) Arrebola, J. C., Caballero, Á., Hernán, L., Melero, M., Morales, J., Castellón, E. R. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ films prepared by spin-coating deposition. *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 606–613.
- (16) Baggetto, L., Unocic, R. R., Dudney, N. J., Veith, G. M. Fabrication and characterization of Li–Mn–Ni–O sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2012**, *211*, 108–118.
- (17) Goodenough, J. B., Park, K.-S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- (18) Gellert, M., Gries, K. I., Zakel, J., Kranz, S., Bradler, S., Hornberger, E., Muller, S., Yada, C., Rosciano, F., Volz, K., Roling, B. Charge Transfer across the Interface between $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films. *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162*, A754–A759.
- (19) Rho, Y. H., Kanamura, K. Fabrication of all solid-state rechargeable lithium battery and its electrochemical properties. *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 1436–1441.
- (20) Fairley N. *CasaXPS: Processing Software for XPS, AES, SIMS and More*. Copyright © 2009 Casa Software Ltd, 2009.
- (21) P. Steiner, H. Höchst. X-ray excited photoelectron spectra of LiNbO_3 : A quantitative analysis. *Zeitschrift für Physik B* **1979**, *35*, 51–59.
- (22) Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, J. H. The Analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1984**, *1984*.
- (23) Gellert, M., Gries, K. I., Zakel, J., Ott, A., Spannenberger, S., Yada, C., Rosciano, F., Volz, K., Roling, B. $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta* **2014**, *133*, 146–152.
- (24) Heitjans, P., Tobschall, E., Wilkening, M. Ion transport and diffusion in nanocrystalline and glassy ceramics. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2008**, *161*, 97–108.
- (25) Heitjans, P., Masoud, M., Feldhoff, A., Wilkening, M. NMR and impedance studies of nanocrystalline and amorphous ion conductors: Lithium niobate as a model system. *Faraday Discuss* **2007**, *134*, 67–82.
- (26) Wilkening, M., Bork, D., Indris, S., Heitjans, P. Diffusion in amorphous LiNbO_3 studied by ^7Li NMR — comparison with the nano- and microcrystalline material Dedicated to Prof. Dr Hermann Schmalzried on the occasion of his 70th birthday. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3246–3251.
- (27) Machida, N., Kashiwagi, J., Naito, M., Shigematsu, T. Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials. *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 354–358.
- (28) Imanishi, N., Hasegawa, S., Zhang, T., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O. Lithium anode for lithium-air secondary batteries. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 1392–1397.
- (29) Wu, H. M., Belharouak, I., Abouimrane, A., Sun, Y.-K., Amine, K. Surface modification of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 2909–2913.
- (30) Huang, Y. Y., Zeng, X. L., Zhou, C., Wu, P., Tong, D. G. Electrochemical performance and thermal stability of GaF_3 -coated $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as 5 V cathode materials for lithium ion batteries. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 625–635.
- (31) Li, X., Liu, J., Meng, X., Tang, Y., Banis, M. N., Yang, J., Hu, Y., Li, R., Cai, M., Sun, X. Significant impact on cathode performance of lithium-ion batteries by precisely controlled metal oxide nanocoatings via atomic layer deposition. *Journal of Power Sources* **2014**, *247*, 57–69.
- (32) Kim, J. W., Kim, D. H., Oh, D. Y., Lee, H., Kim, J. H., Lee, J. H., Jung, Y. S. Surface chemistry of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles coated by Al_2O_3 using atomic layer deposition for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 1254–1262.
- (33) Mohamedi, M. Electrochemical investigation of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film intercalation electrodes. *Electrochimica Acta* **2002**, *48*, 79–84.
- (34) Yamada, I., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z. Lithium-ion transfer between Li_xCoO_2 and polymer gel electrolytes. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2006**, *7*, 519–523.

