

## **Bericht zur Forschungsarbeit**

*Niedertemperatursynthese von Lithium-Ionen leitenden Dion-Jacobson-Phasen mittels  
Kationenaustausch (MGFSt-Kennziffer: 3588)*

Dr. Wolfgang Zeier, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen

### **1. Aufgabenstellung und Zielsetzung**

Im Rahmen dieses Projektes sollten explorierende Arbeiten als Vorbereitung eines DFG-Antrags durchgeführt werden. Ziel war die Herstellung der Dion-Jacobson-Phase  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  durch Ionenaustausch, sowie die Impedanzspektroskopische Charakterisierung um die Lithium-Ionenleitfähigkeit zu bestimmen. Anschließend sollten aliovalente Substitutionen vorgenommen werden um möglicherweise den Ionentransport zu beeinflussen.

*In dieser Forschungsarbeit sollte überprüft werden ob  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  ein interessanter Ionenleiter ist.*

### **2. Durchgeführter Arbeitsplan**

Das erste Ziel des Projektes war die phasenreine Synthese von  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  mittels Festkörperreaktion und der anschließende Ionenaustausch um  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  darzustellen. Durch gezielte Optimierung der Synthesebedingungen war es möglich beide Phasen zu erhalten. Die Proben von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  wurden mittels temperaturabhängiger Impedanzspektroskopie untersucht und die vorhandene Lithiumionen-Leitfähigkeit bestimmt. Daraufhin wurden synthetisch unterschiedliche Ansätze zur Substitution von La getestet, um nach dem Ionenaustausch  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$  zu erhalten. Alle Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie im Hinblick auf ihre Zusammensetzung untersucht.

### **3. Ergebnisse**

Abbildung 1a zeigt die Struktur der Dion-Jacobson Phase  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ . Da  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  nicht durch eine Direktsynthese hergestellt werden kann, musste zuerst  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  phasenrein dargestellt werden. Mittels Ionenaustausch bei niedrigen Temperaturen ist es möglich die größeren  $\text{Rb}^+$ -Kationen gegen  $\text{Li}^+$  zu tauschen.<sup>1</sup> Ionenaustausch bei niedrigen Temperaturen ist ein typischer Ansatz für die Synthese von schichtartigen Perowskiten wie den Dion-Jacobson-Phasen und Ruddleson-Popper-Phasen.<sup>2</sup>

$\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  wurde aus einer Direktsynthese aus  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  dargestellt. Hierbei musste jedoch über einen längeren Zeitraum die Synthese optimiert werden um Phasenreinheit zu erlangen. Es wurden strategisch die Heizrate des Muffelofens, sowie die Synthesetemperatur und Zeit der Synthese, die Ansatzgröße und die Einwaage variiert. Durch Einwaage eines Überschusses von 50 wt.%  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , um dem Verdampfen des  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  entgegenzuwirken, konnte bei einer Heizrate von  $150^\circ\text{C}/\text{h}$  bei  $1100^\circ\text{C}$  Synthesetemperatur für 4 h  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  phasenrein dargestellt werden (siehe Diffraktogramm in Abb. 1b). Die Ansatzgröße durfte 1 g nicht überschreiten und die Synthese musste durch Pelletieren mit anschließendem Bedecken durch Mutterpulver in einem MgO Tiegel stattfinden.

Das Zwischenprodukt  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  wurde nun mit  $\text{LiNO}_3$  gemörsert und anschließend geschmolzen um eine  $\text{LiNO}_3$ -Schmelze zu erzeugen. Synthetisch ist ein fünffacher molar Überschuss an  $\text{LiNO}_3$  notwendig. Die Ionenaustauschreaktion wird bei  $280^\circ\text{C}$  für 24 Stunden durchgeführt. Anschließend wird das  $\text{LiNO}_3$  mit destilliertem Wasser gelöst und das Endprodukt im Ofen getrocknet. Nach einiger Variation der Synthesebedingungen kann phasenreines  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  dargestellt werden (siehe Abb. 1c).

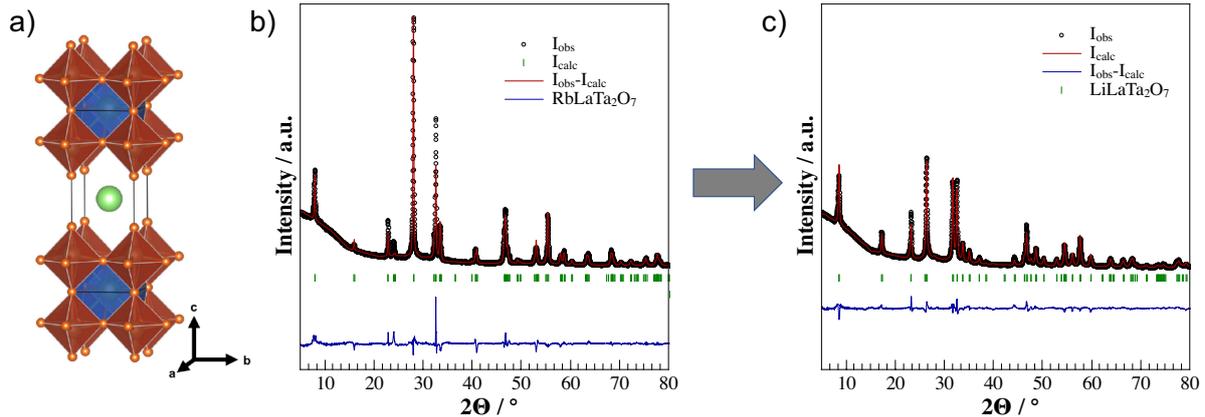


Abb. 1: a) Strukturausschnitt der Schichtverbindung  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ . Rietveld-Verfeinerung und Röntgendiffraktogramm von b)  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  und c)  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$ . Der Ionenaustausch in einer  $\text{LiNO}_3$ -Schmelze ist erfolgreich und  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  bei niedrigen Temperaturen darstellbar.

Für die anschließende Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie wurde das erhaltene Pulver zu Pellets verdichtet. Ein Sintern der Pellets um höhere Dichten zu erreichen führt jedoch zu einer Zersetzung von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$ . Dies konnte durch temperaturabhängige Röntgendiffraktion bestätigt werden. Während selbst bei  $700^\circ\text{C}$  noch kein Sintervorgang stattfindet, zersetzt sich  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  in andere Li-La-Ta-O Phasen (siehe Abb. 2). Die Messung der Impedanz musste daher an den kaltgepressten Proben mit einer relativen Dichte von 80% durchgeführt werden. Ein exemplarisches Impedanzspektrum bei  $20^\circ\text{C}$  für  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  ist in Abbildung 3a zu sehen. Abbildung 3b zeigt die Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit.  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  zeigt eine Leitfähigkeit von  $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  mit einer Aktivierungsenergie von 0,54 eV. Jedoch liegt die Kapazität des Prozesses in der Nyquist-Auftragung der Impedanz bei  $\sim 10^{-9} \text{ Fcm}^{-2}$ , und liegt damit im Bereich der Kapazitäten die für Korngrenz Widerstände erwartet werden.<sup>3</sup> Zusätzlich liegt der  $\alpha$ -Wert des Prozesses bei  $< 0.6$ , und somit ist eine Verteilung von unterschiedlichen Raten gegeben.<sup>4</sup> All dies weist darauf hin, dass die niedrige Dichtigkeit der Proben die Impedanzmessung limitiert und somit die Leitfähigkeit der Gesamtleitfähigkeit der Probe entspricht. Es ist zu erwarten, dass dichte Proben von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  eine höhere Leitfähigkeit aufweisen könnten.

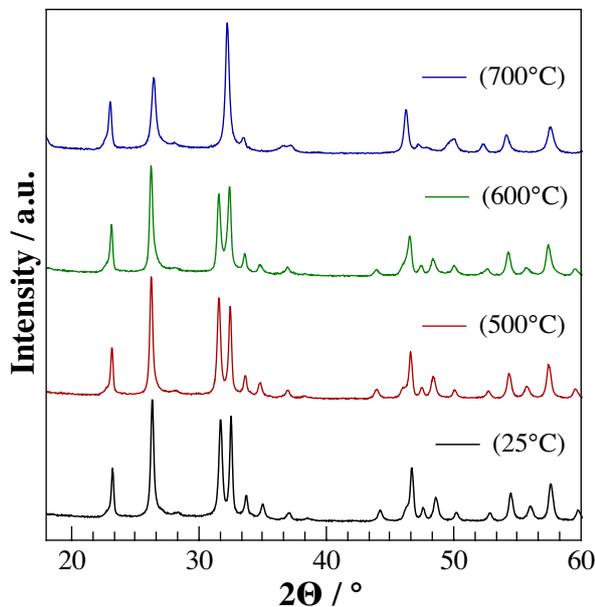


Abb. 2: Temperaturabhängige Röntgendiffraktogramme von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$ . Bei  $700^\circ\text{C}$  hat schon eine deutliche Zersetzung von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  eingesetzt.

Ein weiteres Ziel dieses Projektes war es  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  aliovalent als  $\text{Li}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$  zu substituieren, um mehr Ladungsträger in die Schichten einzubringen und die Leitfähigkeit zu erhöhen.

Da schon bei der undotierten Probe eine Direktsynthese nicht möglich ist, wurde somit erst  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  substituiert. Die direkte Synthese von  $\text{Rb}_{1-x}\text{La}_x\text{M}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ ,  $M = \text{Sr}, \text{Ba}$  war nicht möglich, da zusätzliches  $\text{Rb}^+$  aufgrund des großen Ionenradius nicht in der Struktur untergebracht werden kann. Es mussten daher im Sinne des Ladungsausgleichs zusätzlich in einer Co-Substitution  $\text{Rb}^+$  mit  $\text{Sr}^{2+}$  ersetzt werden. Auch diese Co-Substitution war durch Variation der Synthesebedingungen nicht darstellbar.

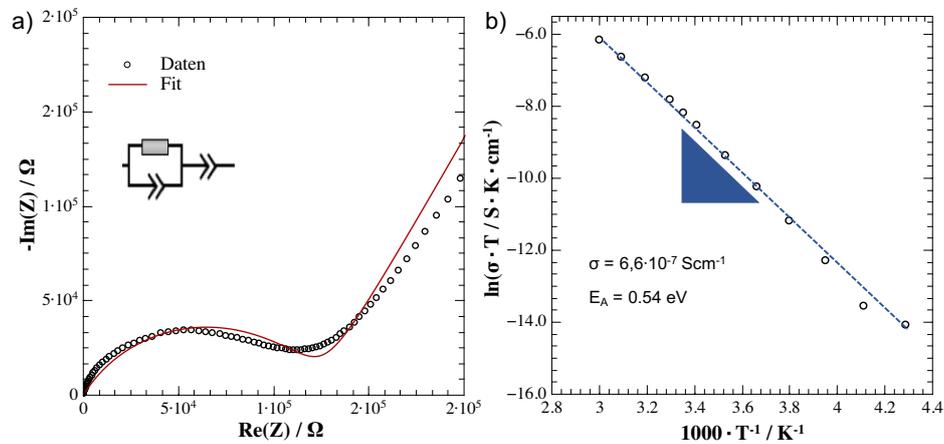


Abb. 3: a) Impedanzspektroskopie von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$ . Aufgrund der niedrigen relativen Dichte der Pellets ist der Fit der Impedanz nicht ideal und zeigt eine Lithium-Ionenleitfähigkeit die von Korngrenz Widerständen dominiert wird. b) Arrhenius-Auftragung der Leitfähigkeit.

#### 4. Fazit

In der hier beschriebenen Forschungsarbeit wurden gezielte Optimierung der Synthesebedingungen durchgeführt um den Precursor  $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$  darzustellen. Anschließend konnte die Zielverbindung  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  erfolgreich mittels Ionenaustausches synthetisiert und durch die Impedanzspektroskopie charakterisiert werden.  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  weist bei Raumtemperatur eine Ionenleitfähigkeit von  $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  mit einer Aktivierungsenergie von 0.54 eV auf. Diese Leitfähigkeit ist jedoch aufgrund der niedrigen relativen Dichte stark limitiert. In zukünftigen Arbeiten werden wir versuchen  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  mit einer Spark-Plasma-Sinteranlage bei niedrigen Temperaturen zu verdichten. Während wie erhofft somit ein Ionenleiter bei niedrigen Temperaturen durch eine Ionenaustauschreaktion in einer Schmelze dargestellt werden konnte, war es trotz großer Bemühungen innerhalb dieses Forschungsprojekts nicht zufriedenstellend möglich, substituiertes  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  zu erhalten. Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in dieser neuen Klasse von Ionenleitern konnte daher noch nicht aufgeklärt werden. Im Rahmen der strukturellen Untersuchung von  $\text{LiLaTa}_2\text{O}_7$  zeigte sich zusätzlich, dass die bisher bekannte Struktur möglicherweise fehlerhaft ist. Dies wird in kommenden Experimenten mit Neutronenbeugung weiter untersucht werden.

#### 5. Literatur

- (1) Toda, K.; Takahashi, M.; Teranishi, T.; Ye, Z.; Sato, M.; Hinatsu, Y. Kenji Toda, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 799–803.
- (2) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. Perovskites by Design: A Toolbox of Solid-State Reactions. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (4), 1455–1471.
- (3) Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **1990**, 2 (3), 132–138.
- (4) Brug, G. J.; van den Eeden, A. L. G.; Sluyters-Rehbach, M.; Sluyters, J. H. The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 176 (1–2), 275–295.