Universität Siegen

Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithium-Argyroditen

14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie

08.-10.10.2008 Garching/München

V. Nickel[1], H. J. Deiseroth[1], K. Weichert[2], J. Maier[2]

[1]Universität Siegen, Anorganische Chemie I

[2]Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Einleitung:

Die neuen lithiumhaltigen Verbindungen der Argyroditfamilie mit den Zusammensetzungen $Li_{7-\delta}PS_{6-\delta}X_\delta$ (X = Cl: δ = ?; X = Br: δ = 0.63; X = I: δ = 1) [1] und $Li_{7-\delta}PSe_{6-\delta}X_\delta$ (X = Cl: δ = 0.31; X = Br: δ = ?; X = I: δ = 0.7) kristallisieren in der kubischen Hochtemperaturmodifikation der Argyrodite in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Da die silber- und kupferhaltigen Argyrodite dieses Strukturtyps gute Ag- und Cu- Ionenleitfähigkeiten zeigen [2,3], wurden auch für die hier vorgestellten Argyrodite Untersuchungen hinsichtlich der Li-Ionenbeweglichkeit durchgeführt. ^{7}Li-NMR- Messungen an $Li_{7-\delta}PS_{6-\delta}X_\delta$ und $Li_{7-\delta}PSe_{6-\delta}X_\delta$ (X = Cl, Br, I) belegen auch für diese Verbindungen eine hohe Mobilität der Li-Ionen.[1] Zur Klärung der Frage, ob diese Mobilität nur lokal begrenzt oder auch dreidimensional ausgeprägt ist, wurden impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt.

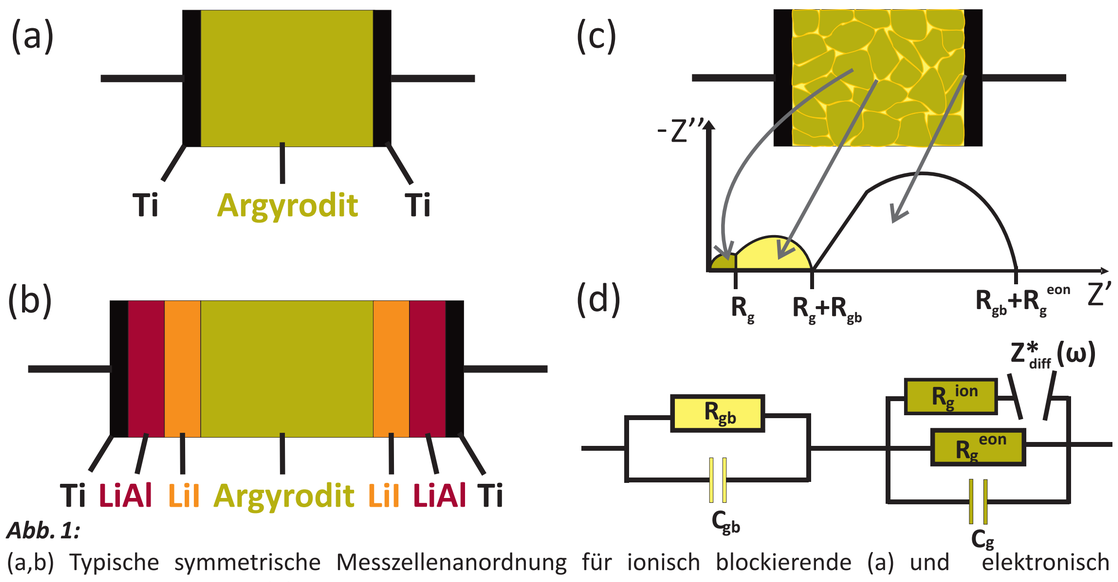


Abb. 1:
(a,b) Typische symmetrische Messzellenanordnung für ionisch blockierende (a) und elektronisch blockierende Elektroden (b).
(c) Vereinfachte schematische Darstellung einer Messanordnung mit selektiv blockierenden (*elektronisch: eon; ionisch: ion*) Elektroden und polykristallinem Pulverpressling.
(d) Zugehöriges Ersatzschaltbild der wirksamen Impedanzelemente
(C_g, C_{gb}: *Bulk-, Korngrenzenkapazität;* R_g, R_{gb}: *Bulk-, Korngrenzenwiderstand;* Z^*_{diff}: *Diffusionsimpedanz*).

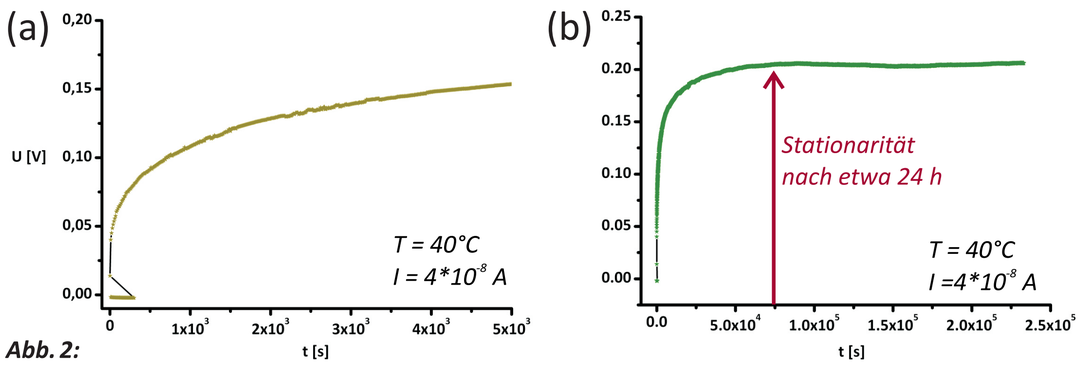


Abb. 2:
Galvanostatische DC-Polarisationmessungen an $Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Cl$ (δ = ?) mit ionisch blockierenden Ti-Elektroden zeigen einen kontinuierlichen Spannungsanstieg als deutlichen Hinweis auf einen ionisch dominierten Leitungsprozess. (a) Kurzzeitmessung; (b) Langzeitmessung bis zur Stationarität.

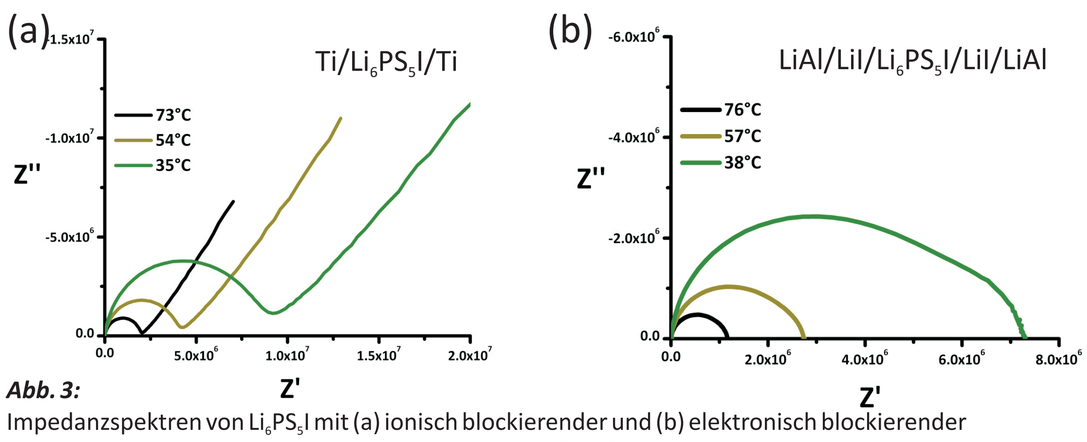
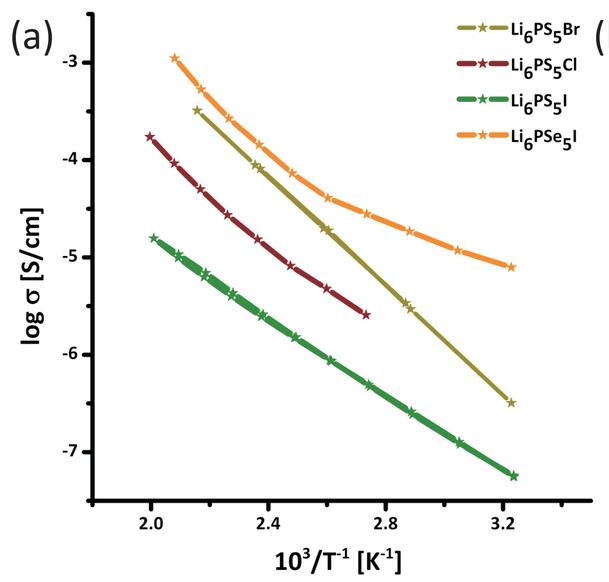


Abb. 3:
Impedanzspektren von Li_6PS_5I mit (a) ionisch blockierender und (b) elektronisch blockierender symmetrischer Messanordnung (Frequenzbereich: 10^7- 10^{-1} Hz).
Das Auftreten eines linearen Anteils der Diffusionsimpedanz im niederfrequenten Teil des Spektrums (hohes Z') in der ionenblockierenden Messanordnung weist auf eine stöchiometrische Polarisation der Probe hin. Diese resultiert aus der Blockade der Lithiumionen an der Metallelektrode. Das Fehlen der linearen Antwort in der elektronisch blockierenden Messanordnung bestätigt, dass der Ladungstransport in Lithiumargyroditen hauptsächlich ionischer Natur ist.



(b)

Zusammensetzung	Gemittelte E_A [eV]	ε_r
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Cl$ (δ = ?)	*0.39*	*46-91*
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Br$ (δ = 0.63)	*0.53*	*106-350*
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}I$ (δ = 1)	*0.38*	*68-75*
$Li_{6-\delta}PSe_{5-\delta}I$ (δ = 0.7)	*0.25 (tiefe T) + 0.56 (hohe T)*	*20-80 (tiefe T) + 190-250 (hohe T)*

Abb. 4:
(a) Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten von einigen Lithiumargyroditen.
(b) Resultierende Aktivierungsenergien und Dielektrizitätskonstanten.

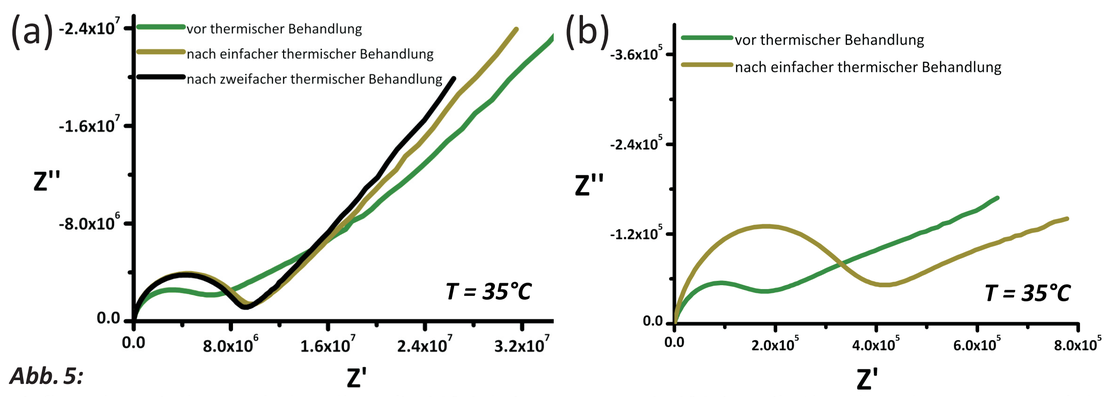


Abb. 5:
Einfluss thermischer Vorbehandlung (in 20°-Schritten von RT -240°C, jeweils 1h Halten der Temperatur) der Pulverpresslinge auf die Qualität der Impedanzspektren von (a) Li_6PS_5I und (b) $Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Cl$ (δ=?).
Nach der Wärmebehandlung wird eine deutlich bessere Auflösung der einzelnen Bereiche der Spektren beobachtet. Gleichzeitig erhöht sich jedoch der spezifische Widerstand des Kornvolumens.

Zusammensetzung	σ_{tot} (AC) [S/cm]	σ_{eon} (DC-Polarisation) [S/cm]	σ_{ion} (DC-Polarisation) [S/cm]	
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Cl$ (δ = ?)	*$3*10^{-7}$*	*$2.1*10^{8}$*	-	*Bulk*
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Br$ (δ = 0.63)	*$2*10^{-8}$*	-	-	*Korngrenzen*
$Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}I$ (δ = 1)	*$3.5*10^{-7}$*	-	*$1*10^{-7}$*	*Bulk*
$Li_{6-\delta}PSe_{5-\delta}I$ (δ = 0.7)	*$9.2*10^{-6}$*	*$3.4*10^{-10}$*	-	*Bulk*

Tab. 1:
Übersicht über vorläufige Ergebnisse betreffend Gesamtleitfähigkeit, elektronischer und ionischer Teilleitfähigkeit von einigen Lithiumargyroditen (alle Werte für T=40°C).

Probenpräparation:

Alle präparativen Arbeiten wurden aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox durchgeführt.
Aus sorgfältig gemörserten Proben wurden in Pressformen aus gehärtetem Stahl (Anpressdruck Sulfide: 20kN, Selenide: 15 kN) zylindrische Pulverpresslinge hergestellt (Durchmesser Ø = 10 mm, Dicke l = 0.5 - 3 mm). Bei den Messungen von $Li_{6-\delta}PS_{5-\delta}Br$ (δ = 0.63) wurde zur Verbesserung des Kontaktes zwischen Probe und Elektrode Pt-Paste auf die Kontaktflachen des Pulverpresslings aufgebracht. Zur Erhohung der Gefugedichte wurden einige Presslinge thermisch vorbehandelt (vgl. Abb. 5). Dazu wurde die Probe in der impedanzspektroskopischen Messapparatur vor der eigentlichen Impedanzmessung einer Warmebehandlung

Zusammenfassung:

Erste impedanzspektroskopische Messungen mit elektronisch oder ionisch blockierenden Elektroden an lithiumhaltigen Argyroditen erbrachten deutliche Hinweise auf einen ionisch dominierten Leitfähigkeitsprozess. Die Aktivierungsenergien betragen für die Leitung durch das Kornvolumen 0.25 - 0.40 eV. Eine Leitung entlang der Korngrenzen erfordert deutlich höhere Aktivierungsenergien (0.53 - 0.56 eV). Die bisher ermittelten (vorläufigen) Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 10^{-8} - 10^{-5} S/cm.

Literatur und Danksagung:

[1] H.J. Deiseroth, S.T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 767-770; [2] W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Mat. Res. Bul.* **1979**, *14*, 241-248;
[3] R.B. Beeken, J.J. Garbe, J.M. Gillis, N.R. Petersen, B.W. Podoll, M.R. Stoneman, *Phys. Chem. Sol.* **2005**, *66*, 882-886.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Bereitstellung von finanziellen Mitteln (DFG DE 365/12-1).