

Lithiumnitridhalogenide – neue Festkörperelektrolyte mit hoher Li⁺-Ionenleitfähigkeit

Von Peter Hartwig, Werner Weppner, Winfried Wichelhaus und Albrecht Rabenau^[*]

Professor Harry Hahn zum 65. Geburtstag gewidmet

Hahn et al.^[1] haben die Existenz ternärer Lithium-Stickstoff-Halogen-Verbindungen auf den quasibinären Schnitten Li₃N-LiX (X = Cl, Br, I) des Gibbsschen Phasendreiecks Li-N-X untersucht. Für Li₉N₂Cl₃, die LiCl-reichere Phase der beiden Lithiumnitridchloride, wurde eine Antifluorit-Struktur gefunden, bei der 10% der Lithiumplätze unbesetzt sind, während das Anionenteilgitter praktisch vollständig von N und Cl statistisch besetzt ist. Um die Fehlordnung der Antifluoritphase zu verdeutlichen, wurde von uns die Bezeichnung Li_{1,8}N_{0,4}Cl_{0,6} gewählt.

Strukturell besteht bei Vertauschung der Anionen- und Kationenteilgitter eine Analogie zu einer Reihe bekannter fester Sauerstoff- oder Fluorionenleiter, z. B. ZrO₂, das mit etwa 20 Mol-% CaO dotiert ist.

Koordination		
kubisch	tetraedrisch	
Zr _{0,8} Ca _{0,2}	O _{1,8} □ _{0,2}	Fluorit-Typ O ²⁻ -Ionenleiter
N _{0,4} Cl _{0,6}	Li _{1,8} □ _{0,2}	Antifluorit-Typ Li ⁺ -Ionenleiter

In beiden Fällen tritt die Fluorit-Struktur bei der idealen Zusammensetzung ZrO₂ bzw. „Li₂N_{0,5}Cl_{0,5}“ nicht auf.

Diese strukturellen Eigenschaften haben uns veranlaßt, Lithiumnitridchlorid hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit^[2] und der thermodynamischen Eigenschaften näher zu charakterisieren. Zum Vergleich wurden die Untersuchungen auch auf die übrigen Lithiumnitridhalogenide ausgedehnt. Für alle in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen fanden wir eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit bei demgegenüber vernachlässigbar geringer Elektronenleitung.

Tabelle 1. Aktivierungsenergien E_A (Produkte aus Ionenleitfähigkeit und absoluter Temperatur), Zersetzungsspannungen U_z und Gibbs-Energien ΔG_f⁰ der Bildung der Lithiumnitridhalogenide aus den Elementen in den Standardzuständen [a]. Li_{6,67}N_{1,89}I und Li_{9,27}N_{2,76}I sind verschiedene Stöchiometrien der gleichen Phase. TT = Tieftemperaturphase, HT = Hochtemperaturphase.

	E _A [eV]	U _z [V]	ΔG _f ⁰ [kJ/gAtom]	T [°C]
Li _{1,8} N _{0,4} Cl _{0,6}	0.49	2.52	-185	101
Li _{1,1} N ₃ Cl ₂	0.83	1.86	-154	332
Li ₆ NBr ₃	0.46	> 1.30		176
Li ₁₃ N ₄ Br (TT)	0.73	1.32		146
Li ₁₃ N ₄ Br (HT)	0.47	0.66		300
Li ₃ Ni ₂ (TT)	0.50	1.96	-138	98
Li ₅ Ni ₂ (HT)	0.44	1.63	-124	287
Li _{6,67} N _{1,89} I	0.55	0.92	-90	313
Li _{9,27} N _{2,76} I	0.80	0.92		

[a] Die Bildungsenergien der binären Lithiumhalogenide wurden Standard-Tabellewerken entnommen [5].

Die aus Wechselstrommessungen erhaltenen Leitfähigkeiten, multipliziert mit der absoluten Temperatur, sind in Abbildung 1 logarithmisch als Funktion der reziproken Tempe-

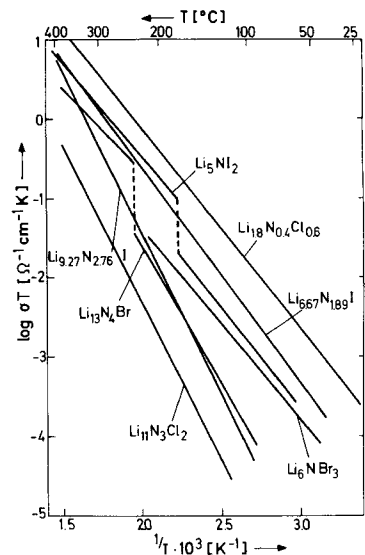


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Produkts aus elektrischer Leitfähigkeit und absoluter Temperatur der untersuchten Lithiumnitridhalogenide.

ratur angegeben. Die Abhängigkeit folgt einem Arrhenius-Gesetz für den Diffusionskoeffizienten der Ionen.

Es zeigt sich, daß über den gesamten Temperaturbereich die Leitfähigkeit der Antifluoritphase Li_{1,8}N_{0,4}Cl_{0,6} am höchsten ist; zugleich ist die Aktivierungsenergie mit 0.49 eV vergleichsweise gering. Die Unstetigkeiten in den Leitfähigkeiten von Li₁₃N₄Br^[3] und Li₃Ni₂ sind kinetisch stark gehemmten Phasenübergängen zuzuordnen, die durch kalorimetrische Messungen bestätigt wurden. Als einzige Verbindung weist die Li₃N-reichere Phase der beiden Lithiumnitridiodide eine größere Phasenbreite auf, die sich mindestens von Li_{6,67}N_{1,89}I bis Li_{9,27}N_{2,76}I (Li₃N:LiI = 1.89 bis 2.76) erstreckt. Die Ionenleitfähigkeit nimmt mit wachsendem LiI-Gehalt im unteren Temperaturbereich um mehrere Größenordnungen zu, während die Aktivierungsenergie von 0.80 auf 0.53 eV abnimmt. Der Präexponentialfaktor der Arrhenius-Gleichung $\sigma T = A \exp(-E_A/kT)$ bleibt annähernd konstant, d. h. die Sprungversuchshäufigkeit ist unabhängig von der Zusammensetzung.

Durch Überführungsexperimente mit Lithium wurde sichergestellt, daß der elektrolytische Stromfluß durch Lithiumionen bewirkt wird. Auch durch EMK-Messungen an Lithium-Konzentrationszellen mit Li_{1,8}N_{0,4}Cl_{0,6} als Elektrolyt und Li sowie Li_xTiS₂ als Elektroden konnte die praktisch reine Ionenleitung bestätigt werden.

Alle auf den quasibinären Schnitten Li₃N-LiX liegenden ternären Verbindungen sind thermodynamisch stabil gegenüber reinem Lithium, das daher bei praktischen Anwendungen in galvanischen Zellen als Anode verwendet werden kann. Darüber hinaus zersetzen sich alle Lithiumnitridhalogenide erst bei kleinen Lithiumaktivitäten. Dies führt zu hohen Zersetzungsspannungen, z. B. mehr als 2.5 V für Li_{1,8}N_{0,4}Cl_{0,6} bei 100 °C (vgl. Tabelle 1). Die hohe thermodynamische Stabilität ermöglicht die Anwendung als dünne niederohmige Schichten, z. B. in gedruckten Schaltungen.

Die Gibbs-Energien der Bildung der Lithiumnitridhalogenide aus den Elementen können bei Kenntnis der ternären Phasendiagramme Li-N-X aus den Zersetzungsspannungen berechnet werden. Unter Verwendung des experimentellen Befundes, daß alle ternären Verbindungen mit Stickstoff im Gleichgewicht stehen und keine weiteren Chloride und Iodide vorkommen, ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte. Aus der Messung der spezifischen Wärme von Li_{1,8}N_{0,4}Cl_{0,6} ergab sich die Standardenthalpie zu $H^0(298\text{ K}) - H^0(0\text{ K}) = 9.57\text{ KJ/mol}$.

[*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dipl.-Chem. P. Hartwig, Dr. W. Weppner, Dr. W. Wichelhaus [**]
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
[**] Neue Adresse: Jenaer Glaswerk Schott & Gen., D-6500 Mainz.

Experimentelles

Die Lithiumnitridchloride wurden durch 48 h Tempern gepreßter Tabletten aus fein vermengten Li_3N -^[4] und LiCl -Pulvern (Fluka AG) bei 450 °C unter N_2 hergestellt, die Lithiumnitridbromide und -iodide analog durch Tempern bei 300 °C oder durch 3 h Aufschmelzen der binären Verbindungen in Wolframgefäßen. Die Leitfähigkeiten wurden durch Wechselstrommessungen über den Frequenzbereich von 1 Hz bis 150 kHz bestimmt. Die Frequenzabhängigkeit konnte über Debyesche Ersatzschaltkreise analysiert werden. Die elektronischen Teilleitfähigkeiten wurden mit Gleich-

spannungen durch Blockieren des Ionenstroms mit Molybdänelektroden bestimmt.

Eingegangen am 26. September 1979 [Z 375]

- [1] H. Sattlegger, H. Hahn, *Naturwissenschaften* 51, 534 (1964); *Z. Anorg. Allg. Chem.* 379, 293 (1970).
- [2] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, *Mater. Res. Bull.* 14, 493 (1979).
- [3] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, *Solid State Commun.* 30, 601 (1979).
- [4] E. Schönherr, G. Müller, E. Winkler, *J. Cryst. Growth* 43, 469 (1978).
- [5] I. Barin, O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 1973, und I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: *Supplement 1977*. Springer-Verlag, Berlin; Verlag Stahleisen, Düsseldorf.

NEUE BÜCHER

Strained Organic Molecules. Von A. Greenberg und J. F. Liebman. *Organic Chemistry. A Series of Monographs.* Vol. 38. Academic Press, New York 1978. XI, 406 S., geb. \$ 41.50.

Wirklich, auf dieses Buch durfte man gespannt sein. Seit A. von Baeyer den Begriff „Spannung“ für Winkeldeformationen bezogen auf die tetraedrische Anordnung prägte, hat es keine Monographie über dieses Gebiet gegeben. Die Fülle des zusammengetragenen Materials ist überwältigend, die Vielzahl gespannter Verbindungen kaum übersehbar.

Entsprechend dem Anspruch der Autoren, ein Werk vorzulegen, das zwischen einem Lehrbuch für fortgeschrittene Studenten und einer Monographie über ein spezielles Gebiet angesiedelt ist, erwartet man eine klare Taxonomie gespannter Verbindungen unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten, eine exemplarische Darlegung der Arten, Ursachen und chemischen Konsequenzen der Spannung.

Um es gleich zu sagen: Solchen Vorstellungen wird das Buch nicht gerecht. Thermodynamische und kinetische Stabilität werden beispielsweise erst im vorletzten Kapitel diskutiert, obwohl längst auf die Labilität mancher gespannter Verbindung eingegangen wurde. Stabilität und Instabilität werden im Lichte thermochemischer Konzepte diskutiert – und es ist klar, daß konformationell bedingte Enthalpieunterschiede ausgeklammert werden – aber man stutzt doch, wenn Methan 19 kcal/mol Spannung besitzen soll, allerdings mit Bezug auf die Dissoziationsenthalpie $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \cdot\text{H}$. Das ungelöste Problem der mittleren Bindungsenthalpie einer C–H-Bindung wird dann auch mit dem Hinweis auf den Unterschied der Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) in Methan und Toluol abgetan. Nicht alle Leser werden mit der Wahl solcher Bindungs- und Gruppeninkremente einverstanden sein, wenn dadurch Ethylen und Tetrafluorethylen zu gespannten Verbindungen werden. Andererseits muß man sich erst daran gewöhnen, die konjugative Destabilisierung antiaromatischer Annulene als Spannung zu deklarieren.

Die Reportage über Transformationen gespannter Carbocyclen unter dem Einfluß von Übergangsmetallen stößt zweifellos auf großes Interesse. Andere aktuelle Probleme, die unsere Bindungs- und Reaktivitätskonzepte insgesamt tangieren, werden nur angedeutet: Die in Lösung langsame Isomerisierung von Prisman ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln eine verbotene Reaktion, die Substanz selbst ist aber explosiv; Cyclopropen besitzt eine kurze und damit stabile Doppelbindung, ist aber hoch gespannt und

reaktiv als Dienophil; Einfluß von Fluorsubstituenten auf Stabilität und Labilität; Lithium als „spannungsverminderndes“ Substituent am C-Atom; Bedeutung der sterischen Hinderung für die Eigenschaften gespannter Verbindungen. Der Stellenwert quantenchemischer Resultate ist nicht immer klar erkennbar. Ein Satz wie „Calculational evidence supporting the intermediacy of . . .“ (S. 287) dürfte kaum ungeteilte Zustimmung finden.

Eine zeitgemäße Abhandlung zum Thema „Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie“^[*] ist dieses Buch kaum, aber es enthält, was der Titel verspricht: Ein umfangreiches Kataster gespannter und labiler organischer Verbindungen.

Reinhart Keese [NB 485]

Organic Liquids: Structure, Dynamics, and Chemical Properties. Herausgegeben von A. D. Buckingham, E. Lippert und S. Bratos. John Wiley & Sons, London 1978. 352 S., geb. £ 18.00.

Das vorliegende Buch enthält die 20 auf der gleichnamigen EuChem-Konferenz gehaltenen Vorträge. Diese befassen sich mit Methodik und Ergebnissen von Verfahren zum Studium der Flüssigkeiten (Streuversuche, Kurzzeitspektroskopie, andere dynamische Verfahren, Computersimulationen, dielektrische und thermodynamische Eigenschaften u. a.).

Das Buch gibt einen guten Überblick über die gegenwärtig modern werdende Flüssigkeitsforschung. Die Physikalische Chemie hatte bisher die für die meisten Chemiker wichtigste Phase, die Flüssigkeit, vernachlässigt. Chemiker mögen bedauern, daß sich nur wenige Arbeitsgruppen das Ziel gesetzt haben, ihnen Hilfen für die Praxis zu geben. Im vorliegenden Buch stehen derartige Ansätze außerdem im Hintergrund (Ausnahme: Aufsatz Reichardt über Lösungsmittelskalen). Viele Arbeitsgruppen konzentrieren ihre Aktivitäten auf das Studium komplizierter Verteilungsfunktionen der Flüssigkeiten, die den meisten Chemikern in der Praxis – gemessen am Arbeitsaufwand – nur relativ wenig nützen werden. Gewiß wird niemand der Physikalischen Chemie das Recht absprechen, diese Forschungen um ihrer selbst willen zu betreiben. Man sollte aber nicht außer acht lassen, daß die Chemiker Näherungsmodelle der flüssigen Phase benötigen, mit denen sie arbeiten können.

W. A. P. Luck [NB 491]

[*] W. Hückel, *Fortschr. Chem. Phys. Phys. Chem.* 19 (4), 1 (1927).