

# Volumeneffekt oder Drehtürmechanismus – schnelle Alkalimetall-Ionenleitung in Festkörpern mit rotationsfehlgeordneten komplexen Anionen

Von Martin Jansen\*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Transportphänomene im Festkörper sind für Grundlagenforschung und Anwendung gleichermaßen von Bedeutung. Besonderes Interesse ist in den vergangenen zwei Jahrzehnten den „schnellen“ oder „Super“-Ionenleitern wegen ihres attraktiven Anwendungspotentials entgegengebracht worden. Wir haben auf der Basis von Ionenkristallen, in denen sich einerseits durch Dotierung hohe Ladungsträgerkonzentrationen (Punktdefekte in der Kationenteilstruktur) einstellen lassen, andererseits die Aktivierungsenergie des Platzwechsels durch translatorisch fixierte, jedoch rotatorisch bewegliche komplexe Anionen erniedrigt ist, Alkalimetall-Ionenleiter mit hohen Leitfähigkeiten synthetisiert. Als besonders geeignet haben sich Mischkristalle mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4^-$ - oder  $\text{Na}_3\text{AlF}_6^-$ -Struktur herausgestellt. Mit dem Ziel, eine breitere experimentelle Grundlage für die Klärung der kontrovers diskutierten Frage zu schaffen, ob das höhere freie Transportvolumen oder die Drehbewegung der Anionen in diesen Rotatorphasen für die hohe Kationenbeweglichkeit verantwortlich ist, haben wir die Art der Anionen und die Defektkonzentrationen systematisch variiert und die damit einhergehenden Änderungen in den Leitfähigkeiten verfolgt. Obwohl die ermittelten makroskopischen Kenngrößen nicht geeignet sind, Mechanismen auf atomarer Ebene im Detail aufzuklären, liefern die Befunde deutliche Unterstützung für die Annahme eines „Drehtürmechanismus“; aber auch Auswirkungen des vergrößerten Transportvolumens sind nicht zu bestreiten. Beide, die Kationenleitfähigkeit verstärkenden Effekte sind mit von System zu System unterschiedlichem Anteil gleichzeitig wirksam, sie lassen sich grundsätzlich nicht voneinander separieren. So gesehen stellt sich die Alternative, „Volumeneffekt“ oder „Drehtürmechanismus“ nicht in der Schärfe, wie sie bisher diskutiert wurde.

## 1. Einleitung

Der feste Aggregatzustand ist der noch am wenigsten gut verstandene. Sowohl Prognosen als auch nachträgliche Erklärung experimenteller Befunde, und zwar schon in bezug auf die Zusammensetzung von Festkörpern, ihre Strukturen, ihre Bindungsverhältnisse und erst recht in bezug auf bestimmte Materialeigenschaften, lassen nach wie vor viel zu wünschen übrig. Maßgeschneiderte, auf eines oder mehrere der genannten Merkmale als Vorgabe abzielende Synthesen sind, wenn überhaupt, nur in Ausnahmefällen möglich, Extrapolationen von Bekanntem auf Unbekanntes riskant. Mühe macht der Übergang von der Fiktion des Idealkristalls – in der Regel Grundlage der Diskussion struktureller Gegebenheiten sowie der Berechnung von z. B. Bandstrukturen oder Phononenspektren – zum Realkristall. Dessen Mikrostruktur, bestimmt durch Art und Anzahl von Nichtgleichgewichtsdefekten, Mosaikstruktur, Morphologie innerer Grenzflächen und anderem, kann von einem individuellen Präparat zum anderen stark schwanken. Damit ist eine breite Variation bei Feststoffen derselben chemischen Zusammensetzung im Hinblick auf ihre Reaktivität und die meisten ihrer physikalischen Eigenschaften vorgegeben. Besonders betroffen sind hierdurch die Transporteigenschaften, die von herausragender Bedeutung für Bildung und Zerfall von Festkörpern sind und damit in alle grundlagen- wie anwendungsorientierten Bereiche der Festkörperforschung hineinspielen. Mit einem Teilespektrum der Transporteigen-

schaften von Festkörpern, nämlich dem schnellen Ionentransport in Ionenkristallen, befaßt sich diese Arbeit. Ionenkristalle, deren Ionleitfähigkeiten  $\sigma$  zwischen ca.  $10^{-10}$  und  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  liegen, werden gewöhnlich als feste Elektrolyte, solche mit  $\sigma \approx 10^{-4}$  bis  $10^0 \text{ Scm}^{-1}$  als schnelle Ionenleiter bezeichnet<sup>[1]</sup>.

Daß es Stoffe gibt, deren elektrische Leitfähigkeit auf Ladungstransport durch Ionen beruht (feste Elektrolyte), weiß man zweifelsfrei seit Ende des vergangenen Jahrhunderts. Ihre systematische Erforschung setzt ein mit Arbeiten wie der von *Tubandt* und *Lorenz*<sup>[2]</sup>, die Ergebnisse erster quantitativer Untersuchungen an Silberiodid vorlegten, unter anderem den ungewöhnlichen Befund, daß die Leitfähigkeit von  $\text{AgI}$  unterhalb des Schmelzpunktes höher ist als oberhalb. Die im Prinzip noch heute gültigen theoretischen Modelle für den Ionentransport über Fehlstellen im kristallinen Festkörper wurden von *Frenkel*<sup>[3]</sup> sowie *Schottky* und *Wagner*<sup>[4]</sup> in den zwanziger Jahren entwickelt. Seitdem wurde das Verständnis der dem Transport zugrunde liegenden Mechanismen auf atomarer Ebene kontinuierlich weiterentwickelt<sup>[5]</sup>.

Eine starke Belebung erfuhr das Forschungsgebiet der Feststoffelektrolyte durch eine wegweisende Arbeit von *Yao* und *Kummer*<sup>[6]</sup>:  $\beta$ -Aluminiumoxid, seit langem bekannt, zunächst für eine weitere Modifikation von Aluminiumoxid gehalten, später durch Röntgenstrukturanalyse als Natriumoxoaluminat  $\text{NaAl}_1\text{O}_1$ <sup>[7]</sup> identifiziert, ist ein ungewöhnlich guter – bis heute unübertroffener – Natrium-Ionenleiter. Das eigentlich Stimulierende der Arbeit war allerdings nicht die neue Rekordmarke für die Natrium-Ionenleitfähigkeit, sondern die dort entwickelten Vorstellungen für die technologische Anwendung.

\* Prof. Dr. M. Jansen

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

logische Nutzung<sup>[8]</sup> solcher Materialien. Neben dem möglichen Einsatz in galvanischen Ketten für thermodynamische und kinetische Untersuchungen in der Festkörperchemie und für Sensoren zur direkten Messung von Partialdrücken verschiedenster Gase hat insbesondere die Aussicht, durch Verwendung von Festkörperelektrolyten zu besonders effektiven Systemen zur Energiespeicherung und -konversion (Festkörperbatterien und Brennstoffzellen) zu gelangen, weltweit zahlreiche Arbeitsgruppen dazu bewegt, hier aktiv zu werden.

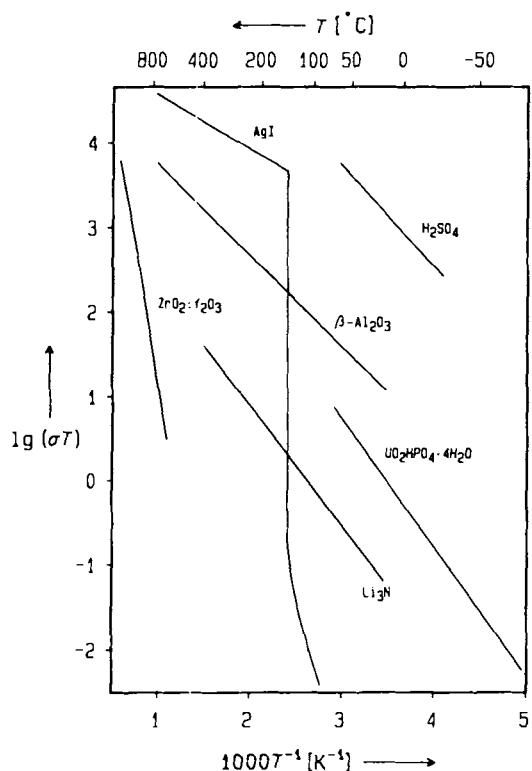


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit in AgI[2, 9], konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[10], β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11], ZrO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[12], Li<sub>3</sub>N[13] und UO<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O[14] in Arrhenius-Darstellung.

Für praktische Belange am wichtigsten sind zur Zeit Sodium-, Lithium-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Ionenleiter. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit entsprechender fester Elektrolyte mit den jeweils höchsten bisher erreichten Leitfähigkeiten ist in Abbildung 1 als Arrhenius-Auftragung ( $\lg \sigma T$  gegen  $T^{-1}$ ) wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Kurven von AgI und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen.

Auch wenn inzwischen Massenprodukte auf der Basis von Feststoffelektrolyten (λ-Sonde<sup>[15]</sup> und Na/S-Batterie<sup>[16]</sup>) vertrieben werden, erfüllen die bisher entwickelten Ionenleiter noch nicht alle Anforderungen der Praxis, insbesondere was ihre thermodynamische und mechanische Stabilität sowie Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen (300–400 K) angeht. Eine weitere Erforschung der dem Transport zugrunde liegenden Elementarschritte und die Suche nach neuen Ionenleitern ist daher notwendig.

## 2. Konzepte für die Suche nach neuen Ionenleitern

Die thermodynamische Voraussetzung für einen effektiven Ladungstransport im Festkörper durch Ionen, nämlich das Vorliegen eines Gradienten entweder im chemischen oder elektrischen Potential, ist trivial. Die kinetische Bedingung ist eine hohe translatorische Beweglichkeit der Ionen. Phänomenologisch werden meist drei Mechanismen<sup>[17]</sup> der Ionewanderung diskutiert:

1. der konventionelle Transport durch unkorrelierte Sprungprozesse von Punktfehlstellen. Der Unterschied zum diffusiven Verhalten normaler Ionenkristalle ist dabei nur quantitativer Natur, die Sprungraten und die Defektkonzentrationen sind ihnen gegenüber um einige Größenordnungen höher. Beispiele hierfür sind β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CeO<sub>2</sub>·Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. hochkorrelierte Sprungprozesse, bei denen der schnelle Ionentransport durch kollektive Bewegung mehrerer Ionen bewerkstelligt wird. Als Beispiele seien Li<sub>3</sub>N und RbBiF<sub>4</sub> genannt.
3. eine mehr fließende Bewegung der Kationen in einer hochgradig fehlgeordneten Kationenteilstruktur mit flachem Potentialverlauf. Diese Beschreibung trifft am ehesten für Verbindungen wie Silber(I)-sulfid zu.

Für den mit Abstand größten Teil der Ionenleiter dürfte der unter 1. angeführte Mechanismus über unkorrelierte, thermisch aktivierte Sprungprozesse die richtige Beschreibung darstellen. In diesem Fall sind die Parameter, von denen die Ionenleitfähigkeit maßgeblich abhängt, bekannt.

Aus dem allgemeinen Ausdruck für die Leitfähigkeit

$$\sigma = nq\mu \quad (a)$$

ergibt sich unter Einbeziehung der Nernst-Einstein-Gleichung

$$\mu kT = qD \quad (b)$$



Martin Jansen, 1944 auf Pellworm geboren, studierte Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und promovierte 1973 bei R. Hoppe. Nach der Habilitation 1978 nahm er 1981 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Hannover an; 1987 wechselte er an die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn. Seine Forschungsinteressen liegen auf den Gebieten der präparativen Festkörperchemie, der Kristallchemie und der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von festen Stoffen.

und dem Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \gamma(1-c)d^2v_0\exp(-E_a/kT) \quad (c)$$

die Beziehung

$$\sigma T = Nq^2\gamma c(1-c)d^2k^{-1}v_0\exp(-E_a/kT) \quad (d)$$

$\mu$  = Beweglichkeit der Ladungsträger,  $N$  = Anzahl der Strukturplätze für das wandernde Ion,  $c$  = Besetzungsgrad der  $N$  Positionen,  $n = N \cdot c$  = Ladungsträgerkonzentration,  $q$  = Ladung,  $d$  = Sprungweite,  $v_0$  = charakteristische Schwingungsfrequenz,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $E_a$  = Aktivierungsenergie,  $\lambda$  = Geometriefaktor (enthält Aktivierungsentropie).

Von den durch Gleichung (d) erfaßten Einflußgrößen sind bei Versuchen zur Optimierung der Ionenleitfähigkeit  $N$ ,  $d$ ,  $q$  und  $v_0$  wenig variabel, da sie entweder für die gewählte Basisstruktur oder für die Ionensorte weitgehend fixiert sind. Die besten Eingriffsmöglichkeiten bieten die Defektkonzentration  $c$  und Aktivierungsenergie  $E_a$ . Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung der daraus ableitbaren Voraussetzungen für hohe Ionenbeweglichkeit im Festkörper. Falls nicht von vor-

Tabelle 1. Voraussetzungen für hohe Ionenbeweglichkeit im Festkörper.

- 
- 1) Voraussetzungen in der Struktur
    - a) Fehlstellen in der Teilstruktur der wandernden Teilchenart und/oder entsprechende Zwischengitterplätze
    - b) Diffusionswege mit möglichst flachem Potentialverlauf
      - α) flache Potentialmulde des regulären und/oder des Zwischengitterplatzes
      - β) engste Stelle („Flaschenhals“) im Diffusionsweg möglichst weit
    - c) verzweigte Diffusionswege
  - 2) Voraussetzungen in der chemischen Natur der beteiligten Elemente
    - a) hohe Polarisierbarkeit der wandernden Ionen
    - b) hohe Polarisierbarkeit der immobilen Matrix
- 

neherrin ein entsprechendes Angebot energetisch günstiger Zwischengitterplätze oder Defekte in der Teilstruktur der wandernden Ionenart gegeben ist, läßt sich eine hinreichende Defektkonzentration (optimal wären 50% aller Positionen der wandernden Ionenart) im allgemeinen leicht durch Dotierung realisieren. Dagegen sind die Möglichkeiten zur Senkung der Aktivierungsenergie für die Platzwechselvorgänge recht begrenzt. Positiv wirkt sich eine niedrige Koordinationszahl der wandernden Ionen auf dem regulären Gitterplatz aus, weil in solchen Fällen das Verhältnis des verfügbaren Platzes im Inneren des Polyeders zu dem auf einer Deckfläche relativ am günstigsten ist. Bei einem Durchtritt des Teilchens durch eine der Deckflächen („Flaschenhals“) ist dann der erforderliche Energieaufwand für elastische Auslenkungen der Teilchen oder Deformationen der Elektronenhüllen geringer. Von Vorteil ist weiterhin eine hohe Polarisierbarkeit der wandernden Kationen und/oder der anionischen Matrix. Diese Gegebenheiten erklären die durchweg sehr hohen Diffusionskoeffizienten der einwertigen Münzmetalle im Festkörper<sup>[18]</sup> und die hohe Lithium-Ionenleitfähigkeit in Li<sub>3</sub>N (hohe Polarisierbarkeit von N<sup>3-</sup>)<sup>[13]</sup>. Legt man sich in der Zielsetzung auf die unter Anwendungsspekten wichtige Alkalimetall-Ionenleitfähigkeit ohne elektronische Anteile fest, so bleibt nur noch die Modifikation der anionischen Matrix. Allerdings gibt es

auch hier nur einen geringen Spielraum. Als Anionen mit einer noch größeren Polarisierbarkeit als N<sup>3-</sup> kommen nur Nichtmetalle der höheren Perioden in niedrigen Oxidationsstufen in Frage; deren Anwesenheit bewirkt jedoch häufig einen unerwünschten elektronischen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit.

Grundlage unserer Arbeitshypothese bei der Suche nach schnellen Ionenleitern ist die Annahme, daß in Strukturen mit translatorisch fixierten komplexen Anionen mit erhöhter rotatorischer Beweglichkeit diese etwa im Sinne einer Drehatur den Durchtritt des Alkalimetall-Ions durch eine der Deckflächen seines Koordinationspolyeders erleichtern, wodurch die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung drastisch sinkt. Einen solchen Mechanismus<sup>[19]</sup> hat man zuerst für die Hochtemperaturform von Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diskutiert<sup>[20]</sup>, das mit fehlgeordneten Anionen in der kubischen anti-Flußspatstruktur kristallisiert. Da für diese Modifikation eine Rotationsdiffusion des Sulfat-Anions mit hoher Frequenz und zugleich bei der Phasenumwandlung ein starker Anstieg der Lithium-Ionenleitfähigkeit (um den Faktor 10<sup>2</sup>) festgestellt wurde, vermutete man einen ursächlichen Zusammenhang in dem oben geschilderten Sinne, nämlich eine Begünstigung der Li<sup>+</sup>-Platzwechsel durch die quasi frei rotierenden Anionen.

Mit dem Ziel, diesen Effekt bei der Suche nach neuen Alkalimetall-Ionenleitern auszunutzen, haben wir Ionenkristalle aus Alkalimetall-Ionen und komplexen Oxo- oder Fluoro-Anionen als Basisverbindungen ausgewählt, die zu Orientierungsfehlordnung des komplexen Anions neigen. Daneben müssen entweder eine ausreichende Konzentration intrinsischer Kationendefekte oder nicht zu energiereicher Zwischengitterplätze vorhanden oder entsprechend extrinsische Defekte in der Kationenteilstruktur durch Dotierung (Mischkristallbildung) erzeugbar sein.

Die Forderung nach verzweigten, zweidimensional oder besser noch dreidimensional vernetzten Diffusionswegen ist in solchen Stoffen in aller Regel erfüllt, da die komplexen Baugruppen meist im Sinne hexagonal-dichter, kubisch-dichter oder kubisch-innenzentrierter Packungen angeordnet sind. Ein- oder zweidimensionale Strukturelemente findet man hier nur selten.

### 3. Auswahl geeigneter Basisstrukturen

Die Neigung eines komplexen Anions zur Rotationsfehlordnung im Kristall ist im allgemeinen bereits an der Kristallstruktur zu erkennen: ist die Symmetrie der Umgebung höher als die Punktsymmetrie des in erster Näherung starren Anions, gibt es für dieses mehrere energetisch gleichwertige Orientierungen, die im zeitlichen Mittel mit gleicher Häufigkeit besetzt sind. Übergänge zwischen diesen Orientierungen erfolgen durch thermisch aktivierte Rotationssprünge (Rotationsdiffusion), die phänomenologisch eng mit den Elementarschritten der translatorischen Bewegung verwandt sind. Die Sprungraten können stark schwanken, so daß von statischer Fehlordnung bis zur quasi freien Rotation alle Zwischenstufen möglich sind. Dieses Spektrum an Sprungfrequenzen kann auch an ein und demselben Material in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden, wobei der Übergang zur freien Rotation häufig von einer rekonstruktiven Phasentransformation begleitet ist. Da fast alle

Alkalimetallsalze mit komplexen Anionen bei erhöhter Temperatur in eine solche Rotatorphase übergehen, haben wir unser Hauptaugenmerk bei der Vorauswahl auf eine möglichst niedrige Transformationstemperatur und vorhandene oder erzeugbare Ladungsträgerkonzentrationen (Defekte) gerichtet. Bei den von uns näher untersuchten Systemen handelt es sich im Falle von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  um eine gezielte Auswahl<sup>[21]</sup> auf der Basis der oben beschriebenen Kriterien, im Falle der anti-Perowskite vom Typ  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  in Bezug auf hohe Ionenleitfähigkeit um eine Zufallsentdeckung<sup>[22]</sup>. Hier war für uns anfangs nicht erkennbar, auf welche Weise die nötige Ladungsträgerkonzentration zu erreichen sein könnte.

### 3.1. Die $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -Familie oder das Kryolith-Problem

Schwierigkeiten bei der Verfeinerung der Kristallstruktur<sup>[23]</sup> von  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Folge der Fehlordnung des Phosphat-Anions lenkten unsere Aufmerksamkeit auf die Gruppe der Alkalimetallorthophosphate, im Hinblick auf mögliche praktische Anwendungen insbesondere auf das luftunempfindliche wasserfreie  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Zu unserer Überraschung stellten wir bei Durchsicht der Literatur fest, daß für dieses seit langem bekannte anorganische Salz die Anzahl und Stabilitätsgebiete der polymorphen Modifikationen höchst umstritten und darüber hinaus keinerlei Strukturinformation dokumentiert war<sup>[24]</sup>. Nach Optimierung der Synthese, die sich unerwartet langwierig gestaltete (siehe unten), haben wir die widersprüchlichen Angaben zu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  auf den unterschiedlichen Reinheitsgrad der jeweils untersuchten Präparate zurückführen können<sup>[21a]</sup>. Reines  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  existiert nur in zwei Modifikationen, einer Tief temperatur- und einer Hochtemperaturform ( $\text{T-Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$ ). Die Phasenumwandlung erfolgt reversibel bei 598 K. Einkristalle von  $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$ , dicht unterhalb des Schmelzpunktes bei 1573 K gezüchtet, ließen sich auf Raumtemperatur abschrecken und mit der üblichen Einkristalltechnik untersuchen. Wie ein Vergleich mit dem Röntgenpulverdiagramm von  $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$  oberhalb der Umwandlungs temperatur belegt, repräsentiert die gefundene Struktur (vgl. Abb. 2) die dynamisch fehlgeordnete Hochtemperaturform praktisch im „eingefrorenen“ Zustand. Faßt man die  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppe als ein Pseudoatom auf, ergibt sich eine sehr einfache Beschreibung des grundsätzlichen Aufbaus: die Teilchen  $\text{X}^{3-}$  bilden

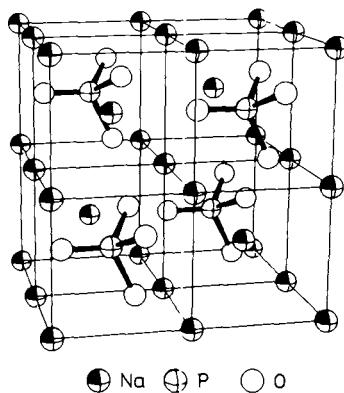


Abb. 2. Kristallstruktur von  $\text{H-Na}_3\text{PO}_4$ ; Phosphatgruppen in einer der möglichen Orientierungen.

eine kubisch dichte Anordnung, deren Tetraeder- und Oktaederlücken vollständig von Natrium-Ionen besetzt sind. Aus diesem Strukturprinzip folgen unmittelbar Zwänge, die die Bildung einer geordneten Struktur behindern und die Schwierigkeiten, reines  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zu synthetisieren, im Nachhinein verständlich machen. Aus Abbildung 2 erkennt man die Unverträglichkeit von Lagesymmetrie ( $O_h$ ) und Punktsymmetrie ( $T_d$ ) des Anions, die notwendigerweise zu Fehlordnung führt. Sie ist oberhalb der Umwandlungs temperatur dynamischer Natur.

Die sechs Vorzugsorientierungen des Tetraeders, das sich mit jeweils einer seiner dreizähligen Drehachsen parallel zu den kubischen Achsen ausrichtet, führen zu einer Auslenkung auch der Natrium-Ionen aus ihren Idealpositionen; diese ist so stark, daß sie sich nicht mehr durch harmonische Temperaturparameter simulieren läßt<sup>[21a]</sup>.

Die zweite erwähnte Schwierigkeit resultiert aus der gleichzeitigen Besetzung aller Tetraeder- und Oktaederlücken durch Natrium-Ionen. Eine solche Anordnung ist wegen der kurzen Abstände zwischen benachbarten Tetraeder- und Oktaederplätzen in Ionenkristallen energetisch extrem ungünstig. Dies wird an den Natrium-Ionen auf „Oktaederplätzen“ erkennbar, die zunächst von acht weiteren Natrium-Ionen und erst in zweiter Koordinationssphäre von sechs Phosphatgruppen umgeben sind. Nur für weniger polare Verbindungen, z. B. mit überwiegend metallischer Bindung, ist dieser Aufbau unverzerrt und mit voller Besetzung aller Positionen verwirklicht; der Prototyp ist  $\text{Li}_3\text{Bi}$ <sup>[25]</sup>. Im Falle des Ionenkristalls  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  führt dies dazu, daß begierig „Verunreinigungen“ eingebaut werden, wenn sie geeignet sind, die Anzahl der Kationen pro Anion zu reduzieren. Dies trifft zu für Anionen mit einer geringeren Ionenladung als 3- oder für Kationen mit einer höheren Ladung als 1+. Hieraus folgt, daß Ionenkristalle mit diesem Aufbau nur schwer oder überhaupt nicht in reiner Form zu gewinnen sind. Weitere Beispiele sind  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ <sup>[26]</sup> („Kryolith-Problem“) und  $\text{BiF}_3$ <sup>[27]</sup>, das nur verunreinigt mit Sauerstoff als  $\text{BiF}_{3-2x}\text{O}_x$  in diesem Strukturtyp auftritt; reines  $\text{BiF}_3$  hat einen anderen Aufbau<sup>[28]</sup>. Damit erfüllt  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (und mit Einschränkungen auch  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) sowohl hinsichtlich seiner Dotierbarkeit als auch der potentiellen rotatorischen Beweglichkeit des komplexen Anions nach dem in Abschnitt 2 dargelegten Konzept wichtige Voraussetzungen für schnelle Ionenleitung.

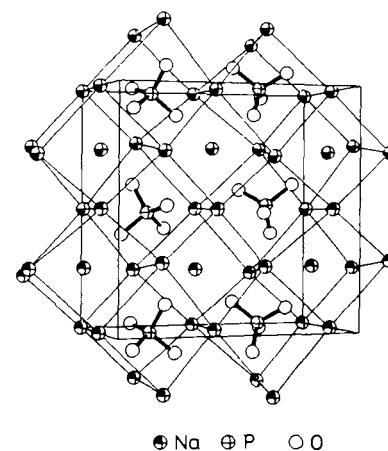


Abb. 3. Kristallstruktur von  $\text{T-Na}_3\text{PO}_4$ .

Ein weiteres günstiges Merkmal ist die enge Verwandtschaft der Hochtemperaturform mit der Tieftemperatormodifikation mit geordneten Anionen (vgl. Abb. 3), woraus unmittelbar die gute Dotierbarkeit auch dieser Modifikation und ein displaziver Übergang in die Rotatorphase folgen.

### 3.2. Die Orthonitrite der Alkalimetalle und verwandte Verbindungen

$\text{Na}_3\text{NO}_3$  wurde ursprünglich für das Orthosalz von Natriumnitrit mit  $\text{NO}_3^-$ -Ionen gehalten<sup>[29]</sup>. Tatsächlich sind diese Verbindungen im Gegensatz zu den Alkalimetallorthonitaten keine Orthosalze, sondern Oxidnitrite<sup>[30]</sup> mit Perowskitstruktur gemäß der Formulierung  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$ . Unerwarteterweise ist die Metrik bei Raumtemperatur kubisch mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Daraus folgt zwingend Orientierungsfehlordnung für das komplexe  $\text{NO}_2^-$ -Ion (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) im Kuboktaeder aus Natrium (Lagesymmetrie  $O_h$ ). Dies wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 4). Die Fehlordnung des

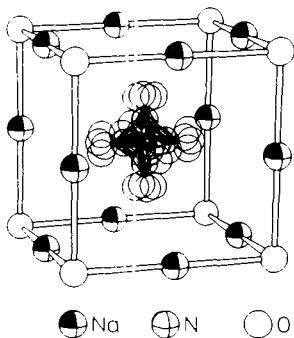
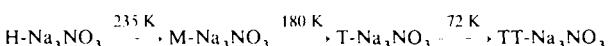


Abb. 4. Kristallstruktur von H- $\text{Na}_3\text{NO}_3$  ( $\equiv(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$ ); dynamische Fehlordnung des Nitrit-Anions durch Überlagerung von 24 Orientierungen ange- deutet.

Anions ist offensichtlich dynamischer Natur, insbesondere belegt durch das Verhalten bei Temperaturerniedrigung<sup>[31, 22]</sup>. Es wird dabei eine Sequenz von Phasentransfor-



mationen beobachtet, in deren Verlauf die Fehlordnung bis zur vollständigen Ordnung in TT- $\text{Na}_3\text{NO}_3$  (Abb. 5) abnimmt. In T- $\text{Na}_3\text{NO}_3$  kommen noch zwei gleichwertige Orientierungen der Nitritgruppen vor; man kann die Struktur aus derjenigen von TT- $\text{Na}_3\text{NO}_3$  erzeugen, indem man diese an einer gedachten Ebene bei  $z = 1/2$  parallel (001) spiegelt. Selbst diese Fehlordnung ist noch dynamischer Natur: mit Wechselstromtechniken wurde bei 100 K Debye-Relaxation mit Sprungraten von ca.  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  festgestellt<sup>[22]</sup>. Extrapolation auf Raumtemperatur, die nur einen groben Richtwert liefern kann, ergibt Sprungraten im Gigahertzbereich. Da wir  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  für eine daltonide Verbindung hielten, überraschte uns die bei einer Routinemessung festgestellte hohe Ionenleitfähigkeit (siehe Abschnitt 5).

Diese Entdeckung regte dazu an,  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  unter Austausch einzelner Komponenten und struktureller Modifizierung – wie es für die Perowskitfamilie in zahlreichen anderen

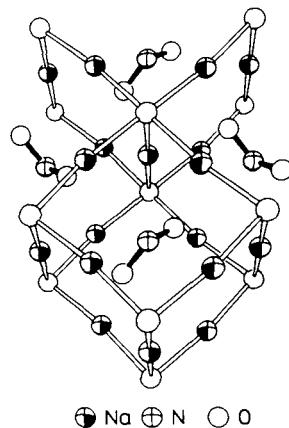


Abb. 5. Kristallstruktur von TT- $\text{Na}_3\text{NO}_3$ .

Fällen gelungen ist – zu variieren. Die erhaltenen Varianten sind wie  $(\text{NO}_2)_2\text{ONa}_4$  (Abb. 6) der anti- $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur zuzuordnen<sup>[32]</sup> oder enthalten wie  $(\text{CN})\text{ONa}_3$  an Stelle von  $\text{NO}_2^-$  ein anderes fehlgeordnetes Anion<sup>[32, 33]</sup>. Die enge Verwandtschaft dieser Verbindungen wird unterstrichen durch die gegenseitige Löslichkeit<sup>[34]</sup> von  $\text{BrONa}_3$ <sup>[35]</sup> und  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$ .

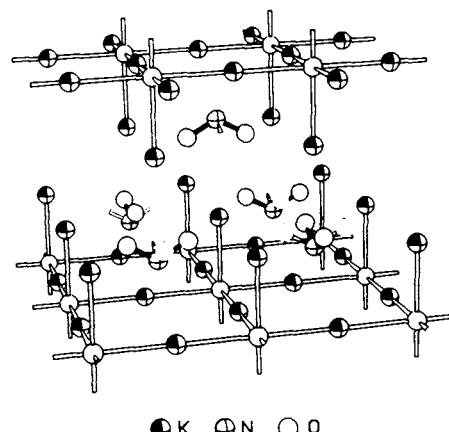


Abb. 6. Kristallstruktur von  $\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_3$  ( $\text{Na}_4\text{N}_2\text{O}_3$  bildet eine Überstruktur des anti- $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs); Fehlordnung des Nitrit-Anions durch Überlagerung der beiden möglichen Orientierungen dargestellt.

### 4. Natrium-Ionenleiter mit Natriumorthophosphat- oder Kryolithstruktur

Obwohl schon die für formelrein gehaltenen ionischen Verbindungen der Kryolithfamilie aufgrund der in Abschnitt 3.1 diskutierten Strukturmerkmale und der daraus folgenden Schwierigkeit, ihre ideale Zusammensetzung zu realisieren, in mehr oder weniger großem Ausmaß extrinsische Kationendefekte aufweisen, schien es im Hinblick auf die Optimierung der Natrium-Ionenleitfähigkeit sinnvoll, durch Dotierung der maximalen Ladungsträgerkonzentration (50% Leerstellen in der Kationenteilstruktur) möglichst nahe zu kommen.

Grundsätzlich kann hierzu Natrium durch zweiwertige Metall-Ionen<sup>[36, 37]</sup>, wie  $\text{Cd}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ , substituiert werden oder die dreifach negativ geladenen komplexen Anionen

durch Baugruppen niedrigerer Ionenladung ausgetauscht werden. Neben diesen beiden Möglichkeiten der Substitution gibt es weitere, die Anionenfehlstellen erzeugen oder zu interstitiellen Kationen führen<sup>[37]</sup>, was entweder unerwünscht ist oder in Anbetracht der ohnehin schon überladenen Kationenteilstruktur in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  keine größere Rolle wird spielen können. Jedes substituierte Teilchen verändert das Potential auf dem entsprechenden Gitterplatz und bewirkt so unter anderem eine mehr oder weniger starke Deformation seiner Umgebung und verringert damit die Beweglichkeit der Ladungsträger. Da dieser Effekt sich für die Kationenleitfähigkeit bei „allovalentem Austausch“ (Kationen einer Wertigkeit werden durch Kationen einer anderen Wertigkeit ausgetauscht) im Kationenteilgitter am stärksten bemerkbar machen dürfte, haben wir bei unseren Arbeiten ausschließlich die Anionen substituiert. Der Ersatz eines Phosphat- durch ein Sulfat-Anion unter Beibehaltung der Struktur hat in bezug auf die Kationenleitfähigkeit im wesentlichen folgende Auswirkungen:

1. Erhöhung der Fehlstellenkonzentration in der Kationenteilstruktur
2. Veränderung des sogenannten freien Transportvolumens für die Kationen
3. Erhöhung der rotatorischen Beweglichkeit des komplexen Anions („Drehtüreffekt“)

Weitere, weniger bedeutende Einflüsse, wie die schon ange deutete unterschiedliche Haftung der Ladungsträger in der Nähe unterschiedlicher Anionen, bleiben im Folgenden außer Betracht.

Nun sind die genannten Effekte nicht streng voneinander zu trennen, wie es für ihre gezielte Ausnutzung bei der Optimierung von Ionenleitern wünschenswert wäre. Um überhaupt Informationen darüber zu gewinnen, wie stark welche Parameter die Ionenleitung beeinflussen, haben wir Mischkristallsysteme ausgewählt und miteinander verglichen, in denen möglichst eine der drei Einflußgrößen ganz ausgeschaltet ist (Tabelle 2). Wir synthetisierten die Mischkristalle

Tabelle 2. Untersuchte Mischkristallsysteme und Wirksamkeit der die Ionenleitung begünstigenden Faktoren (minus = keine Auswirkung, plus = positive Auswirkung).

System	Fehlstellenkonzentration	Transportvolumen	Drehtüreffekt
$\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_3\text{AlF}_6$	–	+	+
$\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$	+	–	+
$\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$	+	+	+
$\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$	+	–	+
$\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$	+	+	+

jeweils durch Festkörperreaktion der pseudobinären Komponenten. Es erwies sich als unerlässlich, die entsprechenden Schnitte der Zustandsdiagramme aufzuklären. Die Präparate wurden mit Röntgenbeugungstechniken charakterisiert und ihre Homogenität durch energiedispersive Mikroanalyse überprüft. Die elektrischen Kenngrößen wurden an Sinterkörpern mit Wechselstromtechniken, Messung der Hebb-Wagner-Polarisation und, an ausgewählten Proben, der Natrium-Überführung ermittelt<sup>[38]</sup>.

Die aufgrund der strukturellen Gegebenheiten prognostizierte gute Dotierbarkeit sowohl von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  als auch von

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$  wird durch die experimentellen Befunde eindrucksvoll belegt: So löst beispielsweise  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  in der kubischen Hochtemperaturphase  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unter Erhalt der Struktur bis  $x_S = 0.8$  ( $x_S$  = Molenbruch der gelösten Komponente) und bei Raumtemperatur noch bis  $x_S = 0.125$ . Im Falle von  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  erstreckt sich die Mischkristallbildung bis  $x_S = 0.6$ . Durch Abschrecken läßt sich der Bereich noch bis  $x_S = 0.75$  ausdehnen. Abbildung 7 zeigt als typisches Beispiel das Zustandsdiagramm des pseudobinären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nach Gleichstrommessungen<sup>[38]</sup> liegt der elektronische Anteil der Leitfähigkeit stets um fünf bis sechs Größenordnungen unter der Gesamtleitfähigkeit. Hierdurch und durch Überführungsmessungen an ausgewählten Proben sind die Mischkristalle als praktisch reine Natrium-Ionenleiter charakterisiert. Eine Bestätigung unse-

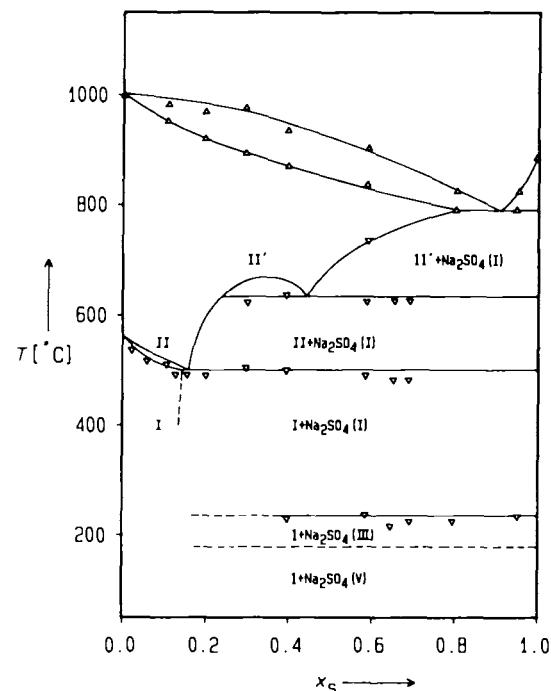


Abb. 7. Zustandsdiagramm des pseudobinären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $x_S$  = Molenbruch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\Delta$  = DTA-Aufheizmodus,  $\nabla$  = DTA-Akkühlmodus (DTA- Differentialthermoanalyse). I V steht für die polymorphen Modifikationen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

rer Arbeitshypothese ist in den beachtlich hohen Werten für die Leitfähigkeiten zu sehen, insbesondere bei den meist kubischen Hochtemperaturformen mit dynamisch fehlgeordneten Anionen. Im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann man zwei Bereiche unterscheiden<sup>[21b]</sup>: einerseits den mit Mischbarkeit in der Tief temperatur- und in der Hochtemperaturform und andererseits denjenigen mit Entmischung bei niedrigen Temperaturen. Im ersten Fall wird im ganzen untersuchten Temperaturbereich Arrhenius-Verhalten mit einer sprunghaften Zunahme der Leitfähigkeit und zugleich einer Abnahme der Aktivierungsenergie bei der Umwandlung monoklin  $\rightarrow$  kubisch beobachtet (Abb. 8).

Bei den Arbeiten an  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ <sup>[21a]</sup> hat es bezüglich der Ionenleitfähigkeiten der Mischkristallsysteme zunächst Diskrepanzen gegeben<sup>[40]</sup>; inzwischen sind sie jedoch im wesentlichen aufgelöst<sup>[41, 42]</sup>, und zahlreiche neue Systeme sind einbezogen worden<sup>[42]</sup>. In einer Hinsicht ist das elektrische

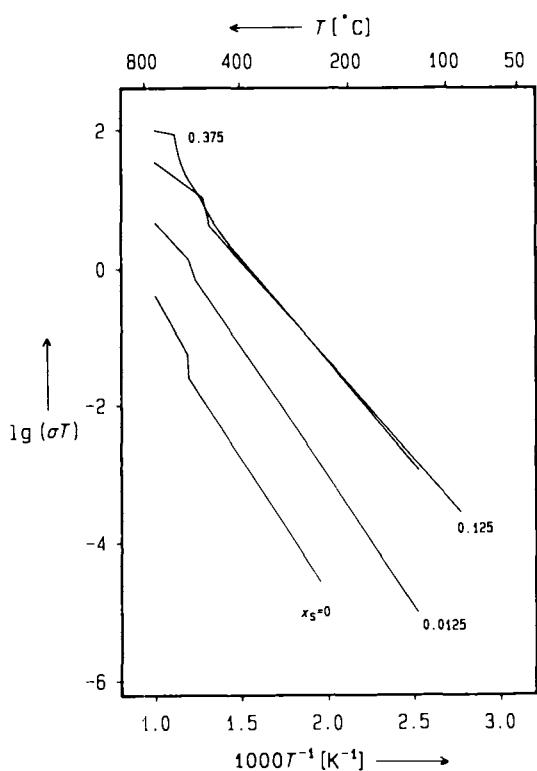


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Natrium-Ionenleitfähigkeit im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $x_s$  = Molenbruch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Verhalten der festen Lösungen auf der Basis von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  von den Kryolithsystemen grundverschieden. Offensichtlich als Folge der Tatsache, daß bereits sehr geringe Dotierung ausreicht, um die kubische Form bei Raumtemperatur zu stabilisieren, sind der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit

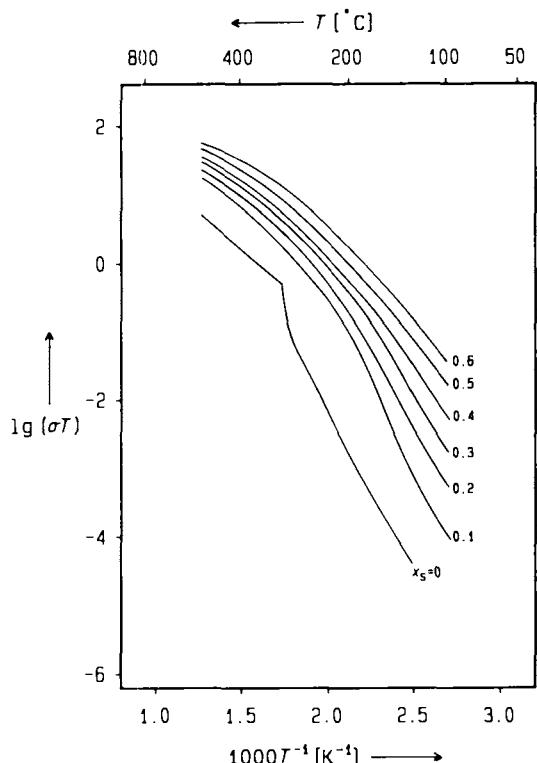


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Natrium-Ionenleitfähigkeit im System  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  $x_s$  = Molenbruch von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

und die entsprechende Abnahme der Aktivierungsenergie des reinen  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bei der Phasentransformation in den Mischkristallen<sup>[42]</sup> nicht mehr zu beobachten. Bei tiefen Temperaturen (298 K) steigt die Leitfähigkeit mit der Dotierung um bis zu vier Größenordnungen. Die Aktivierungsenergie entspricht derjenigen von reinem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bei dieser Temperatur und nimmt bei Temperaturerhöhung gleichmäßig ab, bis die Aktivierungsenergie von reinem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  in der Hochtemperaturform etwa erreicht ist. Exemplarisch werden diese Sachverhalte für das System  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Abbildung 9 verdeutlicht. Analoges Verhalten zeigen alle Systeme, an denen  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  beteiligt ist<sup>[43]</sup>.

Eine Zwischenstellung nehmen feste Lösungen  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ein, bei denen der bei reinem Kryolith sprunghafte Übergang in die kubische Modifikation immer stärker verschmiert und bei  $x_{\text{Si}} = 0.73$  vollständig verschwindet<sup>[44]</sup> (Abb. 10).

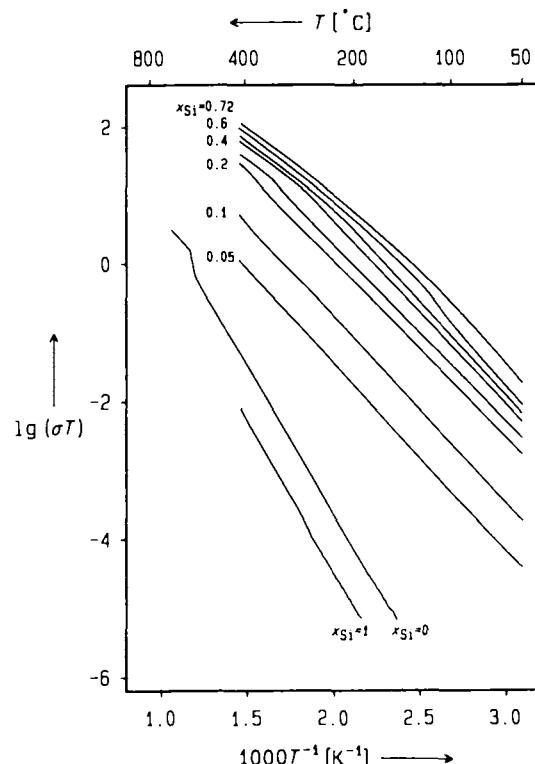


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Natrium-Ionenleitfähigkeit im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .  $x_{\text{Si}}$  = Molenbruch von  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

Den Einfluß von Volumen- und Drehtüreffekt ohne Veränderung der Ladungskonzentration kann man bei Substitution von  $\text{AlF}_6^{3-}$  in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  gegen  $\text{PO}_4^{3-}$  verfolgen<sup>[45]</sup>. Wie aus dem pseudobinären Schnitt (Abb. 11) hervorgeht, liegt oberhalb von ca. 913 K vollständige Mischbarkeit und kubische Struktur vor. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt im phosphatreichen Teil den für dotiertes  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  typischen nichtlinearen  $\log(\sigma T) \cdot T^{-1}$ -Zusammenhang, im kryolithreichen Teil dagegen Arrhenius-Verhalten und Leitfähigkeitssprünge im Bereich der Phasentransformationen (Abb. 12). Die Zunahme der Leitfähigkeit um eine Größenordnung bezogen auf die jeweils reinen Randphasen ist bei unveränderter Ladungskonzentration höher als erwartet.

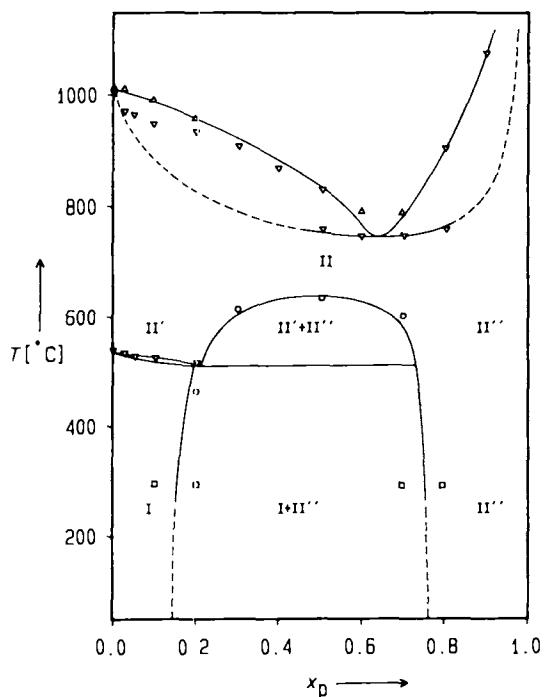
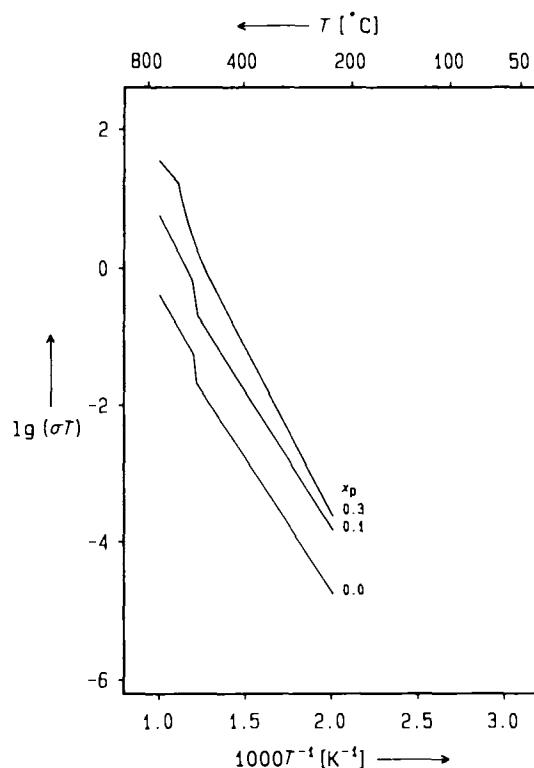


Abb. 11. Zustandsdiagramm des pseudobinären Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{PO}_4$ .  
 $x_p$  = Molenbruch von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\Delta$  = DTA-Aufheizmodus,  $\nabla$  = DTA-Abkühlmodus,  $\circ$  = Impedanzmessungen,  $\square$  = Röntgenbeugungsanalysen.



### 5. Natrium-Ionenleitung in anti-Perowskit-Varianten $\text{XONa}_3$ ( $\text{X} = \text{NO}_2, \text{Br}, \text{CN}$ ) und $\text{X}_2\text{ONa}_4$ ( $\text{X} = \text{NO}_2$ )

Bei den in Abschnitt 3 bereits erwähnten Versuchen, die dynamische Natur der Fehlordnung in  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  durch Erfassung der Debye-Relaxation mit Wechselstromtechniken zu belegen<sup>[22]</sup>, wurde auch der Temperaturbereich oberhalb der Raumtemperatur bis 550 K einbezogen. Bei noch höheren Temperaturen beobachtet man Reaktionen mit allen gängigen Elektrodenmaterialien oder Zersetzung. Bei 500 und 520 K traten überraschenderweise in zwei Stufen drastische Zunahmen der Leitfähigkeit um insgesamt drei Größenordnungen auf. Bei diesen zunächst völlig unerklärlichen Beobachtungen handelt es sich – durch Natrium-Überführungsmessungen belegt – ganz eindeutig um Sprünge in der Natrium-Ionenleitfähigkeit. Sie sind begleitet von starken endothermen Effekten ohne nennenswerte Hysterese und fallen nicht mit der Eutektikalen des pseudobinären Systems  $\text{NaNO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  zusammen. Da rekonstruktive Phasentransformationen (1. Art nach der Ehrenfest-Klassifikation) nicht durchlaufen werden, bleiben nur zwei Ansätze zur Erklärung: die Erhöhung der rotatorischen Mobilität des  $\text{NO}_2^-$ -Ions oder ein Schmelzen der Natrium-Ionen-Teilstruktur. Schon bei Raumtemperatur ist  $\text{NO}_2^-$  dynamisch fehlgeordnet mit Sprungraten im Gigahertzbereich. Allerdings kann aus Platzgründen das gewinkelte Anion nur Bewegungen um seine Längsachse ausführen. Denkbar wäre nun, daß bei erhöhter Temperatur Rotationen um die beiden anderen Achsen möglich werden. Dies könnte allerdings nur geschehen, wenn die Natrium-Ionen ihre regulären Positionen verlassen. Damit wäre ihre translatorische Mobilität und eine Erklärung für die hohe Natrium-Ionenleitfähigkeit gegeben. Unabhängig von den Auswirkungen des dynamischen Ver-

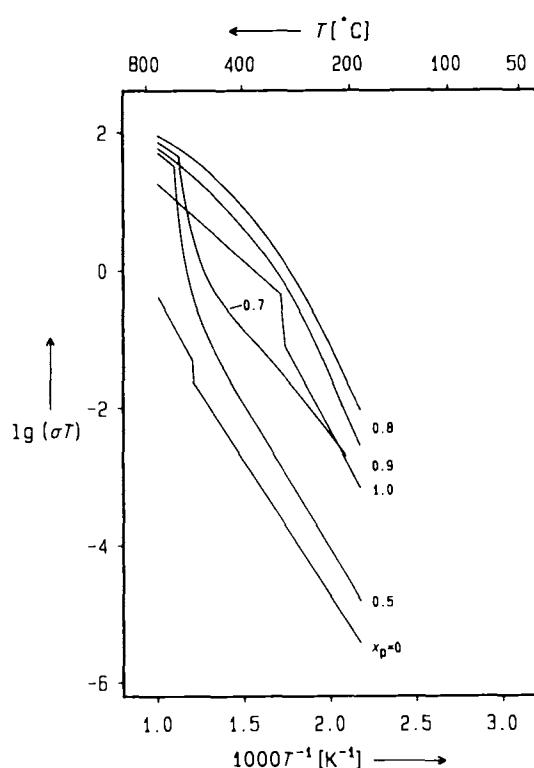


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Natrium-Ionenleitfähigkeit im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Feste Lösungen von Phosphat in Kryolith (oben) und von Kryolith in Phosphat (unten).  $x_p$  = Molenbruch von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

haltens des komplexen Anions dürfte der generelle strukturelle Aufbau mit einer „kubisch-innenzentrierten“ Anordnung der Anionen wie in  $\alpha\text{-AgI}$  oder  $\text{Ag}_3\text{SBr}$ , die die besten Feststoffelektrolyte überhaupt sind, ein Schmelzen der Kationenteilstruktur begünstigen. In der Tat gibt es eine Reihe von Gemeinsamkeiten mit dem Verhalten von  $\text{AgI}$ .

Eine experimentelle Unterscheidung der beiden vorgeschlagenen Modelle läßt sich durch Substitution von  $\text{NO}_2^-$  durch Anionen mit weniger Freiheitsgraden der Rotation wie  $\text{CN}^-$  oder  $\text{Br}^-$  herbeiführen. In der Tat sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und der Differenzthermoanalyse an beiden mit  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  isotypen Verbindungen  $\text{Na}_3\text{OCN}$  und  $\text{Na}_3\text{OBr}$  (Abb. 13) aufschlußreich<sup>[33]</sup>: Auch

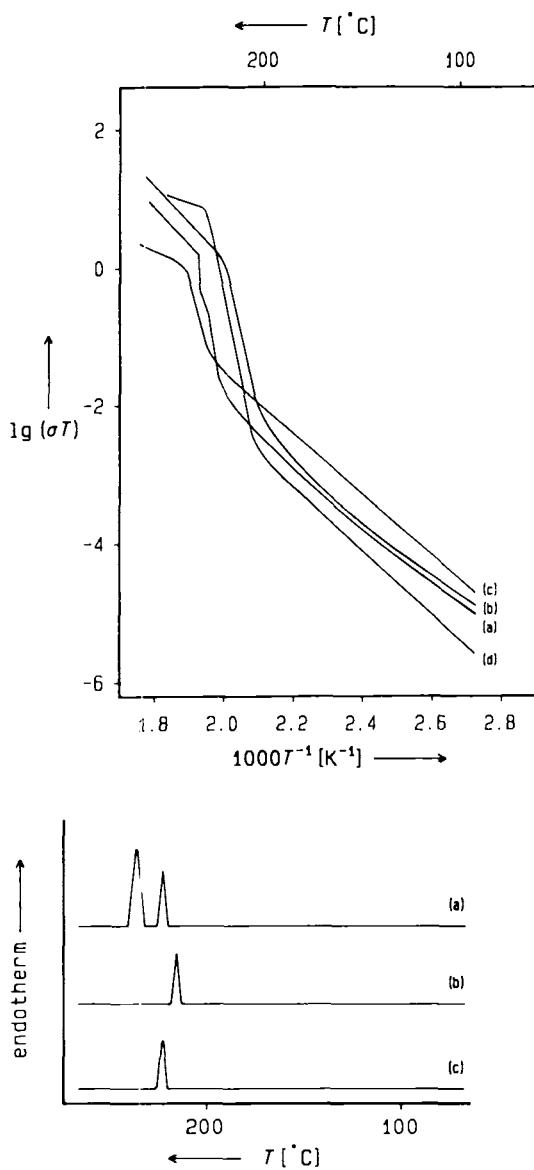


Abb. 13. Natrium-Ionenleitfähigkeiten in  $(\text{NO}_2)_2\text{ONa}_3$  (a),  $(\text{CN})\text{ONa}_3$  (b),  $\text{Br}\text{ONa}_3$ , (c) und  $(\text{NO}_2)_2\text{ONa}_4$  (d) (oben) und schematische Wiedergabe der DTA-Kurven von (a)–(c) (unten).

ohne die Möglichkeit der Anregung von Rotationsdiffusion findet man für  $\text{Na}_3\text{OBr}$  eine sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit und einen endothermen Effekt, allerdings in geringerem Umfang als bei  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  und in einer Stufe.  $\text{Na}_3\text{OCN}$  zeigt qualitativ gleiches Verhalten, jedoch mit dem größten bisher bei diesen Systemen gefundenen Leitfähigkeitssprung. Diese Befunde lassen sich jetzt nur durch Annahme eines Zusammenwirkens beider Effekte in  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{OCN}$ , im Falle von  $\text{Na}_3\text{OBr}$  ausschließlich als Folge des strukturell („kubisch-innenzentrierte“ Anordnung der Anionen) begünstigten Aufschmelzens der Kationenteil-

struktur erklären. Daß  $\text{Na}_3\text{OCN}$  nur einen thermischen Effekt zeigt, erklärt sich aus der vollständigen Anregung der Rotationsdiffusion des kleineren stabförmigen Anions bereits bei Raumtemperatur.

Eine ähnliche Argumentation greift bei Oxidnitriten vom anti- $\text{K}_2\text{NiF}_4$  Typ<sup>[32]</sup> (vgl. Abb. 6) wie  $(\text{NO}_2)_2\text{ONa}_4$  oder  $(\text{NO}_2)_2\text{OK}_4$ , in denen die  $\text{ONa}_4$ -Strukturteile mit denjenigen von  $\text{ONa}_3$  in  $\text{Na}_3\text{NO}_3$  topologisch verwandt sind. Wie aus Abbildung 13 hervorgeht, ist der Effekt hier noch drastischer, die Aktivierungsenergie in der Hochtemperaturmodifikation kommt derjenigen von flüssigen Elektrolyten nahe. Dies könnte mit den schwächer gebundenen Natrium-Ionen an den Oktaederspitzen in den  ${}^2(\text{ONa}_4)$ -Schichten zusammenhängen.

## 6. Tendenzen, Interpretationen

Ziel unserer Arbeit ist es, durch Entwicklung neuer Alkalimetall-Ionenleiter, bei Auswahl geeigneter Basisstrukturen und stofflicher Systeme, empirisches Material zu sammeln, um die Bedeutung der die Ionenleitung beeinflussenden Parameter und ihr destruktives und konstruktives Wechselspiel zu beurteilen. Das homogenere und damit am besten vergleichbare Datenmaterial liegt über die hochsymmetrischen Rotatorphasen der jeweiligen Systeme vor. Hier ist durchweg die maximal erzielbare Defektkonzentration am höchsten (in Übereinstimmung mit dem Befund an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ <sup>[46]</sup>), gleichzeitig gelingt die Beschreibung des makroskopischen Transportverhaltens in Form von Arrhenius-Darstellungen. Für die Tieftemperaturmodifikationen ist die Löslichkeit geringer, und es werden recht bald Gebiete mit Entmischung erreicht. Die Leitfähigkeiten in den Zweipha-

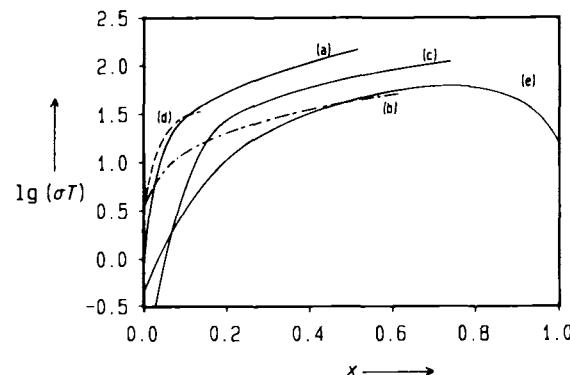


Abb. 14. Natrium-Ionenleitfähigkeiten in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a),  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (b),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (c),  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (d) und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{PO}_4$  (e) als Funktion der Zusammensetzung (950 K für die Fälle (a) und (e), 773 K für (b) und (d), 683 K für (c)). x = Molenbruch der in jedem System zuletzt genannten Komponente.

sengebieten hängen stark von der Temperaturlösung ab. Dies erklärt sich durch die bei Gleichgewichtseinstellung ablaufenden Festkörperreaktionen (Entmischungen) einerseits und eine unregelmäßige Verteilung der gut und schlecht leitenden Volumenanteile (Perkolationsphänomene) andererseits. Aus dem vorliegenden Material sind als wichtige, die Alkalimetall-Ionenleitfähigkeit charakterisierende Größen die Aktivierungsenergie und die Leitfähigkeit für die Hoch-

temperatur- und Tieftemperaturphasen herausgezogen (Abb. 14 und 15). Die aus der Änderung dieser Kenngrößen mit der Zusammensetzung ableitbaren Tendenzen lassen sich den verschiedenen Einflußparametern zuordnen:

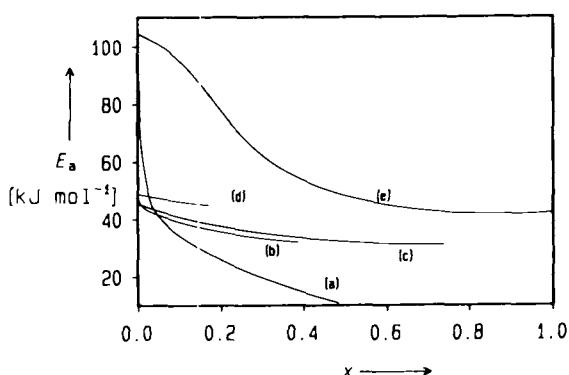


Abb. 15. Aktivierungsenergien der Natrium-Ionenleitfähigkeit in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a),  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (b),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (c),  $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (d) und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{PO}_4$  (e), als Funktion der Zusammensetzung im Bereich der Hochtemperaturmodifikationen. x = Molenbruch der in jedem System zuletzt genannten Komponente.

#### Extrinsische Fehlordnung in der Kationenteilstruktur

Nach Gleichung (d) nicht unerwartet begünstigt die Erhöhung der Defektkonzentration in der Kationenteilstruktur ganz eindeutig die Leitfähigkeit. Dies findet man wie für die aliovalente Substitution von Kationen<sup>[36, 37]</sup> auch in den in Abschnitt 4 beschriebenen Mischkristallsystemen mit Anionen unterschiedlicher Ionenladung. Besonders deutlich erkennbar ist der Effekt im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Hier bleibt im Zuge der Dotierung das Volumen der Elementarzelle praktisch konstant, zugleich steigt von  $x_{\text{Si}} = 0$  bis  $x_{\text{Si}} = 0.73$  die Leitfähigkeit bei 473 K um fünf Größenordnungen an. Würde man in Gleichung (d) alle Parameter außer dem Term c (1-c) fixieren, so sollte die maximale Leitfähigkeit bei  $c = 0.5$  liegen. Dies wird tatsächlich beobachtet (vgl. Abb. 14 und 15), allerdings nimmt sie bei kleinen Werten der Fremddotierung viel stärker als mit dem Faktor c (1-c) zu. Hierin ist ein erster Hinweis darauf zu sehen, daß die Einflußgrößen nicht unabhängig voneinander wirken.

#### Volumeneffekt

Die Annahme, daß die Aufweitung einer festen Phase im Zuge der Fremddotierung zu einer Vergrößerung des „Transportvolumens“ für die Kationen führt und damit eine Senkung der Aktivierungsenergie des Ionentransports bewirkt, erscheint plausibel. Die Umgebung einer jeden Fehlstelle im Kationengitter erfährt eine Aufweitung und liefert damit einen Beitrag zur Vergrößerung des Transportvolumens. Dabei darf selbstverständlich das Volumen der Fehlstelle selbst nicht berücksichtigt werden, denn es geht bei der folgenden Betrachtung in erster Linie um die Aktivierung der makroskopischen Ionenwanderung. Diese lokalen Beiträge sind kaum erfassbar. Anhaltspunkte könnten dagegen die Änderungen der Gitterkonstanten liefern: die Volumenzunahme bei Dotierung dürfte voll dem Transportvolumen zugute kommen. Fügt man die Differenz zwischen dem Volumeninkrement<sup>[47]</sup> des regulären und substituierten Anions hinzu, so dürfte sich eine Größe ergeben, die die Änderung

des freien Transportvolumens näherungsweise richtig erfaßt. Im System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{PO}_4$  bleibt die Ladungsträgerkonzentration über den ganzen Zusammensetzungsbereich praktisch konstant. Wie ein Vergleich der Verläufe von  $\sigma$ ,  $E_a$  und  $\Delta V$  (letzteres nur für den Natriumphosphat-reichen Teil) mit dem Molenbruch  $x_p$  zeigt (Abb. 16), scheint ein Zusammenhang zwischen Ionenleitfähigkeit und freiem Transportvolumen tatsächlich gegeben: Das Volumeninkrement von  $\text{PO}_4^{3-}$  ist mit  $39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  deutlich kleiner als das von  $\text{AlF}_6^{4-}$  ( $46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Es liegt aber auf der Hand, daß das kleinere  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion auf einem  $\text{AlF}_6^{4-}$ -Gitterplatz aus Raum- und Symmetriegründen auch eine erhöhte rotatorische Mobilität aufweisen wird.

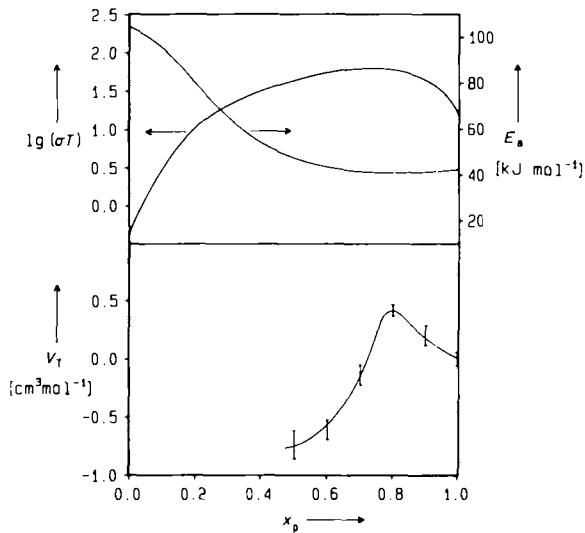


Abb. 16. Gang der Natrium-Ionenleitfähigkeit, der Aktivierungsenergie und des „freien Transportvolumens“ bei Lösung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .  $x_p$  = Molenbruch von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

#### Drehtüreffekt

Ähnlich schwer wie der Volumeneffekt ist die Auswirkung der Rotationsdiffusion komplexer Anionen auf die Aktivierungsenergie des translatorischen Transports von den anderen Einflußgrößen zu trennen. Hinweise geben die sprunghaften Zunahmen der Leitfähigkeit und die generell abnehmenden Aktivierungsenergien beim Übergang in die Hochtemperaturphasen mit dynamisch fehlgeordneten Anionen. Überzeugende Evidenz für das Wirksamwerden des Drehtüreffektes scheint aus den Systemen mit dotiertem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und den  $\text{NO}_2^-$ -haltigen Perowskitvarianten ableitbar.

Wie bereits erwähnt, stabilisiert bereits geringfügige Dotierung von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  die Hochtemperaturform bei Raumtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in der Arrhenius-Auftragung stellt sich für dotiertes und undotiertes  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  grundsätzlich anders dar (vgl. Abb. 9). Während reines  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  bei dem Übergang in die Rotatorphase mit der sprunghaften Strukturänderung eine entsprechende Zunahme der Leitfähigkeit und im übrigen Temperaturbereich wie für thermisch aktivierte Systeme zu erwarten – eine zwar für T- und H- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  unterschiedliche, jedoch in den jeweiligen Existenzbereichen konstante Aktivierungsenergie aufweist, ändert sich die Aktivierungsenergie in allen festen Lösungen auf der Basis von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  konti-

nuierlich mit der Temperatur. Hier kann nun ein Einfluß des Volumeneffektes praktisch ausgeschlossen werden, denn derartig drastische Änderungen in der Aktivierungsenergie mit der Temperatur als Folge der thermischen Ausdehnung müßten dann in allen ionenleitfähigen Materialien auftreten, und dies ist nicht der Fall.

Eine schlüssige Erklärung bietet dagegen die Vorstellung, daß in bei Raumtemperatur durch Dotierung stabilisiertem  $H\text{-Na}_3\text{PO}_4$  die Rotation des Anions eingefroren ist und diese über thermische Aktivierung mit steigender Temperatur allmählich bis zur quasi-freien Rotation angeregt wird. Da auch nach unserer Auffassung Rotationssprünge komplexer Anionen die Aktivierungsenergie des translatorischen Kationentransportes senken, erklärt dieses Modell in sich konsistent die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie von Mischkristallen auf der Basis von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Der Einfluß der sich mit der Temperatur verändernden Verteilung der Defekte auf die Oktaeder- und Tetraederlücken - mittels Neutronenstreuung wurde bei Raumtemperatur ein Verhältnis von 75:25, bei 673 K von 100:0 ermittelt<sup>[48]</sup> - ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht abzusehen.

Besonders instruktiv scheint in diesem Zusammenhang die Situation bei den anti-Perowskiten vom Typ  $X\text{ONa}_3$  mit  $X = \text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Hier liegt offensichtlich durch die Packung der Anionen (kubisch-innenzentriert) ein allen drei Verbindungen gemeinsames Prinzip zugrunde, in dem wir eine Voraussetzung für die überraschend hohe Ionenleitfähigkeit sehen. Daneben macht sich eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit um einige Größenordnungen als Folge der Rotationsfreiheitsgrade der anionischen Gruppen in  $(\text{CN})\text{O}\text{-Na}_3$  und  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  bemerkbar. Insbesondere die Tatsache, daß  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  zwei Sprünge ( $\text{NO}_2^-$  hat einen Rotationsfreiheitsgrad mehr als  $\text{CN}^-$ ) mit endothermen Effekten zeigt, werten wir als wichtige Stütze für die Auffassung, daß die Rotationsdiffusionen der Anionen die translatorische Beweglichkeit der Kationen fördert.

#### Packung der Anionen

Die Art der Packung der Anionen zu einer idealerweise immobilen Matrix ist bei den bisherigen Betrachtungen etwas vernachlässigt worden. Dieser Aspekt hat sich gerade im Zusammenhang mit der Diskussion des elektrischen Verhaltens der anti-Perowskite mit Nachdruck in Erinnerung gebracht. Es kommt sicherlich nicht von ungefähr, daß gerade  $\alpha\text{-AgI}$  und  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  mit kubisch-innenzentrierter Anordnung der Anionen die Feststoffelektrolyte mit der höchsten bisher gefundenen Leitfähigkeit sind. Die nicht vorhergesehene hohe Natrium-Ionenleitfähigkeit in  $\text{BrONa}_3$  oder  $(\text{NO}_2)\text{ONa}_3$  erklärt sich zu einem Teil sicher auch aus dieser Anionenstruktur mit ihren eigentlich verzerrten und sich gegenseitig durchdringenden „tetraedrischen“ und „oktaedrischen“ Lücken. Es ist hierin ein Hinweis darauf zu sehen, daß auch bei der Konzipierung von schnellen Ionenleitern auf der Basis von großen komplexen Anionen deren Packung und damit die Art und Verknüpfung der Lücken für die Kationen keineswegs außer Betracht gelassen werden darf.

## 7. Volumeneffekt oder Drehtürmechanismus?

Parallel zu unseren Versuchen, unter Ausnutzung der translatorischen Mobilität komplexer Anionen neue Festkörper mit

hoher Alkalimetall-Ionenleitfähigkeit zu erschließen, hat sich eine sehr kontrovers geführte Diskussion darüber entwickelt, ob die Drehbewegung der Anionen die Kationenleitfähigkeit tatsächlich und effektiv begünstigt. Lundén et al.<sup>[46, 49]</sup> vertreten dabei die Auffassung, daß ein Drehtürmechanismus die eigentliche Erklärung für die hohe Leitfähigkeit von Ionenkristallen mit dynamisch fehlgeordneten Anionen - insbesondere von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  - bietet, während Secco et al.<sup>[50]</sup> einen solchen Einfluß ganz in Abrede stellen und die Volumenzunahme beim Übergang in die Rotatorphase für die Zunahme der Leitfähigkeit verantwortlich machen. Die Argumentation stützt sich jeweils überwiegend auf makroskopische Stoffeigenschaften. Lundén et al. haben die Natur der Hochtemperaturform von  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  als Rotatorphase zwar zweifelsfrei nachgewiesen, allerdings den prinzipiell außerordentlich schwierig zu führenden direkten Beweis einer unmittelbaren Wechselwirkung zwischen translatorischer Beweglichkeit der Kationen und Rotationsdiffusion der Anionen noch nicht mit der anzustrebenden Stringenz führen können. Die Versuche, hier zu einer Entscheidung zu gelangen, waren einerseits beeinträchtigt durch einen noch nicht ausreichenden Einsatz von lokal auf die Dynamik in Festkörpern ansprechenden Sonden und andererseits durch die Verschiedenartigkeit der untersuchten stofflichen Systeme. Ein weiterer Mangel liegt in der diffusen Definition des Mechanismus: Entsprechend der verwendeten Bilder „Schaufelrad“, „Zahnrad“ oder „Drehtür“ werden damit unterschiedliche Vorstellungen verbunden, von dem einen Extrem einer aktiven, die Kationen mechanisch befördernden Rolle bis zu einer passiven, mit einer Ausweichbewegung auf den Durchtritt des Kations antwortenden Funktion der Anionen.

Folgende Fallunterscheidungen erscheinen sinnvoll:

1. Kooperative Drehbewegungen der Anionen befördern das Kation aktiv (Schaufelrad- oder Zahnradmechanismus).
2. Ungekoppelte Rotationssprünge gestatten den Kationen nach dem Zufallsprinzip Durchlaß und führen so zu einer hohen Mobilität der Kationen.
3. Die beweglichen Anionen reagieren mit einer Ausweichbewegung auf das durchtretende Kation (Drehtürmechanismus).
4. Die Rotationsdiffusion erzeugt an den Kationenpositionen zeitlich fluktuierende Potentialverläufe und begünstigt so die Kationenbeweglichkeit.

Alle Synchronmechanismen sind dabei wenig wahrscheinlich. Die Annahme gekoppelter Bewegungen benachbarter Anionen („Zahnradmechanismus“) würde erhebliche Wechselwirkung zwischen diesen bedeuten, was wiederum mit der unterstellten quasi freien Rotation nicht vereinbar wäre. Auch sind vergleichbare Sprungraten für Anionen und Kationen über einen größeren Temperaturbereich nicht vorstellbar, da dies übereinstimmende Aktivierungsenergien voraussetzen würde.

Für die Unterscheidung zwischen den verbleibenden Modellen sind an sich quantitative Daten zur lokalen Dynamik nötig. Aber auch schon das vorliegende Material gestattet eine allgemeine Einordnung. In Übereinstimmung mit Lundén et al. haben wir nach unseren Ergebnissen keinen Zweifel daran, daß die Rotationsdiffusion der Anionen die Kationenleitfähigkeit erhöht und die zugehörige Aktivierungs-

energie senkt. Anders sind jedenfalls die Beobachtungen bei den anti-Perowskiten  $XONa_3$  und den Mischkristallen auf der Basis von  $Na_3PO_4$  nicht zu verstehen. Eine Begünstigung des Ionentransports durch ein höheres Transportvolumen ist aber ebensowenig zu bestreiten. Beide Einflüsse sind nicht streng voneinander zu trennen. Die Phasentransformation in eine Rotatorphase ist stets auch von einer Volumenzunahme begleitet, umgekehrt fördert eine Volumenvergrößerung am Gitterplatz des Anions dessen rotatorische Beweglichkeit. Insofern stellt sich die Frage „Volumeneffekt“ oder „Drehtürmechanismus“ nicht in der Schärfe, wie sie gegenwärtig diskutiert wird. Weiterhin gibt es keinen Grund,  $Li_2SO_4$  eine Sonderstellung einzuräumen. Die Unterschiede zu anderen Ionenkristallen mit dynamisch fehlgeordneten komplexen Anionen wie  $Na_3PO_4$  oder  $Na_2SO_4$  sind nur quantitativer Natur, bei erhöhter Temperatur wird z. B.  $PO_4^{3-}$  in  $Na_3PO_4$  ähnlich hohe Sprungraten wie  $SO_4^{2-}$  in  $Li_2SO_4$  erreichen.

Es kann eindeutig gezeigt werden, daß ein „Drehtürmechanismus“ beim Kationentransport wirksam wird (wenn auch von Verbindung zu Verbindung im unterschiedlichen Ausmaß); der jeweilige Anteil und der Mechanismus auf mikroskopischer Ebene lassen sich allerdings über die hier überwiegend bestimmten makroskopischen Kenngrößen nicht ermitteln.

## 8. Schlußbemerkung

Durch die bisher erarbeiteten Ergebnisse sehen wir unser Konzept bestätigt, die Translationsbewegung von Kationen in Ionenkristallen durch Einführung von komplexen Anionen mit hoher rotatorischer Beweglichkeit zu begünstigen. Auf Anhieb wurden Stoffsysteme aufgefunden, die bei vernachlässigbarem elektronischen Anteil Kationenleitfähigkeiten zeigen, wie sie von den sogenannten schnellen Ionenleitern bekannt sind. Freilich konnten die Werte des bisher besten Natrium-Ionenleiters,  $\beta$ -Aluminiumoxid, noch nicht erreicht oder gar übertroffen werden. Die Ergebnisse sind zugleich Beleg dafür, daß die Einflußgrößen der Ionenleitung grundsätzlich verstanden scheinen. Auch im Verständnis der mikroskopischen Mechanismen und bei der Herleitung quantitativer Beziehungen hat es bemerkenswerte Fortschritte gegeben<sup>[51]</sup>. Wenn es dennoch schwierig ist, die bisherigen Rekordmarken durch die Synthese maßgeschneideter Festkörper zu übertreffen, so liegt das unserer Ansicht nach weniger daran, daß bereits die jeweils optimalen Verbindungen gefunden wären, sondern eher in der Schwierigkeit, die erforderlichen strukturochemischen Gegebenheiten mit der nötigen Präzision zu realisieren. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang nur der Ionenradius des wandernden Teilchens, der genau auf den freien Querschnitt des Diffusionspfades abgestimmt sein muß; schon geringfügige Abweichungen vom Idealwert nach oben oder nach unten führen zu drastischen Einbrüchen in der Leitfähigkeit.

Wie die Entwicklung von NASICON<sup>[52]</sup> zeigt, reicht das Verständnis also durchaus, um auf deduktivem Wege Stoffsysteme mit prognostizierter hoher Ionenleitfähigkeit zu erschließen. Allerdings demonstriert die Zufallsentdeckung der hohen Natrium-Ionenleitfähigkeit in  $Na_3NO_3$  und den davon strukturell abgeleiteten Verbindungen schon im undotierten Zustand, daß auch ein mehr induktives Vorgehen durchaus noch seine Berechtigung hat.

Die von uns neu vorgestellten Systeme verbreitern die stoffliche Basis für die Diskussion des Mechanismus der Ionenleitung. Sie stützen die Auffassung, nach der die Rotationsdiffusion der Anionen die Kationenleitung begünstigt. Eine weitere Absicherung dieser Interpretation erhoffen wir uns von der Erfassung der lokalen Bewegungen in den beschriebenen Systemen, z. B. durch NMR-Spektroskopie. Obwohl dadurch wertvolle zusätzliche Atomsorten-spezifische Informationen zugänglich werden dürften, wird der Versuch, etwa Rotations- und Translationsbewegungen streng voneinander zu separieren oder gar Ursache-Wirkungs-Beziehungen aufzustellen, scheitern – so sehr dies für das Verständnis der Vorgänge und ihre Beschreibung wünschenswert wäre. Es ist ein wesentliches Merkmal chemischer Systeme und insbesondere von Festkörpern, daß sie auf äußere Einflüsse, etwa im Verlaufe einer physikalischen Messung, stets als Kollektiv antworten.

*Die erwähnten eigenen Arbeiten wurden dankenswerterweise vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 173 und Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) gefördert. Mein herzlicher Dank gilt weiterhin den an den eigenen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern sowie den Herren Dipl.-Chem. U. Henseler, Dr. R. Hundt, Dipl.-Chem. D. Trinschek und Frau K. Schirop für ihre engagierte Unterstützung bei der Erstellung des Manuskriptes.*

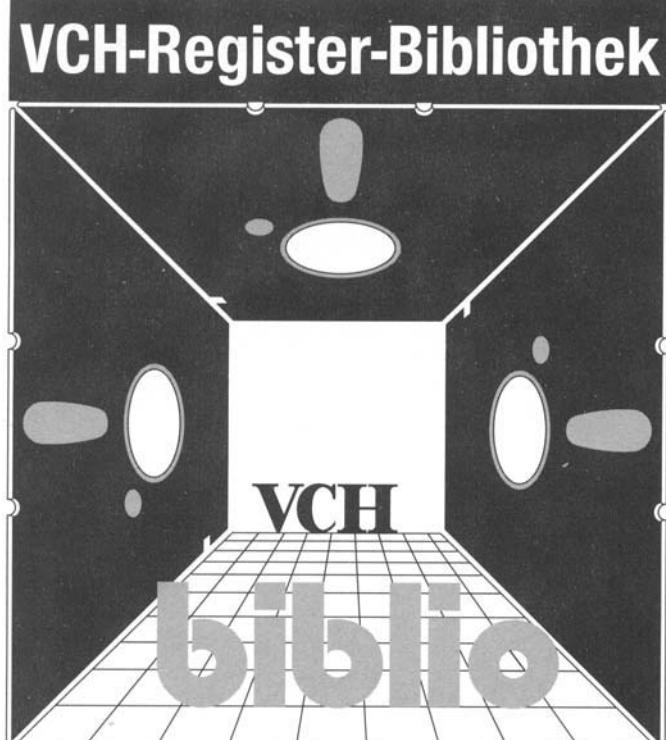
Eingegangen am 18. April 1991 [A 842]

- [1] H. L. Tuller, P. K. Moon, *Mater. Sci. Eng. B1* (1988) 171.
- [2] C. Tubandt, E. Lorenz, *Z. Phys. Chem. 87* (1914) 513.
- [3] J. Frenkel, *Z. Phys. 35* (1926) 652.
- [4] C. Wagner, W. Schottky, *Z. Phys. Chem. B11* (1930) 163; W. Schottky, *ibid. B29* (1935) 335; C. Wagner, *ibid. B22* (1933) 181.
- [5] H. Schmalzried: *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 59–90; M. A. Ratner, A. Nitman, *Solid State Ionics 28–30* (1988) 3.
- [6] Y.-F. Y. Yao, J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem. 29* (1967) 2453.
- [7] R. Ridgway, A. Klein, W. O'Leary, *Trans. Electrochem. Soc. 70* (1936) 71; C. A. Beevers, M. A. S. Ross, *Z. Kristallogr. 77* (1937) 59; C. Peters, M. Bettman, J. Moore, M. Glick, *Acta Crystallogr. Sect. B27* (1971) 1826.
- [8] Vgl. auch: H. Rickert, *Angew. Chem. 90* (1978) 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17* (1978) 37; T. Takahashi in A. L. Laskar, S. Chandra (Hrsg.): *Superionic Solids—Solid Electrolytes: Recent Trends*, Academic Press, Boston 1989, S. 1–41.
- [9] K. H. Lieser, *Z. Phys. Chem. NF9* (1956) 302.
- [10] C. Drottschmann, *Batterien 19* (1965) 761.
- [11] M. S. Wittingham, R. A. Huggins, *J. Chem. Phys. 54* (1971) 414.
- [12] R. E. W. Casselton, *Phys. Status Solidi A2* (1970) 571.
- [13] A. Rabenau, *Solid State Ionics 6* (1982) 277.
- [14] M. G. Shilton, A. T. Howe, *Mater. Res. Bull. 12* (1977) 701.
- [15] D. F. Shriver, G. C. Farrington, *Chem. Eng. News 63* (1985), Nr. 20, S. 42.
- [16] B. B. Scholtens, W. van Gool in W. van Gool, P. Hagemuller (Hrsg.): *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York 1978, S. 466–473; G. Dahle, *Prax. Naturwiss. Teil 3* 3, 38 (1989) 14.
- [17] C. Richard, A. Catlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86* (1990) 1167.
- [18] D. O. Raleigh, *J. Appl. Phys. 41* (1970) 1876; J. C. Phillips, *J. Electrochem. Soc. 123* (1976) 934; S. Geller, *Acc. Chem. Res. 11* (1978) 87.
- [19] A. Kvist, A. Bengtzelius in W. van Gool (Hrsg.): *Fast Ion Transport in Solids—Solid State Batteries and Devices*, North-Holland, Amsterdam 1973, S. 193–199.
- [20] A. Lundén, *Solid State Commun. 65* (1988) 1237.
- [21] a) D. M. Wiench, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem. 461* (1980) 101; *ibid. 468* (1982) 57; b) H. Hruschka, M. Jansen, *Mater. Res. Bull. 22* (1987) 887.
- [22] J. Kremmler, *Dissertation*, Universität Hannover 1987; J. Kremmler, M. Jansen, *Z. Kristallogr. 186* (1989) 149.
- [23] G. Meyer, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner. 12* (1975) 455.
- [24] H. Menzel, E. von Sahr, *Z. Elektrochem. 43* (1937) 104; W. C. Schroeder, A. A. Berk, A. Gabriel, *J. Am. Chem. Soc. 59* (1937) 1783; E. Zintl, W. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem. 245* (1940) 12; E. T. Turkdogan, W. R. Maddocks, *J. Iron Steel Inst. London 172* (1952) 1; M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr. 1971*, 2795; M. Kizilyalli, A. J. E. Welch, *J. Inorg. Nucl. Chem. 38* (1976) 1237.
- [25] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Clarendon Press, Oxford 1984, S. 176.

- [26] E. G. Steward, H. P. Rooksby, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 49.  
 [27] F. Hund, R. Fricke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 258 (1949) 198.  
 [28] O. Greis, M. Martinez-Ripoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 436 (1977) 105.  
 [29] E. Zintl, W. Morawietz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 236 (1938) 372.  
 [30] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435 (1977) 13; M. Jansen, *Angew. Chem.* 88 (1976) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 376.  
 [31] M. Jansen, *Z. Naturforsch.* A37 (1982) 1457.  
 [32] W. Müller, *Dissertation*, Universität Bonn 1991.  
 [33] W. Müller, M. Jansen, *Z. Anorg. Chem.* 591 (1990) 41.  
 [34] M. Jansen, W. Müller, *Z. Naturforsch.* B44 (1989) 996.  
 [35] H. T. Sabrowsky, K. Pazkowski, D. Reddig, P. Vogt, *Z. Naturforsch.* B43 (1988) 238.  
 [36] E. A. Secco, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 168.  
 [37] A. R. West, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 1235.  
 [38] Die Messung der Gesamtleitfähigkeit erfolgte mit einem Impedanzanalytator HP 4192 A mit angeschlossenem Steuerrechner HP Vectra. Aus dem Realteil des in der Argand-Auftragung mit steigender Frequenz gefundenen ersten Minimums wurde die spezifische Leitfähigkeit berechnet. Die Gleichstrommessungen nach Hebb-Wagner [39] erfolgten mit einem Strom-Spannungs-Generator Advantest TR 6142, zweier Multimeter Keithley 195A und Hameg HM 8112-2 sowie einem Steuerrechner HP 9000. Die Überführungsmessungen wurden mit denselben Geräten durchgeführt. Als reversible Elektroden wurden Wolframbronzen und als spezifisch Na<sup>+</sup>-durchlässige Membranen zwischen Elektrode und Probe Na<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Scheiben verwendet.  
 [39] M. Hebb, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 185; C. Wagner, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 4.  
 [40] A. Hooper, P. McGeehan, K. T. Harrison, B. C. Tofield, *J. Solid State Chem.* 24 (1978) 265; B. Majidi, J.-F. Brice, H. Kessler, *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1599.  
 [41] J. T. S. Irvine, A. R. West, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 126; *ibid.* 74 (1988) 385; *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1047.  
 [42] H. Hruschka, E. Lissel, M. Jansen, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 159.  
 [43] E. Lissel, *Dissertation*, Universität Hannover 1990; E. Lissel, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* B46 (1991) 393.  
 [44] D. Trinschek, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1989.  
 [45] H. Hruschka, M. Jansen, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 1279.  
 [46] A. Lundén, K. Schröder, H. Ljungmark, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 262.  
 [47] W. Biltz: *Raumchemie der festen Stoffe*. Leopold Voss Verlag, Leipzig 1934.  
 [48] M. Jansen, J. Geb., unveröffentlicht.  
 [49] A. Lundén, *Solid State Ionics* 28–30 (1988) 163; A. Lundén in B. V. R. Chowdhuri, S. Radhakrishna (Hrsg.): *Materials for Solid State Batteries*, World Scientific Publ., Singapur 1986, S. 149; A. Lundén, J. O. Thomas in T. Takahashi (Hrsg.): *High Conductivity Solid Ionic Conductors – Recent Trends and Applications*, World Scientific Publ., Singapur 1989, S. 45; A. Lundén, M. A. K. L. Dissanayake, *J. Solid State Chem.* 90 (1991) 179.  
 [50] E. A. Secco, *Phys. Status Solidi A* 88 (1985) K 75; M. D. Leblanc, U. M. Gundusharma, E. A. Secco, *Solid State Ionics* 20 (1986) 61; U. M. Gundusharma, C. MacLean, E. A. Secco, *Solid State Commun.* 66 (1988) 921; A. S. Campbell, K. G. MacDonald, E. A. Secco, *J. Solid State Chem.* 87 (1989) 65.  
 [51] K. Funke, *Z. Phys. Chem. NF* 154 (1987) 251; A. Bunde, D. K. Chaturvedi, W. Dieterich, *Z. Phys.* B47 (1982) 209; K. Funke, R. Hoppe, *Int. Soc. Solid-State Ionics Lett.* 1 (1990) 9.  
 [52] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 173; J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong, J. A. Kafalas, *ibid.* 11 (1976) 203.

## ACHTUNG ACHTUNG ACHTUNG

Die letzte Chance, 30.– DM zu sparen! Die Gültigkeit des Subskriptionspreises für das 30-Jahre-Aufsatzregister wurde bis zum 31. Januar 1992 verlängert. Danach kann das Register nur noch für 98.– DM erworben werden.



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

## ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker

### 30-Jahre-Aufsatzregister – gedruckt und auf Diskette –

Die Aufsätze der Angewandten Chemie gehören zu den meistzitierten Chemieveröffentlichungen eines Jahres, und viele sind Klassiker der Chemieliteratur geworden. Seit dreißig Jahren erscheinen sie zudem auf Deutsch und Englisch. Dieses Jubiläum und der Wunsch, den Zugriff auf diese wichtigen Dokumente der rasanten Entwicklung unseres Fachs zu erleichtern, waren der Auslöser für ein 30-Jahre-Aufsatzregister. Dieses Register, das zugleich Wörter- und Geschichtsbuch ist, bietet Ihnen:

1. Ein Verzeichnis aller Autoren mit Kennzeichnung der Hauptautoren und Angabe des Aufsatztitels in Englisch.
2. Ein englisches Stichwortregister mit den Hauptautoren als Schlüsselinformation.
3. In beiden Teilregistern die vollständige Information über Errscheinungsjahr sowie erste und letzte Seitenzahl des Aufsatzes in der deutschen und der englischen Ausgabe.

Die elektronische Version des Registers können Sie auf 5-1/4-Zoll- und 3-1/2-Zoll-Disketten erhalten.

Wenn Sie sofort bestellen, sparen Sie ca. 30%, denn bis zum Jahresende gilt der Subskriptionspreis von DM 68.– (plus Versandkosten). Bestellen Sie bitte telefonisch oder schriftlich bei der Redaktion oder bei **VCH, Software und Datenbanken, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Tel. 0 62 01/6 02-271, Telefax 0 62 01/6 02-3 28.**