

Schnelle Lithiumionenleitung in granatartigem $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}^{**}$

Ramaswamy Murugan,* Venkataraman Thangadurai und Werner Weppner*

Wiederaufladbare (sekundäre) Festkörper-Lithiumbatterien werden als Hochleistungsenergiespeicher der nächsten Generation angesehen und haben bemerkenswerte Vorteile gegenüber den derzeit kommerzialisierten Lithiumionenbatterien mit aprotischen flüssigen, gelförmigen oder polymeren Elektrolyten im Hinblick auf Miniaturisierung, Stabilität bei erhöhten Temperaturen, Energiedichte und Sicherheit der Batterie. Festelektrolyte mit hohen Lithiumionenleitfähigkeiten, aber vernachlässigbaren Elektronenleitfähigkeiten, Stabilitäten gegenüber chemischen Reaktionen mit elementarem Li (oder Li-Metall-Legierungen) als negative Elektrode (Anode) und Co-, Ni- oder Mn-haltigen Oxiden als positive Elektrode (Kathode) sowie Zersetzungsspannungen höher als 5.5 V gegenüber elementarem Li sind von besonderer Bedeutung, um hohe Energie- und Leistungsdichten sowie Langzeitstabilität zu erzielen.

Lithiumionenleitung wurde für eine große Zahl von kristallinen Metalloxiden und -halogeniden mit unterschiedlichen Strukturen beschrieben.^[1,2] Im Allgemeinen gelten Oxide gegenüber Nichtoxiden aus Gründen der Handhabung sowie der mechanischen, chemischen und elektrochemischen Stabilitäten als überlegen.^[1] Die meisten bisher gefundenen anorganischen Lithiumionenleiter zeigen jedoch entweder hohe ionische Leitfähigkeiten oder hohe chemische Stabilitäten, aber nicht beides. Einige Oxide sind hervorragende Lithiumionenleiter, beispielsweise $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$; „LLT“; \square repräsentiert eine Leerstelle) mit einer Volumenleitfähigkeit von 10^{-3} Scm^{-1} und einer Gesamtleitfähigkeit (Volumen + Korngrenzen) von $7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 27°C und $x \approx 0.1$. Jedoch wird diese Verbindung innerhalb des durch die Batterie-Anode und -Kathode vorgegebenen Lithiumaktivitätsbereichs bei höherer Lithiumaktivität vorwiegend elektronisch leitend.^[3] Es wurde versucht, das Übergangsmetall Ti in LLT durch Zr, das eine feste Valenz und höhere Stabilität gegenüber chemischen Reaktionen mit elementarem Lithium aufweist, zu ersetzen, was sich jedoch wegen der Bildung der Pyrochlor-Phase

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[4] als erfolglos erwies. Obwohl eine große Zahl von Lithium-Elektrolyten im Li_2O - ZrO_2 -System gefunden wurde, erwies sich keine der Phasen wegen der geringen Leitfähigkeit und Luftempfindlichkeit als geeignet für Batterieanwendungen.^[5]

Eine neue Klasse lithiumionenleitender Metalloxide mit der nominalen chemischen Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) und einer mit Granaten verwandten Struktur wurde kürzlich von uns beschrieben.^[6] Die Bindungsvalenzanalyse der Li^+ -Ionen bestätigte Transportwege der Ionen, die die experimentell beobachtete hohe Li^+ -Ionenleitung erklären und einer Bewegung der Li^+ -Ionen entlang einem dreidimensionalen (3D) Netzwerk energetisch äquivalenter, partiell besetzter Plätze entsprechen.^[7] Die Phasen $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) waren die ersten Beispiele schneller Lithiumionenleiter mit granatartiger Struktur und gaben Anlass zu weiteren Untersuchungen zur Leitfähigkeitsoptimierung durch chemische Substitutionen und strukturelle Modifikationen.^[8,9] Unter den untersuchten Verbindungen mit granatartiger Struktur zeigte $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ die höchste Li^+ -Ionenleitung von $4 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 22°C mit einer Aktivierungsenergie von 0.40 eV .^[9] Obwohl $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ gegenüber chemischen Reaktionen mit metallischem Lithium, Feuchte und gewöhnlichen Elektrodenmaterialien stabil ist, sind die bei Raumtemperatur gemessenen Volumen- und Gesamtleitfähigkeiten nicht ausreichend hoch für den Einsatz in idealen wiederaufladbaren Festkörper-Lithiumbatterien.

Hier berichten wir über die Synthese der Verbindung $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, einer neuen chemischen Zusammensetzung mit granatartiger Struktur und vorwiegend ionischer Leitung. Die hohe Lithiumionenleitung, gute thermische und chemische Stabilität gegenüber Reaktionen mit infrage kommenden Elektrodenmaterialien, Umweltverträglichkeit, Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien, niedrige Kosten sowie die einfache Herstellung und Verdichtung von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ lassen erwarten, dass dieser zirkoniumhaltige Granat ein geeigneter Kandidat für wiederaufladbare Festkörper-Lithiumbatterien ist.

Trotz der großen Zahl an Röntgenuntersuchungen von $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit granatartiger Struktur existiert eine Kontroverse bei der Beschreibung der Struktur hinsichtlich der Raumgruppe und Position der Lithiumionen.^[10] Kürzlich durchgeführte Neutronenbeugungsexperimente ergaben, dass $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) in der Raumgruppe $Ia\bar{3}d$ kristallisiert und Li^+ sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze besetzt und Leerstellen auf beiden dieser Plätze existieren.^[11] Das gemessene Röntgenpulverdiagramm von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ stimmt gut mit dem der bekannten Granatphase $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ überein, was verdeutlicht, dass in der Granatstruktur Kationen mit unterschiedlichen Wertigkeiten und Größen ohne wesentliche Änderung der Symmetrie substi-

[*] Dr. R. Murugan, Prof. Dr. W. Weppner
Lehrstuhl für Sensorik und Festkörper-Ionik, Technische Fakultät
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Kaiserstraße 2, 24143- Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-6203
E-Mail: murugan@ac.uni-kiel.de
ww@tf.uni-kiel.de

Prof. V. Thangadurai
Department of Chemistry, University of Calgary
2500 University Drive NW, Calgary, AB T2N 1N4 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (Sachbeihilfe WE 684/11-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

tuert sein können. Wir konnten das Röntgendiagramm für eine kubische Zelle mit einer Gitterkonstanten von $a = 12.9682(6)$ Å indizieren. Wir beabsichtigen, Neutronenbeugungsexperimente durchzuführen, um die Natur der Li^+ -Umgebungen in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ zu verstehen.

Ein typisches Impedanzdiagramm einer bei 18°C vermessenen dicken Tablette aus $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ist in Abbildung 1 dargestellt. Die ansteigende Gerade bei niedrigen Frequen-

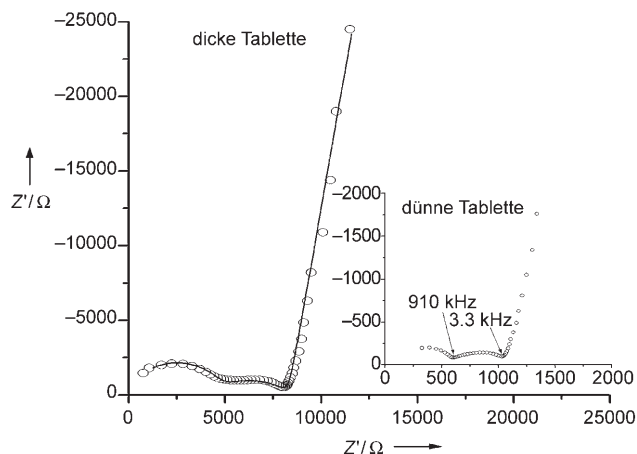


Abbildung 1. Impedanzdiagramm (5 Hz – 13 MHz) von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, gemessen an der Luft bei 18°C, für eine dicke Tablette (1.02 cm Dicke und 0.92 cm Durchmesser). ○: Messwerte. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Simulation, die unter Verwendung des Equivalent-Programms^[13] für das elektrische Äquivalent $(R_b Q_b)(R_{gb} Q_{gb})(Q_{el})$ erhalten wurde (wobei R den Widerstand und Q das konstante Phasenelement darstellen; die Indizes g, gb und el beziehen sich auf das Volumen (Korninneres), die Korngrenze bzw. die Elektrode). Das Impedanzdiagramm einer ebenfalls bei 18°C vermessenen dünnen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Tablette (0.18 cm Dicke und 0.98 cm Durchmesser) ist im Einschub dargestellt.

zen im Falle ionisch blockierender Elektroden weist darauf hin, dass das untersuchte Material ionisch leitend ist.^[12] Ein ähnlicher Verlauf wurde für die früher untersuchten Materialien mit granatartigen Strukturen beobachtet.^[6,8,9] Die Impedanzkurven können gut zur Bestimmung der Volumen-, Korngrenzen- und Elektrodenwiderstände aufgelöst werden. Die durchgezogene Linie in Abbildung 1 stellt den unter Verwendung des Equivalent-Programms^[13] mit dem Äquivalent-Stromkreis $(R_b Q_b)(R_{gb} Q_{gb})(Q_{el})$ erhaltenen Datenangleich dar. Das Impedanzdiagramm einer ebenfalls bei 18°C vermessenen dünnen Tablette aus $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ist im Einschub von Abbildung 1 gezeigt. Die Volumen- und Gesamtleitfähigkeiten der dicken (1.02 cm Dicke und 0.92 cm Durchmesser) und dünnen (0.18 cm Dicke und 0.98 cm Durchmesser) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Tabletten wurden aus den Schnittpunkten der extrapolierten Hoch- und Niederfrequenz-Halbkreise mit der realen Achse bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt und sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die in Abbildung 1 und Tabelle 1 dargestellten Impedanzdaten weisen auf ein gleichartiges elektrisches Verhalten der dicken und dünnen $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Proben hin. Die dünne Tablette zeigt eine minimal höhere Volumen- und Gesamtleitfähigkeit als die dicke Probe. Eine besonders interessante

Tabelle 1: Impedanzdaten von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, gemessen in Luft.

Tablette ^[a]	T [°C]	σ_{bulk} [S cm ⁻¹]	σ_{total} [S cm ⁻¹]	$R_{gb}/R_b + R_{gb}$ ^[b]
dicke Tablette	18	3.37×10^{-4}	1.90×10^{-4}	0.44
	25	4.67×10^{-4}	2.44×10^{-4}	0.48
	50	1.19×10^{-3}	6.15×10^{-4}	0.49
dünne Tablette	18	3.97×10^{-4}	2.32×10^{-4}	0.42
	25	5.11×10^{-4}	7.74×10^{-4}	0.41
	50	1.45×10^{-3}	3.01×10^{-4}	0.47

[a] Dicke Tablette mit 1.02 cm Dicke und 0.92 Durchmesser sowie dünne Tablette mit 0.18 cm Dicke und 0.98 cm Durchmesser. [b] R_{gb} = Korngrenzenwiderstand, R_b = Volumenwiderstand.

Beobachtung ist, dass der Korngrenzenanteil der Gesamtleitfähigkeit sowohl für die dicke als auch die dünne Tablette bei allen gemessenen Temperaturen einen Wert von weniger als 50% aufweist (Tabelle 1). Bei höheren Temperaturen (oberhalb 75°C für die dicke Tablette und oberhalb 50°C für die dünne Tablette) ist es schwierig, die Volumen- und Korngrenzenanteile voneinander zu trennen; folglich haben wir einheitlich die Gesamtleitfähigkeit, die für praktische Anwendungen die größere Rolle spielt, als elektrische Leitfähigkeit über den untersuchten Temperaturbereich betrachtet. Die Gesamtleitfähigkeit des neuen kristallinen schnellen Lithiumionenleiters $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit granatähnlicher Struktur (3×10^{-4} S cm⁻¹ bei 25°C) ist höher als die jeder anderen Familie fester Lithiumionenleiter und jedes bisher beschriebenen Lithium-Granats.^[6,8,9,11b] Diese Beobachtung der gleichen Größenordnung der Gesamt- und Volumenleitfähigkeit des hier beschriebenen granatartigen Oxids $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ist besonders bemerkenswert im Vergleich zu anderen keramischen Lithiumionenleitern. Für viele Anwendungen fester Elektrolyte in elektrochemischen Anordnungen, z.B. Batterien, Sensoren und elektrochromen Darstellungselementen, sollte die Gesamtleitfähigkeit so hoch wie möglich sein. Es ist zu erwarten, dass die Volumen- und Gesamtleitfähigkeit durch Niedertemperatursynthese von feinkörnigem $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit leicht verfügbaren Reaktanten sowie durch weitere Verdichtung durch geeignete Sinterprozesse weiter verbessert werden kann.

Das im Verlauf von zwei Heiz- und Kühlzyklen bestimmte Arrhenius-Diagramm der Volumen- und Gesamtleitfähigkeit ist für die dicke $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Tablette in Abbildung 2a dargestellt. Man beobachtet keine bemerkenswerte Abweichung in der Leitfähigkeit für beide Zyklen. Das impliziert, dass die untersuchte granatartige Verbindung thermisch stabil ist und keinen Phasenübergang über den betrachteten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 350°C aufweist. Ein ähnliches Arrhenius-Verhalten wurde auch für die dünne Tablette aus $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ beobachtet. In Abbildung 2b sind die Daten für die dicke und dünne Tablette aus $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ während des ersten Aufheizprozesses miteinander verglichen. Die Aktivierungsenergien sowohl für die Volumen- als auch die Gesamtleitfähigkeit der dünnen Tablette (0.32 eV bei 18–50°C bzw. 0.30 eV bei 18–300°C) sind geringfügig niedriger als für die Volumen- und Gesamtleitfähigkeit der dicken Tablette (0.34 eV bei 18–70°C und 0.31 eV bei 18–300°C). Der Ladungstransfer über die Grenzen der einzelnen Körner

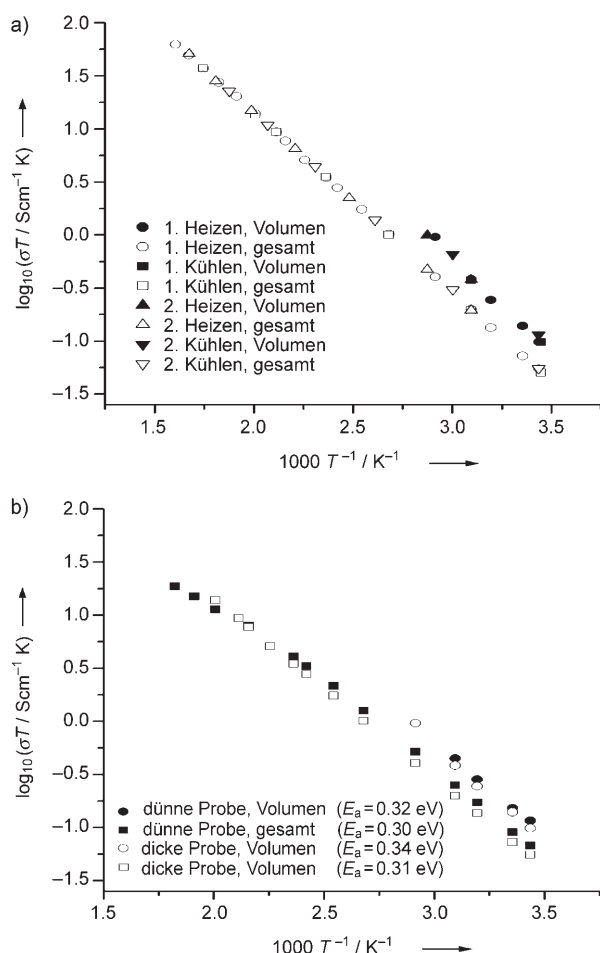


Abbildung 2. a) Arrhenius-Diagramm der elektrischen Volumen- und Gesamtleitfähigkeit (Volumen- plus Korngrenzen-) der dicken $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Tablette, die über zwei aufeinanderfolgende Heiz- und Kühlzyklen bestimmt wurden, b) Vergleich der Arrhenius-Diagramme der dicken und dünnen Tablette aus $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ während des ersten Aufheizprozesses (18–300°C).

hinweg erfolgt mit der gleichen Aktivierungsenergie wie der Transport durch das Innere der Körner. Dieses Phänomen kann mit dem leicht ablaufenden Sintern der polykristallinen Proben in Verbindung gebracht werden. Da Sauerstoff, Zirkonium und Lanthan in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ fest in dem granatartigen Gitter gebunden sind,^[7,11] kann angenommen werden, dass ihre Beweglichkeiten bei praktischen Anwendungstemperaturen vernachlässigbar sind und daher der ionische Transport auf die Bewegung der Li^+ -Ionen zurückzuführen ist.

Neben der Impedanzanalyse wurde die ionische Natur der elektrischen Leitfähigkeit durch EMK-Messungen unter Verwendung von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ als Festelektrolyt zwischen elementarem Lithium und Al oder LiAl, Al als Elektroden bestätigt. Die $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Probe wurde auf der Oberseite mit einem Aluminiumblech bedeckt und mit der Unterseite auf Lithiummetall aufgedrückt, das auf einer Heizplatte in einer Handschuhbox aufgeschmolzen wurde, um so einen guten Kontakt herzustellen. Das Aluminiummetall wurde sowohl durch chemische Reaktion als auch durch coulome-

trische Titration von Lithium von der gegenüberliegenden Seite mit Lithium legiert. Die beobachtete elektrische Spannung war von annähernd gleicher Größe wie der theoretisch erwartete Wert. Der Unterschied ist auf inhomogene Temperaturverteilung und folglich irreversible Prozesse zurückzuführen.

Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der Lithiumionenleitung von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit anderen bekannten Lithiumionenleitern, die für Batterieanwendungen in Betracht gezogen

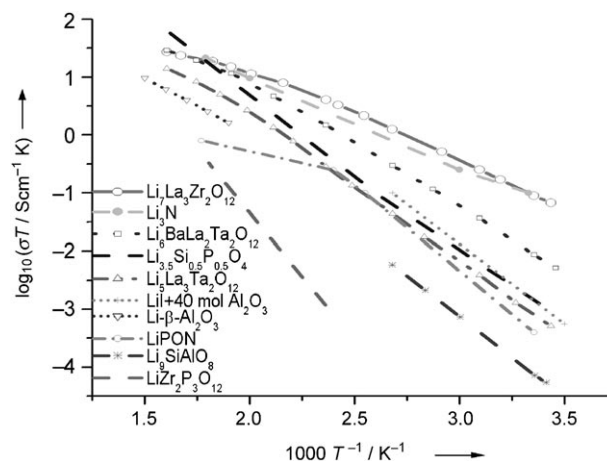


Abbildung 3. Vergleich der Gesamtleitfähigkeit (Volumen- plus Korngrenzen-) von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ mit anderen bekannten Lithiumionenleitern, die für Batterieanwendungen in Betracht gezogen werden.

wurden. Die Leitfähigkeit ist höher als im Falle von $\text{Li-}\beta\text{-Aluminiumoxid}$,^[14] Dünnschicht-Lipon ($\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$),^[15] $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$,^[16] $\text{LiI} + 40 \text{ Mol-\% } \text{Al}_2\text{O}_3$,^[17] $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$,^[18] $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$,^[19] $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ^[6] und $\text{Li}_6\text{BaLaTa}_2\text{O}_{12}$.^[9] Die im Vergleich zu den bisher gefundenen lithiumionenleitenden Granaten höhere Leitfähigkeit und niedrigere Aktivierungsenergie können mit der größeren kubischen Gitterkonstante, der größeren Lithiumionenkonzentration, der geringeren chemischen Wechselwirkung zwischen den Li^+ -Ionen und den anderen Ionen des Kristallgitters sowie teilweise der höheren Verdichtung (92 % der theoretischen Dichte) in Verbindung gebracht werden. Bei niedrigen Temperaturen ist die Leitfähigkeit des wenig stabilen polykristallinen Li_3N ^[20] ($6.6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ bei 27°C) vergleichbar mit der des $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Bei höheren Temperaturen weist $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ aber eine höhere Gesamtleitfähigkeit auf.

Die thermische Stabilität von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, ein wichtiger Vorteil des kristallinen Lithiumionenleiters, wurde durch thermogravimetrische (TG) Messungen und Differentialthermoanalyse (DTA) bestätigt. Die in Luft erhaltenen TG- und DTA-Daten zeigen keine signifikante Änderung der Masse und keine Phasenumwandlung sowohl während des Aufheiz- als auch des Abkühlprozesses über den Temperaturbereich von 20 bis 900°C. Das zirkoniumhaltige $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ erwies sich auch als stabil gegenüber chemischen Reaktionen mit geschmolzenem Lithium und gegenüber Feuchtigkeit und Luft über die Versuchsdauer mehrerer Wochen.

Die hohe Lithiumionenleitfähigkeit, gute mechanische, thermische und chemische Stabilität sowie die leichte Herstellbarkeit dichter $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Proben lassen erwarten, dass der hier beschriebene zirkoniumhaltige Granat ein vielversprechender keramischer Elektrolyt für wiederaufladbare Festkörperbatterien und ebenso für andere Anwendungen, z. B. in Gas-Sensoren oder elektrochromen Systemen, ist.

Experimentelles

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ wurde durch konventionelle Festkörperreaktion bei erhöhten Temperaturen hergestellt. Dazu wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsverbindungen von hoher Reinheit verwendet: LiOH (Alfa Aesar, >99.9%; getrocknet bei 200 °C für 6 h; ein Überschuss von 10 Gew.-% diente dazu, den Verlust an Lithium während des Sinterns zu kompensieren), La_2O_3 (Alfa Aesar, >99.99%; getrocknet bei 900 °C für 24 h) und ZrO_2 (Aldrich, >99%). Die eingewogenen Pulver wurden in einer Kugelmühle mit Bechern und Kugeln aus ZrO_2 ungefähr 12 h in 2-Propanol unter Luft gemahlen. Dieser Vorgang wurde nach dem Tempern (bei 900 und 1125 °C) wiederholt. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte unter isostatischem Druck zu Tabletten verpresst und bei 1230 °C 36 h gesintert, wobei die Proben mit Pulver der Muttersubstanz bedeckt waren, um den Lithiumverlust zu minimieren. Die Heizrate betrug in allen Fällen 1 °C min⁻¹. Die gesinterten dichten Stäbe wurden unter Verwendung einer Diamantsäge in dünnere Tabletten zerschnitten. Röntgenpulverdiffraktometrie (Seifert 3000, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$) wurde zum Nachweis der Phasenbildung verwendet.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in Luft an zwei Tabletten mit stark unterschiedlichen Abmessungen (dicke Tablette mit 1.02 cm Dicke und 0.92 cm Durchmesser und dünne Tablette mit 0.18 cm Dicke und 0.98 cm Durchmesser) unter Verwendung lithiumionenblockierender Au-Elektroden (Au-Paste, bei 700 °C für 1 h eingebrannt) über den Temperaturbereich von 18 bis 350 °C unter Verwendung eines „Impedance and Gain-Phase Analyzers“ (HP 4192A, Hewlett-Packard; 5 Hz–13 MHz) gemessen. Vor jeder Impedanzmessung wurden die Proben 3–6 h bei konstanter Temperatur thermisch ins Gleichgewicht gesetzt. Für jede Tablette wurden die Impedanzmessungen während zwei aufeinanderfolgenden Heiz- und Kühlzyklen durchgeführt.

Thermogravimetrische (TG) und differentialthermoanalytische (DTA) (Netzsch STA 409 C/CD) Daten wurden in Luft für den Temperaturbereich 20–900–20 °C mit Heiz- und Kühlraten von 2 °C min⁻¹ und isotherm bei 900 °C bestimmt.

Die Stabilität von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ gegenüber geschmolzenem Lithium wurde in einer mit Ar gefüllten Handschuhbox durch Eintauchen der Tablette in einem Molybdän-Tiegel mit einem großen Überschuss an geschmolzenem Lithium über einen Zeitraum von 48 h verfolgt.

Eingegangen am 15. März 2007,
veränderte Fassung am 13. Juli 2007
Online veröffentlicht am 5. September 2007

Stichwörter: Elektrochemie · Festelektrolyte · Granat · Ionenleitung · Lithiumbatterien

- [1] J. T. S. Irvine, A. R. West in *High Conductivity Ionic Conductors, Recent Trends and Application* (Hrsg.: T. Takahashi), World Scientific, Singapur, **1989**, S. 201–223.
- [2] a) H. Aono, H. Imanaka, G. Y. Adachi, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 265–270; b) G. Y. Adachi, N. Imanaka, H. Aono, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 127–135; c) A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 1–11; d) A. R. West in *Solid State Electrochemistry* (Hrsg.: P. G. Bruce), Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, S. 7–42.
- [3] a) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, W. Wakihara, *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693; b) H. Kawai, J. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, L78–L79; c) O. Bohnke, C. Bohnke, J. L. Fourquet, *Solid State Ionics* **1996**, *91*, 21–31; d) P. Birke, S. Scharner, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L167–L169.
- [4] H. Jena, K. V. Govindan Kutty, T. R. N. Kutty, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 4737–4748.
- [5] a) E. E. Hellstrom, W. Van Gool, *Rev. Chim. Mineral* **1980**, *17*, 263–282; b) Y. Zou, A. Petric, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1388–1392.
- [6] V. Thangadurai, H. Kaack, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86*, 437–440.
- [7] V. Thangadurai, S. Adams, W. Weppner, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2998–3006.
- [8] a) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 411–418; b) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 974–984.
- [9] a) V. Thangadurai, W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 107–112; b) V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Power Sources* **2005**, *142*, 339–344.
- [10] a) D. Mazza, *Mater. Lett.* **1988**, *7*, 205–207; b) H. Hyooma, K. Hayashi, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 1399–1407; c) J. Isasi, M. L. Veiga, R. Saez-Puche, A. Jereze, C. Pico, *J. Alloys Compd.* **1991**, *177*, 251–257.
- [11] a) E. J. Cussen, *Chem. Commun.* **2006**, 412–413; b) M. P. O’Callaghan, D. R. Lynham, E. J. Cussen, G. Z. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4681–4689.
- [12] a) V. Thangadurai, R. A. Huggins, W. Weppner, *J. Power Sources* **2002**, *108*, 64–69; b) J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132–138.
- [13] B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit*, Version 4.55, **1997**, Faculty of Chemical Technology, University of Twente, 7500 AE Enschede (The Netherlands). Reports No: CT88/265/128/CT89/214/128, May **1989**.
- [14] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 117–124.
- [15] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524–532.
- [16] B. J. Neudecker, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2198–2203.
- [17] W. Weppner in *Solid State Microbatteries* (Hrsg.: J. R. Akridge, M. Balkanski), Plenum, New York, **1990**, S. 381.
- [18] M. Casciola, U. Costantino, L. Merlini, I. G. K. Andersen, E. K. Andersen, *Solid State Ionics* **1988**, *26*, 229–235.
- [19] Y.-W. Hu, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1240–1242.
- [20] A. Rabenau, *Solid State Ionics* **1982**, *6*, 277–293.