Lithiumionenleiter

Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch Druck, aliovalente Substitution und feste Lösungen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Martin Schmid

aus

Landshut

Juli 2025

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.
Promotionsgesuch eingereicht am: 01.07.2025
Tag der mündlichen Prüfung: 31.07.2025
Prüfungsausschuss:
Vorsitzender: Herr Apl. Prof. Dr. Rainer Müller
1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Weihrich
Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von November 2021 bis Juli 2025 im Fach Anorganische Chemie an der Universität Regensburg unter der Leitung von Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

In diese Arbeit sind Ergebnisse meiner im Jahr 2021 der Fakultät für Chemie und Pharmazie (Universität Regensburg) vorgelegten Masterarbeit „Neue arsenidbasierte Lithiumionenleiter“ eingegangen. Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgenden Veröffentlichungen publiziert:

Martin Schmid, Florian Wegner, Claudia De Giorgi, Florian Pielnhofer und Arno Pfitzner
The cubic structure of Li_3As stabilized by substitution – Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) and $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) and their lithium ion conductivity
Dalton Trans., **2024**, *53*, 11257-11263.

Martin Schmid, Florian Pielnhofer und Arno Pfitzner
The cubic structure of Li_3As stabilized by pressure or configurational entropy via the solid solution Li_3As – Li_2Se
RCS Mechanochem., **2025**, *2*, 193-200.

Dabei soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Verbindungen Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 erstmals von Claudia De Giorgi beschrieben und von Florian Wegner überarbeitet wurden. Ich selbst habe hinsichtlich dieser beiden Verbindungen neue Impedanzspektren angefertigt. Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) wurden vollständig von mir selbst synthetisiert, charakterisiert und in die Literatur eingeordnet. Die Darstellung des strukturellen Zusammenhangs zwischen den Verbindungen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) wurde von mir angefertigt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, der Freiheit der Themenwahl und die hilfreichen fachlichen Gespräche.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die Einweisung in die Bedienung des Pulverdiffraktometers und die guten fachlichen Ratschläge.

Herrn Dr. Florian Pielnhofer für die große Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragen und den vielen Verbesserungsvorschlägen.

Frau Ulrike Schießl für die Messungen der Differenzthermoanalysen sowie hilfreicher Ratschläge.

Herrn Florian Truksa für seine große Hilfsbereitschaft und die Beantwortung vieler praktischer Fragen.

Herrn Dr. Florian Wegner für die Einführung in die Arbeitstechniken, zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft.

Frau Dr. Franziska Kamm für die fachliche Unterstützung und vielen beratenden Gesprächen.

Frau Susan Rank für die angenehme Büroatmosphäre und die gemeinsamen Jahre vom ersten Studiensemester bis hin zur Promotion.

Herrn Sven Schedlovski für die vielen hilfreichen Ratschläge, die großartige Zusammenarbeit und den vielen nützlichen Gesprächen.

Frau Lea Rohr, Frau Andrea Lehner, Herrn Dr. Johannes Eder, Herrn Serkan Damnali und Herrn Aykut Ovalioglu für die Unterstützung im Studium und darüber hinaus.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern (auch ehemaligen) des Lehrstuhls für die angenehme Atmosphäre und für die fachlichen sowie unterhaltsamen Gespräche bedanken: Frau Elisabeth Huf, Herrn Rafal Samp, Herrn Julian Schiller, Herrn Martin Rosenhammer, Frau Dr. Lea Huber, Herrn Lukas Diener, Herrn Lukas Dopfer, Frau Mahima Kirtania, Herrn Ge-

org Nowotny, Herrn Bastian Höfler, Herrn Dr. Philipp Schmid, Herrn Dr. Maximilian Sehr, Herrn Felix Uhlig, Herrn Michael Stammler, Herrn Xaver Graß, Herrn Dr. Florian Wisser, Herrn Dr. Christoph Meier-Rümmele, Herrn Dr. Christian Klimas, Herrn Dr. Sebastian Fäth, Herrn Maximilian Obermeier, Herrn Ferdinand Gigl, Frau Bianca Heiligtag, Frau Katharina Trögl, Frau Steffi Meinel, Frau Jasmin Müller, Frau Elisabeth Sturm, Frau Heidi Kastl und Frau Daniela Garcia.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Veronika für die Unterstützung im Studium und in allen Lebenslagen. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

für Mama und Papa

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Martin Schmid

Regensburg, 1. Juli 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **11**

2 Theorie **15**

2.1 Lithiumionenleitung im Festkörper 15

2.2 Impedanzspektroskopie 19

2.3 Mechanochemische Synthese 25

3 Experimentelles **28**

3.1 Auflistung der verwendeten Elemente 28

3.1.1 Reinigung von Arsen durch Sublimation 28

3.1.2 Reinigung von Germanium durch Reduktion 29

3.2 Probenpräparation 30

3.3 Planetenkugelmühle 30

3.4 Hochdruckversuche 31

3.5 Charakterisierungsmethoden 33

3.5.1 Pulverdiffraktometrie (XRPD) 33

3.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) 33

3.5.3 Differenzthermoanalyse (DTA) 37

4 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch Druck **38**

4.1 Literaturübersicht 38

4.2 Darstellung von α-Li_3As 39

4.3 Darstellung von β-Li_3As 41

4.4 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) 41

4.5 Zusammenfassung 44

5 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch aliovalente Kationensubstitution **46**

5.1 Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) 46

5.1.1 Literaturübersicht 46

5.1.2 Darstellung 49

5.1.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) 49

5.1.4 Strukturelle Verwandtschaft von $Li_8\,TtAs_4$ (Tt = Si, Ge) und $Li_{14}\,TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) . . . 57
5.1.5 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS) . . . 61
5.1.6 Thermische Analyse (DTA und HT-XRPD) . . . 64
5.2 Die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ . . . 73
5.2.1 Literaturübersicht . . . 73
5.2.2 Darstellung . . . 73
5.2.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) . . . 74
5.2.4 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS) . . . 77
5.2.5 Thermische Analyse (DTA und HT-XRPD) . . . 78
5.3 Die Verbindung Li_9ScAs_4 . . . 81
5.3.1 Literaturübersicht . . . 81
5.3.2 Darstellung . . . 82
5.3.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) . . . 83
5.3.4 Differenzthermoanalyse (DTA) . . . 90
5.3.5 Hochtemperaturpulverdiffraktometrie (HT-XRPD) . . . 91
5.4 Zusammenfassung . . . 94

6 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch die Ausbildung von festen Lösungen 96
6.1 Die feste Lösung im System Li_3As-Li_2Se . . . 96
6.1.1 Literaturübersicht . . . 96
6.1.2 Die Verbindung Li_2Se . . . 99
6.1.3 Darstellung der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se . . . 102
6.1.4 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) . . . 103
6.1.5 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS) . . . 108
6.1.6 Thermische Analyse . . . 111
6.2 Die feste Lösung im System $Li_{14}\,TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) . . . 116
6.2.1 Literaturübersicht . . . 116
6.2.2 Darstellung . . . 117
6.2.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD) . . . 117
6.2.4 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS) . . . 124
6.2.5 Thermische Analyse . . . 129

6.3 Zusammenfassung 137

7 Zusammenfassung **139**

Literaturverzeichnis **142**

A Anhang **149**

A.1 Anhang zu Kapitel 4 149

A.2 Anhang zu Kapitel 5 153

A.3 Anhang zu Kapitel 6 156

1 Einleitung

Die Dekarbonisierung und Umstrukturierung der konventionellen Energiewirtschaft hin zu regenerativer Energieerzeugung stellt eine globale Herausforderung dar. Effiziente und klimaneutrale Lösungen für die Versorgung mit Strom, Wärme und Mobilität fordern innovative Technologien und nachhaltige Energiekonzepte. Einen zentralen Punkt stellt dabei der Ausbau regenerativer Energien (Windkraft, Wasserkraft und Solarenergie) zusammen mit der Abkehr von fossilen Energieträgern (Kohle, Gas und Öl) dar. Die damit einhergehende Dezentralisierung der Energieerzeugung und die steigende Diskrepanz zwischen dem Zeitpunkt der Energieerzeugung und des Energieverbrauchs stellen eine zunehmende Nachfrage nach flexiblen Energiespeichern in Anspruch, die in einem intelligenten Stromnetz integriert werden müssen. Energiespeichersysteme sollen daher regenerativ erzeugte Energie mit einem hohen Wirkungsgrad speichern und bei Bedarf diese möglichst verlustfrei in das Stromnetz zurückführen. Technische Lösungen zu finden, ist dabei Aufgabe der aktuellen Forschung, um diese komplexen Problemstellungen beantworten zu können.

Lithiumionen-Batterien stellen einen bereits etablierten Lösungsansatz zur Energiespeicherung von elektrischem Strom dar. Sie ermöglichen aufgrund ihrer hohen Energiespeicherdichte auch die Energieversorgung von tragbaren elektronischen Geräten, deren Bedarf im Zuge der Digitalisierung stetig wächst.[1] Lithiumionen-Batterien sind in der Dekarbonisierung der Mobilität von zentraler Bedeutung, indem sie die Energie für elektrische Fahrzeuge speichern.[2] Zudem dienen Lithiumionen-Batterien in privaten Haushalten dazu bei, erzeugten Solarstrom zu speichern und für das Laden von elektrischen Fahrzeugen oder anderen elektrischen Geräten zu nutzen.[3] Eine hohe Leistungsfähigkeit ist dabei essenziell für die Anwendung von Lithiumionen-Batterien. Neben einer hohen Energiedichte muss dieses Speicherkonzept eine lange Lebensdauer, hohe Sicherheit und einen hohen Wirkungsgrad beim Laden und Entladen der Batterie aufweisen.[4] Aspekte wie Gewicht, Wirtschaftlichkeit oder Nachhaltigkeit der Batterie spielen dabei ebenfalls eine große Rolle.[5][6]

Lithiumionen-Batterien oder Lithiumionen-Akkumulatoren bestehen im Allgemeinem aus zwei Elektroden. Um einen elektrischen Kurzschluss zu verhindern, sind die beiden Elektroden durch einen Separator voneinander getrennt. Ein Elektrolyt ermöglicht den Transport von Lithiumionen zwischen den beiden Elektroden, um den erforderlichen Ladungsausgleich

sicherzustellen (vgl. Abbildung 1.1).[7] Beim Entladevorgang wandern Elektronen aufgrund der elektrischen Potenzialdifferenz von der Anode zur Kathode. Der damit einhergehende negative Ladungstransport wird durch die Migration der positiv geladenen Lithiumionen von der Anode zur Kathode kompensiert. Die Lithiumionen müssen bei diesem Vorgang den Elektrolyt passieren, der zwischen der Anode und der Kathode liegt. Beim Ladevorgang bewegen sich die positiven Lithiumionen und Elektronen in die gegenläufige Richtung und bauen so erneut eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode auf.

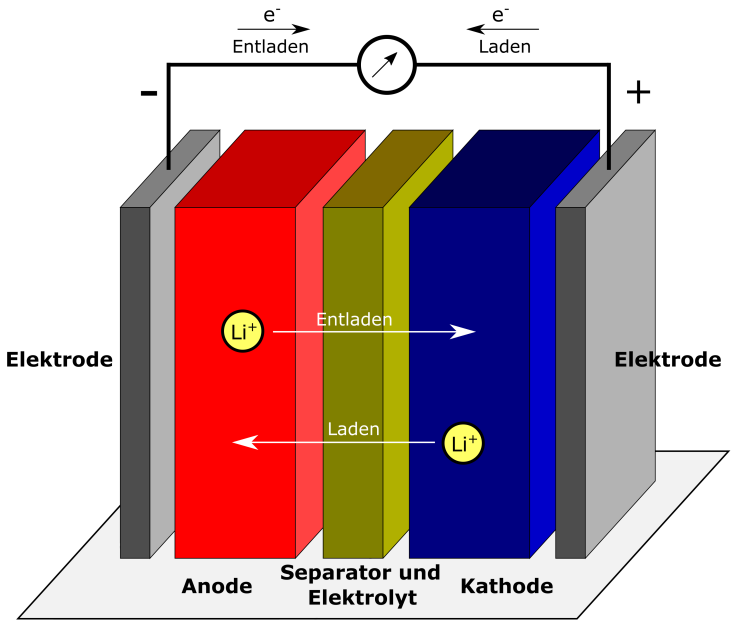


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung einer Lithiumionen-Batterie.[7]

Das Anodenmaterial besteht oft aus Graphit, in dem Lithiumionen interkaliert vorliegen können und die Kathode ist häufig aus Oxiden wie z.B. $LiCoO_2$ aufgebaut.[8] Aufgrund der hohen Lithiumionenleitfähigkeit werden für die Elektrolyten in Lithiumionen-Batterien oftmals flüssige Elektrolyte verwendet (z.B. $LiPF_6$ gelöst in organischen Lösungsmitteln).[9] Ein großer Nachteil dieser flüssigen Elektrolyten ist deren Brennbarkeit, da die verwendeten organischen Lösungsmittel oft leicht entflammbar sind.[4] In einem kompakten System mit hoher Energiedichte stellt dies zusammen mit der Wärmeentwicklung beim Lade- und Entladevorgang ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Um dieses Problem zu lösen, können flüssige Elektrolyte durch Feststoffelektrolyte ausgetauscht werden.[10] All-Solid-State-Batterien stellen neben einer verbesserten Brandsicherheit höhere Energiedichten und eine längere Lebensdauer der

Batterien in Aussicht. Aufgrund ihrer höheren mechanischen Stabilität können die Batterien selbst als Strukturelemente verwendet werden und somit dicht gepackte Zellgeometrien realisieren.[11]

Feststoffelektrolyte besitzen jedoch oft den Nachteil, dass sie im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten eine niedrigere Lithiumionenleitfähigkeit aufweisen. Dies liegt im Allgemeinem an der grundsätzlich schnelleren Ionenmigration in einem flüssigen Medium.[12] Eine schlechte Ionenleitfähigkeit (hoher Widerstand) des Elektrolyten führt zu Energieverlusten und somit zu einer niedrigeren Speicherkapazität der Batterie. Bei der Suche nach Lithiumionenleitern fokussierte sich die Forschung in den vergangenen Jahrzehnten hauptsächlich auf Vertreter der Oxide (LISICON-Lithium Super Ionic Conductors, z.B. $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$[13] oder Perowskite (LLTO-Lithium Lanthan Titanate, z.B. $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$[14])) oder Sulfide (thio-LISICON, z.B. $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$[15]). Dabei konnten Lithiumionenleitfähigkeiten in der Größenordnung von $mS{\cdot}cm^{-3}$ bei Raumtemperatur erreicht werden.[6] Um noch effizientere Feststoffbatterien zu ermöglichen ist die Suche nach noch besseren Lithiumionenleitern Gegenstand aktueller Forschung.[16] Dazu werden neue Materialien gesucht, die diesen Anforderungen entsprechen. Im Zentrum steht dabei das Verständnis der Struktur-Eigenschaft Beziehung, um Rückschlüsse für eine gezielte Synthese von leistungsfähigen Lithiumionenleitern zu ermöglichen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach neuen, festen Lithiumionenleitern mit dem Ziel, diese zu synthetisieren und deren Struktur sowie physikalische Eigenschaften zu charakterisieren. Mit der Beschreibung eines bisher kaum untersuchten chemischen Systems soll so zur Grundlagenforschung in diesem Fachgebiet beigetragen werden. Dabei handelt es sich um die kubische Struktur von Li_3As im Li_3Bi-Strukturtyp, die durch Druck, aliovalente Substitution und feste Lösungen stabilisiert werden kann.

In **Kapitel 2** werden theoretische Grundlagen über die Lithiumionenleitung im Festkörper, sowie die Charakterisierungsmethode der Impedanzspektroskopie vorgestellt. Zudem wird in diesem Kapitel ein Überblick über die mechanochemische Synthese gegeben, die den zentralen Syntheseweg in dieser Arbeit darstellt. **Kapitel 3** beschäftigt sich mit den praktischen Arbeiten im Labor und stellt Geräte, wie die verwendete Planetenkugelmühle oder Charakterisierungsmethoden, wie Pulverdiffraktometrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie oder Differenzthermoanalyse vor. Der Hauptteil dieser Arbeit ist inhaltlich in drei Abschnit-

te aufgeteilt. Als erstes wird in **Kapitel 4** die kubische Hochdruckmodifikation von Li_3As durch die Anwendung von Druck in einer Belt-Presse charakterisiert. Eine weitere mögliche Stabilisation der kubischen Modifikation von Li_3As wird in **Kapitel 5** durch die aliovalente Substitution von Lithiumkationen in hexagonalem Li_3As mit Haupt- und Nebengruppenkationen (Unterkapitel 5.1 und 5.3) beschrieben. Dabei werden neue chemische Verbindungen in der Substanzklasse der Arsenidotetrelate synthetisiert und deren physikalische Eigenschaften untersucht. **Kapitel 6** beschäftigt sich mit der Ausbildung der festen Lösung von Li_3As und Li_2Se. Dabei handelt es sich um die Substitution von Arsenid in Li_3As mit Selenid (Unterkapitel 6.1). Eine weitere feste Lösung wird in Unterkapitel 6.2 zwischen den in **Kapitel 5** beschriebenen Arsenidotetrelaten und dem Lithiumchalkogenid Li_2Se beschrieben. Abschließend werden alle Forschungsergebnisse in **Kapitel 7** zusammengefasst.

2 Theorie

2.1 Lithiumionenleitung im Festkörper

Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern ist zurückzuführen auf den Ladungstransport von Elektronen oder auf den Ladungstransport von positiv oder negativ geladenen Ionen. Dabei kann die Ionenleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit aus Elektronentransport, unterschiedlich große Beiträge zur Gesamtleitfähigkeit in einem Material besitzen. Überwiegt der Anteil des Elektronentransports, spricht man von einem metallischen Leiter. In Abhängigkeit von der elektronischen Bandstruktur können metallische Leiter weiter in Halbleiter und Isolatoren unterteilt werden. Beruht die elektrische Leitfähigkeit eines Materials überwiegend auf der Ionenleitfähigkeit, handelt es sich um einen Ionenleiter. Häufig tritt auch der Fall auf, dass sowohl Ionenleitung als auch der Elektronentransport einen signifikanten Beitrag zur gesamten elektrischen Leitfähigkeit beitragen und es sich somit um gemischte elektrische Leiter handelt. Da sich diese Arbeit jedoch hauptsächlich mit festen Lithiumionenleitern beschäftigt, soll an dieser Stelle speziell auf Ionenleitung im Festkörper eingegangen werden. Aufgrund der komplexen Mechanismen, die der Ionenleitung im Festkörper zugrunde liegen und Gegenstand aktueller Forschung sind, soll dieser Abschnitt nur einen Überblick über die Grundprinzipien der Ionenleitung in Festkörpern geben.
Ionenleitung in Kristallen baut auf Ionensprüngen zwischen benachbarten kristallographischen Positionen auf. Dabei muss eine Aktivierungsenergie überwunden werden, die von der Ladung und Größe des Ions und der lokalen Struktur des Migrationsweges abhängig ist. Eine übergeordnete Rolle spielt dabei die Kristallstruktur, die maßgeblich Aktivierungsenergie und Energielandschaft der mobilen Ionen bestimmt.[17] Strukturverzerrungen, Korngrenzen, Defekte und Fehlordnungen tragen zudem wesentlich zur Ionenleitfähigkeit bei. Ein Kristall der hohe Ionenleitfähigkeit besitzt, muss in der Regel folgende Eigenschaften besitzen:[18]

- Große Anzahl an mobilen Ionen einer Spezies.
- Große Anzahl an Leerstellen im Kristallgitter, um Ionensprünge zu ermöglichen.
- Kristallographische Positionen, die den Migrationspfad der Ionen bilden, müssen ähnliche potentielle Energien besitzen, um somit niedrige Aktivierungsenergien für Ionensprünge zu ermöglichen.

- Eine Kristallstruktur mit zusammenhängenden Diffusionspfaden.

- Das Anionengerüst sollte eine hohe Polarisierbarkeit aufweisen.

Für den Massen- und Ladungstransport von Ionen im Festkörper sind Defekte in deren Kristallgitter wichtig. Einen großen Beitrag zur Leitfähigkeit besitzen eindimensionale Punktdefekte, wie der Schottky- oder Frenkel-Defekt, die Leerstellen im Kristallgitter bilden (vgl. Abbildung 2.1).[19][20]

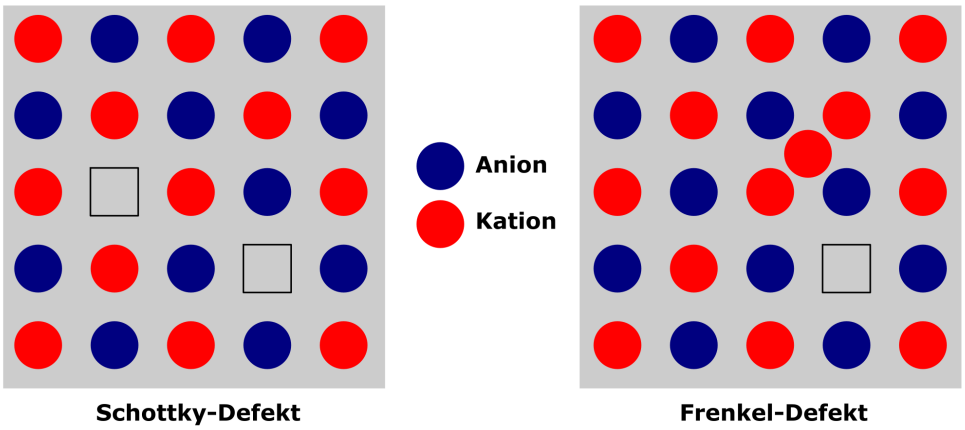


Abbildung 2.1 Links: Schottky-Defekt. **Rechts**: Frenkel-Defekt.[19][20]

Bei dem Schottky-Defekt bilden sich Leerstellen aus, die aufgrund des Fehlens eines Ionenpaares (Kation und Anion) erzeugt werden. Der Frenkel-Defekt generiert eine Leerstelle im Kristallgitter, indem ein Ion seinen ursprünglichen Gitterplatz verlässt und einen Zwischengitterplatz einnimmt. Beide Defekte verändern die Stöchiometrie und die Zusammensetzung des Kristalls nicht und zählen zu den intrinsischen Defekten.[18] Thermodynamisch ist es günstiger einen gewissen Grad an Defektkonzentration in einem realen Kristall vorzufinden, da bei einer gegebenen Temperatur die Entropie durch Fehlstellen im Kristall erhöht wird und somit einen negativen Energiebeitrag zur freien Energie des Systems beiträgt (vgl. Abbildung 2.2).[18]

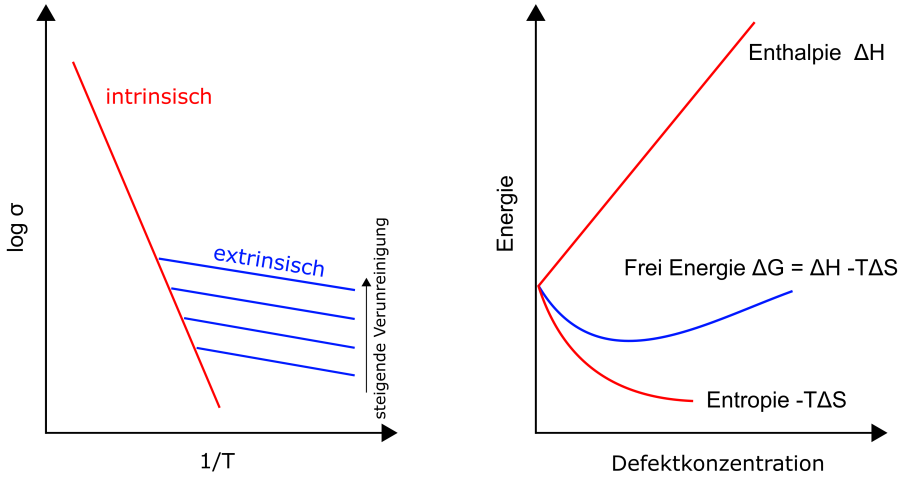


Abbildung 2.2 Links: Schema der Ionenleitfähigkeit eines Natriumchlorid-Kristalls mit intrinsischen (rot) und extrinsischen (blau) Beiträgen der Defektkonzentration. **Rechts**: Verlauf der freien Energie in Abhängigkeit von der Defektkonzentration.[18]

Mit steigender Temperatur wird dieser Beitrag größer und die Ionenleitfähigkeit steigt. Extrinsische Defekte hingegen werden durch die Substitution von Kristallen mit Fremdatomen (Dotierung) erzeugt. Je nachdem, ob sich dabei die Ladung des eingebrachten Ions von dem substituierten Ion unterscheidet, handelt es sich um eine isovalente oder aliovalente Substitution. Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips nach *Pauling* generieren aliovalente Substitutionen zusätzlich Leerstellen, die zur ionische Leitfähigkeit beitragen.[21] Die Anzahl der extrinsischen Defektkonzentration hängt somit direkt mit der eingebrachten Menge von Fremdatomen zusammen und ist temperaturunabhängig. Abbildung 2.2 zeigt die schematische Auftragung der Leitfähigkeit von Natriumchlorid gegen die Temperatur. Die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ist von der temperaturabhängigen intrinsischen Defektkonzentration bestimmt und bei niedrigen Temperaturen überwiegt die Defektkonzentration aus extrinsischen Anteilen.

Mathematisch kann die Ionenleitfähigkeit mit der Nernst-Einstein-Beziehung beschrieben werden:[22]

$$\sigma = \frac{q^2 \cdot c \cdot D}{k_B \cdot T} \tag{2.1}$$

Dabei ist σ die ionische Leitfähigkeit, q die Ladung der Ionen, c die Ladungsträgerkonzentration, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Die Nernst-Einstein-Beziehung in der oben dargestellten Form bezieht sich auf eine Ionenspezies und ist nur unter der Annahme gültig, dass die mobilen Ionen keinerlei Interaktion miteinander eingehen.[22] Rechnungen postulieren jedoch, dass diese Vereinfachung die Ionenleitung in Feststoffen unzureichend beschreibt, da die Interaktionen zwischen den einzelnen Ionen maßgeblich für hohe Ionenleitfähigkeiten verantwortlich sind.[23] Abbildung 2.3 postuliert den Unterschied der Aktivierungsenergien einer isolierten Ionen-Migration und einer konzertierten Ionen-Migration. Die Aktivierungsenergie der konzertierten Ionen-Migration ist kleiner als die Aktivierungsenergie der isolierten Ionen-Migration. Bei diesem Vorgang gewinnt einer der beiden Ionen an potentielle Energie und das andere Ion verliert potentielle Energie. In Summe ist die konzertierte Ionen-Migration nach dieser Rechnung energetisch günstiger und führt somit zu höheren Ionenleitfähigkeiten.

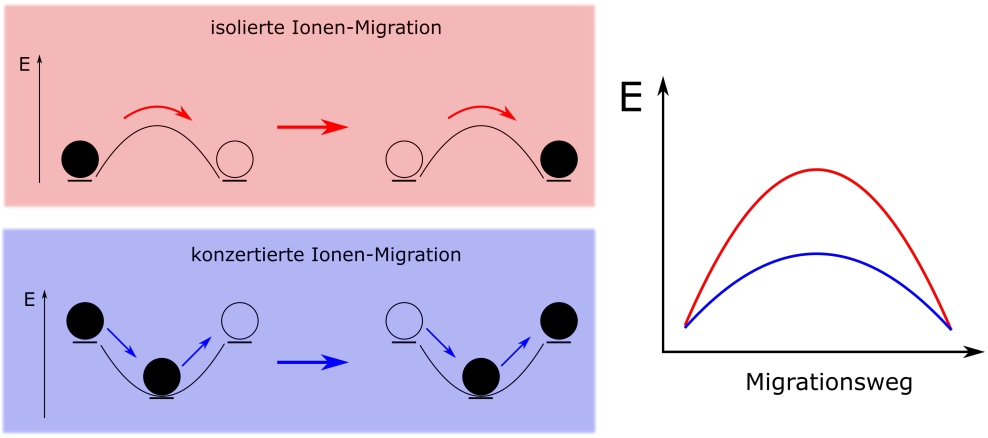


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung der Isolierten Ionen-Migration (rot) und der konzertierten Ionen-Migration (blau). Die Aktivierungsenergie (E) der isolierten Ionen-Migration ist dabei größer als die der konzertierten Ionen-Migration.[23]

2.2 Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopische Untersuchungen werden durch das Anlegen einer Wechselspannung U an einer Substanz durchgeführt. Dabei besitzt der eingebrachte Wechselstrom die Amplitude U_0, die Kreisfrequenz (ω) und die Phasenverschiebung ϕ_U:

$$U = U_0 \cdot sin(\omega t + \phi_U) \tag{2.2}$$

Bei gleicher Frequenz wird die Stromantwort I des Systems gemessen, dabei kann die Phasenverschiebung ϕ_I verschieden zu der Phasenverschiebung ϕ_U sein.

$$I = I_0 \cdot sin(\omega t + \phi_I) \tag{2.3}$$

Der komplexe Widerstand (**Impedanz**) kann aus dem Quotienten der eingebrachten Spannung U und dem detektierten Strom I berechnet werden. Dazu müssen Spannung U und Strom I in komplexe Größen umgewandelt werden:

$$\hat{U} = U_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_U)} \tag{2.4}$$

$$\hat{I} = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \phi_I)} \tag{2.5}$$

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{\phi_U - \phi_I} = Z \cdot e^{i\phi} = Z^{Re} - iZ^{Im} \tag{2.6}$$

Mithilfe der frequenzabhängigen Impedanz $\hat{Z}$ lassen sich Rückschlüsse auf das zu untersuchende System ziehen. Von besonderem Interesse in dieser Arbeit ist dabei die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit von möglichen Lithiumionenleitern. Zu diesem Zweck werden impedanzspektroskopische Untersuchungen vorzugsweise in Nyquist-Diagrammen dargestellt, um diese auszuwerten. Dazu ist eine Umformung der in Gleichung 2.6 dargestellten komplexen Impedanz $\hat{Z}$ notwendig, um Real- und Imaginärteil (*Re(Z)* und *Im(Z)*) der Impedanz aufzutrennen.

$$|Z| = \sqrt{(Z^{Re})^2 + (Z^{Im})^2} \tag{2.7}$$

$$\phi = arctan\left(\frac{Z^{Im}}{Z^{Re}}\right) \tag{2.8}$$

$$Z^{Re} = |Z| \cdot cos(\phi) \tag{2.9}$$

$$Z^{Im} = |Z| \cdot sin(\phi) \tag{2.10}$$

Die komplexwertige Impedanz $\hat{Z}$ kann somit in einem Nyquist-Diagramm (Abbildung 2.4) dargestellt werden, indem der negative Imaginärteil *Im(Z)* (allgemeine Konvention) auf der y-Achse aufgetragen ist und der Realteil *Re(Z)* der Impedanz auf der x-Achse aufgetragen ist. Der Frequenzverlauf der gemessenen Impedanzpunkte in einem Nyquist-Diagramm verläuft von links nach rechts zu niedrigeren Frequenzen.

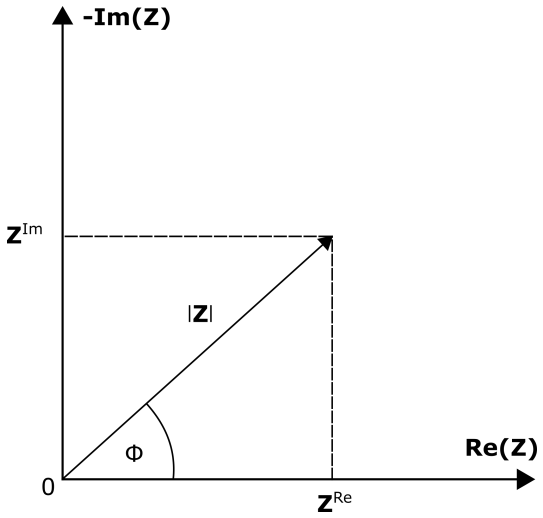


Abbildung 2.4 Impedanz $\hat{Z}$ in einem Nyquist-Diagramm aufgeteilt in Realteil *Re(Z)* und Imaginärteil *Im(Z)*.[24]

Um einen Prozess, wie z.B. Ionenleitfähigkeit in einem Material, mithilfe von Impedanzspektroskopie zu charakterisieren, werden die frequenzabhängigen Impedanzmesspunkte mithilfe von Ersatzschaltkreisen simuliert. Ein Ersatzschaltkreis besteht aus mehreren elektrischen Bauelementen, wie z.B einer Spule oder einem Kondensator. Abbildung 2.5 zeigt die wichtigsten Bauelemente auf, die notwendig sind, um einen Ersatzschaltkreis zu konstruieren.

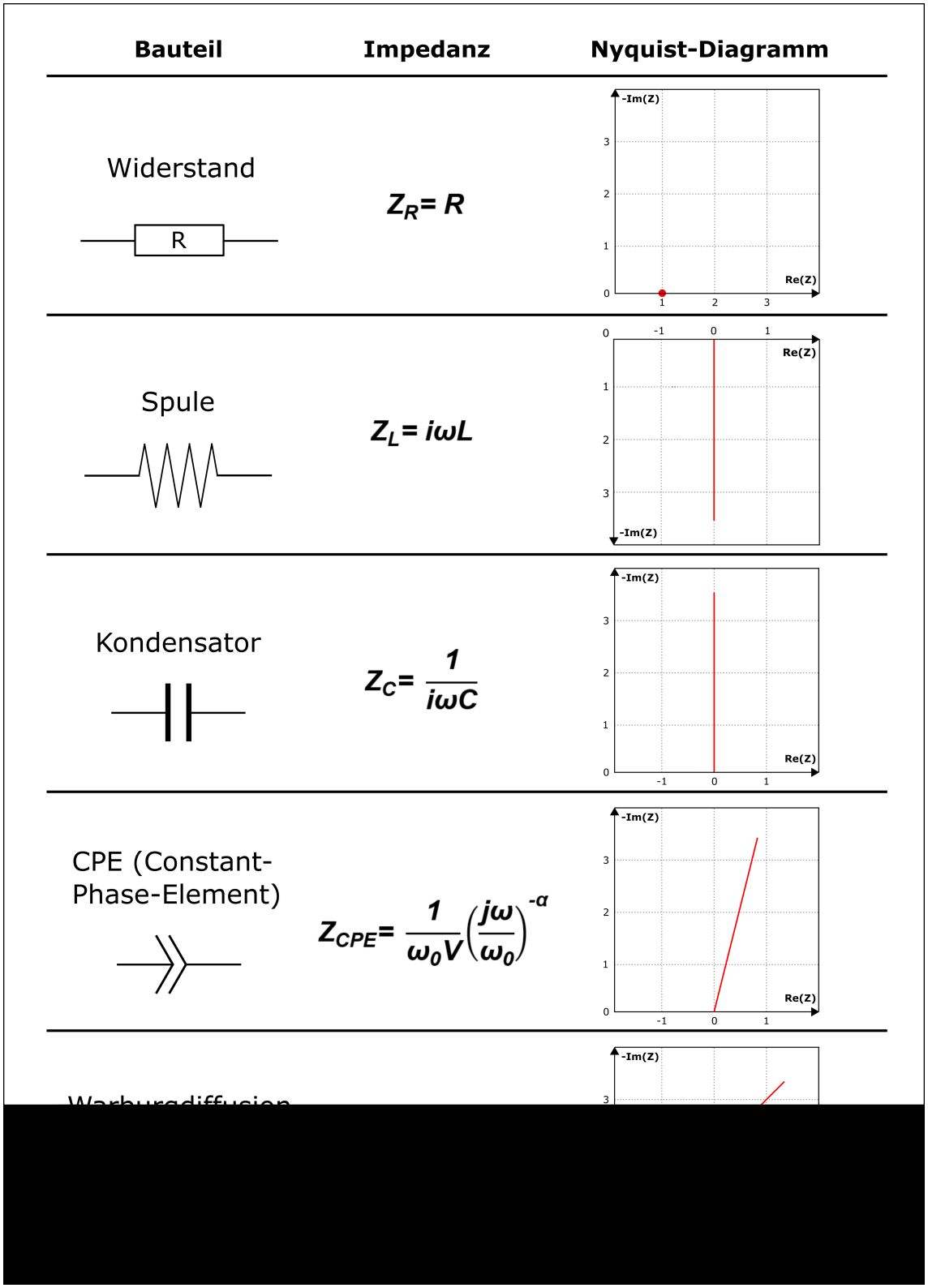


Abbildung 2.5 Auflistung der wichtigsten Bauelemente mit entsprechenden Impedanzantworten dargestellt in Nyquist-Diagrammen.[25]

Die Kombination einzelner Bauelemente zu einem Ersatzschaltkreis beschreibt einzelne oder mehrere physikalische Prozesse, wie z.B. die Diffusion von Ionen oder die Ausbildung von elektrischen Doppelschichten an Elektroden. Bei Übereinstimmung des Impedanzprofils des theoretischen Ersatzschaltkreises mit dem Impedanzverlauf der Probenmessung, können so physikalische Prozesse des Materials bestimmt werden. Im Folgenden sind mehrere Ersatzschaltkreise gezeigt, die unterschiedliche elektrische Eigenschaften einer Probe simulieren.
Abbildung 2.6 zeigt den Impedanzverlauf eines R-C-Schaltkreises zusammen mit dem Ersatzschaltkreis bestehend aus einem parallel geschaltetem Widerstand R und einem Kondensator C. Das Nyquist-Diagramm zeigt einen Halbkreis, an dessen Scheitelpunkt die maximale Kreisfrequenz erreicht ist. Daraus lässt sich die Kapazität des Kondensators herleiten:

$$C = \frac{1}{\omega_{max} \cdot R_1} \tag{2.11}$$

Der Impedanzverlauf eines R-C-Schaltkreises ist charakteristisch für die elektrische Leitfähigkeit eines Halbleiters.

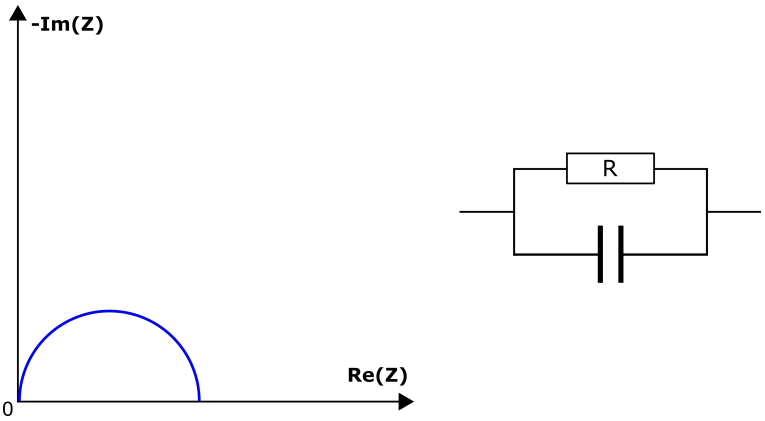


Abbildung 2.6 Nyquist-Diagramm eines R-C-Schaltkreises mit zugehörigem Ersatzschaltkreis.

Um den Impedanzverlauf einer polykristallinen Substanz mit Korngrenzen zu beschreiben, wird ein Ersatzschaltkreis aus zwei in Serie geschalteten R-C-Schaltkreisen erstellt (vgl. Abbildung 2.7). Das Nyquist-Diagramm zeigt dabei zwei nebeneinanderliegende Halbkreise. Der erste Halbkreis ist zurückzuführen auf die Impedanzantwort der Leitfähigkeit des Bulks. Der zweite Halbkreis geht auf die Korngrenzen der Substanz zurück und weist höhere Werte für die Kapazität des Kondensators auf. Häufig sind die Werte der Kapazitäten der Korngren-

zen und des Bulks sehr ähnlich, was zur einer Assimilierung der beiden Halbkreise führt. Im Nyquist-Diagramm kann somit nur ein Halbkreis detektiert werden und eine Auflösung der Kapazitäten ist nicht möglich.

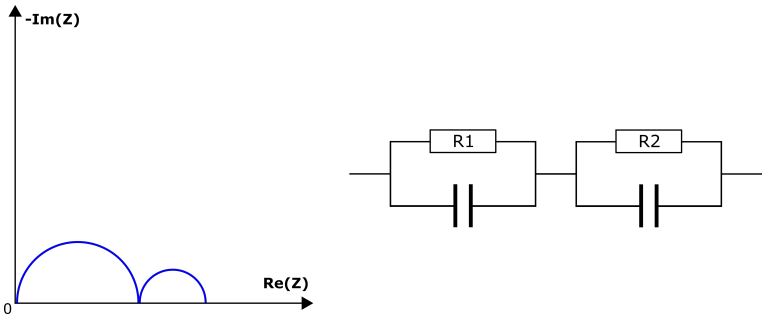


Abbildung 2.7 Nyquist-Diagramm einer polykristallinen Substanz mit Korngrenzen und zugehörigem Ersatzschaltkreis.

Der Ersatzschaltkreis in Abbildung 2.8 setzt sich aus einem R-C-Schaltkreis und einem in Serie geschaltetem CPE-Element zusammen. Das zugehörige Nyquist-Diagramm zeigt einen Halbkreis mit einem nachfolgendem linearen Anstieg des imaginären Anteils der Impedanz. Dieses Impedanzprofil ist charakteristisch für einen Ionenleiter, wobei der lineare Anstieg des imaginären Anteils der Impedanz auf die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht zurückzuführen ist und somit der kapazitive Anteil mit sinkender Frequenz steigt. Dies wird durch das in Serie geschaltete CPE-Element im Ersatzschaltkreis simuliert. Alternativ kann das CPE-Element durch eine Warburgdiffusion ersetzt werden, wenn der Phasenwinkel des linearen Anstiegs der Impedanz 45 ° beträgt. Der Exponent α des CPE-Elements nimmt dabei einen Wert von 0.5 an.

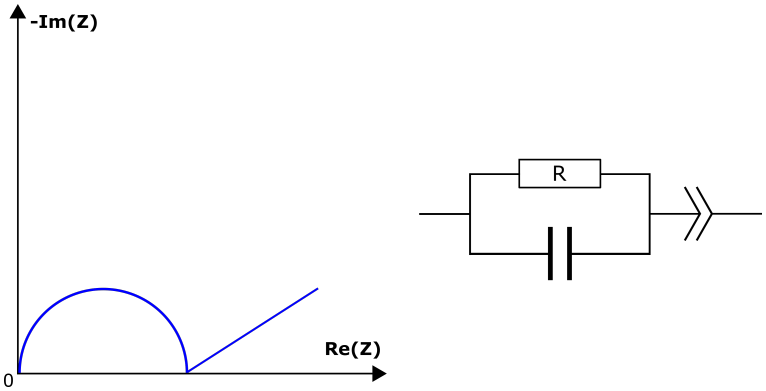


Abbildung 2.8 Nyquist-Diagramm eines Ionenleiters mit zugehörigem Ersatzschaltkreis.

Ist neben einem Halbkreis und einem linearen Anstieg der Impedanz bei niedrigen Frequenzen zusätzlich ein zweiter Halbkreis in dem Nyquist-Diagramm aufgetragen, handelt es sich um einen Ionenleiter, bei dem zusätzlich Korngrenzen einen Einfluss auf die Ioneneleitfähigkeit ausüben (vgl. Abbildung 2.9). Dies wird durch einen weiteren in Serie geschalteten R-C-Schaltkreis im Ersatzschaltbild simuliert. Wie bereits bei Abbildung 2.7 diskutiert, hängt die Ausprägung der beiden Halbkreise von den Werten der Kapazitäten ab.

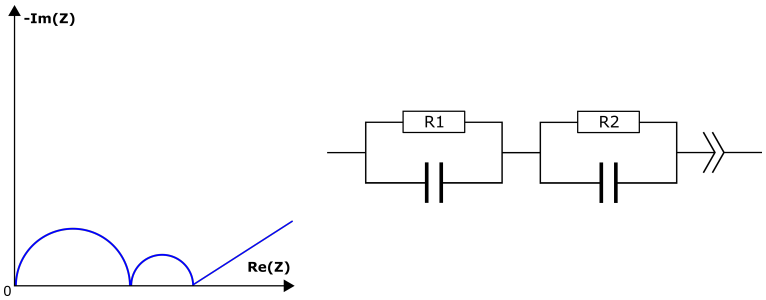


Abbildung 2.9 Nyquist-Diagramm eines Ionenleiters mit Korngrenzen und zugehörigem Ersatzschaltkreis.

Die Kapazitäten spielen einen wichtigen Aspekt bei der Zuordnung der Impedanzverläufe zu physikalischen Prozessen. Sie geben an, in welcher Zeitdomäne ein Prozess abläuft. Mithilfe von Tabelle 2.1 können die beschriebenen Kapazitäten unterschiedlichen Vorgängen zugeordnet werden.

Tabelle 2.1 Kapazitäten und deren physikalische Interpretation.[26]

Kapazität / F	Physikalischer Prozess
10^{-12}	Bulk-Leitfähigkeit
10^{-11}	Zweitphasenleitfähigkeit
10^{-11}-10^{-8}	Korngrenzenleitfähigkeit
10^{-10}-10^{-9}	Bulk-Ferroelektrizität
10^{-9}-10^{-7}	Oberflächenschicht
10^{-7}-10^{-5}	Proben-Elektroden-Zwischenphase
10^{-4}	elektrochemische Reaktionen

2.3 Mechanochemische Synthese

Eine Alternative zur klassischen Feststoffreaktion stellt die mechanoschemische Synthese von Feststoffen in einer Kugelmühle dar. Dieser Syntheseweg bringt zahlreiche präparative Vorteile mit sich, wie eine vergleichsweise schnelle und effiziente Umsetzung der Edukte ohne die Anwendung von hohen Temperaturen.[27] Zusätzlich können mit dieser Syntheseart nicht nur thermodynamisch stabile Verbindungen dargestellt werden, sondern auch kinetische Produkte, die mittels klassischer Feststoffreaktion nicht zugänglich sind.[28] Aufgrund der einfachen Handhabung, niedrigen Beschaffungskosten und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten stellt die mechanochemische Synthese in der Materialchemie eine häufig genutzte Methode dar, um neue Strukturen darzustellen und Eigenschaften dieser gezielt zu manipulieren.[29] Für die praktische Umsetzung der mechanochemischen Synthese stehen verschiedene Systeme zur Auswahl wie z.B. Walzmühlen, Prallmühlen, Rührwerkskugelmühlen oder Strahlmühlen.[30] Die Planetenkugelmühle ist jedoch aufgrund ihrer hohen Leistungsfähigkeit und Praktikabilität der am meisten verwendete Kugelmühlentyp in der Grundlagenforschung. Im Allgemeinem besteht eine Planetenkugelmühle aus einer Drehscheibe, in der zwei baugleiche Mahlbecher gegenüberliegend eingefasst sind (vgl. Abbildung 2.10).[27] Während eines Mahlvorgangs rotiert die Drehscheibe zusammen mit den Mahlbechern um ihre eigene Achse. Zusätzlich drehen sich die beiden Mahlbecher in entgegengesetzter Drehrichtung zur Drehscheibe um ihre eigene Achse. In den Mahlbechern befinden sich die Mahlkugeln zusammen mit der umzusetzenden Substanz.

In Abhängigkeit von der Geometrie und der Ausführung einer Planetenkugelmühle gibt es eine große Anzahl an Einflussparametern, die unterschiedlich starke Auswirkungen auf

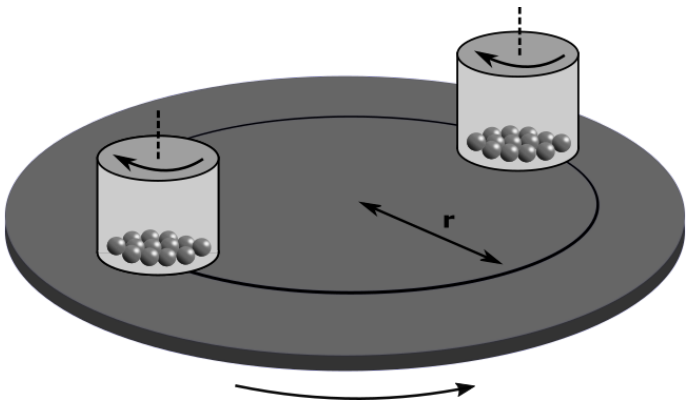


Abbildung 2.10 Schematische Zeichnung einer Planetenkugelmühle bestehend aus einer Drehscheibe und zwei identischen Mahlbechern gefüllt mit Mahlkugeln. Die Drehscheibe und die beiden Mahlbecher drehen sich um ihre eigene Achse in entgegengesetzte Richtungen.

den Mahlprozess und das Endergebnis haben. Zu den wichtigsten Einflussfaktoren gehören die Kugelgröße bzw. Kugelmasse und deren Anzahl, die Beschaffenheit der umzusetzenden Substanz (z.B. Partikelgröße), das Bechervolumen und deren Füllgrad, sowie die Rotationsgeschwindigkeit der Drehscheibe und der Mahlbecher.[28] Der Energieeintrag in das Mahlmedium findet durch die mechanische Energie der Mahlkugeln bzw. Mahlbecher auf die umzusetzende Substanz statt. Dabei kollidieren die Mahlkugeln untereinander oder zusammen mit dem Mahlbecher und übertragen die mechanische Energie auf die Substanz. Durch die mechanisch eingetragene Energie kommt es zur Feststoffreaktion der verwendeten Substanzen. Zudem wird Hitze beim Mahlvorgang freigesetzt, die einen zusätzlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik und die Diffusion im Festkörper ausübt.[31] Eine Feststoffreaktion mittels mechanochemischer Synthese wird zudem begünstigt durch das zerkleinern der Partikel, da kontinuierlich neue Oberflächen generiert werden an denen neue Feststoffreaktionen ablaufen können.[27] Dies trägt zu einer homogenen und vollständigen Umsetzung in vergleichbar kurzer Zeit bei. Durch den Aufprall der Mahlkugeln kann lokal hoher Druck erzeugt werden, der ebenfalls einen positiven Einfluss auf die Reaktion ausüben kann oder Phasenumwandlungen ermöglicht.[32] Neben den oben genanten Vorteilen von Planetenkugelmühlen besitzen Kugelmühlen im Allgemeinem jedoch den Nachteil, dass der Abrieb des Materials der Mahlbecher und der Mahlkugeln nicht zu vermeiden ist. Das abgetragene Material verunreinigt die umzusetzenden Substanzen und ändert deren Zusammensetzung.[27] In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, die ein Material aufweist besitzt die Art und

Weise der Synthese einen großen Einfluss. So ist z.B. die Ionenleitfähigkeit, die in dieser Arbeit von großem Interesse ist, maßgeblich durch die mechanochemische Synthese bestimmt. Durch den Mahlprozess erhöht sich das Maß an Fehlordnung in der Struktur, die Anzahl der Punkt-Defekte im Gitter und die Kristallitgröße der Pulver ist im Allgemeinem kleiner als in Substanzen, die mittels klassischer Feststoffreaktion dargestellt wurden.[28] Diese strukturellen Eigenschaften sind verantwortlich für das Maß an Ionenleitfähigkeit einer Substanz und können so gezielt manipuliert werden.

3 Experimentelles

3.1 Auflistung der verwendeten Elemente

Alle in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurden aus den entsprechenden Elementen der jeweiligen Zusammensetzungen dargestellt. Für die klassische Festkörpersynthese und die Herstellung von Verbindungen in der Kugelmühle wurden die Elemente wie in Tabelle 3.1 gezeigt verwendet. Die Elemente Germanium und Arsen wurden vor Gebrauch mit einem zusätzlichen Reinigungsschritt vorbereitet.

Tabelle 3.1 Liste der verwendeten Elemente.

Element	Reinheit	Form	Hersteller
Li	99%	Stücke	Merck
Si	aus Si-Wafer	Pulver	Siltronic
Sc	99.9%	Stücke	ChemPur
Ge	reduziert	Pulver	ChemPur
As	sublimiert	Pulver	ChemPur
Se	99.995%	Stücke	ChemPur
Sn	99.999%	Pulver	ChemPur

3.1.1 Reinigung von Arsen durch Sublimation

Durch Luftkontakt von elementarem Arsen bildet sich weißes As_2O_3. Um diese Verunreinigung von elementarem Arsen zu trennen, wurde eine Sublimation durchgeführt (vgl. Abbildung 3.1). Dafür wurde grobkörniges Arsenpulver in einen Schlenkrohr überführt und evakuiert. Der untere Anteil des Schlenkrohres, gefüllt mit Arsenpulver, wurde in einen Röhrenofen überführt und auf 300 °C für drei Tage erhitzt. Der obere Anteil des Schlenkrohres befand sich dabei außerhalb des Röhrenofens bei Raumtemperatur. Durch den damit vorliegenden Temperaturgradienten sublimierte das Arsenoxid an den oberen Teil des Schlenkrohres und konnte von dem reinen Arsenpulver separiert werden.

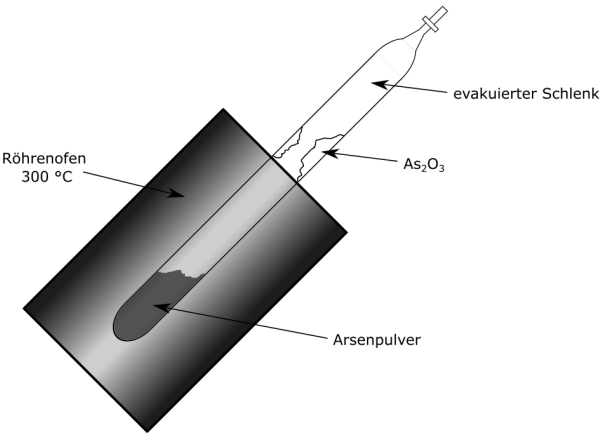


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Arsenreinigung durch Sublimation in einem Röhrenofen bei 300 °C.

3.1.2 Reinigung von Germanium durch Reduktion

Um käuflich erworbenes Germanium von Germaniumoxid (GeO_2) Rückständen zu befreien wurde Germaniumoxid (GeO_2) mit Wasserstoff zu elementarem Germanium und Wasser reduziert (vgl. Abbildung 3.2). Zu diesem Zweck wurde Germaniumpulver in einen offenen Quarzcontainer überführt und zentral in einem Quarzrohr platziert. Mittels einem Röhrenofens wurde das mit Germaniumpulver befüllte Quarzrohr auf 600 °C für 24 h erhitzt. Während dem erhitzen wurde das Quarzrohr mit einem Argonstrom gespült und kontinuierlich ein höherer Gasanteil an reinem Wasserstoff beigefügt bis zu einem Verhältnis von Argon zu Wasserstoff von 1 : 1. Die Verunreinigung Germaniumoxid (GeO_2) wurde somit im Wasserstoffstrom zu elementarem Germanium reduziert und das entstehende Wasser wurde im Gasstrom vom dem reduzierten Germanium unmittelbar entfernt.

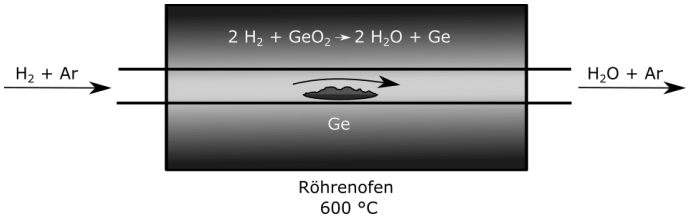


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der Germaniumreinigung durch Reduktion von Germaniumoxidrückständen (GeO_2) im Wasserstoffstrom bei 600 °C in einem Röhrenofen.

3.2 Probenpräparation

Alle Syntheseschritte sowie die darauffolgenden Charakterisierungen der vorgestellten Verbindungen wurden unter Luftausschluss durchgeführt, da die meisten Edukte und alle Produkte sauerstoff - und feuchtigkeitsempfindlich sind. Für klassische Feststoffreaktionen wurden zunächst die entsprechenden Elemente in einer Glovebox der Firma MBRAUN in einer Argon-Schutzgasatmosphäre in stöchiometrischen Mengen mit einer Analysenwaage der Firma *Sartorius* ($\pm$ 0.1 mg) eingewogen und in einen Graphitcontainer überführt. Unter Luftausschluss wurde der Garphitcontainer in eine Quarzampulle überführt und mit einem inneren Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Anschließend wurde die Quarzampulle zusammen mit dem Graphitcontainer mithilfe eines Knallgasbrenners luftdicht abgeschmolzen. Um die eingewogenen Elemente zur Reaktion zu bringen, wurden die präparierten Ampullen in Muffel- oder Röhrenöfen bei den entsprechenden Temperaturen und Zeitintervallen gelegt. Die Probenaufarbeitung nach dem Erhitzen der Reaktionsgemische wurde wiederum in einer mit Argon gefüllten Glovebox (Firma MBRAUN) durchgeführt.

3.3 Planetenkugelmühle

Mechanochemische Synthesen wurden mittels der Planetenkugelmühle PULVERISETTE 7 *premium line* der Firma *Fritsch* (vgl. Abbildung 3.3) durchgeführt. Die Funktionsweise einer Planetenkugelmühle ist in Abschnitt 2.3 erläutert. Das Becherinlay sowie die Mahlkugeln (10 Stück pro Mahlbecher mit einem Durchmesser von $\varnothing = 10$ mm) bestehen aus Zirconiumdioxid (ZrO_2), da dieses Material eine hohe Abriebfestigkeit besitzt. Im ersten Syntheseschritt wurden die Elemente in stöchiometrischen Mengen unter Schutzgasatmosphäre in die Mahlbecher mit einer Analysewaage der Firma *Sartorius* ($\pm$ 0.1 mg) eingewogen und zusammen mit den Mahlkugeln luftdicht verschlossen. Im Anschluss wurden die Mahlbecher in die Kugelmühle eingespannt und ein Mahlprogramm wurde gestartet. Standardmäßig wurden alle Proben mit 12 Mahlzyklen umgesetzt. Ein Mahlzyklus setzt sich zusammen aus einem 4-minütigen Mahlintervall gefolgt von einer 5-minütigen Mahlpause, um die Mahlbecher aufgrund der Hitzeentwicklung abzukühlen. Dabei wurden alle Proben mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 600 rpm (rotations per minute) umgesetzt. Für eine vollständige Umsetzung wurden für manche Proben mehr als 12 Zyklen angewendet. Um eine bessere Homogenisierung der Proben zu erhalten wurde der Reverse-Mode eingesetzt, der die

Drehrichtung nach jedem Mahlintervall ändert. Nach der Umsetzung in der Kugelmühle wurden die Substanzen in den Mahlbechern unter Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet und für mögliche weitere Syntheseschritte vorbereitet.



Abbildung 3.3 Links: Planetenkugelmühle (PULVERISETTE 7 *premium line*) der Firma *Fritsch*. Rechts: Mahlbecher mit Dichtungsring und Mahlkugeln.

3.4 Hochdruckversuche

Die in dieser Arbeit durchgeführten Hochdruckexperimente wurden mit einer Belt-Apparatur nach *Range* und *Leeb* durchgeführt.[33] Eine schematische Zeichnung der Belt-Apparatur ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Diese besteht aus drei Stahlmänteln in denen jeweils eine Hartmetallmatrize oder ein Druckstempel eingefasst ist. Der Druck wird über eine hydraulische Presse auf die Belt-Apparatur ausgeübt und drückt die beiden Druckstempel innerhalb der Hartmetallmatrize zusammen. So wird der Druck auf den Probenraum der Apparatur konzentriert. Im Inneren der Hartmetallmatrize befindet sich der Probenraum, der mit konischen Manschetten aus Pyrophyllit in die Hartmetallmatrize eingebettet ist. Der Probenraum besteht aus mehreren ineinander liegenden Probenzylinder und Scheiben aus unterschiedlichen Materialien (vgl. Abbildung 3.4). Der Probentiegel aus gesintertem Bornitrid befindet sich in einem Graphitcontainer, der wiederum von einem Zylinder aus Pyrophyllit umgeben ist. Ober- und unterhalb dieser Elemente befindet sich ein Molybdänring auf (bzw. unter) dem eine Korundscheibe in einem Eisenring eingefasst liegt. Der Graphitcontainer dient in diesem Versuchsaufbau als Heizelement, an dem ein Strom über den elektrischen

Kontakt aus Druckstempel, Eisenring und Molybdänscheibe angelegt werden kann. Die Probenpräparation wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurde die Proben mit einem Presswerkzeug zu einem zylinderförmigen Pellet geformt und in einen Bornitrid-Tiegel überführt. Dieser wurde anschließend in die weitere Probengeometrie eingebettet und in den Probenraum der Belt-Apparatur überführt. Druck, Temperatur und Haltedauer wurden spezifisch für das jeweilige Experiment gewählt.

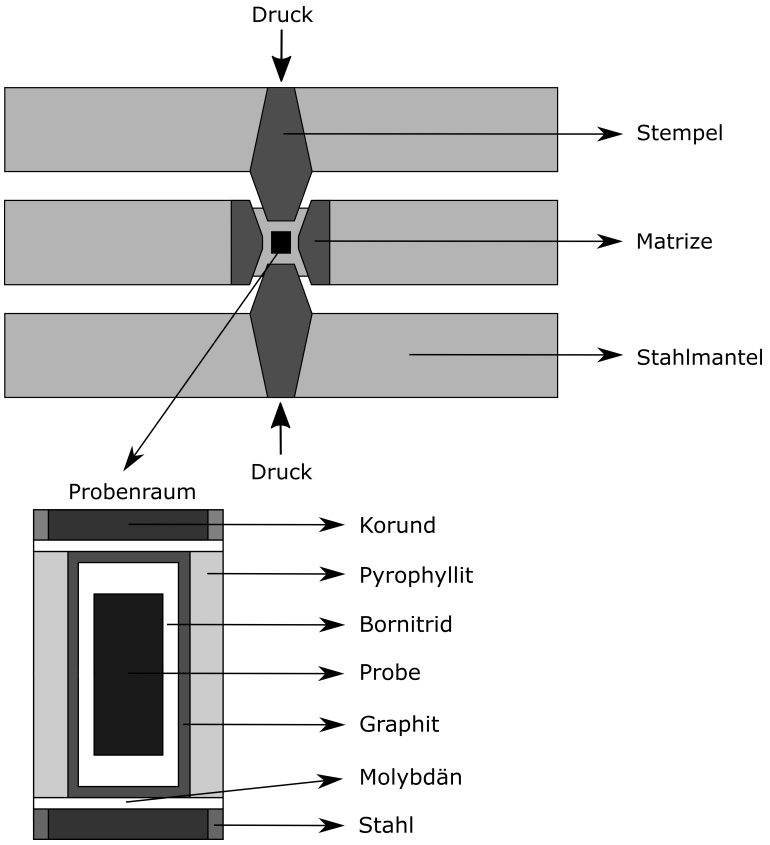


Abbildung 3.4 Schematische Zeichnung des Presswerkzeugs mit Probenraum der verwendeten Belt-Apparatur nach *Range* und *Leeb*.[33]

3.5 Charakterisierungsmethoden

3.5.1 Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Um die dargestellten Substanzen strukturchemisch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (**XRPD**-**X**-**R**ay **P**owder **D**iffraction) charakterisieren zu können, wurden diese aufgrund ihrer Luftempfindlichkeit unter Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt. Zuvor wurden die zu untersuchenden Pulver mit einem Achatmörser homogenisiert und fein gerieben. Abschließend wurden die Glaskapillaren unter Schutzgasatmossphäre mit Schliffett luftdicht verschlossen und mit einem Nadelbrenner abgeschmolzen. Für die Untersuchung der Zusammensetzung und Strukturaufklärung der Proben, wurden die präparierten Glaskapillaren mit einem STADI-P Pulverdiffraktometer der Firma *STOE & Cie GmbH* mit Debye-Scherrer-Geometrie untersucht. Alle Proben wurden mit $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung ($\lambda = 1.540\,598$ Å) gemessen, die mit einem Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde. Mittels einem *Dectris Mythen* 1K Detektor (Schrittweite von $2\theta = 0.015$ °) wurden die an der Probe gestreuten Röntgenstrahlen bei Raumtemperatur detektiert. Die Belichtungszeit wurde für jede Probe im Winkelbereich von $2\,° \leq 2\theta \leq 92\,°$ spezifisch angepasst, um qualitativ hochwertige Pulverdiffraktogramme aufzunehmen.
Für die röntgenographische Untersuchung von Substanzen bei erhöhten Temperaturen bis zu 900 °C wurde ein *STOE*-Kapillarofen 0.65, ausgestattet mit programmierbaren Aufheiz- und Abkühlraten, auf das Pulverdiffraktometer montiert. Aufgrund ihrer besseren Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen wurden für Hochtemperaturmessungen Kapillaren aus Quarzglas verwendet.
Die Auswertung und Datenbearbeitung der aufgezeichneten Pulferdiffraktogramme erfolgte mit den Programmen *WinXPow* der Firma *STOE & Cie GmbH* und *Jana2006*.[34][35] Reflexindizierungen und Gitterparameterverfeinerungen wurden mit *WinXPow* durchgeführt, wohingegen *Jana2006* für die Strukturlösung mittels Rietveld-Methode verwendet wurde. Mit dem Programmpaket *Diamond 4* wurden alle graphischen Darstellungen von Strukturen erzeugt.[36]

3.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

In dieser Arbeit wurden die spezifischen Leitfähigkeiten der Lithiumionen in den entsprechenden Verbindungen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie quantifiziert. Um Leitfähigkeits-

messungen an den Substanzen durchzuführen zu können, wurde die Probenpräparation in einer Glovebox durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einem Achatmörser zu einem feinem Pulver zermörsert und mit einem Stahlpresswerkzeug in einer hydraulischen Presse bei 6 t zu einem zylinderförmigen Pellet (Ø = 8 mm) gepresst. Die Probenpellets wurden in die Impedanzmesszelle (Entwurf nach Freudenthaler) überführt und wie in Abbildung 3.5 beschrieben mit Indiumplättchen (Ionenblockende Elektroden) kontaktiert.[37]

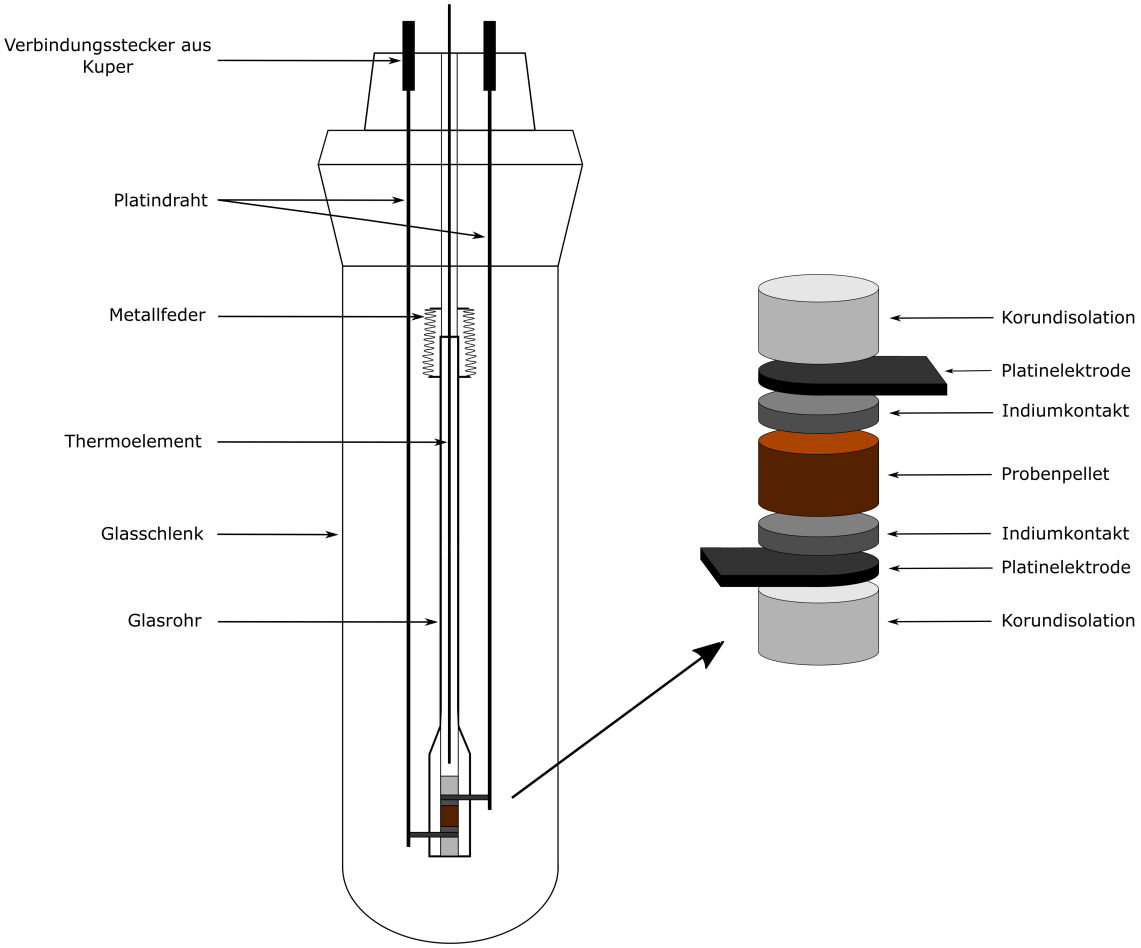


Abbildung 3.5 Schematische Zeichnung der Impedanzmesszelle mit detaillierter Beschreibung der Probengeometrie.

Um temperaturabhängige Messungen durchführen zu können, befand sich die gesamte Impedanzmesszelle in einem Röhrenofen, der über einem Eurotherm2404-Regler gesteuert wurde.

Messzelle und Röhrenofen befanden sich dabei in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmossphäre, um die luftempfindlichen Proben vor Zersetzung an Luft zu schützen. Die Impedanzmessungen wurden mit einer Zennium-Impedanzanlage der Firma *Zahner* durchgeführt die mittels der Software Thales Flink programmiert wurde.[38] Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus der Impedanzanlage ist in der Dissertation von *Huber* nachzulesen.[25] Die Impedanzspektren wurden standardmäßig in einem Frequenzbereich von 100 mHz bis 1 MHz mit einer Anregungspannung von 50 mV aufgenommen. Von 50 °C bis 100 °C wurden Messungen im Abstand von 10 °C durchgeführt. Dabei wurde nach einer Temperaturänderung die eingestellte Temperatur (Toleranz (± 2 °C)) für 20 min gehalten bevor eine Messung durchgeführt wurde, um das thermische Gleichgewicht der Probe zu gewährleisten. Insgesamt wurden für jede Probe zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Lithium-Ionen-Mobilität wurden nur Daten des letzten Abkühlzyklus verwendet und somit die Aufheizzyklen und der erste Abkühlzyklus nicht berücksichtigt, da der während der Messung laufende Sinterprozess zwischen der Probe und den Indiumkontakten zu einer besseren Datenqualität für den letzten Abkühlzyklus führte. Mit dem Programm *Zahner Analysis* wurden die gemessenen Impedanzspektren ausgewertet und der Realteil des Widerstandes R_{real} der Proben ermittelt.[38]
Um die spezifische Leitfähigkeit R_{spez} der Proben zu ermitteln, muss zunächst die Dichte des Probenpellets ρ_P aus dem Quotienten der Masse m_P und dem Volumen V_P des Pellets bestimmt werden (Gleichung 3.1). Zusammen mit der röntgenographische Dichte ρ_R kann der Korrekturfaktor k gebildet werden (Gleichung 3.3). Dabei wird die röntgenographischen Dichte ρ_R aus der Anzahl der Elementarzellen Z, der molaren Masse M, dem Probenvolumen V_P und der Avogadrozahl N_A berechnet (Gleichung 3.2). Die Multiplikation des Korrekturfaktors k mit dem Quotienten aus Probenfläche A und Probenlänge l und dem ermitteltem Realteil des Widerstandes ergibt den spezifischen Widerstand der Probe R_{spez} (Gleichung 3.4).

$$\rho_P = \frac{m_P}{V_P} \tag{3.1}$$

$$\rho_R = \frac{Z \cdot M}{V \cdot N_A} \tag{3.2}$$

$$k = \frac{\rho_P}{\rho_R} \tag{3.3}$$

$$R_{spez} = R_{real} \cdot k \cdot \frac{l}{A} \tag{3.4}$$

Der reziproke spezifischen Widerstand der Probe R_{spez} wird als spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} bezeichnet.

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}} \tag{3.5}$$

Mit Hilfe der Arrheniusgleichung konnte die Aktivierungsenergie E_a der mobilen Ionen bestimmt werden (Gleichung 3.6).[18] Wird der Ausdruck in Gleichung 3.6 logarithmiert, liegt ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Temperatur und der logarithmierten spezifischen Leitfähigkeit vor (Gleichung 3.7). Über den gemessenen Temperaturbereich kann somit die Steigung m ermittelt werden und die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden (Gleichung 3.8).

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{T \cdot k_B}} \tag{3.6}$$

$$ln\sigma_{spez} = ln\sigma_0 + (\frac{-E_a}{k_B}) \cdot \frac{1}{T} \tag{3.7}$$

$$m = (\frac{-E_a}{k_B}) => E_a = -m \cdot k_B \tag{3.8}$$

Abschließend soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass exakte Ergebnisse aus Impedanzmessungen mit Vorsicht zu betrachtet sind. Von *Ohno et al.* konnte in einem Ringversuch unabhängiger Forschungseinrichtung gezeigt werden, dass für die selben Referenzmaterialien unterschiedliche Leitfähigkeiten bestimmt wurden.[39] Die Standardabweichungen aller Proben betrug dabei 35 - 50%. Generell ist daher ein Vergleich von absoluten Leitfähigkeitswerten schwierig.

3.5.3 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die Differenzthermoanalyse (DTA) dient zur qualitativen thermischen Analyse der zu charakterisierenden Proben. Mit dieser Methode können strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit von der Temperatur, wie z.B. Phasenübergänge, detektiert werden. Zur thermischen Untersuchung wurde eine SETARAM TG-DTA 92.16.18 verwendet, die den Temperaturunterschied zwischen der untersuchten Probe und dem Messstandard Korund (Al_2O_3) aufzeichnet. Eine Standardmessung besteht dabei aus zwei Aufheiz- und zwei Abkühlzyklen (10 °C/min) in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C. Für die Messungen wurden die Proben in eine Quarzampulle (Ø = 2.0 mm) überfuhrt, im Anschluss evakuiert und eingeschmolzen, um einen Luftkontakt der Proben während der Messung zu vermeiden.

4 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch Druck

4.1 Literaturübersicht

Die binären Lithiumpnictogene Li_3Pn (Pn = N, P, As, Sb, Bi) wurden erstmals von *Zintl* und *Brauer* charakterisiert.[40][41] Für die Verbindung Li_3N konnte von *Rabenau et al.* und *Beister et al.* gezeigt werden, dass zwei hexagonale Modifikation (α- und β-Modifikation) von Li_3N existieren, deren Phasenumwandlung durch Druck induziert werden kann (vgl. Tabelle 4.1).[42][43] Eine kubische Modifikation (γ-Li_3N) wurde von *Lazicki et al.* bei einem Druck von 40 GP synthetisiert.[44] Wie in Tabelle 4.1 gezeigt, existiert für alle binären Lithiumpnictogene eine kubische Modifikation im Li_3Bi-Strukturtyp. Eine Modifikation mit dem hexagonalen Strukturtyp Na_3As ist für alle Lithiumpniktogene außer für Li_3Bi bekannt. Die Phasenumwandlungen vom einem hexagonalen zu kubischen Kristallsystem laufen mit zunehmender Periode der Pnictogene, bei milderen Druck- und Temperaturänderungen ab (γ-Li_3N: P = 40 GP, β-Li_3Sb: T > 650 °C). *Wegner et al.* begründen die zunehmende Stabilität des Li_3Bi-Strukturtyps mit dem steigendem metallischen Charakter der schwereren Homologen.[45]

Tabelle 4.1 Auflistung literaturbekannter Modifikationen der binären Lithiumpnictogene mit zugehörigen Gitterparametern und Umwandlungsbedingungen. Der mit (*) gekennzeichnete Gitterparameter ist ein theoretisch berechneter Wert.

Verbindung	Strukturtyp	Gitterparameter / Å	Umwandlungsbedingungen	Referenz
α-Li_3N	α-Li_3N	$a = 3.648(1)$, $c = 3.875(1)$		[42]
β-Li_3N	Na_3As	$a = 3.552(1)$, $c = 6.311(3)$	P = 0.6 GP	[43]
γ-Li_3N	Li_3Bi	$a = 4.273(2)$	P = 40 GP	[44]
α-Li_3P	Na_3As	$a = 4.264$, $c = 757.9$		[41]
β-Li_3P	Li_3Bi	$a = 5.93$	T = 700 °C, P = 4 GP	[46]
α-Li_3As	Na_3As	$a = 4.387$, $c = 7.810$		[41]
β-Li_3As	Li_3Bi	$a = 6.1909$ (ber.)*	P = 4.5 GP	[45][47]
α-Li_3Sb	Na_3As	$a = 4.701$, $c = 8.039$		[41]
β-Li_3Sb	Li_3Bi	$a = 6.559$	T > 650 °C	[41]
Li_3Bi	Li_3Bi	$a = 6.708$		[41]

Eine vollständige Charakterisierung für die kubische Modifikation β-Li_3As ist in der Literatur nicht zu finden. Der in Tabelle 4.1 angegebene Gitterparameter ist von *Wegner et al.*

nicht experimentell ermittelt worden, sondern wurde aus einer theoretischen Rechnung bestimmt. Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass die Verbindung Li_3As bei einem Druck von 1.5 GP einen Phasenübergang von dem hexagonalen Na_3As-Strukturtyp zu dem kubischen Li_3Bi-Strukturtyp aufweisen sollte.[45] In einer weiteren Literaturstelle von *Beister et al.* ist eine Druckangabe zu finden (4.5 GP) bei der diese Phasenumwandlung beobachtet sein soll, jedoch liegen dieser These keine experimentellen Belege zugrunde.[47] Aufgrund dieser unzureichenden Charakterisierung der Hochdruckmodifikation von Li_3As, wurden Anstrengungen unternommen, um die Existenz von β-Li_3As mit experimentellen Daten zu belegen.

4.2 Darstellung von α-Li_3As

Um die Phasenumwandlung von hexagonalem zu kubischen Li_3As charakterisieren zu können, wurde zunächst die hexagonale Modifikation von Li_3As dargestellt. Hierfür wurden die Elemente Lithium und Arsen in stöchiometrischen Mengen in einen Graphittiegel eingewogen. Für die Lithiumeinwaage wurde ein Überschuss von 10% verwendet. Der Probentiegel wurde in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen und in einen Röhrenofen überführt. Bei 650 °C (Aufheizrate: 0.5 °C/min) wurden die Elemente für 24 h umgesetzt, gefolgt von einem Abkühlen der Probe an Luft. Das braun-rote Pulver wurde nach der Feststoffreaktion mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und dessen Struktur charakterisiert. In Abbildung 4.1 ist das phasenreine Pulverdiffraktogramm mit dem Differenzplot der Rietveldanalyse von α-Li_3As dargestellt. α-Li_3As kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit den Gitterparametern $a = b = 4.377(1)$ Å, $c = 7.795(1)$ Å und $V = 129.35(1)$ Å^3 ($Z = 2$) und stimmt mit den Literaturdaten überein.[41] Die kristallographischen Daten der Rietveldanalyse, sowie die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 der Verbindung α-Li_3As sind in Tabelle A.2 und A.1 aufgelistet.

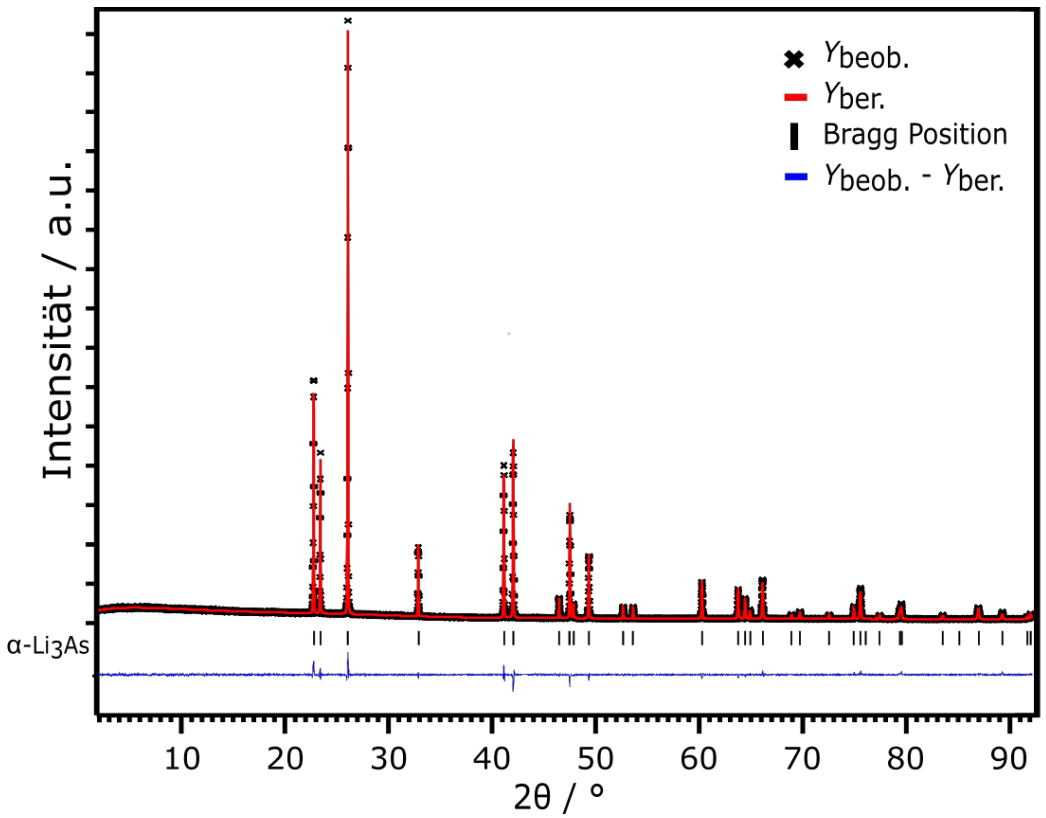


Abbildung 4.1 Pulverdiffraktogramm mit Rietveldanalyse der Verbindung α-Li_3As. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter dem Pulverdiffraktogramm in Blau dargestellt.

Die Struktur von α-Li_3As ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Arsenide bilden zusammen mit den Lithiumkationen Schichten (a - b Ebene), bestehend aus Sechsringen, aus. Eine weitere Lithiumlage befindet sich zwischen diesen Schichten ober- und unterhalb der Arsenide. Somit werden die Arsenide von einer trigonalen Bipyramide aus Lithiumkationen koordiniert.

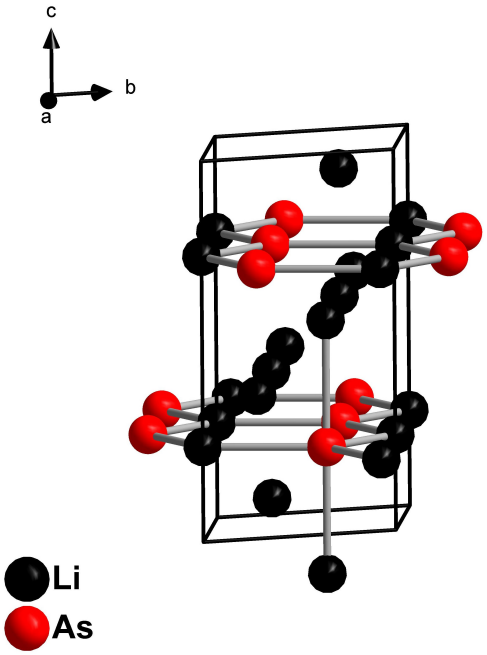


Abbildung 4.2 Hexagonale Struktur von α-Li_3As.

4.3 Darstellung von β-Li_3As

α-Li_3As wurde in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einen Bornitridtiegel überführt und dieser in den Probenraum der Belt-Apparatur platziert (vgl. Abbildung 3.4 in Kapitel 3.4). Die Belt-Apparatur wurde in eine hydraulische Presse eingespannt und ein Druck von 3.6 GP sowie eine Temperatur von 1350 °C angelegt. Diese Bedingungen wurden 72 h lang gehalten, bis der Druck und die Temperatur in sekundenschnelle auf normal Druck und Temperatur gequencht wurde. Nach dem Pressvorgang wurde der Probentiegel in eine Glovebox überführt und der Probeninhalt aufgearbeitet.

4.4 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Die Phasenumwandlung von Li_3As geht mit einer Farbänderung der Probe einher. α-Li_3As besitzt die Farbe Braun-Rot und das Pulver nach Druckumwandlung weist die Farbe Hellgrau auf. Das Pulverdiffraktogramm nach dem Hochdruckversuch von Li_3As ist in Abbildung 4.3 aufgetragen. Als Hauptphase konnte eine kubische Zelle mit dem Gitterparameter $a = 6.2148(1)$ Å indiziert werden (vgl. Tabelle A.3). Dabei handelt es sich um die β-Modifikation

von Li_3As im Li_3Bi-Strukturtyp, die von *Wegner et al.* mittels theoretischen Rechnungen beschrieben wurde (vgl. Abbildung 4.4). Aus diesen Berechnungen geht ein Gitterparameter von $a = 6.1909\,Å$ hervor, der von dem experimentell ermittelten Gitterparameter um ca. 0.4% abweicht (negative Intensitäten in Rot, vgl. Abbildung 4.3). Die mit blauen Sternen markierten Intensitäten in Abbildung 4.3 stammen von der α-Modifikation von Li_3As (indiziert mit $a = 4.396(16)\,Å$ und $c = 7.806(21)\,Å$, vgl. Tabelle A.4) und lässt auf eine unvollständige Phasenumwandlung von hexagonalem zu kubischen Li_3As schließen (Änderungen der Versuchsbedingungen führten zu keinem besseren Ergebnis). Die zwei Intensitäten, die mit grünen Sternen markiert sind (Abbildung 4.3), lassen sich möglicherweise einer weiteren hexagonalen Phase zuordnen. Aufgrund der geringen Intensitäten konnte jedoch keine genauere Bestimmung durchgeführt werden.

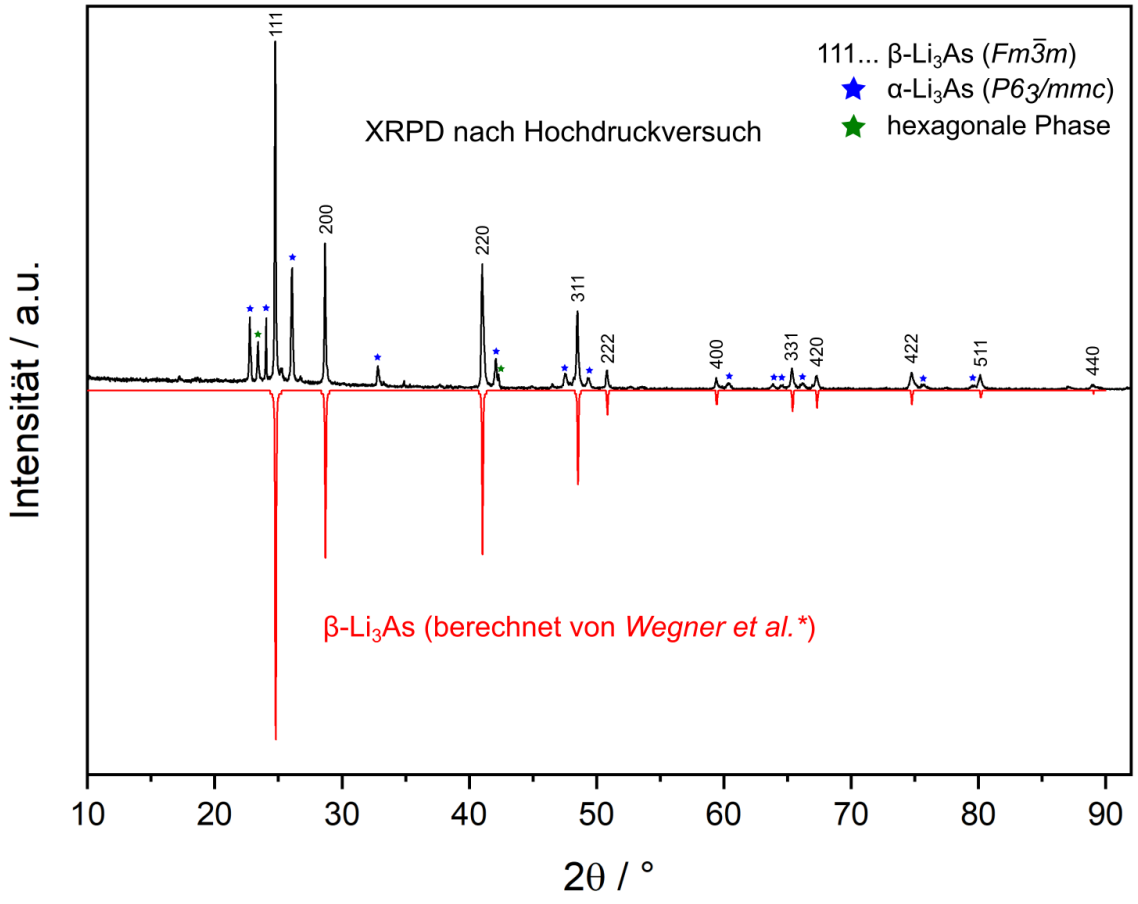


Abbildung 4.3 Pulverdiffraktogramm nach Hochdruckversuch (schwarz) mit berechnetem Intensitäten (rot) der β-Modifikation von Li_3As von *Wegner et al**.[45]

Bei der vorliegenden Phasenumwandlung handelt es sich um eine gehemmte Druckumwandlung, da eine Rückreaktion von der kubischen zur hexagonalen Modifikation bei Raumdruck und -temperatur nicht stattfindet. Die Hemmung der Phasenumwandlung könnte daran festzumachen sein, dass bei der kubisch zu hexagonalen Phasenumwandlung Bindungen gebrochen und neu geknüpft werden müssen, wie von *Range* beschrieben.[48]

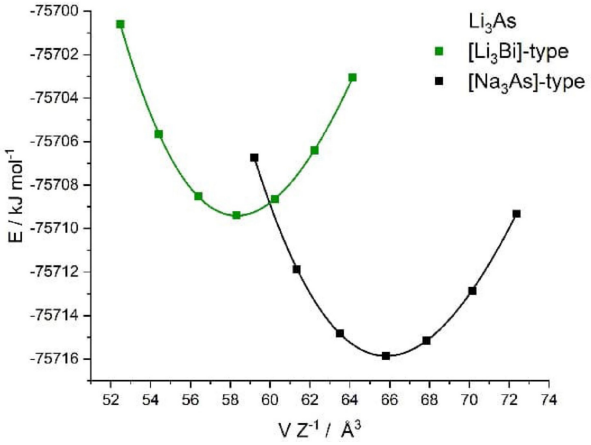


Abbildung 4.4 Energie gegen Volumen Kurven von Li_3As für den Na_3As-Strukturtyp und den Li_3Bi-Strukturtyp. Eine Druckanwendung sollte eine Phasenumwandlung vom hexagonalem zu kubischen Strukturtyp verursachen, da der kubische Strukturtyp bei niedrigeren Volumina stabiler ist. ©2022 Florian Wegner, Franziska Kamm, Dr. Florian Pielnhofer, Prof. Dr. Arno Pfizner. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie published by Wiley-VCH GmbH.

Die Struktur von β-Li_3As wird von einer kubisch flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung der Arsenide aufgespannt, deren Oktaeder- und Tetraederlücken mit Lithiumkationen besetzt sind (vgl. Abbildung 4.5). Die Struktur besitzt den Li_3Bi-Strukturtyp mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225).

Im Vergleich zu der hexagonalen Modifikation steigen in der kubischen Struktur die Koordinationszahlen der Ionen. So wird das Arsenid im Hexagonalem von fünf Lithiumkationen in einer trigonalen Bipyramide koordiniert, wohingegen das Arsenid in der kubischen Modifikation von sechs Lithiumkationen in einem Oktaeder koordiniert wird. Höhere Koordinationszahlen in der kubischen Modifikation gehen mit einer niedrigeren Dichte der hexagonalen Modifikation (2.46 g·cm^{-3}) im Vergleich zu der kubischen Modifikation (2.65 g·cm^{-3}) einher. Diese Dichtedifferenz stellt die thermodynamische Triebkraft der Phasenumwandlung

von hexagonalem zu kubischen Li_3As bei hohen Drücken dar.

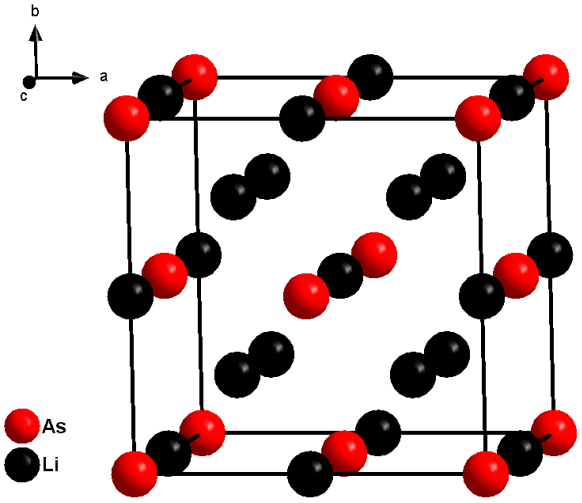


Abbildung 4.5 Kubische Struktur von β-Li_3As im Li_3Bi-Strukturtyp.

4.5 Zusammenfassung

In Kapitel 4 konnte die bislang experimentell nicht belegte kubische Hochdruckmodifikation von Li_3As mittels Hochdrucksynthese in einer Belt-Apparatur dargestellt werden und deren Struktur durch Röntgenbeugungsexperimente charakterisiert werden. Somit wurde gezeigt, dass alle binären Lithiumpnictogene (Li_3Pn, Pn = N, P, As, Sb, Bi) eine kubische Modifikation im Li_3Bi-Strukturtyp besitzen. Eine vollständige Strukturlösung von β-Li_3As bleibt noch offen, da die Struktur nur aus den Gitterparametern der indizierten Reflexe bestimmt wurde. Zudem konnte keine vollständige Phasenumwandlung in den Pulverdiffraktogrammen aufgezeichnet werden. Durch die indizierten Gitterparameter konnte jedoch das von *Wegner et al.* berechnete Strukturmodell experimentell bestätigt werden und die Existenz der kubischen Hochdruckmodifikation von Li_3As nachgewiesen werden.[45] Abbildung 4.6 zeigt die wichtigsten Erkenntnisse aus Kapitel 4 in einer schematischen Übersicht.

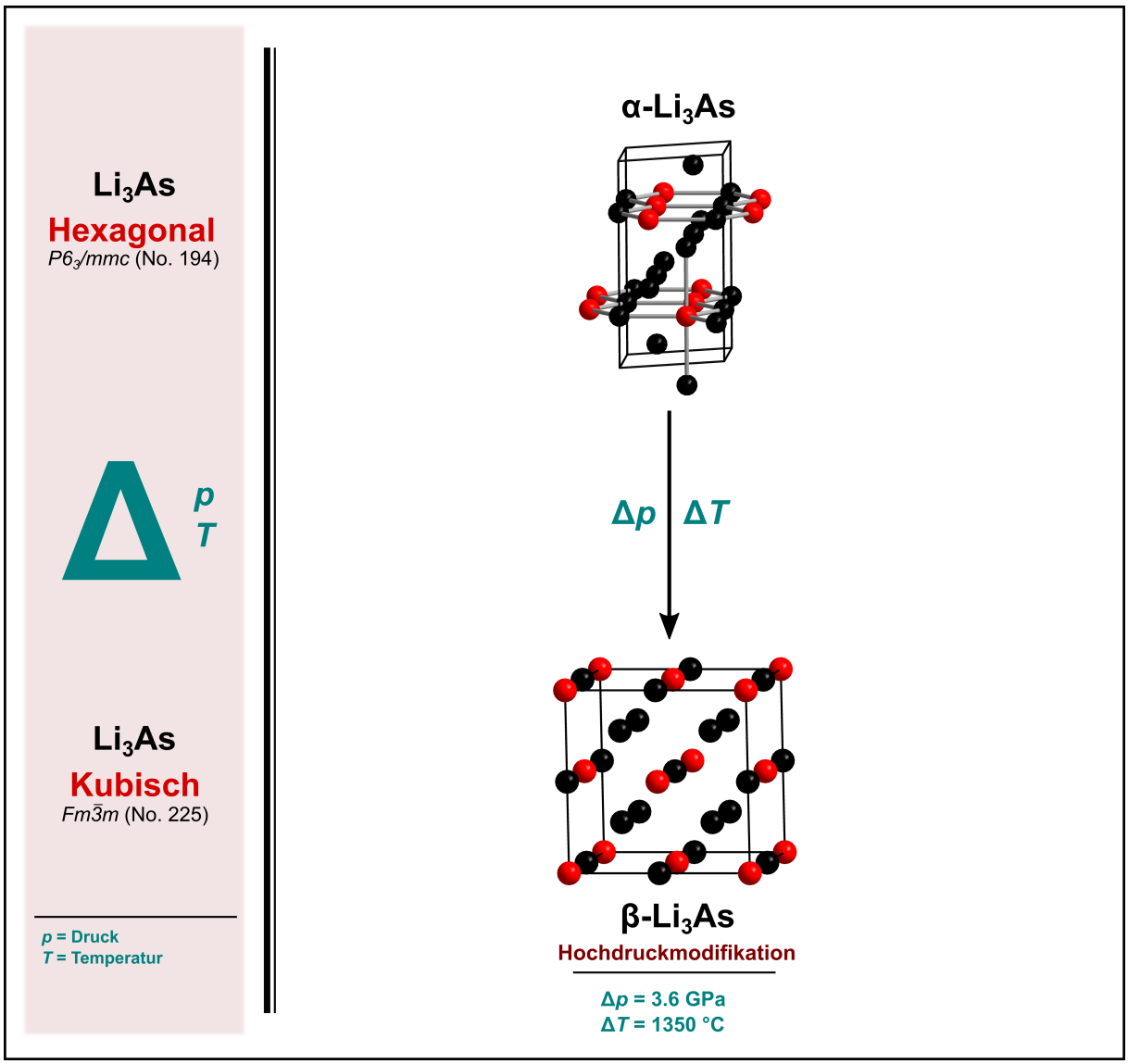


Abbildung 4.6 Schematische Übersicht über die Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As durch gezielte Manipulation der thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p und Temperatur T.

5 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch aliovalente Kationensubstitution

In diesem Kapitel werden Verbindungen vorgestellt und diskutiert, die durch die aliovalente Substitution der Lithiumkationen im hexagonalen Li_3As zu kubischen Strukturen stabilisiert werden können. Für die Substitution von Lithiumkationen können Kationen der Haupt- (Kapitel 5.1) und Nebengruppenelemente (Kapitel 5.3) verwendet werden, sowie die Kombination mehrerer Kationen der Hauptgruppenelemente (Kapitel 5.2). Die Strukturen der Verbindungen wurden mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert, deren Eigenschaften untersucht, mit literaturbekannten Verbindungen verglichen und eingeordnet.

5.1 Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn)

5.1.1 Literaturübersicht

Bei den Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) handelt es sich um eine formale Substitution von Lithiumkationen in hexagonalem Li_3As mit Kationen der Hauptgruppenelemente. Durch die aliovalente Substitution wird eine ternäre kubische Phase mit dem jeweiligen Hauptgruppenelement gebildet. Für das System Li-HG-As (HG = Hauptgruppenelement) sind bisher nur vier Verbindungen mit einem kubischen Kristallsystem bekannt. *Nowotny et al.* beschreibt die Verbindung LiMgAs als Flussspatphase, wobei die Magnesiumkationen eine flächenzentrierte kubisch dichteste Kugelpackung aufspannen, die Lithiumkationen alle Oktaederlücken besetzen und die Hälfte der Tetraederlücken mit Arsenanionen besetzt werden.[49] Damit strukturell eng verwandt ist die Verbindung $Li_{9.3}Ge_{0.66}As_4$, beschrieben in der Dissertation von *Lee*.[50] Die Verbindungen Li_5SiAs_3 und Li_5GeAs_3, charakterisiert von *Juza et al.* im Jahr 1954, begründen die Strukturfamilie der Lithiumarsenidotetrelate und stellen die einzigen Vertreter ternärer, kubischer Lithiumarsenide dar, dessen Anionengitter von Arseniden ausgebildet werden.[51] Die flächenzentrierte kubisch dichteste Kugelpackung der Arsenide bildet Tetraederlücken aus, die mit einer Mischbesetzung des Tetrelkations und des Lithiumkations (1:5) besetzt sind.

Tabelle 5.1 Literaturübersicht bekannter Verbindungen in dem ternärem System Li-*Tt*-*Pn* (*Tt* =Si, Ge, Sn, *Pn* = N, P, As).

Li-*Tt*-*Pn*	Si	Ge	Sn
N	$LiSi_2N_3$[52] Li_2SiN_2[54] Li_5SiN_3[51] Li_8SiN_4[55] $Li_{14}Si_2N_{7,33}$[56] $Li_{18}Si_3N_{10}$[55] $Li_{21}Si_3N_{11}$[55]	$LiGe_2N_3$[53] Li_5GeN_3[51]	
P	$LiSi_2P_3$[57] Li_2SiP_2[57] $Li_3Si_3P_7$[61] Li_5SiP_3[51] Li_8SiP_4[64] $Li_{10}Si_2P_6$[61] $Li_{14}SiP_6$[65] $Li_{10.68}Si_5P$[58]	$LiGe_3P_3$[58] Li_2GeP_2[58] Li_5GeP_3[51] Li_8GeP_4[63] $Li_{10.1}Ge_5P$[58] $Li_{14}GeP_6$[62]	$Li_{0.62}Sn_{2.38}P_2$[59] Li_8SnP_4[60] $Li_{14}SnP_6$[62]
As	$LiSi_3As_6$[66] $Li_3Si_7As_8$[69] Li_2SiAs_2[66] Li_5SiAs_3[51] Li_8SiAs_4[70]	$Li_{1.08}Ge_{4.92}As_7$[67] $Li_{0.87}Ge_{2.87}As_{3.13}$[69] Li_2GeAs_2[70][50] Li_5GeAs_3[51] Li_8GeAs_4[70][50] $Li_{9.3}Ge_{0.66}As_4$[50] $Li_{21}Ge_4As_{13}$[70]	$Li_{1-x}Sn_{2+x}As_2$[68]

Eine kritische wissenschaftliche Betrachtung dieses Strukturmodells lässt aus aktueller Sicht jedoch zweifeln, ob die Besetzungsverhältnisse der Tetraederlücken und der Lithiumgehalt der Verbindungen korrekt bestimmt wurden. So wird in mehreren Literaturstellen darauf hingewiesen, dass die ebenfalls in dieser Veröffentlichung charakterisierten isotypen Lithiumphosphidotetrelate Li_5SiP_3 und Li_5GeP_3 nicht reproduziert werden konnten und eine vollständige Aufklärung der Struktur nicht zweifelsfrei bestätigt werden kann.[61][57][64] Unabhängig von der Richtigkeit der vorgeschlagenen Struktur von Li_5SiAs_3 und Li_5GeAs_3 konnte *Juza et al.* eindeutig zeigen, dass durch die aliovalente Substitution von Lithiumkationen in Li_3As durch tetravalente Silizium- oder Germaniumkationen eine kubische ternäre Phase stabilisiert werden kann.[51]
Die Lithiumarsenidotetrelate $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) lassen sich zu der übergeordneten Stoffklasse der Lithiumpnictogenidotetrelaten zuordnen. Eine Übersicht bekannter Verbindungen des ternären Stoffsystems bestehend aus den Elementen Lithium, Tetrel und Pentel ist in Tabelle 5.1 gezeigt. In Abhängigkeit des Lithiumanteils der Verbindungen weisen die Strukturen der Lithiumpnictogenidotetrelate häufig Strukturen auf, die aus unterschiedlich miteinander verknüpften Tetraedern aufgebaut sind. Die Zentralatome dieser Tetraeder bestehen aus den Tetrelen und die Ecken der Tetraeder werden von den Pentelen besetzt. Durch Verknüpfung dieser Tetraeder können Ketten, Schichten oder 3D-Gerüste gebildet werden oder diese Tetraeder liegen isoliert vor. Zwischen diesen negativ geladenen Teilstrukturen befinden sich die Lithiumkationen, die in Abhängigkeit von der Struktur unterschiedlich gute Lithiumionenleitfähigkeiten aufweisen. Besonders hohe Leitfähigkeiten (ca. 1 $mS{\cdot}cm^{-1}$ bei Raumtemperatur) wurden für die kubischen Lithimuphosphidotetrelate $Li_{14}TtP_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) von *Fässler et al.* gefunden.[65][62] *Kovnir et al.* konnte mittels elektrochemischer Interkalation von Lithium in SiAs und GeAs Schichtverbindungen darstellen (z.B $Li_{0.87}Ge_{2.87}As_{3.1}$ und $Li_3Si_7As_8$) und hohe Kapazitäten (950 $mAh{\cdot}g^{-1}$) für SiAs und GeAs als Anodenmaterial charakterisieren.[69] Die Lithiumpnictogenidotetrelate stellen somit eine strukturell vielseitige Stoffklasse dar, deren Materialeigenschaften potentielle Anwendungen für Lithiumionenleiter oder Elektrodenmaterialien in Lithiumionenbatterien in Aussicht stellen.
In diesem Kapitel werden die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) als neue Vertreter der Lithiumarsenidotetrelate vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Strukturen charakterisiert.

5.1.2 Darstellung

Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) konnten mittels einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Im ersten Schritt wurden die Elemente in stöchiometrischen Mengen (Lithiumüberschuss: 6 %, Arsenüberschuss: 2.5 %) in einen Kugelmahlbecher eingewogen und in die Kugelmühlapparatur überführt. Die Elementgemische wurden bei 600 rpm mit 12 Mahlzyklen umgesetzt. Im zweiten Schritt wurde das gemahlene Pulver in einen Graphittiegel überführt und dieser in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen. Die Proben wurden in einen Röhrenofen bei 700 °C ($Li_{14}GeAs_6$ und $Li_{14}SnAs_6$) bzw. 650 °C ($Li_{14}SiAs_6$) für 24 h umgesetzt (Aufheizrate 0.5 °C/min) und im Anschluss auf Raumtemperatur gequencht. Alle Verbindungen sind äußerst empfindlich gegenüber Luftkontakt oder Feuchtigkeit.

5.1.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Nach der mechanochemischen Umsetzung der stöchiometrischen Elementmischungen (Li:Tt:As = 14:1:6) wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen (Abbildung 5.1), deren kubischen Beugungsmuster mit hohen Intensitäten bereits dem Produkt zugeordnet werden konnten. Die Verbindung Li_3As und nicht umgesetztes elementares Germanium sind in geringen Mengen als Nebenphasen in den Pulverdiffraktogrammen der Verbindungen $Li_{14}SiAs_6$ und $Li_{14}GeAs_6$ vorhanden (die Verbreiterung der Reflexe ist auf die Mikrokristallinität nach dem Mahlen in der Kugelmühle zurückzuführen). Im Fall von der Siliziumverbindung führt eine zunehmende Anzahl an Mahlzyklen zu geringeren Intensitäten von Li_3As. Daher hängt der Abschluss der Reaktion zwischen den Elementen im Mahlprozess von der Dauer (höherer Energieeintrag über die Zeit) des Kugelmühlenexperiments ab. Bei $Li_{14}GeAs_6$ ist nach dem Mahlvorgang in der Kugelmühle nicht umgesetztes elementares Germanium vorhanden. Die Durchführung zusätzlicher Mahlzyklen zeigte keine Verbesserung. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die kugelgemahlenen Elementmischungen eine zusätzliche Umsetzung bei hohen Temperaturen benötigen, um die vollständige Umwandlung in die ternären Phasen sicherzustellen. Die Reaktionsmischung mit Zinn zeigt nach dem Mahlen in der Kugelmühle keine Nebenphase.

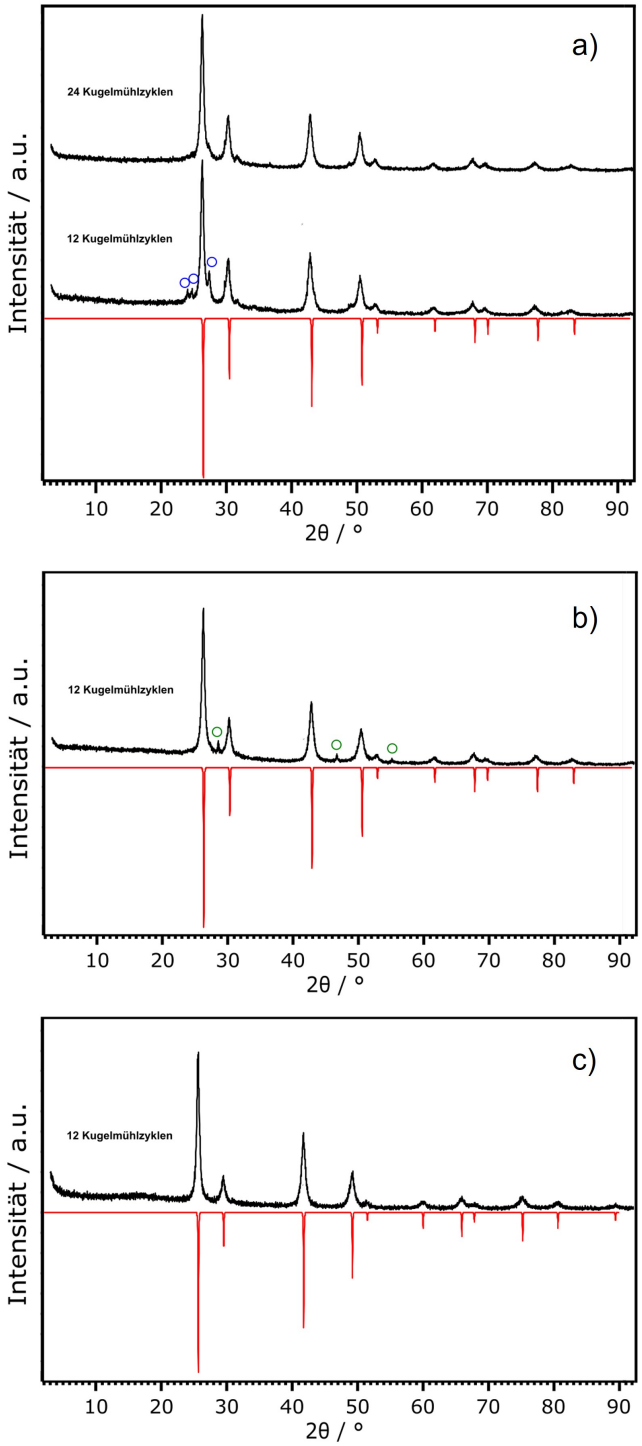


Abbildung 5.1 Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Verbindungen **a**: $Li_{14}SiAs_6$ (Elementares Germanium als Nebenphase mit grünen Kreisen markiert), **b**: $Li_{14}GeAs_6$ (Nebenphase Li_3As mit blauen Kreisen markiert) und **c**: $Li_{14}SnAs_6$ nach dem mechanochemischen Syntheseschritt verglichen mit den berechneten Intensitäten (rot) der Verbindungen.

Nach der Umsetzung im Ofen kristallisieren die Lithium-reicheren Arsenidotetrelate $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in der hoch symmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit den Gitterparametern $a = 6.131(1)$ Å ($Li_{14}SiAs_6$), 6.143(1) Å ($Li_{14}GeAs_6$) und 6.193(1) Å ($Li_{14}SnAs_6$). Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme mit Rietveld-Analysen der phasenreinen Verbindungen sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden die isotypen Phosphidotetrelate $Li_{14}TtP_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) als anfängliches Strukturmodelle verwendet, wobei die Phosphorpositionen durch Arsenlagen ausgetauscht wurden.[65][62] Die vollständigen kristallographischen Daten, sowie die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) sind in Tabelle 5.3 und 5.2 aufgelistet. Eine Auswahl an Koordinationspolyedern zur Veranschaulichung der Struktur ist in Abbildung 5.4 gegeben.

Die Kristallstruktur kann als flächenzentriertes kubisches Gitter aus Arsenatomen beschrieben werden, in dem alle Tetraederlücken von einer gemischten Position aus Li1 und dem entsprechenden Tetrel (Verhältnis Lithium/Tetrel: 11:1) besetzt sind (Abbildung 5.2). Eine zweite Lithium Position (Li2) besetzt alle Oktaederlücken mit einem S.O.F. von 0.5. Da die Strukturlösungen der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) aus Pulverdiffraktogrammdaten ermittelt wurden und keine ausreichenden Pulvermengen darzustellen waren, um Pulverdiffraktogramme mit Neutronenstrahlung zu untersuchen, ergeben sich mehrere Einschränkungen hinsichtlich der Strukturlösung. Das Besetzungsverhältnis der Tetraederlücken von Lithium- und Tetrelkation im Verhältnis 1:11 wurde entsprechend der stöchiometrischen Mengen der Tetrel- und Lithium-Einwaage festgelegt, da die Elektronendichten (bestimmt aus Pulverdiffraktogramm Daten) von Silizium und Lithium auf derselben kristallographischen Position nicht unterscheidbar sind. Das Fehlen von Nebenphasen, sowie der niedrigste Wert der Restelektronendichte für die angenommene Verteilung, unterstützen diese Strukturlösung. Darüber hinaus steht die Verteilung des Lithiumgehalts auf der Li1-Position in den Tetraederlücken und der Li2-Position in den Oktaederlücken direkt in Zusammenhang mit dem Verhältnis von Lithium- und Tetrelkation in den Tetraederlücken. Gemäß dem Prinzip der Elektroneutralität wurde der S.O.F. der Li2-Position somit auf 0.5 festgelegt.[71] Aufgrund der hoch symmetrischen Kristallstruktur sind mehrere Atomabstände identisch, wie z.B. der Abstand von Tt/Li1-Li2 und Li2-As1. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Arsenidotetrelate und Phosphidotetrelate zeigen ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Zunahme der Gitterparameter und der interatomaren Abstände mit den zunehmenden schwereren Homologen der Tetrele in den Tetraederlücken. Die Gitterpa-

rameter der Arsenidotetrelate nehmen von der Silizium- zu der Germaniumverbindung um 0.20% und von der Germanium- zu der Zinnverbindung um 0.81% zu. Ein ähnlicher Anstieg ist bei den Phosphidotetraten zu beobachten: Von $Li_{14}SiP_6$ zu $Li_{14}GeP_6$ um 0.29% und von $Li_{14}GeP_6$ zu $Li_{14}SnP_6$ um 1.02%.[65][62] *Fässler et al.* führen den geringeren Anstieg der Gitterparameter von $Li_{14}SiP_6$ zu $Li_{14}GeP_6$ im Vergleich zu $Li_{14}GeP_6$ zu $Li_{14}SnP_6$ auf die Tatsache zurück, dass die Germaniumverbindung den größeren Atomradius von Germanium im Vergleich zu Silizium durch die höhere Elektronegativität des Germaniums kompensieren könnte.[62] Die insgesamt etwas größeren Gitterparameter und interatomaren Abstände der Arsenidotetrelate im Vergleich zu ihren entsprechenden Phosphidotetrelaten, können mit dem größeren Atomradius von Arsen im Vergleich zu Phosphor erklärt werden. Es ist zu beachten, dass mir keine zuverlässigen Werte für die Ionenradien von P^{3-} und As^{3-} in Lehrbüchern oder wissenschaftlicher Literatur bekannt sind.

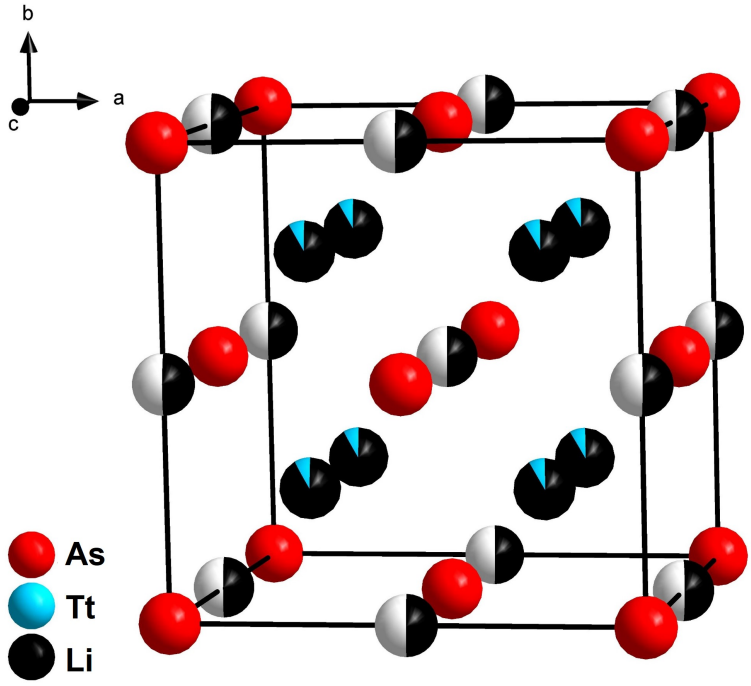


Abbildung 5.2 Kubische Kristallstruktur der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn). Alle Tetraederlücken sind mit Lithium- und Tetrelkationen im Verhältniss 11:1 besetzt und alle Oktaederlücken sind zur Hälfte mit Lithium besetzt.

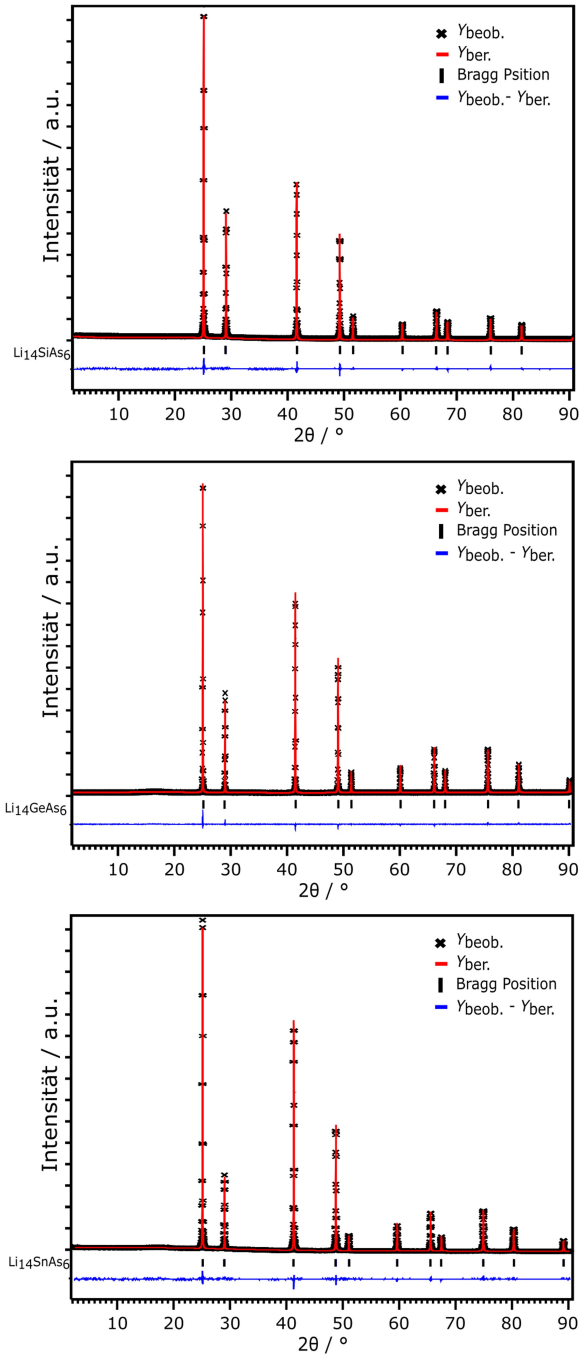


Abbildung 5.3 Pulverdiffraktogramme mit Rietveldanalysen der Verbindungen $Li_{14}SiAs_6$ (**oben**), $Li_{14}GeAs_6$ (**mitte**) und $Li_{14}SnAs_6$ (**unten**). Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$- $Y_{ber.}$) ist unter den Pulverdiffraktogrammen in Blau dargestellt.

Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) weisen die selbe Zusammensetzung auf, wie die Verbindung $Li_{9.3}Ge_{0.66}As_4$, vorgestellt in der Dissertation von *Lee*.[50] Der Gitterparameter a der kubischen Struktur mit 6.112(2) Å (bestimmt bei 90 K) ist ebenfalls vergleichbar mit den Gitterparameter der Germaniumverbindung in dieser Arbeit. Abgesehen von der Zusammensetzung und dem Gitterparameter, weisen die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen jedoch eine andere Kristallstruktur auf. Die Struktur von *Lee* wird von einer kubisch flächenzentrierten dichtesten Kugelpackung einer Mischposition der Germanium- und Lithiumkationen (Verhältnis 1:5) aufgespannt. Die Oktaederlücken sind vollständig mit Lithium besetzt und die Hälfte der Tetraederlücken werden mit Arseniden besetzt. Die andere Hälfte ist zu 50 % mit Lithiumkationen besetzt.[50]

Tabelle 5.2 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/Å^2$ der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn).

Verbindung	Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
$Li_{14}SiAs_6$	As1	4a	0	0	0	0.03282(14)	1
	Si1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0448(7)	0.0833
	Li1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0448(7)	0.9167
	Li2	4b	1/2	0	0	0.101(4)	0.5
$Li_{14}GeAs_6$	As1	4a	0	0	0	0.0396(2)	1
	Ge1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0473(8)	0.0833
	Li1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0473(8)	0.9167
	Li2	4b	1/2	0	0	0.192(14)	0.5
$Li_{14}SnAs_6$	As1	4a	0	0	0	0.01797(13)	1
	Sn1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0283(3)	0.0833
	Li1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0283(3)	0.9167
	Li2	4b	1/2	0	0	0.198(8)	0.5

Tabelle 5.3 Kristallographische Daten der Rietveldanalyse von $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn).

Summenformel	$Li_{9.33}Si_{0.66}As_4$	$Li_{9.33}Ge_{0.66}As_4$	$Li_{9.33}Sn_{0.66}As_4$
molare Masse / $g\,mol^{-1}$	383.2	412.8	443.6
Kristallsystem		kubisch	
Raumgruppe		$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	
Pulverfarbe	dunkelrot	grau	grau
a / Å	6.131(1)	6.143(1)	6.193(1)
V / $Å^3$	230.4(2)	231.8(1)	237.53(1)
Z	1	1	1
Absorptionskoeffizient μ(CuKα_1) / mm^{-1}	17.015	18.555	29.376
Dichte / $g\,cm^{-3}$	2.761	2.956	3.101
Strahlung / Å		CuKα_1, $\lambda = 1.54059$	
Temperatur / K		293	
2Θ-Messbereich / °		$2.000 \leq 2\Theta \leq 90.545$	
2Θ-Schrittweite / °		0.015	
Anzahl der Messpunkte		5904	
Parameter, Constraints	14, 0	18, 0	13, 0
Programm		*Jana2006*[35]	
Profil-Funktion		Pseudo-Voigt	
GooF	1.66	1.50	1.42
R_p	0.0483	0.0637	0.0445
R_{wp}	0.0603	0.0841	0.0580
R_{exp}	0.0364	0.0561	0.0409
R_{gt}	0.0124	0.0265	0.0137
wR_{gt}	0.0166	0.0328	0.0174
R_{all}	0.0124	0.0265	0.0137
wR_{all}	0.0166	0.0328	0.0174
Restelektronendichte / $eÅ^{-3}$	-0.16, 0.11	-0.22, 0.30	-0.10,0.23

Die Verbindung von *Lee* wurde mittels klassischer Festkörperaktion der Elemente synthetisiert (630 °C für 96 h, Abkühlen im Ofen). Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) wurden im Gegensatz dazu zusätzlich mechanochemisch in einer Kugelmühle umgesetzt. Der Vergleich beider Verbindungen zeigt somit, dass die ausgebildeten Strukturen in der Verbindungsklasse der Arsenidotetrelate maßgeblich von dem gewählten Syntheseweg abhängig sind. Die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) sind strukturell eng verwandt mit den Verbindungen Li_5TtAs_3 (Tt = Si, Ge) von *Juza et al.*.[51] Dabei besitzen die Verbindung Li_5TtAs_3 (Tt = Si, Ge) im Vergleich zu den Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) einen höheren Tetrel-Anteil in den Tetraederlücken (Verhältnis Lithium/Tetrel: 5:1) und weisen keine Besetzung der Oktaederlücken mit Lithiumkationen auf. Versuche die Verbindungen Li_5TtAs_3 (Tt = Si, Ge) zu reproduzieren blieben allerdings erfolglos. Die fehlende Reproduzierbarkeit ist wie in Kapitel 5.1.1 bereits beschrieben ebenfalls für die isotypen Phosphidotetrelate Li_5TtAs_3 (Tt = Si, Ge) bestätigt worden.[61][57][64] Aufgrund der sehr ähnlichen Strukturmodelle der Verbindungen von *Juza et al.* und die in dieser Arbeit beschrieben Arsenidotetrelaten, bleibt die Frage offen, ob es sich um Beschreibungen der selben Verbindung handelt. Die aus heutiger Sicht ungenauen Messmethoden, die in den 1950er Jahren von *Juza et al.* verwendet wurden, könnten zu einem ungenauem Strukturbild geführt haben, die der in dieser Arbeit beschriebenen Struktur entspricht.

Tabelle 5.4 Interatomare Abstände der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in Ångström.

Verbindung	Tt/Li1-Li2 / Å	As1-As1 / Å	Li2-As1 / Å
$Li_{14}SiAs_6$	2.654(1)	4.335(1)	3.065(1)
$Li_{14}GeAs_6$	2.660(1)	4.344(1)	3.071(1)
$Li_{14}SnAs_6$	2.681(1)	4.379(1)	3.096(1)

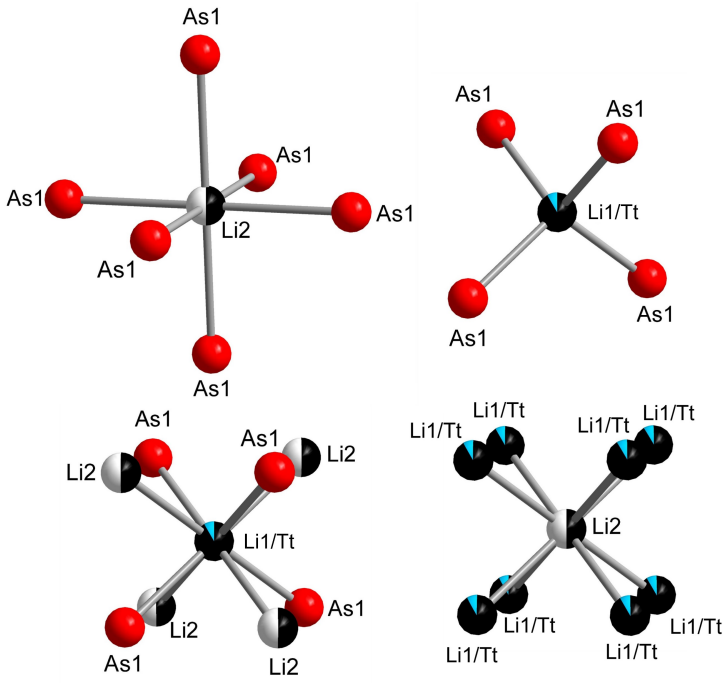


Abbildung 5.4 Ausgewählte Koordinationspolyeder der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn).

5.1.4 Strukturelle Verwandtschaft von Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn)

Die Arsenidotetrelate $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) sind strukturell eng mit den Lithium-ärmeren Arsenidotetrelaten Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) verwandt. Um diese Strukturbeziehung deutlich zu machen sollen zunächst die Strukturen der Verbindungen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) beschrieben werden und anschließend der strukturellen Zusammenhang mit den Lithium-reicheren Arsenidotetrelaten erklärt werden. Die Verbindungen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) wurden erstmals von *De Giorgi* beschrieben und die Struktur von *Wegner* überarbeitet.[70] Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 sind isotyp und kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 218) mit den Gitterparametern a = 12.096(1) Å bzw. 12.170(1) Å (Abbildung 5.5). Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Strukturen können vom Antifluorit-Strukturtyp abgeleitet werden, was zu einer 2×2×2-Superzelle (Z = 8) führt, die aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von Arseniden aufgebaut ist. Durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Arseniden und

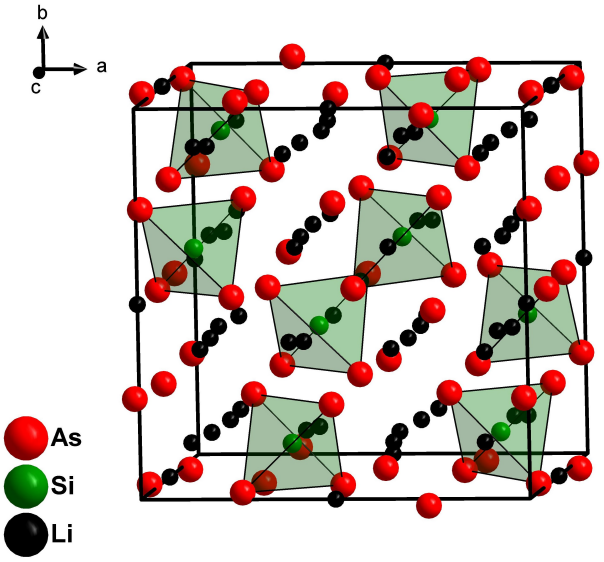


Abbildung 5.5 Kubische Kristallstruktur der Verbindungen Li_8SiAs_4 mit $[SiAs_4]^{8-}$-Tetraeder in Grün dargestellt.

den Tetrelkationen entstehen isolierte $[TtAs_4]^{8-}$-Tetraeder, die die ideale Anordnung der kubisch dichtesten Kugelpackung der Arsenide verzerren. Um die negative Ladung auszugleichen, sind diese $[TtAs_4]^{8-}$-Tetraeder von 7+1 Lithiumkationen umgeben, die alle anderen Tetraederlücken (Li/Ge-Tetraederbelegung: 7:1) und 25 % der Oktaederlücken besetzen.
Die Kristallstrukturen von Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) mit der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 218) und die Kristallstruktur von $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) sind eng miteinander verwandt und können sowohl vom Antifluorit-Strukturtyp (aufgefüllter Antifluorit-Strukturtyp) als auch alternativ vom Li_3Bi-Strukturtyp (unterbesetzter Li_3Bi-Strukturtyp) abgeleitet werden. Der Hauptstrukturunterschied zwischen den Lithiumärmeren und Lithium-reicheren Arsenidotetrelaten besteht darin, dass die geringere Menge an Tetrelkationen in $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) (1 von 21 Atomen) gleichmäßig über alle Tetraederlücken verteilt ist, was zu einer gemischten Besetzung mit Lithium führt. Die höhere Menge an Tetrelkationen in Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) (1 von 13 Atomen) ist geordnet verteilt und nimmt 1/8 aller Tetraederlücken zu 100 % ein. Die strukturelle Beziehung zwischen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und die Beziehung zum Antifluorit-Strukturtyp (oder alternativ zum Li_3Bi-Strukturtyp) sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Anordnung der Tetrelkationen in Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) reduziert die Raumgruppensymmetrie von $Fm\bar{3}m$ in $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) zu $Pa\bar{3}$ ($Fm\bar{3}m \rightarrow Pm\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3}c \rightarrow$

Tabelle 5.5 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{Å}^2$ der Verbindungen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge).

Verbindung	Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
Li_8SiAs_4	As1	24d	0.25969(7)	0.01653(7)	0.9912(3)	0.0208(4)	1
	As2	8c	0.25849(3)	0.2585(3)	0.2585(3)	0.0215(12)	1
	Si1	8c	0.6283(6)	0.6283(6)	0.6283(6)	0.0151(16)	1
	Li1	4b	1/2	1/2	1/2	0.030(4)	1
	Li2	8c	0.113(3)	0.130(4)	0.868(3)	0.030(4)	1
	Li3	24d	0.130(4)	0.130(4)	0.130(4)	0.030(4)	1
	Li4	24d	0.139(4)	0.131(3)	0.370(3)	0.030(4)	1
	Li5	24d	0.00(3)	0.26(3)	0.759(5)	0.030(4)	0.1667
Li_8GeAs_4	As1	24d	0.25613(12)	0.01329(11)	0.9930(3)	0.0115(7)	1
	As2	8c	0.2553(3)	0.2553(3)	0.2553(3)	0.020(2)	1
	Ge1	8c	0.6275(3)	0.6275(3)	0.6275(3)	0.0112(9)	1
	Li1	4b	1/2	1/2	1/2	0.036(6)	1
	Li2	8c	0.123(4)	0.116(4)	0.878(4)	0.036(6)	1
	Li3	24d	0.141(3)	0.141(3)	0.141(3)	0.036(6)	1
	Li4	24d	0.142(5)	0.137(4)	0.375(4)	0.036(6)	1
	Li5	24d	0.982(84)	0.215(16)	0.710(12)	0.036(6)	0.1667

$Fm\bar{3} \rightarrow Pa\bar{3}$). Eine detaillierte Beschreibung dieser Symmetriebeziehungen finden sich bei *Fässler et al.*.[63]

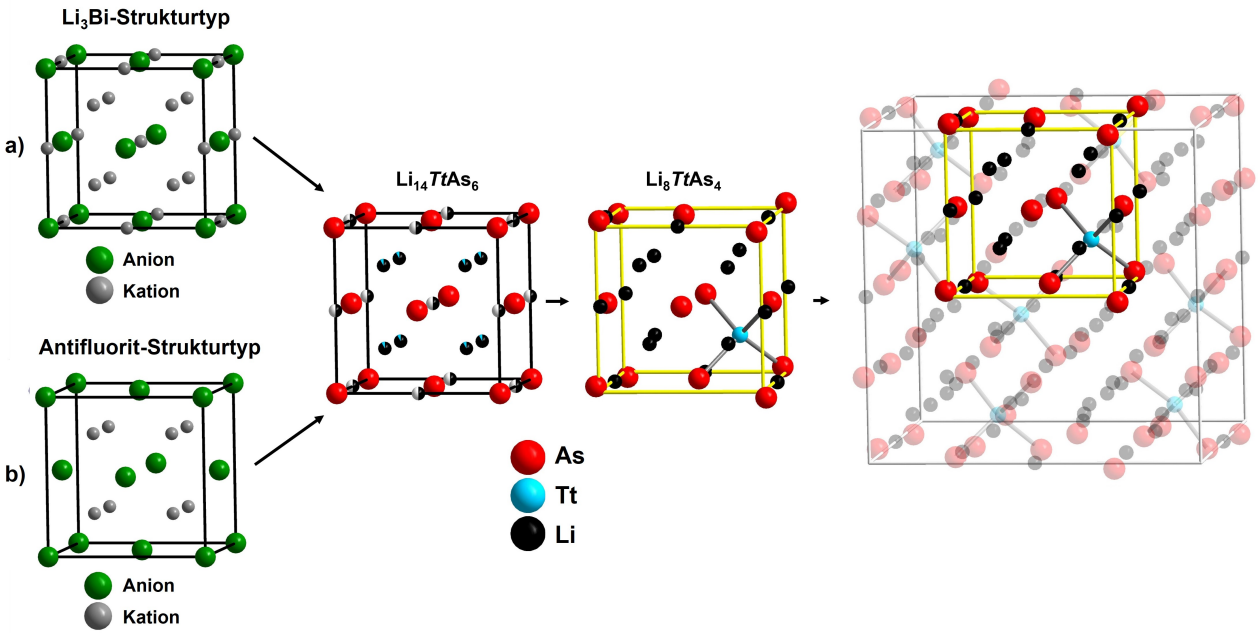


Abbildung 5.6 Darstellung der strukturellen Beziehung der Verbindungen Li_8TtAs_4 und $Li_{14}TtAs_6$ zu dem Antifluorit-Strukturtyp und dem Li_3Bi-Strukturtyp. **a**: Li_3Bi-Strukturtyp, **b**: Antifluorit-Strukturtyp, **Mitte**: Struktur von $Li_{14}TtAs_6$, die von dem Li_3Bi-Strukturtyp abgeleitet werden kann, indem die Hälfte der Besetzung aus den Oktaederlücken entfernt wird, wodurch eine halb besetzte Lithiumposition entsteht und eine Mischposition von einem Lithium- und einem Tetrelkation in den Tetraederlücken (defizitäre Li_3Bi-Struktur) hinzugefügt wird. Alternativ kann die Struktur von $Li_{14}TtAs_6$ als eine gefüllte Antifluoritstruktur verstanden werden, bei der die Oktaederlücken zur Hälfte mit Lithium gefüllt sind und die Tetraederlücken mit der Mischposition besetzt sind. In der Struktur von Li_8TtAs_4 werden die gemischten Positionen in den Tetraederlücken durch eine geordnete Anordnung des Tetrelkations ersetzt, das eine der acht Oktaederlücken in der gelben Zelle besetzt. Die Ausbildung geordneter $[TtAs_4]^{8-}$-Tetraeder führt zu einer Verzerrung der *ccp* der Arsenide. Die übrigen sieben Tetraederlücken sind vollständig mit Lithium besetzt und die Lithiumbeseztung in den Oktaederlücken ist reduziert. **Rechts**: Elementarzelle von Li_8TtAs_4. Die gelbe Zelle (ehemaliges Äquivalent der Elementarzelle von $Li_{14}TtAs_6$) ist hervorgehoben, um die strukturelle Verwandtschaft beider Strukturen zu verdeutlichen. Die Elementarzelle von Li_8TtAs_4 kann als 2×2×2-Superzelle aus acht gelben Zellen und einer zusätzlichen Ursprungsverschiebung von (½,0,0) verstanden werden.

5.1.5 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS)

Die Lithiumionenmobilität der Arsenidotetrelate $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) wurde mittels Wechselstromimpedanzspektroskopie mit Ionen-blockierenden Elektroden aus Indium in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C gemessen. Messungen bei höheren Temperaturen wurden aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität (vgl. Kapitel 5.1.6) der Lithium-reichen Arsenidotetrelate nicht untersucht. Die Proben wurden durch Ausüben von Druck (6 t) zu zylindrische Pellets (Ø = 8 mm) mit Dichten von 80% ($Li_{14}SiAs_6$), 80% ($Li_{14}GeAs_6$), 88% ($Li_{14}SnAs_6$), 83% (Li_8SiAs_4) und 81% (Li_8GeAs_4) gepresst. Aus den Nyquistauftragungen (Abbildung 5.8) der Verbindungen wurden die Lithiumionenleitfähigkeiten ermittelt, die charakteristisch für Lithiumionenleiter, Halbkreise mit anschließendem linearen Anstieg des imaginären Anteils der Impedanz bei niedrigen Frequenzen zeigen. Zur Bestimmung der realen Widerstandswerte aus den Nyquistauftragungen wurden die niederfrequenten linearen Anstiege der Impedanz-Verläufe auf die x-Achse (Realanteil der Impedanz) extrapoliert. Der so erhaltene reale Widerstandswert wurde anschließend unter Einbeziehung der geometrischen Parameter und der Dichte der Probenpellets bestimmt. Das Nyquist-Diagramm von Li_8GeAs_4 zeigt einen zweiten Halbkreis zwischen dem ersten Halbkreis und dem niederfrequenten linearen Anstiegs der Impedanz. Dabei handelt es sich möglicherweise um Impedanz-Signale die von Korngrenzen der Probe stammen könnten. Die temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeiten sind in Abbildung 5.7 in einer Arrheniusauftragung gezeigt.
Die Lithium-armen Arsenidotetrelate Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 zeigen spezifische Ionenleitfähigkeiten von $\sigma_{spez}(50\ °C) = 1.9{\cdot}10^{-5}$ S·cm^{-1} ($E_a = 0.39$ eV) und $\sigma_{spez}(50\ °C) = 3.0{\cdot}10^{-5}$ S·cm^{-1} ($E_a = 0.40$ eV). In dem System Li-Si-As ist nur die Verbindung Li_2SiAs_2 hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit mit einer spezifischen Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{spez}(25\ °C) = 8{\cdot}10^{-8}$ S·cm^{-1} charakterisiert.[66] Somit übertrifft Li_8SiAs_4 die Lithiumionenleitfähigkeit von Li_2SiAs_2 um drei Größenordnungen. Das isotype Lithiumphosphidotetrelat Li_8SiP_4 zeigt ein ähnliche Lithiumionenleitfähigkeit mit einer spezifischen Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{spez}(75\ °C) = 1.2(2){\cdot}10^{-5}$ S·cm^{-1} und die entsprechende Germaniumverbindung mit einer spezifischen Ionenleitfähigkeit von $\sigma_{spez}(25\ °C) = 1.8{\cdot}10^{-5}$ S·cm^{-1} zeigt ebenfalls ähnliche Werte wie Li_8GeAs_4.[63][64] Die Lithium-reichen Arsenidotetrelate zeigen spezifische Ionenleitfähigkeiten von $\sigma_{spez}(50\ °C) = 4.6{\cdot}10^{-4}$ S·cm^{-1} ($E_a = 0.28$ eV), $\sigma_{spez}(50\ °C) = 6.6{\cdot}10^{-4}$ S·cm^{-1} ($E_a = 0.34$ eV) und $\sigma_{spez}(50\ °C) = 3.9{\cdot}10^{-4}$ S·cm^{-1} ($E_a = 0.40$ eV) für $Li_{14}SiAs_6$, $Li_{14}GeAs_6$ und $Li_{14}SnAs_6$.

Diese spezifischen Ionenleitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} S·cm^{-1} bei 50 °C sind damit eine Größenordnung niedriger, wie im Vergleich zu den entsprechenden Phosphiden (ca. $\sigma_{spez}(25\ °C) = 1{\cdot}10^{-3}$ S·cm^{-1}[65][63]). Leitfähigkeitsmessungen, die an verschiedenen Versuchsaufbauten durchgeführt wurden können sich jedoch um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Daher ist ein direkter Vergleich der Leitfähigkeitswerte der diskutierten Lithiumphosphide und Lithiumarsenide schwierig.[39] Dennoch wurden bei allen Leitfähigkeitsmessungen niedrigere spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten für die Arsenide im Vergleich zu den Phosphiden bestimmt. Insgesamt zeigt die Impedanzspektroskopie, dass Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 geringere Lithiumionenmobilitäten aufweisen, wie die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn). Dies könnte durch den höheren Lithiumgehalt erklärt werden, da Li_8SiAs_4 und Li_8GeAs_4 61.5 Mol-% Lithium enthalten, wohingegen $Li_{14}SiAs_6$ und $Li_{14}GeAs_6$ 66.6 Mol-% Lithium enthalten.

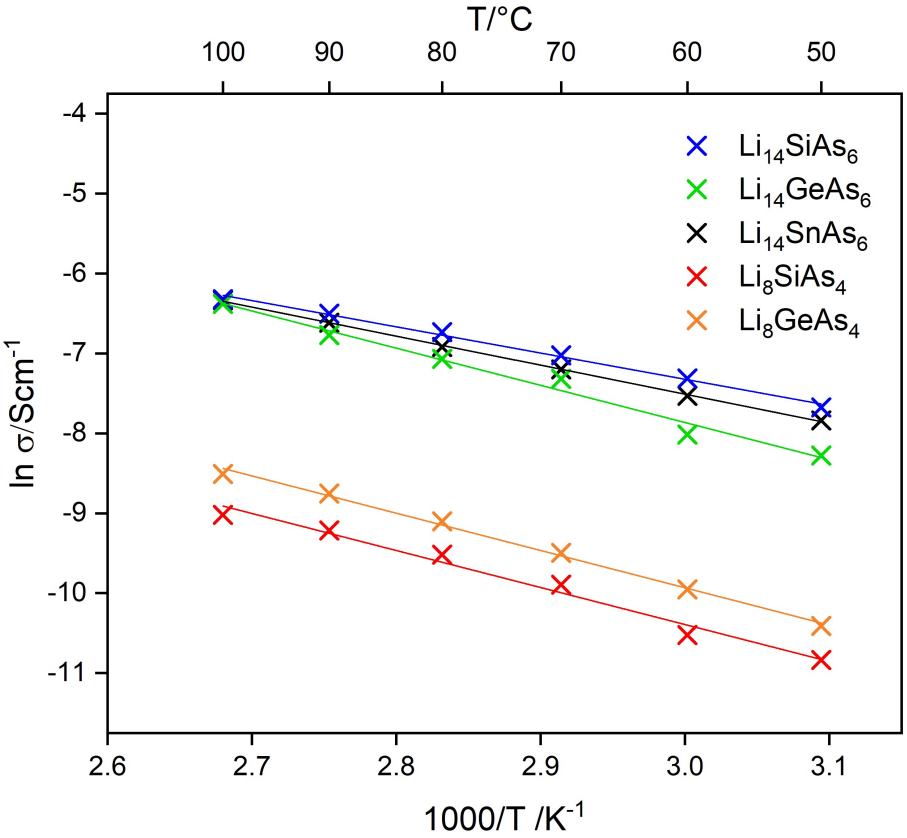


Abbildung 5.7 Arrheniusauftragung der Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge).

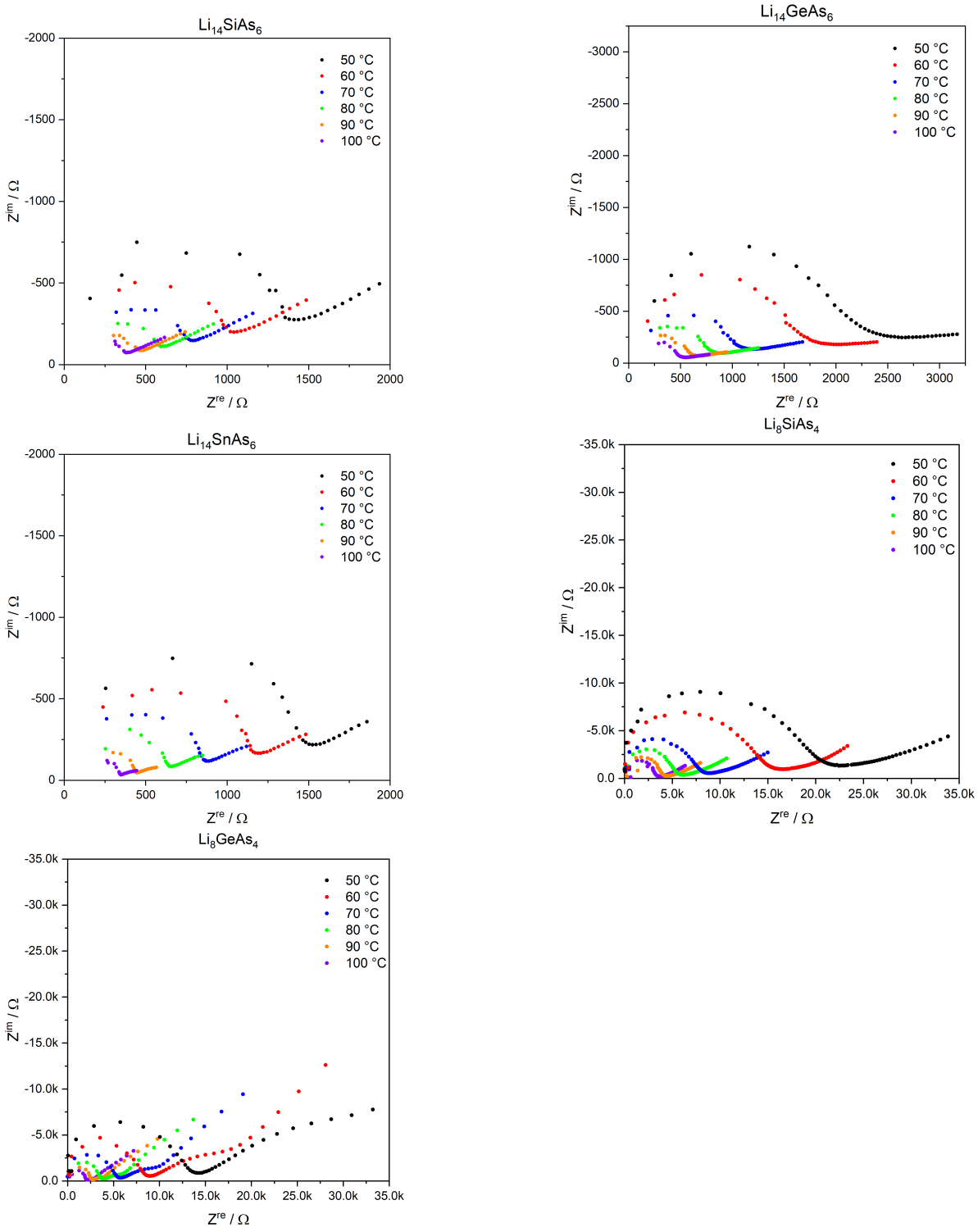


Abbildung 5.8 Nyquistauftragungen der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 1 MHz für die Temperaturen 50 °C - 100 °C.

5.1.6 Thermische Analyse (DTA und HT-XRPD)

Das Abschrecken ist für die Darstellung von phasenreinen Proben von $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) von entscheidender Bedeutung, was darauf hinweist, dass diese kubischen Phasen nur bei hohen Temperaturen stabil sind. Dies konnte durch Hochtemperatur-Pulverdiffraktogramme von zuvor abgeschreckten Proben bis 305 °C belegt werden (Abbildung 5.13, 5.14 und 5.15). Ein Zersetzungsprozess ist für $Li_{14}GeAs_6$ (Abbildung 5.14) durch die Neubildung von Li_3As und Li_8GeAs_4 ab 125 °C am ausgeprägtesten (Abbildung 5.16). Das Beugungsmuster der Siliziumverbindung zeigt bei einer Temperatur von 305 °C schwache Reflexintensitäten, die Li_8SiAs_4 zugeordnet werden können (Abbildung 5.13) und die Zinnverbindung zerfällt bei einer Temperatur von 285 °C zu Li_3As, sowie weitere Reflexe, die möglicherweise zu der noch unbekannten Verbindung Li_8SnAs_4 zugeordnet werden könnten (Abbildung 5.12). Für Temperaturen über 305 °C wurden Differenzthermoanalysen (DTA) (Abbildung 5.9, 5.11 und 5.12) durchgeführt, die endotherme Effekte für $Li_{14}SiAs_6$ bei einem Onset Point von 489 °C ($Li_{14}GeAs_6$ bei 464 °C und $Li_{14}SnAs_6$ bei 533 °C) in dem Aufheizzyklus zeigen und exotherme Effekte in den Abkühlzyklen bei einem Onset Point von 473 °C und 442 °C für $Li_{14}SiAs_6$ ($Li_{14}GeAs_6$ bei 480 °C und $Li_{14}SnAs_6$ bei 534 °C und 465 °C) auftreten. Die endothermen Effekte können durch einen Reformationsprozess von Li_3As und Li_8TtP_4 zu $Li_{14}TtP_6$ nach allmählicher Zersetzung von $Li_{14}TtP_6$ durch das vorherige Aufheizen erklärt werden. Die anfängliche Zersetzung, die in den Hochtemperatur-Pulverdaten erfasst ist, muss daher zu langsam ablaufen, um durch DTA erfasst werden zu können. Beim Abkühlen der metastabilen Phase $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) von hohen Temperaturen, erfahren die Proben eine erneute Zersetzung zu Li_3As und Li_8TtP_4, was durch die exothermen Effekte im Thermogramm gezeigt ist. Pulverbeugungsdaten der Siliziumerbindung nach DTA (Abbildung 5.10) zeigen eine Mischung aus $Li_{14}SiAs_6$, Li_8SiAs_4 und Li_3As, was die Zersetzung des Lithium-reichen Arsenidotetrelats nach dem Abkühlzyklus belegt ($Li_{14}SiAs_6$ → Li_8SiAs_4 + 2 Li_3As). Die beschriebenen Zersetzungs- und Reformierungsprozesse werden auch für die Lithiumphospidotetrelate $Li_{14}TtP_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) beobachtet, die bei niedrigen Temperaturen zu Li_8TtP_4 (Tt = Si, Ge, Sn) und Li_3P zerfallen. Die ausgeprägte Verwandtschaft zwischen den Arsenidotetrelaten und den Phosphidotetrelaten kann somit auch auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen bezogen werden.

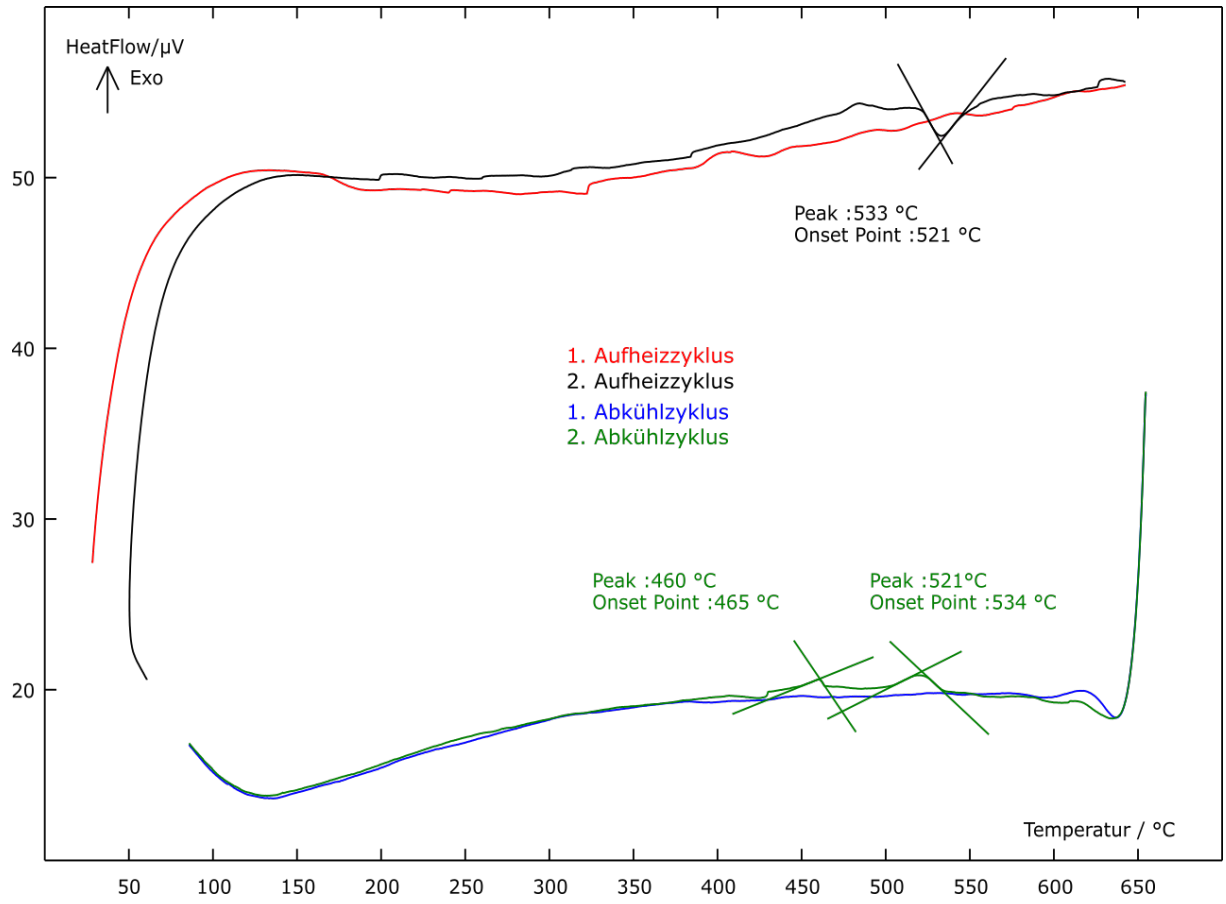


Abbildung 5.9 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{14}SiAs_6$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

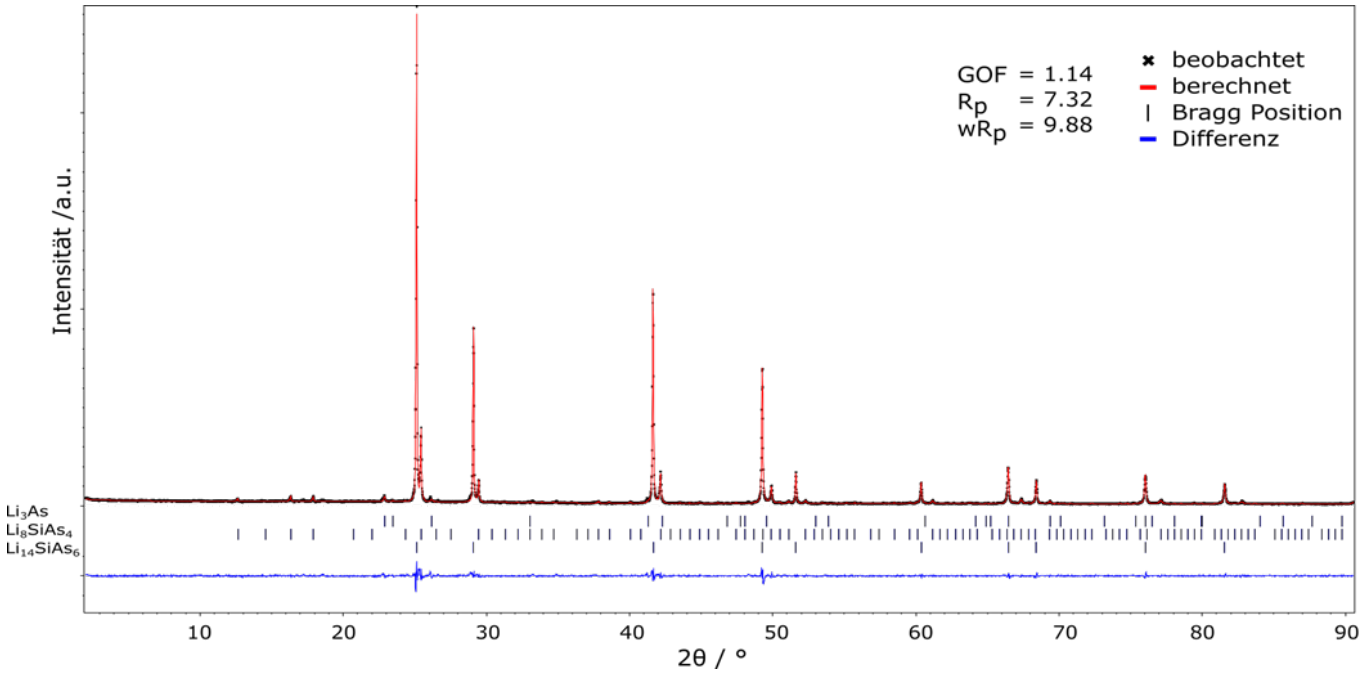


Abbildung 5.10 Pulverdiffraktogramm der Verbindung $Li_{14}SiAs_6$ nach DTA. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter dem Pulverdiffraktogramm in Blau dargestellt. Die Verbindung $Li_{14}SiAs_4$ (indiziert mit a = 6.126(1) Å) zerfällt in die beiden Phasen Li_3As (indiziert mit a = b = 4.362(1) Å und c = 7.773(1) Å) und Li_8SiAs_4 (indiziert mit a = 12.107(1) Å).

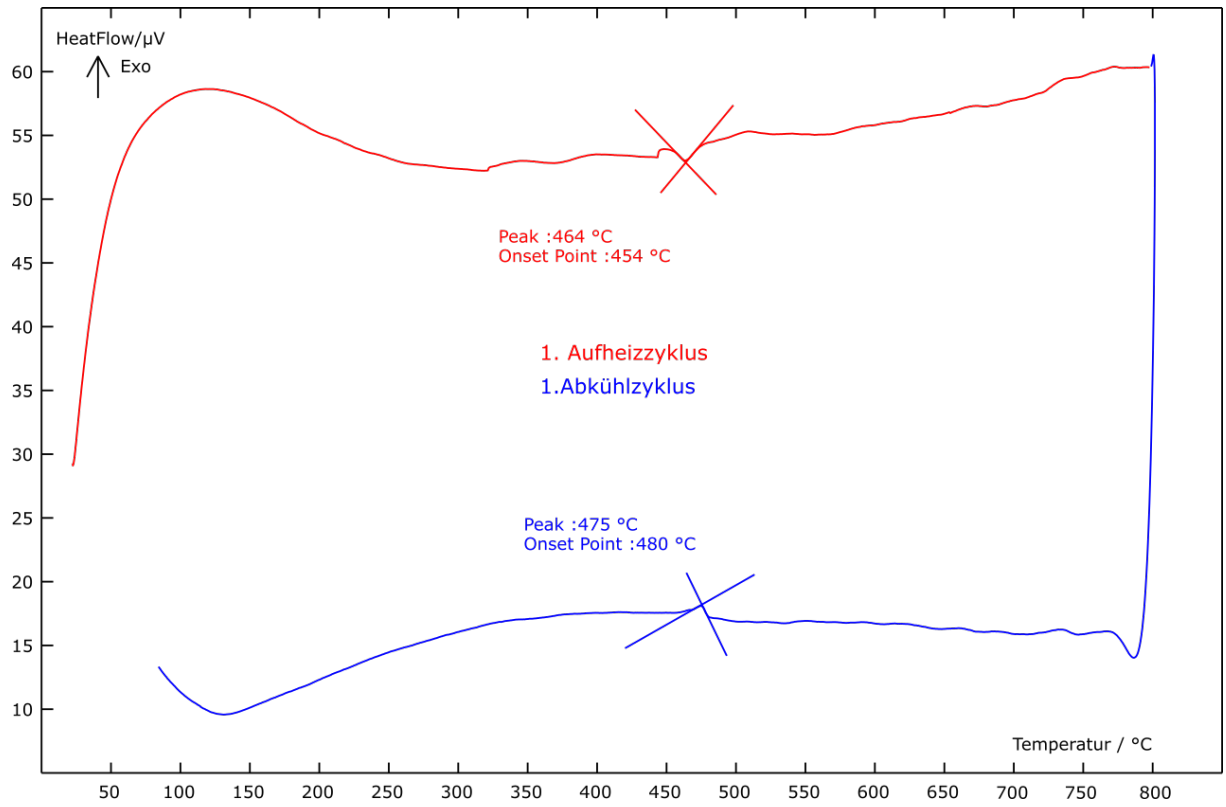


Abbildung 5.11 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{14}GeAs_6$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

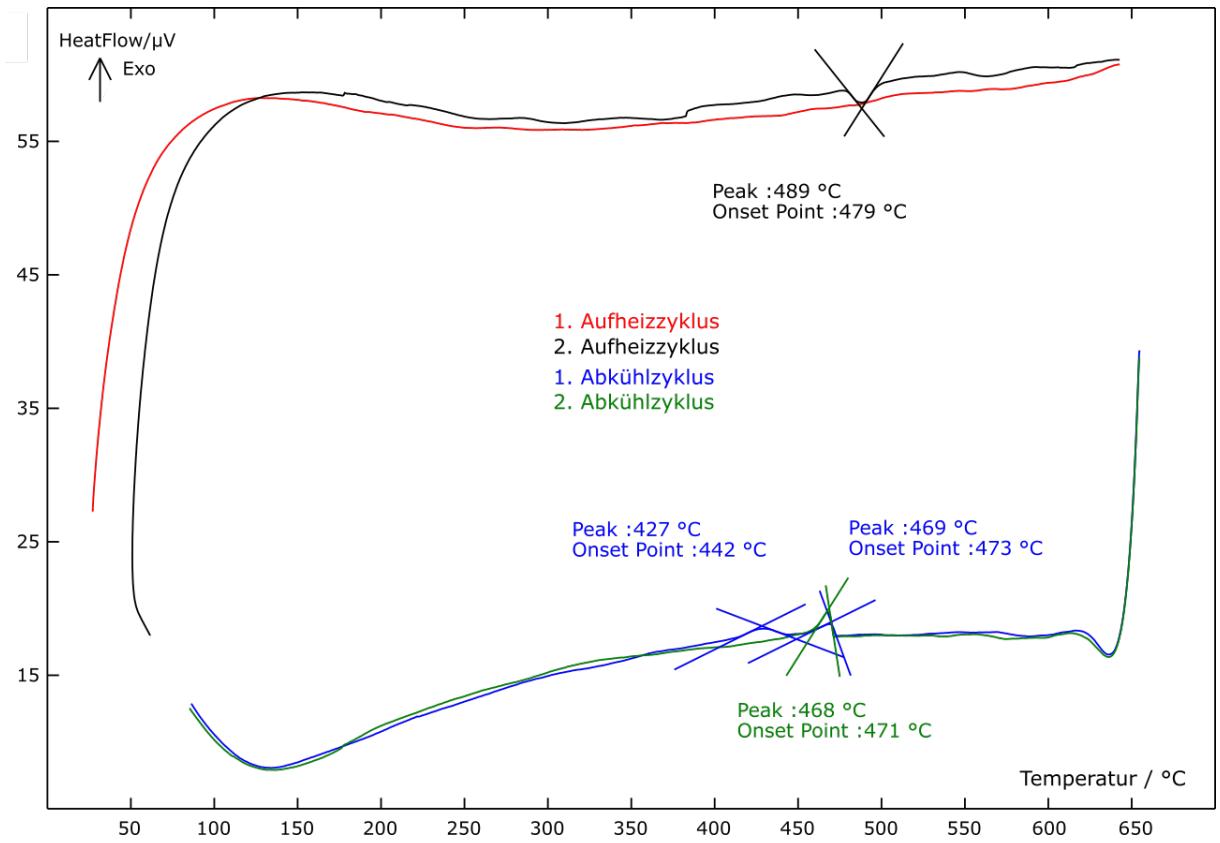


Abbildung 5.12 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{14}SnAs_6$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

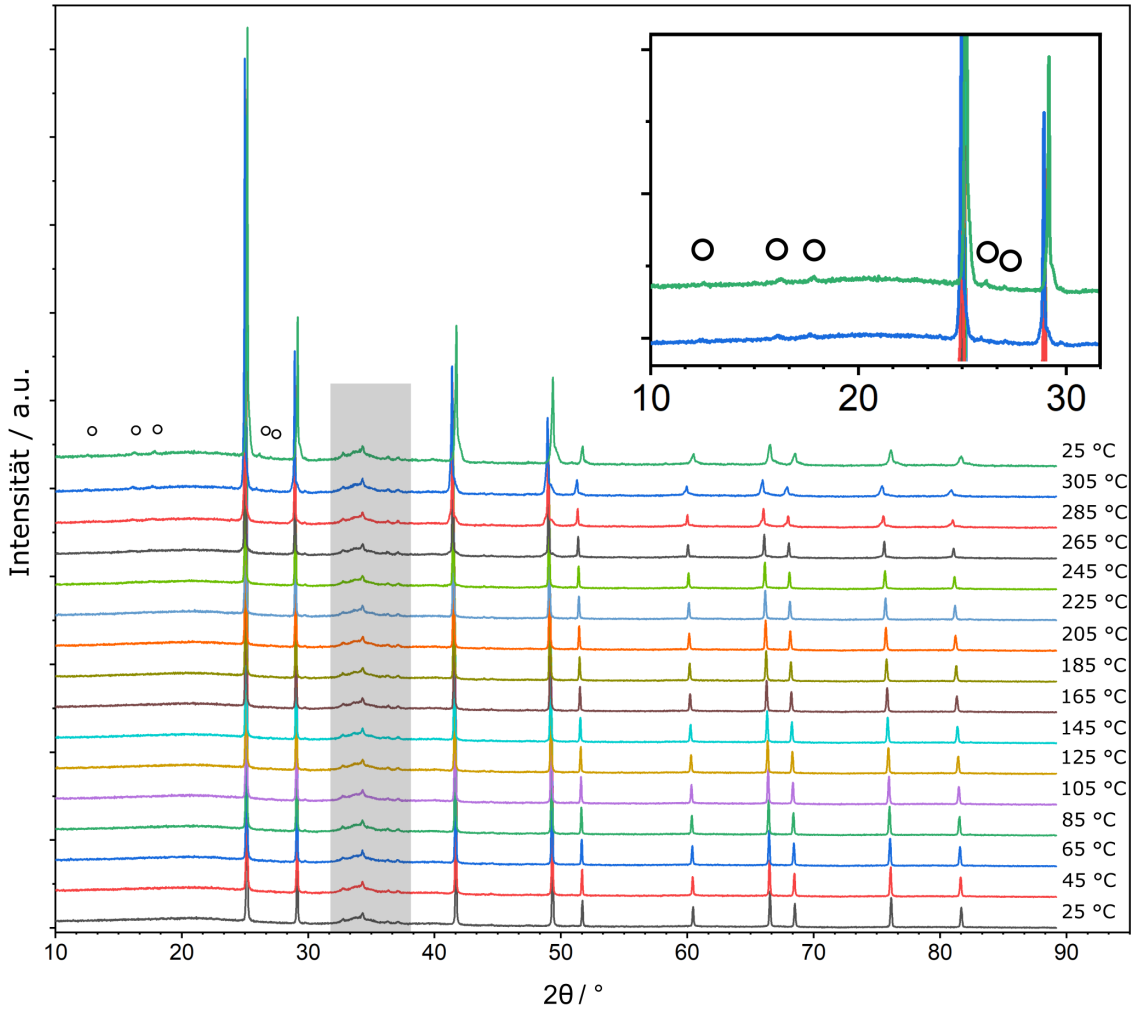


Abbildung 5.13 Hochtemperaturpulverdiffraktogramm (25 °C - 305 °C - 25 °C) der Verbindung $Li_{14}SiAs_6$. Bei einer Temperatur von 305 °C treten zusätzliche Reflexe auf, die den Verbindungen Li_3As und Li_8SiAs_4 zugeordnet werden können (markiert mit Ringen). Artefakte der Messapparatur treten im 2θ-Bereich von 32 - 38 ° auf (grau hinterlegter Bereich).

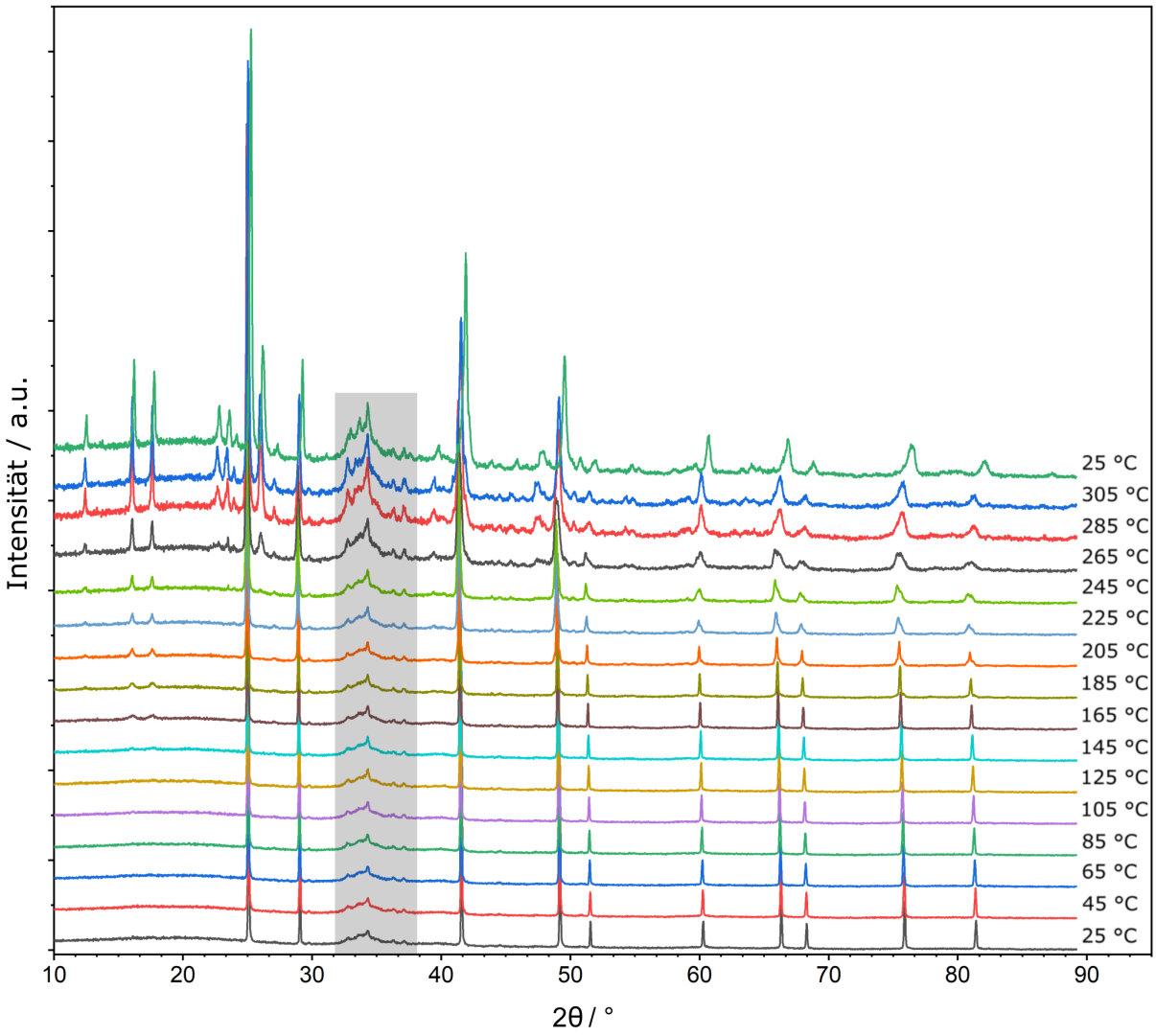


Abbildung 5.14 Hochtemperaturpulverdiffraktogramm (25 °C - 305 °C - 25 °C) der Verbindung $Li_{14}GeAs_6$. Bei einer Temperatur von 165 °C treten zusätzliche Reflexe auf, die den Verbindungen Li_3As und Li_8GeAs_4 zugeordnet werden können (markiert mit Ringen). Artefakte der Messapparatur treten im 2θ-Bereich von 32 - 38 ° auf (grau hinterlegter Bereich).

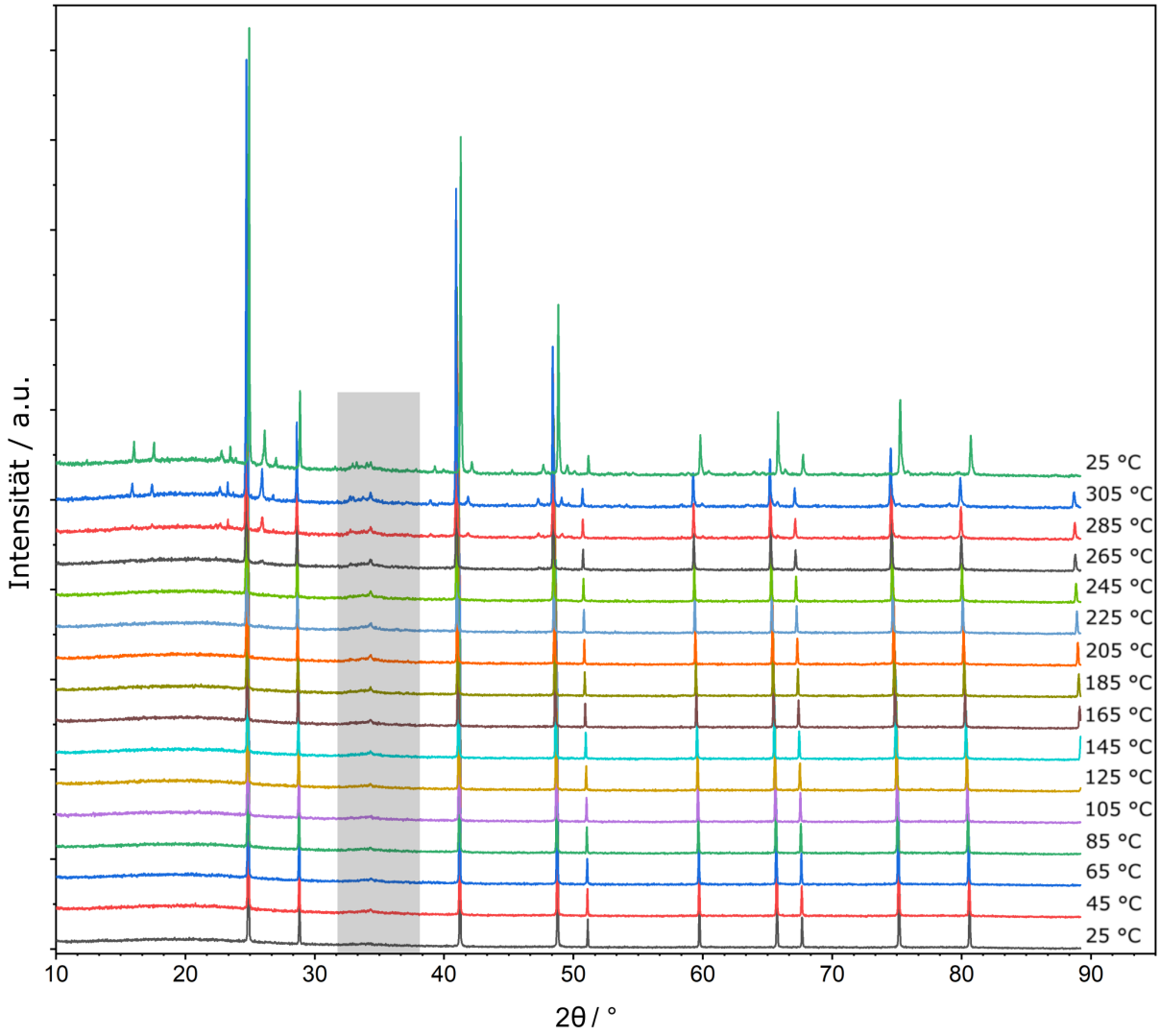


Abbildung 5.15 Hochtemperaturpulverdiffraktogramm (25 °C - 305 °C - 25 °C) der Verbindung $Li_{14}SnAs_6$. Bei einer Temperatur von 285 °C treten zusätzliche Reflexe auf, die den Verbindungen Li_3As und Li_8SnAs_4 zugeordnet werden können (markiert mit Ringen). Artefakte der Messapparatur treten im 2θ-Bereich von 32 - 38 ° auf (grau hinterlegter Bereich).

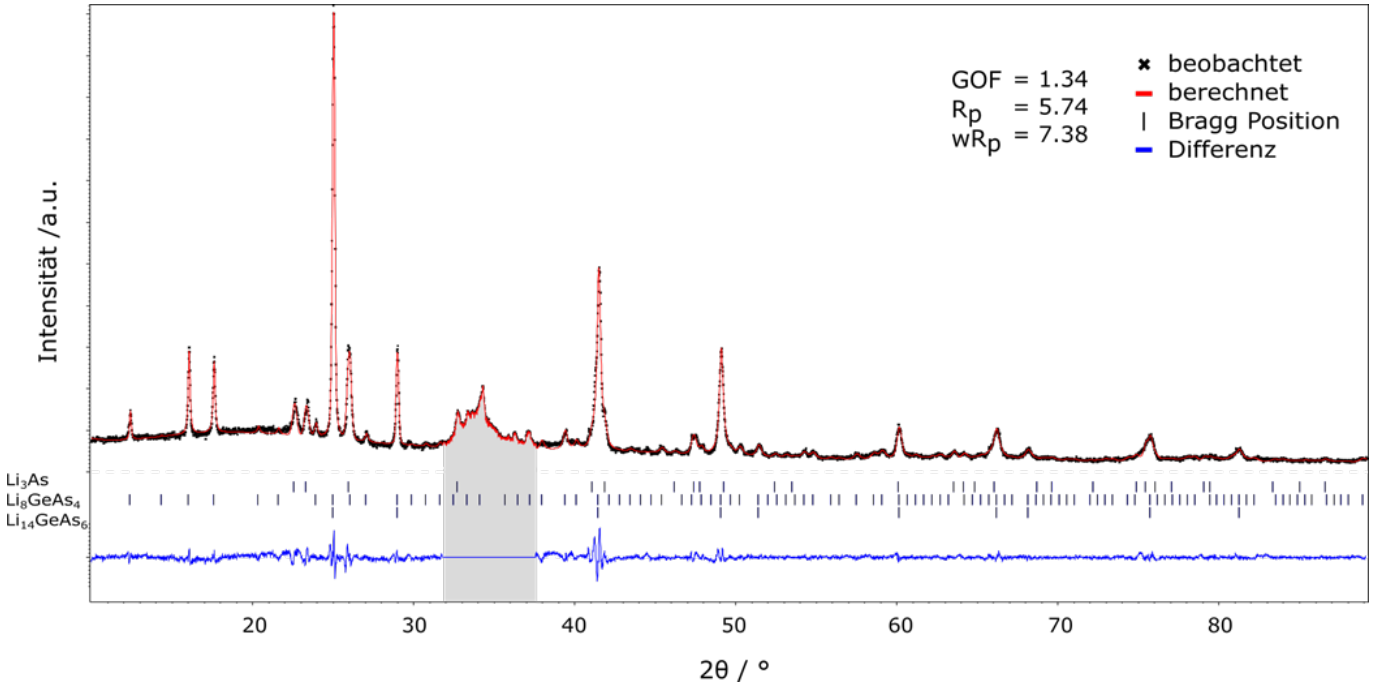


Abbildung 5.16 Pulverdiffraktogramm der Verbindung $Li_{14}GeAs_6$ bei 305 °C. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter dem Pulverdiffraktogramm in Blau dargestellt. Die Verbindung $Li_{14}GeAs_4$ (indiziert mit a = 6.142(1) Å) zerfällt in die beiden Phasen Li_3As (indiziert mit a = b = 4.384(1) Å und c = 7.783(1) Å) und Li_8GeAs_4 (indiziert mit a = 12.284(1) Å). Grau hinterlegte Bereiche sind von der Analyse ausgeschlossen.

5.2 Die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$

5.2.1 Literaturübersicht

Ausgehend von den in Kapitel 5.1 diskutierten Lithiumarsenidotetrelaten $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) wurde überlegt, ob es möglich ist eine zusätzliche Mischung der drei Tetrelkationen in den Tetraederlücken in einer einzelnen Phase zu realisieren, ohne dabei das hoch symmetrische Strukturbild zu verlassen. Ziel dieser Überlegung war eine mögliche Verbesserung der Lithiumionenleitfähigkeit und der thermischen Stabilität anzustreben, da diese Materialeigenschaften von hohem Interesse für die Anwendung in Lithiumionenbatterien sind. Grundlage für diese Annahmen geben in der Literatur diskutierte Beispiele. So konnte *Zeng et al.* für das System $Li(Ti,Zr,Sn,Hf)_2(PO_4)_3$ (LTZSHPO) zeigen, dass hochentropische Metallkationenmischungen der Elemente Ti, Zr, Sn und Hf zu höheren Lithiumionenleitfähigkeit führen als vergleichbare Verbindungen mit nur einem einzelnem Metallkation.[72] Die Mischung von mehreren Kationen auf einer kristallographischen Position führt zu einer Erhöhung der Konfigurationsentropie und damit zu stabileren Phasen. Eine gezielte Erhöhung der Konfigurationsentropie der in dieser Arbeit vorgestellten ternären kubischen Lithiumarsenidotetrelate, könnte somit die kubischen Phasen bei höheren Temperaturen stabilisieren und die in Kapitel 5.1.6 untersuchten Zerfallsprozesse bei erhöhten Temperaturen zu Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und Li_3As verhindern. Dieses Konzept, Konfigurationsentropie gezielt in ein System einzuführen, um einzelne Phasen zu stabilisieren, liegt der Materialklasse der HEMs (High-Entropy Materials) zugrunde.[73] An dieser Stelle soll jedoch nicht weiter auf diese Materialklasse eingegangen werden, da in Kapitel 6 eine ausführliche Darstellung der HEMs und deren Konzepte dargelegt wird.

5.2.2 Darstellung

Die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ wurde wie die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Als erstes wurden die entsprechenden stöchiometrischen Mengen der Elemente in Kugelmahlbecher unter Argon-Schutzgasatmosphäre eingewogen und im Anschluss mit 12 Mahlzyklen (600 rpm) in der Kugelmühle umgesetzt. Die reaktive Elementmischung wurde in einen Graphitcontainer überführt und in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen. Die Probe wurde in einen Röhrenofen bei 650 °C (Aufheizrate: 1 °C/min) für 24 h umgesetzt und anschließend in einem Wasserbad

auf Raumtemperatur gequencht. Das erhaltene Pulver (grau) zersetzt sich an Luft und ist feuchtigkeitsempfindlich.

5.2.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

$Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ kristallisiert wie die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit dem Gitterparameter $a = 6.151(1)$ Å und $V = 232.79(1)$ Å^3 (Z=1). Für die Rietveld-Analyse (Abbildung 5.17) der Pulverdiffraktometerdaten wurde das Strukturmodel von $Li_{14}SiAs_6$ verwendet. Eine Liste der vollständigen kristallographischen Daten, sowie die Atomkoordinaten mit den isotropen Auslenkungsparametern der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ sind in Tabelle 5.7 und 5.6 gezeigt.
Die Struktur von $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ ist isotyp zu den in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Arsenidotetrelaten $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn). Die beiden Strukturen unterscheiden sich aber in der Besetzung der Tetraederlücken. So befindet sich in den Tetraederlücken neben den Lithiumkationen (S.O.F. = 0.9167) zusätzlich Silizium, Germanium und Zinn mit einem S.O.F. von jeweils 0.0278 auf einer gemischtem kristallographischen Position (vgl. Abbildung 5.18). Das Besetzungsverhältnis der Tetraederlücken wurde den Einwaagen entsprechend festgesetzt, wie es bei den Strukturen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in Kapitel 5.1.3 bereits beschrieben wurde. Zudem entspricht der Gitterparameter a mit 6.151(1) Å der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ mit einer vernachlässigbaren Abweichung dem Mittel aus den Verbindungen $Li_{14}SiAs_6$ ($a = 6.131(1)$ Å), $Li_{14}GeAs_6$ ($a = 6.143(1)$ Å) und $Li_{14}SnAs_6$ ($a = 6.193(1)$ Å) und folgt somit dem Gesetz von *Vegard*.[74]

Tabelle 5.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq}/Å^2 der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
As1	4a	0	0	0	0.0267(3)	1
Si1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0265(11)	0.0278
Ge1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0265(11)	0.0278
Sn1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0265(11)	0.0278
Li1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0265(11)	0.9167
Li2	4b	1/2	0	0	0.156(16)	0.5

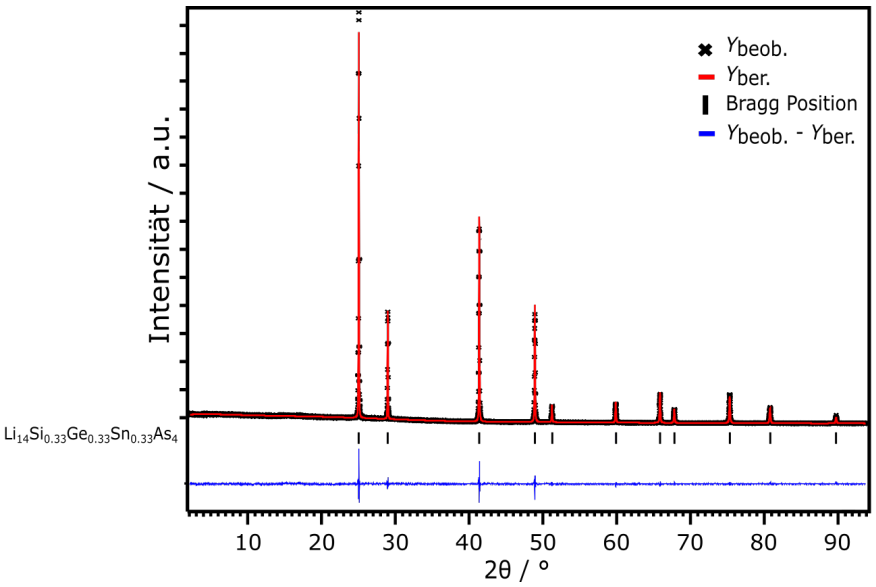


Abbildung 5.17 Pulverdiffraktogramm mit Rietveldanalyse der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter dem Pulverdiffraktogramm in Blau dargestellt.

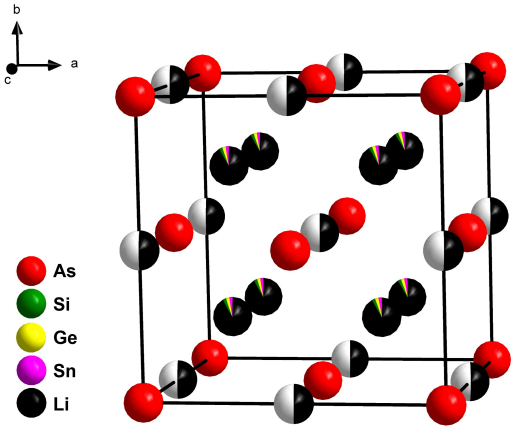


Abbildung 5.18 Kubische Kristallstruktur von $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$. Die Tetraederlücken sind mit Lithium, Silizium, Germanium und Zinn im Verhältnis 33:1:1:1 besetzt und die Oktaederlücken sind zur Hälfte mit Lithium besetzt.

Tabelle 5.7 Kristallographische Daten der Rietveldanalyse von $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$.

Summenformel	$Li_{9.33}Si_{0.22}Ge_{0.22}Sn_{0.22}As_4$
molare Masse / $g\,mol^{-1}$	413.2
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Pulverfarbe	grau
a / Å	6.151(1)
V / $Å^3$,Z	232.79(1), 1
Absorptionskoeffizient / mm	$\mu(\mathrm{CuK}\alpha_1) = 21.68$
Dichte / $g\,cm^{-3}$	$\rho_{calc} = 2.94$
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung / Å	$\mathrm{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059$
Temperatur / K	293
2Θ-Messbereich / °	$2.000 \leq 2\Theta \leq 94.235$degree
2Θ-Schrittweite / °	0.015
Anzahl der Messpunkte	6150
Parameter, Constraints	21, 3
Programm	*Jana2006*[35]
Profil-Funktion	Pseudo-Voigt
GooF	1.02
R_p, R_{wp}, R_{exp}	0.0606, 0.0775, 0.0757
R_{gt}, wR_{gt}	0.0141, 0.0160
R_{all}, wR_{all}	0.0141 , 0.0160
Restelektronendichte / $eÅ^{-3}$	-0.11, 0.19

5.2.4 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS)

Die Leitfähigkeit der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ wurde wie für die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in Kapitel 5.1.5 beschrieben gemessen. Dafür wurde ein Probenpellet der Substanz mit einer Dichte von 84% hergestellt und in einem Frequenzbereich von 0.1 Hz - 10 MHz für die Temperaturen 50 °C - 100 °C in 10 °C-Schritten untersucht. Abbildung 5.19 zeigt die gemessenen Impedanzverläufe in einer Nyquistauftragung. Die Impedanzkurven zeigen bei hohen Frequenzen Halbkreise gefolgt von einem Abfallen des Imaginäranteils der Impedanz und einem erneuten linearen Anstieg der Impedanz bei niedrigen Frequenzen. Dieser Impedanzverlauf lässt auf einen Ionenleiter schließen, bei dem zusätzlich Einflüsse von Korngrenzen im Impedanzverlauf zwischen dem Halbkreis und dem linearen Anstieg der Impedanz zu erkennen sind. Die spezifischen Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ wurden mit $\sigma_{spez} = 3.0{\cdot}10^{-4}$ S·cm^{-1} bei 50 °C und $\sigma_{spez} = 8.6{\cdot}10^{-4}$ S·cm^{-1} bei 100 °C (E_a = 0.22 eV) ermittelt (Tabelle 5.8). Damit liegt die Lithiumionenleitfähigkeiten von $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ bei 50 °C in der selben Größenordnung wie die Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn). Somit konnte keine Verbesserung der Lithiumonenleitfähigkeit durch das Mischen mehrerer Kationen (Si, Ge und Sn) in den Tetraederlücken erreicht werden.

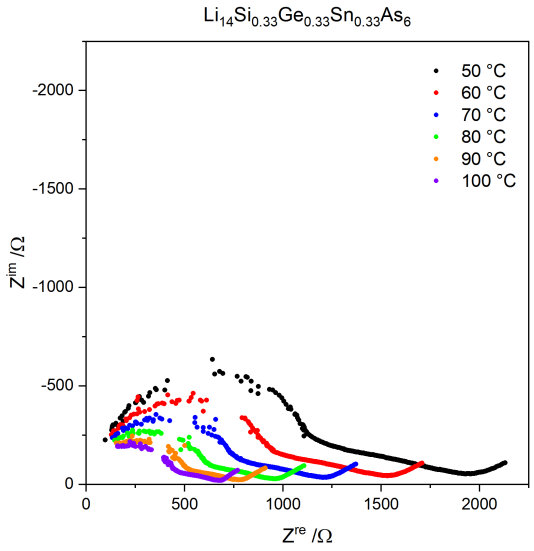


Abbildung 5.19 Nyquistauftragungen der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 10 MHz für die Temperaturen 50 °C - 100 °C.

Tabelle 5.8 Spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$.

Temperatur / °C	σ_{spez} / S·cm^{-1}
50	$3.0(3)\cdot10^{-4}$
60	$3.8(3)\cdot10^{-4}$
70	$4.7(2)\cdot10^{-4}$
80	$5.9(9)\cdot10^{-4}$
90	$7.4(5)\cdot10^{-4}$
100	$8.6(7)\cdot10^{-4}$

5.2.5 Thermische Analyse (DTA und HT-XRPD)

Mittels Hochtemperaturpulverdiffraktometrie (HT-XRPD) wurde die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ bis zu einer Temperatur von 305 °C untersucht (Abbildung 5.21). Das Reflexprofil der Pulverdiffraktogramme ändert sich mit zunehmender Temperatur nicht und zusätzliche Reflexe treten nicht auf. Dies spricht für eine Stabilisierung der Phase durch das mischen der drei Tetrelkationen Silizium, Germanium und Zinn in den Tetraederlücken bis zu einer Temperatur von 305 °C. Für die Untersuchung der Substanz bis zu einer Temperatur von 800 °C wurde ein Thermogramm (Abbildung 5.20) mittels Differenzthermoanalyse (DTA) angefertigt. Die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ zeigt in Abbildung 5.20 keine endo- oder exothermen Prozesse und lässt somit keine Zerfallsprozesse vermuten. Röntgenographische Untersuchungen nach der DTA zeigen jedoch neben dem Reflexprofil der kubischen Hauptphase mehrere Nebenphasenreflexe (Abbildung A.1), die auf einen Zerfallsprozess hinweisen, der in der DTA nicht erfasst ist. Aus der thermischen Analyse geht hervor, dass $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ bis zu einer Temperatur von 305 °C stabil ist und durch die Mischung der Tetrelkationen eine Stabilisierung der kubischen Phase erfolgt, da die Zersetzungsprozesse, wie bei den Verbindung $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) mit nur jeweils einem Tetrelatom zu den Verbindungen Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und Li_3As bei erhöhten Temperaturen, nicht eintreten. Pulverdiffraktogrammdaten nach der DTA zeigen jedoch auf einen Zerfall der kubischen Phase bei höheren Temperaturen (bis 800 °C) hin.

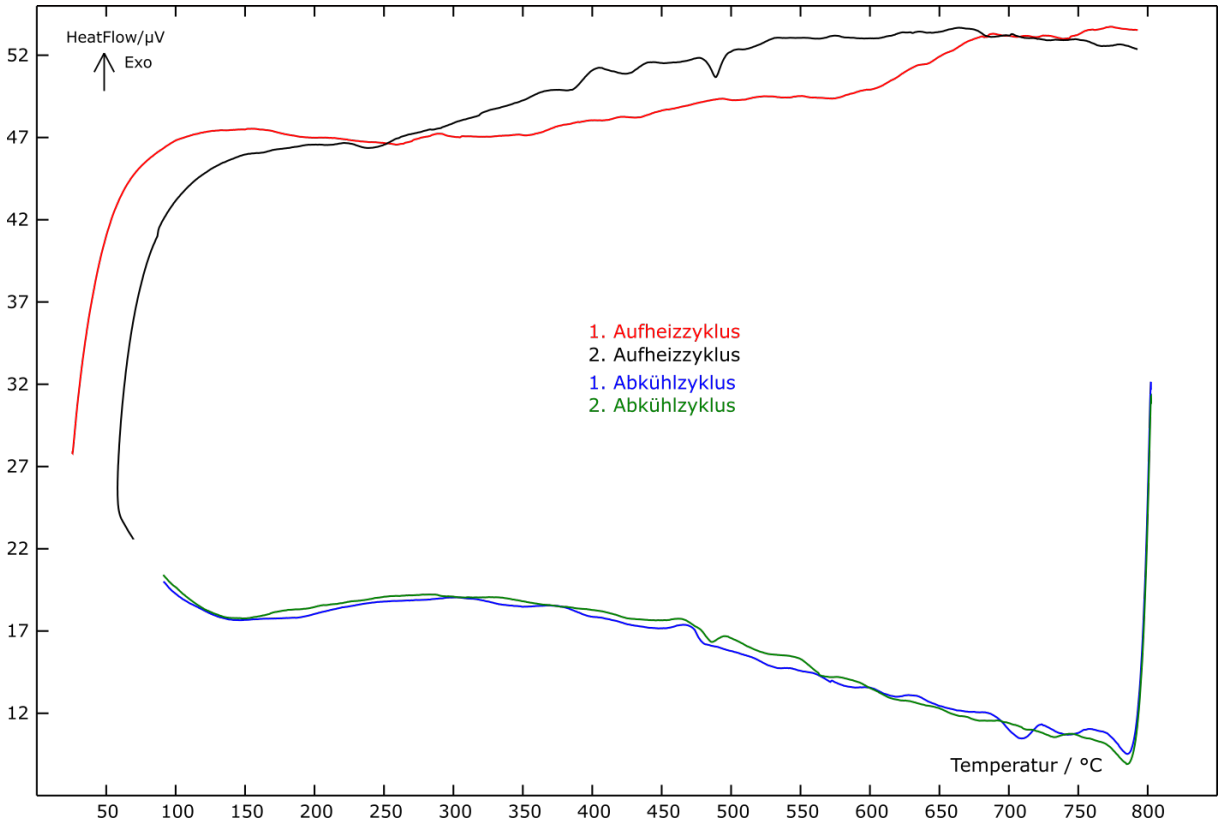


Abbildung 5.20 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

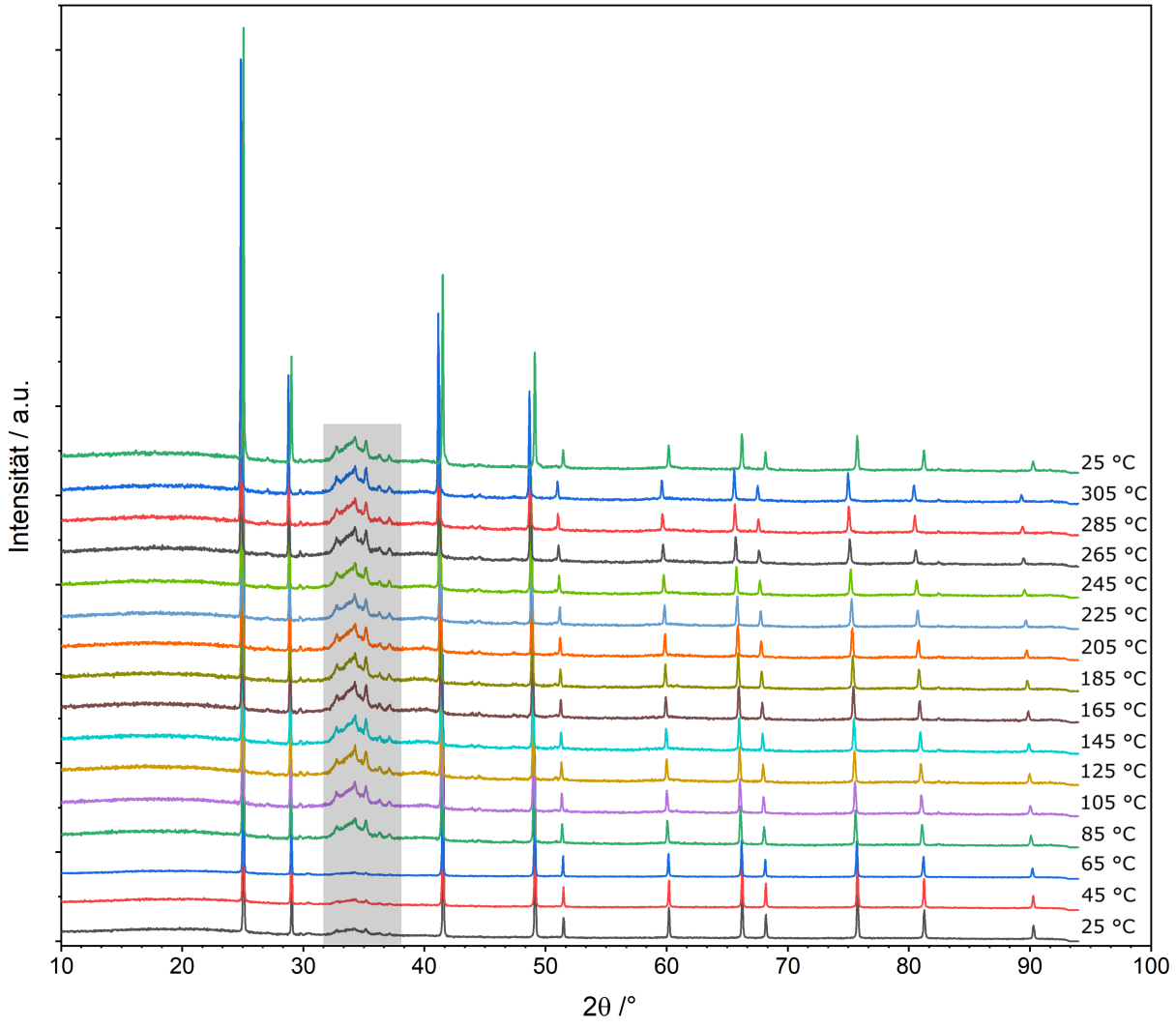


Abbildung 5.21 Hochtemperaturpulverdiffraktogramm (25 °C - 305 °C - 25 °C) der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$. Artefakte der Messapparatur treten im 2θ-Bereich von 32 ° - 38 ° auf (grau hinterlegter Bereich).

5.3 Die Verbindung Li_9ScAs_4

5.3.1 Literaturübersicht

Auf der Suche nach weiteren Kationen, die durch Substitution von Lithium in hexagonalem Li_3As eine kubische Struktur stabilisieren, wurden die frühen Übergangsmetalle näher betrachtet. In dem System Li-*NG*-As (*NG* = Element der 3. - 6. Gruppe) sind einige ternären Verbindungen bekannt, die in Tabelle 5.9 aufgelistet sind. Bis auf die Verbindungen Li_3LaAs_2,[75] $Li_{4.54}V_{1.22}As_4$[76] und $LiNbAs_2$[76] kristallisieren alle gezeigten Verbindungen in der kubischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr.225) im Antifluoritstrukturtyp. Dabei liegt, wie bei den in dieser Arbeit beschriebenen Arsenidotetrelaten, eine Mischbesetzung aller Tetraederlücken zwischen den *NG*-Kationen und den Lithiumkationen vor. Davon abhängig sind die Oktaederlücken der Strukturen mit Lithiumkationen unterbesetzt. Die Verbindungen $Li_{4.54}V_{1.22}As_4$[76] und $LiNbAs_2$[76] kristallisieren im Zinkblende-Strukturtyp aus (Raumgruppe $F\bar{4}3m$, Nr.216) und weisen eine Mischbesetzung der Hälfte der Tetraederlücken mit V/Nb-Kationen und Lithiumkationen auf. Die Verbindung Li_3LaAs_2[75] ist in dem vorgestelltem System die einzige literaturbekannte Verbindung, die nicht im kubischen Kristallsystem, sondern im trigonalem Kristallsystem (Raumgruppe $P\bar{3}m1$, Nr.164) auskristallisiert. Die unterschiedlichen stöchiometrischen Anteile der Übergangsmetalkationen in den Summenformeln der kubischen Verbindungen, weisen auf eine Phasenbreite hin. So variiert z.B. der Titanteil in den drei aufgelisteten Titanverbindungen (vgl. Tabelle 5.9) von 0.8 bis 1.33 Titanatomen pro Elementarzelle und lässt verschiedene Besetzungsverhältnisse der Titan- und Lithiumkationen auf den Tetraederlücken zu.

Tabelle 5.9 Literaturübersicht bekannter Verbindungen in dem ternärem System Li-*NG*-As, wobei *NG* ein frühes Übergangsmetall der 3. - 6. Gruppe ist.

	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe
4. Periode	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**
	-	Li_5TiAs_3,[77] $Li_{8.8}Ti_{0.8}As_4$,[78] $Li_{9.15}Ti_{1.14}As_4$[79]	$Li_{4.54}V_{1.22}As_4$,[76] Li_7VAs_4,[77] $Li_{9.4}V_{1.4}As_4$[79]	-
5. Periode	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**
	-	$Li_{9.76}Zr_{0.56}As_4$[78]	$LiNbAs_2$[76]	-
6. Periode	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**
	Li_3LaAs_2[75]	$Li_{10.4}Hf_{0.4}As_4$[78]	-	-

Die Bestimmung der Besetzungsverhältnisse von Übergangsmetallkationen und Lithiumkationen in den Tetraederlücken ist jedoch alleine mit Pulverdiffraktometrie nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Datenqualität der Literaturangaben soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter auf mögliche Phasenbreiten der Verbindungen eingegangen werden, da aus heutiger Sicht veraltete Messmethoden als Grundlage für die Strukturlösungen verwendet wurden. Alle genannten Verbindungen wurden mittels klassischer Feststoffsynthese dargestellt. In den meisten Literaturangaben wird auf das Abschrecken der Proben von hohen Synthesetemperaturen auf Raumtemperatur verwiesen, um phasenreine Produkte zu erhalten. Dies deutet auf einen thermodynamisch instabilen Charakter der Verbindungen in dem System Li-*NG*-As (*NG* = Element der 3. - 6. Gruppe) bei Raumtemperatur hin, wie er auch bei den Arsenidotetrelaten vorliegt. Aufgrund der zahlreichen Lücken in dem System Li-*NG*-As (*NG* = Element der 3. - 6. Gruppe) für die Elemente Sc, Y, Ta, Cr, Mo und W wurden Anstrengungen unternommen, um diese zu füllen. Im Zuge dieser Versuchsmatrix konnte die Verbindung Li_9ScAs_4 in dem bisher unbekannten System Li-Sc-As erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. In dem eng verwanden System Li-Sc-Sb konnte die bisher höchste gemessene Lithiumionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur mit 42(6) $mS \cdot cm^{-1}$ detektiert werden.[80] Aufgrund dessen könnte ebenfalls eine gute Lithiumionenleitfähigkeit in dem hier beschriebenen System erwartet werden. Jedoch konnten den impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung Li_9ScAs_4 keine Lithiumionenleitfähigkeit zugeordnet werden.

5.3.2 Darstellung

Für den ersten Syntheseschritt der Verbindung Li_9ScAs_4 wurden die entsprechenden Elemente in stöchiometrischen Verhältnissen unter Schutzgasatmosphäre in die Mahlbecher einer Kugelmühle eingewogen. Die Elemente wurden bei 600 rpm mit insgesamt 12 Mahlzyklen umgesetzt. Nach dem Mahlvorgang wurde das Reaktionsgemisch in einen Graphittiegel überführt und im Vakuum in einer Quarzampulle luftdicht verschlossen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in der Ampulle in einem Röhrenofen bei 550 °C einen Tag lang umgesetzt (Aufheizrate: 2 °C/min) und in einem Wasserbad abgeschreckt. Um eine höhere Ausbeute des Produktes zu erhalten, wurde die Substanz ein zweites mal im Röhrenofen bei 800 °C getempert (1d, Aufheizrate: 1 °C/min) und in einem Wasserbad abgeschreckt.

5.3.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Um festzustellen, welchen Einfluss die mechanochemische Synthese auf die Umsetzung der Elemente zur Verbindung Li_9ScAs_4 ausübt, wurden Pulverdiffraktogramme nach 6 und nach 12 Mahlzyklen aufgenommen. Abbildung 5.22 zeigt die entsprechenden Pulverdiffraktogramme zusammen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm aus der Strukturlösung von Li_9ScAs_4 (vgl. Abbildung 5.23). Die kubische Hauptphase ist im Pulverdiffraktogramm nach 6 Mahlzyklen mit starken Intensitäten vorzufinden, sowie in dem Pulverdiffraktogramm nach 12 Mahlzyklen. Die Nebenphase ScAs (grün markiert) ist in beiden Diffraktogrammen mit niedrigen Intensitäten vorzufinden. Aufgrund der breiten Reflexe konnte eine Indizierung der Nebenphasen nicht durchgeführt werden. Bei den in Blau markierten Reflexen handelt es sich vermutlich um Li_3As und die in Rot markierten Intensitäten stammen von einer Nebenphase. Dabei könnte es sich um Abrieb des Kugelmühlinlays handeln aufgrund der Zunahme der Intensitäten mit steigender Anzahl von Mahlzyklen. Aus den Diffraktogrammen geht hervor, dass die Umsetzung der Elemente nach wenigen Mahlzyklen mit Ausnahme geringer Mengen an Nebenphase fast vollständig verlaufen ist und sich eine kubische Hauptphase gebildet hat.

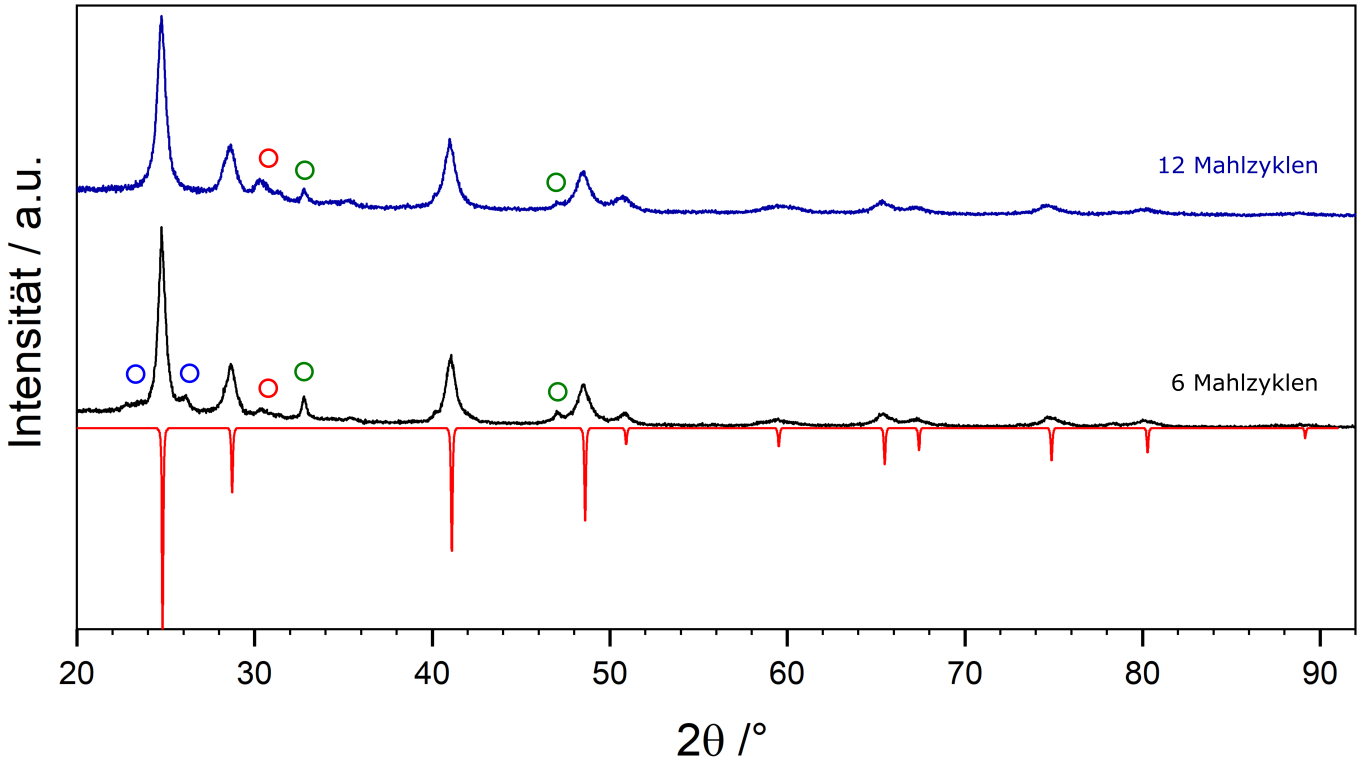


Abbildung 5.22 Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Verbindung Li_9ScAs_4 nach dem Mahlprozess (nach 6 bzw. 12 Mahlzyklen). Nebenphasen sind mit Kreisen markiert: Blau Li_3As, Grün ScAs und in Rot ist eine Nebenphase markiert, die nicht zugeordnet werden kann. Negative Intensitäten (rot) zeigen das berechnete Pulverdiffraktogramm der Hauptphase Li_9ScAs_4.

Nach der weiteren Umsetzung im Ofen zeigt die Rietveldanalyse des gemessenen Pulverdiffraktogramms, dass es sich bei der Verbindung Li_9ScAs_4, um ein kubisches Kristallsystem in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) handelt. Der Gitterparameter a beträgt 6.208(1) Å und das Zellvolumen V beträgt 239.27(1) $Å^3$ mit $Z = 1$. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm *Jana2006*[35] durchgeführt und als Startmodel wurde das Strukturmodel von $Li_{14}SiAs_6$ verwendet. Die Struktur ist in Abbildung 5.24 gezeigt und die kristallographischen Daten der Rietveldanalyse werden in Tabelle 5.10 dargestellt. Atomkoordinaten sowie die isotropen Auslenkungsparameter der Verbindung $Li_{14}SiAs_6$ sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Ausgewählte Polyeder sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die Verbindung Li_9ScAs_4 konnte nicht phasenrein hergestellt werden. Die binäre Nebenphase ScAs liegt in allen synthetisierten Pulvern zusammen mit der kubischen Hauptphase vor und bildet sich bereits nach dem

Mahlprozess, wie in Abbildung 5.22 gezeigt. In der Rietveldanalyse (Abbildung 5.23) wurden die Bereiche, in denen die Intensitäten von ScAs auftreten, von der Rietveldanalyse ausgeschlossen. Durch den Ausschluss dieser Bereiche im Pulverdiffraktogramm, lässt sich der sehr kleine GOOF (Goodnes of Fit) mit 1.02 erklären. Die Nebenphase ScAs wurde mittels Indizierung (vgl. Tabelle A.5) der Reflexe mit dem Programm WinXPow[34] identifiziert. Die daraus bestimmten Gitterparameter stimmen mit Literaturwerten gut überein (indiziert: a = 5.4589(2) Å, Literatur: a = 5.463 96(3) Å).[81]
Die Struktur von Li_9ScAs_4 ist isotyp zu den in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Arsenidotetrelaten. Das Anionengerüst wird von einem kubisch flächenzentriertem Gitter der Arsenide aufgebaut. Die dadurch aufgespannten Tetraederlücken werden von Scandium- und Lithiumkationen in einer Mischbesetzung mit einem Verhältnis von 1:7 besetzt (vgl. Abbildung 5.24).

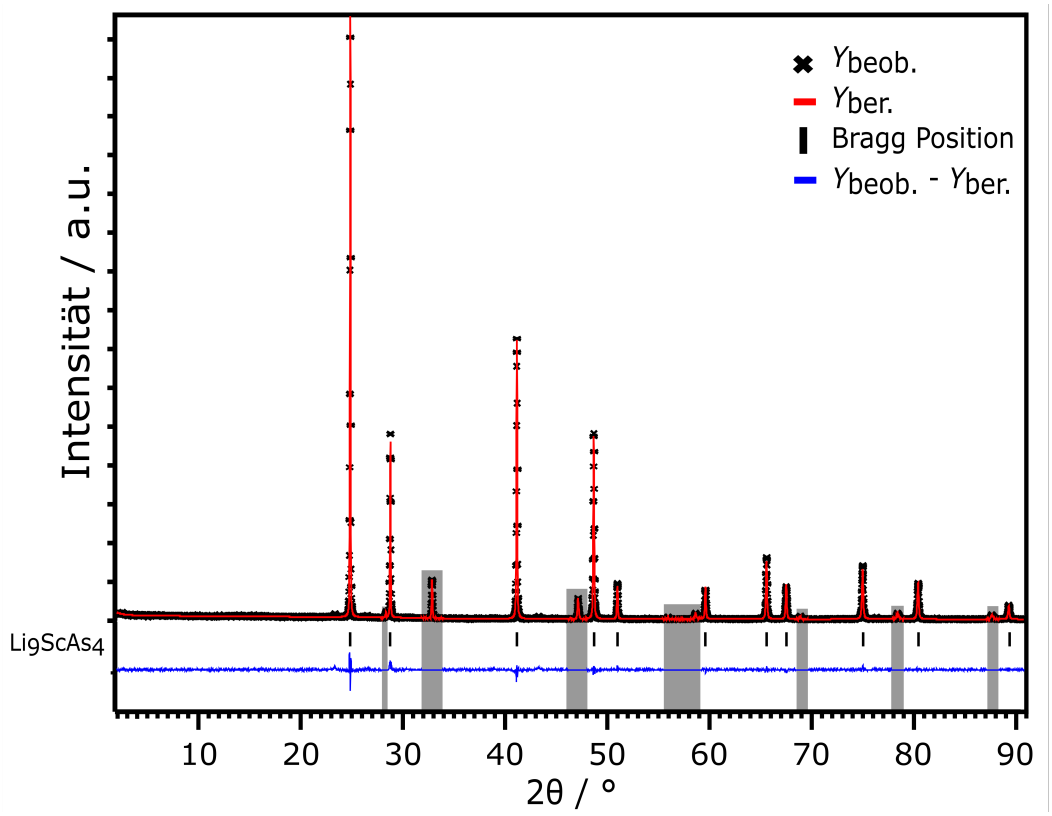


Abbildung 5.23 Pulverdiffraktogramm mit Rietveldanalyse der Verbindung Li_9ScAs_4. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter dem Pulverdiffraktogramm in Blau dargestellt. Grau hinterlegte Bereiche sind von der Rietveldanalyse ausgeschlossen.

Tabelle 5.10 Kristallographische Daten der Rietveldanalyse von Li_9ScAs_4.

Verbindung	Li_9ScAs_4
molare Masse / $g\,mol^{-1}$	407.1
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Pulverfarbe	grau
a / Å	6.208(1)
V / $Å^3$,Z	239.27(1), 1
Absorptionskoeffizient / mm	$\mu(\mathrm{CuK}\alpha_1) = 21.19$
Dichte / $g\,cm^{-3}$	$\rho_{calc} = 2.82$
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung / Å	$\mathrm{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059$
Temperatur / K	293
2Θ-Messbereich / °	$2.000 \leq 2\Theta \leq 90.545$
2Θ-Schrittweite / °	0.015
Anzahl der Messpunkte	5904
Parameter, Constraints	25, 1
Programm	*Jana2006*[35]
Profil-Funktion	Pseudo-Voigt
GooF	1.02
R_p, R_{wp}, R_{exp}	0.0802, 0.1123, 0.1096
R_{gt}, wR_{gt}	0.0157, 0.0196
R_{all}, wR_{all}	0.0157 , 0.0196
Restelektronendichte / $eÅ^{-3}$	-0.16, 0.37

Wie für die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) beschrieben, kann die Elektronendichte in den Tetraederlücken, bestimmt aus Pulverdaten, keinem Element eindeutig zugeordnet werden. Aus diesem Grund geht das Besetzungsverhältnis der Tetraederlücken nicht aus der Strukturverfeinerung hervor, sondern ist der Struktur vorgegeben worden. Das gewählte Besetzungsverhältnis entspricht der Stöchiometrie der eingewogenen Elemente und ist in guter Übereinstimmung mit dem niedrigsten Wert der Restelektronendichte. Die Einwaage höherer Anteile an Li_3As in der Summenformel führte zu der Ausbildung von Li_3As als Nebenphase. Niedrigere Anteile an Li_3As in der Einwaage führten zu höheren Anteilen der Nebenphase ScAs. Dies spricht gegen die Annahme einer möglichen Phasenbreite. Der Besetzungsgrad der Li1 Position in den Tetraederlücken ist direkt mit der Besetzung der Li2 Position in den Oktaederlücken verknüpft, da das Prinzip der Elektroneutralität in Kristallen gilt.[71] Mit dem festlegen des Besetzungsgrades der Li1 Position in den Tetraederlücken, muss somit die Li2 Position ebenfalls festgesetzt werden. Die Balancierung der negativen und positiven Ladungen in der Elementarzelle gibt somit eine halb besetzte Li2 Position in den Oktaederlücken vor (vgl. Tabelle 5.11). Die Betrachtung der Restelektronendichte in den Oktaederlücken weist für eine halbe Besetzung der Li2 Position den niedrigsten Werte auf und unterstützt somit dieses Argument. Das exakte Besetzungsverhältnis der Tetraederlücke kann abschließend nicht eindeutig geklärt werden. Sicher is jedoch, dass die formelle Substitution von drei Lithiumkationen durch ein Scandiumkation in Li_3As, die kubische Struktur analog zu den Arsenidotetrelaten in Kapitel 5.1.3 stabilisiert.

Tabelle 5.11 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/Å^2$ der Verbindung Li_9ScAs_4.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
As1	4a	0	0	0	0.0098(4)	1
Sc1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0388(16)	0.125
Li1	8c	1/4	1/4	1/4	0.0388(16)	0.875
Li2	4b	1/2	0	0	0.16(2)	0.5

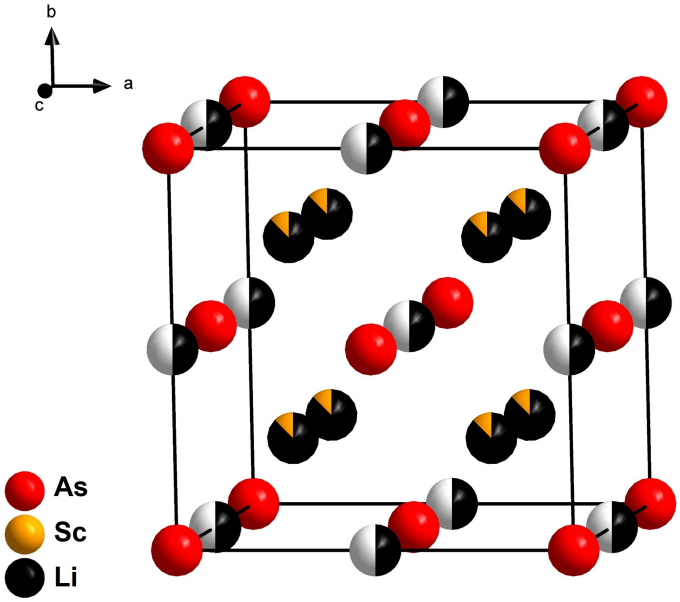


Abbildung 5.24 Kubische Kristallstruktur von Li_9ScAs_4. Die Tetraederlücken sind mit Lithium und Scandium im Verhältnis 7:1 besetzt und die Oktaederlücken sind zur Hälfte mit Lithium besetzt.

Die Strukturen unterscheiden sich in der Ladung des substituierenden Kations. So besitzt das Scandiumkation eine formale Ladung von +3 und die Tetrelkationen eine formale Ladung von +4. Die Stöchiometrie der Summenformeln unterscheiden sich dahingehend, dass die Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) (bezogen auf die Elementarzelle: $Li_{9.33}Tt_{0.66}As_4$) einen höheren formalen Anteil an Li_3As pro Tetrelkation besitzen, wie im Vergleich zu der Summenformel von Li_9ScAs_4, in der ein niedrigerer Anteil an Li_3As pro Scandiumkation vorliegt. Dieser Unterschied ist ebenfalls in dem Vergleichssystem der Phosphidotetrelaten $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn)[62][65] und Phosphidotrielaten Li_9TrAs_4 (Tr = Al, Ga, In)[82] vorzufinden, wobei die Substitution mit tetravalenten Kationen mehr formales Li_3P pro Tetrelkation in der Summenformel enthält, als die Summenformel mit dem tetravalenten Kation.

Der Gitterparameter a ist mit 6.208(1) Å größer als die Gitterparameter der isotypen Arsenidotetrelate ($Li_{14}SiAs_6$: $a = 6.131(1)$ Å, $Li_{14}GeAs_6$: $a = 6.143(1)$ Å, $Li_{14}SnAs_6$: $a = 6.193(1)$ Å). Dies könnte durch den größeren Ionenradius des trivalenten Scandiums im Vergleich zu den tetravalenten Tetrelkationen erklärt werden. Da jedoch keine Werte für den Ionenradius von trivalentem Scandium mit einer Koordinationszahl von 4 in der Literatur vorhanden sind,

können nur Ionenradien mit einer Koordinationszahl von 6 miteinander verglichen werden. Das Scandiumkation (Sc^{3+}: 0.745 Å) ist dabei größer als die Tetrelkationen (Si^{4+}: 0.4 Å, Ge^{4+}: 0.53 Å, Sn^{4+}: 0.69 Å).[83] Es ist anzunehmen, dass für die Ionenradien mit Koordinationszahl 6 das Scandiumkation ebenfalls den größten Ionenradius aufweist.

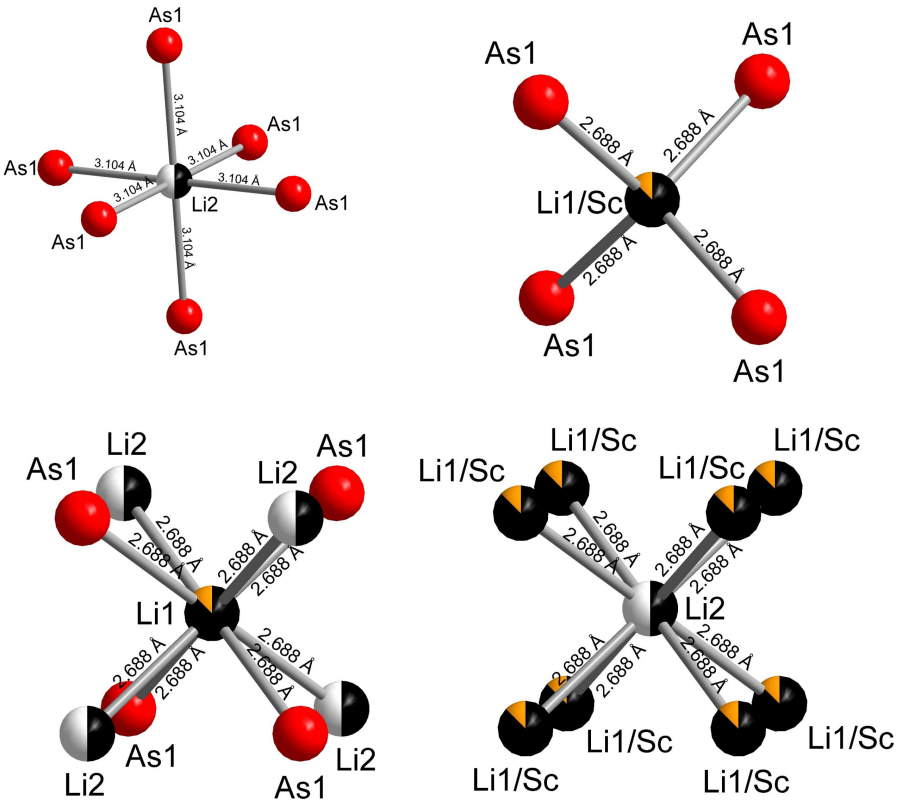


Abbildung 5.25 Ausgewählte Polyeder mit interatomaren Abständen der Verbindung Li_9ScAs_4.

5.3.4 Differenzthermoanalyse (DTA)

Die DTA der Verbindung Li_9ScAs_4 im Temperaturbereich von 25 °C - 800 °C ist in Abbildung 5.26 aufgetragen. Das Thermogramm zeigt für alle Aufheiz- und Abkühlzyklen keine endothermen oder exothermen Signale und weist so auf keine Phasenübergänge oder Phasenumwandlungen bis zu einer Temperatur von 800 °C hin.

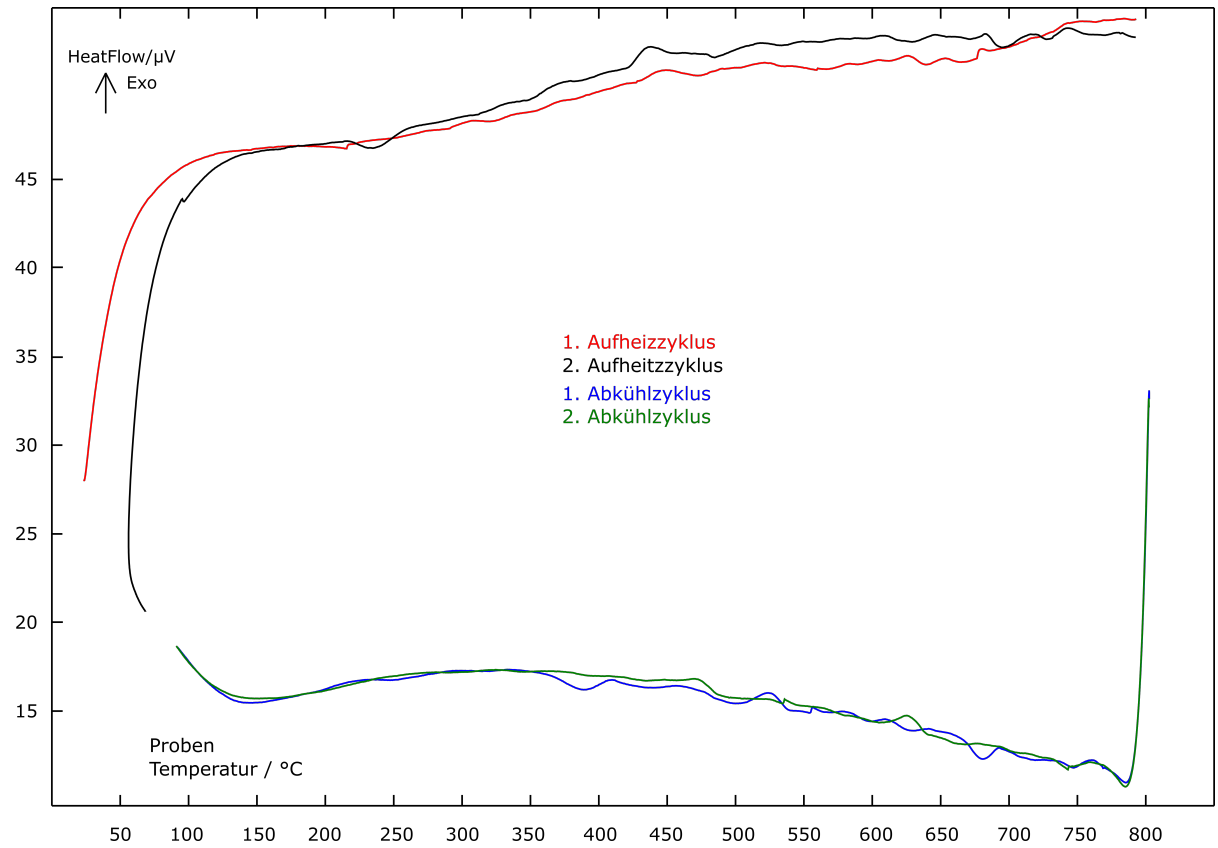


Abbildung 5.26 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung Li_9ScAs_4 (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

Nach der DTA wurde von der untersuchten Substanz ein Pulverdiffraktogram aufgenommen, um mögliche Zerfalls- oder Umwandlungsprodukte röntgenographisch zu identifizieren. Das Pulverdiffraktogramm in Abbildung A.2 zeigt geringe Intensitäten, die der Nebenphase LiAs[84] zugeordnet werden können. Aufgrund der geringen Intensitäten konnten die Nebenphasenreflexen jedoch nicht indiziert werden. Trotz des Auftretens geringer Mengen des Zerfallsprodukts LiAs, geht aus der DTA hervor, dass es sich bei der Verbindung Li_9ScAs_4 um eine thermodynamisch stabile Verbindung handelt.

5.3.5 Hochtemperaturpulverdiffraktometrie (HT-XRPD)

Ergänzend zu der DTA wurde für die Verbindung Li_9ScAs_4 mittels HT-XRPD bis zu einer Maximaltemperatur von 305 °C untersucht. Abbildung 5.27 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme in Schritten von 20 °C beginnend bei einer Starttemperatur von

25 °C. Nach dem Erreichen von 305 °C wurde die Probe auf 25 °C abgekühlt und ein letztes Pulverdiffraktogramm aufgezeichnet. Neben der erwarteten Reflexprofilverschiebung hin zu kleineren 2θ Werten aufgrund der Ausdehnung der Elementarzelle mit steigender Temperatur, sind keine Veränderungen in den Pulverdiffraktogrammen zu beobachten. Dies stützt den Befund, dass die Verbindung Li_9ScAs_4 bei erhöhten Temperaturen stabil ist.

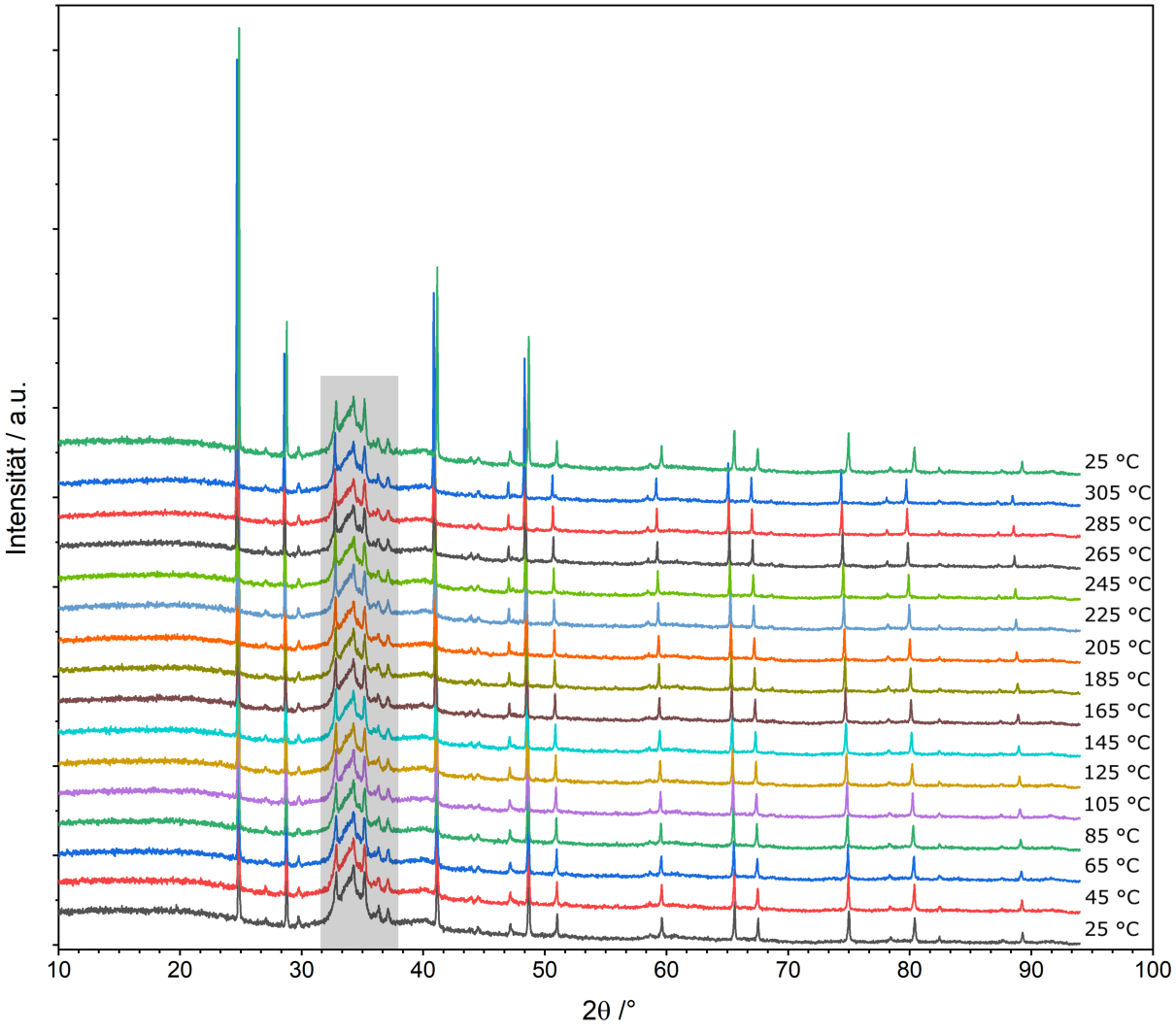


Abbildung 5.27 Hochtemperaturpulverdiffraktogramm (25 °C - 305 °C - 25 °C) der Verbindung Li_9ScAs_4. Artefakte der Messapparatur treten im 2θ-Bereich von 32 ° - 38 ° auf (grau hinterlegter Bereich).

5.4 Zusammenfassung

Nachdem in Kapitel 4 gezeigt wurde, dass hexagonales Li_3As durch physikalischen Druck in eine kubische Modifikation überführt werden kann, wurde in Kapitel 5 nachgewiesen, dass eine kubische Phase von Li_3As auch mittels chemischem Druck durch Substitution von Lithiumkationen mit aliovalenten Kationen induziert werden kann. Die aliovalenten Substitution von Li_3As konnte für mehrere unterschiedliche Kationen realisiert werden. Abschnitt 5.1 zeigt die Charakterisierung der kubischen Verbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn), die als Substitution von Lithium in Li_3As mit jeweils einem Tetrelkation verstanden werden können ($Li_{18}As_6 \rightarrow Li_{14}Tt^{4+}As_6$ (Tt = Si, Ge, Sn)). Im darauf folgendem Abschnitt 5.2 wurde die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ vorgestellt, in der alle drei Kationen (Si, Ge, Sn) in einer Phase vorliegen. Im dritten Abschnitt 5.3 konnte die formale Substitution mit dem Nebengruppenelement Scandium in der Verbindung Li_9ScAs_4 dargestellt werden. Alle Strukturen besitzen das gleiche Strukturbild und unterscheiden sich nur in den absoluten Werten der jeweiligen Besetzungsgrade der substituierten Kationen in den Tetraederlücken. Ein Übersichtsschema der kubischen Strukturen ist in Abbildung 5.28 gezeigt. Das Konzept der aliovalenten Substitution von binären Lithiumpnictogenen zur Stabilisierung von kubischen Phasen ist in der Literatur bekannt.[51][76][79] Mit den in dieser Arbeit dargestellten Lithiumarsenidotetrelaten und Li_9ScAs_4 können neue Vertreter dieses Konzeptes vorgestellt und eingeordnet werden.

Durch die gezielte Manipulation der Zusammensetzung und die damit verbundene Strukturmodifizierung von Li_3As konnten Materialeigenschaften entwickelt werden, die hinsichtlich einer Anwendung in Lithiumionenbatterien relevant sind. So konnte die ursprüngliche Lithiumonenleitfähigkeit von hexagonalem Li_3As mit $\sigma_{spez} = 1.5(3)\cdot10^{-7}$ S·cm^{-1} bei 50 °C durch die formale Substitution von Lithium mit Silizium, Germanium oder Zinn unter Ausbildung der kubischen Phasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) mit Lithiumionenleitfähigkeiten von ca. 10^{-4} S·cm^{-1} bei 50 °C, um drei Größenordnungen verbessert werden.[45] Das einbringen von Konfigurationsentropie in die Struktur der kubischen Lithiumarsenidotetrelate durch die Mischung aller drei Kationen (Si, Ge und Sn) in einer Phase, konnte für die Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$ eine erhöhte thermische Stabilität beobachtet werden. Eine mögliche Verbesserung der Ionenmobilität konnte dabei nicht gemessen werden.

Mit denen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen konnte gezeigt werden, dass das kubische System von Li_3As vielfältige strukturelle Gestaltungsmöglichkeiten zulässt. Damit

können Eigenschaften des Systems gezielt über die Zusammensetzung der Kationen manipuliert werden. Zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten der Kationenkonstitution bieten ein großes Potential, das über die Ergebnisse dieser Arbeit hinausgeht.

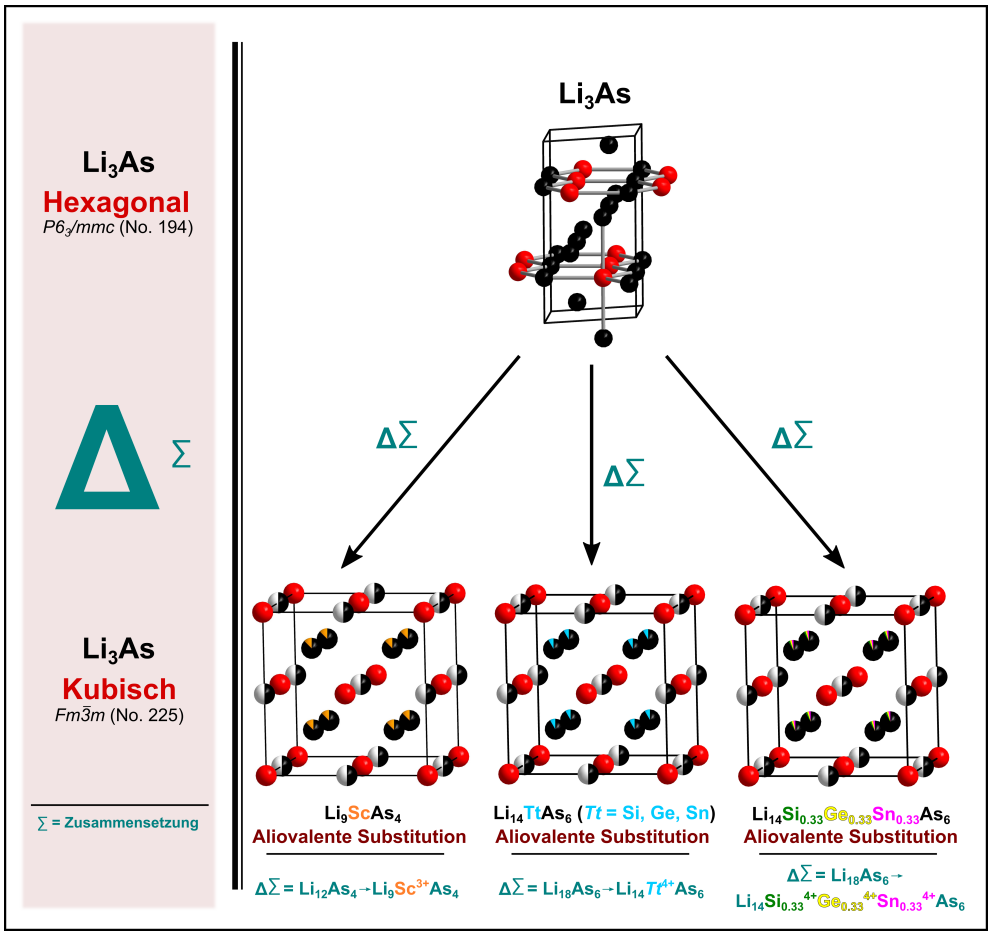


Abbildung 5.28 Schematische Übersicht über die Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As durch gezielte Manipulation der Zusammensetzung $\sum$.

6 Die kubische Struktur von Li_3As stabilisiert durch die Ausbildung von festen Lösungen

Ausgehend von der aliovalenten Kationensubstitution (chemischer Druck) in Kapitel 5 zur Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As, soll in diesem Kapitel die aliovalente Substitution der Anionen (Arsenide durch Selenide) in diesem System diskutiert werden und die damit einhergehenden Stabilisierungseffekte charakterisiert werden. Die Motivation hinter diesem Vorhaben ergab sich aus den vielversprechenden Lithiumionenleitfähigkeiten der Lithiumarsenidotetrelate, die Anlass zu der Suche nach weiteren Möglichkeiten der Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As gaben. Zudem könnten sich daraus Kombinationsmöglichkeiten mehrerer unterschiedlicher Stabilisationseffekte ergeben, die weitere Optionen zur Manipulation der physikalischen Eigenschaften des Systems ermöglichen. Kapitel 6.1 und 6.2 zeigen chemische Systeme auf, die als feste Lösungen bezeichnet werden. Aus chemischer Sicht handelt es sich bei diesen Systemen um Phasen, die durch Mischung zweier Randphasen ausgebildet werden und dabei das Strukturbild dieser beibehalten. Formal tritt dabei eine aliovalente Substitution der Arsenide durch Seleniden auf. Bei den synthetisierten Phasen handelt es sich um Verbindungen, deren Zusammensetzungen über einen relativ großen Bereich variiert werden können. Phasen mit einer präzisen chemischen Zusammensetzung in einer festen Lösung können als Mischkristalle bezeichnet werden, die sich in einem kontinuierlichen Zusammensetzungsprofil zwischen den beiden Randphasen befinden. Aufgrund fehlender Einkristalldaten der jeweiligen Zusammensetzungen für die in dieser Arbeit beschriebenen festen Lösungen, werden die synthetisierten Phasen nicht als Mischkristalle bezeichnet, sondern als Phasen innerhalb des Systems der festen Lösung.[85] Kapitel 6.1 und 6.2 befassen sich mit den beiden festen Lösungen in den Systemen Li_3As-Li_2Se und $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn). Die jeweiligen festen Lösungen werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht und ihre Eigenschaften charakterisiert.

6.1 Die feste Lösung im System Li_3As-Li_2Se

6.1.1 Literaturübersicht

In der festen Lösung mit den beiden Randphasen Li_3As und Li_2Se liegt eine Mischbesetzung des Anionengitters aus Arsenid und Selenid vor. Dieses Konzept der Mischung der Arenide

und Selenide wurde erstmals 1957 von *Juza et. al.* in dem System Li_2X (X = O, S, Se) - Li_5MY_3 und Li_2X - Li_7VY_4 (M = Si, Ge, Ti; Y = N, P, As) beschrieben, die Oxid/Nitrid-, Phosphid/Sulfid- und Arsenid/Selenid-Mischkristalle ausbilden.[77] (Kapitel 6.2.1 geht detaillierter auf diese Veröffentlichung ein) Eine weitere Veröffentlichung von *Hahn* und *Thiele* drei Jahre später, zeigt ebenfalls die Möglichkeit der Ausbildung von Arsenid/Selenid-Mischkristallen in dem System In_2Se_3/InAs und InSe/InAs.[86] Seitdem findet sich in der Literatur häufig das Konzept von gemischt besetzen Anionenpositionen bestehend aus Arseniden und Seleniden.[87][88][89] Ausgehend von diesem Konzept, kann die Literaturbetrachtung weiter auf die Ausbildung von festen Lösungen zwischen Lithiumchalkogeniden und Lithiumpniktogeniden eingeschränkt werden. In der Literatur sind zwei Beispiele für feste Lösungen zwischen binären Lithiumchalkogeniden und Lithiumpniktogeniden bekannt. *Fässler et al.* konnte eine feste Lösung von Li_3N und Li_2O in einer offenen Gerüststruktur aus Borid ($Li_6B_{18}(Li_3N)_{1-}(Li_2O)_x$) realisieren. Eine Mischbarkeit zwischen reinem Li_3N und Li_2O ist den Autoren zu folge nicht möglich.[90][91]

Das zweite literaturbekannte Beispiel für feste Lösungen von binären Lithiumchalkogeniden und Lithiumpniktogeniden von *Szczuka et al.*, zeigt die Mischbarkeit der schwereren Homologen Li_3P und Li_2S im Bereich von $0.39 \leq x \leq 0.75$ ($x$$Li_3P$ - (1-x)Li_2S).[92] Li_2S bildet dabei eine kubische Struktur im Antifluorit-Strukturtyp aus und Li_3P kristallisiert bei Raumtemperatur und Raumdruck in einem hexagonalen Gitter. Trotz der strukturellen Unterschiede der einzelnen Randphasen bildet sich eine feste Lösung im Antifluorit-Strukturtyp aus. Die Autoren erklären die Mischbarkeit der Verbindungen damit, dass Li_3P unter Druck (4 GPa) einen Phasenübergang von hexagonaler zu kubischer Struktur durchläuft (vgl. Tabelle 4.1). Da die Synthese der festen Lösung durch das Kugelmahlen von Mischungen aus Li_3P und Li_2S erfolgt, könnte der Phasenübergang von Li_3P mechanochemisch zugänglich sein und unter Anwesenheit von Li_2S, die kubische Mischphase aus den Randphasen Li_3P und Li_2S bei den gegebenen Synthesebedingungen stabilisiert werden.[92] Hochtemperaturexperimente zeigen die Zersetzung (Exsolution) der festen Lösung in Li_3P und Li_2S bei erhöhten Temperaturen (400 – 500 °C), was darauf hindeutet, dass die feste Lösung einen metastabilen Charakter besitzt.[92]

Feste Lösungen werden im allgemeinem ausgebildet, wenn die freie Mischungsenergie (ΔG_{mix}) der Mischphase einen negativen Wert annimmt. Die freie Mischungsenergie setzt sich dabei aus der Mischungsenthalpie (ΔH_{mix}) und der Mischungsentropie (ΔS_{mix}) zusammen (vgl. Gleichung 6.1).[93]

$$\Delta G_{\mathrm{mix}} = \Delta H_{\mathrm{mix}} - T\Delta S_{\mathrm{mix}} \tag{6.1}$$

Da die Mischungsentropie (ΔS_{mix}) temperaturabhängig ist, überwiegt bei hohen Temperaturen der Anteil der Mischungsentropie und die Ausbildung von ungeordneten Mischphasen (festen Lösung) ist energetisch favorisiert. Die Mischungsentropie kann näherungsweise mit folgendem Ausdruck bestimmt werden:[93]

$$\Delta S_{\mathrm{mix}} = -R(x_{\mathrm{A}} ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} ln x_{\mathrm{B}}) \tag{6.2}$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante mit der Einheit J/mol·K, x_{A} der Anteil der Komponente A und x_{B} der Anteil der Komponente B ($\mathrm{x_A} + x_{\mathrm{B}} = 1$). Für die Materialklasse der HEMs (High Entropy Materials) sind die thermodynamischen Überlegungen in Gleichungen 6.1 und 6.2 zur Abschätzung der Mischungs- und Konfigurationsentropie ein etabliertes Konzept.[94][95]Dabei werden mehrere Kationen auf einer kristallographischen Position gemischt, um eine hohe Konfigurationsentropie zu generieren. Somit können einzelne Phasen stabilisiert werden und neue physikalische Eigenschaften erzeugt werden. Im Vordergrund steht dabei die hohe thermische Stabilität der entropiestabilisierten Phasen.[96] In dieser Materialklasse werden ausschließlich Kationen verwendet, um Konfigurationsentropie zu erzeugen, für Anionen hingegen finden sich nur wenige Beispiele in der Literatur. *Wang et al.* beschreibt in dem System ($\mathrm{Li_x(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})OF_x}$) entropische Einflüsse von Kationen als auch von Anionen für die Oxofluorid-Verbindung und zeigt den stabilisierenden Einfluss der Konfigurationsentopie anteilig für Kationen und für Anionen auf.[73] Im Folgendem wird das Konzept des entropiestabilisierten Einflusses durch Darstellung von Mischpositionen auf die in Kapitel 6.1 und 6.2 dargestellten festen Lösungen angewendet. Mit der festen Lösung in dem System Li_3As-Li_2Se konnten bisher unbekannte Phasen synthetisiert werden, die neue Vertreter in dem ternärem Phasendiagramm (Abbildung 6.1) des Systems Li-As-Se darstellen.

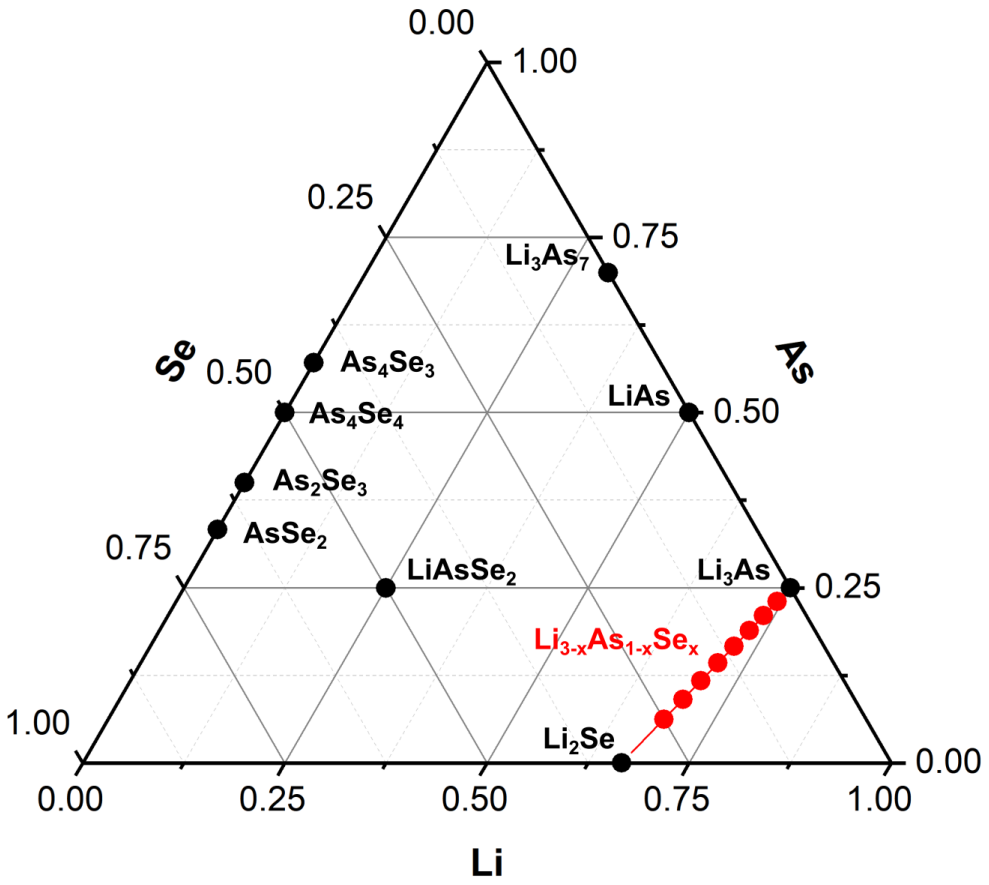


Abbildung 6.1 Ternäres Phasendiagramm in dem Systems Li-As-Se mit den Literatur bekannten Verbindungen Li_2Se,[97] LiAs,[84] Li_3As,[41] Li_3As_7,[98] As_4Se_3,[99] As_4Se_4,[100] As_2Se_3[101] und $AsSe_2$.[102] Die feste Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ ($0.2 \leq x \leq 1$) ist in Rot eingezeichnet.

6.1.2 Die Verbindung Li_2Se

Die Randphase Li_2Se der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se wurde mittels mechanochemischer Synthese und anschließendem Erhitzen im Ofen dargestellt. Die stöchiometrische Einwaage der Elemente Lithium und Selen wurden in der Kugelmühle mit 24 Zyklen (400 rpm) gemahlen und anschließend bei 300 °C (Aufheizrate 0.5 °C/min) für 2 d in einem Röhrenofen umgesetzt. Das braune Pulver wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und eine Rietveldanalyse des erhaltenen Pulverdiffraktogramms durchgeführt (Abbildung 6.3). Li_2Se kristallisiert in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit dem Gitterparameter $a = 5.999(1)$ Å und dem Volumen 215.99(1) $Å^3$ ($Z = 4$) und stimmt damit gut mit Literaturwerten überein (a

= 5.9995(25) Å[97]). Eine Liste der vollständigen kristallographischen Daten der Rietveldanalyse ist in Tabelle A.7 gezeigt und die Atomkoordinaten sowie isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle A.6 gezeigt. Die Struktur von Li_2Se lässt sich vom Antifluoritstrukturtyp ableiten. Das Selenid bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung aus, deren Tetraederlücken vollständig mit Lithium besetzt sind (Abbildung 6.2).

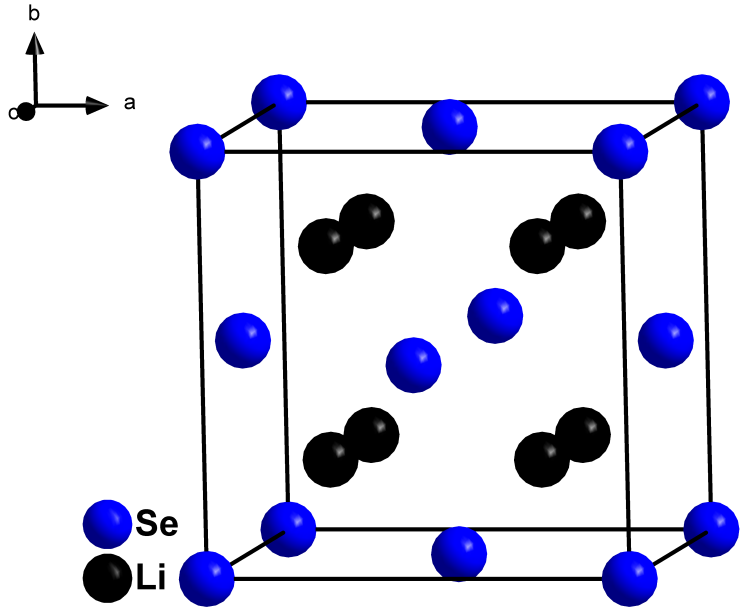


Abbildung 6.2 Kubische Struktur von Li_2Se.

Um die Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se mit den Randphasen vergleichen zu können, wurde die Lithiumionenleitfähigkeit von Li_2Se in einem Temperaturbereich von 50 °C - 300 °C mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Dafür wurde ein Probenpellet der Substanz mit einer Pelletdichte von 80.33% dargestellt und mit Goldelektroden kontaktiert. Aufgrund der schlechten Qualität der Messungen bis zu einer Temperatur von 175 °C konnten die Impedanzspektren nicht ausgewertet werden. Die Impedanzspektren zwischen 175 °C und 300 °C zeigen einen Halbkreis gefolgt von einem linearen anstieg der Impedanz. Die Impedanzverläufe wurden mit einem RC-Schaltkreis mit in Serie geschalteten CPE-Element gefittet (vgl. Abbildung A.6), die realen Impedanz Werte ermittelt und daraus die spezifischen Leitfähigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen bestimmt. Tabelle 6.1 zeigt die spezifischen Leitfähigkeiten von Li_2Se in einem Bereich von 10^{-7}-10^{-5} S·cm^{-1} für die Temperaturen von 175 °C bis 300 °C. Die Aktivierungsenergie E_a

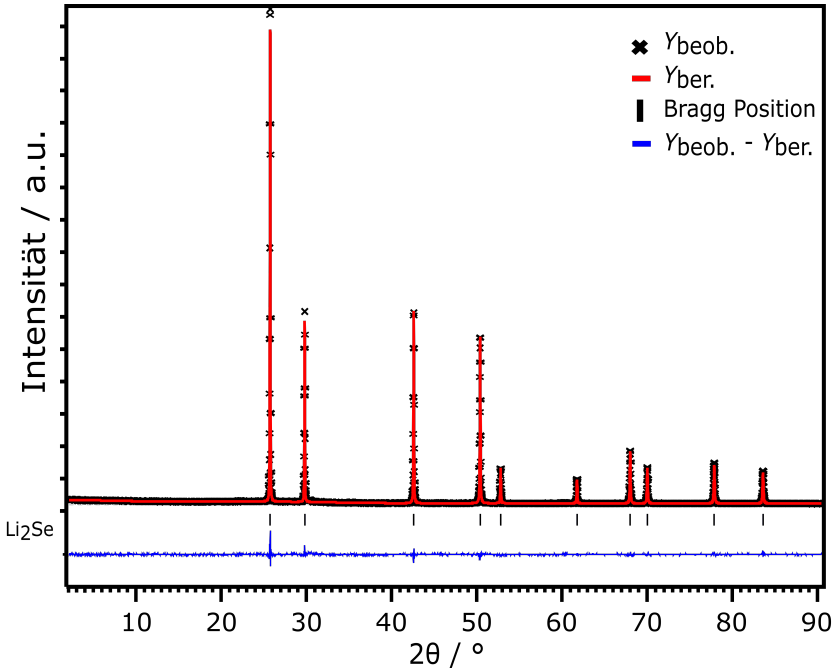


Abbildung 6.3 Pulverdiffraktogramme mit Rietveldanalysen der Verbindungen Li_2Se. Beobachtete Intensitäten $Y_{beob.}$ sind mit schwarzen Kreuzen aufgetragen, berechnete Intensitäten $Y_{ber.}$ sind in Rot gezeigt, Bragg Positionen werden durch schwarze Striche dargestellt und die Differenz aus beobachteten und berechneten Intensitäten ($Y_{beob.}$-$Y_{ber.}$) ist unter den Pulverdiffraktogrammen in Blau dargestellt.

wurde mit 0.98 eV bestimmt.

Tabelle 6.1 Spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindung Li_2Se.

Temperatur / °C	σ_{spez} / S·cm^{-1}
175	$2.9(2)\cdot10^{-7}$
200	$1.8(9)\cdot10^{-6}$
225	$6.0(1)\cdot10^{-6}$
250	$2.0(5)\cdot10^{-5}$
275	$4.3(1)\cdot10^{-5}$
300	$7.6(5)\cdot10^{-5}$

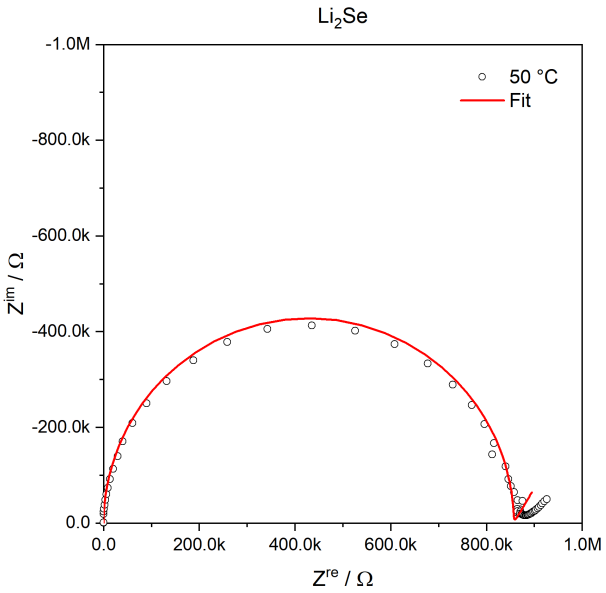


Abbildung 6.4 Nyquistauftragungen der Verbindung Li_2Se im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 10 MHz bei einer Temperatur von 175 °C.

6.1.3 Darstellung der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se

Die feste Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ ($0.2 \leq x \leq 1$) wurde durch mechanochemische Synthese dargestellt. Hierfür wurden stöchiometrische Mengen der Elemente eingewogen und in einer Kugelmühle gemahlen. Insgesamt wurden neun Proben in Schritten von $x = 0.1$ zwischen Li_3As und Li_2Se ($Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$) synthetisiert. Um phasenreine Proben zu erhalten, wurde die Anzahl der Mahlzyklen im Bereich von 12 bis 36 variiert, da höhere Anteile an formalen Li_3As in der festen Lösung einen höheren Energieeintrag durch die mechanochemische Syn-

these erfordern. Für $x = 0.1$ ($Li_{2.9}As_{0.9}Se_{0.1}$) konnte keine Ausbildung der kubischen Phase beobachtet werden.

6.1.4 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

In Abbildung 6.7 sind alle Pulverdiffraktogramme der dargestellten Proben in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung aufgeführt. Da die Probe mit $x = 0.1$ nach mehreren Kugelmühlenzyklen keine Ausbildung der kubischen Phase zeigt, wird davon ausgegangen, dass in der Nähe der Randphase Li_3As (kubisch) eine Mischungslücke vorliegt. Alle Proben im Bereich von $0.2 \leq x \leq 1$ ($Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$) zeigen ein kubisches Reflexsprofil, das mit zunehmenden Anteil an Li_3As zu niedrigeren 2θ-Werten verschoben ist. Dies lässt sich darauf zurückzuführen, dass das Arsenid einen größeren Ionenradius wie das Selenid besitzt und somit das Zellvolumen mit dem zugehörigen Gitterparameter a mit steigendem Arsenanteil der Phase zunimmt. Die Gitterparameter a der Proben wurden aus den entsprechenden Beugungsmustern (Abbildung 6.7) bestimmt (Tabelle 6.3) und gegen x in Abbildung 6.6 aufgetragen. Zudem wurden in Abbildung 6.6 die Gitterparameter der Randphasen β-Li_3As und Li_2Se eingezeichnet. Die experimentell ermittelten Gitterparameter der festen Lösung liegen auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Randphasen, die eine ideale Mischung von β-Li_3As und Li_2Se beschreibt. Da die Abweichungen der experimentellen Werte der Gitterparameter a zu den berechneten Werten einer idealen Mischung zwischen Li_3As (kubische Modifikation) und Li_2Se kleiner als 0.5% sind, entspricht die festen Lösung in dem System Li_3As-Li_2Se dem Gesetz von Vegard.[74] Dieses empirische Gesetzt besagt, dass die Gitterkonstanten eines Substitutionsmischkristalls bzw. einer Legierung von den Anteilen der Komponenten linear abhängig ist. Im Rahmen der Ungenauigkeit der Einwaage und der Messungenauigkeit der Gitterparameter, stimmt die stöchiometrische Zusammensetzung der Proben mit den bestimmten Gitterparametern überein. Eine Rietveld-Analyse zur Bestimmung der Atomlagen und deren Besetzungsverhältnisse, konnte aufgrund der breiten Reflexe der kubischen Phase nicht durchgeführt werden. Zudem können Elektronendichten der Arsenide und Selenide, die eine Mischbesetzung auf einer kristallographischen Position ausbilden, nicht durch Röntgenpulverbeugungsdaten unterschieden werden. Dennoch kann ein Strukturvorschlag, aufgrund der isotypen Strukturmodelle der beiden Randphasen, plausibel gemacht werden (vgl. Abbildung 6.5). Da abgesehen von der Verschiebung des Beugungsmusters keine zusätzlichen Reflexe oder Nebenphasen auftreten, kann angenommen werden,

dass die kubisch dichteste Kugelpackung von einer Mischbesetzung der Arsenide und Selenide ausgebildet wird. Die Tetraederlücken werden vollständig mit Lithiumkationen besetzt. Da sich die beiden Anionen (As^{3-} und Se^{2-}) in einer negativen Ladung unterscheiden, sind die Oktaederlücken in Abhängigkeit des Arsenid/Selenid-Gehalts teilweise mit Lithiumkationen gefüllt. Der Besetzungsfaktor (S.O.F.) der Oktaederlücke ist dabei direkt proportional zu den Werten von x (S.O.F. = x) und nimmt Werte zwischen 0.2 ($Li_{2.2}As_{0.8}Se_{0.2}$) und 1 (Li_2Se) an.

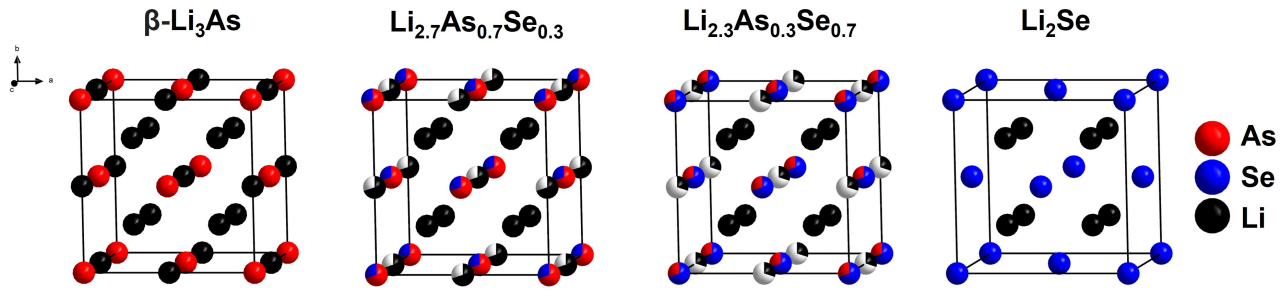


Abbildung 6.5 Strukturen der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ im kubischen Kristallsystem mit den Randphasen β-Li_3As und Li_2Se.

Die feste Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ wurde als Mischung der Randphase Li_2Se und der kubischen Modifikation von Li_3As (β-Li_3As) beschrieben. Wie in Kapitel 4 gezeigt ist die kubische Modifikation von Li_3As jedoch erst bei einem Druck von 3.5 GPa und einer Temperatur von 1350 °C zugänglich. Die mechanochemische Synthese zusammen mit der Anwesenheit von Li_2Se beim Mahlvorgang ermöglicht die Ausbildung der festen Lösung zwischen Li_3As und Li_2Se im kubischen Kristallsystem und stabilisiert somit die kubische Modifikation von Li_3As durch die Substitution von Arsenid mit Selenid.

Ein analoges Verhalten ist für die leichteren Homologen Phosphor und Schwefel im System Li_3P-Li_2S zu beobachten, wobei Li_3P ebenfalls eine hexagonale Kristallstruktur bei Raumdruck und Raumtemperatur aufweist (kubische Hochdruckmodifikation zugänglich bei 700 °C und 4 GPa; vgl. Kapitel 4.1) und Li_2S eine kubische Kristallstruktur besitzt.[92] Für dieses System kann ebenfalls mittels mechanochemischer Synthese eine feste Lösung ausgebildet werden, deren Kristallstruktur kubisch ist.

Das Anionengitter in beiden festen Lösungen (Li_3P-Li_2S und Li_3As-Li_2Se) besteht aus einer Mischposition des Pentels (P/As) und des Chalkogens (S/Se). Die dadurch generierte Konfigurationsentropie (vgl. Gleichung 6.3) stabilisiert durch einen negativen Energiebeitrag zur

Tabelle 6.2 Konfigurationsentropie in der festen Lösung Li_3As-Li_2Se in Abhängigkeit des Arsenid- bzw. Selenidgehalts.

S.O.F. Verhältnis von As/Se bzw. Se/As in %	ΔS_{mix}
10/90	-0.32R
20/80	-0.50R
30/70	-0.61R
40/60	-0.67R
50/50	-0.69R

Gibbsenergie (vgl. Gleichung 6.1) das kubische Kristallsystem.

$$\Delta S_{\mathrm{mix}} = -R(x_{\mathrm{As}} ln x_{\mathrm{As}} + x_{\mathrm{Se}} ln x_{\mathrm{Se}}) \tag{6.3}$$

Abhängig von dem Besetzungsverhältnisses des Arsens und des Selens auf der Anionenposition, nimmt der negative Energiebeitrag von ΔS_{mix} unterschiedliche Werte an. Tabelle 6.2 zeigt die Energiebeiträge der Konfigurationsentropie für die möglichen Besetzungsverhältnisse.
Aus Tabelle 6.2 geht hervor, dass der Beitrag für das Verhältnis von As/Se bei 50/50 den höchsten Wert annimmt und somit die Stabilisierung der kubischen Mischphase am größten ist. An den beiden Rändern der festen Lösung (10/90 für As/Se bzw. Se/As) ist der negative Energiebeitrag der Konfigurationsentropie am geringsten. Dieser Hintergrund könnte die Mischungslücke der festen Lösung für $x = 0.1$ erklären, wobei der Anteil von Li_3As bei 90 Mol-% liegt und der von Li_2Se bei 10 Mol-%. Der niedrige entropische Beitrag für diese Zusammensetzung könnte bei den gegebenen Synthesebedingungen nicht ausreichen, um die hexagonale Randphase von Li_3As in dem kubische Kristallsystem der festen Lösung zu stabilisieren. Die Betrachtung des Zugewinns an Konfigurationsentropie kann jedoch nicht als alleiniger Grund für die Ausbildung der kubischen festen Lösung gesehen werden, da am anderen Ende der festen Lösung für $x = 0.9$ eine kubische Phase beobachtet werden kann. Da bei dieser Zusammensetzung 90 Mol-% der kubischen Randphase Li_2Se vorliegt, könnte es energetisch günstiger für die feste Lösung sein das Kristallsystem der kubischen Randhase anzunehmen.

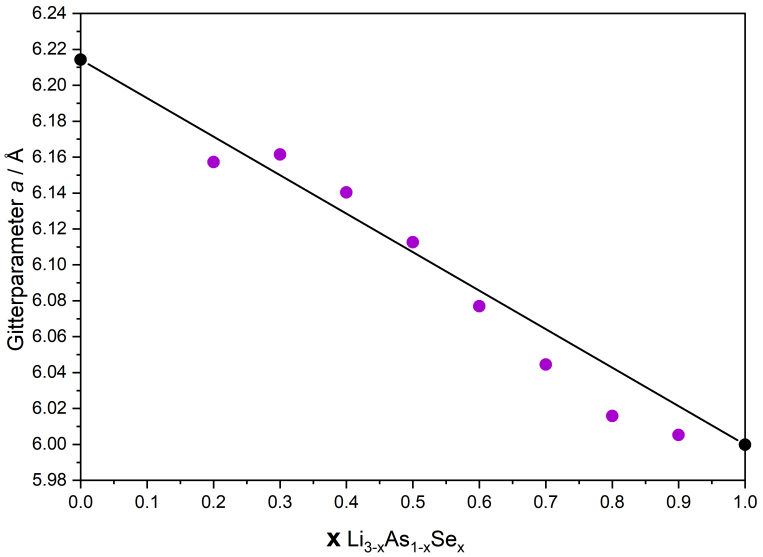


Abbildung 6.6 Auftragung der Gitterparameter a der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ (Magenta) gegen x. In Schwarz sind die Gitterparameter der Randphasen β-Li_3As und Li_2Se eingetragen.

Tabelle 6.3 Gitterparameter der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$.

x	a / Å
0.2	6.1573(2)
0.3	6.1614(4)
0.4	6.1404(2)
0.5	6.1126(2)
0.6	6.0770(2)
0.7	6.0445(2)
0.8	6.0157(2)
0.9	6.0052(2)

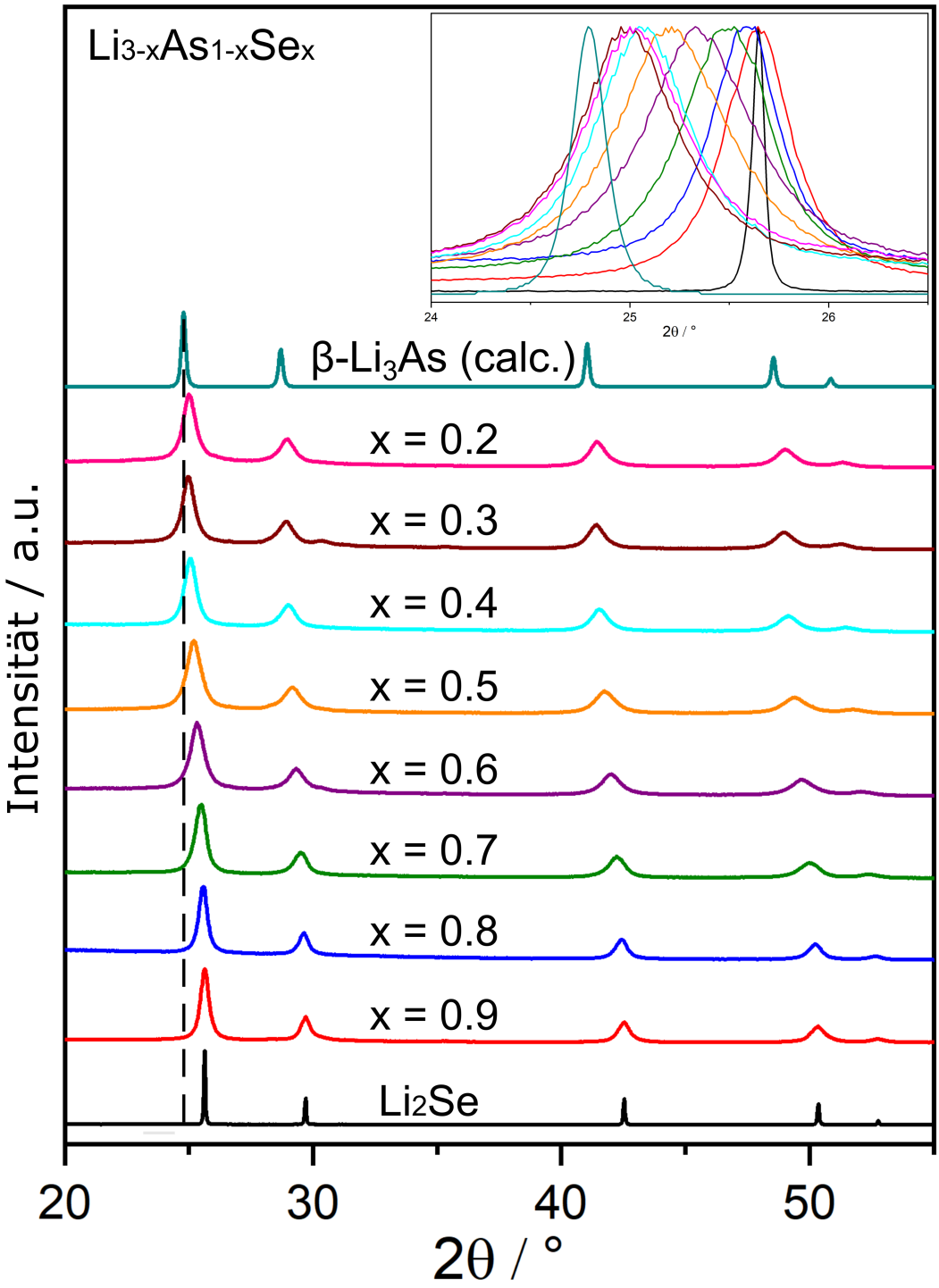


Abbildung 6.7 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ ($0.2 \leq x \leq 1$). Der grau hinterlegte Bereich ist vergrößert dargestellt.

6.1.5 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS)

Zur Untersuchung der Lithiumionenmobilität in der festen Lösung des Systems Li_3As-Li_2Se wurde eine Wechselstromimpedanzspektroskopie mit Ionen blockierenden Elektroden (Indium) durchgeführt. Für die Phasen $Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$, $Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$, $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ und $Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$ wurden Probenpellets gepresst (Probendichten vgl. Tabelle A.9) und Nyquist-Diagramme (Abbildung 6.8) in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C in 10 °C Schritten gemessen. Die Impedanzdaten wurden mit einem Ersatzschaltkreis gefittet (vgl. Tabelle A.6) und die daraus ermittelten realen Widerstandswerte zur Berechnung der spezifischen Ionenleitfähigkeit verwendet (Tabelle 6.4). In Abbildung 6.9 sind die spezifische Ionenleitfähigkeiten der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se in einer Arrheniusauftragung dargestellt. Mit steigendem Li_3As-Gehalt in den Proben wird eine höhere Lithiumionenleitfähigkeit detektiert.

Bei der niedrigsten gemessenen Temperatur (50 °C) liegen die spezifischen Lithiumionenleitfähigkeiten (σ_{spez}) der festen Lösung im Bereich von 10^{-6} S·cm^{-1} für $Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$ bis 10^{-4} S·cm^{-1} für $Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$ mit Aktivierungsenergien von ca. 0.4 eV (vgl. Tabelle A.8). Der Unterschied der Lithiumionenleitfähigkeit um zwei Größenordnungen könnte durch den zunehmenden Lithiumionengehalt in den Oktaederlücken mit höherem Li_3As-Gehalt erklärt werden. Eine höhere Ladungsträgerkonzentration in den Oktaederlücken könnte daher mit einer insgesamt höheren Lithiumionenleitfähigkeit einhergehen. Alle gemessenen Lithiumionenleitfähigkeitswerte im System Li_3As-Li_2Se zeigen eine deutlich höhere Lithiumionenmobilität als die Randphasenverbindungen Li_3As und Li_2Se. Li_3As besitzt eine Lithiumionenleitfähigkeit von etwa 10^{-7} S·cm^{-1} (Ionen-blockierende Elektroden aus Gold) bei 50 °C[45] und die Lithiumionenleitfähigkeit von Li_2Se wurde, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, mit 10^{-7} S·cm^{-1} bis 10^{-5} S·cm^{-1} (Ionen-blockierende Elektroden aus Gold) im Temperaturbereich von 175 °C bis 300 °C bestimmt.

Der Vergleich der festen Lösung Li_3As-Li_2Se mit dem System Li_3P-Li_2S zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf der Lithiumionenleitfähigkeiten. Mit zunehmenden Anteilen an Li_3P in der festen Lösung steigt die Lithiumionenleitfähigkeit von 10^{-5} S·cm^{-1} auf 10^{-4} S·cm^{-1} bei Raumtemperatur an (Elektroden bestehend aus Lithium). Die beiden Randphasen Li_3P (10^{-7} S·cm^{-1}[92]) und Li_2S (10^{-14} - 10^{-10} S·cm^{-1}[103][104]) weisen ebenfalls deutlich niedrigere Leitfähigkeiten auf.

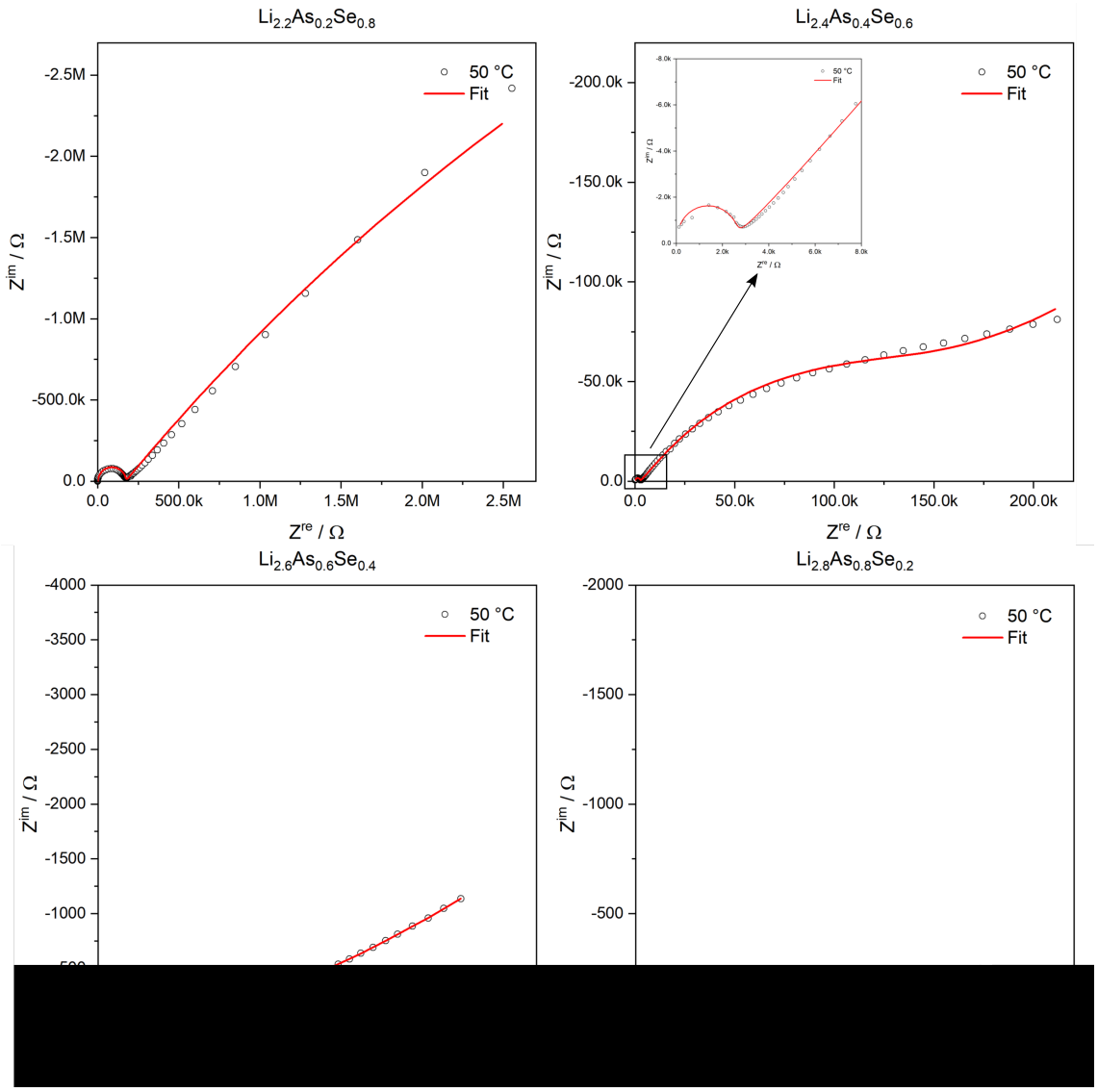


Abbildung 6.8 Nyquistauftragungen der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$ im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 10 MHz bei einer Temperatur von 50 °C.

Tabelle 6.4 Spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung $Li_{3-x}As_{1-x}Se_x$.

Temperatur / °C	σ_{spez} / S·cm^{-1}			
	$Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$	$Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$	$Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$	$Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$
50	$3.1(9)\cdot10^{-6}$	$2.0(6)\cdot10^{-4}$	$7.1(7)\cdot10^{-4}$	$5.6(9)\cdot10^{-4}$
60	$5.4(0)\cdot10^{-6}$	$3.4(9)\cdot10^{-4}$	$1.1(2)\cdot10^{-3}$	$9.0(0)\cdot10^{-4}$
70	$8.8(3)\cdot10^{-6}$	$5.3(5)\cdot10^{-4}$	$1.6(5)\cdot10^{-3}$	$1.4(3)\cdot10^{-3}$
80	$1.4(2)\cdot10^{-5}$	$7.1(6)\cdot10^{-4}$	$2.4(1)\cdot10^{-3}$	$2.5(1)\cdot10^{-3}$
90	$2.0(6)\cdot10^{-5}$	$1.1(1)\cdot10^{-3}$	$3.5(0)\cdot10^{-3}$	$3.6(8)\cdot10^{-3}$
100	$3.1(3)\cdot10^{-5}$	$1.5(9)\cdot10^{-3}$	$5.9(2)\cdot10^{-3}$	$6.3(3)\cdot10^{-3}$

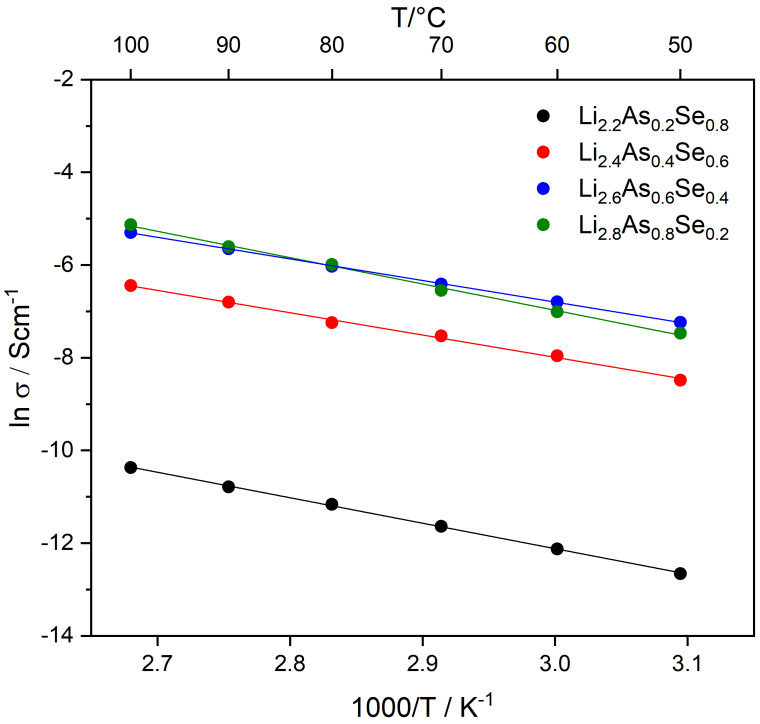


Abbildung 6.9 Arrheniusauftragung der Lithiumionenleitfähigkeiten der Verbindungen $Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$, $Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$, $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ und $Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$.

6.1.6 Thermische Analyse

Um die thermischen Eigenschaften des Systems Li_3As-Li_2Se zu untersuchen, wurde die Probe mit der Zusammensetzung $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ bei Temperaturen von 200 °C bis 700 °C für eine Woche im Röhrenofen getempert. Anschließend wurden die Proben aufgearbeitet und Röntgenpulverdiffraktogramme erstellt, die in Abbildung 6.10 dargestellt sind. Die röntgenographische Untersuchungen zeigen bis zu einer Temperatur von 300 °C keine Änderungen der Beugungsmuster, was auf eine Phasenstabilität bei den angewendeten Temperaturen schließen lässt. Bei 400 °C zeigt das Pulverdiffraktogramm eine vollständige Zersetzung der kubischen festen Lösung in die Randphasen Li_3As (hexagonal) und Li_2Se. Analog zu diesem Befund verhält sich das System Li_3P-Li_2S, bei dem die Zersetzung (Exsolution) der festen Lösung in die Randphasen Li_3P und Li_2S im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C stattfindet.[92]
Abbildung 6.10 zeigt, dass in dem Pulverdiffraktogramm nach dem Tempern bei 700 °C sich die beiden Reflexe von Li_2Se verbreitern und zu niedrigeren 2θ-Werten verschoben sind. Zudem kommt es zu einer Intensitätsabnahme von Li_3As. Abbildung 6.10 zeigt, dass sich die beiden Reflexe von Li_2Se nach dem Tempern bei 700 °C im Vergleich zu dem Beugungsmuster von reinem Li_2Se verbreitern. Zudem sind diese Reflexe von Li_2Se nach dem Tempern bei 700 °C zu kleineren 2θ-Werten hin verschoben, was auf strukturelle Veränderungen hindeutet. Diese beiden Beobachtungen legen nahe, dass nach dem Tempern bei 700 °C, noch immer Anteile an Li_3As in einer festen Lösung mit Li_2Se vorliegen, was durch eine zunehmende Phasenstabilität der festen Lösung mit höheren Temperaturen (> 700 °C) erklärt werden könnte. Dies kann durch thermodynamische Betrachtung begründet werden, da die freie Mischungsenergie der festen Lösung bei hohen Temperaturen überwiegend durch die zunehmende Konfigurationsentropie (Mischposition der Arsenide und Selenide im Anionengitter) bestimmt wird ($\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix}$ - $T\Delta S_{mix}$) und somit die Phasenstabilität des kubischen Mischkristalls zunimmt. Weiterführende Untersuchungen bei Temperaturen über 700 °C konnten nicht durchgeführt werden, da die verwendeten Quarzampullen bereits nach dem Tempern bei 700 °C sehr stark beschädigt waren.

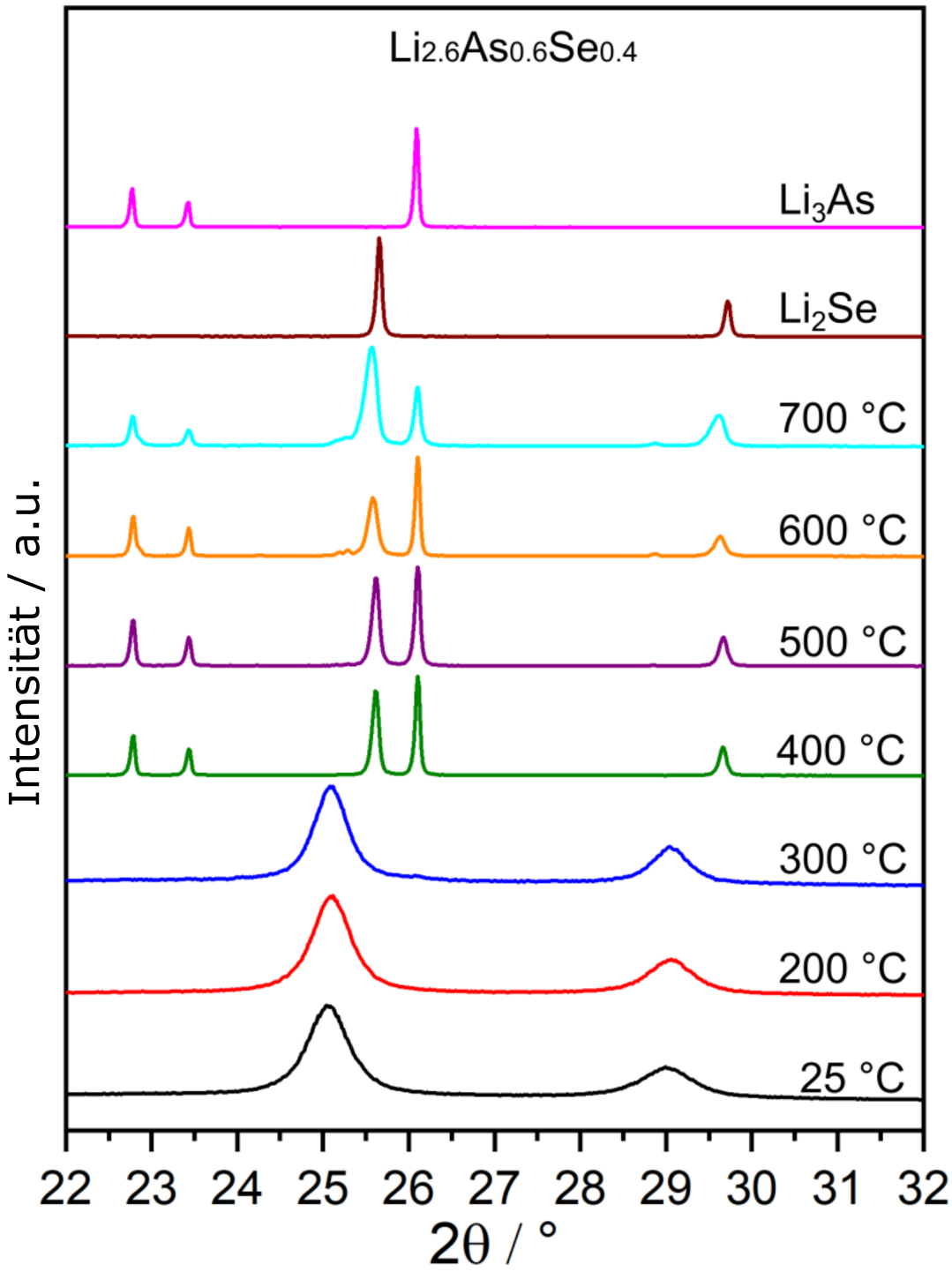


Abbildung 6.10 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ getempert für 7 d bei Temperaturen von 25 °C bis 700 °C.

Die Differentialthermoanalyse von $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ (Abbildung 6.11) zeigt einen endothermen Peak in den beiden Heizzyklen (478 °C und 486 °C) und einen exothermen Peak in beiden Abkühlzyklen (469 °C und 470 °C). Der endotherme Peak kann einem Schmelzprozess zugeordnet werden und der exotherme Peak der entsprechenden Kristallisation. Das Pulverdiffraktogramm nach der DTA zeigt Reflexe von Li_3As und LiAs. Das Beugungsmuster der kubischen festen Lösung ist zudem zu höheren 2θ-Werten verschoben, was auf einen geringeren Anteil an Li_3As in der festen Lösung nach der DTA hindeutet (vgl. Abbildung 6.12). Beide Erkenntnisse könnten auf einen in den Heizzyklen stattfindenden Zersetzungsprozess der festen Lösung in hexagonales Li_3As und LiAs hinweisen, wodurch eine Li_2Se-reichere feste Lösung entsteht. Da die getemperten Proben die Zersetzung der festen Lösung über 400 °C belegen (vgl. Abbildung 6.10) ist eine Zersetzung (Exsolution) der festen Lösung während der DTA plausibel.
Ausgehend von der thermischen Analyse des Systems sollen abschließend Rückschlüsse über die vorangegangenen Synthesebendingungen gezogen werden. Aus den oben gezeigten Daten geht hervor, dass die festen Lösung bei erhöhten Temperaturen in ihre Randphasen zerfällt und somit nicht thermodynamisch stabil ist. Bei Temperaturen über 700 °C kann eine Stabilisierung der kubischen Phase aufgrund des größeren Beitrags der Konfigurationsentropie vermutet werden. Somit stellt sich die Frage welche Synthesebedingungen die Ausbildung und Stabilisierung der kubischen Phase ermöglichen. Die Ausbildung der festen Lösung in dem System Li_3As-Li_2Se konnte durch klassische Feststoffsynthese nicht realisiert werden. Durch mechanochemische Synthese ist dies jedoch möglich. Entscheidende Zustandsgrößen für die erfolgreiche Synthese sind Temperatur und Druck. Durch die Kollision der Mahlkugeln bei der mechanochemischen Synthese können lokal hohe Temperaturen und Drücke erzeugt werden, die die Ausbildung der kubischen Phase begünstigen ($\Delta G = \Delta U + p\Delta V$ - $T\Delta S$). So trägt eine erhöhte Temperatur zu einem negativeren Beitrag der Konfigurationsentropie der festen Lösung zur Gibbsenergie bei und ein höherer Druck begünstigt energetisch die Phasenumwandlung von hexagonalem zu kubischen Li_3As. Das kleinere molare Volumen und die höhere Konfigurationsentropie der festen Lösung im Vergleich zu den beiden Randphasen Li_3As und LiAs könnten entscheidende Einflussfaktoren für die Ausbildung der kubischen Mischphasen mittels mechanochemischer Synthese sein.

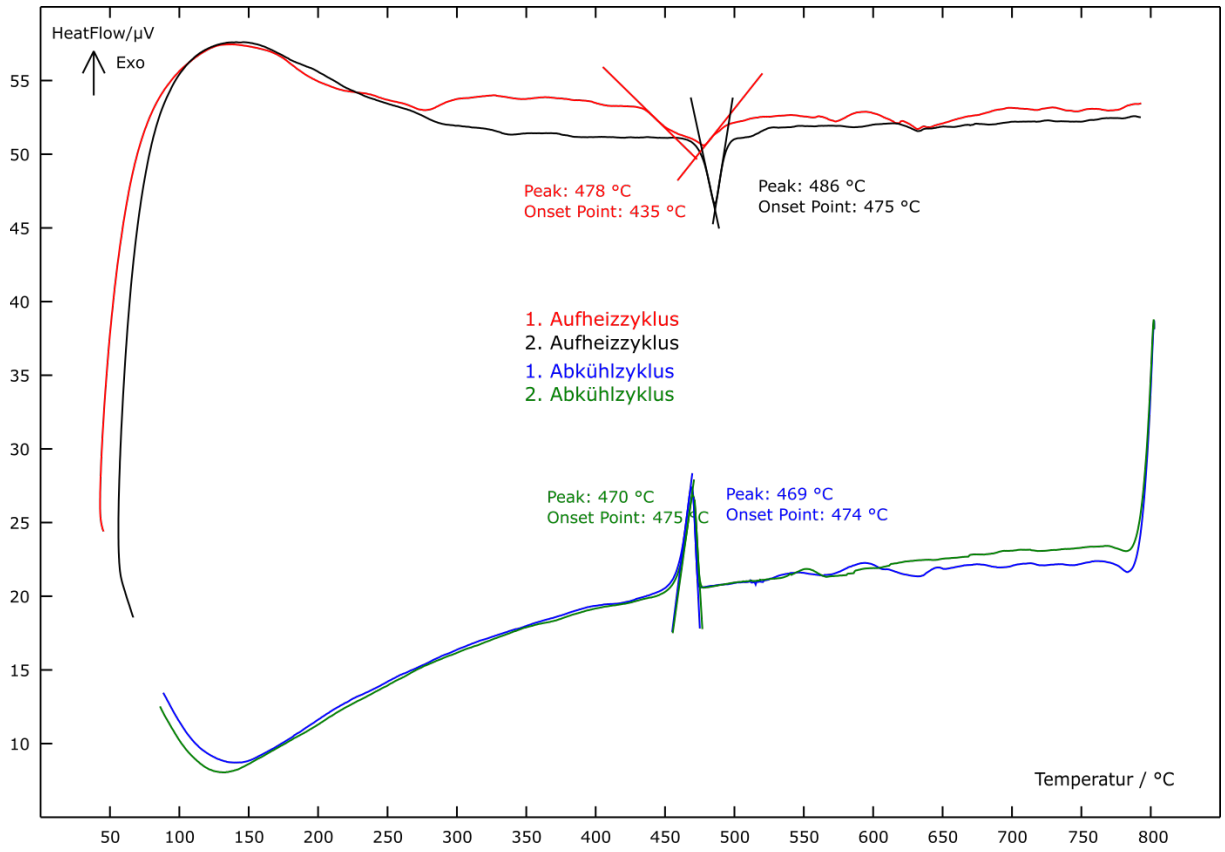


Abbildung 6.11 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

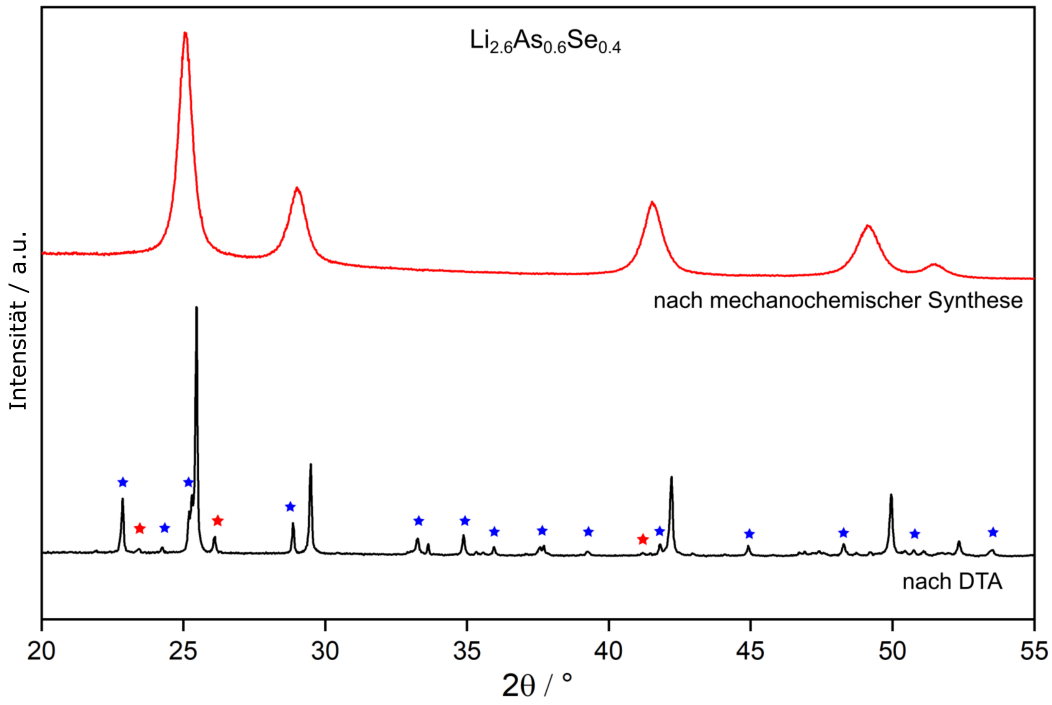


Abbildung 6.12 Pulverdiffraktogramm der Verbindung $Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$ nach der mechanochemischen Synthese (rot) und nach der DTA (schwarz). Reflexe mit roten Sternen markiert lassen sich der Nebenphase Li_3As zuordnen und Reflexe mit blauen Sternen gehören zu der Verbindung LiAs.

6.2 Die feste Lösung im System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn)

6.2.1 Literaturübersicht

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As mittels Änderung der Zusammensetzung auf zwei unterschiedlichen Wegen realisiert werden kann. Einerseits, wie in Kapitel 5 beschrieben, durch die aliovalente Substitution der Lithiumkationen durch Kationen der Haupt- und Nebengruppen (Ausbildung von Lithiumarsenidotetrelaten) und andererseits durch die kontinuierliche aliovalente Substitution der Arsenide durch Selenide unter Ausbildung einer festen Lösung. Die Motivation für dieses Kapitel ist die Kombination beider Stabilisierungseffekte, mit der Erwartung die Lithiumionenleitfähigkeit sowie die thermische Stabilität des kubischen Systems positiv beeinflussen zu können. Das untersuchte System der festen Lösungen $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) ist damit der festen Lösung im System Li_3As-Li_2Se sehr ähnlich und unterscheidet sich von der Zusammensetzung nur in der An- bzw. Abwesenheit der Tetrelkationen. Für die festen Lösungen in diesem Kapitel ist in der Literatur das verwandte System Li_2X (X = O, S, Se) - Li_5MY_3 und Li_2X - Li_7VY_4 (M = Si, Ge, Ti; Y = N, P, As) beschrieben von *Juza et al.* bekannt.[77]

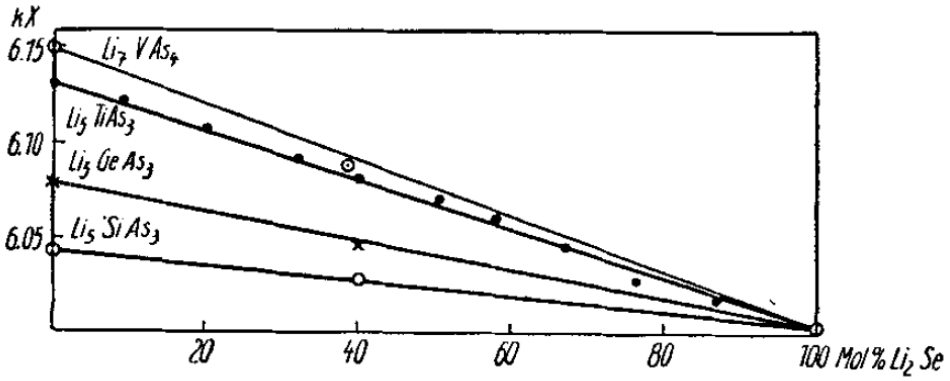


Abb. 4. Gitterkonstanten der Arsenid/Selenid-Mischkristalle

Abbildung 6.13 Gitterkonstanten von Mischkristallen im System Li_2Se - Li_5MAs_3 (M = Si, Ge, Ti) und Li_2Se - Li_7VAs_4 von *Juza et. al.*. Copyright © 1957 Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.[51]

Dieses System stellt eine Mischreihe zwischen Lithiumarsenidotetrelaten und binären Lithiumpniktogeniden dar. Wie in Kapitel 5.1.1 bereits erläutert, weisen unterschiedliche Literaturstellen auf eine unzureichende und möglicherweise falsche Strukturaufklärung der in dieser Veröffentlichung aufgeführten Lithiumarsenidotetrelaten hin, weshalb die beschriebenen Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten sind. Der Veröffentlichung ist jedoch zu entnehmen, dass eine Mischbarkeit von Li_2Se und den Arsenidotetrelaten in einer kubischen Struktur zu erwarten ist. Abbildung 6.13 zeigt die beschriebenen Mischkristallreihen von *Juza et al.* für die Systeme Li_2Se-Li_5MAs_3 (M = Si, Ge, Ti) und Li_2Se-Li_7VAs_4.[51] Eine vollständige Charakterisierung ist nur in dem System Li_2Se-Li_5TiAs_3 beschrieben. Die übrigen Systeme sind jeweils nur mit einem Mischungsverhältnis zwischen den beiden Randphasen beschrieben. Im Folgendem werden die festen Lösungen im System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) untersucht, um die Annahme auf vollständige Mischbarkeit, begründet durch die beschriebene Literaturstelle, zu überprüfen, sowie die Lithiumionenleitfähigkeit der synthetisierten Phasen charakterisiert. Zudem soll die thermische Stabilität der festen Lösungen untersucht werden und mit der festen Lösung in Kapitel 6.1 verglichen werden.

6.2.2 Darstellung

Für jede der drei festen Lösungen zwischen den ternären Phasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und der binären Phase Li_2Se wurden vier Proben mit unterschiedlichen Randphasenverhältnissen (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) synthetisiert ($Li_{14-12x}Tt_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$, Tt = Si, Ge, Sn). Die Darstellung der festen Lösungen erfolgte über eine zweistufige Synthese. Im ersten Schritt wurden stöchiometrische Mengen der Elemente in einer Kugelmühle umgesetzt (600 rpm, 12 Mahlzyklen), die reaktiven Mischungen in Graphittiegel überführt und anschließend die Proben evakuierten Quarzampullen verschlossen. Die präparierten Proben wurden bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C im Röhrenofen für 24 h umgesetzt und daraufhin im Wasserbad auf Raumtemperatur gequencht.

6.2.3 Strukturaufklärung mittels Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Pulverdiffraktogramme der reaktiven Mischung nach der mechanochemischen Synthese in der Kugelmühle sind in den Abbildungen A.3, A.4 und A.5 dargestellt. In den Pulverdiffraktogrammen der gemahlenen Proben sind neben den kubischen Beugungsmuster der Hauptphase noch geringe Mengen an Nebenphasen (LiAs oder Li_3As) vorhanden. Die Reflexe der

Hauptphase sind in den Pulverdiffraktogrammen aufgrund der hohen Mikrokristallinität der kugelgemahlenen Proben sehr breit. Scharfe Reflexe der kubischen Phase können nach der Umsetzung im Ofen aufgrund der höheren Kristallinität erhalten werden. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 6.16, 6.17 und 6.18 gezeigt. Bis auf geringe Mengen von LiAs als Nebenphase in der festen Lösung in dem System $Li_{14}SiAs_6$-Li_2Se, wurden alle Proben nach der Umsetzung im Ofen phasenrein erhalten. Analog zu dem System Li_3As-Li_2Se in Kapitel 6.1, verschiebt sich das kubische Beugungsmuster mit zunehmendem Anteil an Li_2Se zu höheren 2θ-Werten, aufgrund des kleineren Ionenradius des Selenids im Vergleich zu dem Arsenid. Aus den röntgenographischen Daten wurden die Gitterparameter der kubischen Verbindung ermittelt (vgl. Tabelle 6.5) und in Abbildung 6.15 gegen den Stoffmengenanteil x aufgetragen. Alle drei quaternäre Systeme zeigen eine lineare Abhängigkeit der Gitterparameter in Bezug auf die Stoffmengenanteile der beiden Randphasen gemäß dem Vegardschen Gesetz.[74]

Zur Bestimmung der Kristallstruktur der festen Lösungen konnten keine Rietveldanalysen der Pulverdiffraktogramme durchgeführt werden, da sich das Arsenid und das Selenid nur in einem Elektron unterscheiden und somit eine Differenzierung der Elektronendichten nicht möglich ist. Da jedoch alle Proben der festen Lösungen im System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) dem Vegardschen Gesetz gehorchen, muss davon ausgegangen werden, dass das Arsenid, ausgehend von den Phasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn), mit zunehmendem Li_2Se-Gehalt durch Selenid substituiert wird. Ein Vorschlag der Struktur der festen Lösungen $Li_{14\text{-}12x}Tt_{0.66\text{-}0.66x}As_{6\text{-}6x}Se_{4x}$ (Tt = Si, Ge, Sn) ist in Abbildung 6.14 gezeigt. In direkter Abhängigkeit des Arsen zu Selen Verhältnisses, wird die kubisch dichteste Kugelpackung von einer statistisch besetzen Position der beiden Anionenspezies gebildet. Ausgehend von den Randphasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) zu der Randphase Li_2Se, verringert sich die Lithiumbesetzung der Oktaederlücken von halb besetzt auf unbesetzt und das Besetzungsverhältnis in den Tetraederlücken von Lithium- und Tetrelkationen von 11:1 zu 1:0.

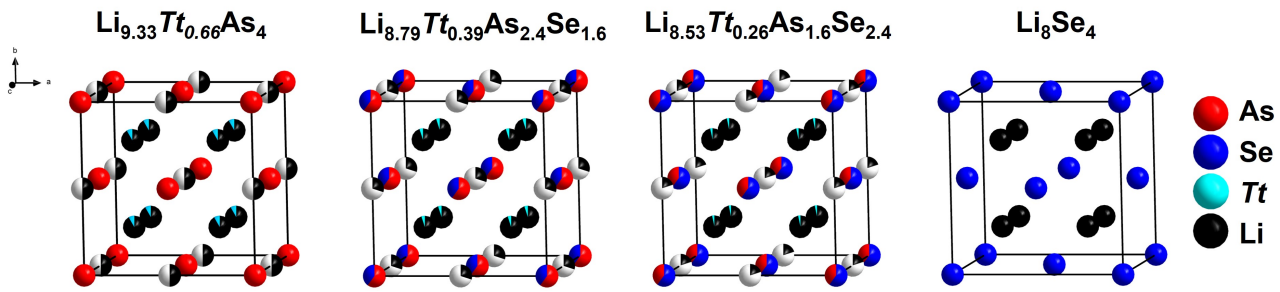


Abbildung 6.14 Strukturen der festen Lösungen $Li_{14-12x}Tt_{0.66-0.66x}As_{6-6x}Se_{4x}$ (Tt = Si, Ge, Sn) im kubischen Kristallsystem mit den Randphasen $Li_{9.33}Tt_{0.66}As_4$ ($Li_{14}TtAs_6$) und Li_2Se (Li_8Se_4).

Tabelle 6.5 Gitterparameter der festen Lösungen $Li_{14-12x}Tt_{1-x}As_{6-6x}Se_x$ (Tt = Si, Ge, Sn).

x	a / Å Tt = Si	a / Å Tt = Ge	a / Å Tt = Sn
0.2	6.0986(1)	6.1160(1)	6.1557(1)
0.4	6.0757(1)	6.0858(1)	6.1184(1)
0.6	6.0501(1)	6.0518(1)	6.0799(1)
0.8	6.0501(1)	6.0222(1)	6.0236(1)

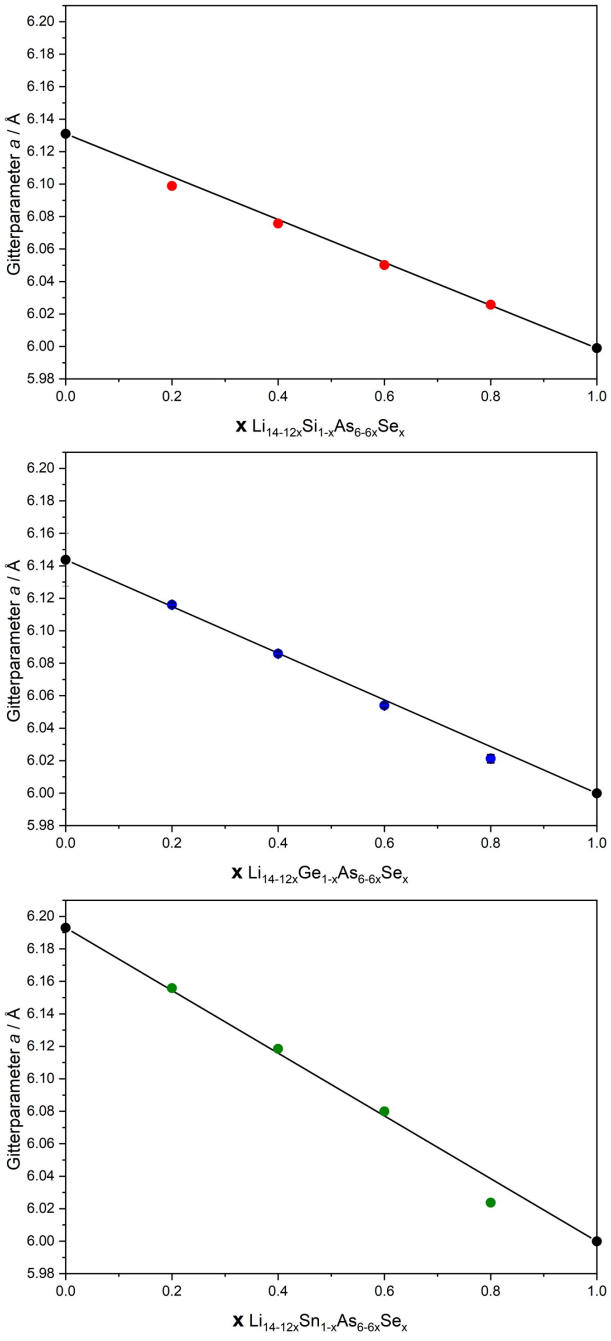


Abbildung 6.15 Auftragung der Gitterparameter a der festen Lösungen $Li_{14-12x}Tt_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$ (Tt = Si, Ge, Sn) gegen x. In Schwarz sind die Gitterparameter der Randphasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) und Li_2Se eingetragen.

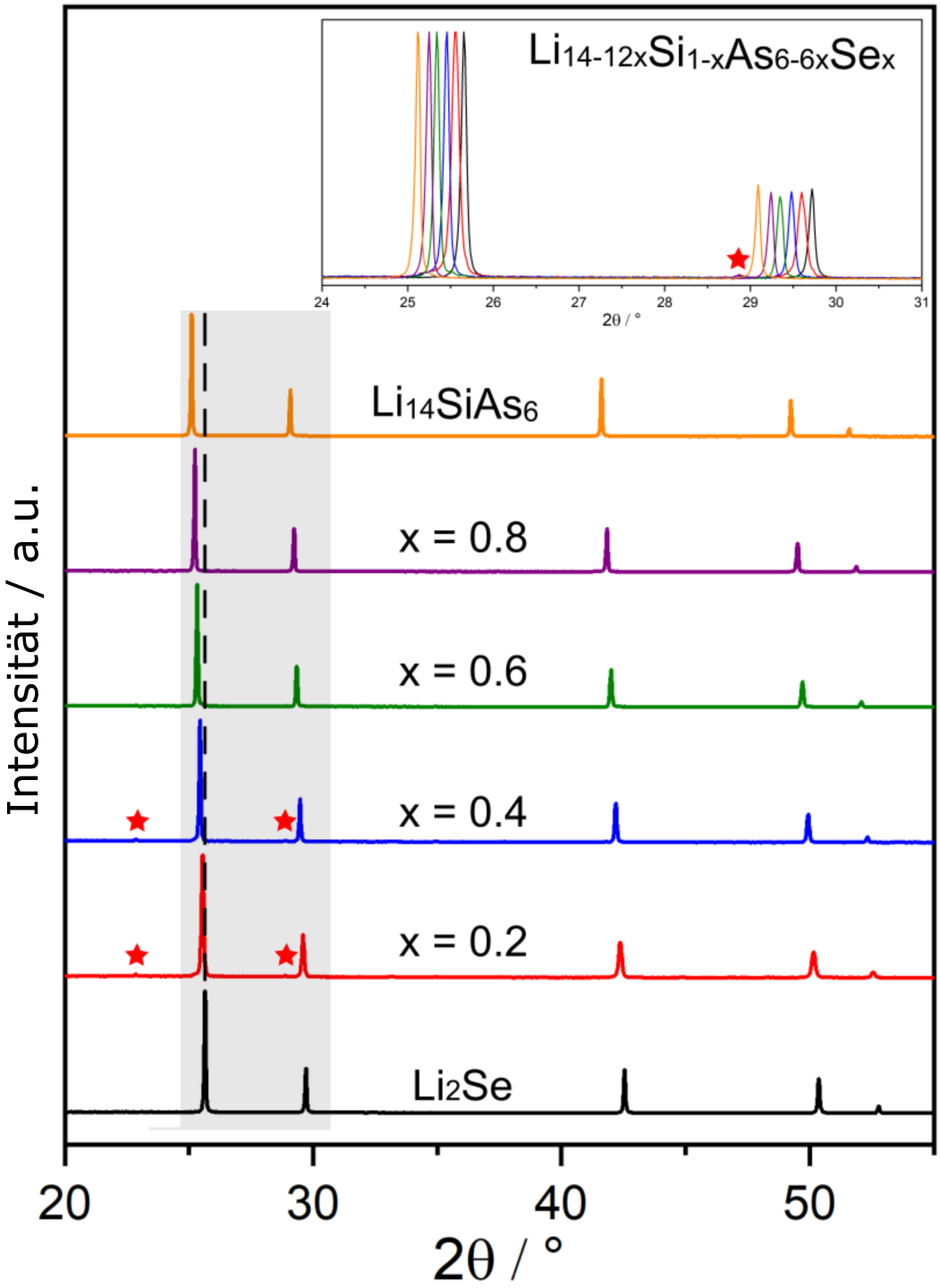


Abbildung 6.16 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Si_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$. Der grau hinterlegte Bereich ist vergrößert dargestellt. Intensitäten mit roten Sternen markiert lassen sich der Nebenphase LiAs zuordnen.

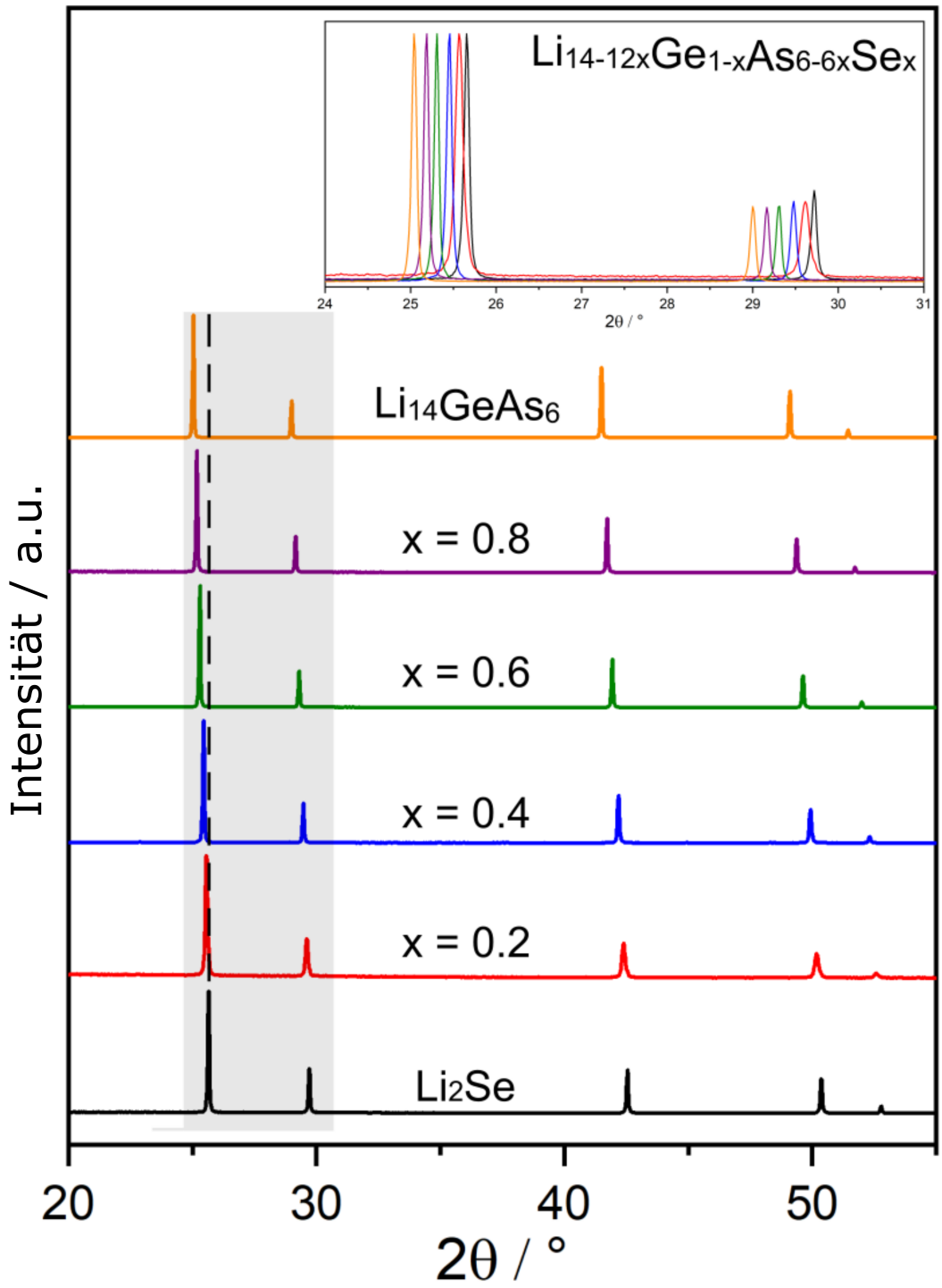


Abbildung 6.17 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Ge_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$. Der grau hinterlegte Bereich ist vergrößert dargestellt.

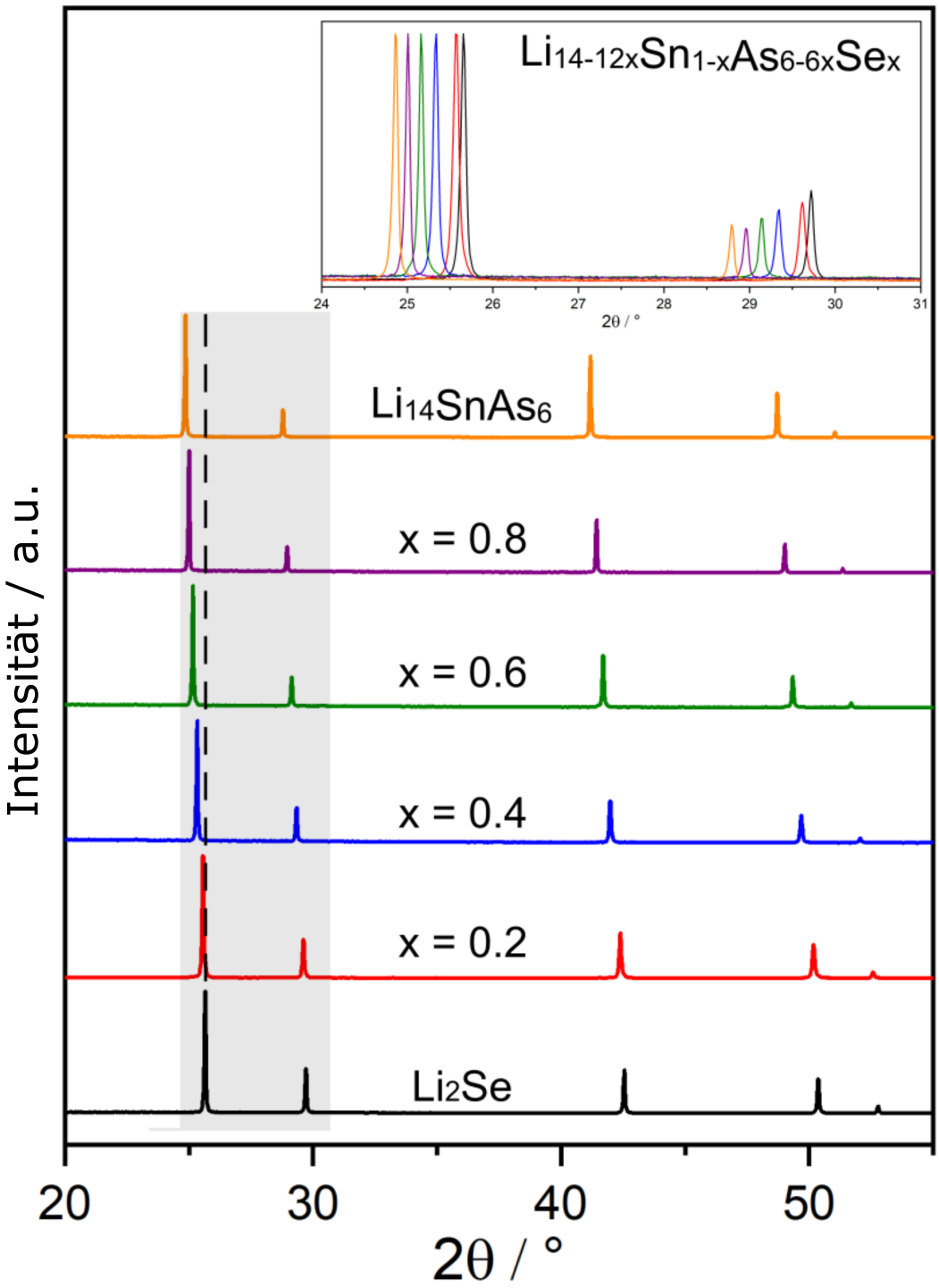


Abbildung 6.18 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Sn_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$. Der grau hinterlegte Bereich ist vergrößert dargestellt.

6.2.4 Charakterisierung der Leitfähigkeit (EIS)

Um die Lithiumionenmobilität der festen Lösungen $Li_{14-12x}Tt_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$ (Tt = Si, Ge, Sn) zu charakterisieren, wurden die synthetisierten Proben mittels Wechselstromimpedanzspektroskopie unter Verwendung von Ionen blockierenden Elektroden aus Indium untersucht. In einem Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C in Temperaturschritten von 10 °C wurden Nyquist-Diagramme (Abbildung 6.19 und 6.21) aufgezeichnet und teilweise mit Ersatzschaltkreisen gefittet (Tabelle A.6). Für manche Impedanzdaten war eine Beschreibung durch einen Ersatzschaltkreis nicht möglich. Daher wurden die realen Widerstandswerte aus den Nyquistauftragungen durch Extrapolation des niederfrequenten linearen Anstiegs des Impedanzverlaufes auf die x-Achse (Realanteil der Impedanz) ermittelt. Die Pelletdichten der Proben sind in Tabelle A.9 aufgelistet. Die Aktivierungsenergien E_a für alle Proben der festen Lösungen sind in Tabelle A.8 angegeben. Aus den Impedanzspektren des Systems $Li_{14}SiAs_6$-Li_2Se ließ sich kein Verhalten ableiten, das auf Lithiumionenleitfähigkeit deuten lässt. Für weiterführende Untersuchungen müssen daher phasenreine Proben untersucht werden. Die feste Lösung in dem System $Li_{14}GeAs_6$-Li_2Se zeigt für die Phasen $Li_{9.06}Ge_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$ und $Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ Lithiumionenleitfähigkeitswerte von etwa 10^{-4} S·cm^{-1} bis 10^{-5} S·cm^{-1} bei 50 °C (vgl. Tabelle 6.6). In der Arrheniusauftragung (Abbildung 6.20) sind alle temperaturabhängige Leitfähigkeitswerte zusammen mit der Randphase $Li_{14}GeAs_6$ angegeben. Die Nyquist-Diagramme der Li_2Se-reicheren Phasen $Li_{8.53}Ge_{0.26}As_{1.6}Se_{2.4}$ und $Li_{8.26}Ge_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$ zeigen für Lithiumionenleiter untypische Impedanzverläufe, da der Phasenwinkel für den niederfrequenten Kurvenverlauf fehlt.[26] Für die zinnhaltige feste Lösung wurden allen vier Proben Lithiumionenleitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} S·cm^{-1} für $Li_{9.06}Sn_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$ bis 10^{-8} S·cm^{-1} für $Li_{8.26}Ge_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$ bei einer Temperatur von 50 °C zugeordnet (vgl. Tabelle 6.7). Die Arrheniusauftragung in Abbildung 6.22 zeigt, ähnlich wie bei der germaniumhaltigen festen Lösung, eine abnehmende Lithiumionenleitfähigkeit mit zunehmendem Li_2Se-Gehalt. Die beiden Randphasenverbindungen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Ge, Sn) weisen dabei die höchste Lithiumionenleitfähigkeit auf. Die insgesamt abnehmenden Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösungen, ausgehend von den Lithium-reichen Randphasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Ge, Sn) hin zu der zweiten Randphase Li_2Se, könnte durch die sukzessive Abnahme der Lithiumbesetzung in den Oktaederlücken der kubischen Struktur erklärt werden. Eine geringere Ladungsträgerkonzentration könnte daher zu der beobachteten Abnahme der Lithiumionenleitfähigkeit führen. Dieser Trend ist in der

festen Lösung des Systems Li_3As-Li_2Se aus Kapitel 6.1 ebenfalls zu beobachten.

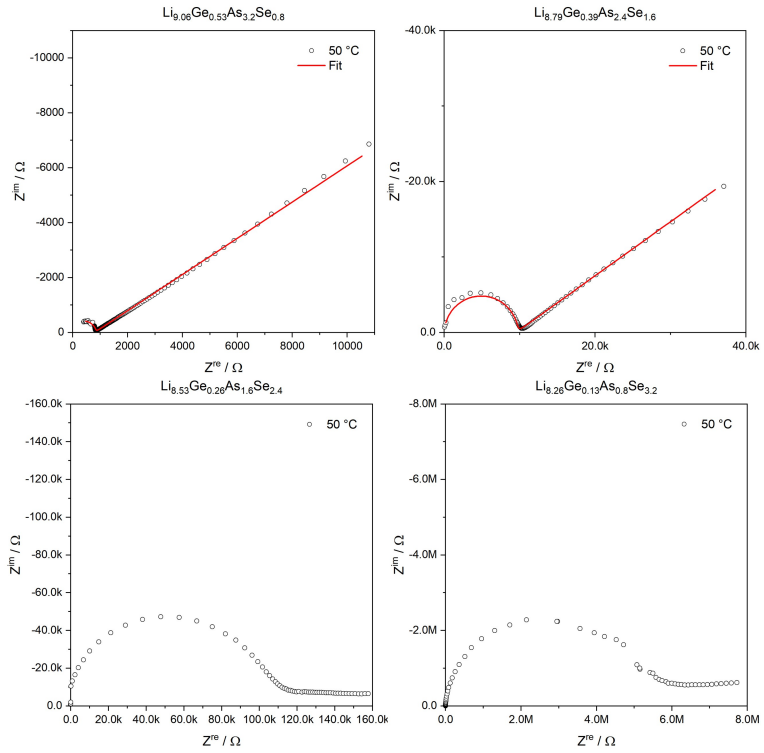


Abbildung 6.19 Nyquistauftragungen der festen Lösung $Li_{14-12x}Ge_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$ im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 1 MHz bei 50 °C.

Tabelle 6.6 Spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung $Li_{14-12x}Ge_{1-x}As_{6-6x}Se_x$.

Temperatur / °C	σ_{spez} / S·cm^{-1}	
	$Li_{9.06}Ge_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	$Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$
50	$2.5(9)\cdot10^{-4}$	$3.2(7)\cdot10^{-5}$
60	$3.6(9)\cdot10^{-4}$	$2.4(1)\cdot10^{-5}$
70	$4.8(6)\cdot10^{-4}$	$1.7(3)\cdot10^{-4}$
80	$7.1(2)\cdot10^{-4}$	$1.2(2)\cdot10^{-4}$
90	$9.1(2)\cdot10^{-4}$	$8.3(1)\cdot10^{-4}$
100	$1.2(6)\cdot10^{-3}$	$5.7(8)\cdot10^{-4}$

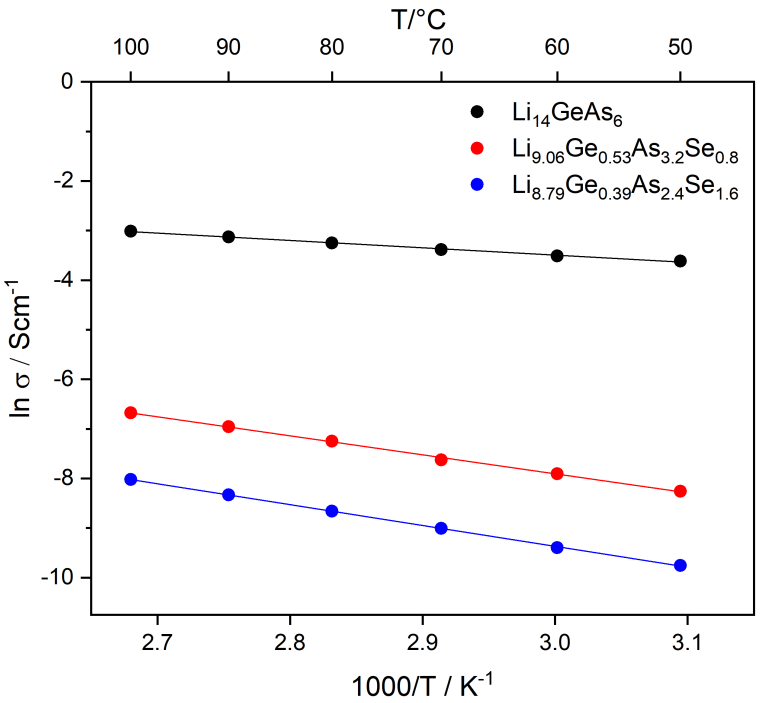


Abbildung 6.20 Arrheniusauftragung der Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung $Li_{14-12x}Ge_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$.

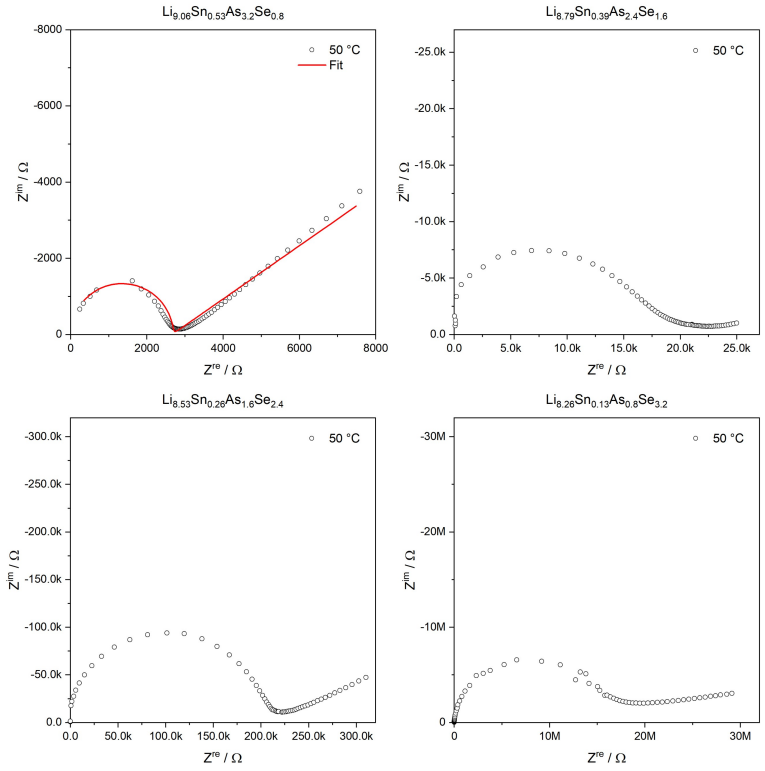


Abbildung 6.21 Nyquistauftragungen der festen Lösung $Li_{14-12x}Sn_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$ im Frequenzbereich von 0.1 Hz - 1 MHz bei 50 °C.

Tabelle 6.7 Spezifische Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung $Li_{14-12x}Sn_{1-x}As_{6-6x}Se_x$.

T / °C	σ_{spez} / S·cm^{-1}			
	$Li_{9.06}Sn_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	$Li_{8.79}Sn_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$	$Li_{8.53}Sn_{0.26}As_{1.6}Se_{2.4}$	$Li_{8.26}Sn_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$
50	$2.2(4)\cdot10^{-4}$	$2.8(2)\cdot10^{-5}$	$2.7(2)\cdot10^{-6}$	$2.5(5)\cdot10^{-8}$
60	$3.1(8)\cdot10^{-4}$	$4.3(7)\cdot10^{-5}$	$4.3(1)\cdot10^{-6}$	$4.9(2)\cdot10^{-8}$
70	$4.5(8)\cdot10^{-4}$	$6.3(4)\cdot10^{-5}$	$6.7(3)\cdot10^{-6}$	$9.0(1)\cdot10^{-8}$
80	$6.2(4)\cdot10^{-4}$	$8.8(3)\cdot10^{-5}$	$1.0(1)\cdot10^{-5}$	$1.5(9)\cdot10^{-7}$
90	$8.3(3)\cdot10^{-4}$	$1.2(7)\cdot10^{-4}$	$1.4(9)\cdot10^{-5}$	$2.6(5)\cdot10^{-7}$
100	$1.1(1)\cdot10^{-3}$	$1.7(7)\cdot10^{-4}$	$2.1(3)\cdot10^{-5}$	$4.7(7)\cdot10^{-7}$

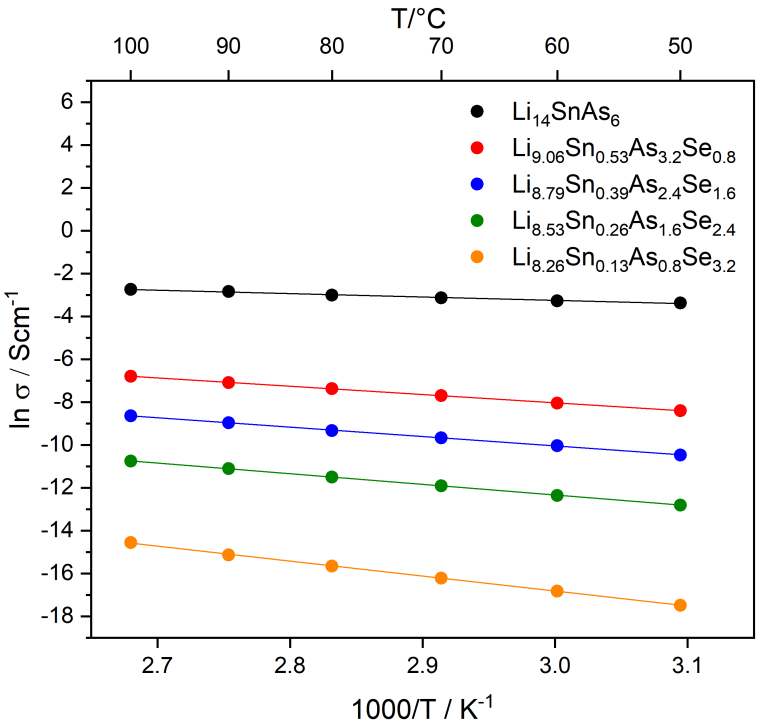


Abbildung 6.22 Arrheniusauftragung der Lithiumionenleitfähigkeiten der festen Lösung $Li_{14-12x}Sn_{1-x}As_{6-6x}Se_{4x}$.

6.2.5 Thermische Analyse

Um die thermischen Eigenschaften der festen Lösungen im System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) zu charakterisieren wurden drei Proben mit der Zusammensetzung $Li_{8.79}Tt_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ (Tt = Si, Ge, Sn) untersucht. Jede der drei Proben wurde hierfür eine Woche lang bei 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C getempert. Anschließende röntgenografische Untersuchungen (Abbildung 6.23, 6.24 und 6.25) zeigen neben geringen Intensitäten der Nebenphase LiAs in der festen Lösung von $Li_{14}SiAs_6$-Li_2Se, unveränderte Pulverdiffraktogramme. Für Temperaturen bis 800 °C wurden Differentialthermoanalysen (Abbildung 6.27, 6.28 und 6.29) für die jeweiligen Proben durchgeführt. Diese zeigen keine endo- oder exothermen Peaks, die Zersetzungs- oder Schmelzprozessen zugeordnet werden könnten. Pulverdiffraktogrammdaten nach der DTA zeigen geringe Reflexintensitäten der Nebenphase LiAs (Abbildung 6.26). Aus den gewonnen Daten der thermischen Analyse lässt sich schließen, dass die festen Lösungen in dem System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) bis zu Temperaturen von 800 °C thermisch stabil sind. Im Vergleich dazu zerfallen die Lithium-reichen Randphasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) bereits bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C zu Li_3As und Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) (vgl. Kapitel 5.1.6). Die Mischung der Lithiumarsenidotetrelate mit der Verbindung Li_2Se stabilisiert somit die kubische Phase der Lithiumarsenidotetrelate über einen großen Temperaturbereich.
Die hohe thermische Stabilität der festen Lösungen im Vergleich zu der Randphase $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) kann durch den Zugewinn an Konfigurationsentropie erklärt werden. Analog wie in Kapitel 6.1.4 beschrieben, bildet sich durch die Substitution der Arsenide mit Selenide eine Mischbesetzung im Anionengitter aus. Diese Mischbesetzung generiert Konfigurationsentropie und stabilisiert somit die gebildete kubische Phase der festen Lösungen. Die festen Lösungen in dem System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) können somit als Kombination der Stabilisierung der kubischen Modifikation von Li_3As durch einerseits Substituierung von Lithium- mit einem Tetrelkation und andererseits durch Generierung von Konfigurationsentropie mittels Substitution von Arsenid mit Selenid verstanden werden.

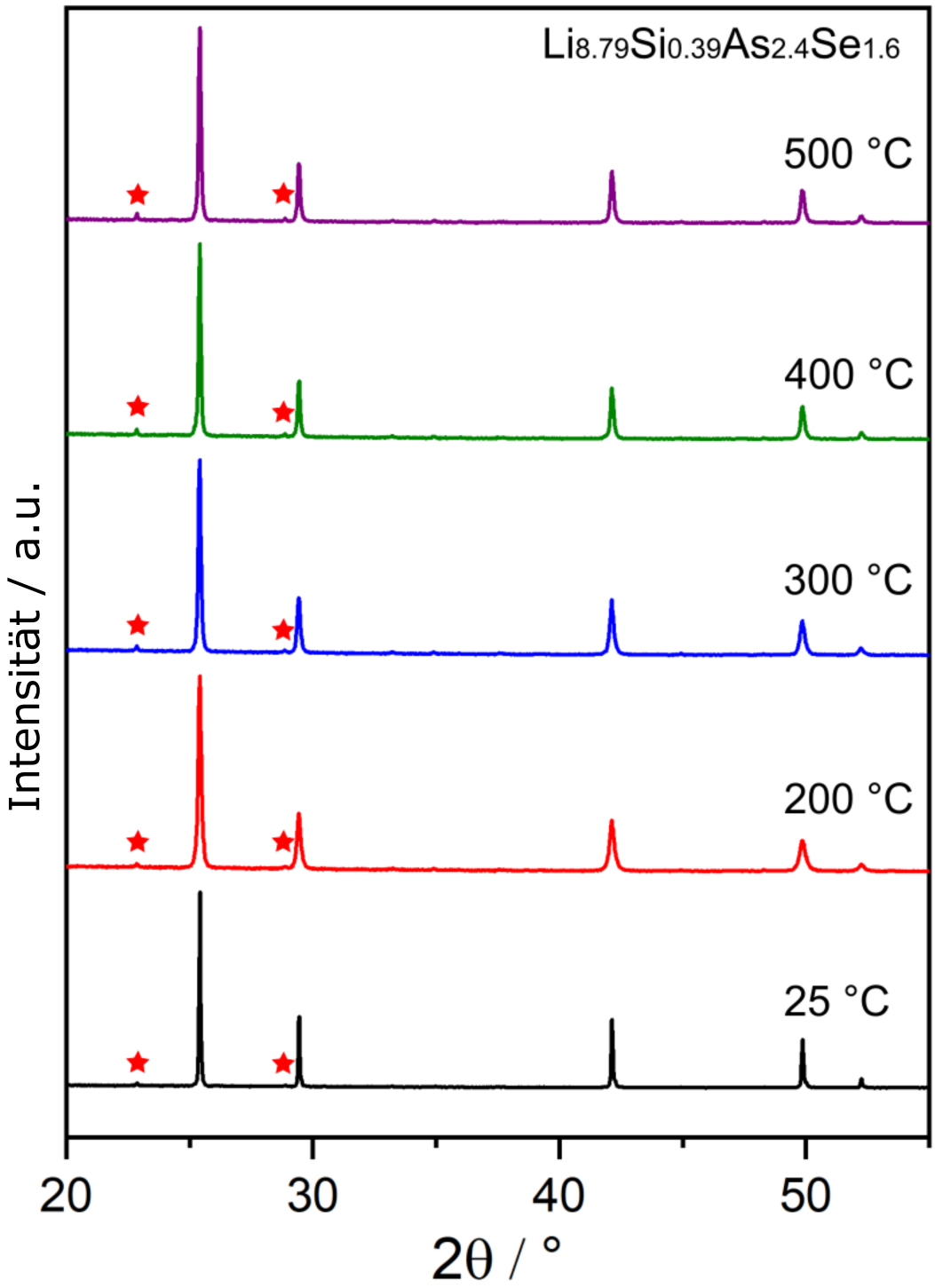


Abbildung 6.23 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Li_{8.79}Si_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ getempert für 7 d bei Temperaturen von 200 °C bis 500 °C. Intensitäten mit einem roten Stern markiert lassen sich der Nebenphase LiAs zuordnen.

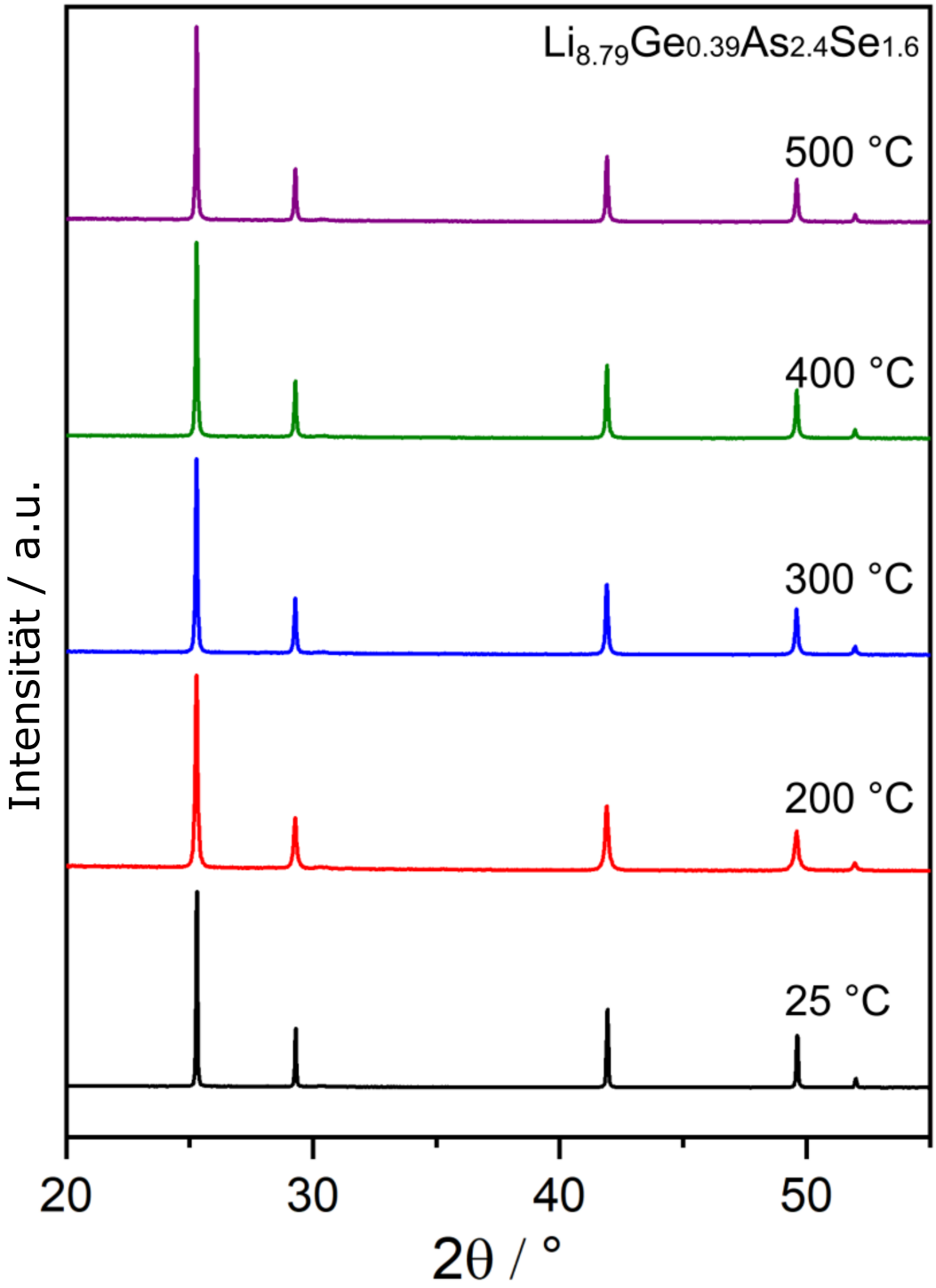


Abbildung 6.24 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ getempert für 7 d bei Temperaturen von 200 °C bis 500 °C.

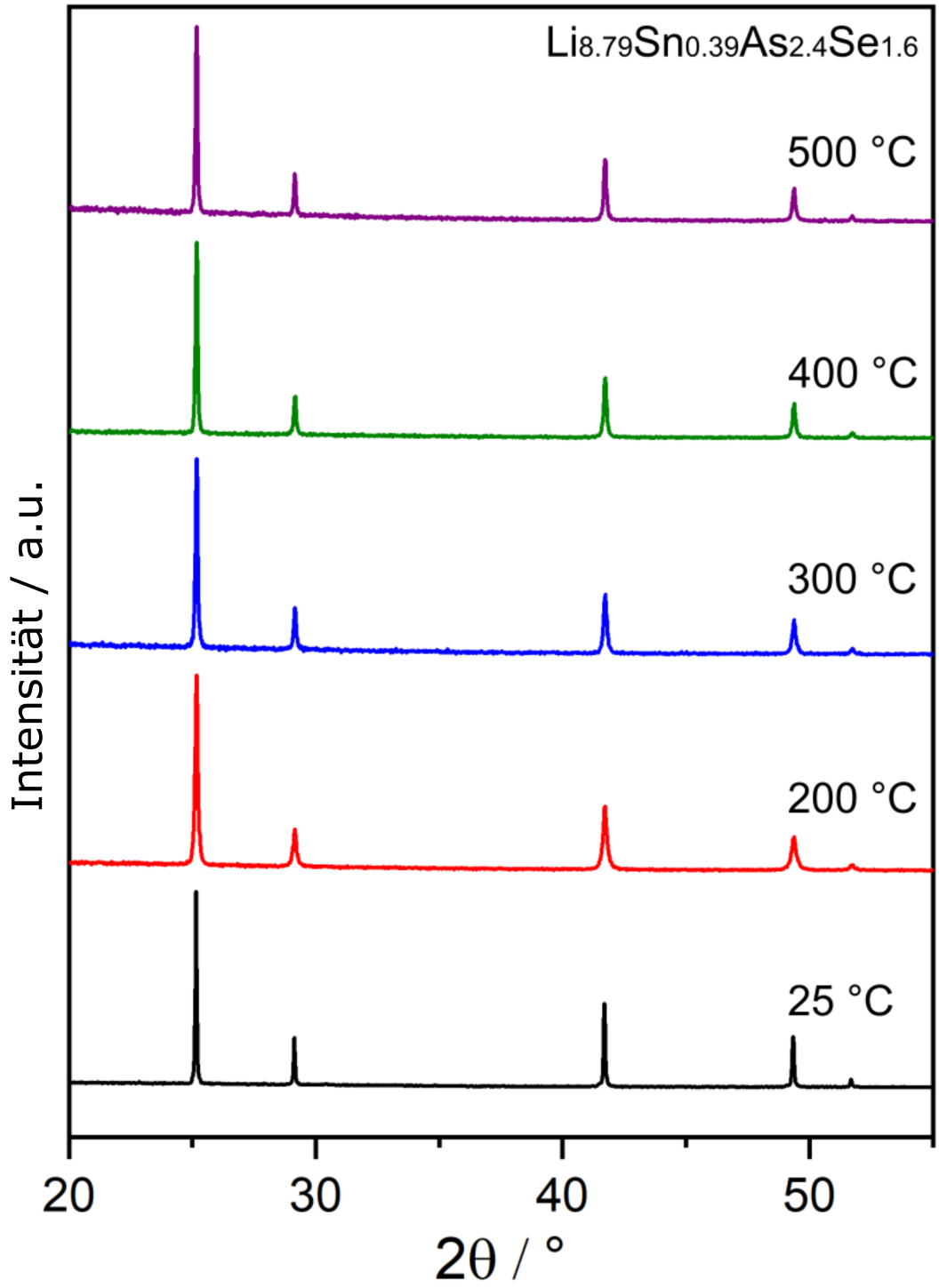


Abbildung 6.25 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Li_{8.79}Sn_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ getempert für 7 d bei Temperaturen von 200 °C bis 500 °C.

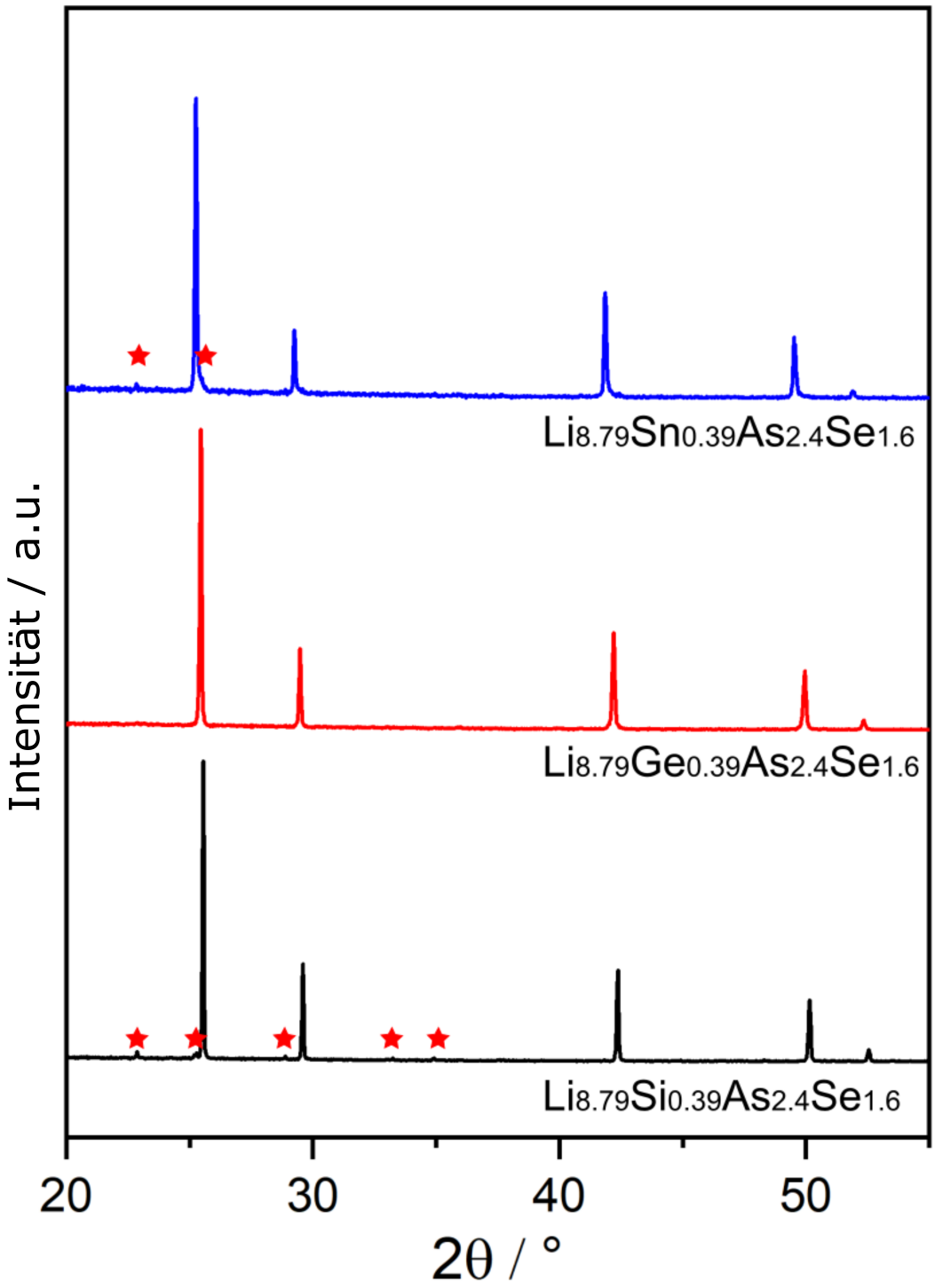


Abbildung 6.26 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Li_{8.79}Tt_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ (Tt = Si, Ge, Sn) nach DTA. Intensitäten mit einem roten Stern markiert lassen sich der Nebenphase LiAs zuordnen.

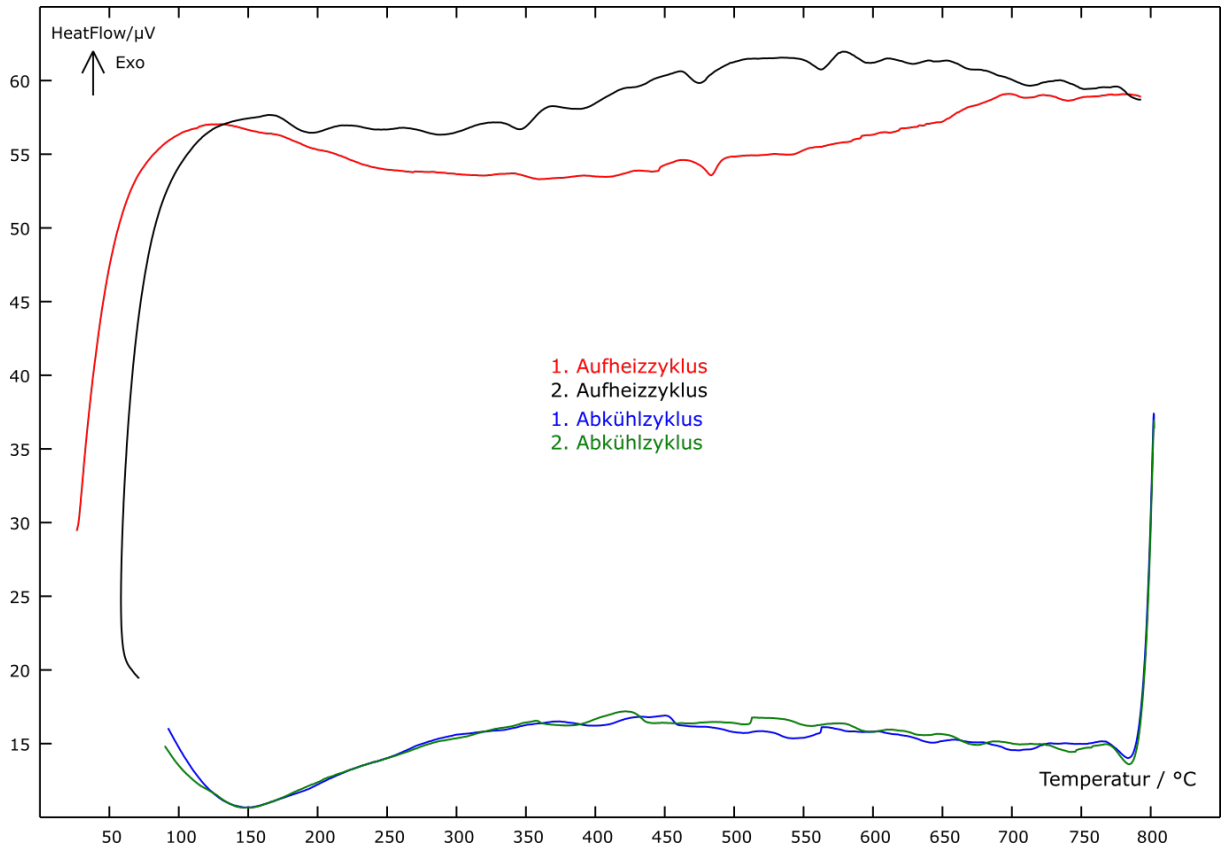


Abbildung 6.27 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{8.79}Si_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

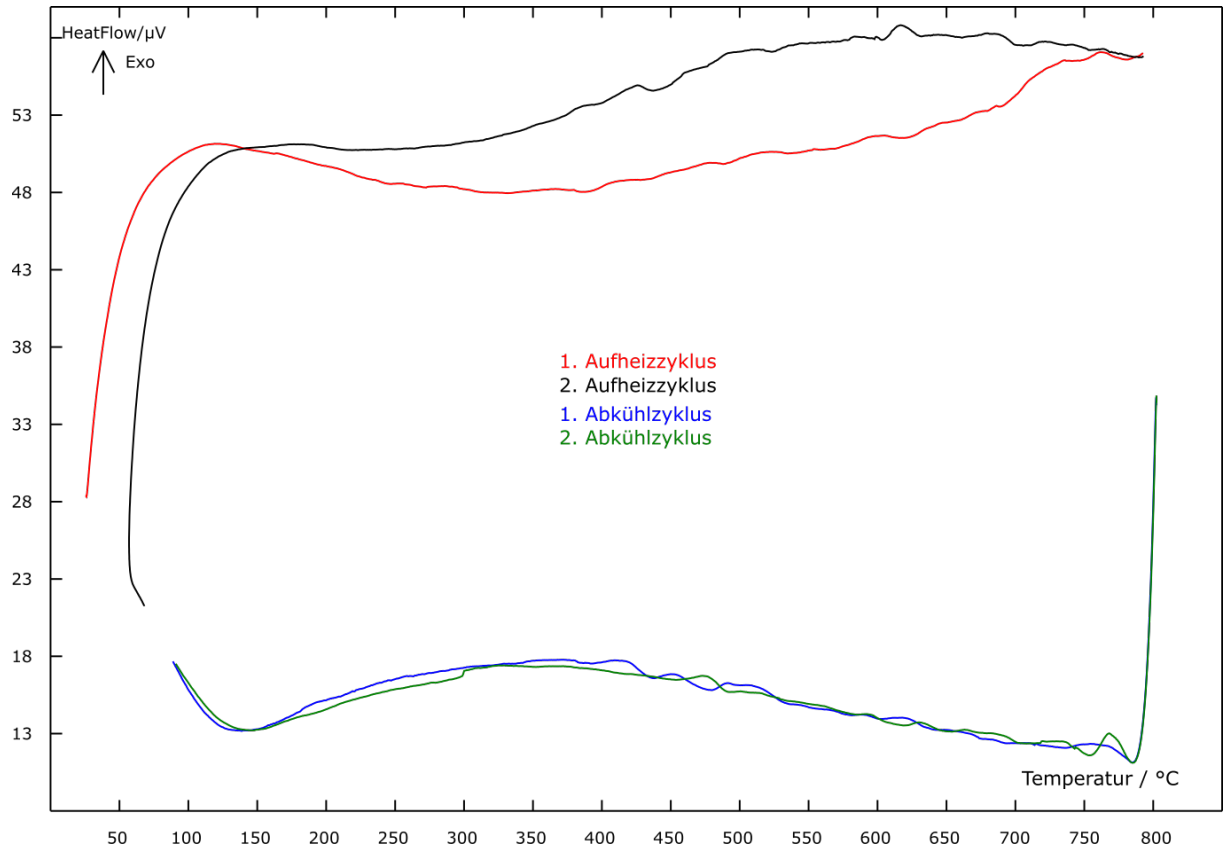


Abbildung 6.28 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

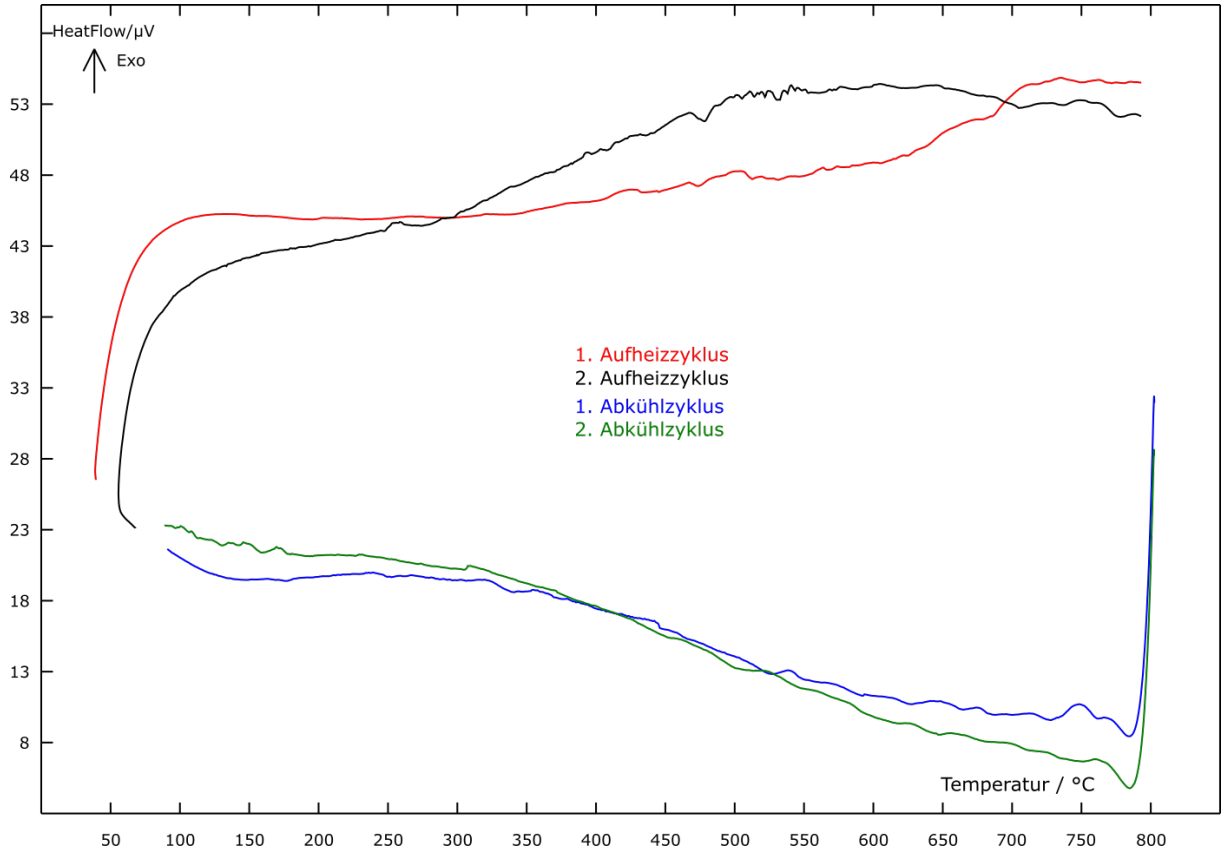


Abbildung 6.29 Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{8.79}Sn_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$ (Aufheiz- und Abkühlrate: 10 °C/min).

6.3 Zusammenfassung

In Kapitel 6 konnte die Darstellung und Charakterisierung der festen Lösungen Li_3As-Li_2Se und $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) beschrieben werden. Beide Systeme wurden mittels mechanochemischer Synthese dargestellt und die festen Lösungen $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) wurde nach dem Mahlprozess zusätzlich im Ofen umgesetzt. Zur strukturellen Bestimmung wurden die Gitterkonstanten aus den Pulverdiffraktogrammen der jeweiligen Zusammensetzungen bestimmt und aus dem linearen Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten und dem Verhältnis der Randphasen nach der Vegard´schen Regel die Zusammensetzung der Phase bestimmt.[74] Das von den Randphasen abgeleitete Strukturmodel der kubischen Phasen konnte so bestätigt werden und das Besetzungsverhältnis der Mischposition im Anionengitter bestimmt werden. Beiden festen Lösungen liegt eine kubisch dichteste Kugelpackung der Arsenide bzw. Selenide (Mischbesetzung) zugrunde. In Abhängigkeit des Besetzungsverhältnisses der Anionen liegen höhere oder niedrigere Lithiumionenkonzentrationen in den Tetraeder- bzw. Oktaederlücken vor. Der unterschied zwischen dem System Li_3As-Li_2Se und dem System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) liegt in der An- bzw. Abwesenheit der Tetrelakationen Silizium, Germanium oder Zinn in den Tetraederlücken (vgl. Abbildung 6.30). Das System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) weist vollständige Mischbarkeit der beiden Randphasen auf, wohingegen das System Li_3As-Li_2Se nahe der Randphase Li_3As eine Mischungslücke aufweist. Als thermodynamische Triebkraft hinter der Ausbildung beider fester Lösungen steht der Gewinn an Konfigurationsentropie durch die Mischbesetzung des Anionengitters mit Arsenid und Selenid. Dadurch kann die Stabilisation von kubischen Li_3As in der festen Lösung mit Li_2Se durch Substitution der Arsenide mit Selenide begründet werden. Die thermische Stabilität in dem System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) ist im Vergleich zu dem System Li_3As-Li_2Se wesentlich höher, da neben der Entropiestabilisation durch die Mischposition der Anionen zusätzlich der stabilisierende Effekt der Mischposition der Kationen (Lithium und Tetrelkation) in den Tetraederlücken beiträgt (vgl. Abbildung 6.30). Die Lithiumionenleitfähigkeit der festen Lösung Li_3As-Li_2Se übertrifft die Leitfähigkeit der beiden binären Randphasen um mehrere Größenordnungen und zeigt somit das Potential des kubischen Systems für leistungsfähige Lithiumionenleiter. Für das System $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) wurden Lithiumionenleitfähigkeiten bestimmt, die unter den Werten der Randphasen (Lithiumarsenidotetrelate) liegen. Allerdings weisen einige Phasen in diesem System neben geringeren Lithiumionenleitfähigkeiten im Vergleich zu den Lithiumarsenido-

tetrelaten eine sehr hohe thermische Stabilität auf. Mit den beschriebenen festen Lösungen konnten weitere Phasen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen in dem kubischen System, abgeleitet von der Struktur von β-Li_3As (kubisch), dargestellt werden und deren Lithiumionenleitfähigkeiten und thermische Stabilität charakterisiert werden.

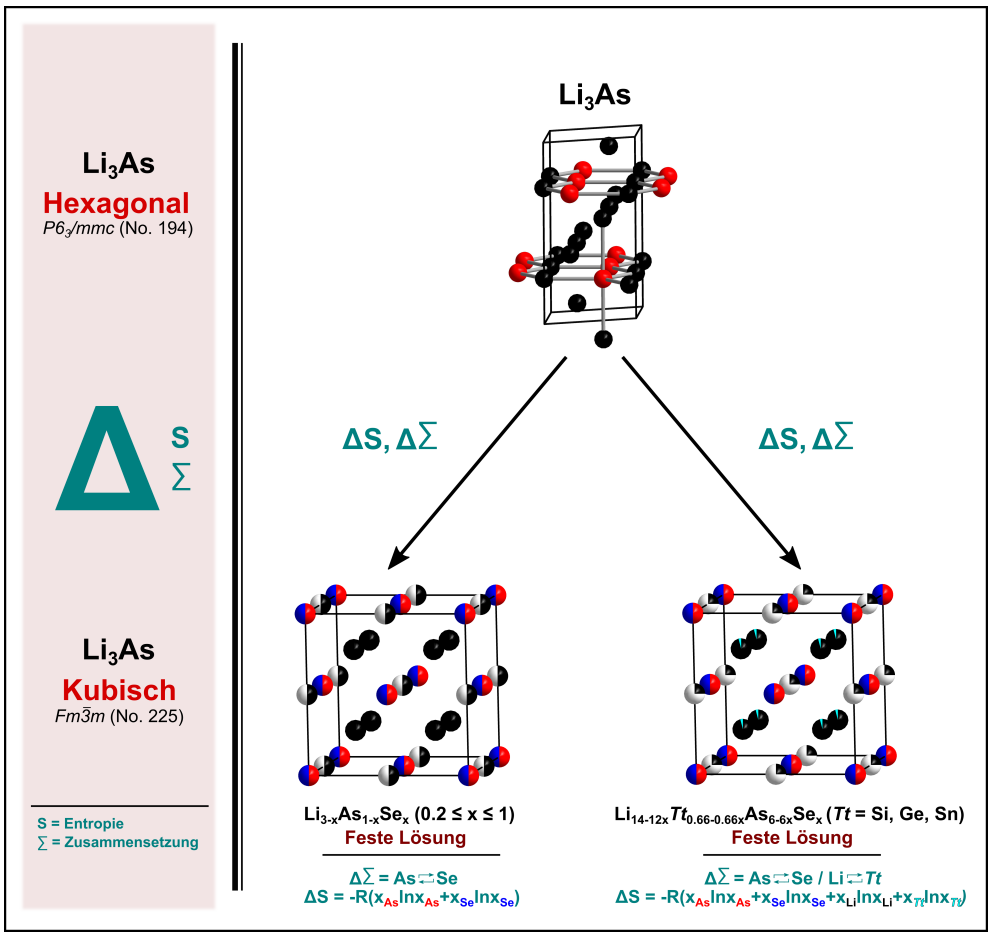


Abbildung 6.30 Schematische Übersicht über die Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As durch die Ausbildung von festen Lösungen.

7 Zusammenfassung

Lithiumionenbatterien stellen eine mögliche technische Lösung dar, um elektrischen Strom für unterschiedliche Anwendungen zu speichern. Die Steigerung der Effizienz dieser Energiespeicherlösung fordert Lithiumionenleiter mit höheren Lithiumionenleitfähigkeiten als aktuell bekannte Systeme. Einen zentralen Forschungsschwerpunkt stellt daher die Erforschung neuer Materialsysteme und ihrer zugrunde liegenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dar. Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem kubischen System, das von der Verbindung Li_3As im Li_3Bi-Strukturtyp abgeleitet ist. Durch gezielte Manipulation der thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p, Temperatur T, Entropie S und der chemischen Zusammensetzung $\sum$ des Anionen- und Kationengitters, kann das kubische System im wesentlichen durch drei unterschiedliche Konzepte stabilisiert werden. Die modifizierten Strukturen im kubischen Kristallsystem führen zu veränderten Eigenschaften und lassen Rückschlüsse über die zugrundeliegende Struktur-Eigenschaft-Beziehung folgern. Eine Übersicht der drei aufgezeigten Konzepte zur Stabilisierung des kubischen Systems ist in Abbildung 7.1 gegeben.
Durch die gezielte Änderung der Zustandsgrößen Druck und Temperatur konnte in Kapitel 4 gezeigt werden, dass die bisher unbekannte kubische Hochdruckmodifikation von Li_3As im Li_3Bi-Strukturtyp mittels Hochdrucksynthese zugänglich ist. Die Phasenumwandlung von hexagonaler zu kubischer Struktur konnte durch Pulverdiffraktometrie bestimmt werden und bestätigt das von *Wegner et al.* vorhergesagte Strukturbild.[45]
Als weiteres Konzept zur Stabilisierung der kubischen Struktur konnte in Kapitel 5 die aliovalente Substitution der Lithiumkationen in Li_3As durch Kationen der Haupt- und Nebengruppenelemente gezeigt werden. Die formale Änderung der Zusammensetzung der Kationen führt zu der Ausbildung bisher unbekannter chemischer Verbindungen mit den Zusammensetzungen $Li_{14}SiAs_6$, $Li_{14}GeAs_6$, $Li_{14}SnAs_6$, Li_9ScAs_4, und $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$. Alle genannten Verbindungen besitzen eine kubisch dichteste Kugelpackung der Arsenide. Die dadurch aufgespannten Tetraederlücken sind, der Summenformel entsprechend, mit einer Mischbesetzung aus Lithium und dem Tetrelkation, Scandiumkation oder einer Kombination der drei Tetrelaktionen besetzt. Die verbleibenden Lithiumanteile der Verbindungen besetzen die Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung aus Arsenid. Im Vergleich zu der kubischen Modifikation von Li_3As, sind die Oktaederlücken mit Lithium unterbesetzt und die Tetraederlücken weisen eine Kationenmischbesetzung auf (vgl. Abbildung 7.1). Die Stabilisierung der kubischen Modifikation von Li_3As durch die aliovalente Substitution der

Kationen zeigt die Ausbildung von hohen spezifischen Lithiumionenleitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} S·cm^{-1} bei 50 °C für die Lithiumarsenidotetrelate. Damit weisen die charakterisierten Verbindungen eine Lithiumionenleitfähigkeit auf, die drei Größenordnungen höher sind, als die der Ausgangsverbindung Li_3As (hexagonal, $\sigma_{spez} = 1.5(3)\cdot10^{-7}$ S·cm^{-1} bei 50 °C).[45] Zudem konnte in Kapitel 5 durch Hochtemperaturpulverdiffraktometrie bei moderaten Temperaturen, der Zerfallsprozess der Lithiumarsenidotetrelate $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) in die Lithium-ärmeren Lithiumarsenidotetrelate Li_8TtAs_4 (Tt = Si, Ge) und hexagonales Li_3As gezeigt und der strukturelle Zusammenhang der beiden Lithiumarsenidotetrelate veranschaulicht werden.
In Kapitel 6 wurden zwei feste Lösungen in den Systemen Li_3As-Li_2Se und $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) dargestellt und charakterisiert. Beide feste Lösungen werden durch Konfigurationsentropie stabilisiert, die durch die Mischbesetzung der Arsenide und Selenide generiert wird. Dabei werden die Arsenide in der kubisch dichtesten Kugelpackung des Anionengitters sukzessive durch Selenide in den festen Lösungen substituiert und kubische feste Lösungen zwischen den beiden Randphasen ausgebildet. Das System Li_3As-Li_2Se beinhaltet kubische Phasen, die spezifische Lithiumioneneleitfähigkeiten im Bereich von 10^{-4} S·cm^{-1} bei 50 °C besitzen und somit die Leitfähigkeiten der Randphasen um ein vielfaches übersteigen. Die festen Lösungen mit der Zusammensetzung $Li_{14}TtAs_6$-Li_2Se (Tt = Si, Ge, Sn) zeigen minimal geringere Lithiumionenleitfähigkeiten, wie die der Randphasen $Li_{14}TtAs_6$ (Tt = Si, Ge, Sn) (ca. 10^{-4} S·cm^{-1} bei 50 °C). Dafür zeigen Hochtemperaturversuche, dass die festen Lösungen sehr hohe thermische Stabilitäten aufweisen, was auf die Stabilisierung durch Konfigurationsentropie zurückzuführen ist.
Entscheidend für die Darstellung der Verbindungen in Kapitel 5 und die Herstellung der festen Lösungen in Kapitel 6 ist die mechanochemische Synthese unter Verwendung einer Planetenkugelmühle, da diese durch klassische Feststoffsynthese nicht zugänglich sind. Die Synthesebedingungen (lokaler Druck und Temperatur) der mechanochemischen Synthese begünstigen die Umsetzung von Strukturen mit mischbesetzen Positionen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das beschriebene kubische System vielseitige Veränderungen der Zusammensetzung unter Beibehaltung des Strukturbildes zulässt und damit dessen Eigenschaften gezielt manipuliert werden können. Dementsprechend naheliegend ist die Vermutung, dass weitere Substitutionsmöglichkeiten der Kationen und Anionen bestehen, die über die Ergebnisse dieser Arbeit hinausgehen. Beispielsweise könnten verschiedene Kombinationen der Substitution von Lithiumkationen durch Hauptgruppenkationen (Si^{4+}, Ge^{4+} und

Zn^{4+}) und Nebengruppenkationen (Ti^{4+}, Zr^{4+} und Hf^{4+}) in einer Phase realisiert werden und gleichzeitig verschiedene Arsenid zu Selenid Verhältnisse eingestellt werden.

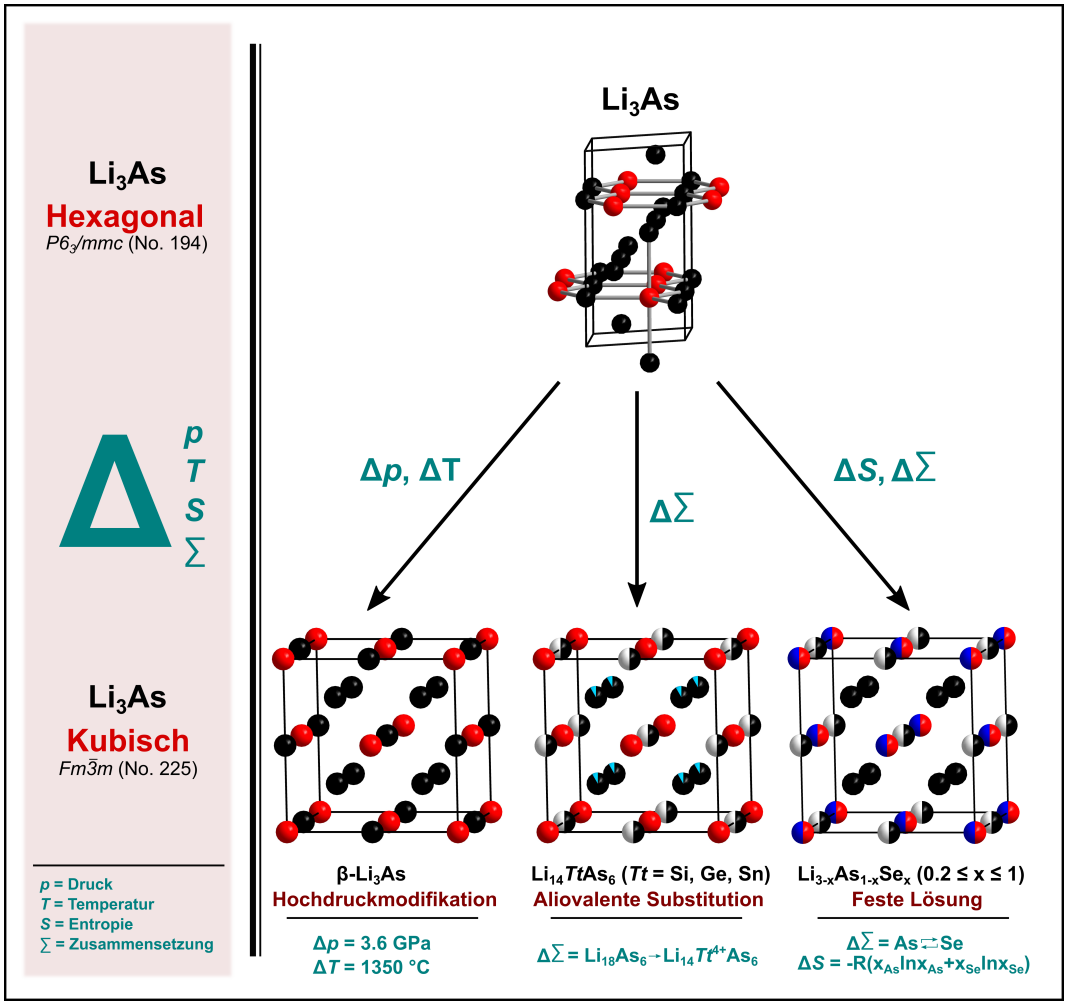


Abbildung 7.1 Schematische Übersicht über die Stabilisierung der kubischen Struktur von Li_3As durch gezielte Manipulation der Zusammensetzung $\sum$ und der thermodynamischen Zustandsgrößen Druck p, Temperatur T, Entropie S.

Literaturverzeichnis

[1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* **2018**, e1800561.

[2] D. L. Thompson, J. M. Hartley, S. M. Lambert, M. Shiref, G. D. J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K. S. Ryder, L. Gaines, A. P. Abbott, *Green Chem.* **2020**, *22*, 7585–7603.

[3] H. Zhang, X. Hu, Z. Hu, S. J. Moura, *Nat. Rev. Electr. Eng.* **2024**, *1*, 35–52.

[4] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li, *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 83–99.

[5] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 267–278.

[6] Y. Wang, W.-H. Zhong, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 22–36.

[7] J. Kim, V. Mathew, B. Sambandam, M. H. Alfaruqi, S. Kim in *Energy-Sustainable Advanced Materials*, Springer International Publishing, **2021**, S. 27–57.

[8] Y. Lyu, X. Wu, K. Wang, Z. Feng, T. Cheng, Y. Liu, M. Wang, R. Chen, L. Xu, J. Zhou, Y. Lu, B. Guo, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2000982.

[9] C. F. J. Francis, I. L. Kyratzis, A. S. Best, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1904205.

[10] Y. Horowitz, C. Schmidt, D.-h. Yoon, L. M. Riegger, L. Katzenmeier, G. M. Bosch, M. Noked, Y. Ein-Eli, J. Janek, W. G. Zeier, C. E. Diesendruck, D. Golodnitsky, *Energy Technol.* **2020**, *8*, 202000580.

[11] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, P. H. L. Notten, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 10–33.

[12] N. M. Vargas–Barbosa, B. Roling, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 367–385.

[13] P. G. Bruce, A. R. West, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 662–669.

[14] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.* **1993**, *86*, 689–693.

[15] R. Kanno, M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A742.

[16] E. Strauss, S. Menkin, D. Golodnitsky, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 1879–1905.

[17] Y. Gao, A. M. Nolan, P. Du, Y. Wu, C. Yang, Q. Chen, Y. Mo, S.-H. Bo, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5954–6008.

[18] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, 2. Auflage, Wiley, **2014**.

[19] J. Frenkel, *Z. Phys.* **1926**, 652–669.

[20] W. J. Moore, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2011**.

[21] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010–1026.

[22] M. H., *Diffusion in Solids*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**.

[23] X. He, Y. Zhu, Y. Mo, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15893.

[24] E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons Incorporated, **2005**.

[25] S. Huber, Dissertation, Universität Regenburg, **2015**.

[26] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 132–138.

[27] C. F. Burmeister, A. Kwade, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7660–7667.

[28] R. Schlem, C. F. Burmeister, P. Michalowski, S. Ohno, G. F. Dewald, A. Kwade, W. G. Zeier, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 202101022.

[29] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1–184.

[30] Q. Zhang, J. Kano, F. Saito in *Particle Breakage*, Handbook of Powder Technology, Elsevier, **2007**, S. 509–528.

[31] J. Joardar, S. Pabi, B. Murty, *Scr. Mater.* **2004**, *50*, 1199–1202.

[32] L. L. Driscoll, E. H. Driscoll, B. Dong, F. N. Sayed, J. N. Wilson, C. A. O'Keefe, D. J. Gardner, C. P. Grey, P. K. Allan, A. A. L. Michalchuk, P. R. Slater, *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 5196–5209.

[33] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 889–895.

[34] STOE-WinXPOW, Vol. Version 3.0.2.5, STOE & Cie GmbH Darmstadt, **2011**.

[35] L. P. V. Petricek, M Dusek, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 345.

[36] Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Germany.

[37] E. Freudenthaler, Dissertation, Universität Siegen, **1997**.

[38] Zahner-Meßtechnik GmbH& Co. KG, Vol. Version Z.3.2.4, Thales-Flink, Kronach.

[39] S. Ohno, T. Bernges, J. Buchheim, M. Duchardt, A.-K. Hatz, M. A. Kraft, H. Kwak, A. L. Santhosha, Z. Liu, N. Minafra, F. Tsuji, A. Sakuda, R. Schlem, S. Xiong, Z. Zhang, P. Adelhelm, H. Chen, A. Hayashi, Y. S. Jung, B. V. Lotsch, B. Roling, N. M. Vargas-Barbosa, W. G. Zeier, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 910–915.

[40] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1935**, *41*, 102–107.

[41] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.* **1937**, *37B*, 323–352.

[42] A. Rabenau, H. Schulz, *J. Less Common Met.* **1976**, *50*, 155–159.

[43] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strößner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1116–1118.

[44] A. Lazicki, B. Maddox, W. J. Evans, C.-S. Yoo, A. K. McMahan, W. E. Pickett, R. T. Scalettar, M. Y. Hu, P. Chow, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 165503.

[45] F. Wegner, F. Kamm, F. Pielnhofer, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202100358.

[46] M. E. Leonova, I. K. Bdikin, S. A. Kulinich, O. K. Gulish, L. G. Sevast'yanova, K. P. Burdina, *Inorg. Mater.* **2003**, *39*, 266–270.

[47] H. J. Beister, J. Klein, I. Schewe, K. Syassen, *High Pressure Res.* **1991**, *7*, 91–95.

[48] K.-J. Range, *Chem. Unserer Zeit* **1976**, *10*, 180–188.

[49] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 877–887.

[50] K. Lee, Dissertation, University of California Davis, **2016**.

[51] R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275*, 65–78.

[52] J. David, Y. Laurent, J.-P. Charlot, J. Lang, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 21–24.

[53] J. Häusler, R. Niklaus, J. Minár, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1686–1693.

[54] S. Pagano, M. Zeuner, S. Hug, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1579–1584.

[55] H. Yamane, *Solid State Ion.* **1987**, *25*, 183–191.

[56] M. Casas-Cabanas, H. Santner, M. R. Palacín, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 152–157.

[57] A. Haffner, T. Bräuniger, D. Johrendt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13585–13588.

[58] H. Eickhoff, C. Sedlmeier, W. Klein, G. Raudaschl–Sieber, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 95–102.

[59] Y. Goto, S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Usui, T. D. Matsuda, Y. Aoki, Y. Nakacho, Y. Yamada, K. Kanamura, Y. Mizuguchi, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 7034–7041.

[60] S. Strangmüller, H. Eickhoff, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, T. Kutsch, V. Baran, A. Senyshyn, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15254–15268.

[61] H. Eickhoff, L. Toffoletti, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6688–6694.

[62] S. Strangmüller, H. Eickhoff, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6925–6934.

[63] H. Eickhoff, S. Strangmüller, W. Klein, H. Kirchhain, C. Dietrich, W. G. Zeier, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6440–6448.

[64] L. Toffoletti, H. Kirchhain, J. Landesfeind, W. Klein, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17635–17645.

[65] S. Strangmüller, H. Eickhoff, D. Müller, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, H. Kirchhain, C. Sedlmeier, V. Baran, A. Senyshyn, V. L. Deringer, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14200–14209.

[66] J. Mark, K. Lee, M. A. T. Marple, S. Lee, S. Sen, K. Kovnir, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3322–3332.

[67] J. Mark, K. E. Woo, W. Zhu, B. Ji, S. J. Lee, A. N. Adeyemi, S. Sen, K. Kovnir, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 4586–4595.

[68] K. Lee, D. Kaseman, S. Sen, I. Hung, Z. Gan, B. Gerke, R. Pöttgen, M. Feygenson, J. Neuefeind, O. I. Lebedev, K. Kovnir, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3622–3630.

[69] J. Mark, M. P. Hanrahan, K. E. Woo, S. Lee, A. J. Rossini, K. Kovnir, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6392–6401.

[70] C. De Giorgi, Dissertation, Universität Regenburg, **2019**.

[71] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry*, 3. Auflage, Cornell Univ. Press, **1960**.

[72] Y. Zeng, B. Ouyang, J. Liu, Y.-W. Byeon, Z. Cai, L. J. Miara, Y. Wang, G. Ceder, *Science* **2022**, *378*, 1320–1324.

[73] Q. Wang, A. Sarkar, Di Wang, L. Velasco, R. Azmi, S. S. Bhattacharya, T. Bergfeldt, A. Düvel, P. Heitjans, T. Brezesinski, H. Hahn, B. Breitung, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2433–2442.

[74] L. Vegard, H. Dale, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1928**, *67*, 148–162.

[75] F. Winter, S. Dupke, H. Eckert, R. Pöttgen, *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 1381–1387.

[76] L. Monconduit, M. Tillard-Charbonnel, C. Belin, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 37–43.

[77] R. Juza, W. Uphoff, W. Gieren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *292*, 71–81.

[78] A. Adam, H.-U. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 33–39.

[79] K. Langer, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 74–86.

[80] J. Jiang, T. Kutsch, W. Klein, M. Botta, A. Senyshyn, R. J. Spranger, V. Baran, L. van Wüllen, H. A. Gasteiger, T. F. Fässler, *Adv. Energy Mater.* **2025**, 202500683.

[81] B. Saparov, J. E. Mitchell, A. S. Sefat, *Supercond. Sci. Technol.* **2012**, *25*, 084016.

[82] T. M. F. Restle, S. Strangmüller, V. Baran, A. Senyshyn, H. Kirchhain, W. Klein, S. Merk, D. Müller, T. Kutsch, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 202112377.

[83] R. D. Shannon, *Acta Cryst. Section A* **1976**, *32*, 751–767.

[84] D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 36–41.

[85] L. D. Landau, *General Physics: Mechanics and Molecular Physics*, 1. Aufl., Elsevier Reference Monographs, **1967**.

[86] H. Hahn, D. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 147–154.

[87] R. Niewa, A. Czulucki, M. Schmidt, G. Auffermann, T. Cichorek, M. Meven, B. Pedersen, F. Steglich, R. Kniep, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1309–1313.

[88] V. Riede, H. Neumann, N. Sharif, F. S. Hasoon, H. Sobotta, *Phys. Status Solidi A* **1989**, *112*, 139–143.

[89] A. Bombardi, F. Bourdarot, P. Burlet, J. P. Sanchez, P. Vulliet, E. Colineau, J. Rebizant, F. Wastin, G. H. Lander, O. Vogt, K. Mattenberger, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14920–14927.

[90] T. M. F. Restle, L. Scherf, J. V. Dums, A. G. Mutschke, R. J. Spranger, H. Kirchhain, A. J. Karttunen, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202213962.

[91] R. J. Spranger, H. Kirchhain, T. M. F. Restle, J. V. Dums, A. J. Karttunen, L. van Wüllen, T. F. Fässler, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 1622–1632.

[92] C. Szczuka, B. Karasulu, M. F. Groh, F. N. Sayed, T. J. Sherman, J. D. Bocarsly, S. Vema, S. Menkin, S. P. Emge, A. J. Morris, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 16350–16365.

[93] A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn, *Scr. Mater.* **2020**, *187*, 43–48.

[94] C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8485.

[95] G. Anand, A. P. Wynn, C. M. Handley, C. L. Freeman, *Acta Mater.* **2018**, *146*, 119–125.

[96] K. Yao, L. Liu, J. Ren, Y. Guo, Y. Liu, Y. Cao, R. Feng, F. Wu, J. Qi, J. Luo, P. K. Liaw, W. Chen, *Scr. Mater.* **2021**, *194*, 113674.

[97] J. Schneider, T. Schröder, M. Hoelzel, O. Kluge, W. W. Schmahl, O. Oeckler, *Solid State Ion.* **2018**, *325*, 90–101.

[98] W. Hönle, J. Buresch, K. Peters, J. H. Chang, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. N. Cryst.* **2002**, *217*, 487–488.

[99] T. J. Bastow, H. J. Whitfield, *Dalton Trans.* **1977**, 959.

[100] T. J. Bastow, H. J. Whitfield, *Dalton Trans.* **1973**, 1739.

[101] A. C. Stergiou, P. J. Rentzeperis, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1985**, *173*, 185–191.

[102] L. M. Lityagina, L. F. Kulikova, I. P. Zibrov, T. I. Dyuzheva, N. A. Nikolaev, V. V. Brazhkin, *J. Alloys Compd.* **2015**, *644*, 799–803.

[103] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 627–631.

[104] Z. Lin, Z. Liu, N. J. Dudney, C. Liang, *ACS Nano* **2013**, *7*, 2829–2833.

A Anhang

A.1 Anhang zu Kapitel 4

Tabelle A.1 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{Å}^2$ der Verbindung Li_3As.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
Li1	4f	1/3	2/3	0.5866(8)	0.032(2)	1
As1	2c	1/3	2/3	1/4	0.0232(3)	1
Li2	2b	0	0	1/4	0.037(3)	1

Tabelle A.2 Kristallographische Daten der Rietveldanalyse von Li_3As.

Verbindung	Li_3As
molare Masse / $g\,mol^{-1}$	95.7
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Pulverfarbe	braun-rot
a / Å	4.377(1)
b / Å	4.377(1)
c / Å	7.795(1)
V / Å^3,Z	129.35(1), 2
Absorptionskoeffizient / mm	$\mu(\mathrm{CuK}\alpha_1) = 14.39$
Dichte / $g\,cm^{-3}$	$\rho_{calc} = 2.45$
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung / Å	$\mathrm{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059$
Temperatur / K	293
2Θ-Messbereich / °	$2.000 \leq 2\Theta \leq 92.390$
2Θ-Schrittweite / °	0.015
Anzahl der Messpunkte	6027
Parameter, Constraints	31, 0
Programm	*Jana2006*[35]
Profil-Funktion	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	Legendre-Polynom 20. Grades
GooF	1.00
R_p, R_{wp}, R_{exp}	0.0606, 0.0802, 0.0799
R_{gt}, wR_{gt}	0.0298, 0.0329
R_{all}, wR_{all}	0.0298 , 0.0329
Restelektronendichte / eÅ^{-3}	-0.31, 0.36

Tabelle A.3 Indizierung von β-Li_3As.

Wavelength:	1.540598
Number of accepted peaks:	11
2Theta window:	0.050
2Theta zeropoint:	-0.0354 (refineable)
Symmetry:	Cubic F
Spacegroup:	F m 3 m (No. 225)
Initial cell parameters :	
Cell A:	6.2148
Refined cell parameters:	
Cell A:	6.2148(12)
Cell Volume:	240.04(8)
Number of single indexed lines:	11
Number of unindexed lines:	0
2Theta zeropoint:	-0.035(14)
Final 2Theta window:	0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	24.799	1	1	1	24.794	0.0051	100.0	3.5874	3.5881
2	28.707	2	0	0	28.706	0.0017	41.6	3.1072	3.1074
3	41.043	2	2	0	41.045	-0.0016	31.5	2.1973	2.1973
4	48.538	3	1	1	48.546	-0.0075	20.8	1.8741	1.8738
5	50.851	2	2	2	50.854	-0.0032	5.2	1.7942	1.7941
6	59.450	4	0	0	59.443	0.0070	2.6	1.5535	1.5537
7	65.399	3	3	1	65.404	-0.0045	5.3	1.4259	1.4258
8	67.314	4	2	0	67.325	-0.0118	3.6	1.3899	1.3897
9	74.811	4	2	2	74.776	0.0354	4.3	1.2681	1.2686
10	80.160	5	1	1	80.188	-0.0277	3.5	1.1964	1.1960
11	89.045	4	4	0	89.038	0.0071	1.0	1.0986	1.0986

Average delta(2Theta) = 0.010
Maximum delta(2Theta) = 0.035 (peak 9) = 3.5 · average
Figure of Merit F(11) = 89.6 (0.010, 12)
Durbin-Watson serial correlation = 3.325
Sqrt[sum(w · delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00012673

Tabelle A.4 Indizierung von α-Li_3As.

Wavelength:	1.540598
Number of accepted peaks:	6
2Theta window:	0.050
2Theta zeropoint:	0.0302 (refineable)
Symmetry:	Hexagonal P
Spacegroup:	P 63/m m c (No. 194)
Initial cell parameters :	
Cell A:	4.3960
Cell B:	7.8060
Refined cell parameters:	
Cell A:	4.396(16)
Cell B:	7.806(21)
Cell Volume:	130.6(9)
Number of single indexed lines:	6
Number of unindexed lines:	0
2Theta zeropoint:	0.038
Final 2Theta window:	0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	22.737	0	0	2	22.764	-0.0268	53.6	3.9077	3.9032
2	23.368	1	0	0	23.349	0.0196	33.7	3.8036	3.8068
3	26.051	1	0	1	26.021	0.0306	100.0	3.4177	3.4216
4	32.803	1	0	2	32.837	-0.0343	14.4	2.7280	2.7252
5	41.010	1	1	0	41.033	-0.0234	94.9	2.1990	2.1979
6	42.060	1	0	3	42.026	0.0343	22.0	2.1465	2.1482

Average delta(2Theta) = 0.028
Maximum delta(2Theta) = 0.034 (peak 4) = 1.2 · average
Figure of Merit F(11) = 30.5 (0.028, 7)
Durbin-Watson serial correlation = 1.966
Sqrt[sum(w · delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00036518

A.2 Anhang zu Kapitel 5

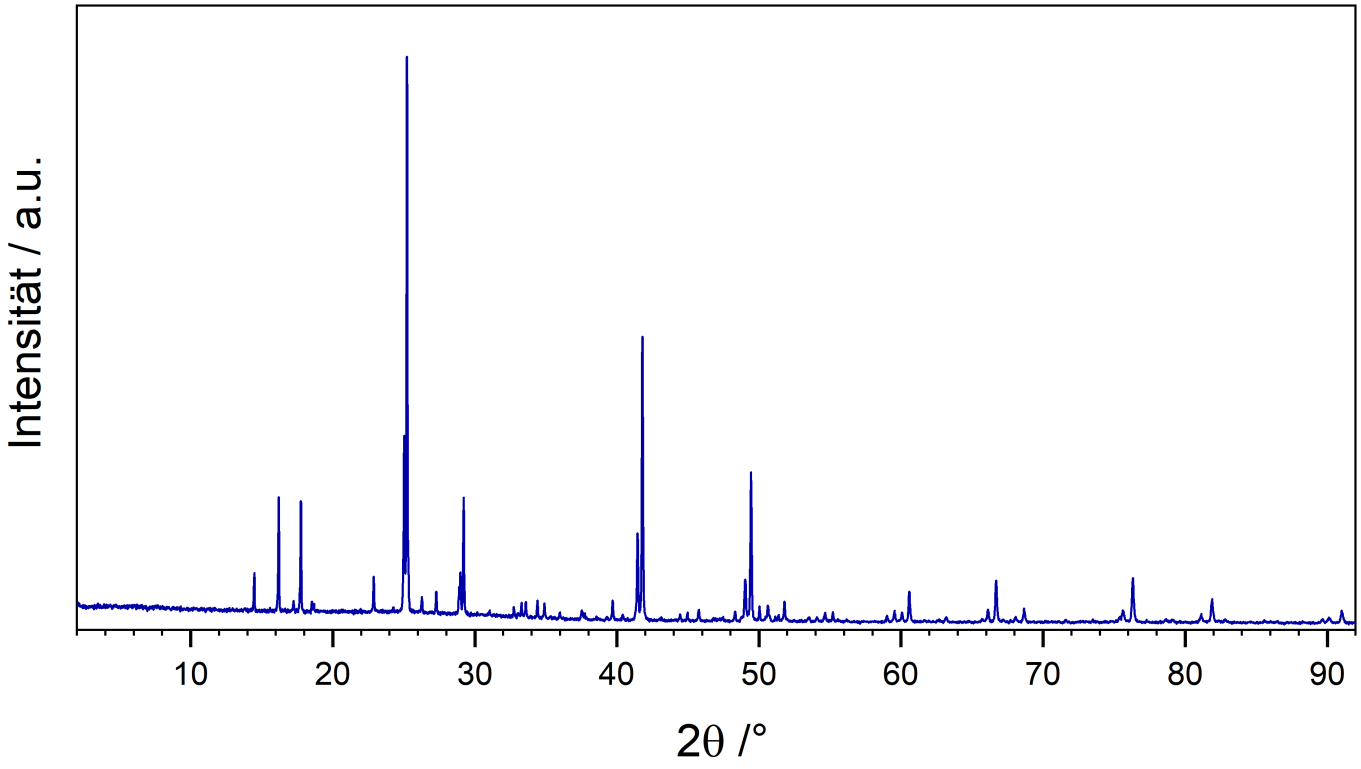


Abbildung A.1 Pulverdiffraktogramm nach Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung $Li_{14}Si_{0.33}Ge_{0.33}Sn_{0.33}As_6$.

Tabelle A.5 Indizierung von ScAs als Nebenphase.

Wavelength:	1.540598
Number of accepted peaks:	7
2Theta window:	0.010
2Theta zeropoint:	-0.0170 (refineable)
Symmetry:	Kubisch F
Spacegroup:	F m 3 m (No. 225)
Initial cell parameters :	
Cell A:	5.4589
Refined cell parameters:	
Cell A:	5.4589(2)
Cell Volume:	162.67(1)
Number of single indexed lines:	7
Number of unindexed lines:	0
2Theta zeropoint:	-0.017(3)
Final 2Theta window:	0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	28.296	1	1	1	28.293	0.0022	11.8	3.1515	3.1517
2	32.784	2	0	0	32.785	-0.0013	100.0	2.7296	2.7295
3	47.047	2	2	0	47.046	0.0011	49.8	1.9300	1.9300
4	58.523	2	2	2	58.525	-0.0017	13.3	1.5759	1.5759
5	68.722	4	0	0	68.726	-0.0040	6.0	1.3648	1.3647
6	78.259	4	2	0	78.256	0.0031	12.9	1.2206	1.2207
7	87.464	4	2	2	87.464	0.0005	9.7	1.1143	1.1143

Average delta(2Theta) = 0.002
Maximum delta(2Theta) = 0.004 (peak 5) = 2.0 · average
Figure of Merit F(7) = 390.3 (0.002, 9)
Durbin-Watson serial correlation = 2.447 (not significant)
Sqrt[sum(w · delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 2.2144e-005

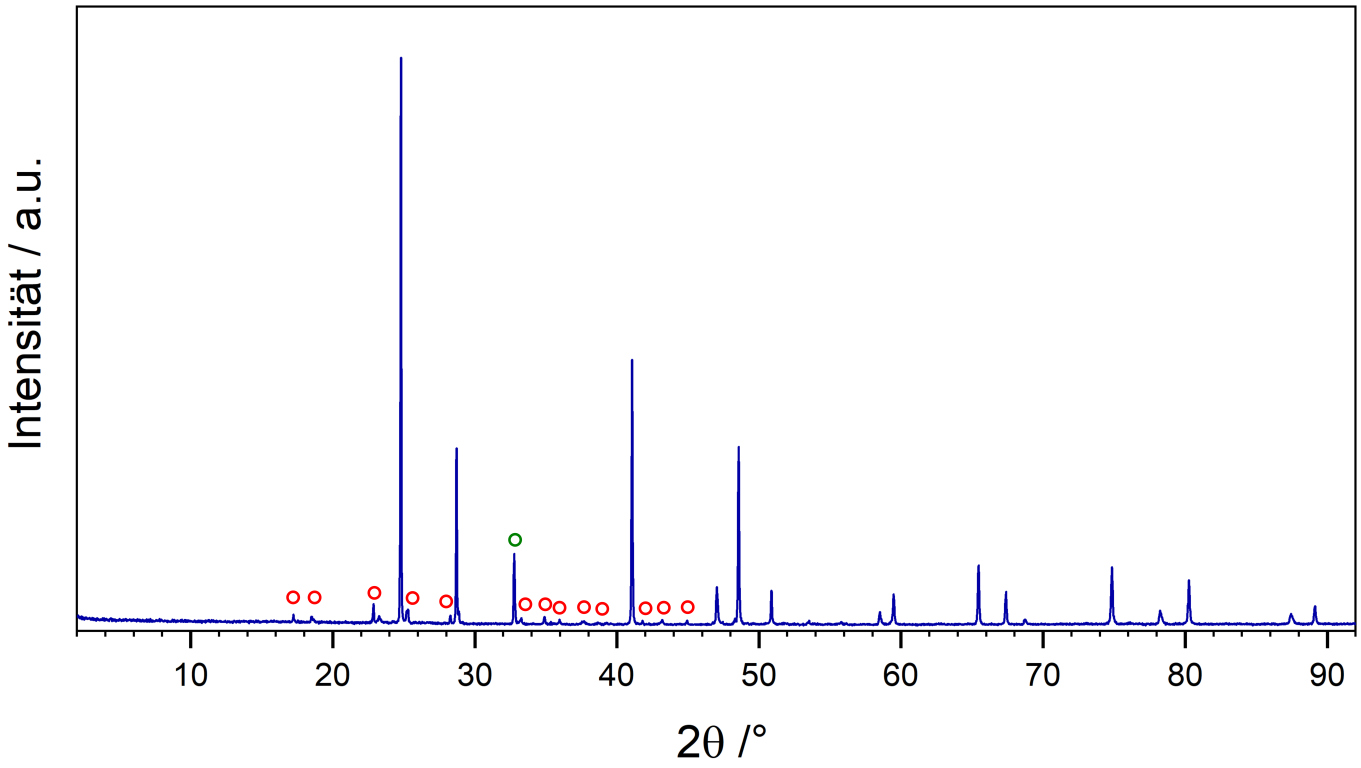


Abbildung A.2 Pulverdiffraktogramm nach Differenzthermoanalyse (DTA) der Verbindung Li_9ScAs_4. Die rot markierten Intensitäten lassen sich der Nebenphase LiAs zuordnen Eine Indizierung ist aufgrund niedrigen Intensitäten nicht möglich. Die Nebenphase ScAs ist in Grün markiert.

A.3 Anhang zu Kapitel 6

Tabelle A.6 Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{Å}^2$ der Verbindung Li_2Se.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}	S.O.F.
Li	8c	1/4	1/4	1/4	0.013(2)	1
Se	4a	0	0	0	0.0050(3)	1

Tabelle A.7 Kristallographische Daten der Rietveldanalyse von Li_2Se.

Verbindung	Li_2Se
molare Masse / $g\,mol^{-1}$	92.8
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)
Pulverfarbe	braun
a / Å	5.999(1)
V / Å^3,Z	215.99(1), 4
Absorptionskoeffizient / mm	$\mu(\mathrm{CuK}\alpha_1) = 19.46$
Dichte / $g\,cm^{-3}$	$\rho_{calc} = 2.85$
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung / Å	$\mathrm{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059$
Temperatur / K	293
2Θ-Messbereich / °	$2.000 \leq 2\Theta \leq 90.545$
2Θ-Schrittweite / °	0.015
Anzahl der Messpunkte	5904
Parameter, Constraints	16, 0
Programm	*Jana2006*[35]
Profil-Funktion	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	Legendre-Polynom 12. Grades
GooF	1.04
R_p, R_{wp}, R_{exp}	0.0730, 0.1034, 0.0990
R_{gt}, wR_{gt}	0.0104, 0.0121
R_{all}, wR_{all}	0.0104 , 0.0121
Restelektronendichte / eÅ^{-3}	-0.09, 0.11

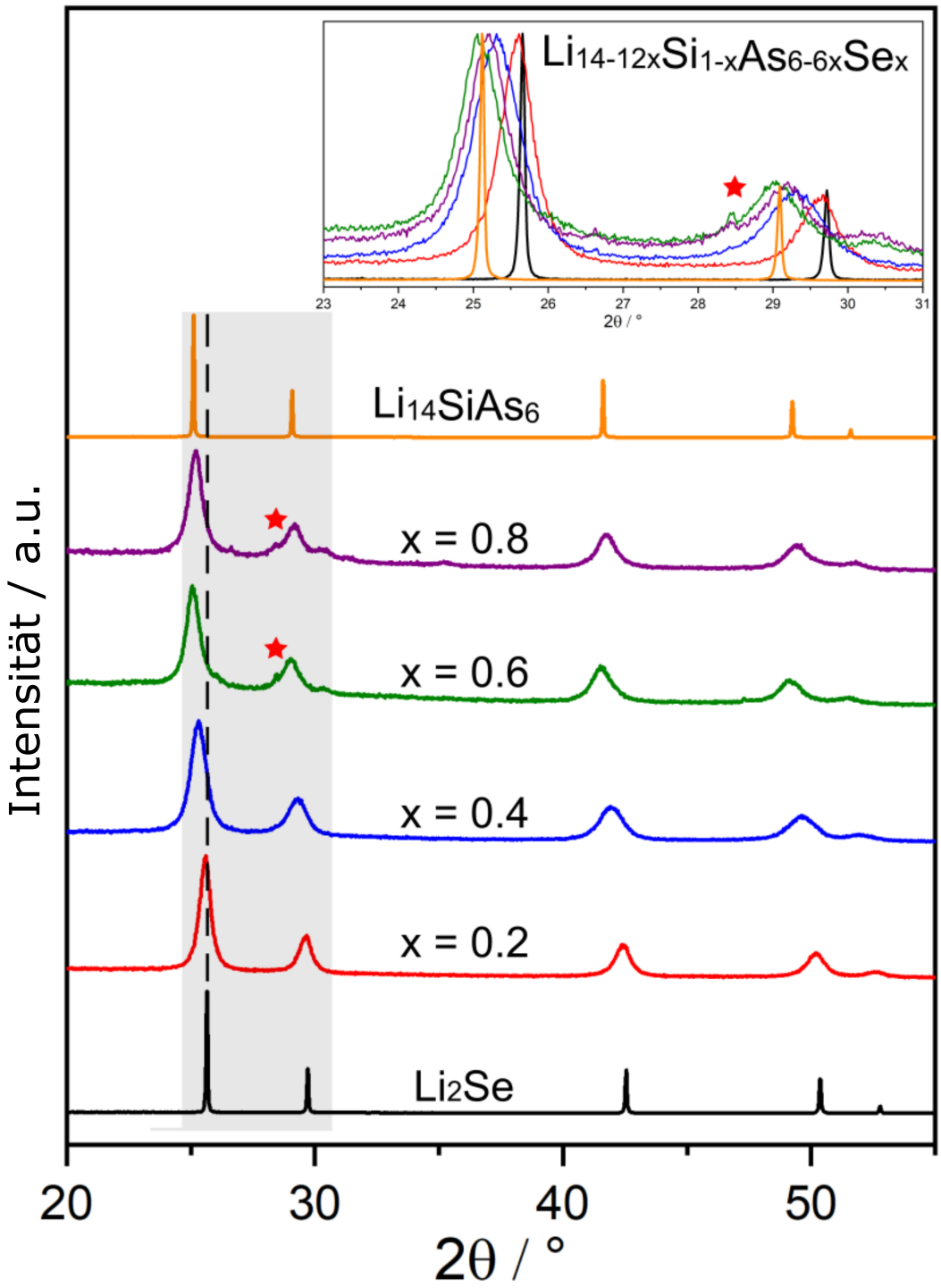


Abbildung A.3 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Si_{1-x}As_{6-6x}Se_x$ nach der mechanochemischen Synthese in der Kugelmühle. Intensitäten mit einem roten Stern markiert können der Nebenphase LiAs zugeordnet werden.

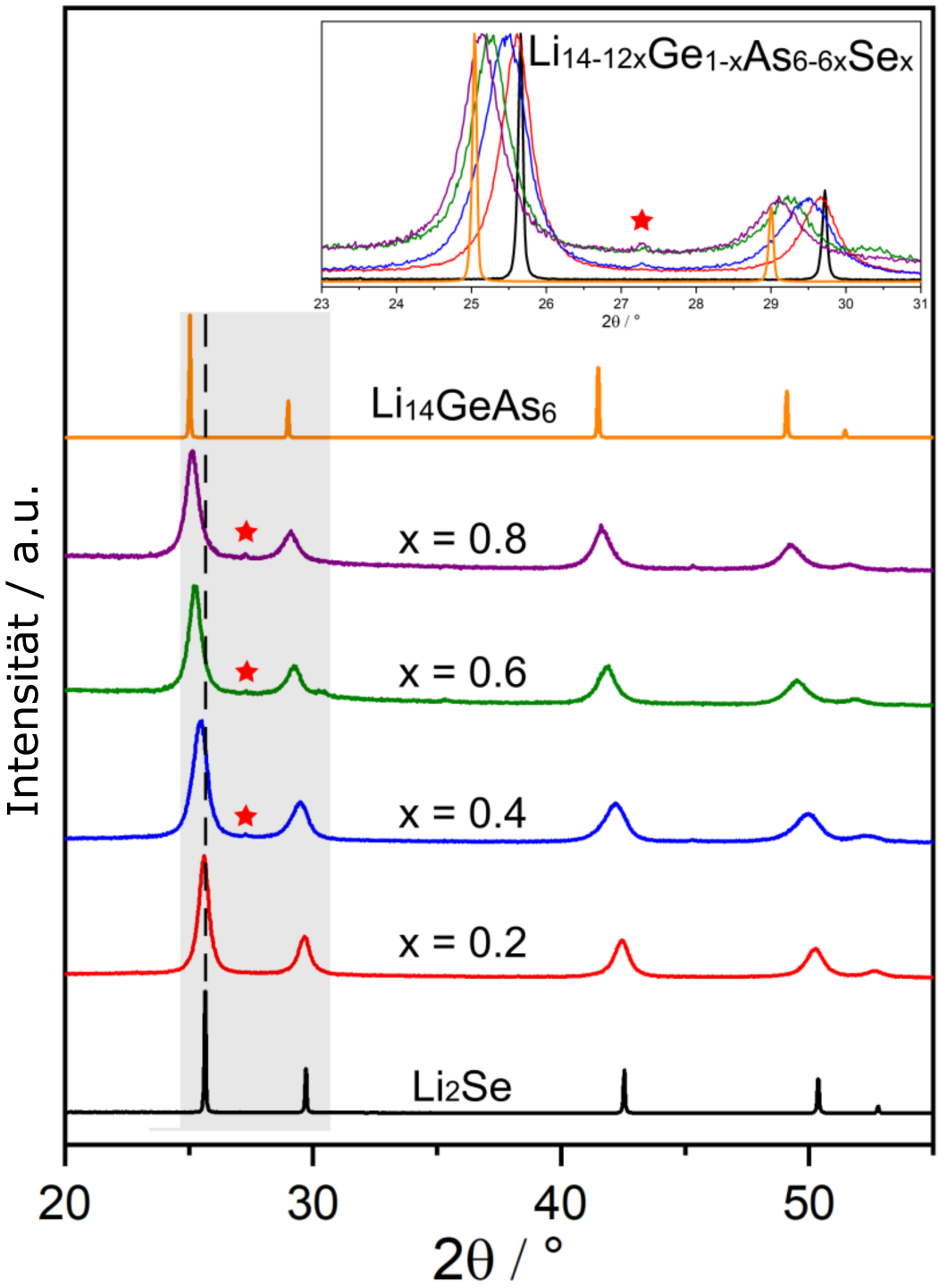


Abbildung A.4 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Ge_{1-x}As_{6-6x}Se_x$ nach der mechanochemischen Synthese in der Kugelmühle. Intensitäten mit einem roten Stern markiert können der Nebenphase Li_3As zugeordnet werden.

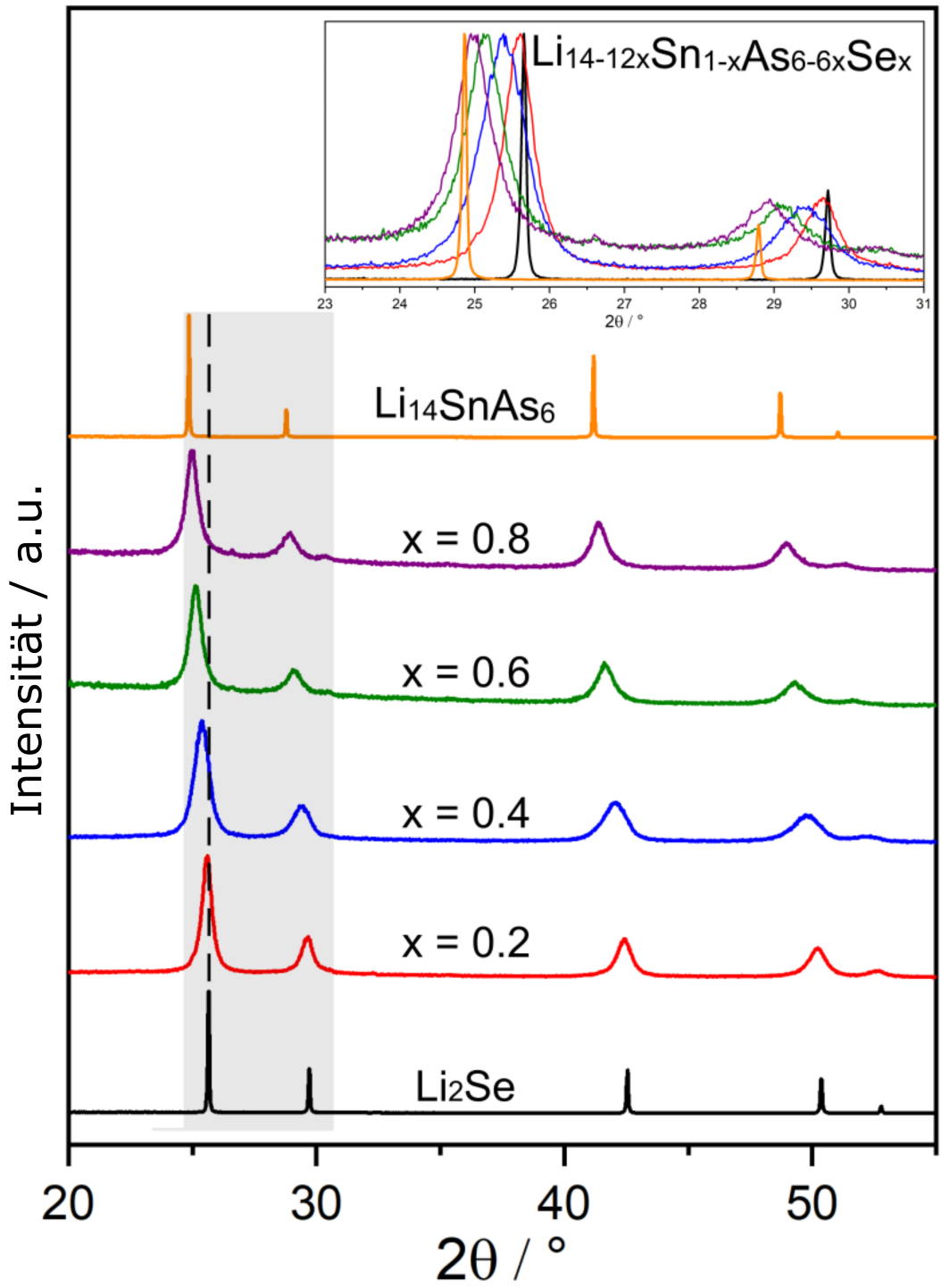


Abbildung A.5 Pulverdiffraktogramme der festen Lösung $Li_{14-12x}Sn_{1-x}As_{6-6x}Se_x$ nach der mechanochemischen Synthese in der Kugelmühle.

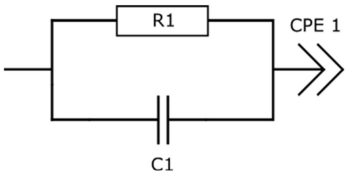
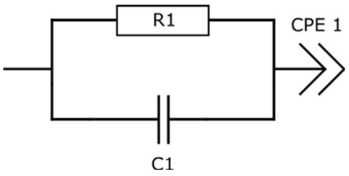
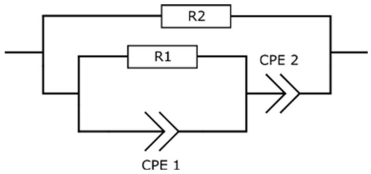
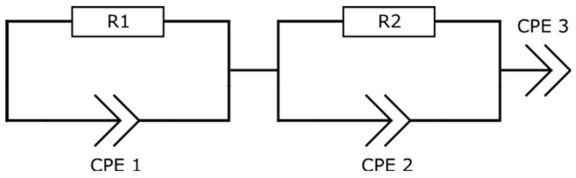
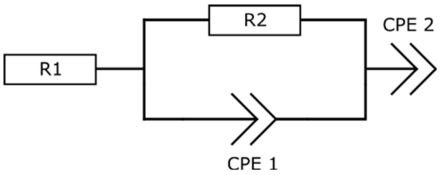
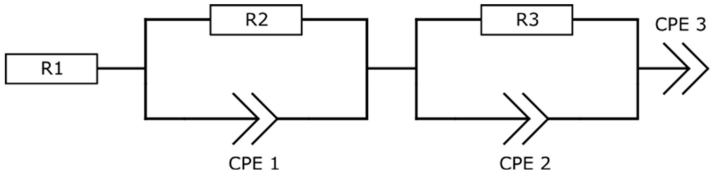
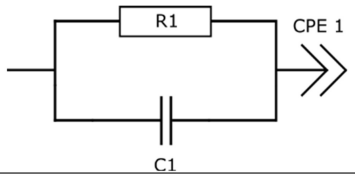
System	Ersatzschaltkreis	Widerstand zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeit
$Li_{14}GeAs_6$-Li_2Se		R1
$Li_{14}SnAs_6$-Li_2Se		R1
$Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$		R1
$Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$		R1
$Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$		R2
$Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$		R2 + R3
Li_2Se		R1

Abbildung A.6 Verwendete Ersatzschaltkreise für den Fit der Nyquistauftragungen verschiedener synthetisierter Verbindungen unter Angabe des verwendeten Widerstands zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeiten.

Tabelle A.8 Aktivierungsenergien E_a der festen Lösung.

$Li_{14}GeAs_6$-Li_2Se	E_a / eV	$Li_{14}SnAs_6$-Li_2Se	E_a / eV	Li_3As-Li_2Se	E_a / eV
$Li_{9.06}Ge_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	0.32	$Li_{9.06}Sn_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	0.32	$Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$	0.44
$Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$	0.34	$Li_{8.79}Sn_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$	0.36	$Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$	0.41
-	-	$Li_{8.53}Sn_{0.26}As_{1.6}Se_{2.4}$	0.41	$Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$	0.40
-	-	$Li_{8.26}Sn_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$	0.57	$Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$	0.49

Tabelle A.9 Pelletdichten der festen Lösungen.

$Li_{14}GeAs_6$-Li_2Se	%	$Li_{14}SnAs_6$-Li_2Se	%	Li_3As-Li_2Se	%
$Li_{9.06}Ge_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	82.84	$Li_{9.06}Sn_{0.53}As_{3.2}Se_{0.8}$	79.29	$Li_{2.2}As_{0.2}Se_{0.8}$	85.17
$Li_{8.79}Ge_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$	82.45	$Li_{8.79}Sn_{0.39}As_{2.4}Se_{1.6}$	81.60	$Li_{2.4}As_{0.4}Se_{0.6}$	87.50
$Li_{8.53}Ge_{0.26}As_{1.6}Se_{2.4}$	84.63	$Li_{8.53}Sn_{0.26}As_{1.6}Se_{2.4}$	81.74	$Li_{2.6}As_{0.6}Se_{0.4}$	87.73
$Li_{8.26}Ge_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$	89.03	$Li_{8.26}Sn_{0.13}As_{0.8}Se_{3.2}$	91.73	$Li_{2.8}As_{0.8}Se_{0.2}$	87.72