

Eine Vielzahl von Untersuchungen in den letzten Jahren hat ergeben, dass Li-Oxid Granate mit der allgemeinen Zusammensetzung " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " (LLZO) exzellente schnelle Ionenleiter sind und sich deshalb gut für die Anwendung in Festkörper-Batterien eignen. Dabei hat es sich gezeigt, dass die kubische Hochtemperaturphase eine sehr viel bessere Ionenleitfähigkeit hat als die tetragonale Tieftemperaturphase. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass kleine Mengen von Al auf den Li-Positionen die kubische Phase bei Raumtemperatur stabilisieren (Geiger et al. 2011). Trotz dieser vielen Untersuchungen am " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " in den letzten Jahren sind noch viele wichtige Probleme ungelöst, die für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Kristallchemie und Ionenleitfähigkeit notwendig sind. Das gilt insbesondere für die Rolle von isomorph eingebauten Fremdionen, wie z.B. Al und Ga, und deren Einfluss auf die Phasenstabilität und die Ionenleitfähigkeit. Auch die Verteilung des Li auf die in der Granatstruktur möglichen Gitterplätze ist mit großen Unsicherheiten behaftet, wie widersprüchliche Ergebnisse in der Literatur zeigen. Genaue chemische Zusammensetzungen sind in vielen Untersuchungen nicht angegeben.

Um diese angesprochenen Probleme zu lösen, soll im beantragten Projekt systematisch der Einbau von Ga, Fe^{3+} und Fe^{2+} in die LLZO-Granate detailliert untersucht werden. Drei Mischkristallreihen mit Ga, Fe^{3+} und Fe^{2+} sollen zunächst synthetisiert werden. Deren chemische Zusammensetzung soll sorgfältig mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde und mit ICP-MS/OES (Li!) bestimmt werden, und ihre Kristallstrukturen sollen sehr genau mit Röntgenbeugung und Neutronenbeugung auch bei tiefen Temperaturen untersucht werden, um detaillierte kristallchemische Informationen über die Gitterplatzverteilung der Ga-, Fe- und Li-Ionen zu bekommen. Der Oxidationszustand und die quantitative Verteilung der Fe-Ionen über die möglichen Gitterplätze soll zusätzlich mit ^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie überprüft werden. Derartige Untersuchungen wurden bis jetzt noch nie durchgeführt. Mit Hilfe von Li- und Ga- NMR MAS Spektroskopie sollen zusätzliche Informationen über die Verteilung von Li und Ga in der Granatstruktur sowie die lokale Geometrie ihrer Koordinationspolyeder gewonnen werden. Der mögliche Einbau von H^+ anstelle von Li in LLZO soll mit Hilfe von IR- und Raman Spektroskopie überprüft werden. Die Ionenleitfähigkeit einer Vielzahl von Proben soll sorgfältig mit Impedanz-Spektroskopie untersucht werden, um festzustellen, welche der synthetisierten Mischkristalle die beste Ionenleitfähigkeit aufweisen.

Das endgültige Ziel des Projektes ist ein grundlegendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Phasenstabilität, Kristallchemie und Ionenleitfähigkeit der LLZO-Granate.