

**Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen
in den quaternären Systemen
Li / M / P / O (M: Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} und Cu^I)**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Katharina Snyder

aus

Nowokusnetzk (Russische Föderation)

Bonn, im Juli 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

2. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 09.10.2013

Erscheinungsjahr: 2013

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

<http://hss.ulb.uni-bonn.de> elektronisch publiziert.

*By three methods we may learn wisdom:
First, by reflection, which is noblest;
Second, by imitation, which is easiest;
and third by experience, which is the bitterest.*

Confucius

Für Philipp und Dorian

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Phasendiagramme polynärer Systeme	5
2.1.1	<i>Einkomponentensysteme</i>	5
2.1.2	<i>Zweikomponentensysteme</i>	6
2.1.3	<i>Dreikomponentensysteme</i>	7
2.1.4	<i>Vierkomponentensysteme</i>	8
2.2	Elektrochemische Zellen	9
2.2.1	<i>Galvanische Elemente</i>	10
2.2.2	<i>Batteriespezifische Kenngrößen</i>	11
2.2.3	<i>Lithiumionen-Akkumulatoren</i>	12
2.3	Kathodenmaterialien in Lithiumionen-Akkumulatoren	15
2.3.1	<i>Polynäre Lithium-übergangsmetalloxide</i>	16
2.3.2	<i>Elektroden auf der Basis von Übergangsmetallphosphaten</i>	19
3	Präparative Methoden	21
3.1	Vorbemerkungen	21
3.1.1	<i>Festkörperreaktionen</i>	22
3.1.2	<i>Der chemische Gasphasentransport</i>	22
3.2	Apparaturen und Reaktionsgefäße	24
3.2.1	<i>Kieselglasampullen</i>	24
3.2.2	<i>Die multifunktionelle Vakuumapparatur</i>	25
3.2.3	<i>Öfen</i>	26
3.2.4	<i>Alternative Reaktionsbehälter</i>	27
3.2.5	<i>Pelletieren</i>	28

4	Analytische Methoden	29
4.1	Röntgenbeugung	29
4.1.1	<i>Röntgenbeugung an Pulvern</i>	29
4.1.2	<i>Auswertung der Pulverbeugungsexperimente</i>	33
4.1.3	<i>Röntgenbeugung an Einkristallen.....</i>	34
4.1.4	<i>Kristallstrukturanalyse.....</i>	36
4.2	Spektroskopische Untersuchungsmethoden.....	39
4.2.1	<i>Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX).....</i>	39
4.2.2	<i>UV/vis/nIR-Spektroskopie.....</i>	40
4.2.3	<i>Kernspinresonanzspektroskopie an Festkörpern.....</i>	43
4.3	Magnetische Messungen	47
4.4	Thermische Analysemethoden.....	50
5	Ausgangsverbindungen	52
5.1	Kommerziell erhältliche Edukte	52
5.2	Darstellung von Edukten.....	53
5.2.1	<i>Nasschemische Synthese von Phosphaten</i>	53
5.2.2	<i>Chemischer Transport von Eisenmonophosphid FeP.....</i>	54
5.2.3	<i>Darstellung von Eisen(II)-phosphaten</i>	55
6	Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$	58
6.1	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$.....	58
6.2	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen	60
6.2.1	<i>Di-lithium-eisen(II)-pyrophosphat</i>	61
6.2.2	<i>Lithium-di-eisen(II)-triphosphat.....</i>	66
6.2.3	<i>Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.....</i>	68
6.3	Diskussion	71

7	Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$	72
7.1	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$	72
7.2	Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen	80
7.3	Die neuen Lithium-cobalt(II)-phosphate	84
7.3.1	<i>Di-lithium-cobalt(II)-pyrophosphat</i>	85
7.3.2	<i>Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)</i>	88
7.3.3	<i>Hexa-lithium-penta-cobalt(II)-tetrakis(pyrophosphat)</i>	96
7.3.4	<i>Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)</i>	107
7.3.5	<i>Tri-natrium-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)</i>	118
7.4	Diskussion	121
8	Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$	124
8.1	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$	124
8.2	Ergebnisse	127
8.3	Lithium-nickel(II)-tris(catena-metaphosphat)	129
8.4	Diskussion	130
9	Zum Einbau von Cobalt(II) und Nickel(II) in $\alpha\text{-LiZnPO}_4$	132
9.1	Einleitung	132
9.2	Synthese und Charakterisierung.....	133
9.2.1	<i>Röntgenographische Charakterisierung der Mischkristallreihen</i>	137
9.2.2	<i>Einkristalluntersuchung von $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$</i>	142
9.2.3	<i>UV/vis/nIR-Spektren von $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$</i>	155
9.3	Diskussion	159
10	Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$	161
10.1	Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$	161
10.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$	163

10.3	Diskussion	175
11	Lithium-kupfer(I)-orthophosphate	177
11.1	Einleitung	177
11.2	Synthese und Charakterisierung.....	178
11.2.1	<i>Kristallstrukturanalysen der Phasen 1 ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}'_{0,4}\text{PO}_4$) und 2 ($\text{Li}_{2,05}\text{Cu}'_{0,95}\text{PO}_4$)</i>	<i>184</i>
11.2.2	<i>Strukturmodell für $\text{Cu}'_3\text{PO}_4$ und die Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}'_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 3,0$.</i>	<i>189</i>
11.3	Beschreibung der Strukturen	192
11.4	^{31}P MAS-NMR Untersuchungen an Lithium-kupfer(I)-orthophosphaten	196
11.5	Diskussion	197
12	Zusammenfassung.....	200
13	Anhang A	204
13.1	Abbildungsverzeichnis	204
13.2	Pulverdiffraktogramme	206
14	Anhang B.....	225
14.1	Tabellenverzeichnis	225
14.2	Tabellen mit der Indizierung verschiedener Guinieraufnahmen	226
15	Anhang C.....	247
15.1	Spektrenverzeichnis.....	247
15.2	^{31}P MAS-NMR Spektren	248
16	Abkürzungen, Begriffe, physikalische Konstanten	252
17	Literaturverzeichnis.....	253

1 Einleitung

Phosphate der Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine große strukturelle und chemische Vielfalt aus. Die außergewöhnliche Variationsbreite der möglichen Zusammensetzungen und Strukturen resultiert zum einen aus einer großen Anzahl von Verknüpfungsmustern der Metall-Sauerstoff-Koordinationspolyeder und verschiedenen Oxidationsstufen der Übergangsmetalle. Zum anderen zeichnen sich die Phosphate durch variable Kondensationsgrade (Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3) der tetraedrischen (PO_4)-Baueinheit aus [1, 2].

Aufgrund vielfältiger, auch technisch interessanter Eigenschaften werden wasserfreie Phosphate der Übergangsmetalle intensiv untersucht. Das spiegelt sich in einer Vielzahl von kristallographisch charakterisierten Vertretern dieser Substanzklasse wieder [3]. So wurde neben dem etablierten Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid (MSA) Vanadyl(IV)-pyrophosphat $(VO)_2P_2O_7$ [4], dem gemischtvalenten Vanadium(III,IV)-phosphat $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$ [5,6] viel Beachtung geschenkt. Vertreter des NASICON-Strukturtyps $Na_2TiM(PO_4)_3$ (M : Fe^{III} [7], Cr^{III} [8]) sowie der Olivin-Strukturfamilie $LiMPO_4$ (M : Mn^{II} [9], Fe^{II} [10], Co^{II} [11], Ni^{II} [12]) erfahren ein stetig wachsendes Interesse im Hinblick auf deren Anwendung als Elektrodenmaterialien in wiederaufladbaren Batterien. Insbesondere nachdem 1997 Lithium aus $LiFe^{II}PO_4$ erfolgreich elektrochemisch deinterkaliert wurde [13], intensivierte sich die Suche nach neuen Kathodenmaterialien in dieser Substanzklasse.

Trotz einer beachtlichen Anzahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen über Lithium-3d-übergangsmetall-phosphate, wurden bis jetzt noch keine Arbeiten mit systematischen Untersuchungen zum Phasenbestand und den Koexistenzbeziehungen in quarternären Systemen $Li / M / P / O$ verfasst. Dabei stellen solche Untersuchungen zur Erschließung neuer Verbindungen ein effektives Instrument der Festkörperchemie dar.

Im November 2007 wurde zwischen dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und Partnern aus Industrie und Hochschulen eine Innovationsallianz "Lithium Ionen Batterie LIB2015" geschlossen. Das Ziel der Allianz besteht darin, die Forschung und Entwicklung von Lithiumionen-Batterien entlang der gesamten Wertschöpfungskette, von der Erforschung neuer Materialien bis zu deren kommerzieller Anwendung, voranzutreiben, um dem weltweiten Klimaschutz eine leistungsfähige technologische Basis zu geben [14]. Sechzig Projektpartnern aus Politik, Wirtschaft, Wissenschaft und Forschung sollen dabei im Rahmen von verschiedenen Förderprojekten zahlreiche Aufgaben rund um die Lithiumionen-Batterie erfüllen. Die vorliegende Dissertation wurde als Teil des HE-Lion-Projektes

(Hochenergie-Lithiumionen-Batterien) angefertigt, welches sich vor allem mit der Entwicklung von neuartigen Lithiumionen-Akkumulatoren mit hoher Energiedichte ($> 300 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), langer Lebensdauer, guter Umweltverträglichkeit und hoher Sicherheit beschäftigt. Die vorliegende Arbeit befasst sich dabei in erster Linie mit der Synthese und kristallographischen Charakterisierung von bekannten und neuen Kathodenmaterialien auf der Basis von Lithium-übergangsmetall-phosphaten. Elektrochemische Untersuchungen an den hergestellten Proben erfolgten unter der Leitung vom Prof. Dr. H. Ehrenberg (Karlsruher Institut für Technologie KIT) und wurden größtenteils durch Dipl.-Ing. M. Herklotz (Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden) ausgeführt [15].

Zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation waren insgesamt neunzehn lithiumenthaltende Phosphate mit dem zweiwertigen Kation von Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink bekannt und kristallographisch charakterisiert. Die in der Tabelle 1.1 aufgelisteten Phosphate lassen sich als quasi-ternäre Verbindungen $A_xB_yC_z$ (mit A: $\text{LiO}_{0,5}$; B: MO ; C: $\text{PO}_{2,5}$) auffassen. Dabei sind Lithium-übergangsmetall-phosphate von Eisen, Cobalt und Nickel, die über das gleiche Verhältnis $x : y : z$ verfügen, stets isostrukturell zueinander. So gehören alle Phosphate mit der Summenformel LiMPO_4 (M : Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II}) zur Olivin-Strukturfamilie [16], sind isotyp und bilden untereinander lückenlose Mischkristallreihen [17]. Eine der Fragestellungen dieser Arbeit beinhaltete die gezielte Suche nach solchen Lithium-übergangsmetall-phosphaten, für welche bereits ein Phosphat mit einem anderen $3d$ -Metall der VIII. Nebengruppe bekannt war. Lithiumenthaltenden Kupfer(II)-phosphate unterscheiden sich strukturellchemisch von den entsprechenden Phosphaten der Metalle der VIII. Nebengruppe. Darüber hinaus fiel auf, dass im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ kein Orthophosphat bekannt war.

Tabelle 1.1 Phasenbestand in den quasi-ternären Systemen $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$ (M : Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) vor Beginn der vorliegenden Arbeit. Stand: April 2009 (Quelle: ICSD [18]).

	Eisen(II)	Cobalt(II)	Nickel(II)	Kupfer(II)	Zink(II)
$\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$	[10]	[11]	[12]	—	[19, 20, 21]
$\text{Li}_4\text{M}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$	—	—	—	—	[22]
$\text{LiM}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_3$	[23]	[24]	—	[25]	—
$\text{LiM}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_{10}$	—	[26]	[26]		—
$\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$	—	—	—	[27, 28]	—
$\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	[29]	—	[30]	—	[31]
$\text{Li}_{5,88}\text{M}^{\text{II}}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	—	[32]	—	—	—
$\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$	—	—	—	[33]	—

Gar keine Berichte lagen zu lithiumenthaltenden Phosphaten mit einwertigem Kupfer vor. Die Veröffentlichung von CEDER *et al.* [34] über Lithium-kupfer(I)-orthophosphate als eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Kathodenmaterialien weckte das große Interesse an den Untersuchungen in dem quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$. Der besondere Charme von den auf der Basis von DFT-Rechnungen vorhergesagten Lithium-kupfer(I)-orthophosphaten „ $\text{Li}_5\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PO}_4)_2$ “ und „ $\text{Li}_3\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{PO}_4)_2$ “ besteht nicht nur in ihren ansprechenden elektrochemischen Merkmalen (Energiedichte von über $600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, Delithiierungsspannung von 3,2 V [34]), sondern auch in der Kompatibilität mit den gegenwertig verwendeten weiteren Batteriekomponenten. Angeregt durch die Vorhersagen von CEDER *et al.* wurde im Rahmen dieser Arbeit der quasi-binärer Schnitt $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ untersucht und die erhaltenen Verbindungen charakterisiert.

Die Synthese des bislang unbekanntes Kupfer(I)-orthophosphats als eines der wenigen noch unbekanntes quasi-binären Orthophosphate der Übergangsmetalle stellte dabei eine weitere reizvolle Aufgabestellung dieser Arbeit dar. Bisher gab es für ternäre Phosphate mit rein einwertigem Kupfer nur einen Hinweis zur Existenz von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_3$ [35]. Die Arbeit von BALL *et al.* präsentiert jedoch keinen Strukturvorschlag für Kupfer(I)-metaphosphat. Versuche zur Bestätigung dieser Experimente mit dem Ziel der Klärung der Kristallstruktur von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_3$ blieben ohne Erfolg [36, 37]. Zu den kristallographisch untersuchten polynären Phosphaten mit Kupfer(I) zählen unter anderen das gemischtvalente Orthophosphat $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ [38], Phosphate der CUSICON-Strukturfamilie (**Cu**⁺ **superionic conductor**) $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_3)_3$ [39], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [40], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [41], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [42], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Sc}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [43], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [44], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Hf}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [45], $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [46] und $\text{Cu}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [46], der Leuchtstoff $\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_{0,25}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [47] und das Farbpigment aus der Apatit-Strukturfamilie $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CuO}_2)_{0,333}$ [48]. Zu den lithiumenthaltenden Oxiden mit einwertigem Kupfer gehören $\text{LiCu}^{\text{I}}\text{O}$ [49] und die gemischtvalenten $\text{LiCu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_2$ [50, 51] und $\text{LiCu}^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{O}_3$ [50].

Abgesehen von kristallchemischen und anwendungsrelevanten Fragestellungen stellen quaternäre Lithium-3d-metall-phosphate attraktive Objekte für elektronenspektroskopische Untersuchungen dar. Hierbei trägt die Interpretation der *d-d*-Elektronenübergängen im Rahmen der Ligandenfeldtheorie (LFT) [52] zum Verständnis der Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung eines Feststoffes einerseits und seiner Farbe andererseits bei. So beschäftigen sich mehrere Abschnitte der vorliegenden

Dissertation mit Analyse und Diskussion der Einkristallabsorptionsspektren bzw. Pulverremissionsspektren einer Reihe ausgewählter Phosphate. Bei der Interpretation der Remissionsspektren wurde speziell für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{4+n}]$ -Chromophore die Auswirkungen der ersten und zweiten Koordinationssphäre (*second sphere ligand field effects*) [53, 54] mit Hilfe von Simulationen im Rahmen von AOM (**A**ngular **O**verlap **M**odel) [55] untersucht.

Die im Rahmen vorliegender Arbeit hergestellten Übergangsmetallphosphate wiesen teilweise nur minimal unterschiedliche Farbtöne auf. Entsprechend war die Farbgebung dadurch erschwert. Mithilfe des Graphikprogramms CorelDRAW® [56] wurde eine Farbtabelle erstellt, um diese Problematik umzugehen. Die Farbgebung für die Feststoffe in dieser Arbeit erfolgte einheitlich nach der Abbildung 1.1.















 schwarz	 beige	 bananengelb	 türkis	 pastellblau	
 grau	 blaßrosa	 olivgrün	 eisblau	 lila	 rot
 hellgrau	 hellgelb	 minzgrün	 stahlblau	 helllila	 rubinrot
 weiß	 dunkelgelb	 meergrün	 azurblau	 rosa	 walnuss

Abbildung 1.1 Farbtabelle zur Benennung unterschiedlicher Farbtöne.

Allgemeiner Teil

2 Grundlagen

2.1 Phasendiagramme polynärer Systeme

Das Verständnis der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen einzelnen Phasen in polynären Systemen bildet das Fundament für weitere Untersuchungen und Entdeckungen auf dem Gebiet der Festkörperchemie. Phasendiagramme dienen dabei zur graphischen Darstellung der unter bestimmten experimentellen Voraussetzungen (Temperatur, Druck) auftretenden Zusammensetzungen. Alle Phasendiagramme basieren auf der sogenannten Phasenregel, welche vom W. J. GIBBS im 1878 formuliert wurde. Für ein System im thermodynamischen Gleichgewicht drückt die GIBBS'sche Phasenregel [57] den mathematischen Zusammenhang zwischen der maximalen Anzahl von gleichzeitig auftretenden Phasen (P), der Anzahl von stofflichen Komponenten (K) und den beliebig veränderlichen Zustandsvariablen (F) aus (Gl. 2.1).

$$P + F = K + 2 \quad 2.1$$

Die vom GIBBS aufgestellte Gleichung weist Ähnlichkeit zu dem von EULER 1752 aufgestellten [58] und vom Legendre 1794 bewiesenen [59] Polyedersatz auf (Gl. 2.2).

$$E + F = K + 2 \quad 2.2$$

Der EULER'sche Satz beschreibt die allgemeine, topologische Struktur aller möglichen konvexen Polyeder, dabei ist E die Anzahl der Ecken, F die Anzahl der Flächen und K die Anzahl der Kanten. Obwohl die Verwandtschaft der beiden Gleichungen rein formal ist, eignen sich je nach Komplexität des Systems geometrische Formen, wie gleichseitige Dreiecke oder Tetraeder, zur Beschreibung von Koexistenzverhältnissen in Mehrkomponentensystemen.

2.1.1 Einkomponentensysteme

In einem Einkomponentensystem ist die Anzahl der möglichen Zusammensetzungen immer gleich eins. Wenn die gegebene Komponente einphasig vorliegt wird ein solches System nach der Gl. 2.1 als *bivariant* ($F = 2$) bezeichnet. Wenn gleichzeitig zwei oder drei Phasen

aufzutreten, geht man von einem *univarianten* ($F = 1$) bzw. *invarianten* ($F = 0$) System aus. Zur graphischen Darstellung reicht ein zweidimensionales Koordinatensystem (Abbildung 2.1).

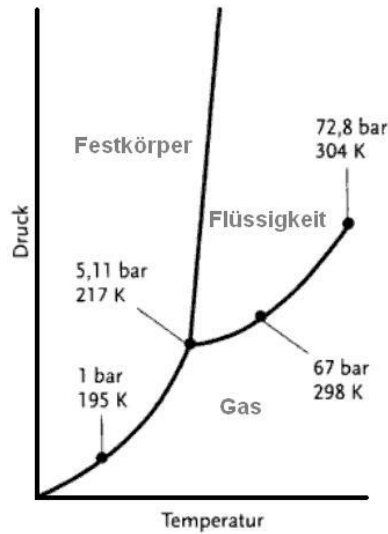


Abbildung 2.1 Das Phasendiagramm von Kohlendioxid [60].

2.1.2 Zweikomponentensysteme

In einem binären oder Zweikomponentensystem ist die mögliche Anzahl der Freiheitsgrade gleich drei: Temperatur T , Druck p und Zusammensetzung. Nur wenige festkörperchemische Arbeiten befassen sich mit der Druckabhängigkeit der Phasenbeziehungen. Demzufolge wird zur thermodynamischen Beschreibung die Phasenregel für *kondensierte* Systeme [57] verwendet (Gl. 2.3). Dabei wird der Druck wie eine Konstante behandelt.

$$P + F = K + 1 \quad 2.3$$

Mit der Vernachlässigung der Druckabhängigkeit reicht zur graphischen Wiedergabe der Phasenbeziehungen eine zweidimensionale Darstellung vollkommen aus.

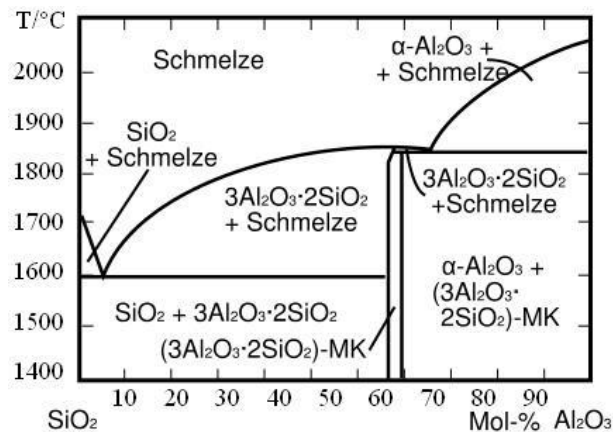


Abbildung 2.2 Das Phasendiagramm des Zweikomponentensystems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach [61]; MK: Mischkristall.

2.1.3 Dreikomponentensysteme

Für ein ternäres oder Dreikomponentensystemen stellen die unabhängigen Variablen Temperatur, Druck und zwei Molenbrüche die vier realisierbaren Freiheitsgrade dar. Der Stoffmengenanteil der dritten Komponente ist dabei durch die Molenbrüche der beiden anderen Komponenten festgelegt. Zur graphischen Darstellung der Gleichgewichtsbeziehung zwischen kondensierten Phasen wird deshalb, selbst mit der Festlegung $p = \text{konst.}$, eine dreidimensionale Darstellung notwendig (vgl. Abbildung 2.3). *Isotherme Schnitte* durch das in der Abbildung 2.3 dargestellte gleichseitige Prisma haben sich als zweidimensionale und übersichtlichere Darstellung eines ternären Phasendiagramms bewährt (Abbildung 2.4). Jeder Eckpunkt kennzeichnet im „Subsolidus“ eine reine Komponente A, B oder C mit den Molenbrüchen $x_A = 1$, $x_B = 1$ oder $x_C = 1$. Jede Seite eines *isothermen Phasendreiecks* stellt, wie in 2.1.2 beschrieben, ein binäres System dar. Die Zusammensetzung einer beliebigen Phase (hier als Beispiel „ AB_2C_3 “) lässt sich einfach ablesen. Durch den Punkt AB_2C_3 wird zunächst eine Gerade parallel zur Dreiecksseite BC gelegt. Der Molenbruch x_A wird an der Schnittstelle dieser Geraden mit der Dreiecksseite AC abgelesen. Analog werden die Werte x_B und x_C bestimmt (vgl. Abbildung 2.4). Für die Summe der Stoffmengenanteile im ternären System gilt wie für ein Zweikomponentensystem die Gleichung 2.4.

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

2.4

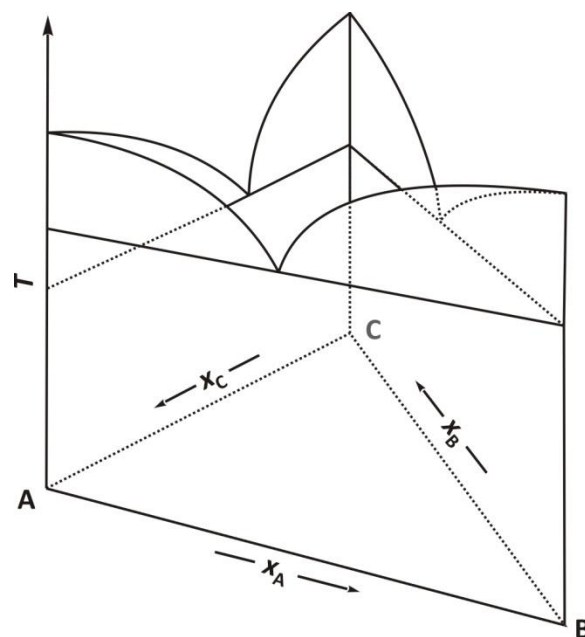


Abbildung 2.3 Dreidimensionale Darstellung eines ternären Systems. Die Seiten des Prismas stellen binäre T - x Phasendiagramme dar. Die Molenbrüche x_i der Komponenten A, B und C sind entlang der Seiten des Grunddreiecks angegeben. Die Temperatur T ist in der Höhe aufgetragen.

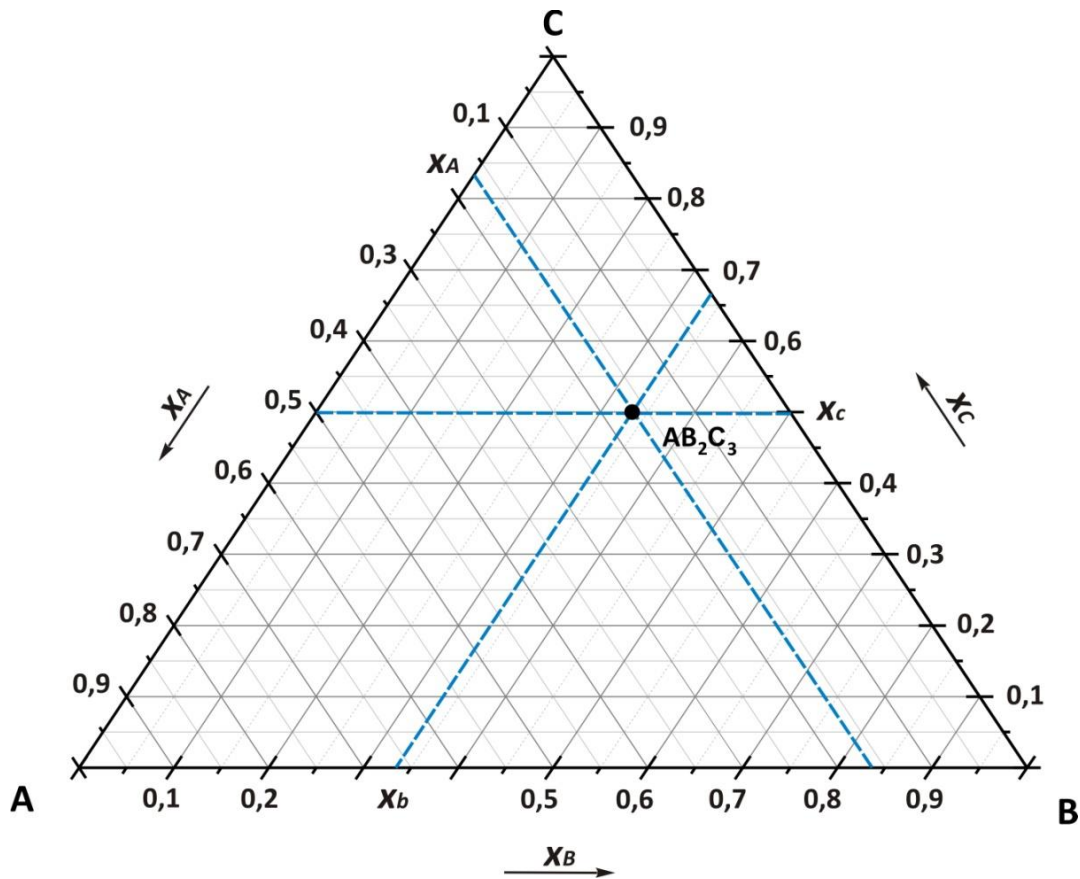


Abbildung 2.4 Zweidimensionale Darstellung eines ternären Systems als isothermer Schnitt mit der hypothetischen Verbindung AB_2C_3 .

2.1.4 Vierkomponentensysteme

Die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Phasen bestehen aus den vier Komponenten Lithium, Übergangsmetall, Phosphor und Sauerstoff. Nach der GIBBS'schen Phasenregel für kondensierte Systeme (Gl. 2.3) sind zum Beschreiben von Gleichgewichtsbeziehungen in einem quaternären System fünf Freiheitsgrade (x_{Li} , x_M , x_P , x_O , T) nötig. Ein vierdimensionales Polytop [62] eignet sich zur Darstellung der Phasenverhältnisse in einem quaternären System nur bedingt, da die Vorstellungskraft des Menschen nicht über die dritte Dimension hinausreicht. Unter der Annahme $T = \text{konst.}$ reduziert sich die Dimensionalität der graphischen Darstellung auf ein Tetraeder (vgl. Abbildung 2.5). Wie im ternären Phasensystem ergibt die Summe der Molenbrüche der vier Komponenten Eins (Gl. 2.5).

$$x_{Li} + x_{Cu} + x_P + x_O = 1 \quad 2.5$$

Die dreidimensionale Darstellung von quaternären Systemen als Phasentetraeder ist bei der Eintragung von Zusammensetzungen und Koexistenzbeziehungen nur wenig überschaubar. Zur weiteren Vereinfachung der Phasendiagramme kann für die sauerstoffhaltigen Systeme

der Sauerstoffgehalt durch eine Festlegung der Oxidationsstufen der übrigen Komponente konstant gehalten werden. Dabei können durch die Punkte an den Tetraederkanten (Oxide) Dreiecke innerhalb des Tetraeders aufgespannt werden. Auf diese Weise lassen sich im quaternären System Li / Cu / P / O unter anderem zwei in Rahmen dieser Arbeit untersuchte quasi-ternäre Systeme $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{II}}\text{O} / \text{PO}_{2,5}$ und $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ als isotherme Phasendreiecke abbilden (vgl. Abbildung 2.5). Solche Systeme sind wie Dreikomponenten Systeme bivariant und lassen sich auf der gleichen Weise beschreiben (vgl. Abschnitt 2.1.3). Einzelne Punkte in den Phasendreiecken stellen bei der gegebenen Temperatur und dem Druck thermodynamisch stabile Phasen dar. Verbindungslinien zwischen den Punkten geben die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen entsprechenden Phasen wieder und stellen quasibinäre oder univariante Systeme dar.

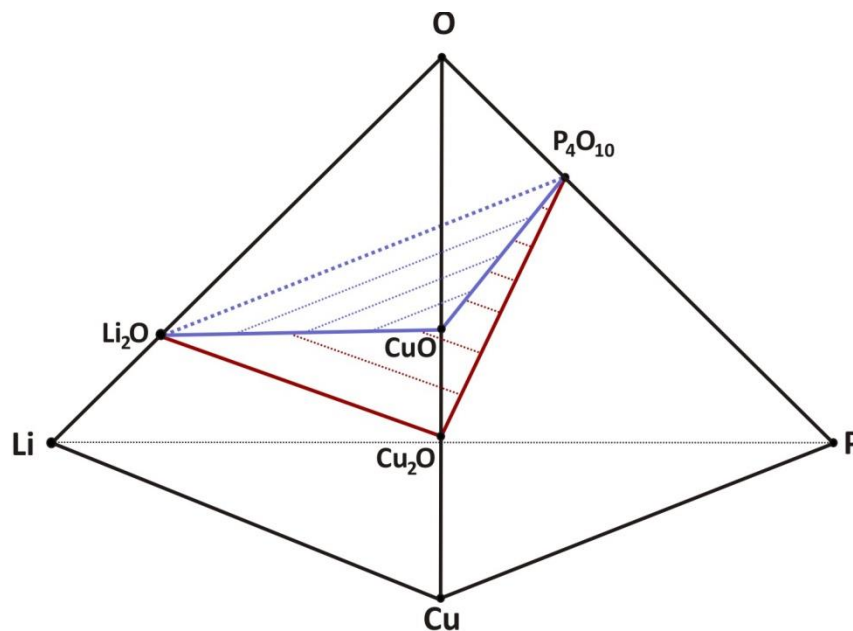


Abbildung 2.5 Dreidimensionale Darstellung des quaternären Systems Li / Cu / P / O unter Annahmen $T = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$ Die hervorgehobenen Schnitte stellen die quasi-ternären Systeme $\text{Li}_2\text{O} / \text{Cu}^{\text{II}}\text{O} / \text{P}_4\text{O}_{10}$ (blau) und $\text{Li}_2\text{O} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{P}_4\text{O}_{10}$ (rot) dar.

2.2 Elektrochemische Zellen

Die in der vorliegenden Dissertation beschriebenen experimentellen Arbeiten wurden größtenteils vor dem Hintergrund der Suche nach neuen Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Akkumulatoren durchgeführt. Daher gilt es an dieser Stelle zuerst auf Historisches, auf Bauprinzip, auf Kenndaten und anschließend auf eine Beschreibung und einen Vergleich von verschiedenen Materialien, welche als positive Elektrode Verwendung finden, einzugehen.

2.2.1 Galvanische Elemente

Ein elektrischer Strom wurde erstmals von L. Galvani 1780 bei Experimenten zur Reizung von Froschschenkeln entdeckt [63]. Zu Ehren Galvanis werden praktisch nutzbare chemische Stromquellen, welche erstmals von Volta gebaut wurden, heutzutage als *galvanische Zellen* bezeichnet.

Galvanische Elemente bestehen aus zwei Elektroden, dem Elektrolyt und einem Gehäuse. Als negative Elektrode (Anode) einer galvanischen Zelle kann jede Substanz, welche sich oxidieren lässt, eingesetzt werden. Als positive Elektrode (Kathode) ist dementsprechend jede reduzierbare Substanz vorstellbar. Einige anwendungstechnisch interessante Anoden- und Kathodenmaterialien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet [64]. Damit galvanische Zellen wirtschaftlich lukrativ und technisch realisierbar sind, müssen diese eine Reihe von Anforderungen erfüllen.

Tabelle 2.1 Angaben zu elektrochemischen Eigenschaften einiger Anoden- und Kathodenmaterialien [64].

Material	Atomic or molecular weight, g	Standard potential, 25°C, V	Valence change	Melting point, °C	Density, g/cm ³	Electrochemical equivalents		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³ *
Anode materials								
H ₂	2.01	0	2	26.59	0.037	
Li	6.94	-3.01	1	180	0.54	3.86	0.259	2.06
Na	23.0	-2.71	1	98	0.97	1.16	0.858	1.14
Mg	24.3	-2.38	2	650	1.74	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.66	3	659	2.69	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.84	2	851	1.54	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	2	1528	7.85	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	2	419	7.14	0.82	1.22	5.8
		-1.25†						
Cd	112.4	-0.40	2	321	8.65	0.48	2.10	4.1
Pb	207.2	-0.13	2	327	11.34	0.26	3.87	2.9
Cathode materials								
O ₂	32.0	1.23	4	3.35	0.30	
Cl ₂	71.0	1.36	2	0.755	1.32	
SO ₂	64.0	...	1	0.419	2.38	
MnO ₂	86.9	1.23	1	...	5.0	0.308	3.24	1.54
NiOOH	91.7	0.49*	1	...	7.4	0.292	3.42	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	...	3.5	0.270	3.69	0.95
AgO	123.8	0.57*	2	...	7.4	0.432	2.31	3.20
HgO	216.6	0.10*	2	...	11.1	0.247	4.05	2.74
Ag ₂ O	231.7	0.35*	2	...	7.1	0.231	4.33	1.64
PbO ₂	239.2	1.69	2	...	9.4	0.224	4.45	2.11

†Basic electrolyte; all others, aqueous acid electrolyte.

Eine große Arbeitsspannung und hohe spezifische Energiedichten sind dabei besonders wichtig. Darüber hinaus muss die Geschwindigkeit der Selbstentladung niedrig sein, während die in der Zelle ablaufenden chemischen Reaktionen keine kinetische Hemmung aufweisen sollten. Zu weiteren Anforderungen an Batteriematerialien im Allgemeinen und an Elektrodenmaterialien speziell zählen deren gute Verfügbarkeit, Umweltfreundlichkeit und geringe Herstellungskosten.

Galvanische Elemente lassen sich wiederaufladen, wenn durch das Umpolen die Elektrodenprozesse in umgekehrter Richtung ablaufen können. Elektrochemische Systeme dieser Art werden als *Sekundärzellen* oder *Akkumulatoren* bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird in *Primärzellen* chemische Energie irreversibel in elektrische Energie umgewandelt. Der Begriff elektrische *Batterie* wird strenggenommen für eine Zusammenschaltung mehrerer einzelner primärer oder sekundärer galvanischer Zellen verwendet [65]. Im Vergleich zu den einzelnen elektrochemischen Zellen werden in Batterien eine vergrößerte Spannung und eine Zunahme von Stromfluss erreicht. Häufig wird der Gebrauch des Begriffs „Batterie“ fälschlicherweise auf einzelne Primär- oder Sekundärzellen ausgedehnt. Darüber hinaus wird der Begriff „Batterie“ mit nichtwiederaufladbaren Systemen in Verbindung gebracht, während die wiederaufladbare Systeme als Akkumulatoren bezeichnet werden. Korrekterweise sollten nach der DIN-Norm 40729 (Akkumulatoren; Galvanische Sekundärelemente; Grundbegriffe) sowohl Primär- als auch Sekundärzellen, wenn sie in einer Reihe geschaltet sind, Batterien genannt werden [66].

2.2.2 Batteriespezifische Kenngrößen

Eine Charakterisierung von Batterien erfolgt anhand von verschiedenen Kenngrößen. Die Differenz der chemischen Potentiale von Kathode und Anode in der einzelnen Zelle einer Batterie wird als *Zellspannung* (U_z) bezeichnet (Gl. 2.6) [65]. Die Zellspannung ist keine konstante Größe, sondern ist vom Ladezustand der Batterie abhängig.

$$U_z = \mu_{\text{Li}}^A - \mu_{\text{Li}}^K \quad 2.6$$

U_z Zellspannung

$\mu_{\text{Li}}^A, \mu_{\text{Li}}^K$ chemisches Potential von Lithium in der Anode bzw. in der Kathode

Die *Leerlauf-* oder *Ruhespannung* einer Batterie U_0 ist gleich der Zellspannung multipliziert mit der Anzahl der Zellen n (Gl. 2.7) [65].

$$U_0 = n \cdot U_z \quad 2.7$$

n Anzahl der zusammengeschalteten galvanischen Zellen

Die *Kapazität* C einer Batterie entspricht der gespeicherten Ladungsmenge (*theoretische Kapazität*) oder der unter bestimmten Bedingungen entnehmbaren Ladungsmenge (*praktische Kapazität*) einer Batterie. Sie wird meistens in Amperestunden (A·h) angegeben [65]. Die theoretische Kapazität wird im Wesentlichen von der Menge an aktiver Masse bestimmt. Die praktische Kapazität einer Batterie hängt von den Entladebedingungen ab.

Die *gravimetrische* bzw. *volumetrische Energiedichte* E_d ist ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung von Batterien. Dieser wird über Gl. 2.8 definiert und in ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) bzw. ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{l}^{-1}$) angegeben [65].

$$E_d = U_z \cdot C \quad 2.8$$

Eine weitere Kenngröße für Batterien ist deren Lebensdauer. Diese ist über die maximal realisierbare Anzahl von Lade- und Entladezyklen und ist nur schwer vorhersagbar, da sie durch äußere Faktoren stark beeinflusst wird. So hängt die Lebensdauer einer Batterie stark von der Umgebungstemperatur ab. Auch Überladen, Kurzschließen oder Tiefentladen werden häufig als Grund für eine kurze Batterielebensdauer genannt [64].

2.2.3 Lithiumionen-Akkumulatoren

Lithium ist das leichteste aller Metalle $\rho_{\text{Li}} = 0,534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20 °C) und weist das niedrigste elektrochemische Standardpotential $E_{\text{Li}^0/\text{Li}^+}^0 = -3,05 \text{ V}$ auf [60]. Lithium weist somit die größte Energiedichte auf. Die Vorzüge von Lithium als Elektrodenmaterial waren schon sehr früh bekannt. Bereits 1912 erfolgten die ersten Arbeiten von G. N. LEWIS zur Entwicklung von Lithium-Zellen [67]. Bis Anfang 1970er Jahren wurden wegen der beträchtlichen Reaktivität von elementarem Lithium und Dendritenbildung an der Li-Anode, welche zu Kurzschlüssen führten, keine kommerziellen Batterien hergestellt. Der Schlüssel für die Weiterentwicklung war die Entdeckung, dass eine Reihe von Oxiden ohne große Volumenänderungen Lithiumionen in ihr Schichtgitter einlagern kann. Die Anstrengungen zur Kommerzialisierung einer nicht-metallischen *Lithiumionen*-Batterie wurden 1991 von Erfolg gekrönt, als SONY den ersten wiederaufladbaren Lithiumionen-Akkumulator auf den Markt brachte. Die technische Umsetzung von Batterien auf Lithiumionenbasis wurde seitdem stetig fortentwickelt, so dass sich die Lithiumionen-Akkus im Vergleich zu anderen kommerziell

zugänglichen Batteriesystemen zu Spitzenreitern im Bezug auf ihre Energiedichten etabliert haben, Tabelle 2.2 [64, 68].

Tabelle 2.2 Vergleich der Kenndaten einiger Batterietypen mit Angaben zur Zellspannung (V), Energiedichte ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) und Lebensdauer (Zyklenzahl).

Batteriesystem	Anode	Kathode	Zellspannung	Energiedichte	Lebensdauer
Blei-Säure	Pb	PbO ₂	2,0	35	300-500
Nickel-Cadmium	Cd	NiO(OH)	1,2	35	800-1500
Nickel-Zink	Zn	NiO(OH)	1,6	70	1000-1500
Natrium-Schwefel	Na	S	1,7	100	>1000
Lithium-Metalloxid	LiC _x ^{a)}	"□CoO ₂ " ^{b)}	4,2	110-190	300-500
Lithium-Metallphosphat	LiC _x ^{a)}	"□FePO ₄ " ^{c)}	3,6	95-140	1000-2000

^{a)} Einlagerungsverbindung aus metallischem Lithium und Graphit;

^{b)} Deinterkaliertes LiCoO₂ [69];

^{c)} Deinterkaliertes LiFePO₄ [10].

In Lithiumionen-Batterien wird der Stromfluss durch den Elektrolyt vollständig von der Lithiumionen-Wanderung getragen. Je nach dem Aufbau kann zwischen *Lithiumionen-Zellen* und *Lithium-Polymer-Zellen* (Li-Po-Akku) unterschieden werden. Typischerweise werden in ersteren Lithium-Interkalationsverbindungen als Elektroden eingesetzt, welche zur Vermeidung eines Kurzschlusses durch einen *Separator* voneinander getrennt sind. In Lithium-Polymer-Zellen stellt ein *Elektrolyt auf Polymerbasis* gleichzeitig auch einen Separator dar [70]. Abbildung 2.6 zeigt schematisch den Aufbau einer Lithiumionen-Sekundärzelle. Die Anode besteht aus Graphit oder aus graphitähnlichem Kohlenstoff (SGL CARBON SE, Wiesbaden, Germany). In grober Näherung wird für die Interkalationsverbindung von Lithium in Graphit eine Summenformel LiC₆ angegeben, welche bedeutet, dass pro Sechsring (C₆) einer Graphitschicht ein Li-Atom eingelagert wird [71]. Die Kathode im gewählten Beispiel besteht aus Cobalt(IV)-oxid, welches bei der Entladung der Batterie in Lithium-cobalt(III)-oxid LiCoO₂ übergeht. Weitere Kathodenmaterialien werden in Abschnitt 2.3 näher diskutiert. Als Separator in Lithiumionen-Zellen dient eine elektrisch isolierende, für Lithiumionen durchlässige, poröse Membran, welche wie die beiden Elektroden mit dem flüssigen Elektrolyten getränkt und mit einem quellenden Harz oder Polymer imprägniert ist. Den flüssigen Elektrolyten bilden in wasserfreien, aprotischen Gemischen aus Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) gelöste Lithiumsalze, wie Lithiumhexafluoridophosphat (LiPF₆) oder Lithiumtetrafluoridborat (LiBF₄) [72]. In Li-Po-Zellen kommt dagegen ein fester, gelartiger Elektrolyt zum Einsatz. Dieser besteht aus einer Lösung eines Lithiumsalzes in einem Polymer

(z. B. Lithium-*trifluoridomethansulfonat* im Polyphenylenoxid (LiCF_3SO_3 in PPO) [73], Lithiumhexafluoridophosphat in Polyethylenoxid (LiPF_6 in PEO) [74], LiBF_4 in Polyether (PE) [75]). Die Elektronenleitung (Laden bzw. Entladen) erfolgt über den äußeren Stromkreis.

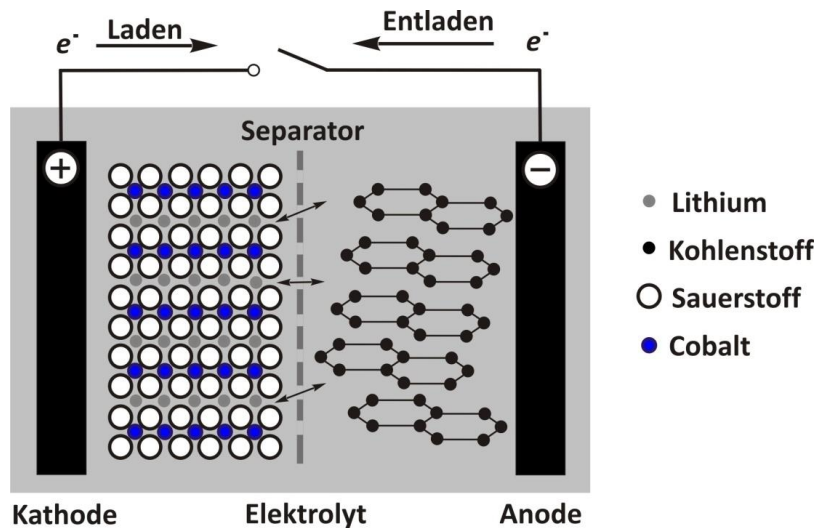


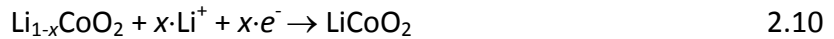
Abbildung 2.6 Schematisierte Darstellung eines Lithium-Cobaltoxid Akkumulators.

Die Funktionsweise eines Lithiumionen-Akkumulators basiert auf reversiblen Interkalationsprozessen zwischen Lithiumionen und den Wirtsstrukturen beider Elektroden. Der Akkumulator ist vollständig entladen, wenn das aktive Material der positiven Elektrode vollständig lithiiert ist. Beim Ladevorgang wird der externe Stromkreis geschlossen. Anlegen einer Spannung bewirkt, dass die Lithiumionen aus der Kathode zur Anode transportiert und dort zwischen Graphitschichten gelagert werden. Neben der Lithiumauslagerung während des Ladevorgangs werden aus dem Kathodenwirtsgerüst auch die Elektronen entfernt, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Dabei wird das Übergangsmetall, welches im Kathodenmaterial enthalten ist, oxidiert. Beim Entladen wird es zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert. Damit diese Vorgänge praktisch realisierbar sind, muss das Kathodenmaterial ein Metall mit mindestens zwei Oxidationsstufen enthalten.

Vereinfacht können die folgenden chemischen Reaktionen zur Beschreibung der im Lithiumionen-Akkumulator ablaufenden Reaktionen formuliert werden. Beim Entladen findet an der Anode die Oxidation von Lithium statt. (Gl. 2.9). Elektronen, welche den Lithiumatomen entzogen wurden, fließen über einen externen Verbraucher zur Kathode.



Die freigesetzten Lithiumionen wandern dabei zur Kathode und werden dort in das Kathodenmaterial eingelagert. Im derzeit vorwiegend als Kathode verwendeten Lithiumcobaltdioxid LiCoO_2 erfolgt die Reduktion von Cobalt gemäß Gl. 2.10.



2.3 Kathodenmaterialien in Lithiumionen-Akkumulatoren

Heutzutage werden Lithiumionen-Akkumulatoren besonders in tragbaren elektronischen Geräten wie Laptops oder Smartphones eingesetzt. Durch Verkauf von Lithiumionen-Akkumulatoren für diese Geräte wird ein jährlicher Umsatz von über 10 Milliarden US-Dollar erzielt [76]. Expertenschätzungen zufolge soll sich die Größe des Marktes für Lithiumionen-Batterien weltweit bereits bis zum Jahr 2015 ungefähr verdreifachen (vgl. Abbildung 2.7). Vor allem die Berücksichtigung einer wachsenden Nachfrage nach größeren Energiespeichersystemen, wie zum Beispiel Batterien für Elektrofahrzeuge, resultiert in positiven Prognosen für den Absatz von Lithiumionen-Akkus [77].

Eine positive Marktentwicklung bedeutet die Notwendigkeit zur Weiterentwicklung von herkömmlichen bei gleichzeitiger systematischer Suche nach alternativen Materialien für Lithiumionen-Batterien.

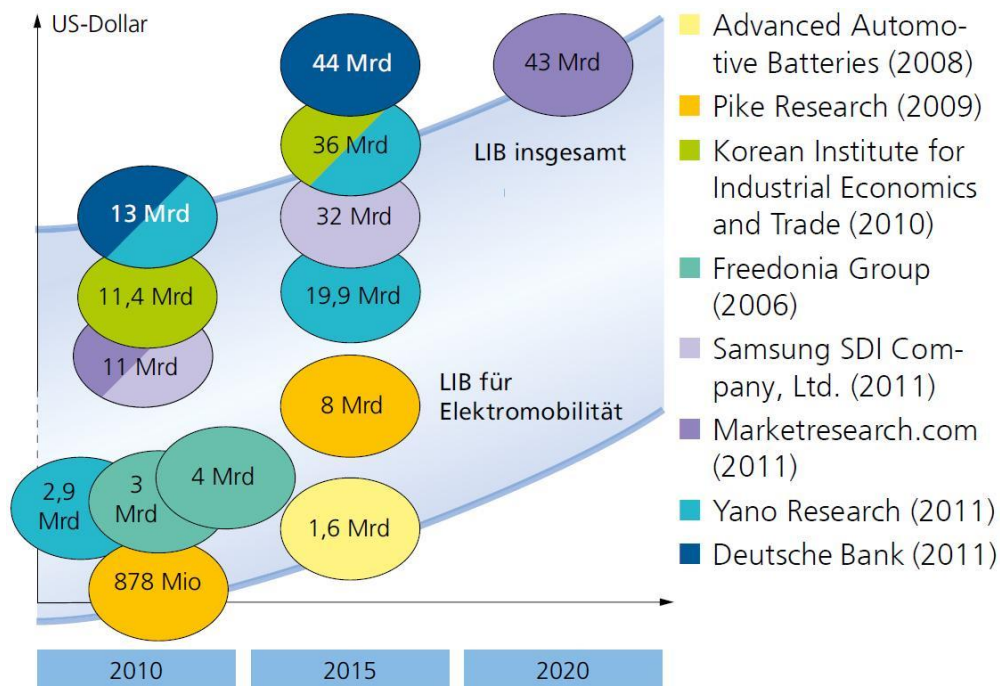


Abbildung 2.7 Prognosen für die weltweite Marktentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien nach Umsätzen (Quelle: [76]).

Die wesentlichen Herausforderungen für Materialforschung und Chemie sind Erhöhung der Energiedichte, Steigerung der Lebensdauer und Verbesserung der Sicherheitsmerkmale von Lithiumionen-Akkumulatoren. Zuverlässigkeit, Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit sind andere wichtige Felder, auf denen Fortschritte erzielt werden sollen.

Als Kathodenmaterial für Lithiumionen-Batterien kommt eine ganze Zahl von Lithium-übergangsmetall-Einlagerungsverbindungen in Frage. Trotz der Vielzahl von intensiv untersuchten Verbindungen besitzen auch die besten, zurzeit kommerziell verwendeten Kathodenmaterialien, lediglich 50% des Speichervermögens des Anodenmaterials. Daher besteht gerade für Kathodenmaterialien ein dringender Bedarf zur Optimierung und Innovation.

Im Folgenden werden die wichtigsten bekannten Kathodenmaterialien samt ihrer Struktur und elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt.

2.3.1 Polynäre Lithium-übergangsmetalloxide

Seit Anfang der 1990er Jahre beherrschen vor allem Lithiumionen-Batterien auf Basis von Übergangsmetalloxiden den Markt der wiederaufladbaren Energiespeicherungssysteme [78]. Diese Kathodenmaterialien verfügen über vergleichsweise hohe elektrochemische Potentiale für die reversible Deinterkalation von Li. In Verbindung mit einer negativen Elektrode aus Graphit werden hohe Zellspannungen $3,9 \leq U_z \leq 4,7$ V erreicht [79].

Oxide mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ (M : V^{III} [80], Cr^{III} [81], Fe^{III} [82], Co^{III} [83], Ni^{III} [84, 85, 86]) kristallisieren in einer zu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ isotypen Kristallstruktur, welche sich als eine verzerrte Variante des NaCl-Strukturtyps verstehen lässt. Die Oxide $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit einer kubisch-dichtesten Packung der Anionen. Lithium und das Übergangsmetall besetzen alle Oktaederlücken. Dabei befinden sich Schichten aus kantenverknüpften $[\text{LiO}_6]$ -Oktaedern stets zwischen Schichten aus $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern. Die Stapelung erfolgt entlang der kristallographischen c -Achse. In Abbildung 2.8 wird die Struktur von $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ vereinfacht als parallel zur ab -Ebene verlaufende Schichten $\frac{2}{\infty} [\text{MO}_2]^-$ mit dazwischen eingelagerten Lithiumionen dargestellt. Vollständig deinterkaliert, würde aus den Oxiden $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ eine Schichtstruktur „ $\square\text{MO}_2$ “ analog zum CdCl_2 -Strukturtyp entstehen [87]. Der vollständige Ausbau von Lithium aus dem Kathodenmaterial soll aus Sicherheitsaspekten vermieden werden. Die Lithiumdeinterkalation führt aufgrund der niedrigen Polarisierbarkeit von Sauerstoff zur drastischen Zunahme von repulsiven

Wechselwirkungen zwischen den Schichten $\frac{2}{\infty} [MO_2]^-$ und resultiert in erheblichen strukturellen Schädigungen des Kathodenmaterials bis hin zu seiner Zersetzung nach Gl. 2.11.



Eine Reaktion zwischen dem freigesetzten Sauerstoff und dem Elektrolyten ist stark exotherm ($\Delta_R H(\text{EC/DMC}) = 1000 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (172 °C) [88]). Die dabei freigesetzte Wärme kann unter Umständen zum Brand und der Zerstörung des Gebrauchsgegenstandes führen, in dem die Batterie eingesetzt war [89].

Im Hinblick auf das Preis-Leistungsverhältnis und sicherheitsrelevante Aspekte schneiden die als Kathodenmaterialien eingesetzten Mischmetalloxide $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,2$ [90]) und $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$ [91, 92, 93, 94]) etwas besser als reines $\text{LiCo}^{\text{III}}\text{O}_2$ ab. Dennoch liefern auch diese Lithium-übergangsmetalloxide eine viel geringere praktische Kapazität als die theoretischen Erwartungswerte. So werden im Lithium-cobalt(III)-oxid durchschnittlich nur etwa 0,5 Äquivalente Lithium pro Mol Cobalt reversibel ausgetauscht [95]. Die maximale, praktisch erreichbare spezifische Kapazität ($C/m = 180 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ [96]) ist viel geringer als die theoretische Ladungsdichte ($C/m = 274 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ [79]).

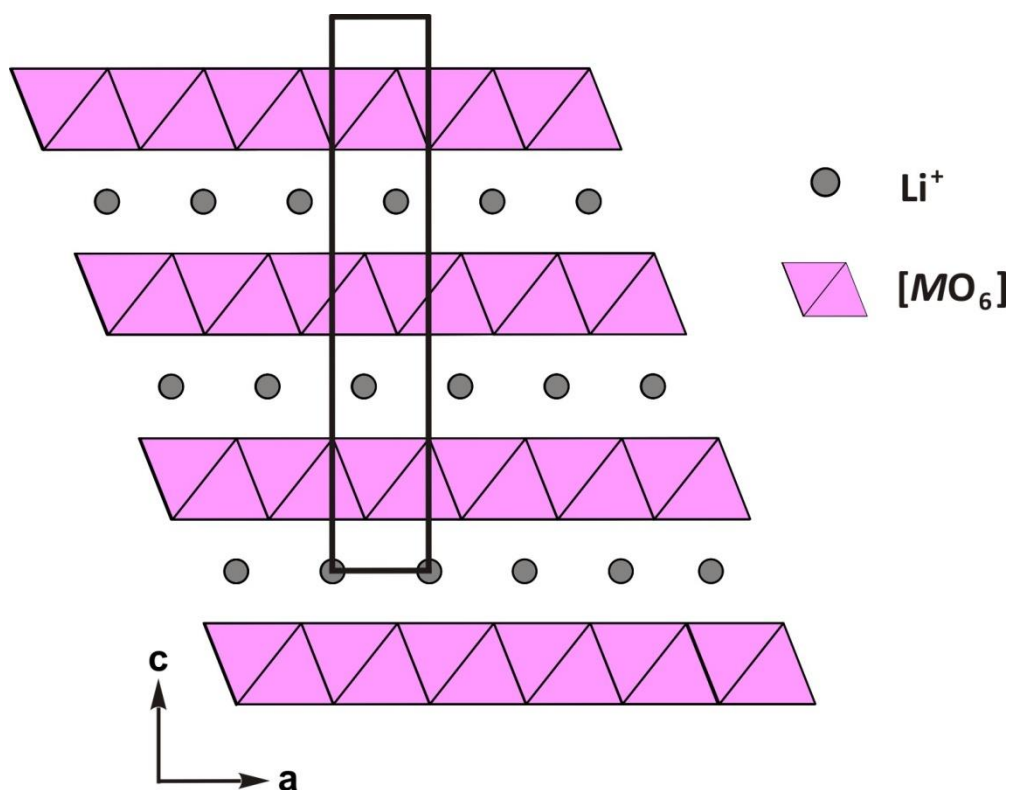


Abbildung 2.8 Projektion der Struktur der Oxide LiMO_2 (M : V^{III} [80], Cr^{III} [81], Fe^{III} [82], Co^{III} [83], Ni^{III} [84]) entlang $[010]$.

Relativ kostengünstig und weniger toxisch sind Lithiumionen-Batterien mit Kathoden auf Basis des Manganspinells $\text{LiMn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$ [97]. Bei diesem Kathodenmaterial handelt es sich hauptsächlich um die thermodynamisch metastabile Modifikation von Lithiummangan(III,IV)-oxid, welche in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisiert [98]. In der Struktur mit einer kubisch-dichtesten Anordnung der Anionen befindet sich Mangan in Oktaederlücken, während Lithium Tetraederlücken besetzt. Beim Ein- und Ausbau bewegen sich Lithiumionen entlang dreidimensionaler Kanäle. Hier besteht ein Unterschied im Vergleich zur zweidimensionalen Beweglichkeit zwischen den Schichten in den Oxiden $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ (vgl. Abbildung 2.9).

Zu den Nachteilen von LiMn_2O_4 aus der Sicht seiner Verwendung in Lithiumionen-Akkus zählen eine niedrigere spezifische Kapazität ($C/m = 106 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ [99]) und eine kürzere Lebensdauer. Die letztere steht im Zusammenhang mit dem Jahn-Teller-Effekt bei Mn^{3+} und der daraus resultierenden tetragonalen Verzerrung der kubischen Kristallstruktur während der Deinterkalation. Der Phasenübergang bei dem die kubische Symmetrie $Fd\bar{3}m$ zur thermodynamisch stabileren Struktur mit tetragonaler Symmetrie $I4_1/amd$ reduziert wird, wurde durch *in-situ* Experimente wissenschaftlich nachgewiesen [100, 101].

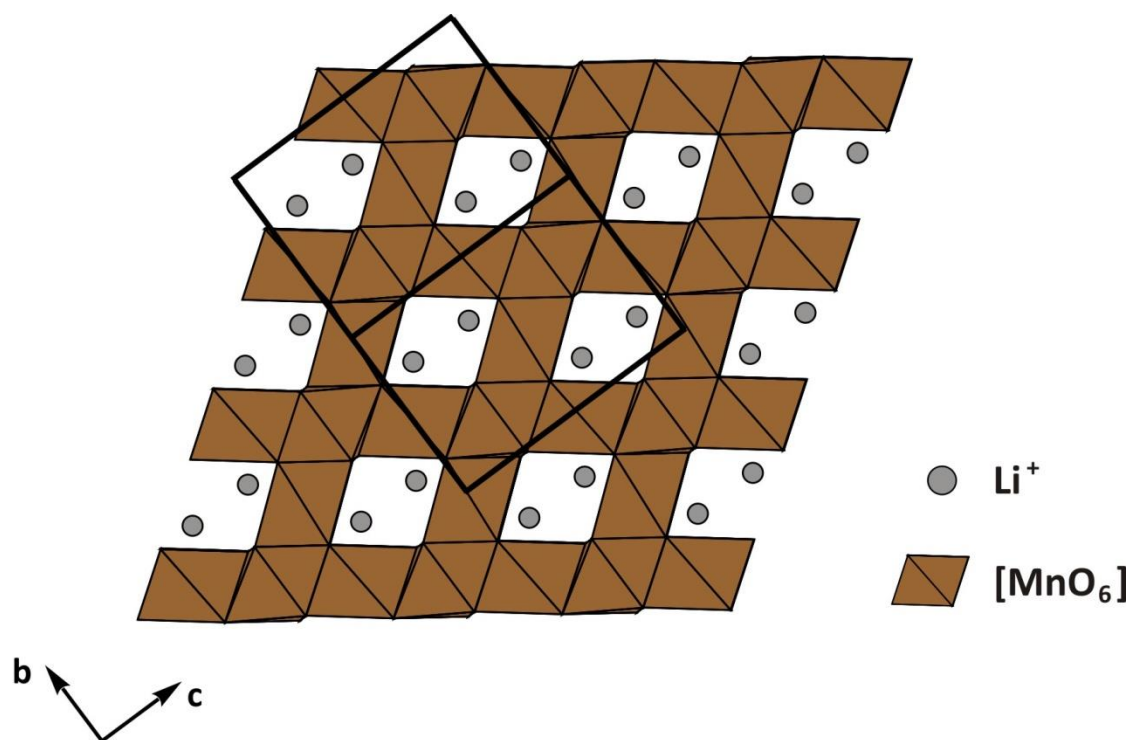


Abbildung 2.9 Projektion der Struktur von LiMn_2O_4 [97] entlang $[110]$.

Partielle Substitution des dreiwertigen Mangans durch ein- oder mehrwertige Kationen (Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+}) unterdrückt zum Teil den Jahn-Teller-Effekt und erhöht die Zyklenstabilität dieser Kathodenmaterialien [102]. Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der spinellbasierten Elektroden war die teilweise Substitution von Mn^{3+} durch andere dreiwertige Kationen wie Al^{3+} [103], Fe^{3+} [104], Ni^{3+} [105], Co^{3+} [106] oder Cr^{3+} [107]. Allerdings geht die verbesserte Lebensdauer solcher Kathodenmaterialien in allen in der Literatur beschriebenen Fällen mit einer verminderten Energiedichte einher.

2.3.2 Elektroden auf der Basis von Übergangsmetallphosphaten

Eine andere Klasse kommerziell erhältlicher Kathodenmaterialien stellen Phosphate mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M : Mn^{II} [9], Fe^{II} [10], Co^{II} [11], Ni^{II} [12]) dar. Diese untereinander isostrukturellen Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ und gehören zur Olivinstrukturfamilie [16]. In dieser Struktur mit einer hexagonal-dichtesten Anordnung der Sauerstoffatome besetzen Phosphoratome ein Achtel der Tetraederlücken, während die Übergangsmetallatome und die Lithiumatome auf der Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken verteilt sind. In Abbildung 2.10 ist die Struktur von $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ als ein dreidimensionales Gerüst aus den über gemeinsame Kanten oder Ecken miteinander verknüpften $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern dargestellt. Bei dieser Ansicht befinden sich Lithiumatome in Kanälen, welche entlang $[010]$ bzw. $[001]$ verlaufen.

In kommerziellen Energiespeicherungssystemen auf der Basis von $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ wird am häufigsten Lithium-eisen(II)-orthophosphat eingesetzt. Dieses viel untersuchte Kathodenmaterial zeichnet sich durch hervorragende Sicherheitsmerkmale und Lebensdauer aus. Zum Beschreiben der strukturellen Veränderungen in LiFePO_4 während des Lade- und Entladenvorgangs wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. Einer der ersten Vorschläge stammt von PADHI *et al.* [108] und ist unter dem Namen Kern-Hülle-Modell (*core-shell*) bekannt. Das delithiierte Kathodenmaterial besteht demnach aus einer metastabilen Form von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$, die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ kristallisiert. Während der elektrochemischen Lithiuminterkalation legt sich Lithium-eisen(II)-orthophosphat um dieses Eisen(III)-orthophosphat, wie eine Hülle um einen schrumpfenden Kern. Spätere Untersuchungen der Mischungslücke im System $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ - $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4$ haben gezeigt, dass weder Kern, noch Hülle einphasig sind, sondern ein Zweiphasengemenge vorliegt [109, 110]. Hieraus resultiert ein sehr flaches Entladeprofil mit praktisch konstanter Entladespannung

$U_z = 3,5 \text{ V}$ [111]. Dieses Verhalten ist typisch für ein zweiphasiges Kathodenmaterial und vergleichbar mit dem Sauerstoff-Koexistenzdruck über zweiphasigen Bodenkörpern. Bei einem einphasigen Bodenkörper mit Homogenitätsgebiet folgt das Potential einem Nernst-Ausdruck, Gl. 2.12 [112].

$$E(\text{Kathode}) = E^0 + \frac{0,0592}{z} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad 2.12$$

Die Orthophosphate LiMnPO_4 bzw. LiCoPO_4 wurden als Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Akkumulatoren in Prototypzellen getestet. Diese Elektrodenmaterialien zeigen im Vergleich zu LiFePO_4 höhere Zellspannungen von $4,1 \text{ V}$ [113] bzw. $4,8 \text{ V}$ [114] bei niedrigeren spezifischen Kapazitäten [115]. Darüber hinaus wird beim Delithieren von $\text{LiM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (M : Mn^{II} [116] Co^{II} [114]) das Entstehen von Pyrophosphaten $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beobachtet, was zu einer verkürzten Lebensdauer dieser Elektroden führt.

Alternativ kommen Mischmetallphosphate $\text{Li}(\text{Mn,Fe,Co})\text{PO}_4$ als Kathodenmaterialien in kommerziellen Lithiumionen-Batterien in Frage. Dabei zeichnen sich diese Elektroden durch umso höhere spezifische Kapazität aus, je größer der Gehalt an Eisen(II) im Material ist [117, 118]. Die Arbeitsspannung der Mischmetallphosphate ist dabei direkt proportional zum Gehalt an Mangan(II) [119, 120].

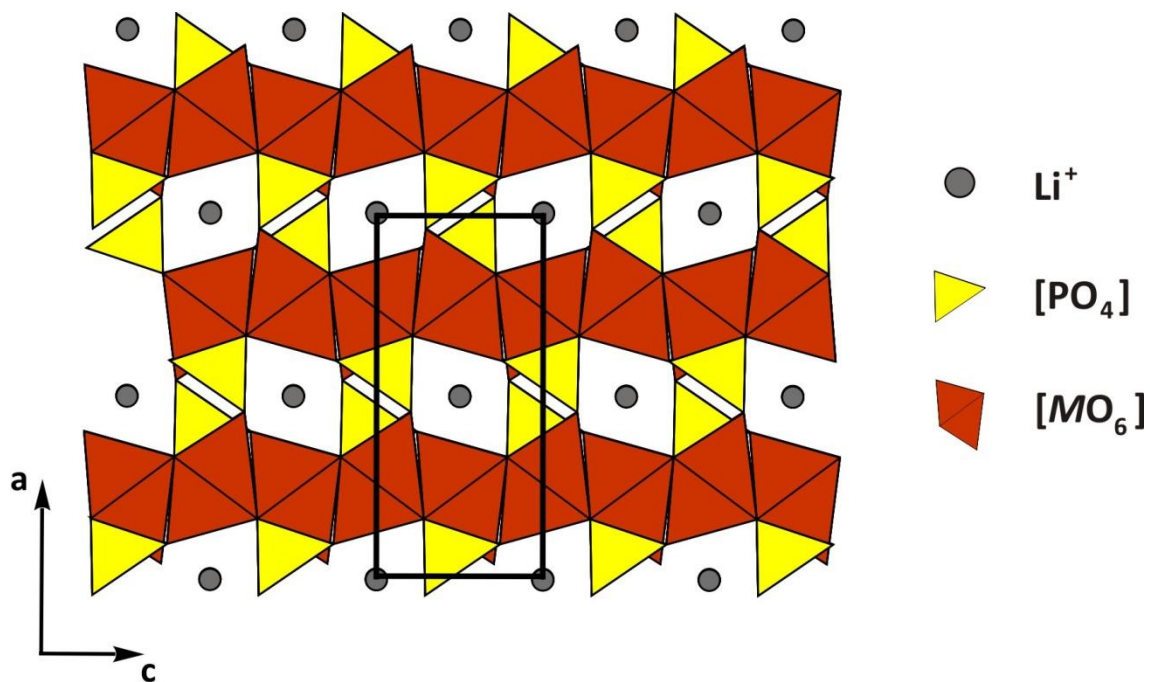


Abbildung 2.10 Projektion der Struktur von Phosphaten LiMPO_4 (M : Mn^{II} [9], Fe^{II} [10], Co^{II} [11], Ni^{II} [12]) der Olivin Strukturfamilie entlang $[010]$.

3 Präparative Methoden

3.1 Vorbemerkungen

Bei allen im Rahmen der vorliegenden Dissertationsarbeit durchgeführten Synthesen handelt es sich um Festkörperreaktionen. Diese zeichnen sich durch sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur aus. Ein nennenswerter Stoffumsatz kann erst bei höheren Temperaturen erzielt werden, wobei Diffusionsvorgänge in Festkörpern die entscheidende Rolle spielen [121]. Die Frage der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsfortschrittes von Festkörperreaktionen wurde häufig in der Literatur diskutiert [122, 123]. Dabei beschreibt das Diffusions-Modell von JANDER aus dem Jahr 1927 [124] die Reaktionskinetik am besten. Demnach verläuft die Reaktion zwischen den beiden Stoffen A und B zu C nur dann, wenn A und B direkt aufeinander treffen. Zunächst geschieht das an der Kontaktfläche zweier Kristalle A und B (*Keimbildung*) und danach nur noch wenn A und/oder B durch die Produktphase C hindurch diffundieren und an der Phasengrenze A-C bzw. B-C reagieren (vgl. Abbildung 3.1). Eine empirische Regel von TAMMANN [125] besagt, dass für eine ausreichende Diffusion der Reaktanden eine Erwärmung auf etwa zwei Drittel von deren Schmelztemperatur erforderlich, Gl. 3.1.

$$T_{\text{Reaktion}} \geq 2/3 T_{\text{Schmelztemperatur}} \quad 3.1$$

Eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den reagierenden Stoffpartikeln stellt neben der Erhöhung der Temperatur eine weitere Möglichkeit zu Beschleunigung von Festkörperreaktionen dar.

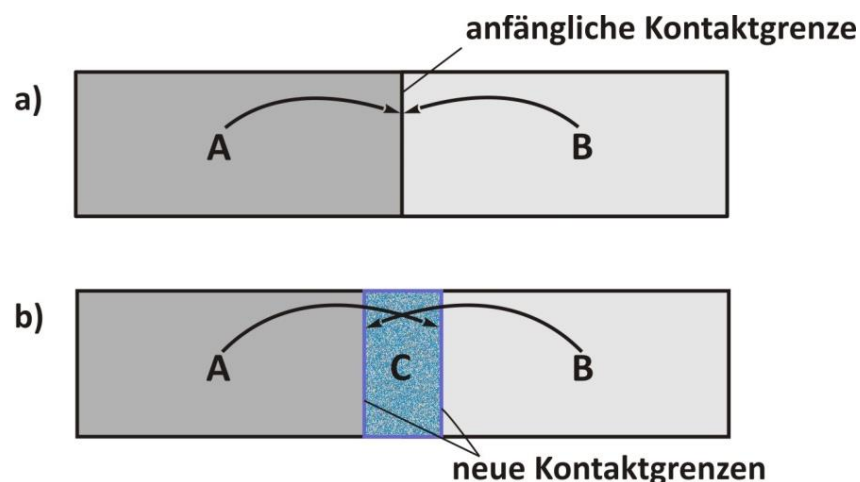


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung einer Festkörper Reaktion zwischen A und B an der Kontaktgrenze bevor (a) und nachdem (b) die Keimbildung abgeschlossen ist (nach [57]).

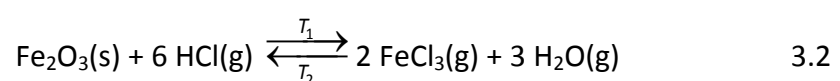
3.1.1 Festkörperreaktionen

Die Tatsache, dass Feststoffe untereinander reagieren können, ist der Menschheit seit ihrer Frühgeschichte bekannt und wurde bei der Herstellung von Glas- und Tonwaren sowie bei dem Aufschluss von Metallerzen genutzt. Dennoch galt noch am Anfang des 20. Jahrhunderts der von Aristoteles formulierte Lehrsatz „*Corpora non agunt nisi fluida*“ (Deutsch: Körper wirken nicht, wenn sie nicht fließen) [126].

Heutzutage ist die direkte Umsetzung von verschiedenen Komponenten im richtigen Verhältnis eine der gängigsten Vorgehensweisen um einen Feststoff herzustellen. Dabei wird das Reaktionsgemenge direkt bei hohen Temperaturen zum gewünschten Produkt umgesetzt. Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde nach dieser Methode gearbeitet. Gut kristallisierte Proben wurden durch Tempern nahe ihrer Schmelztemperatur erhalten. Feststoffreaktionen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes erfolgten unter Zusatz von elementarem Iod als *Mineralisator*, wodurch der Umsatz unter Beteiligung der Gasphase oder einer Schmelze erfolgen konnte [127]. Sorgfältiges Verreiben und Anfertigen von Presslingen aus den Edukten hatten eine Vergrößerung der Reaktionsfläche und Verkürzung der Diffusionswege zur Folge. Dadurch wurden kürzere Reaktionswege und somit eine schnellere Gleichgewichtseinstellung erreicht. Außerdem wurden bei dieser Vorgehensweise gröber kristalline Produkte erhalten, die für Einkristalluntersuchungen gut geeignet waren.

3.1.2 Der chemische Gasphasentransport

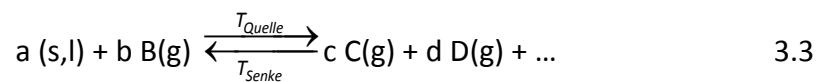
Der chemische Gasphasentransport ist eine elegante Methode zum Züchten gut ausgebildeter Kristalle von hoher Reinheit. Die erste Beschreibung eines chemischen Gasphasentransports stammt aus dem Jahr 1852 von BUNSEN [128]. Er deutete das Vorkommen von großen Hämatit-Kristallen am Fuße von Vulkanen als Ergebnis der Wanderung des Oxids im Chlorwasserstoffstrom aus dem Vulkaninneren. Seine Beobachtung beruht auf der Verflüchtigung und Abscheidung von Eisen(III)-oxid unter der Bildung von Eisen(III)-chlorid in einer chemischen Transportreaktion gemäß Gl. 3.2 [127].



Auch zur Darstellung von chemisch hochreinen Verbindungen ist der Gasphasentransport geeignet. Transportreaktionen werden in großtechnischen Verfahren wie der

Reindarstellung von Nickel nach MOND [129] oder der Reinigung von Titan und Zirkonium nach VAN ARKEL UND DE BOER verwendet [130].

Dem chemischen Gasphasentransport liegt die Reversibilität des Gleichgewichts zwischen dem *Bodenkörper* A, dem *Transportmittel* B und den ausschließlich gasförmigen Reaktionsprodukten C, D, ... in einem chemischen Potentialgradienten zugrunde, Gl. 3.3 [131]. Nach der vom Schäfer eingeführten Systematik werden die Ausgangsbodenkörper auf der *Quellenseite* (Q) als *Quellenbodenkörper* bezeichnet. Die kristallinen Feststoffe, die sich auf der *Senkseite* (S) abscheiden, werden als *Senkbodenkörper* bezeichnet [131]. Die höhere Temperatur wird immer mit T_2 und die niedrigere mit T_1 angeführt (vgl. Abbildung 3.2).



Im Unterschied zu den physikalischen Transportvorgängen Destillation und Sublimation erfolgt die Stoffübertragung beim chemischen Transport nur über die gasförmigen Produkte C, D, Der Dampfdruck des Bodenkörpers A ist bei den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar gering. Ein weiterer Unterschied zwischen physikalischem Transport und chemischem Transport ergibt sich aus der Transportrichtung. Im letzteren Fall ist die Wanderung des Ausgangsbodenkörpers A sowohl von heiß nach kalt ($T_2 \rightarrow T_1$) wie auch von kalt nach heiß ($T_1 \rightarrow T_2$) möglich. Dabei wird die Richtung des Transports durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Transportreaktion bestimmt, Gl. 3.3 [132]. Ist die Reaktion endotherm ($\Delta_R H > 0$), erfolgt die Wanderung von T_2 nach T_1 (*endothermer Transport*), im Falle einer *exothermen* Reaktion ($\Delta_R H < 0$), findet die Wanderung von T_1 nach T_2 statt.

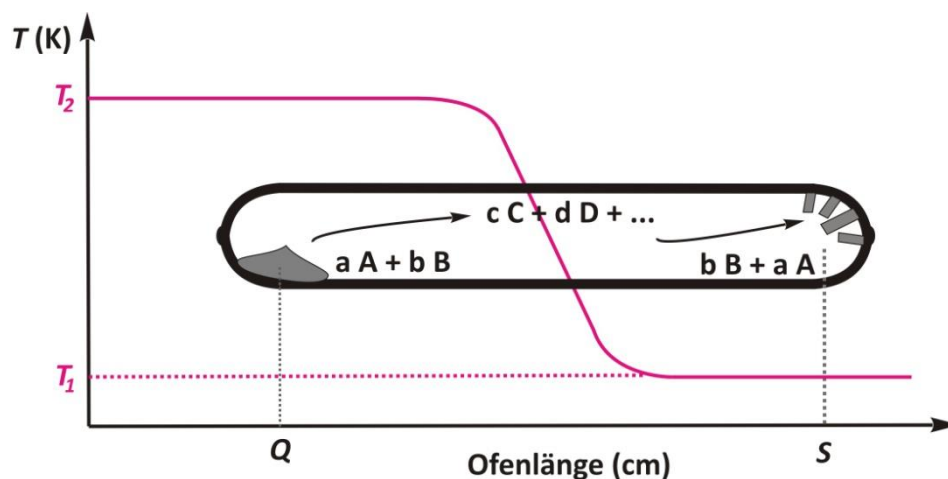


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung eines chemischen Transportexperiments für eine endotherme ($T_2 \rightarrow T_1$) Reaktion; idealisierter Verlauf des Temperaturgradienten.

Der chemische Transport durch die Gasphase erfolgt durch Konvektion und Diffusion. Bei niedrigen Gesamtdrücken ($p < 10^{-3}$ atm) ist die Gasbewegung im Wesentlichen durch Molekularströmung aufgrund der Molzahländerung bestimmt. Im höheren Druckbereich ($10^{-3} \leq p \leq 3$ atm) tritt Diffusion als der dominierende Transportmechanismus auf [133].

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Transportexperimente wurden in geschlossenen Ampullen in einem Temperaturgradienten durchgeführt.

3.2 Apparaturen und Reaktionsgefäße

In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Edukte bzw. der gebildeten Produkte und der gewählten Synthesemethoden wurden zur Durchführung der Experimente unterschiedliche Apparaturen und Reaktionsgefäße verwendet.

3.2.1 Kieselglasampullen

Für die chemischen Transportexperimente sowie für die klassischen Festkörperreaktionen wurden hauptsächlich Ampullen aus Kieselglas verwendet. Als Material für Reaktionsbehälter zeichnet sich Kieselglas durch vorteilhafte Eigenschaften wie chemische Inertheit, hohe Temperaturwechselbeständigkeit, den geringen thermischen Ausdehnungskoeffizient ($\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) hohe Erweichungstemperatur ($T_E \cong 1100 \text{ K}$) und seine gute Bearbeitbarkeit aus [134]. Ampullen wurden aus Kieselglasröhren ($\varnothing = 15 \text{ mm}$, Wandstärke 1,2 mm, Länge 150 mm, Hersteller - *GVB GmbH*, Herzogenrath, Deutschland) angefertigt. Dazu wurden sie zunächst mit Hilfe einer Diamantsäge auf eine Länge von etwa 50 cm zugeschnitten und anschließend mit Hilfe eines Knallgasbrenners jeweils in der Mitte abgeschmolzen, so dass Halbampullen von 23 - 27 cm Länge entstanden. Diese Halbampullen wurden zur Entfernung von anhaftenden Alkalisalzen und Fettsuren mit handelsüblichen Spülmitteln gereinigt, mit deionisiertem Wasser und mit Aceton gespült und anschließend im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

Experimente mit oxidationsempfindlichen Substanzen wurden in evakuierten Ampullen durchgeführt. Dafür wurden die Halbampullen wie folgt weiterverarbeitet. Das offene Ende wird mit einem Schliff (NS 19,5 - lang) verschmolzen, um den Anschluss an den Vakuumpumpstand zu ermöglichen. Im nächsten Schritt wurde die mögliche Störung der Experimente durch das vom Kieselglas reversibel aufgenommenes Wasser [135] beseitigt. Dafür wurden die Rohampullen vor dem Beschicken an der multifunktionellen

Vakuumanlage (Abbildung 3.3) mindestens vier Stunden unter Ölpumpenvakuum (10^{-3} - 10^{-4} atm) bei 700 °C ausgeheizt. Anschließend wurden die abgekühlten Ampullen mit Argon geflutet und mit Hilfe eines Ladestabs aus Glas mit daran angeklebtem Wägeröhrchen beschickt. Mit dem Knallgasbrenner wurde die Halbampulle bei einer Länge von 8 - 12 cm zu einer Kapillare verjüngt und erneut an der Vakuumanlage einige Minuten evakuiert. Zur Überprüfung des erreichten Vakuums wurde ein Ionisator (Spark-Tester, Hersteller – Edwards, Crawley, UK) eingesetzt. Danach konnte die Kapillare mit dem Knallgasbrenner abgeschmolzen werden. Das neuentstandene Ampullenende wurde abgerundet. Vor dem Einbringen der evakuierten Ampullen in den Ofen galt es, diese von außen sorgfältig mit Spülmittel und deionisiertem Wasser zu säubern, um eine Rekristallisation des Kieselglases während des Temperns zu vermeiden.

3.2.2 Die multifunktionelle Vakuumanlage

Zum Ausheizen, Evakuieren und Spülen der Kieselglasampullen mit Argon sowie zum Dehydrieren und Trocknen der eingesetzten Edukte wurde eine multifunktionelle Vakuumanlage verwendet (vgl. Abbildung 3.3). Zum Evakuieren wurde eine Ölpumpe (BS5000, Hersteller – Edwards, Crawley, UK) eingesetzt, mit der ein Restdruck von $10^{-3} \leq p \leq 10^{-4}$ atm erreicht werden kann.

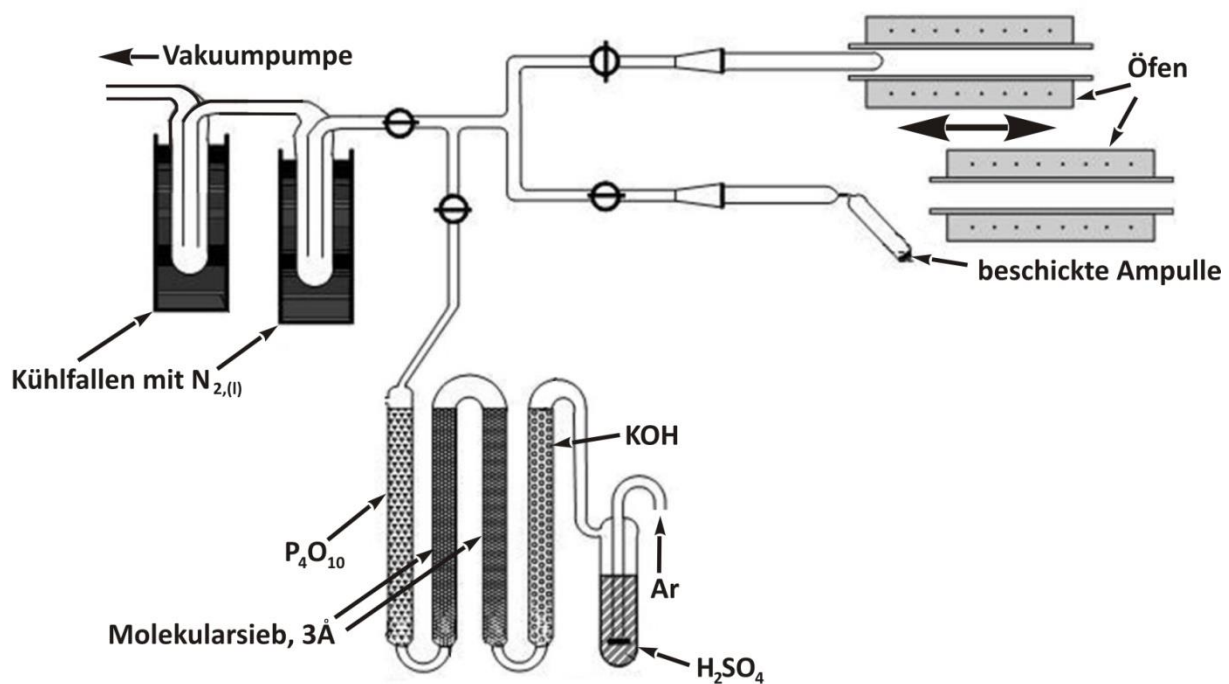


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung der multifunktionellen Vakuumanlage nach [136].

Zum Trocknen des verwendeten Argons wurde dieses durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und anschließend durch einen Trockenturm gefüllt mit Kaliumhydroxid (als KOH-Plätzchen vorliegend), zwei weitere Trockentürme gefüllt mit Molekularsieb (Korngröße ca. 2 mm) und anschließend durch einen Trockenturm mit Phosphorpentoxid (als P_4O_{10} vorliegend) geleitet.

3.2.3 Öfen

Zum Ausheizen der Kieselglasampullen und zum Durchführen der Experimente wurden verschiedene Öfen verwendet.

Die multifunktionelle Vakuumanlage ist mit *Einzonenrohröfen* ausgestattet (vgl. Abbildung 3.3). Herzstück dieser Öfen ist das aus der Pythagorasmasse angefertigte Keramikrohr mit einem Innendurchmesser $\varnothing = 40$ mm und einer Länge $L = 600$ mm. Außen um dieses Keramikrohr ist eine elektrische Heizwicklung aus Kanthaldraht (KanthalA-1 aus 22% Cr; 5,8% Al; 72,2% Fe; *Berghütten GmbH*, Dietzenbach, Deutschland) sowie eine Schicht aus Hochtemperaturzement mit Glimmerpulver in einer Dicke $d \approx 0,8$ mm zur Wärmeisolation angebracht. Dieser Aufbau befindet sich in einen Zylinder aus Stahlblech (vgl. Abbildung 3.4). Für alle Rohröfen gilt während des Betriebs die maximale Temperatur von $\vartheta \approx 1100$ °C. Die Temperaturmessung erfolgt durch Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, welche sich an den Ofenenden befinden. Für die Steuerung der letzteren wurden digitale PID-Regler (Modell 2404, 2416, *Eurotherm GmbH*, Limburg an der Lahn, Deutschland) verwendet. Die Genauigkeit der Temperatureingabe liegt bei ± 1 °C, während von einer absoluten Genauigkeit von ± 25 °C ausgegangen wird.

Für die Kristallisationsversuche aus Schmelzen wurden *Universal-Rohröfen* (Modell RT 30/200/15, *Nabertherm GmbH*, Lilienthal, Deutschland) verwendet. Diese erlauben mehrstufiges Aufheizen auf eine maximale Temperatur von $\vartheta \approx 1500$ °C mit der Möglichkeit der Eingabe der Haltedauer für jeden Aufheizschritt.

Neben den beschriebenen Rohröfen kamen für isotherme Experimente *Laborkammeröfen* (Modell L 5/12/B170, *Nabertherm GmbH*, Lilienthal, Deutschland) zum Einsatz. In diesen Öfen konnten Experimente bis zu einer maximalen Temperatur $\vartheta \approx 1200$ °C durchgeführt werden. Zur Gewährleistung guter Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Temperexperimente wurde darauf geachtet denselben Ofen zu verwenden. Darüber hinaus wurden Reaktionsampullen nach Möglichkeit an der gleichen Stelle im Ofen platziert.

Chemische Gasphasentransportexperimente wurden in *Zweizonenrohröfen* durchgeführt. Die Bauweise dieser Öfen ist dieselbe wie bei Einzonenöfen. Allerdings besteht die elektrische Heizwicklung bei den Transportöfen aus zwei voneinander unabhängigen Kanthaldrahtwicklungen. Auf diese Weise wird erreicht, dass die beiden Seiten des Ofens auf verschiedene, voneinander unabhängige Temperaturen erwärmt werden können. Zum Stabilisieren der Temperatur sowie zur Verringerung des Energieverbrauchs waren die Enden des Ofensinnenrohrs während der Experimentdurchführung mit Keramikstopfen verschlossen.

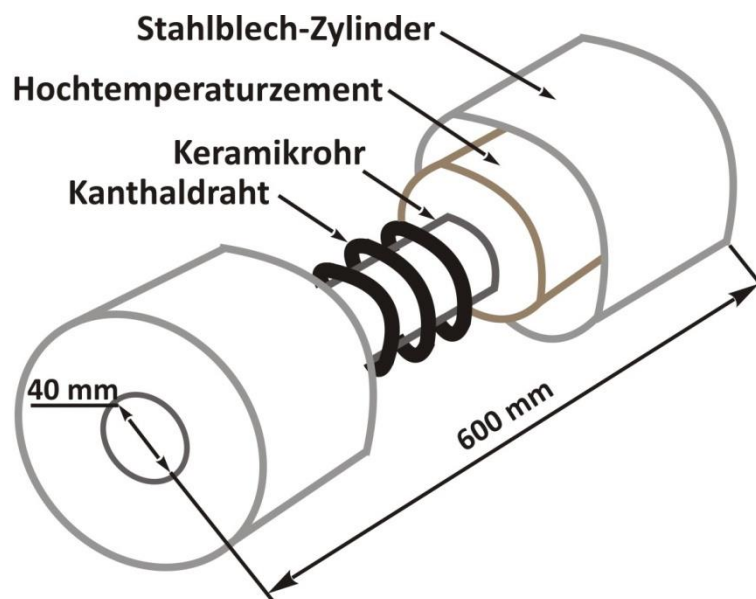


Abbildung 3.4 Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rohroffens.

3.2.4 Alternative Reaktionsbehälter

Bei vielen der durchgeführten Synthesen wurde eine starke Beeinträchtigung der Produktbildung durch Reaktion zwischen den Reaktionsgemengen und Kieselglas beobachtet. In diesen Fällen wurde auf andere Reaktionsgefäße ausgewichen. Gute Ergebnisse wurden durch das Einbringen der Edukte in einen *Metalltiegel* oder durch deren Einwickeln in eine *Metallfolie* erzielt. Für eisen- und cobalthaltige Verbindungen kamen Platintiegeln (Innendurchmesser $\varnothing = 12$ mm, Höhe $H = 14$ mm, *Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG*, Hanau, Deutschland) zum Einsatz. Für Experimente mit kupferhaltigen Verbindungen wurden sogenannte *Kupfer-Bömbchen* mit einem Innendurchmesser $\varnothing = 10$ mm, einer Wandstärke $d = 1$ mm und einer Länge $L = 50$ mm verwendet. Bei einigen Experimenten zur Darstellung von Nickelverbindungen wurde Nickel-Folie (ca. 30×100 mm²) verwendet. Bei Reaktionsführung unter Luftausschluss wurden die oben aufgezählten

Metallbehälter mit den darin enthaltenen Edukten in evakuierte Kieselglasampulle eingeschmolzen (vgl. Abbildung 3.5)



Abbildung 3.5 Evakuierte Ampulle aus Kieselglas mit Kupfer-Bömbchen.

3.2.5 Pelletieren

Das Zusammenpressen von Edukten zu einer kompakten Form bietet bei Festkörperreaktionen viele Vorteile. Zum einen wird erreicht, dass die miteinander reagierenden Feststoffpartikel möglichst viele Berührungsflächen haben, was sich in höheren Reaktionsgeschwindigkeiten widerspiegelt (vgl. Abschnitt 3.1). Zum anderen wird eine Kontaktverringern zur Ampullenwand im Vergleich zum losen Pulver beobachtet, wodurch Reaktionen der Edukte mit der Glaswand eingedämmt werden.

Das Pelletieren der Gemenge aus den Ausgangsverbindungen wurde mittels einer hydraulischen Presse (*Paul-Otto Weber GmbH*, Remshalden, Deutschland) realisiert. Dafür wurden die Edukte zunächst in einem Achat-Mörser innig miteinander verrieben und vorsichtig in die Pressform gegeben (vgl. Abbildung 3.6). Diese wurde daraufhin in die hydraulische Presse eingespannt und für eine Zeitdauer von etwa 15 – 20 Minuten einer Kräfteeinwirkung von maximal $F = 20 \text{ kN}$ ausgesetzt. Die erhaltenen barrenförmigen Presslinge wogen ca. 250 mg und hatten Abmessungen $13 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$.

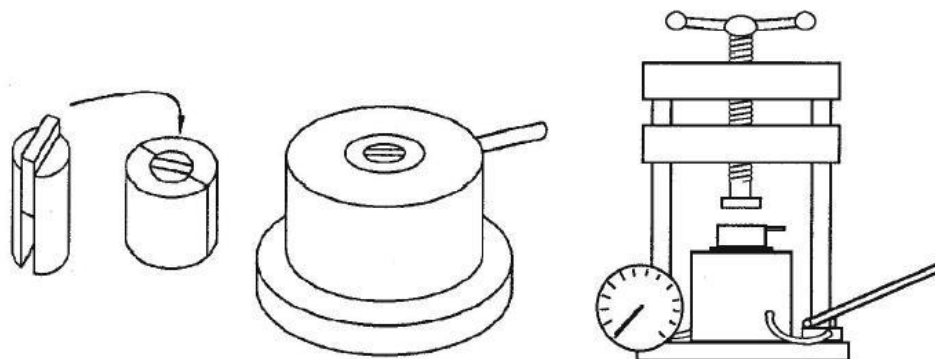


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der hydraulischen Presse mit Pressform nach [136].

4 Analytische Methoden

4.1 Röntgenbeugung

Das Phänomenon der Röntgenbeugung an kristallinen Substanzen wurde von M. VON LAUE 1912 entdeckt [137]. Im gleichen Jahr wurden die experimentellen Anforderungen zur Beobachtung der Röntgenbeugung in einer einfachen mathematischen Form vom W. L. BRAGG formuliert (Gl. 4.1) [138].

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad 4.1$$

n	Beugungsordnung des Röntgenstrahls; natürliche Zahl
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
d_{hkl}	Netzebenenabstand
θ	Einfallswinkel an der Netzebene

Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und dem Einfallswinkel θ ist als BRAGG'sche Gleichung bekannt und stellt den Ausdruck für die konstruktive Interferenz der an Elektronenhüllen der Atome in einem Kristallgitter gebeugten elektromagnetischen Wellen dar. Die Analyse der aufgezeichneten Interferenzmuster dient zum Bestimmen der Struktur kristalliner Verbindungen. In den vergangenen ein hundert Jahren wurden verschiedene Röntgenbeugungstechniken entwickelt und erfolgreich in unterschiedliche Forschungs- und Anwendungsgebiete integriert.

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Proben handelt es sich, bis auf einzelne Ausnahmen um kristalline Substanzen, welche sich durch eine regelmäßige, dreidimensional-periodische Anordnung der Atome in einem Kristallgitter auszeichnen. Aus diesem Grund wurden Röntgenbeugungsmethoden sowohl zur qualitativen und halbquantitativen Pulveranalyse wie auch zur Strukturanalyse der Verbindungen eingesetzt.

4.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Die Pulverdiffraktometrie ist im Laufe des letzten Jahrhunderts als eines der wichtigsten festkörperanalytischen Verfahren etabliert worden [139]. Quantitative Phasenanalytik, Untersuchungen von Epitaxie und Größe der Pulverpartikeln, Bestimmung der Gitterparameter und der Symmetrie von Bravais-Gitter, Lösen und Verfeinern der Kristallstruktur nach Rietveld gehören zu den Anwendungen der Pulverbeugung [140].

Die Charakterisierung mikrokristalliner Proben erfolgte nach der Guinier-Methode. Hierzu wurden die Probensubstanzen in einem Achatmörser fein verrieben und in dünner Schicht auf ein, mit einer röntgenamorphen und durchlässigen Folie versehenes Fenster eines Probenträgers aufgebracht. Für die Röntgenpulveranalyse standen zwei Guinier-Kameras zur Verfügung (Modell FR-552, *Enraf-Nonius*, Delft, Niederlande; Modell G670, *HUBER Diffractionstechnik GmbH & Co. KG*, Rimsting, Deutschland). Die Wellenlänge λ der für die die Beugungsexperimente verwendeten Röntgenstrahlung betrug 1,54059290(5) Å [141]. Zum Erzeugen dieser Cu-K α_1 -Strahlung wird ein von einer Glühkathode stammender Elektronenstrahl durch die angelegte Beschleunigungsspannung $U_B = 40$ kV bei einem elektrischen Strom 25 mA bzw. 30 mA (FR-552- bzw. G670-Guinierkamera) auf eine Kupferanode gelenkt. Beim Abbremsen der Elektronen wird sehr viel Energie frei, welche zu etwa 99% in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Um eine Überhitzung der Anode zu vermeiden, wird diese mit kaltem, gepumptem Wasser gekühlt. Der verbleibende freiwerdende Energieanteil besteht neben der *kontinuierlichen* elektromagnetischen Strahlung (*Bremsstrahlung*) aus *charakteristischer* Röntgenstrahlung mit scharf definierten Wellenlängen. Die Ursache für das Entstehen von charakteristischer Röntgenstrahlung besteht im Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale mit darauffolgendem Schließen der entstandenen Elektronenlücke durch ein energetisch höher liegendes Elektron unter Emission eines Photons (vgl. Abbildung 4.1). Das diskrete Röntgenspektrum ist charakteristisch für das verwendete Anodenmaterial. Die Energie der beobachteten Spektrallinien steht im Einklang mit dem MOSELEY'schen Gesetz (Gl. 4.2) [142].

$$E_{n \rightarrow m} = R \cdot (Z - a)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad 4.2$$

R	Rydberg Konstante
Z	Ordnungszahl
a	Korrektur aufgrund Kernabschirmung
n, m	Schalenummer

Aus historischen Gründen wird die Linie des Übergangs von der L - auf die K -Schale K_α -Linie genannt (vgl. Abbildung 4.1). Entsprechend wird die des $M \rightarrow K$ -Übergangs K_β -Linie sowie die des $M \rightarrow L$ -Übergangs L_α -Linie.

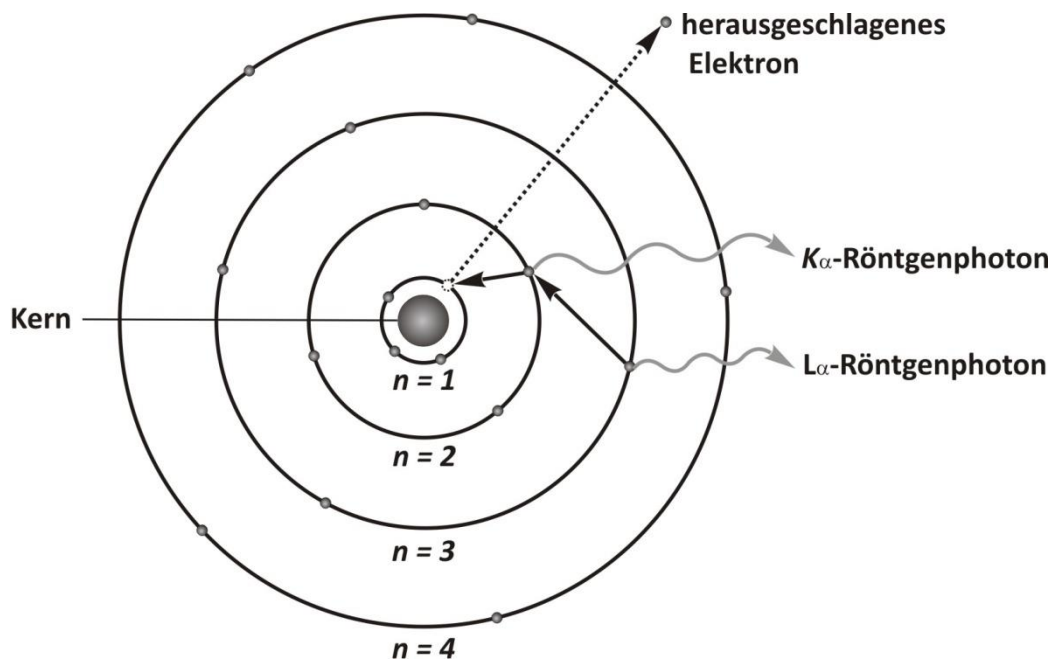


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung zur Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Die zum Anfertigen von Guinieraufnahmen verwendete $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung wird aus dem Gesamtspektrum der Röntgenröhre abgetrennt, indem der Röntgenstrahl an der Netzebenenschar ($h k l = 0 0 2$) eines konkav gekrümmten Quarzkristalls (FR-552-Guinierkamera der Fa. *Enraf-Nonius*) oder der Netzebenenschar ($h k l = 1 0 0$) eines Germaniumkristalls (G670-Guinierkamera der Fa. *HUBER*) gebeugt. Der monochromatisierte *Primärstrahl* dringt zum einen die Probe hindurch und wird vom Primärstrahlfänger ausgeblendet (vgl. Abbildung 4.2). Zum anderen kommt es zur Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und mikrokristallinen Proben und die Röntgenstrahlen werden unter der Einhaltung der BRAGG'schen Gleichung (Gl. 4.1) gebeugt und von dem Detektor, welcher sich in einer lichtdichten Kammer befindet, erfasst. Während der Belichtungszeit von zehn bis zwanzig Minuten wird der Probenhalter auf und ab bewegt, um eine statistische Orientierung der Mikrokristallite in Reflektionsstellung sicherzustellen.

Die geometrischen Randbedingungen der eingesetzten Kameras und die Führung der Röntgenstrahlen bestimmen den Zusammenhang zwischen dem Beugungswinkel und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Brennfleck des Primärstrahls auf dem ausgerollten Film. Dabei entspricht 1 mm Abstand auf dem ausgerollten Film genau 1° in 4θ bzw. in 2θ (FR-552-Guinierkamera der Fa. *Enraf-Nonius*).

Als Detektor wird eine röntgensensitive Speicherfolie (*imaging plate- IP*) verwendet ($178 \times 35 \text{ mm}^2$, Typ BAS-IP MS 2325, *Fuji Photo Film Co. Ltd.*). Die *IP*-Technik macht sich die

lichtinduzierte Photolumineszenz (*photostimulated luminescence* PSL) zunutze [143]. Die verwendeten Speicherfolien bestehen aus einer Kunststoffplatte, welche mit phosphoreszierenden BaFBr:Eu²⁺-Kristallen beschichtet ist. Durch das Auftreffen der gebeugten Röntgenstrahlen wird Eu²⁺ zu Eu³⁺ oxidiert. Dabei werden die ins Leitungsband abgegebenen Elektronen in Bromid-Leerstellen unter Ausbildung von Farbzentren eingeschlossen. Das entstandene latente Bild enthält Informationen über Ort und Intensität der aufgetroffenen Röntgenstrahlung und kann in einem Lesevorgang unter Verwendung eines strichförmigen roten Diodenlaserstrahls ausgelesen werden. Die durch den Laser erzeugte blaue PSL wird von einem Photomultiplier verstärkt und zunächst als analoges Signal registriert. Ein 16-Bit A/D Konverter erlaubt die Digitalisierung der analogen Daten. Für die Auswertung der latenten Bilder der Enraf-Nonius-Kamera wurde ein Laser-Scanner des Typs BAS-1800 II (*Fuji Photo Film Co. Ltd*) verwendet. Die G670-Kamera der Fa. HUBER verfügt über einen im Gehäuse eingebauten Laser-Scanner.

Durch die Belichtung mit einer weißen Halogenlampe lassen sich die verbliebenen Farbzentren unter Rückbildung des zweiwertigen Europiums beseitigen, so dass anschließend die Folie wiederverwendet werden kann.

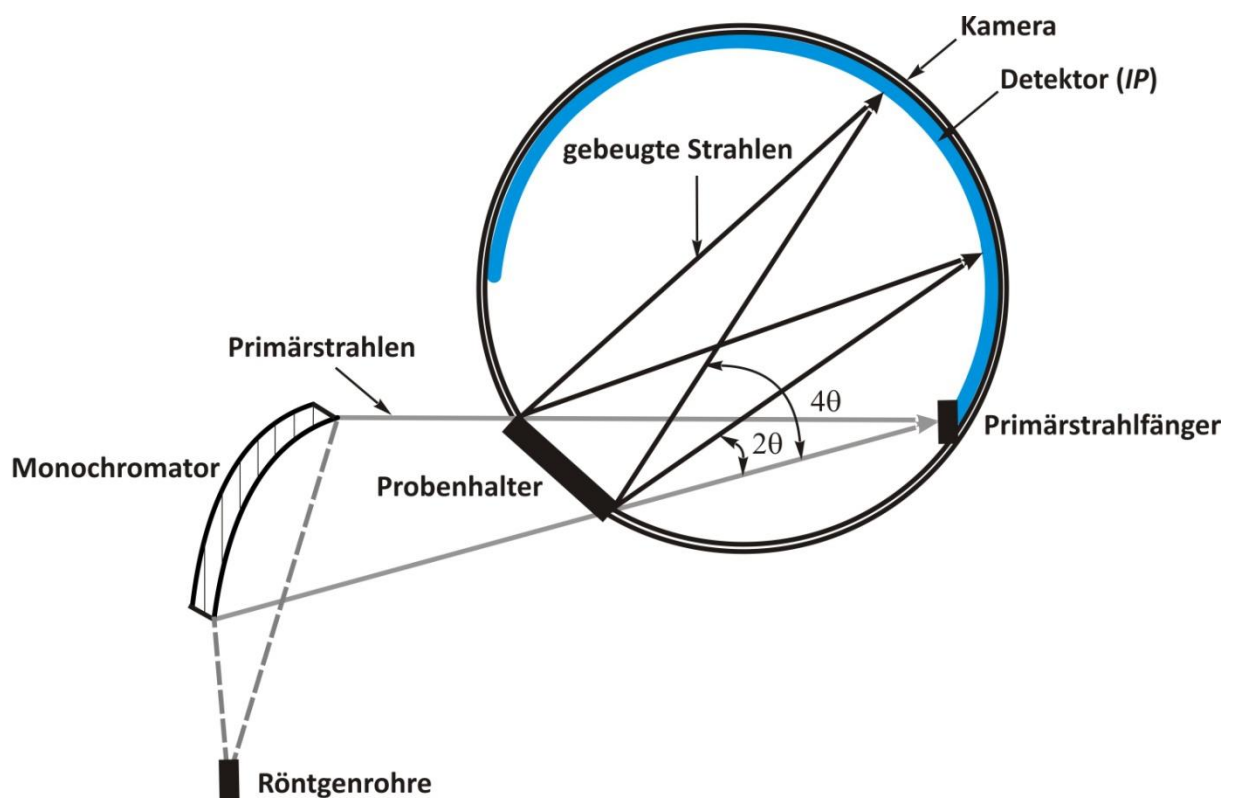


Abbildung 4.2 Schematische Darstellung des Strahlengangs einer Guinier-Kamera.

4.1.2 Auswertung der Pulverbeugungsexperimente

Nach dem Auslesen werden die Intensitäten der Beugungsreflexe durch das Programm AIDA 2.2 [144] (Pulverdaten von FR-552 Guinier-Kamera, Fa. *Enraf-Nonius*) oder durch die Gerätesoftware der G670-Kamera (Fa. *HUBER*) [145] als Funktion des Beugungswinkels in ASCII Format abgespeichert. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Wertepaare wurde das Programm Origin 6.1G [146] verwendet. Die daraus resultierenden Diffraktogramme wurden zur qualitativen Phasenanalyse mit den simulierten Beugungsmustern bekannter Substanzen verglichen. Die für die Simulationen benötigten Kristallstrukturdaten wurden der kristallographischen Datenbank (*Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*) entnommen [147] und mit Hilfe der Computerprogramme LAZY PULVERIX [148] und GINA [149] in die Strichdiagramme umgesetzt. Außerdem besteht die Möglichkeit zum Einlesen und Auswerten der experimentellen Beugungsdaten (ASCII Format) mit Hilfe des Programms Match! [150], welches ebenfalls einen Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme mit Referenzmustern erlaubt. Zusätzlich ist mithilfe von Match! die qualitative Bestimmung der Phasenanteile am Probengemenge, sofern kristallin, möglich. Der Vorteil dieses Programms besteht darin, dass es für die Phasenanalyse neben dem Zugriff auf externe kristallographische Datenbanken wie ICSD [147], CSD [151], PDF-2 [152] auch einen Vergleich mit eigener experimentellen Labordatenbank gestattet.

Die Pulverdiffraktometrie ist auch ein nützliches Werkzeug zur Bestimmung der Gitterparameter kristalliner Phasen. Dafür werden zunächst Beugungsdiagramme von Untersuchungs-substanz mit und Zugabe von α -Quarz (RG: $P3_121$, $a = 4,6764 \text{ \AA}$, $c = 5,2475 \text{ \AA}$ [153]), welcher als interner Standard benutzt wird, angefertigt. Die anfallenden Berechnungen werden mithilfe des Softwarepakets SOS [154] durchgeführt. Dabei übernimmt der Programmteil SOS1 Korrektur der Beugungswinkel anhand der Lagen der Quarzreflexe. Der Programmteil SOS2 führt eine Optimierung der Reflexlagen der Probe nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch, wobei die Kenntnis des Kristallsystems, des Bravais-Typs und die Indizierung der Reflexe erforderlich sind.

4.1.3 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Strukturbestimmung von unbekanntem Verbindungen mittels Beugung an Pulvern gestaltet sich in der Regel schwierig. Die Methode der Kristallstrukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen ist zu einem Routineverfahren entwickelt worden, das detaillierte Aussagen erlaubt und hohe Genauigkeit aufweist [155].

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Einkristalldaten wurden an einem *Kappa*-CCD Vierkreis-Diffraktometer (*Nonius*, Delft, Niederlande) oder an einem X8-Kappa Apex II Vierkreis-Diffraktometer (*Brucker AXS GmbH*, Karlsruhe, Deutschland) gesammelt. Beide Diffraktometer waren mit einer Molybdän-Röntgenröhre (Mo-K α -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und einem Graphit-Einkristall als Monochromator ausgestattet. Als Detektor wurde ein sogenannter CCD-Flächenzähler (*Charge-Coupled-Device*), eingesetzt. Die CCD-Chips bestehen aus einem Halbleiter, welcher mit röntgenempfindlicher Fluoreszenzschicht aus Gadoliniumoxidsulfid $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ beschichtet ist [156]. Das Bild entsteht wenn die Röntgenstrahlung den Szintillator ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) zum Leuchten bringt und die lichtempfindlichen Dioden (Halbleiter) auf die Photonen reagieren.

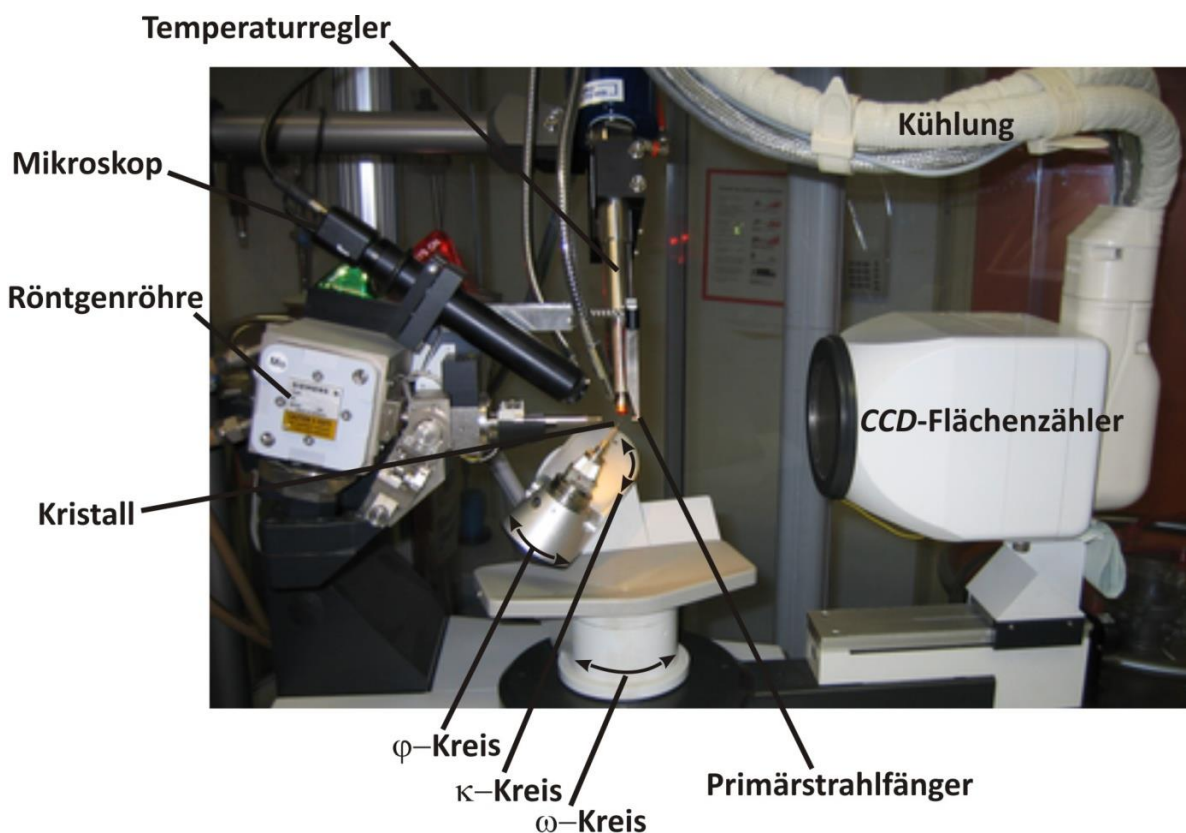


Abbildung 4.3 *Kappa*-CCD Vierkreis-Diffraktometer der Fa. *Nonius* des Instituts für anorganische Chemie, Universität Bonn.

Die Bauweise der verwendeten Vierkreis-Diffraktometer basiert auf der sogenannten *Kappa*-Geometrie [155]. Dank dieser kann der Goniometerkopf um die drei Achsen (ω -Kreis, κ -Kreis, φ -Kreis) gedreht werden (vgl. Abbildung 4.3). An dem Punkt im Raum, an dem sich die drei Achsen mit einer Präzision von $< 10 \mu\text{m}$ schneiden, wird ein Einkristall platziert. Der vierte Kreis (Theta) ist koaxial zum ω -Kreis und trägt den *CCD*-Zähler.

Beugungsexperimente sollen grundsätzlich an qualitativ guten Kristallen erfolgen, um einen guten Datensatz zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Polarisationsmikroskop zur Beurteilung der Qualität der Kristalle verwendet. Mit dessen Hilfe wurden optisch homogene, transparente Kristalle mit möglichst gut ausgebildeten Flächen ausgesucht. Zur Untersuchung wurden diese mithilfe von Klebstoff an der Spitze einer Quarzkapillare befestigt. Diese wurde in einem Träger fixiert, welcher sich auf den Goniometerkopf der Röntgenkamera festschrauben ließ.

Die Sammlung von Einkristalldaten gliederte sich üblicherweise in die folgenden Abschnitte: Zentrierung der Kristalle, Bestimmung von Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten, Profilanalyse und Sammlung von Bragg-Reflexen. Neben einer optischen Zentrierung eines Kristalls auf dem Goniometerkopf wurde eine sogenannte *Reflexzentrierung* zum Auffinden der optimalen Winkelpositionen von 2θ , ω , κ und φ , bei welchen sich Reflexintensitäten signifikant vom Untergrund abhoben, durchgeführt. Diese Prozedere diente zur Bestimmung der genauen Orientierung eines Kristalls im Koordinatensystem des Diffraktometers, *Orientierungsmatrix* M_o . Letztere erhielt die Information über die Abmessungen und räumliche Ausrichtung der reziproken Elementarzelle. Profilanalyse gab eventuell die Hinweise zur Verwachsungen mehrerer Einkristalle. Die Erfassung der Beugungsreflexe an einem für gut befundenen Kristall kam dem Prinzip „So viel wie nötig, so wenig wie möglich“ nahe. Dabei ist eine hohe Güte der gemessenen Reflexe (geringe Standardabweichung σ) bei sinnvoll langer Meßzeit pro Reflex gemeint. Die guten Datensätze entsprachen im Allgemeinen der Faustregel: Zehn unabhängige Reflexe pro freien Strukturparameter. Sehr kleine Kristalle oder die, mit sehr geringer Streukraft, benötigten meistens eine längere Meßzeit und wiesen relativ schlechte Werte R_{int} auf.

4.1.4 Kristallstrukturanalyse

Beugungsexperimente an Einkristallen liefern Basisinformationen über Kristallstruktur: die Gitterparameter der Elementarzelle und eine Auswahl der in Frage kommenden Raumgruppen. Zur Bestimmung der Atomlagen in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle, soll die Kristallstruktur oder, exakter ausgedrückt, das *Phasenproblem* gelöst werden.

Bei Wechselwirkung zwischen einem Kristall, welcher als dreidimensional-periodische *Elektronendichtefunktion* ρ_{xyz} (Gl. 4.3) [155] beschrieben werden kann, und dem kohärenten Röntgenstrahl wird der letztere durch Interferenzerscheinungen in die einzelnen Streuwellen $F_o(hkl)$ zerlegt.

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot e^{-2\pi(hx+ky+lz)} \quad 4.3$$

V	Volumen der Elementarzelle
X, Y, Z	Atomkoordinaten in der Elementarzelle
h, k, l	MILLER'schen Indices; natürliche Zahlen

In Analogie zur Fourieranalyse kann bei Kenntnis von Amplitude und Phase der Einzelwellen $F_o(hkl)$ die Kristallstruktur über Fouriersynthese zurückberechnet werden. Allerdings liefern die Einkristalluntersuchungen nur die Beträge der Fourierkoeffizienten $|F_o(hkl)|$, sprich die Amplitude der Streuwelle. Die Phaseninformation geht verloren. Dieses Phasen- oder Vorzeichenproblem wird nach der heuristischen *trial and error* (Versuch und Fehler) Vorgehensweise gelöst. Dabei ist die Ableitung eines *Strukturmodells*, das konkrete Atomlagen xyz , bezogen auf eine bestimmte Raumgruppe enthält [155], anhand von kristallchemischen Überlegungen entweder aus der *Pattersonfunktion* [157, 158] oder über die *Direkten Methoden* [159] möglich.

Bei der Patterson- oder Schweratommethode erfolgt die Ableitung der Atompositionen aus den *Pattersonkarten*. Hierfür wird für die Pattersonfunktion P_{uvw} [155] eine Fouriersynthese, entsprechend der Elektronendichtefunktion (Gl. 4.3) durchgeführt, wobei hier die gemessenen F_o^2 -Werte als Fourierkoeffizienten eingehen, Gl. 4.4.

$$P_{uvw} = \frac{1}{V^2} \cdot \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad 4.4$$

u, v, w	Koordinaten im <i>Pattersonraum</i>
V	Volumen der Elementarzelle

Dadurch, dass in den F_0^2 -Werten keine Phaseninformationen enthalten sind, liefert die Pattersonsynthese nur die *interatomaren Abstandsvektoren* im realen Raum. Die berechneten Maxima der Pattersonfunktion markieren die Endpunkte dieser Abstände und errechnen sich aus dem Produkt der Ordnungszahlen Z_i der beteiligten Atome. Sie werden in Form von sogenannten *Pattersonkarten (Patterson maps)* dargestellt. Über die Lokalisierung der Schweratome auf den zentrosymmetrischen Pattersonkarten wird meistens die Kristallstruktur gelöst.

Allerdings stößt diese Methode auf ihre Grenzen, wenn die Struktur aus vielen ähnlich schweren Atomen besteht. Hier ist die Strukturlösung mithilfe der *Direkten Methoden* von Vorteil. Dieses Verfahren basiert im Wesentlichen auf zwei Eigenschaften der Elektronendichteverteilung: die Elektronendichte ist überall im Raum positiv und ist diskret im Raum verteilt. Aus der zweiten Bedingung leitete SAYRE 1953 eine wichtige Beziehung unter der Annahme einer Gleichatomstruktur ohne Thermalbewegung her [160], Gl. 4.5.

$$E_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} E_{h'k'l'} \cdot E_{h-h',k-k',l-l'} \quad 4.5$$

$E_{hkl}, E_{h'k'l'}, E_{h-h',k-k',l-l'}$ *normalisierte Strukturfaktoren* oder E-Werte

k berechenbare Konstante

E-Werte sind Erwartungswerte für Strukturamplituden unter der Annahme, dass das Streuvermögen der Atome unabhängig von Beugungswinkel 2θ ist.

Von Nobelpreisträgern (1985) KARLÉ und HAUPTMANN wurde das von SAYRE gefundene Prinzip zu einer praktikablen Methode zur Bestimmung von Kristallstrukturen weiterentwickelt [161]. Für die zentrosymmetrischen Strukturen reduziert sich das Phasenproblem auf das Vorzeichen Problem und kann mithilfe einer sogenannten *Tripel-Produkt-Beziehung (Triplet* oder Σ_2 -Beziehung) beschrieben werden, Gl. 4.6.

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h',k-k',l-l'} \quad 4.6$$

Σ_1 -Beziehung ist ein Spezialfall der Triplet-Beziehung und tritt ein, wenn die Reflexe $E_{h'k'l'}$ und $E_{h-h',k-k',l-l'}$ identisch sind, Gl. 4.7. Ein solches Reflexpaar liefert (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit) direkt das Vorzeichen eines Reflexes.

$$S_{2h2k2l} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h',k-k',l-l'} \quad 4.7$$

Bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen wird die *Tangensform* der Sayre-Gleichung verwendet, welche den Ausdruck zur Beziehung zwischen den Phasenwinkeln liefert, Gl. 4.8.

$$\Phi_{hkl} \approx \Phi_{h'k'l'} \cdot \Phi_{h-h', k-k', l-l'} \quad 4.8$$

Beide Methoden zur Strukturlösung sind im Programm SHELXS-97 [162] implementiert. Aufgrund der Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kristalle erfolgte die Strukturbestimmung mittels der Direkten Methoden. Die Optimierung der erhaltenen Strukturmodelle erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate (*least squares*) und wurde mithilfe des Programms SHELXL-97 [162] realisiert. Dabei erfolgt die Beurteilung darüber, wie gut ein Strukturmodell ist, anhand der *Zuverlässigkeitsfaktoren* oder *R-Werte* (*residuals*). Die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten (*observed*) $|F_o|$ und berechneten (*calculated*) $|F_c|$ Strukturamplituden wird durch den *konventionellen R-Wert* wiedergegeben (Gl. 4.9) [155].

$$R = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad 4.9$$

Der konventionelle *R-Wert* berücksichtigt nicht die Gewichte, welche bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden. Deswegen wird zusätzlich noch der gewogene *Zuverlässigkeitsfaktor* ωR oder ωR_2 berechnet. Es wird dabei unterschieden, ob das Modell gegen $|F_o|$ (Gl. 4.10) oder gegen $|F_o|^2$ (Gl. 4.11) verfeinert wurde [155].

$$\omega R = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega \Delta_1^2}{\sum_{hkl} \omega F_o^2}} \quad 4.10$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \omega (F_c^2)^2}} \quad 4.11$$

Als weiteres Kriterium zur Beurteilung der Richtigkeit des erhaltenen Strukturmodells dient der *Gütefaktor* S (*Goof*, **Goodnes of fit**), welcher die Anzahl der Reflexe m und die Anzahl der Parameter n berücksichtigt (Gl. 4.12) [155].

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega \Delta^2}{m - n}} \quad 4.12$$

Bei einer Strukturverfeinerung werden *R-Werte* von deutlich unter 10% und *S-Werte* nahe 1 angestrebt. Außerdem werden die interatomaren Abstände und Winkel sowie Restelektronendichte und Atomauslenkungsparameter zur Beurteilung der Qualität des erhaltenen Kristallstrukturmodells herangezogen.

4.2 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

Bei spektroskopischen Analysemethoden werden physikochemischen Eigenschaften von Bestandteilen der Materie (Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen) durch ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung untersucht. Je nach Energie der elektromagnetischen Strahlung, welche in Beziehung zur Wellenlänge λ bzw. Frequenz ν steht (Gl. 4.13) [60], werden in Feststoffen unterschiedliche Prozesse ausgelöst.

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad 4.13$$

h Plancksches Wirkungsquantum, (J·s)

c Lichtgeschwindigkeit, (m·s⁻¹)

4.2.1 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX)

Für viele während dieser Arbeit durchgeführte Experimente war die Frage, ob Silizium aus dem Ampullenmaterial in die Probensubstanzen eingebaut wurde, von großer Bedeutung. Die Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung durch das Einwirken eines Elektronenstrahls auf die Probe bildet die Grundlage der *EDX-Analyse (Energy Dispersive X-Ray spectroscopy)* und erlaubt die qualitative und chemische Analyse [163, 164]. Das Herausschlagen von Elektronen aus einer inneren Atomschale als Folge der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenstrahl und der Probensubstanz, löst einen Sekundärprozess aus, sogenannte *Röntgenfluoreszenz*. Die entstandene Lücke wird durch Elektronen einer äußeren Schale unter Emission eines elementspezifischen Röntgenquants gefüllt (vgl. Abschnitt 4.1.1, Abbildung 4.1). Dabei emittierte Röntgenquanten werden von einer lithiumdotierten Silizium-Diode detektiert und computerunterstützt ausgewertet.

Die *EDX*-Untersuchungen erfolgten an einem Rasterelektronenmikroskop (Modell: DSM 940, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) mit einem *EDX*-Detektor (Modell: PV 9800, EDAX Inc., Mahwah, USA). Dabei ist eine Quantifizierung von Elementen die schwerer als Natrium ($Z > 11$) sind, möglich. Als Probenträger dienen Messingteller, welche mit Doppelklebefolie versehen werden. Nichtleitende Proben werden durch eine Kathodenzerstäubung (*sputtering*) mit Gold beschichtet.

4.2.2 UV/vis/nIR-Spektroskopie

Mit nur wenigen Ausnahmen zeichnen sich die im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Übergangsmetallphosphate durch charakteristische Farben aus. Diese resultieren aus Elektronenübergängen in der nicht abgeschlossenen *d*-Elektronenschale durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung aus dem nahen Infrarot ($4000 \leq \tilde{\nu} \leq 12500 \text{ cm}^{-1}$), dem sichtbaren Bereich ($12500 \leq \tilde{\nu} \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$) und ultravioletten Bereich ($\tilde{\nu} > 25000 \text{ cm}^{-1}$). Dabei sind vor allem zwei Arten von Elektronenübergängen von Bedeutung:

- *d-d*-Elektronenübergänge, welche in einem Ion bei der Anregung eines Elektrons in einen Zustand höherer Energie beobachtet werden;
- *Charge-Transfer*-Übergänge, welche bei der Anregung von einem Elektron im Atom einer Sorte in einen energetisch höheren Zustand eines benachbarten Atoms beobachtet werden.

Energie, die zum Anregen dieser Übergänge benötigt wird, kann auf zwei verschiedene Arten gemessen werden. Bei der *Remissionsspektroskopie* wird die reflektierte Strahlung im Vergleich zu einem Standard (Bariumsulfat) bestimmt. Bei der *Absorptionsspektroskopie* wird die Menge der von einer Probe in Transmission absorbierten Strahlung ermittelt. Beide Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Aufnahme von UV/vis/nIR-Spektren der hergestellten farbigen Phosphate verwendet.

Für remissionsspektroskopische UV/vis-Untersuchungen wurde ein modernisiertes Spektralphotometer (Modell: Cary-17, OLIS Inc., Bogart, USA) mit einer Halogenlampe als Lichtquelle und einem Gitter als Monochromator verwendet. Die Besonderheit dieses Spektrometers besteht darin, dass die mit Magnesiumoxid ausgekleidete Photometerkugel (*Ulbrichtkugel*), nur die senkrecht zum Strahlengang reflektierten Strahlen zum Detektor durchlässt [165] (vgl. Abbildung 4.4). Zum Minimieren der systematischen Messfehler wird von der Probe reflektierte Strahlung relativ zu einem Weißstandard (BaSO_4 , Merck, Darmstadt, Deutschland) gemessen. Die Auswertung von Messdaten erfolgt nach der *Kubelka-Munk Theorie* [166]. Den mathematischen Ausdruck dieser Theorie stellt die sogenannte *Kubelka-Munk Funktion* dar, welche die Remission der Probe (R_∞) in eine Beziehung zu zwei wellenabhängigen Materialkonstanten, dem Absorptions- (K) und dem Streukoeffizienten (S) bringt, Gl. 4.14.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad 4.14$$

$F(R_{\infty})$	Remissionsgrad
R_{∞}	Remission, diffuse Reflexion einfallender Strahlung bei unendlich großer Schichtdicke; $R_{\infty} = R_{\text{Probe}}/R_{\text{Standard}}$
K	Absorptionskoeffizient (cm^{-1})
S	Streukoeffizient (cm^{-1})

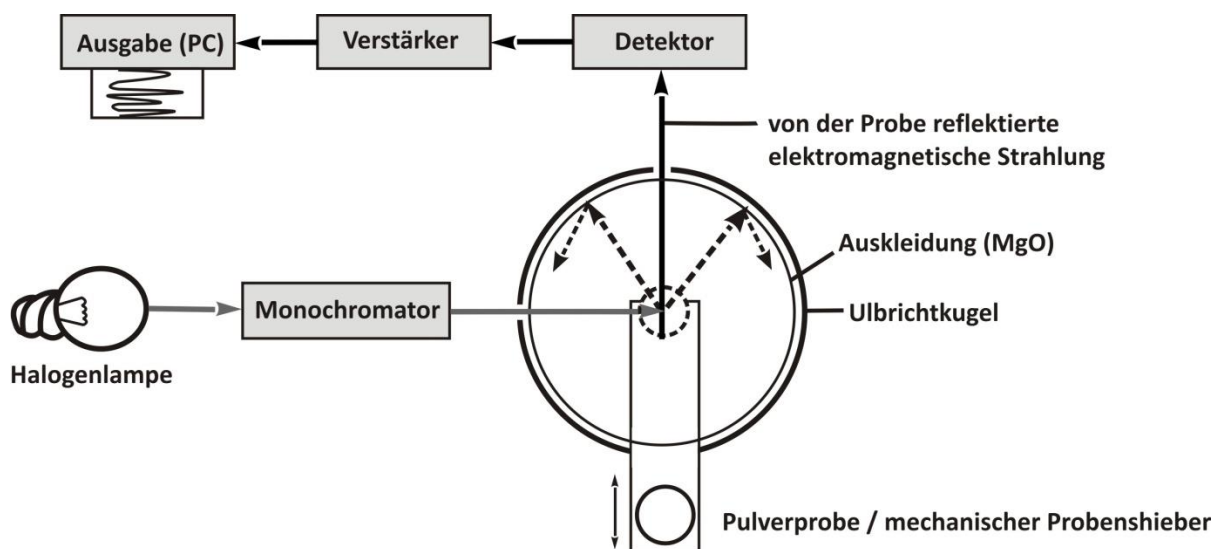


Abbildung 4.4 Schematisierte Darstellung des Spektralphotometers Cary-17 (OLIS Inc.); Ansicht von oben.

Bei stark absorbierenden farbigen Substanzen werden die Proben durch Zugabe von Bariumsulfat verdünnt, damit keine Abweichungen vom linearen Verhalten der Kubelka-Munk-Funktion von der Pigmentkonzentration auftreten [167]. Zur graphischen Darstellung wird der Remissionsgrad gegen die Wellenlänge bzw. gegen die Wellenzahl aufgetragen. Die Interpretation der Spektren erfolgt nach der *Ligandenfeldtheorie*. Den beobachteten Banden werden unter Berücksichtigung von *Laporte-* und *Spinverbot* bestimmte Elektronenübergänge zugeordnet (vgl. Abschnitt 9.2.3).

Die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen im *UV/vis/nIR* Bereich wurden an einem Einkristall-Spektralphotometer CARY-17 durchgeführt, welches von der Research School of Chemistry, Canberra, Australien, entworfen und angefertigt wurde (vgl. Abbildung 4.5) [168, 169]. In diesem Spektralphotometer, welches nach dem Einstrahlprinzip funktioniert, wird

eine Halogenlampe als Lichtquelle eingesetzt. Als Detektor für den *UV/vis*-Spektralbereich ($12500 \leq \tilde{\nu} \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$) wird ein Photomultiplier verwendet. Für die Messungen im *nIR* ($4000 \leq \tilde{\nu} \leq 12500 \text{ cm}^{-1}$) wird eine Germanium-Photodiode eingesetzt. Ein eingebauter Polarisationsfilter erlaubt Messungen mit horizontaler sowie vertikaler Polarisation des eingestrahlten Lichtes.

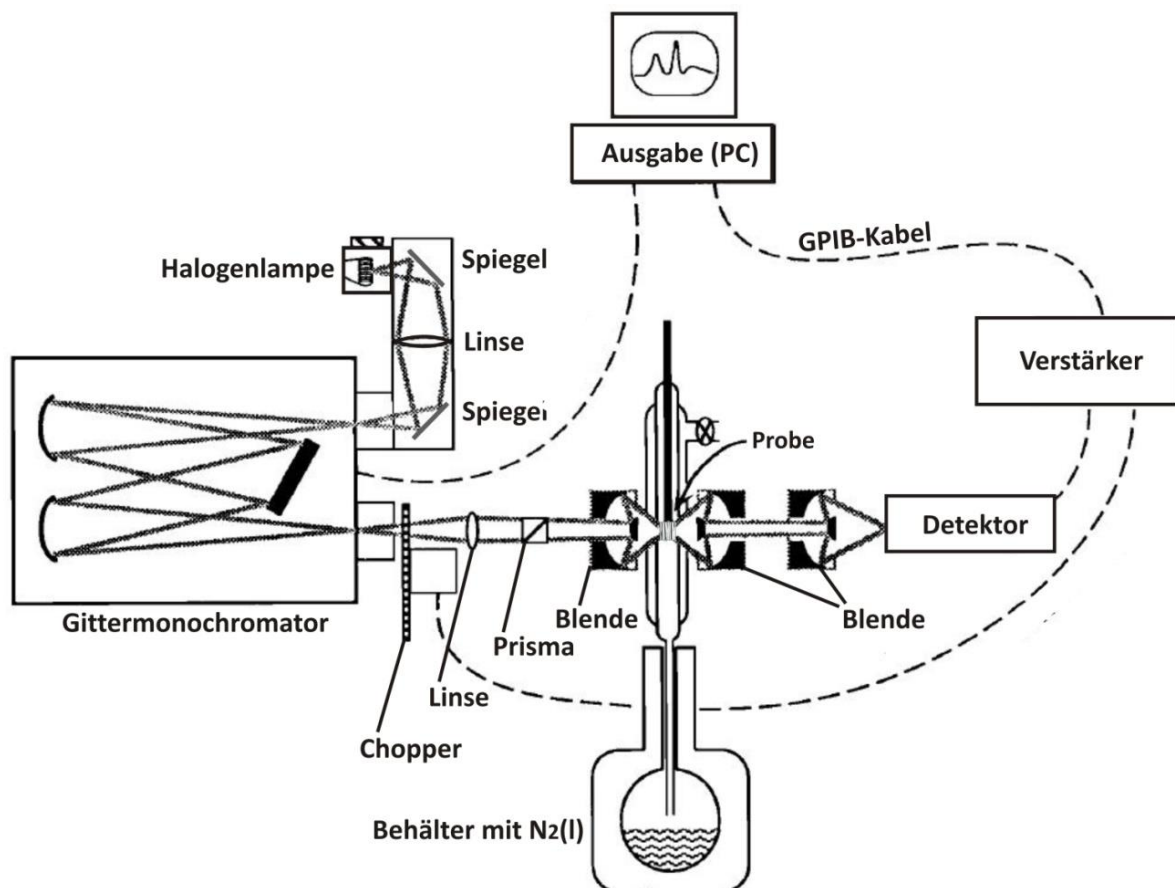


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung der Bauweise des Spektralphotometers CARY-17 nach [168, 169].

Die Bauweise des Spektralphotometers erfordert vor jeder Messung die Aufnahme von Referenz- bzw. Basislinienmessung (*baseline*). Zur Auswertung der Messergebnisse werden die Signalintensitäten des Probenkristalls (I) und der Referenzmessung (I_0) ins Verhältnis gesetzt. Die logarithmische Funktion von I/I_0 wird als Absorption (veraltet: Extinktion) bezeichnet und steht nach dem LAMBERT-BOUGUER-BEER'schen Gesetz im linearen Zusammenhang zu der Konzentration c , der Schichtdicke l und dem Absorptionskoeffizient ϵ der Probe [170, 171, 172], Gl. 4.15. Zur graphischen Darstellung der Spektren wird die Absorption gegen die Wellenzahl aufgetragen.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad 4.15$$

Bei den spektroskopischen Untersuchungen an Festkörpern ist die Konzentration c als Stoffmenge n der Chromophore in der Elementarzelle pro Volumen V_{EZ} dieser Zelle definiert. So würde sich die Konzentration des Chromophors A im Festkörper A_aB_b gemäß Gl. 4.16 berechnen lassen.

$$c = \frac{a \cdot Z}{N_A \cdot V_{EZ}} \quad 4.16$$

Z Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

N_A Avogadro-Konstante

4.2.3 Kernspinresonanzspektroskopie an Festkörpern

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment eines Atomkerns und dem äußeren magnetischen Feld stellt die Basis der Kernresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance* - NMR) dar. Die Voraussetzung für NMR besteht darin, dass die untersuchten Atomkerne einen von Null verschiedenen Kernspin $I \neq 0$ aufweisen. Dies ist der Fall bei den ug , gu oder uu Kernen (g : gerade Ordnungs- bzw. Kernladungszahl; u : ungerade Ordnungs- bzw. Kernladungszahl) [173]. Der Kerndrehimpuls bzw. Kernspin ist proportional zum magnetischen Moment μ [174], Gl. 4.17.

$$\mu = g_N \beta_N \hbar \cdot I = \gamma \hbar \cdot I \quad 4.17$$

g_N Kern-g-Faktor, dimensionslos

β_N Kernmagneton ($T^{-1} \cdot s^{-1}$)

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

γ gyromagnetisches Verhältnis ($T^{-1} \cdot s^{-1}$)

Wenn ein Atomkern mit einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ zur Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 gebracht wird, so spalten die möglichen Energieniveaus dieses Kerns auf. Dieses sogenannte *Kern-Zeeman-Effekt* wird durch Gl. 4.18 beschrieben [174, 175].

$$E = -\vec{\mu} \times \vec{B}_0 = -\gamma B_0 m_z \hbar \quad 4.18$$

$m_z = -I, \dots, +I$ magnetische Quantenzahl

Neben dem Kern-Zeeman-Effekt, bewirkt das äußere Magnetfeld die Ausrichtung der Kernspins entlang der Magnetfeldlinien (z-Achse im Laborkoordinatensystem) und dessen Präzession mit der *Lamor-Frequenz* ν_L (vgl. Abbildung 4.6). Dabei steht die Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus im Zusammenhang mit der Lamor-Frequenz entsprechend Gl. 4.19 [174].

$$\Delta E = h \cdot \nu_L \quad 4.19$$

h Plancksches Wirkungsquantum

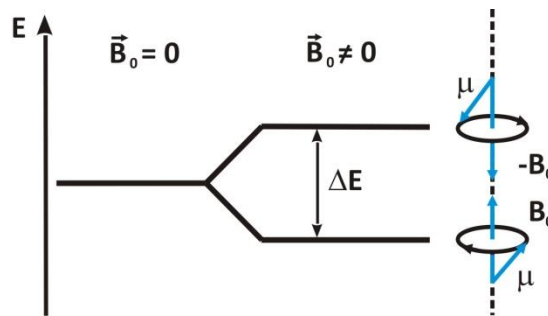


Abbildung 4.6 Schematische Darstellung der Energieaufspaltung infolge des Kern-Zeeman-Effekts.

Im thermischen Gleichgewicht wird der energieärmere α -Zustand etwas stärker als der energiereichere β -Zustand besetzt. Das resultiert in einer Nettomagnetisierung \vec{M}_0 der Probe in einem äußeren Magnetfeld. In einem NMR-Experiment, welches erstmals von den Nobelpreisträgern (1952) BLOCH und PURCELL durchgeführt wurde [176, 177], wird ein kurzer Radiowellenpuls mit der Lamor-Frequenz auf die Probe gesendet, was zur Änderung der Besetzungszahlen gegenüber der thermischen Gleichgewichtsverteilung nach der Boltzmann-Gleichung führt, Gl. 4.20.

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\Delta E/kT} = e^{-h\nu_L/kT} \quad 4.20$$

N_α, N_β Besetzungszahl der Energiezustände (dimensionslos)

k Boltzmann-Konstante ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T Temperatur (K)

Nach Abschalten der Radiowellenstrahlung kehren die angeregten Atomkerne in den Gleichgewichtsverteilungszustand zurück und senden dabei ein charakteristisches

Kernspinresonanzsignal aus. Die zeitliche Änderung der radiowelleninduzierten Magnetisierung wird durch die *Bloch-Gleichungen* wiedergegeben, Gl. 4.21 [174].

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0) - \frac{M_x \hat{x} + M_y \hat{y}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \hat{z}}{T_1} \quad 4.21$$

T_1 - longitudinale Spin-Gitter-Relaxationszeit

T_2 - transversale Spin-Spin-Relaxationszeit

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 gibt an, wie schnell die Kernspins ihre Energie an die Kernumgebung abgeben und sich in Richtung der Magnetfeldlinien ausrichten. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist im Allgemeinen kleiner als T_1 und zeigt, wie schnell die Energie zwischen den einzelnen Spins ausgetauscht wird.

Die exakte Resonanzfrequenz wird in charakteristischer Weise von der elektronischen Umgebung des Atomkerns beeinflusst, Gl. 4.22 [173].

$$\Delta\nu = \delta \cdot \nu \cdot 10^6 \quad 4.22$$

δ chemische Verschiebung (dimensionslos)

Bei NMR-Experimenten an Festkörpern ist die Resonanzfrequenz eines Atomkerns abhängig von seiner Orientierung im Magnetfeld. Somit ist auch die chemische Verschiebung der Atomkerne einer Pulverprobe anisotrop und wird über einen Tensor mit drei Hauptachsen σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} definiert. Aus praktischen Überlegungen wird dieser Tensor durch die Transformation in ein *PAS*-Koordinatensystem (*principal axis system*) diagonalisiert, Gl. 4.23 [178].

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \bar{\sigma} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{2}{3} \Delta\sigma \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \eta \frac{2}{3} \Delta\sigma \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad 4.23$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad \text{isotroper Mittelwert der Abschirmung}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \text{Anisotropie}$$

$$\eta = \frac{3}{2} \frac{(\sigma_{22} - \sigma_{11})}{\sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})} \quad \text{asymmetrischer Parameter der Abschirmung}$$

Neben der Anisotropie der Kernumgebung stellen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Kernspins eine Ursache zur Verbreiterung der Resonanzlinien dar. Die von ANDREW [179] und LOWE [180] entwickelte Technik der Probenrotation um den „magischen Winkel“ (*magic angle spinning*, MAS) stellt eine Möglichkeit zur Verschmälerung der Linienbreiten und zur Verbesserung der Auflösung der Festkörper-NMR-Spektren dar [181]. Bei der MAS-Technik wird eine Pulverprobe mit hoher Frequenz um den Winkel θ_{MAS} zum B_0 -Feld rotiert, wobei die Ausrichtung der Kernspins im zeitlichen Mittel genau diesen Winkel einnimmt. Die winkelabhängige Terme der Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Beiträge der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden dabei herausgemittelt. Der magische Winkel errechnet sich aus dem winkelabhängigen Term $(3\cos^2\theta - 1)$ nach Gl. 4.24.

$$\theta_{MAS} = \arccos\sqrt{\frac{1}{3}} = 54,7^\circ \quad 4.24$$

Die resultierenden MAS-NMR-Spektren zeigen schmalere Linien bei den Werten des isotropen Anteils des Verschiebungstensors. Diese Werte von $\bar{\sigma}$ entsprechen dabei der in Flüssigkeiten messbaren isotropen chemischen Verschiebung $\delta(I)$ gemäß Gl. 4.25.

$$\delta(I) = -\frac{1}{3}\bar{\sigma} \quad 4.25$$

Für die kernspinresonanzspektroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Infinity+ Spektrometer (9,4 T, Varian Inc., Palo Alto, USA) verwendet. Der Doppelresonanzprobekopf aus Zirkonia ($\varnothing = 4$ mm) wurde zum Rotieren der Proben mit Rotationsfrequenz $3 \leq \omega_{rot} \leq 12$ kHz um den Winkel $\theta_{MAS} = 54,7^\circ$ zum B_0 verwendet. Zur Aufnahme der ^{31}P MAS-NMR Spektren wurde ein $\pi/2$ -Puls (Länge $\approx 2,3$ μs ; Spektralbreite ≈ 200 kHz; Meßzeit ≈ 40 ms; Verzögerungszeit ≈ 3600 s) mit einer $90^\circ - \tau - 90^\circ$ Echo-Sequenz verwendet. Als externer Standard diente 85%-ige Phosphorsäure (^{31}P NMR; $\delta = 0$ ppm).

Die ^{31}P MAS-NMR Spektroskopie eignet sich besonders gut für die Verbindungen, welche ausschließlich diamagnetische Atome enthalten. Neben der Unterscheidung zwischen unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen (para- oder diamagnetisch) können mithilfe dieser empfindlichen Untersuchungsmethode Aussagen betreffend der Anzahl und dem Kondensationsgrad von Phosphatgruppen getroffen werden.

4.3 Magnetische Messungen

In *diamagnetischen* Substanzen sind alle Elektronen gepaart. Das magnetische Moment solcher Proben ist gleich null, da sich die einzelnen magnetischen Momente der Elektronen gegenseitig kompensieren. Diamagnetisches Verhalten bewirkt eine schwache Abstoßung der Probe durch das äußere Magnetfeld und wird für alle Substanzen als sogenannte *diamagnetische Korrektur* berücksichtigt [182]. *Paramagnetische* Substanzen besitzen aufgrund des Vorhandenseins von ungepaarten Elektronen ein endliches magnetisches Moment. Diese werden vom äußeren Magnetfeld angezogen.

Die Wechselwirkung einer Substanz mit dem äußeren Magnetfeld wird als Magnetisierung M bezeichnet, wobei für geringe Feldstärken H die Beziehung gemäß Gl. 4.26 gilt [57].

$$M = \chi \cdot H \quad 4.26$$

χ magnetische Suszeptibilität (Aufnahmefähigkeit), dimensionslos

Der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität χ^D ist unabhängig von Temperatur und Feldstärke. Die Temperaturabhängigkeit des paramagnetischen Anteils χ^P kann häufig mithilfe des CURIE-WEISS-Gesetzes beschrieben werden, Gl. 4.27 [182].

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad 4.27$$

C Curie-Konstante

Θ Curie-Weiss-Temperatur

Neben dem CURIE-WEISSschen Verhalten der paramagnetischen Substanzen, wird zwischen *ferromagnetischen* und *antiferromagnetischen* Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur unterschieden (vgl. Abbildung 4.7)

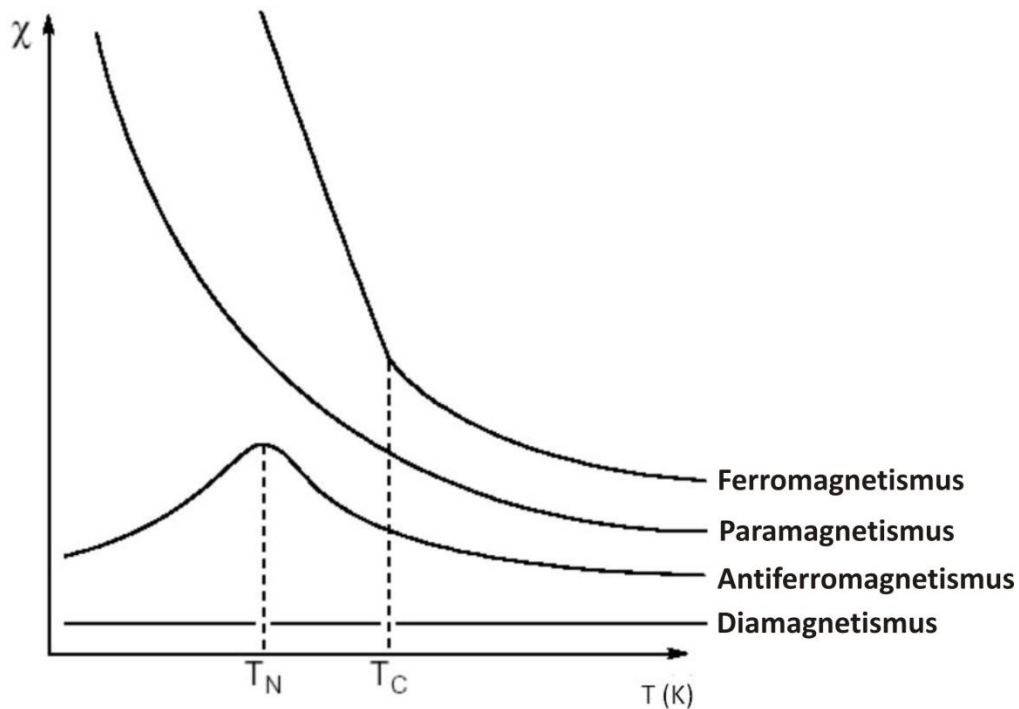


Abbildung 4.7 Schematische Darstellung der Abhängigkeit $\chi = f(T)$ für verschiedene magnetische Verhalten; Curie Temperatur: T_C , Néel Temperatur: T_N . (Quelle: [183]).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die magnetische Suszeptibilitäten der Phosphate experimentell mithilfe einer Gouy'schen-Waage bestimmt (vgl. Abbildung 4.8). Bei dieser Methode wurde die Untersuchungssubstanz in einem Glasröhrchen ($l = 10 \text{ mm}$) in ein inhomogenes Magnetfeld H eingebracht. Die Magnete waren dabei so angeordnet, dass der Gradient des magnetischen Feldes im Bereich der Probe konstant war. Bei den magnetischen Messungen wurde die Kraft (Δm), mit welcher eine Probe durch das Feld H hineingezogen oder hinausgedrückt war, gemessen. Die „Massenänderung“ der Probensubstanz steht im Zusammenhang mit der Feldstärke H_{max} und der Suszeptibilität χ gemäß Gl. 4.28 [182].

$$\chi = \frac{2\Delta m \cdot g \cdot l}{\mu_0 \cdot m_p \cdot H_{max}^2} \quad 4.28$$

g	Fallbeschleunigung
μ_0	magnetische Feldkonstante
m_p	Masse der Probe

Anhand von gemessenen Suszeptibilitäten wurde das magnetische Moment der Probe nach Gl. 4.29 berechnet [57].

$$\mu_{\text{eff.}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \cdot \beta^2}} \cdot \sqrt{\chi \cdot T} = 2,83 \sqrt{\chi \cdot T} \quad 4.29$$

β	Bohrsches Magneton
k	Boltzmann-konstante
N_A	Avogadro-Konstante

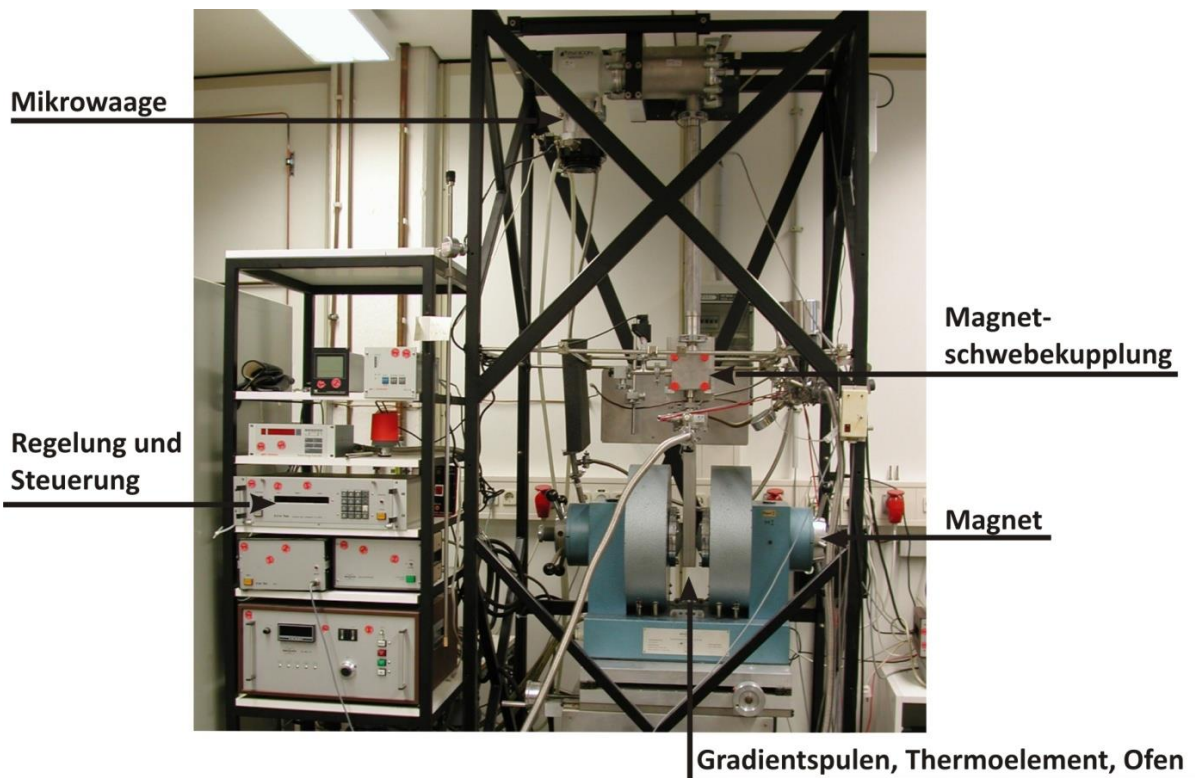


Abbildung 4.8 Gouy-Waage an dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Für Verbindungen der $3d$ -Metalle kann der experimentelle Wert $\mu_{\text{eff.}}$ mit dem theoretischen *spin-only* Wert verglichen werden, Gl. 4.30 [57].

$$\mu_{\text{spin only}} = g_e \cdot \sqrt{S(S+2)} \quad 4.30$$

S	Spinmoment, identisch mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen
g_e	LANDÉ-Faktor

Für die untersuchten Übergangsmetallphosphate zeigten die experimentellen Werte eine Abweichung gegenüber den *spin-only* Werten. Richtung und Betrag dieser Abweichungen wurden anhand von strukturellen Daten der Verbindungen diskutiert (vgl. Abschnitt 10.2).

4.4 Thermische Analysemethoden

Die thermische Analysemethoden befassen sich mit der Bestimmung temperaturabhängiger Umwandlungen, die sich durch kalorische und/oder gravimetrische Effekte zu erkennen geben, während die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird. Übliche Methoden der thermischen Analyse sind die *Thermogravimetrie (TG)*, die *Differentialthermoanalyse (DTA)* und die *Differential-Scanning Calorimetrie (DSC)*.

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Massenänderung einer Probe in inerter Atmosphäre als Funktion der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Zu den typischen physikalischen und chemischen Vorgängen, die mittels TG registriert werden, gehören Verdampfungs-, Entwässerungs- und Zersetzungsreaktionen [184].

Bei der Differentialthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer inerten Referenzsubstanz im Laufe eines genau definierten Temperaturprogramms gemessen [57]. Mithilfe der DTA-Methode werden kalorische Effekte wie Rekristallisation, Zersetzung, Phasenumwandlung oder Aufschmelzen der Probe detektiert. Das Prinzip der DTA besteht darin, dass beim Auftreten dieser thermischen Effekte die der Probensubstanz zugeführte Wärme nicht wie bei der Referenzsubstanz zum Temperaturanstieg beiträgt, sondern als latente Umwandlungswärme gespeichert wird. Daraus resultierende Temperaturdifferenz hängt schließlich nur davon ab, ob der thermische Effekt endotherm oder exotherm ist. Die Vorzeichen der beobachteten Vorgänge sind konventionsgemäß festgelegt. So ist der „Aus Schlag“ der DTA-Kurve bei einem exothermen Effekt in der Probe negativ während der bei einem endothermen Effekt positiv ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden differenzialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungsmethoden gleichzeitig auf dieselbe Probe angewandt. Für die Messungen wurde ein Thermoanalysator (Modell: STA 429, NETZSCH GmbH, Selb, Deutschland) verwendet. Der Vorteil einer simultanen Messung besteht in der Möglichkeit eines direkten Vergleichs der Ergebnisse und eine leichtere Interpretation der beobachteten thermischen Effekte. Des Weiteren kompensiert die simultane TG-DTA die Unsicherheiten bei separaten Messungen, welche durch Temperaturungenauigkeiten, Probeninhomogenitäten und veränderte Probenatmosphäre hervorgerufen werden.

In situ röntgenographische Untersuchungen im Verlauf eines Temperaturprogramms können als Ergänzung zu TG/DTA oder auch als eigenständige Untersuchungsmethode an einer

Pulverprobe vorgenommen werden. Dabei besteht die Möglichkeit nichtisolierbare metastabile Phasen zu erfassen und zu charakterisieren.

In situ temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden im Rahmen vorliegender Dissertation in der XRD-Labor von BASF durchgeführt. Dafür wurde ein Röntgenpulverdiffraktometer (Modell: D8 ADVANCE, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany) mit eingebauter Hochtemperaturkammer (Anton Paar Inc., Ashland, USA) eingesetzt. Zur Untersuchung wurden Pulverproben in der Heizkammer unter Luftstrom ($10 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$) bei gewünschter Aufheiz- und Abkühlrate röntgenographisch mithilfe von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit $\lambda = 1,54059290(5) \text{ \AA}$ untersucht. Beugungsbilder für jeden Temperaturschritt wurden während der Messung gespeichert und anschließend ausgewertet.

Experimenteller Teil

5 Ausgangsverbindungen

5.1 Kommerziell erhältliche Edukte

Zur Durchführung der Experimente wurden sowohl die in Tabelle 5.1 zusammengestellten kommerziell erhältlichen Stoffe wie auch verschiedene daraus hergestellte Zwischenstufen verwendet. Zwecks der Überprüfung der Reinheit der Edukte, wurden jeweils Guinieraufnahmen angefertigt und mit den entsprechenden, simulierten Beugungsdiagrammen verglichen.

Tabelle 5.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Aceton	Riedel de Haën, Seelze	99%
Argon	Air Products	Ar 4.6
di-Ammoniumhydrogenphosphat	Riedel-de Haën	99%
Eisen, Pulver	Riedel-de Haën	99%
Eisen(III)-oxid	Alfa Aesar, Karlsruhe	99,5%
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38 – 40%, p.A.
Iod	Acros, Geel	p. A.
Kieselglasrohr	GVB Solutions in Glass, Herzogenrath	-
Cobalt(II)-oxid	Riedel de Haën	99%
Cobalt, Pulver	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,9%
Kupfer, Pulver	Alfa Aesar, Karlsruhe	99%
Kupfer(I)-oxid	Sigma-Aldrich, Steinheim	99%
Kupfer(II)-oxid	Alfa Aesar, Karlsruhe	97%
Lithiumcarbonat	Sigma-Aldrich, Steinheim	99%
Nickel, Pulver	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99%
Nickel(II)-oxid	Riedel-de Haën	99%
Salpetersäure	Riedel de Haën, Seelze	65 %, p.A.
Salzsäure	Riedel de Haën, Seelze	32 %, p.A.
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9 %
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	p. A.
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9%
Wasserstoffperoxid	Merck, Darmstadt	35%, p.A.
Zink(II)-oxid	Riedel-de Haën, Seelze	p. A.

Guinieraufnahmen von käuflichem schwarzem Cobalt(II)-oxid „CoO“ zeigten eine Verunreinigung durch das gemischtvalente Cobalt(II,III)oxid Co_3O_4 an. Zur Darstellung von guinierreinem dunkel-olivgrünem Cobalt(II)-oxid wurden einige Gramm des kommerziell erhältlichen CoO in einer einseitig offenen Halbpulle aus Kieselglas für 24 Stunden bei $\vartheta = 1100\text{ °C}$ im Laborkammerofen an Luft geglüht und anschließend unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt [185]. Nach Ausweis von IP-Guinieraufnahmen waren keine Reflexe vom Co_3O_4 -Spinell zu sehen. Die sichtbare Aufspaltung der beobachteten Beugungsreflexe deutete darauf hin, dass anstatt des kubischen CoO ($Fm\bar{3}m$, [186]) ein Cobalt(II)-oxid mit niedrigerer Symmetrie, wahrscheinlich tetragonaler [187], entstanden war (vgl. Abbildung A1, Anhang A).

Guinieraufnahmen von kommerziell erhältlichem grauem Nickel(II)-oxid zeigten Fremdreflexe, welche von nichtstöchiometrischem, rhomboedrischem Ni_{1-x}O stammten [188]. Analog zum Cobalt(II,III)-oxid kann Nickel(II,III)-oxid beim Tempern an Luft Sauerstoff abgeben [189]. Dafür wurden einige Gramm des Oxids in einer einseitig offenen Halbpulle aus Kieselglas bei $\vartheta = 1000\text{ °C}$ für 24 Stunden an Luft geglüht und anschließend unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Nach Ausweis von IP-Guinieraufnahmen war dunkel-grünes, einphasiges Nickel(II)-oxid entstanden, das nach [190] stöchiometrisch zusammengesetzt ist (vgl. Abbildung A2, Anhang A).

5.2 Darstellung von Edukten

5.2.1 Nasschemische Synthese von Phosphaten

Für die meisten in Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden wasserfreie Phosphate des Lithiums und der Übergangsmetalle Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer als Ausgangsverbindungen für die weiteren Synthesen gebraucht. Da die meisten dieser Phosphate kommerziell nicht erhältlich sind oder nicht dem für die Synthesen geforderten Reinheitsgrad entsprechen, wurden diese im Vorfeld der experimentellen Arbeiten selbst hergestellt.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgte über klassische Festkörperreaktionen (vgl. Abschnitt 3.1.1) durch Auflösen der Metalle, Metalloxide oder Metallcarbonate in fünfmolarer Salpetersäure und Versetzen mit einer wässrigen Lösung von *di*-Ammoniumhydrogenphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis (vgl. Tabelle 5.2). Die vereinten Lösungen wurden anschließend in einem DURAN® Becherglas auf

einem Magnetheizrührer bei $\vartheta \approx 200$ °C eingedampft und anschließend auf einer Heizplatte bei $\vartheta \approx 250$ °C getrocknet. Für die Lithiumphosphate wurden dabei kleine Überschüsse von etwa 2% der berechneten Phosphatmenge eingesetzt. Zum Vermeiden von Spritzverlusten während des Einengens wurden die Bechergläser stets durch ein Uhrglas abgedeckt. Die erhaltenen Rückstände wurden in einem Achat-Mörser fein verrieben und zur Vervollständigung der Umsetzung, Vertreibung nitroser Gase und Verbesserung der Kristallinität in einer einseitig offenen Kieselglasampulle in einem Laborkammeröfen bei $\vartheta = 300$ °C und anschließend bei der Reaktionstemperatur ϑ_R getempert. Die erhaltenen Feststoffe wurden röntgenographisch mittels Guinieraufnahmen identifiziert.

Tabelle 5.2 Darstellung von Phosphaten als Ausgangsverbindungen für die weiteren Synthesen; Reaktionstemperatur ϑ_R (°C); Reaktionsdauer t_R (Tage).

Phosphat [Ref.]	Edukte (Stoffmengenverhältnisse)	ϑ_R, t_R	Farbe, Reinheit ^{b)}
FePO ₄ [191]	Fe : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 1)	700, 3	beige, guinierrein
C-Fe(PO ₃) ₃ [192]	Fe : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 3)	800, 7	beige, guinierrein
HT-Li ₃ PO ₄ [193]	Li ₂ CO ₃ : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3 : 1)	700, 3	weiß, guinierrein
TT- Li ₃ PO ₄ [194]	Li ₂ CO ₃ : H ₃ PO ₄ (3 : 2)	300, 12	weiß, TT-Li ₃ PO ₄ ($\geq 95\%$),
Li ₄ P ₂ O ₇ [195, 196]	Li ₂ CO ₃ : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (2 : 1)	700, 3	weiß, guinierrein
LiPO ₃ [197]	Li ₂ CO ₃ : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 1)	500, 3	weiß, guinierrein
α -LiZnPO ₄ [198]	Li ₂ CO ₃ : ZnO : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 1 : 1)	850, 3	weiß, guinierrein
Co ₃ (PO ₄) ₂ [199]	Co : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3 : 2)	650, 3	lila, guinierrein
Co ₂ P ₄ O ₁₂ [200]	Co : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 2)	500, 3	rosa, guinierrein
α -Co ₂ P ₂ O ₇ [201]	Co : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (1 : 1)	700, 3	pastellblau, guinierrein
Cu ₃ (PO ₄) ₂ [202]	Cu : (NH ₄) ₂ HPO ₄ (3 : 2)	600, 2	türkis, guinierrein

^{a)} Der Farbton des feingemahlten Produkts wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle festgelegt (vgl. Abbildung 1.1)

^{b)} Aussagen über die Reinheit der Produkte wurden nach Auswertung der Guinieraufnahmen getroffen (vgl. Abbildung A3 bis Abbildung A13, Anhang A).

5.2.2 Chemischer Transport von Eisenmonophosphid FeP

Die Synthese von Eisenmonophosphid erfolgte über chemischen Gasphasentransport, ausgehend von Eisenpulver, rotem Phosphor und Iod als Transportmittel, Gl. 5.1.



Dazu wurden 4 mmol (223,4 mg) Eisen-Pulver, 1 mmol (123,9 mg) roter Phosphor und 50 mg Iod in einer Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampullenhälfte mit den Edukten wurde zur Vorreaktion mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Anschließend wurde die Ampulle in einen Transportofen mit dem Temperaturgradient $850 \rightarrow 600$ °C eingebracht. Nach 7 Tagen wurde

die endotherme Reaktion (Gl. 5.2), welche zur Abscheidung dunkel-grauer glänzender Kristalle auf der kälteren Seite führte, beendet (vgl. Abbildung 5.1). Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass es sich dabei um phasenreines Eisenmonophosphid handelt (vgl. Abbildung A14, Anhang A) [203, 204].

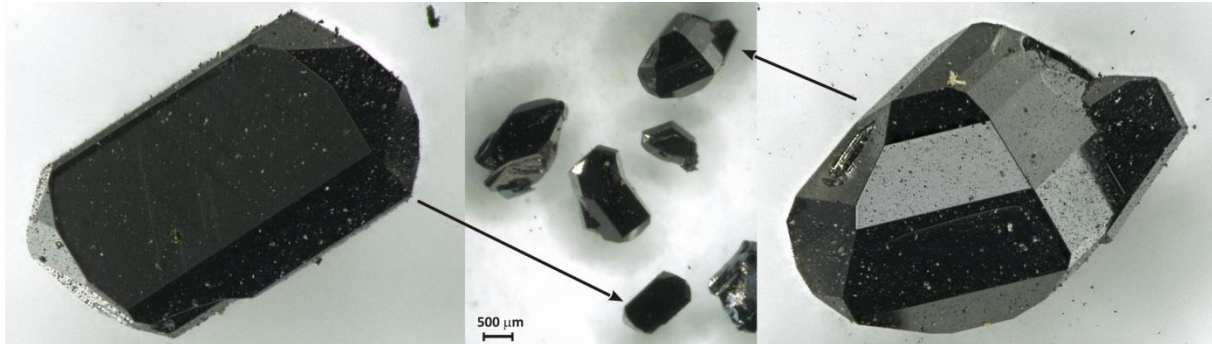
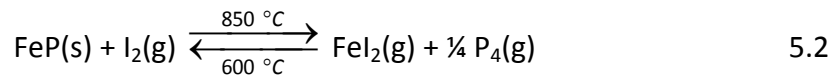


Abbildung 5.1 Kristalle von Eisenmonophosphid aus einem Transportexperiment.

5.2.3 Darstellung von Eisen(II)-phosphaten

Die Darstellung der sogenannten „reduzierten“ Eisenphosphate erfordert den Ausschluss von Sauerstoff und, je nach Reduktionswirkung, auch den Ausschluss von Feuchtigkeit [3]. Als Edukte werden im Allgemeinen die leichter zugänglichen „volloxydierten“ Eisen(III)-phosphate und ein Reduktionsmittel verwendet. Dabei haben sich Eisen-Pulver, Eisenphosphide und Phosphor als besonders geeignet erwiesen.

Die Darstellung von Eisen(II)-orthophosphat erfolgte über eine gasphasenvermittelte Festkörperreaktion, ausgehend von Eisen-Pulver und Eisen(III)-orthophosphat gemäß Gl. 5.3.



Hierzu wurden 3,3 mmol (497,7 mg) Eisen(III)-orthophosphat und 1,8 mmol Eisen-Pulver (100,5 mg) im 10%igen Überschuss bezogen auf die Stoffmenge von FePO_4 in einem Achat-Mörser miteinander verrieben. Das Pulver wurde zu einem stäbchenförmigen Pressling mit einem Volumen von $2 \times 4 \times 13 \text{ mm}^3$ und einem Gewicht von etwa 250 mg geformt und unter Zusatz von Iod in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen. Durch Zugabe von I_2 wurde zum einen das überschüssige Eisen als Eisen(II)-iodid gebunden. Zum anderen diente Iod als Mineralisator zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abschnitt 3.1).

Dabei wurde die Stoffmenge des eingesetzten Iods so ausgerechnet, dass die mindestens 10% der Stoffmenge von Eisenpulver entsprach.

Die Ampulle wurde zunächst für 24 Stunden in einen Laborkammerofen bei $\vartheta = 500\text{ °C}$ eingebracht und anschließend für weitere 24 Stunden in demselben Ofen bei $\vartheta = 800\text{ °C}$ getempert. Daraufhin änderte sich die Farbe des Presslings je nach Experiment entweder von beige nach zart-rosa oder von beige nach grau. Nach der Beendigung der Reaktion wurde die Ampulle unter fließendem kaltem Wasser abgeschreckt und mithilfe einer diamantierten Trennscheibe (Modell: 28840, $\varnothing 20 \times 0,6\text{ mm}$; PROXXON GmbH, Trier, Deutschland) geöffnet. Durch anschließendes Mörsern und Spülen mit Aceton wurden die Reste von Iod und von Eisen(II)-iodid entfernt. Das zart-rosa Produkt wurde nach Ausweis der IP-Guinieraufnahmen als einphasiges, mikrokristallines $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Graftonit-Struktur ($P2_1/c$, $Z = 4$) [205] identifiziert (vgl. Abbildung A15, Anhang A). Das graue Produkt bestand entsprechend den Auswertungen der IP-Guinieraufnahmen überwiegend aus Eisen(II)-orthophosphat mit Sarkopsid-Struktur ($P2_1/c$, $Z = 2$) [206] und etwas Eisen(II)-orthophosphat mit Graftonit-Struktur (vgl. Abbildung A16, Anhang A).

Aufgrund der häufigen Verwendung von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ als Ausgangsverbindung wurden mehrere Experimente zur Synthese dieses Orthophosphats durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass weder die Reaktionstemperatur noch die Dauer der Experimente einen Einfluss auf die auftretende Kristallstruktur des Hauptproduktes hatten. Viel mehr spielte die Menge des eingesetzten Mineralisators eine entscheidende Rolle. Alle Experimente, bei welchen Iod in einem Stoffmengenverhältnis nahe 1:1 zum Eisenpulver eingesetzt wurde, führten zur zumindest anteiligen Bildung von $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ mit Sarkopsid-Struktur.

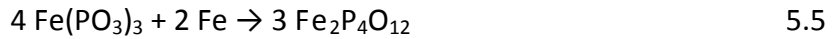
Die Synthese vom Eisen(II)-pyrophosphat erfolgte über eine Festkörperreaktion in einer evakuierten Kieselglasampulle gemäß Gl. 5.4.



Hierzu wurden 3,5 mmol (528 mg) Eisen(III)-orthophosphat und 0,5 mmol (43,4 mg) Eisenmonophosphid in einem Achat-Mörser innig miteinander verrieben und anschließend unter Zugabe von etwa 0,2 mmol (50 mg) Iod in einer Kieselglasampulle unter Ausschluss von Luft eingeschmolzen. Während der ersten 24 Stunden wurde die Ampulle in einem Kammerofen bei $\vartheta = 600\text{ °C}$ getempert. In den darauffolgenden sieben Tagen wurde die Temperatur des Ofens auf $\vartheta = 800\text{ °C}$ gehalten. Das entstandene, zart-rosa Pulver wurde mit

Aceton iodfrei gewaschen, röntgenographisch untersucht und als phasenreines, triklines $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207] identifiziert (vgl. Abbildung A17, Anhang A).

Die Darstellung von Eisen(II)-cyclo-tetrametaphosphat erfolgte ebenfalls unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer evakuierten Kieselglasampulle, Gl. 5.5.



Hierzu wurden 2 mmol (586 mg) Eisen(III)-metaphosphat und 1,1 mmol (61 mg) Eisenpulver, im 10%igen Überschuss bezogen auf die Stoffmenge von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ in einen Achat-Mörser gegeben und miteinander vermengt. Das Pulver wurde unter Zusatz von 0,2 mmol (50 mg) Iod in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Ampulle wurde für jeweils drei Tage bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ im Laborkammerofen getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und geöffnet. Das iod- und eiseniodidfrei gewaschene, hellgraue Pulver wurde röntgenographisch untersucht. Nach Ausweis von IP-Guinieraufnahmen war einphasiges Eisen(II)-cyclo-tetrametaphosphat [208] entstanden (vgl. Abbildung A18, Anhang A).

6 Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$

6.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$

Zu Beginn der Untersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ waren die folgenden ternären Phosphate LiPO_3 [197], $\text{Li}_6(\text{PO}_3)_6$ [209], $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [195, 196], Li_3PO_4 [194, 193], $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ [210], $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [208], $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207], $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ [205, 206] und $\text{Fe}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [211] als Randphasen aus der Literatur bekannt und kristallographisch charakterisiert. Innerhalb des Systems war 2009, zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation die Existenz von drei quaternären Phosphaten $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ [23], LiFePO_4 [9] und $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [29] gesichert. Im Laufe der eigenen Experimente wurden unabhängig von anderen Forschungsgruppen weitere quaternäre Verbindungen identifiziert. Dabei handelt es sich um das *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, welches auch von YAMADA *et al.* entdeckt, kristallographisch charakterisiert und elektrochemisch getestet wurde [212] und um Lithium-dieisen(II)-triphosphat $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, welches von MAUGER *et al.* synthetisiert und elektrochemisch untersucht wurde [213].

Alle Versuche zur Bestimmung von Gleichgewichtsbeziehungen im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ wurden aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des zweiwertigen Eisens in evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.2.3). Zur Gewährleistung einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung und zur Verbesserung der Kristallinität der Produkte wurden in die Ampullen ca. 20 mg Iod als Mineralisator gegeben. Alle Synthesen erfolgten unter isothermen Bedingungen bei $\vartheta = 650$ °C. Nach einer Reaktionsdauer von sieben Tagen wurden die Ampullen unter fließendem, kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Bodenkörper wurden mit Aceton gewaschen, in einem Achatmörser verrieben und röntgenografisch mittels einer IP-Guinier-Kamera untersucht. Die Phasenidentifizierung erfolgte durch Vergleich der experimentellen Guinieraufnahmen mit Simulationen der Pulverdiagramme bekannter Phasen.

Tabelle 6.1 gibt eine Auswahl repräsentativer Experimente mit Angaben zu den Stoffmengen- und Massenverhältnissen der Ausgangsverbindungen sowie den Molenbrüchen der Komponenten im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$. Diese sind als Punkte in einer graphischen Darstellung der Gleichgewichtsexperimente im Phasendreieck enthalten. Außerdem sind in Tabelle 6.1 Informationen zu den Farben und Zusammensetzungen der erhaltenen Bodenkörper zusammengefasst.

Tabelle 6.1 Repräsentative Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck, vgl. Abbildung 6.1.

Nr.	Einwaage (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{FeO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	Li_3PO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 1 / 2 116 / 357,7	0,333 : 0,333 : 0,333	hellgrau	LiFePO_4 ^{b)}
2	LiPO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 0,5 / 0,25 43 / 89,43	0,222 : 0,333 : 0,444	hellgrau	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$
3	LiPO_3 , $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 1 / 0,5 85,9 / 357,7	0,2 : 0,2 : 0,6	weiß	$\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ ^{c)}
4	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Fe_2O_3 , Fe 1 / 0,33 / 0,34 202 / 53,3 / 19	0,571 : 0,143 : 0,286	hellgrau	LiFePO_4 + Li_3PO_4
5	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, FePO_4 , Fe 1 / 2 / 1 202 / 302 / 56	0,364 : 0,272 : 0,364	weiß	LiFePO_4 + $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$
6	LiPO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 0,3 / 0,1 / 0,4 25,8 / 11,6 / 143,08	0,2 : 0,4 : 0,4	hellgrau	LiFePO_4 + $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$
7	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LiPO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 0,66 / 0,33 / 0,33 134,65 / 28,66 / 119,23	0,47 : 0,16 : 0,37	hellgrau	LiFePO_4 + $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$
8	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 3,75 / 0,5 757,4 / 179	0,6 : 0,06 : 0,34	hellgrau	LiFePO_4 + $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
9	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 0,45 / 0,27 90,9 / 95,4	0,444 : 0,2 : 0,356	hellgrau	LiFePO_4 + $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$
10	LiFePO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 0,8 / 1,2 126,2 / 513,1	0,083 : 0,333 : 0,583	hellgrau	$\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ + $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$
11	LiPO_3 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5 / 1 42,9 / 285,6	0,1 : 0,4 : 0,5	hellgrau	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$

^{a)} Der Farbton wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle (vgl. Abbildung 1.1) festgelegt.

^{b)} vgl. Abbildung A19, Anhang A.

^{c)} vgl. Abbildung A20, Anhang A.

6.2 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Die im Verlauf der isothermen Experimente bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachteten quaternären Phosphate sowie die Gleichgewichtbeziehungen zwischen den einzelnen Phasen ließen sich in einem Gibbs'schen Phasendreieck für das untersuchte System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ darstellen (vgl. Abbildung 6.1).

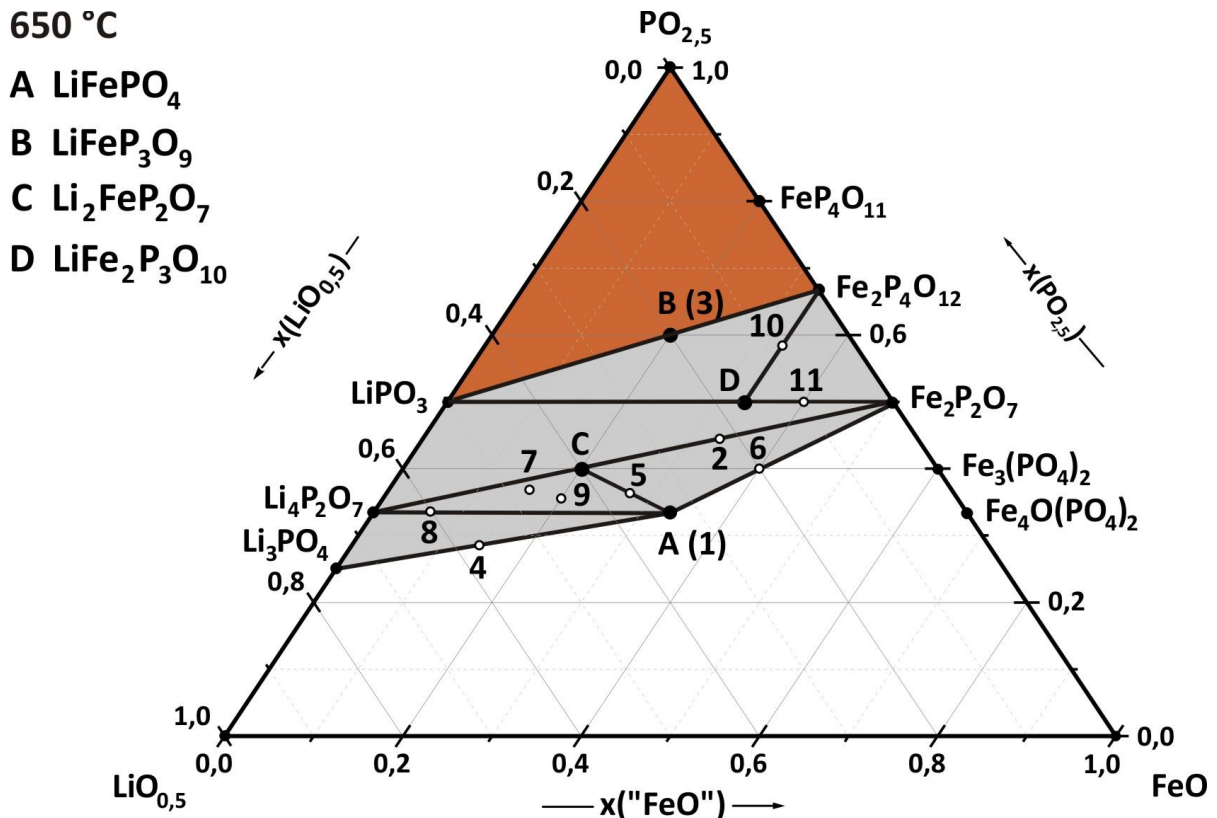


Abbildung 6.1 Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$. Bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ gesicherte quaternäre Verbindungen sind mit Buchstaben gekennzeichnet; offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen; farbige unterlegte Bereiche stellen Dreiphasenkoexistenzgebiete (grau) und Schmelzgebiet (braun) dar.

Experimente 1, 2 und 3 (vgl. Tabelle 6.1) zur Synthese der bereits länger bekannten quaternären Lithium-eisen(II)-phosphate bestätigten die Existenz von LiFePO_4 [9] und $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ [23]. Das Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde weder bei dem gezielten Syntheserversuch (Experiment 2) noch als eine der koexistierenden Phasen in Experiment 10, in welchem der quasibinäre Schnitt $\text{LiFePO}_4 - \text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ untersucht wurde, identifiziert. Stattdessen wurde in den Bodenkörper des Experiments 2 sowie der Experimente 5, 7 und 9 *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat [212] beobachtet. Die gezielte Synthese von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ sowie seine Charakterisierung sind im Abschnitt 6.2.1 beschrieben.

In den Experimenten 10 und 11 trat im Produktgemenge ein weiteres, zu diesem Zeitpunkt noch unbekanntes quaternäres Phosphat $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [213] auf. Die phasenreine Darstellung von Lithium-eisen(II)-triphosphat sowie die röntgenographischen und thermoanalytischen Untersuchungsergebnisse an diesem Phosphat sind im Abschnitt 6.2.2 vorgestellt.

Auf den quasibinären Schnitten $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{LiFePO}_4$, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{LiFePO}_4$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{LiFePO}_4$ (jeweils Experiment 4, 8, 6) wurden keine weiteren Phasen identifiziert.

6.2.1 Di-lithium-eisen(II)-pyrophosphat

Die Festkörpersynthese von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ erfolgte ausgehend von Lithiummetaphosphat und Lithium-eisen(II)-orthophosphat gemäß Gl. 6.1.



Hierbei wurden 1 mmol (86 mg) LiPO_3 und 1 mmol (157,9 mg) LiFePO_4 gründlich miteinander verrieben und zu einem barrenförmigen Pressling geformt. Dieser wurde entsprechend der in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Vorgehensweise unter Zugabe von 60 mg Iod in einer ausgeheizten Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und anschließend in einem Laborkammerofen für 35 Tage bei $\vartheta = 610^\circ\text{C}$ getempert. Anschließend wurde die Ampulle auf Raumtemperatur abgeschreckt und der darin enthaltene Bodenkörper mit Aceton gewaschen. Zur Identifizierung des hergestellten Feststoffes sowie zur Überprüfung seiner Reinheit wurden IP-Guinieraufnahmen angefertigt. Die Gitterparameterbestimmung erfolgte wie im Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Dafür wurden 55 Reflexe im Winkelbereich $0^\circ \leq 4\theta \leq 143^\circ$ ausgelesen und auf Basis der monoklinen Elementarzelle des isotypen $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) [214] indiziert. Es wurden alle Reflexe mit einer relativen Intensität $I_{\text{calc}} > 45$ (normiert auf 1000) beobachtet. Hinweise auf weitere kristalline Phasen wurden nicht gefunden. Das Auslesen einiger Reflexe war aufgrund der Überlagerung zahlreicher benachbarter Reflexe und wegen des schlechten Verhältnisses von Signal zu Rauschen nicht möglich. Letzteres wurde durch die Röntgenfluoreszenz der eisenhaltigen Probe aufgrund von Wechselwirkung mit der verwendeten $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung bedingt [215].

In Tabelle B1 im Anhang B sind die Ergebnisse der Indizierung aufgeführt. Die Gitterparameter und das Zellvolumen des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Di-lithium-eisen(II)-pyrophosphats sind $a = 11,072(3) \text{ \AA}$, $b = 9,805(3) \text{ \AA}$, $c = 9,855(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,35(3)^\circ$, $V = 1048,9(5) \text{ \AA}^3$. Diese sind signifikant größer, als die von YAMADA *et. al.* bestimmten Zellparameter $a = 11,01847(4) \text{ \AA}$, $b = 9,75536(3) \text{ \AA}$, $c = 9,80517(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,5416(2)^\circ$,

$V = 1033,0(1) \text{ \AA}^3$ [212]. Auch im Vergleich zu der Elementarzelle, welche von KIM *et al.* für Lithium-eisen(II)-pyrophosphat bestimmt wurde ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 11,0192(4) \text{ \AA}$, $b = 9,7488(3) \text{ \AA}$, $c = 9,8057(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101,569(3)^\circ$, $V = 1031,97(3) \text{ \AA}^3$ [216]), liefern die eigenen Untersuchungen deutlich abweichende Ergebnisse.

Eine graphische Gegenüberstellung des experimentellen Beugungsdiagramms und des simulierten Pulverdiffraktogramms von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ nach [212] zeigt zunächst, dass es außer $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ keine weiteren kristallinen Phasen gebildet waren (vgl. Abbildung 6.2). Des Weiteren fällt die Verschiebung der Reflexlagen im experimentellen Beugungsbild hin zu kleineren 4θ Winkeln. Das bestätigt, dass das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Dilithium-eisen(II)-pyrophosphat eine merklich größere Elementarzelle hat. Die mögliche Erklärung dafür liegt in der Zusammensetzung der verglichenen Pyrophosphaten. Die Arbeitsgruppen von YAMADA und KIM geben die Summenformel $\text{Li}_{2-x}\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($x: 0,27$ [212]; $0,125$ [216]) für die hergestellten Verbindungen an. Dies bedeutet, dass in diesen Proben neben Eisen(II) etwas Eisen(III) angenommen wird [217]. Die geringere Anzahl von Metallatomen in der Elementarzelle könnte sich in einer kleineren Zellmetrik widerspiegeln. Bei dem Pyrophosphat, das in Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, kann die partielle Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufgrund der Reaktionsführung und der weißen Farbe des Produkts (kein *intervalence charge transfer*, IVCT [218]) ausgeschlossen werden.

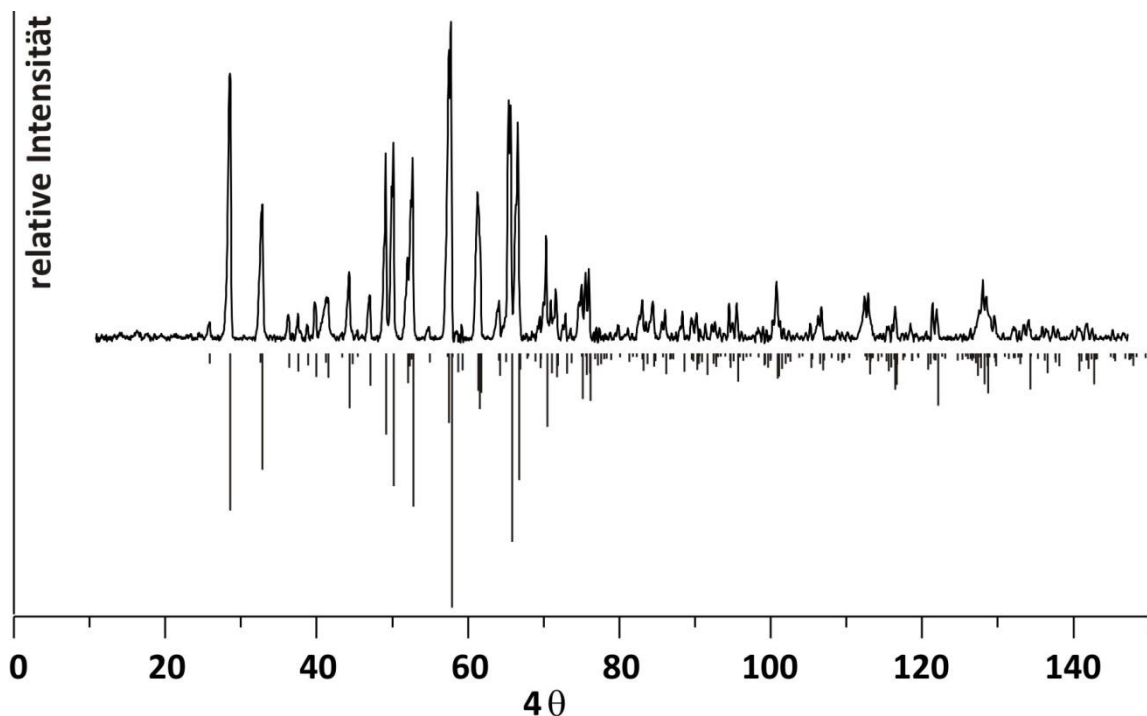


Abbildung 6.2 IP-Guinieraufnahme von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ sowie die Simulation von $\text{Li}_{1,73}\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) nach [212].

Weder in der Publikation von YAMADA *et. al.* noch in der von KIM *et. al.* stehen Angaben zur Farbe der hergestellten Pyrophosphate. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese Verbindungen aufgrund von IVCT zwischen Metallzentren Fe^{2+} und Fe^{3+} farbig sind. Die weiße Farbe des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ zeigt im Gegenteil an, dass es sich um ein Pyrophosphat des rein zweitwertigen Eisens handelt. Deswegen es anzunehmen, dass die Zusammensetzung des im Laufe eigener Experimente synthetisierten Pyrophosphats sehr nah an der Summenformel „ $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ “ liegt und die größere Elementarzelle aus dem höheren Lithiumgehalt und dem größeren Ionenradius $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,75 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,69 \text{ \AA}$ [219] resultiert.

Sämtliche Versuche zur Synthese von einkristallinem $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ waren erfolglos. Weder die Zugabe von Mineralisator (Iod) noch die relativ lange Dauer der Experimente (über 30 Tage) führten zum gewünschten Ergebnis. Auch Versuche zur Kristallisation aus der Schmelze bei $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ lieferten nicht die gewünschten Kristalle, sondern ein Gemenge aus LiFePO_4 und HT- Li_3PO_4 (vgl. Abbildung A21, Anhang A). Zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ wurde eine kombinierte TG/DTA Untersuchung durchgeführt. Dafür wurden 65,6 mg von guinierreinem $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ mit der Aufheizrate $29/7 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Ar-Strom auf eine Temperatur $\vartheta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Auswertung der thermogravimetrischen Messung zeigte, dass ab $\vartheta \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Zunahme der Probenmasse um $\Delta m = 2,15\%$ auftrat (vgl. Abbildung 6.3). Bei der DTA-Messung wurden zwei endotherme Peaks bei $\vartheta = 706,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 796,4 \text{ }^\circ\text{C}$ registriert.

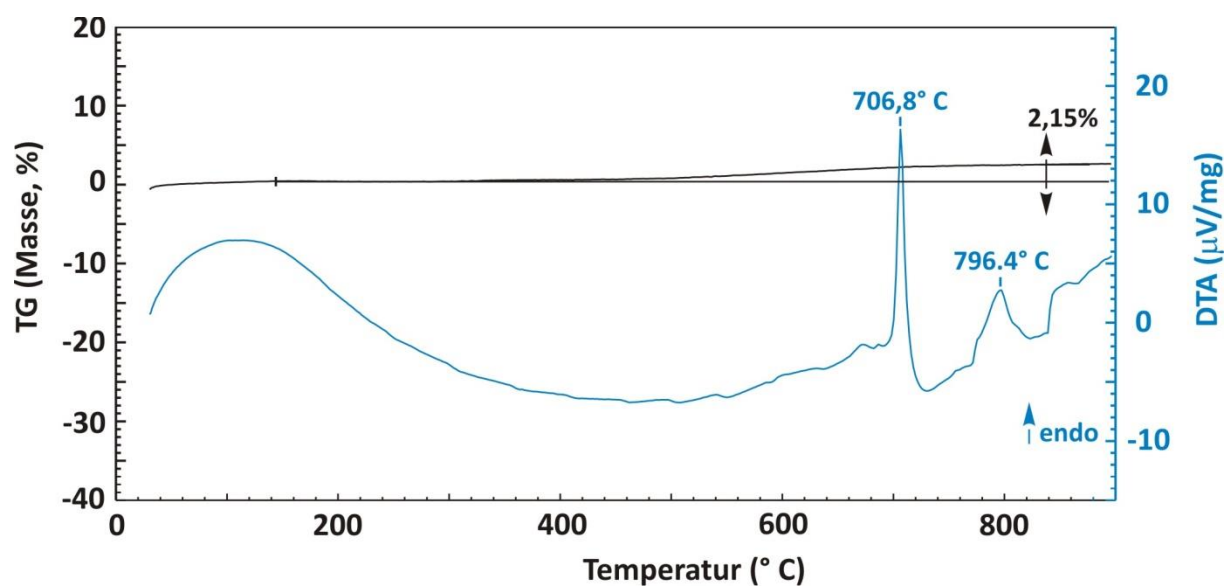


Abbildung 6.3 Thermische Analyse, TG (schwarz) und DTA (blau) von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ im Ar-Strom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) in einem Temperaturbereich $25 \leq \vartheta \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die positive Massenänderung ist auf die Oxidation des zweiwertigen Eisens in der Probe durch die geringen Spuren von Sauerstoff ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) im verwendeten Argon [220] zurückzuführen. Bei $\vartheta = 706,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und $796,4 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden zwei endotherme Effekte gemessen. Der endotherme Vorgang bei $\vartheta = 796,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ist durch das Aufschmelzen der untersuchten Bodenkörper zu erklären. Die Guinieraufnahme des festen Rückstandes nach dem Durchführen der TG/DTA zeigte, dass dieser aus drei mikrokristallinen Phasen $\text{LiFe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ [221], $\text{Li}_9\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [222] und $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ [223] bestand (vgl. Abbildung A22, Anhang A).

Die Ergebnisse der DTA/TG Untersuchungen korrelieren gut mit den eigenen Beobachtungen, welche beim langsamen Aufheizen von guinierreinem $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ an Luft und regelmäßiger visueller Kontrolle von Farbe und Schmelzverhalten des Feststoffes gemacht wurden. Dabei wurden ab $\vartheta = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ rote Einschüsse im anfangs weißen Pulver registriert. Erste Anzeichen für ein Aufschmelzen der Probe wurde bei $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, dass dieses Gemenge ebenfalls wie der Rückstand der TG/DTA Messung aus den drei Phasen $\text{LiFe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ [221], $\text{Li}_9\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [222] und $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ [223] zusammengesetzt war.

Welche thermischen Effekte beim Aufheizen von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ unter völligem Ausschluss von Sauerstoff auftreten, bleibt nach den durchgeführten thermischen Untersuchungen offen und ist noch zu klären. Eine Einkristallanalyse des *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphats steht ebenfalls noch aus. Die Struktur von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ kann inzwischen trotzdem gut verstanden werden [224, 217]. Diese ist isotyp zu der Struktur von $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) [214]. Alle Reflexlagen lassen sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Beugungsmustern auf Basis der monoklinen Elementarzelle von *Di*-lithium-mangan(II)-pyrophosphat berechnen. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht in der Verteilung von Übergangsmetall und Lithium in der Elementarzelle, was sich praktisch in abweichenden Intensitätsverhältnissen der beobachteten Beugungsreflexe bemerkbar macht. In $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ wird zwischen zwei „reinen“ Manganlagen mit oktaedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierten Mn^{2+} -Ionen und vier „reinen“ Lithiumlagen mit trigonal-bipyramidaler Koordination unterschieden (vgl. Abbildung 6.4c) [214]. In $\text{Li}_{2-x}\text{FeP}_2\text{O}_7$ wird aus Neutronenbeugungsdaten für eine der Lithiumlagen eine Mischbesetzung durch Li^+ und Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} mit bis zu 30% Eisen berechnet [217]. Demnach wird in der Struktur von *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat eine vollbesetzte Übergangsmetalllage mit oktaedrisch

koordinierten Eisen, eine unterbesetzte Lage mit trigonal-bipyramidaler Koordination sowie eine mischbesetzte Lage mit Lithium und Eisen in trigonal-bipyramidaler Koordination gefunden (vgl. Abbildung 6.4b). Der Lithiumüberschuss in dem von YAMADA *et al.* beschriebenen Pyrophosphat resultiert aus der teilweisen Oxidation des zweiwertigen Eisens. Die Polyeder $[\text{FeO}_6]$ und $[\text{FeO}_5]$ sind in der Struktur von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ über gemeinsame Kanten zu $[\text{Fe}_3\text{O}_{11}]$ -Trimeren verknüpft. Über eine gemeinsame Ecke sind diese mit Pyrophosphatgruppen $[\text{P}_2\text{O}_7]$ zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden (Abbildung 6.4a). In der Kristallstruktur befinden sich zwei von vier kristallographisch unterschiedlichen Lithiumionen in Kanälen, welche entlang $[001]$ verlaufen.

Für diese wird eine besonders hohe Beweglichkeit postuliert, welche für die Batterieanwendungen von Bedeutung ist. Die theoretische Kapazität von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ für reversibles elektrochemisches Entfernen eines Lithiumions ist $C_{\text{theor.}} = 110 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ [212]. Bei praktischen Testmessungen wurde eine reversible Kapazität $C_{\text{prakt}} = 85 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einer Zellspannung von 3,5 V erreicht [225].

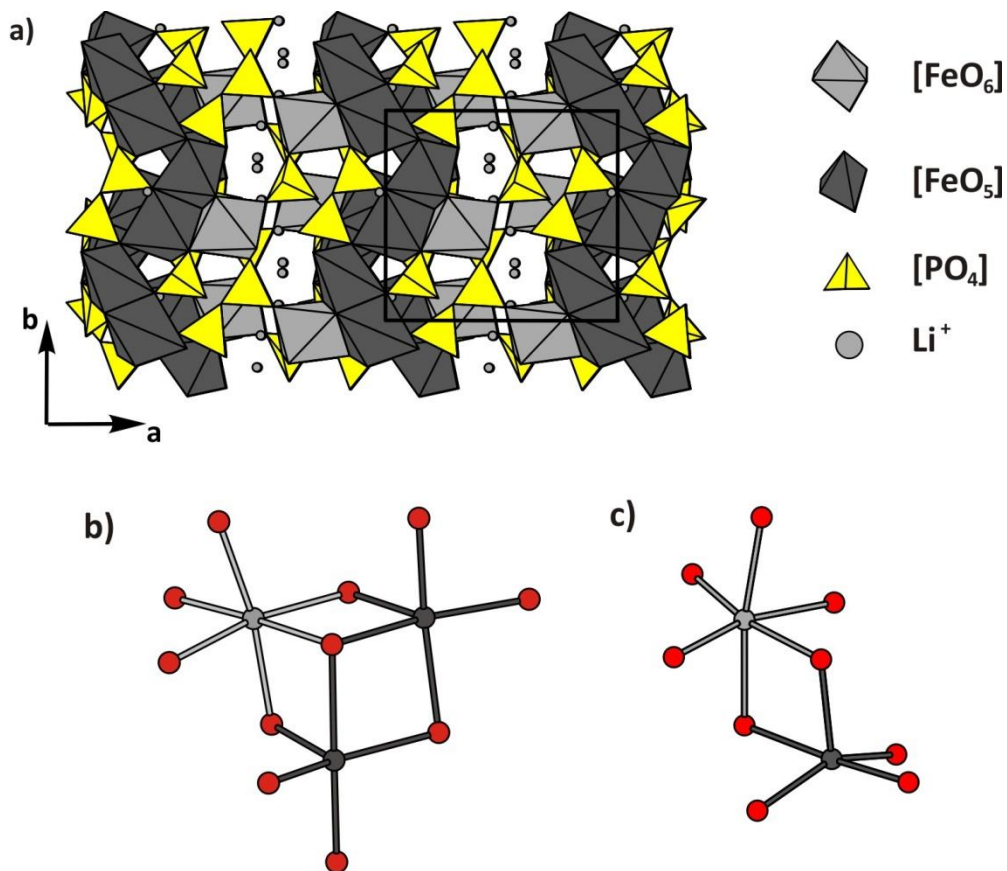
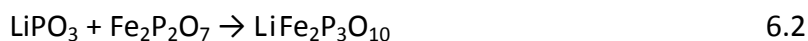


Abbildung 6.4 Struktur von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ auf Basis von $\text{Li}_{1,73}\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) nach [212] (a); Verknüpfung von $[\text{FeO}_6]$ -, $[\text{FeO}_5]$ - und $[\text{FeO}_5]$ -Polyeder zu $[\text{Fe}_3\text{O}_{11}]$ -Trimeren (b); Verknüpfung von $[\text{MnO}_6]$ - und $[\text{MnO}_5]$ -Polyeder zu $[\text{Mn}_2\text{O}_9]$ -Dimeren (c).

Es ist bemerkenswert, dass in der Publikation von WHITTINGHAM *et al.* zu den elektrochemischen Eigenschaften von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ über einen weiteren Oxidationspeak bei einer Spannung von 5 V berichtet wird. Dieser Oxidationsvorgang wird dem Redoxpaar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ zugeschrieben, was das *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat nicht nur zu einem spannenden Kathodenmaterial mit einer theoretischen Kapazität von $220 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ macht, sondern auch zu einem attraktiven Ausgangsstoff für die elektrochemische Synthese von Phosphaten mit vierwertigem Eisen.

6.2.2 Lithium-di-eisen(II)-triphosphat

Eine Festkörpersynthese von Lithium-*di*-eisen(II)-triphosphat $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ erfolgte ausgehend von Lithiummetaphosphat und Eisen(II)-pyrophosphat gemäß Gl. 6.2.



Hierbei wurden 2 mmol (172 mg) LiPO_3 und 2 mmol (571,3 mg) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gründlich miteinander verrieben und zu einer barrenförmigen Tablette gepresst. Dieser weiße Pressling wurde unter Zugabe von 60 mg Iod in einem Platintiegel zwecks der Vermeidung von Reaktion zwischen den Edukten und dem Kieselglas, in einer ausgeheizten Ampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Kieselglasampulle wurde für 30 Tage in einem Laborkammerofen bei $\vartheta = 625^\circ \text{ C}$ getempert. Die Isolierung des Produktes und das Entfernen von Mineralisator erfolgte wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Zur Identifizierung des hergestellten weißen Feststoffes sowie zur Überprüfung seiner Reinheit und Bestimmung der Gitterparameter wurden IP-Guinieraufnahmen angefertigt (vgl. Abschnitt 4.1.2). Dabei wurden 38 Beugungsreflexe im Bereich $0 \leq 4\theta \leq 141^\circ$ ausgelesen und auf Basis des isotypen $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($P2_1/m$, $Z = 2$) [26] indiziert. Alle Reflexe mit $I_{calc.} > 37$ (normiert auf 1000) wurden beobachtet. Ein Reflex bei $4\theta = 60,74^\circ$ mit $I_{obs.} = 50$ (normiert auf 1000) wurde als stärkster Reflex des nicht vollständig umgesetzten $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207] identifiziert. Darüber hinaus wurden keinerlei Hinweise auf weitere Phasen gefunden. Die Ergebnisse der Indizierung sind in der Tabelle B2 im Anhang B aufgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit für $\text{Li}_2\text{FeP}_3\text{O}_{10}$ berechneten Gitterparameter $a = 4,6000(9) \text{ \AA}$, $b = 8,548(2) \text{ \AA}$, $c = 9,053(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97,33(2)^\circ$ ($V = 353,1(1) \text{ \AA}^3$) stimmen ausgezeichnet mit jenen von MAUGER *et al.* [213] ($a = 4,597(7) \text{ \AA}$, $b = 8,566(4) \text{ \AA}$, $c = 9,051(4) \text{ \AA}$, $\beta = 97,47^\circ$, $V = 353,5 \text{ \AA}^3$) überein.

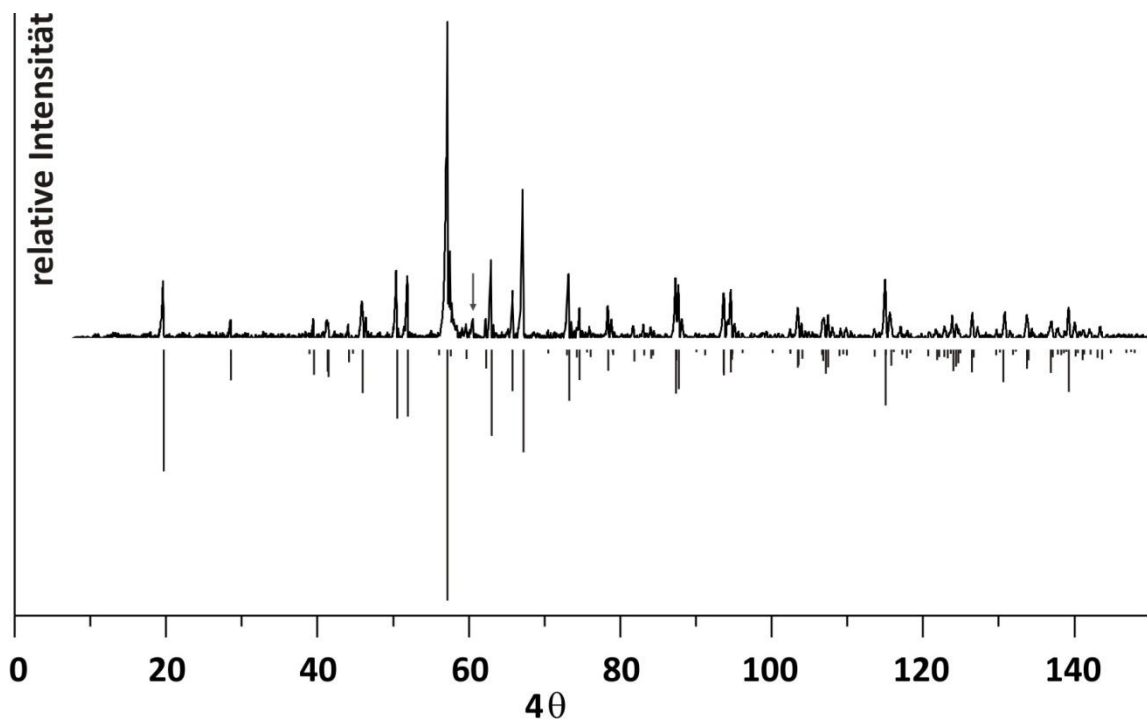


Abbildung 6.5 IP-Guinieraufnahme von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ sowie Simulation von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($P2_1/m$, $Z=2$) nach [213]; der Pfeil markiert der stärkste Reflex von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207].

Zur Darstellung von phasenreinem und möglichst einkristallinem $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ wurden weitere Synthesen gemäß Gl. 6.2 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die erhaltenen Bodenkörper wurden röntgenographisch untersucht. Anhand von Guinieraufnahmen wurde festgestellt, dass die Reaktion zur Darstellung des Triphosphats nur in einem engen Temperaturbereich $600 \leq \vartheta \leq 650$ °C stattfindet. Bei $\vartheta \leq 600$ °C war die Umsetzung nicht vollständig, trotz der fünfwöchigen Reaktionsdauer. Die angefertigten Guinieraufnahmen zeigen Reflexe der Edukte mit einer Intensität, die in der gleichen Größenordnung wie diejenige des Produkts liegt. Bei einer Temperatur $\vartheta \geq 650$ °C wurde im erhaltenen Gemenge neben dem Lithium-*di*-eisen(II)-triphosphat stets noch das Eisen(II)-pyrophosphat beobachtet.

Darüber hinaus wurde bei Durchführung der Experimente ohne Verwendung eines Platintiegels an der Kontaktstelle zwischen dem Kieselglas und dem Pressling ein merklicher Angriff auf die Ampullenwand beobachtet. Offenbar wird bei diesen Temperaturen das als Edukt eingesetzte Lithiummetaphosphat flüssig ($\vartheta_{\text{Schmelz.}} = 660$ °C [226]), schwitzt aus dem Pressling aus und reagiert mit SiO_2 aus dem Ampullenmaterial. Durch diese Reaktion ändert sich das Stoffmengenverhältnis $x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{FeO}) : x(\text{PO}_{2,5})$ im Reaktionsgemenge. Als Folge davon verschiebt sich das Phasengleichgewicht entlang des quasibinären Schnitts

$\text{LiPO}_3\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ weiter nach rechts (vgl. Abbildung 6.1) und es kommt zur Bildung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207] (vgl. Abbildung A23).

Obwohl bislang keine Einkristalluntersuchungen an $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ durchgeführt wurden, kann aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Beugungsdiagramm und dem auf Basis von $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] simulierten Pulverdiffraktogramm von Isotypie dieser Triphosphate ausgegangen werden. Demnach kann die Struktur von Lithium-*di*-eisen(II)-triphosphat als ein dreidimensionales Gerüst ${}^3_{\infty}[\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}]$ bestehend aus miteinander verknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und Triphosphatgruppen $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ beschrieben werden (vgl. Abbildung 6.6). In diesem Gerüst sind Lithiumionen in Tunneln entlang [010] angeordnet. Die theoretische Kapazität für den reversiblen Ausbau von einem Äquivalent Lithium in $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ beträgt nach MAUGER *et al.* $72 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Der experimentell bestimmte Wert $C_{\text{prakt.}} = 70 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ($U_z = 3,9$) kommt dem sehr nahe [213].

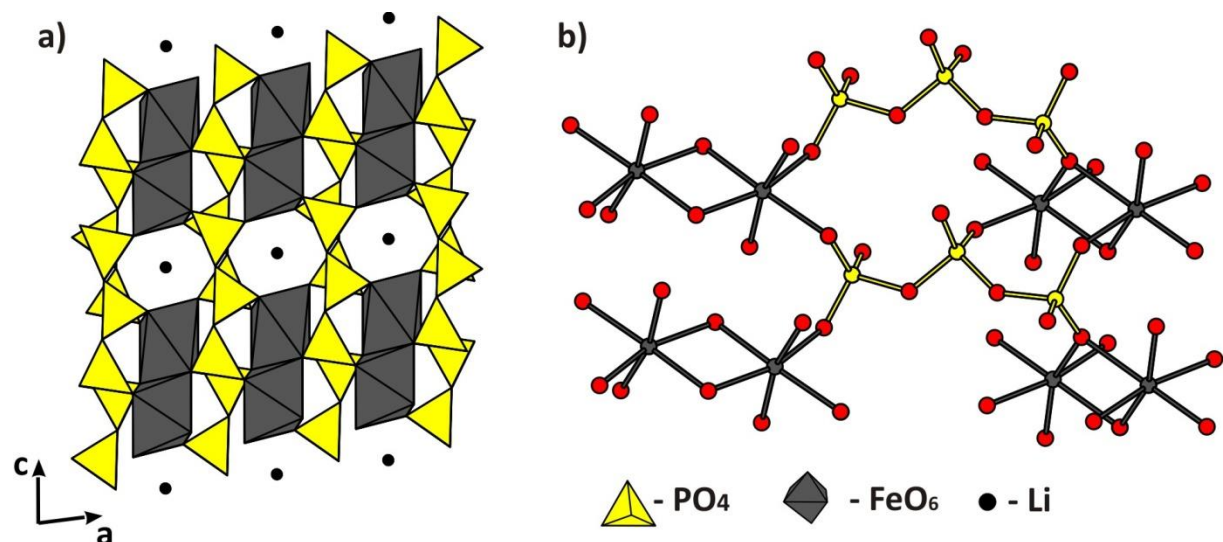
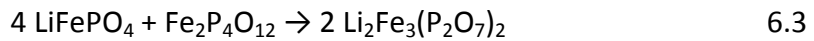


Abbildung 6.6 Struktur von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ entlang [010] nach [26] (a); Verknüpfung von $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$ -Gruppen zum $[\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}]$ -Gerüst (b).

6.2.3 Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

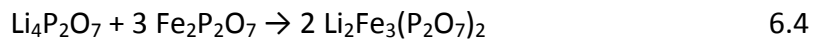
Im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 650^\circ\text{C}$ konnten keine Indizien für die Existenz von *Di*-lithium-*tri*-eisen(II)-*bis*(pyrophosphat) erhalten werden. Nach JULIEN *et al.* [29] erfolgte die Synthese von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ durch Kalzinieren der Edukte bei $\vartheta = 500^\circ\text{C}$. Deshalb wurden weitere Versuche zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta < 650^\circ\text{C}$ durchgeführt.

In einem ersten Versuch wurden 1 mmol (157,8 mg) LiFePO_4 mit 0,25 mmol (106,9 mg) miteinander gemäß Gl. 6.3 nach der in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt.



Nach zwei Wochen Tempern bei $\vartheta = 500^\circ \text{C}$ wurde die Ampulle mit dem Produkt unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Nach Ausweis der Guinieraufnahme bestand der erhaltene weiße, mikrokristalline Feststoff aus $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [213] und LiFePO_4 [9] (vgl. Abbildung A24, Anhang A).

Bei einem weiteren Versuch wurden 0,75 mmol (214,2 mg) $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit 0,25 mmol (50,45 mg) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nach Gl. 6.4 miteinander umgesetzt (vgl. Abschnitt 5.2.3).



Nach zehntägigem Tempern bei $\vartheta = 600^\circ \text{C}$ wurde die Reaktionsampulle schnell unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene weiße mikrokristalline Feststoff wurde röntgenographisch untersucht. Die Auswertung des Beugungsdiagramms zeigte, dass dabei ebenfalls kein $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ entstanden war. Ein Teil der beobachteten Reflexe wurde dem Eisen(II)-pyrophosphat [207] zugeordnet (vgl. Abbildung 6.7). Die restlichen Reflexe ergaben ein Beugungsmuster, welches dem von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [212, diese Arbeit] ähnlich war. Jedoch war die vorliegende Phase nicht mit dem in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat identisch. Zum einen sind die Reflexlagen dieser Phase deutlich zu größeren Streuwinkeln relativ zum stöchiometrischen $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (diese Arbeit) verschoben. Zum anderen fallen starke Unstimmigkeiten in den relativen Reflexintensitäten auf. Aus diesen Gründen wurden im experimentellen Pulverdiffraktogramm alle der für $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ beobachteten Reflexe auf Basis des Strukturmodells von YAMADA *et al.* [212] indiziert. Das Ergebnis der Indizierung ist in Tabelle B3 im Anhang B zusammengefasst. Die berechneten Gitterparameter $a = 11,03(2) \text{ \AA}$, $b = 9,77(2) \text{ \AA}$, $c = 9,84(1) \text{ \AA}$, $\beta = 101,3(2)^\circ$ ($V = 1040(2) \text{ \AA}^3$) sind kleiner, als die in Abschnitt 6.2.1 für $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ bestimmte Metrik $a = 11,072(3) \text{ \AA}$, $b = 9,805(3) \text{ \AA}$, $c = 9,855(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101,35(3)^\circ$ ($V = 1048,9(5) \text{ \AA}^3$) (vgl. Tabelle B1, Anhang B). Eine kleinere Elementarzelle deutet im Allgemeinen auf die Substitution einer Atomsorte durch eine kleinere oder auf die Verringerung der Zahl der Atome innerhalb der Zelle hin. Da eine Substitution von Lithium bzw. Eisen im Verlauf der eigenen Experimente mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann,

kommt nur die letztere Möglichkeit für die Erklärung des experimentellen Befunds in Frage. Ein kleinerer Lithiumgehalt wegen partieller Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , analog wie in $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}^{\text{II,III}}\text{P}_2\text{O}_7$ (x : 0,27 [212]; 0,125 [213]), ist wegen der weißen Farbe der erhaltenen Bodenkörper unwahrscheinlich (vgl. Abschnitt 6.2.1). Vielmehr scheint die partielle Substitution von je zwei Lithiumionen durch ein Eisen(II)-ion eine plausible Erklärung für die kleinere berechnete Elementarzelle der als $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ indizierten Verbindung zu sein. Die Zusammensetzung der erhaltenen Phase lässt sich dementsprechend mit der Summenformel $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}^{\text{II}}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ beschreiben ($x > 0$).

Die experimentelle Einwaage lag bei der Zusammensetzung „ $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ “ ($x = 1$). Diese befindet sich auf dem quasibinären Schnitt $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Das Auftreten von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach der Durchführung des Experiments bedeutet, dass die zweite beobachtete Phase die Endzusammensetzung der Phasenbreite von *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat sein sollte (vgl. Abbildung 6.1). Für eine Bestimmung von x in synthetisiertem $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ sind die röntgenographischen Pulverdaten nur begrenzt gut. Weiterführende Untersuchungen mittels Neutronenbeugung wären sicherlich aussagekräftiger, waren jedoch im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht vorgesehen.

Im vergrößerten Ausschnitt des beobachteten Pulverdiffraktogramms (vgl. Abbildung 6.7) weisen vor allem die Intensitäten der Beugungsreflexe bei kleinen 4θ Winkeln I_{011} , I_{-111} und I_{200} starke Abweichungen von den entsprechenden I_{calc} im simulierten Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [212, diese Arbeit] auf.

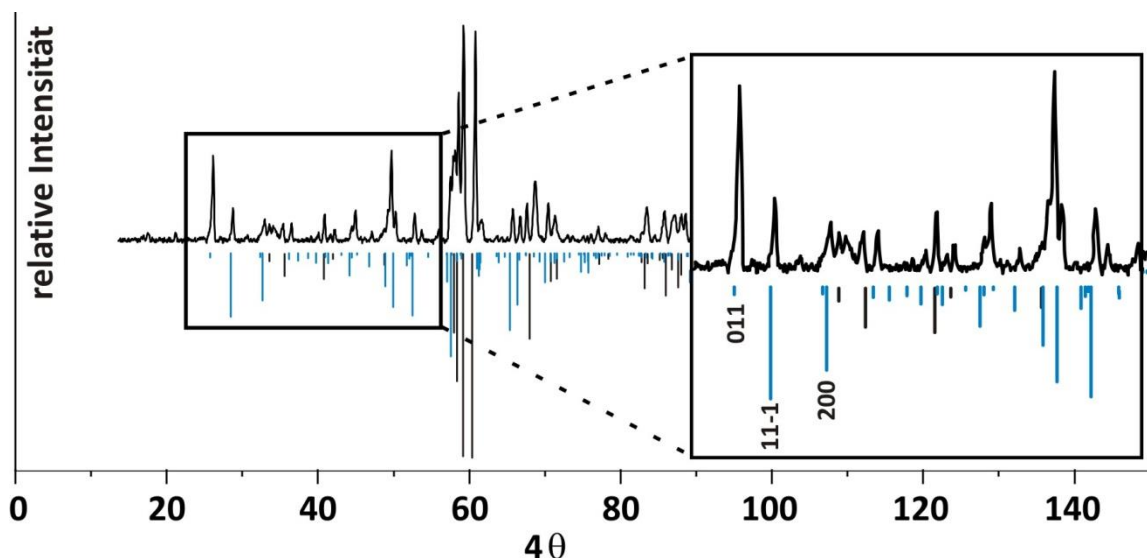


Abbildung 6.7 Guinieraufnahme des Bodenkörpers aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta = 600^\circ \text{C}$ und simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207] (schwarz) und $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ nach Tabelle B1, Anhang B (blau).

Die beobachteten Unstimmigkeiten zwischen I_{calc} und I_{obs} sprechen ebenfalls dafür, dass in der Struktur von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ Lithiumionen auf Lithiumlagen partiell durch die elektronenreicheren Fe^{2+} -Ionen substituiert sind. Je nach der Verteilung $\text{Li}^+/\text{Fe}^{2+}$ über die insgesamt sechs kristallographisch unabhängigen Metalllagen ändern sich die Intensitäten der im Beugungsbild beobachteten Reflexe sehr stark [216].

6.3 Diskussion

Im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ wurden die bekannten quaternären Phosphate LiFePO_4 [9], $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ [23], $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [212] und $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [213] beobachtet. Jede dieser Phasen konnte in weiterführenden Experimenten guinierrein oder als Hauptphase in einem Phasengemenge erhalten werden.

Die Versuche zur Darstellung von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei verschiedenen Temperaturen deuten darauf hin, dass die Koexistenzlinien im System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ temperaturabhängig sind. Zur gleichen Beobachtung führten die Synthesversuche von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [29], die bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht die angestrebte Verbindung lieferten. Statt *Dilithium-tri-eisen(II)-bis(pyrophosphat)* wurden Hinweise für die Existenz einer Phasenbreite von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ gemäß der Summenformel $\text{Li}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten. Dabei wurde mit steigendem x (geringerem Lithiumgehalt) einen Trend zur Verkleinerung der Gitterparameter beobachtet.

Temperaturabhängigkeit der Phasenverhältnisse im Subsolidus für das untersuchte quasi-ternäre System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ deutet daraufhin, dass die Freie Enthalpie ΔG der verschiedenen festen Phasen ebenfalls unerwartet stark temperaturabhängig ist. Hierfür könnte sehr unterschiedliche Beweglichkeit der Lithiumionen verantwortlich sein.

Zur Unterstützung dieser These können die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen an LiFePO_4 [108], $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [29], $\text{Li}_{2-x}\text{FeP}_2\text{O}_7$ [227] und $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [213] herangezogen werden. Diese belegen, dass Lithium reversibel aus der jeweiligen Struktur ausgebaut und wieder eingebaut werden kann. Es liegen noch keine Untersuchungsergebnisse zur elektrochemischen Delithierung von $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ vor, für welches eine theoretische Energiedichte von $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ vorausgesagt wird [34].

7 Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$

Zum Beginn der experimentellen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation waren die folgenden Phosphate und ternären Oxide als Randphasen des quasi-ternären Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bekannt und kristallchemisch untersucht: LiPO_3 [197], $\text{Li}_6(\text{PO}_3)_6$ [209], $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [195, 196], Li_3PO_4 [194, 193], $\text{CoP}_4\text{O}_{11}$ [228], $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [200], $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201, 229], $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [199], Li_6CoO_4 [230] und $\text{Li}_{57}\text{Co}_{19,5}\text{O}_{48}$ [231]. Vier quasi-ternäre Phasen waren in der ICSD erfasst: $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24], LiCoPO_4 [10], $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32]. Ein weiteres quaternäres Phosphat $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurde bereits während der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit entdeckt und röntgenographisch untersucht [165]. Eine umfassende Literaturrecherche lieferte zudem Informationen zu Raumgruppe und Gitterparametern des Pyrophosphats $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [232]. Im Laufe der experimentellen Gleichgewichtsuntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurde eine weitere quaternäre Phase, $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, durch KOUASS *et al.* identifiziert [233].

Im Folgenden werden der Phasenbestand und die Gleichgewichtsbeziehungen im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ beschrieben. Dazu wurden Phasenbildung und Koexistenzbeziehungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse werden graphisch mithilfe von Dreiecksdiagrammen dargestellt und diskutiert. Darüber hinaus wird über das thermische Verhalten der noch unvollständig charakterisierten Phosphate $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ eingehend berichtet. In diesem Zusammenhang wird die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von Phasenbildung und Gleichgewichtsbeziehungen unter dem Gesichtspunkt der Lithiumionen-Beweglichkeit diskutiert. Der Zusammenhang zwischen der Koordinationssphäre der Co^{2+} -Ionen in der Kristallstruktur und der Farbe der Phosphate wird im Zusammenhang mit $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] und $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] diskutiert.

7.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$

Zur Erfassung des Phasenbestands und zum Verständnis der Koexistenzbeziehungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ wurde eine Reihe von Gleichgewichtsexperimenten durchgeführt. Die Reaktionsführung erfolgte dabei über die nasschemische Route (vgl. Abschnitt 5.2.1). Als Edukte wurden Li_2CO_3 , Co-Pulver und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ verwendet (vgl. Tabelle 5.1). Die Ansätze in gewünschten Molverhältnissen wurden nach Lösen in fünfmolarer Salpetersäure, Eindampfen auf einem Magnetheizrührer bei $\vartheta \approx 200$ °C und Trocknen auf einem Sandbad

bei $\vartheta \approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Achatmörser gründlich verrieben. Die Trockenrückstände der Experimente 1-20 (vgl. Tabellen 7.1-7.3) wurden zunächst in einseitig offenen Halbpullen aus Kieselglas für 24 Stunden in Laborkammeröfen bei $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und danach sukzessiv auf $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zur Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte wurde für mehrere Tage isotherm bei der jeweiligen Umsetzungstemperatur kalziniert. Vor dem Übergang zum nächsten Temperschritt wurden die Halbpullen unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt und die erhaltenen Bodenkörper röntgenographisch untersucht. Bei den restlichen in Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.3 zusammengefassten Experimenten wurden die Trockenrückstände nach Vertreibung nitroser Gase bei $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ unvermittelt auf die Endtemperatur (400 $^\circ\text{C}$: 21-27; 600 $^\circ\text{C}$: 21-30; 800 $^\circ\text{C}$: 21-22) erhitzt und bei dieser für mehrere Tage getempert. Die Gleichgewichtsbodenkörper wurden in Halbpullen unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt und röntgenographisch untersucht.

Die Identifizierung der einzelnen Phasen erfolgte durch Vergleich der experimentellen Guinieraufnahmen mit Simulationen der Pulverdiagramme der bekannten Phasen. Eine Übersicht zu den Experimenten mit Angaben zu den Stoffmengen- und Massenverhältnissen der Ausgangsverbindungen sowie Farben und Zusammensetzungen der erhaltenen Feststoffe ist in Tabelle 7.1 bis Tabelle 7.3 gegeben.

Tabelle 7.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, Experimenten-Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck (vgl. Abbildung 7.1).

Nr.	Einwaage (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{CoO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	Li_2CO_3 , Co, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8,27 / 16,51 / 49,53 611 / 973 / 6540	0,2 : 0,2 : 0,6	rosa	$\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$
2	Li_2CO_3 , Co, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 12,52 / 25,4 / 25,0 925 / 1497 / 3300	0,333 : 0,333 : 0,333	lila	LiCoPO_4
3	Li_2CO_3 , Co, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 16 / 24 296 / 942,9 / 3169	0,167 : 0,333 : 0,5	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$
4	Li_2CO_3 , Co, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 30 / 50 / 80 2216,7 / 2946,6 / 10560	0,316 : 0,263 : 0,421	helllila	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 +$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Fortsetzung Tabelle 7.1:

5	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 30 / 40 739 / 1768 / 5282	0,222 : 0,333 : 0,444	helllila	$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
6	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 10 / 20 738,9 / 589,3 / 2641,1	0,4 : 0,2 : 0,4	helllila	$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
7	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 7,2 / 3,6 / 7,2 533 / 212,4 / 950,4	0,571 : 0,143 : 0,286	lila	Li_3PO_4 LiCoPO_4
8	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 3 184,7 / 58,9 / 396,2	0,556 : 0,111 : 0,333	lila	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ LiCoPO_4
9	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 6 / 6 74 / 353,6 / 792,3	0,143 : 0,428 : 0,428	lila (pastellblau)	LiCoPO_4 $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 2 / 10 73,9 / 117,9 / 1320,6	0,143 : 0,143 : 0,714	rosa	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ amorph
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 2 73,9 / 235,7 / 264,1	0,25 : 0,5 : 0,25	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 5 184,7 / 58,9 / 660,3	0,455 : 0,091 : 0,455	helllila	$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ LiPO_3
13	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3 / 1 / 3 221,7 / 58,9 / 396,2	0,6 : 0,1 : 0,3	lila	LiCoPO_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Li_3PO_4
14	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 7 / 8 184,7 / 412,5 / 1056,4	0,25 : 0,35 : 0,4	lila (azurblau)	LiCoPO_4 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
15	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 7 / 5 295,6 / 412,5 / 660,3	0,4 : 0,35 : 0,25	schwarz lila	Co_3O_4 Li_3PO_4 LiCoPO_4
16	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4,5 / 8 / 3 332,5 / 471,4 / 396,2	0,45 : 0,4 : 0,15	schwarz	Co_3O_4 Li_3PO_4
17	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,5 / 5,18 / 3,82 37 / 305,3 / 504,5	0,1 : 0,518 : 0,382	lila	LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Fortsetzung Tabelle 7.1:

18	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 0,55 / 0,3 110,8 / 648,2 / 729,3	0,15 : 0,55 : 0,3	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
19	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 4 / 11 184,7 / 235,7 / 1452,6	0,25 : 0,2 : 0,55	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ LiPO_3
20	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,725 / 10 / 8,5 54 / 589,3 / 1122,5	0,073 : 0,501 : 0,426	lila	LiCoPO_4 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
21	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3,5 / 6 / 9 258,6 / 353,6 / 1188,5	0,318 : 0,273 : 0,410	lila	LiCoPO_4 $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
22	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 10 73,9 / 235,7 / 1320,6	0,125 : 0,25 : 0,625	rosa	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$
23	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 1 / 4 73,9 / 58,9 / 528,2	0,286 : 0,143 : 0,571	rosa	$\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ LiPO_3
24	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 6 / 11 110,8 / 353,6 / 1452,6	0,183 : 0,267 : 0,55	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ LiPO_3
25	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8 / 9 / 15 591,1 / 530,4 / 1980,8	0,4 : 0,225 : 0,375	lila (helllila)	LiCoPO_4 $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
26	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,75 / 7,5 / 9 129,3 / 442 / 1188,5	0,175 : 0,375 : 0,45	pastellblau	$\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
27	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 3,3 / 4,7 73,9 / 196,2 / 616,7	0,2 : 0,333 : 0,467	pastellblau (lila)	$\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ LiPO_3

^{a)} Der Farbton der feingemahlten Bodenkörper wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle gewählt (vgl. Abbildung 1.1). In Klammern angegebene Farben geben den Farbton von farbigen Einschlüsse in den Produkten vor dem Mörsern.

Tabelle 7.2 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, Experiment-Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck (vgl. Abbildung 7.2).

Nr.	Einwaage (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{CoO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8,27 / 16,51 / 49,53 611 / 973 / 6540	0,2 : 0,2 : 0,6	rosa	$\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ ^{b)}
2	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 12,52 / 25,4 / 25,0 925 / 1497 / 3300	0,333 : 0,333 : 0,333	lila	LiCoPO_4 ^{b)}
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 16 / 24 296 / 942,9 / 3169	0,167 : 0,333 : 0,5	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ^{b)}
4	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 30 / 50 / 80 2216,7 / 2946,6 / 10560	0,316 : 0,263 : 0,421	pastellblau	$\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ^{b)}
5	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 30 / 40 739 / 1768 / 5282	0,222 : 0,333 : 0,444	helllila	$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^{c)}
6	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 10 / 20 738,9 / 589,3 / 2641,1	0,4 : 0,2 : 0,4	azurblau	$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ^{d)}
7	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 7,2 / 3,6 / 7,2 533 / 212,4 / 950,4	0,571 : 0,143 : 0,286	lila	LiCoPO_4 Li_3PO_4
8	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 3 184,7 / 58,9 / 396,2	0,556 : 0,111 : 0,333	lila	LiCoPO_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
9	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 6 / 6 74 / 353,6 / 792,3	0,143 : 0,428 : 0,428	lila (pastellblau)	LiCoPO_4 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 2 / 10 73,9 / 117,9 / 1320,6	0,143 : 0,143 : 0,714	rosa	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ amorph
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 2 73,9 / 235,7 / 264,1	0,25 : 0,5 : 0,25	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 5 184,7 / 58,9 / 660,3	0,455 : 0,091 : 0,455	azurblau	$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ LiPO_3

Fortsetzung Tabelle 7.2:

13	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3 / 1 / 3 221,7 / 58,9 / 396,2	0,6 : 0,1 : 0,3	lila	LiCoPO_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ Li_3PO_4
14	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 7 / 8 184,7 / 412,5 / 1056,4	0,25 : 0,35 : 0,4	lila (pastellblau)	LiCoPO_4 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
15	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 7 / 5 295,6 / 412,5 / 660,3	0,4 : 0,35 : 0,25	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4 Li_3PO_4
16	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4,5 / 8 / 3 332,5 / 471,4 / 396,2	0,45 : 0,4 : 0,15	schwarz	Co_3O_4 Li_3PO_4
17	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,5 / 5,18 / 3,82 37 / 305,3 / 504,5	0,1 : 0,518 : 0,382	lila	LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
18	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 0,55 / 0,3 110,8 / 648,2 / 729,3	0,15 / 0,55 / 0,3	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
19	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 4 / 11 184,7 / 235,7 / 1452,6	0,25 : 0,2 : 0,55	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ LiPO_3
20	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,725 / 10 / 8,5 54 / 589,3 / 1122,5	0,073 : 0,501 : 0,426	lila	LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
21	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3,45 / 5,4 / 7,8 255 / 318 / 1030	0,343 : 0,269 : 0,388	lila (azurblau)	LiCoPO_4 $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$
22	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,9 / 6,2 / 8,0 214,3 / 365,4 / 1056,4	0,29 : 0,31 : 0,4	lila (helllila)	LiCoPO_4 $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$
23	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 7,4 / 9,6 111 / 436 / 1268	0,15 : 0,37 : 0,48	rosa (azurblau)	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
24	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3,5 / 6 / 9 258,6 / 353,6 / 1188,5	0,318 : 0,273 : 0,410	lila	LiCoPO_4 $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$
25	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 10 73,9 / 235,7 / 1320,6	0,125 : 0,25 : 0,625	rosa	$\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$

Fortsetzung Tabelle 7.2:

26	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 1 / 4 73,9 / 58,9 / 528,2	0,286 : 0,143 : 0,571	rosa	$\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ LiPO_3
27	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 6 / 11 110,8 / 353,6 / 1452,6	0,183 : 0,267 : 0,55	rosa	$\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$
28	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8 / 9 / 15 591,1 / 530,4 / 1980,8	0,4 : 0,225 : 0,375	lila (helllila)	LiCoPO_4 $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$
29	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,75 / 7,5 / 9 129,3 / 442 / 1188,5	0,175 : 0,375 : 0,45	pastellblau	$\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
30	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 3,3 / 4,7 73,9 / 196,2 / 616,7	0,2 : 0,333 : 0,467	lila	$\text{LiCoP}_3\text{O}_{10}$ $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

a) Der Farbton der feingemahlten Bodenkörper wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle gewählt (vgl. Abbildung 1.1). In Klammern angegebene Farben geben den Farbton von farbigen Einschlüssen in den Produkten vor dem Mörsern.

b) vgl. Abbildung A26 bis Abbildung A29, Anhang A.

c) vgl. Abbildung 7.6 im Abschnitt 7.3.2

d) vgl. Abbildung 7.4 im Abschnitt 7.3.1

Tabelle 7.3 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$; Experimenten-Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck (vgl. Abbildung 7.3).

Nr.	Einwaage (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{CoO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8,27 / 16,51 / 49,53 611 / 973 / 6540	0,2 : 0,2 : 0,6	azurblau	amorph
2	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 12,52 / 25,4 / 25,0 925 / 1497 / 3300	0,333 : 0,333 : 0,333	lila	LiCoPO_4
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 16 / 24 296 / 942,9 / 3169	0,167 : 0,333 : 0,5	lila	amorph
4	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 30 / 50 / 80 2216,7 / 2946,6 / 10560	0,316 : 0,263 : 0,421	lila	amorph
5	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 30 / 40 739 / 1768 / 5282	0,222 : 0,333 : 0,444	lila	amorph

Fortsetzung Tabelle 7.3:

6	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 10 / 20 739 / 589,3 / 2641,1	0,4 : 0,2 : 0,4	lila	amorph
7	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 7,2 / 3,6 / 7,2 533 / 212,4 / 950,4	0,571 : 0,143 : 0,286	blau	$\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ^{b)}
8	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 3 184,7 / 58,9 / 396,2	0,556 : 0,111 : 0,333	lila	amorph
9	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 6 / 6 74 / 353,6 / 792,3	0,143 : 0,428 : 0,428	lila (pastellblau)	LiCoPO_4 $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 2 / 10 73,9 / 117,9 / 1320,6	0,143 : 0,143 : 0,714	rosa	amorph
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 2 73,9 / 235,7 / 264,1	0,25 : 0,5 : 0,25	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 5 184,7 / 58,9 / 660,3	0,455 : 0,091 : 0,455	lila	amorph
13	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3 / 1 / 3 221,7 / 58,9 / 396,2	0,6 : 0,1 : 0,3	blau	$\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 +$
14	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 6 / 11 110,8 / 353,6 / 1452,6	0,183 : 0,267 : 0,55	rosa	amorph
15	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 7 / 5 295,6 / 412,5 / 660,3	0,4 : 0,35 : 0,25	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4 $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$
16	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4,5 / 8 / 3 332,5 / 471,4 / 396,2	0,45 : 0,4 : 0,15	schwarz	Co_3O_4 Li_3PO_4
17	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,5 / 5,18 / 3,82 37 / 305,3 / 504,5	0,1 : 0,518 : 0,382	lila	LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
18	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 0,55 / 0,3 110,8 / 648,2 / 729,3	0,15 : 0,55 : 0,3	schwarz (lila)	Co_3O_4 LiCoPO_4 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Fortsetzung Tabelle 7.3:

19	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 4 / 11 184,7 / 235,7 / 1452,6	0,25 : 0,2 : 0,55	rosa	$\text{Co}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ amorph
20	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,725 / 10 / 8,5 54 / 589,3 / 1122,5	0,073 : 0,501 : 0,426	azurblau	amorph
21	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2 / 1 / 1 147,8 / 58,9 / 132,1	0,5 : 0,25 : 0,25	blau schwarz	$\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ Co_3O_4
22	$\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Co}, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 1 / 1,5 184,8 / 58,9 / 198,1	0,5 : 0,2 : 0,3	blau lila	$\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ LiCoPO_4

a) Der Farbton der feingemahlene Bodenkörper wurde entsprechend dem Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle (vgl. Abbildung 1.1) gewählt. In Klammern angegebene Farben geben den Farbton von farbigen Einschlüssen in den Produkten vor dem Mörsern.

b) vgl. Abbildung A30, Anhang A.

7.2 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

Anhand der Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Experimente lassen sich Gleichgewichtsbeziehungen für den größten Teil des Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ ableiten. Ein Vergleich der bei $\vartheta = 400, 600$ und 800 °C erhaltenen Untersuchungsergebnisse im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ ließ die bereits für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{FeO} / \text{PO}_{2,5}$ beobachtete Temperaturabhängigkeit der Koexistenzbeziehungen noch deutlicher erkennen.

Zur besseren Überschaubarkeit wurden die Ergebnisse der isothermen Experimente in Gibbs'schen Phasendiagrammen für das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ dargestellt (vgl. Abbildung 7.1 bis Abbildung 7.3). Dazu wurden die tabellarisch zusammengefassten Molenbrüche $x(\text{LiO}_{0,5})$, $x(\text{CoO})$ und $x(\text{PO}_{2,5})$ als Punktkoordinaten in Phasendreiecken verwendet. Bei Bodenkörpern, in denen nach Aussage der Guinieraufnahmen das gemischtvalente Cobalt(II,III)-oxid vorlag, wurde bei der Auswertung berücksichtigt, dass dieser sich aus Cobalt(II)-oxid bei $\vartheta < 1000$ °C und $p(\text{O}_2) = 0,2$ atm bildet (vgl. Abschnitt 5.1). Insofern wurde bei der Ableitung der Koexistenzbeziehungen so vorgegangen, als ob anstelle von Co_3O_4 das Cobalt(II)-oxid als Gleichgewichtsphase aufgetreten war.

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 400$ °C haben die Existenz der quaternären Phosphate $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24], LiCoPO_4 [10] und $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26]

bestätigt. Des Weiteren wurde das von RISSOULI *et al.* entdeckte Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [232] synthetisiert. Zu dieser Verbindung lagen außer Angaben zur Metrik der Elementarzelle keine weiteren Informationen vor. In Abschnitt 7.3.2 werden weiterführende Untersuchungen zum thermischen Verhalten dieses Pyrophosphats besprochen. Das quaternäre Phosphat $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] wurde in keinem der untersuchten Gleichgewichtsbodenkörper identifiziert.

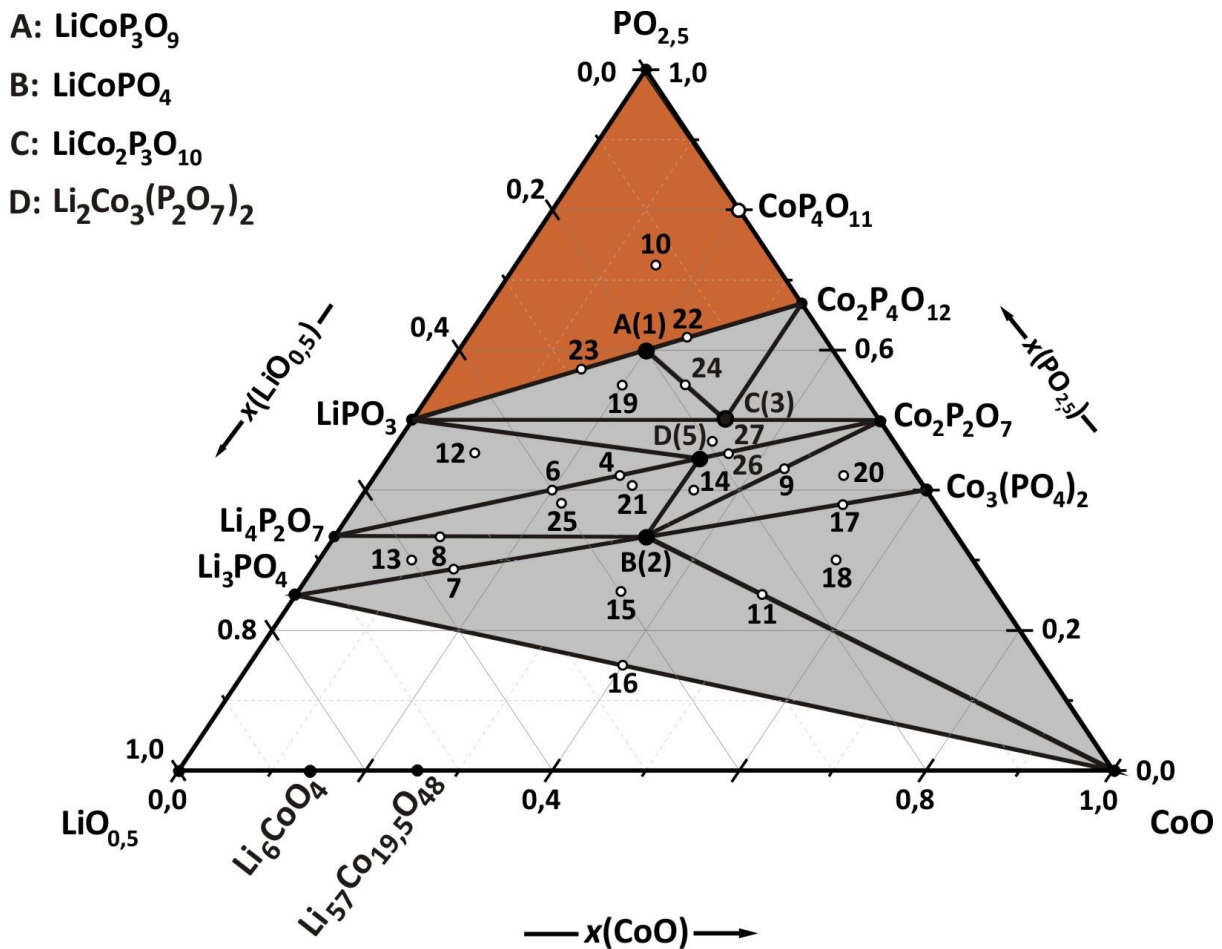


Abbildung 7.1 Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 400 \text{ °C}$ mit den Koexistenzphasen (schwarze Kreise), Gleichgewichtsexperimenten (offene Kreise); Dreiphasenkoexistenzgebieten (graue Bereiche); Schmelzbereich (braunes Bereich).

In den Bodenkörper der Experimente zu den Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 \text{ °C}$ wurden die folgenden quaternären Phasen $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24], LiCoPO_4 [10], $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26], $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [232], $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] und $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [233] beobachtet. Bei der letzteren Phase, *Di*-lithium-cobalt(II)-pyrophosphat, handelt es sich um eine relativ wenig untersuchte Verbindung, welche zum Zeitpunkt der eigenen experimentellen Untersuchungen, durch KOUASS *et al.* [233] entdeckt und als

gemischtvalentes *Di*-lithium-cobalt(II,III)-pyrophosphat entsprechend der Summenformel $\text{Li}_{4,03}\text{Co}_{1,97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ publiziert wurde. Die Aussage, dass bei einer klassischen Festkörpersynthese ein Phosphat mit dreiwertigen Cobalt erhalten worden war, erschien sehr ungewöhnlich. Deshalb wurde die Synthese von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ wiederholt unter Vakuum durchgeführt und in Abschnitt 7.3.1 beschrieben.

Die überwiegende Anzahl der Proben, welche bei Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ durch Abschrecken auf Raumtemperatur erhalten wurden, erstarrte in Form von amorpher Schmelze. Die entsprechenden Guinieraufnahmen waren nicht interpretierbar. Neben den ternären Randphasen $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196], Li_3PO_4 [193], $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] und $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [199] wurden zwei kristalline, quasi-ternäre Phosphate LiCoPO_4 [10] und $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] anhand der Beugungsbilder identifiziert. Bei *Tetra*-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) handelt es sich dabei um eine metastabile Phase, die einzig durch Abschrecken von Temperaturen oberhalb 850°C erhältlich ist.

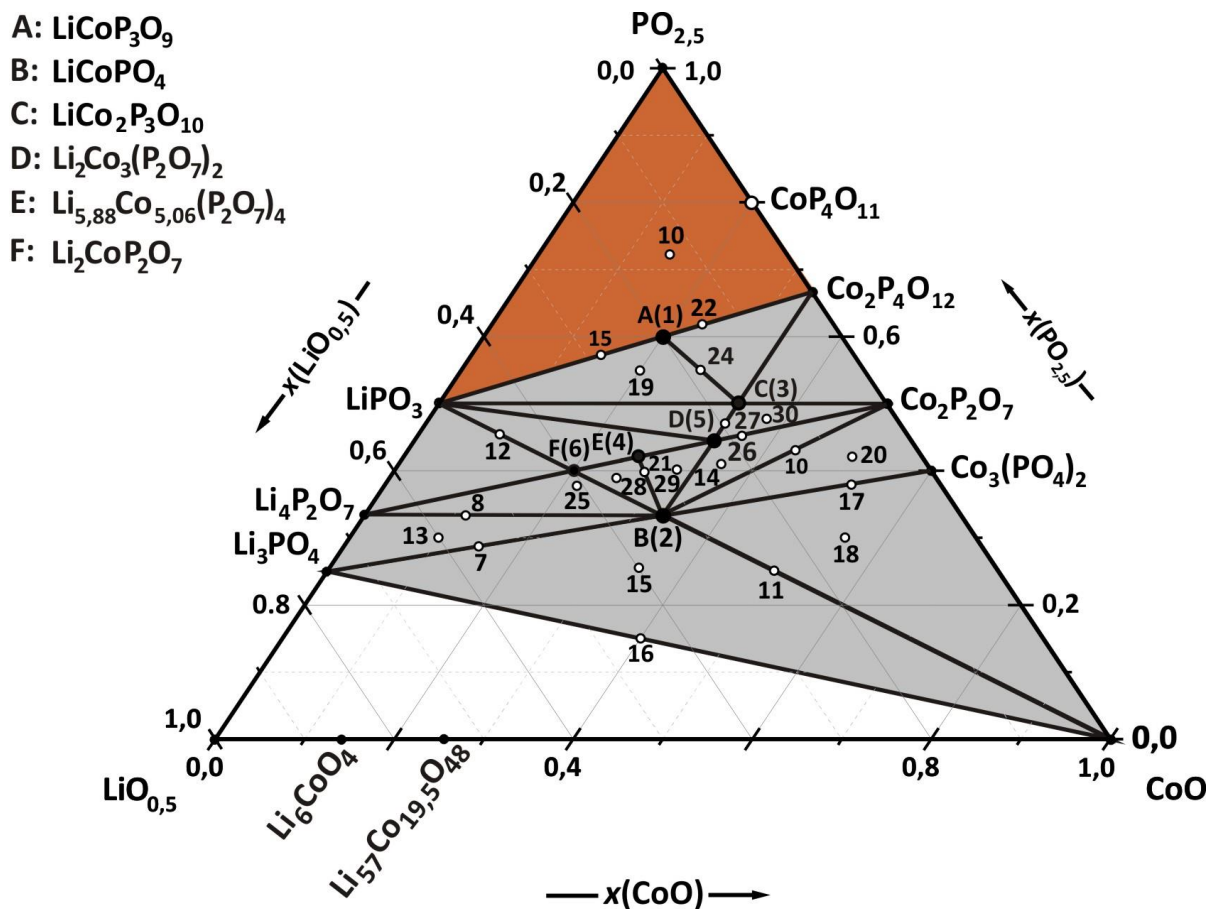


Abbildung 7.2 Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600^\circ\text{C}$ mit den Koexistenzphasen (schwarze Kreise), Gleichgewichtsexperimenten (offene Kreise); Dreiphasenkoexistenzgebieten (graue Bereiche); Schmelzbereich (braunes Bereich).

Zum besseren Verständnis des thermischen Verhaltens der verschiedenen quaternären Phasen wurden anschließend den Gleichgewichtsuntersuchungen weiterführende röntgenographische und thermische Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung einiger Lithium-cobalt(II)-phosphaten durchgeführt. Insbesondere die Phosphate $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ und $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ mit engem thermischem Existenzbereich wurden dabei umfassend betrachtet (vgl. Abschnitt 7.3.1 bis Abschnitt 7.3.4).

A: LiCoPO_4

B: $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$

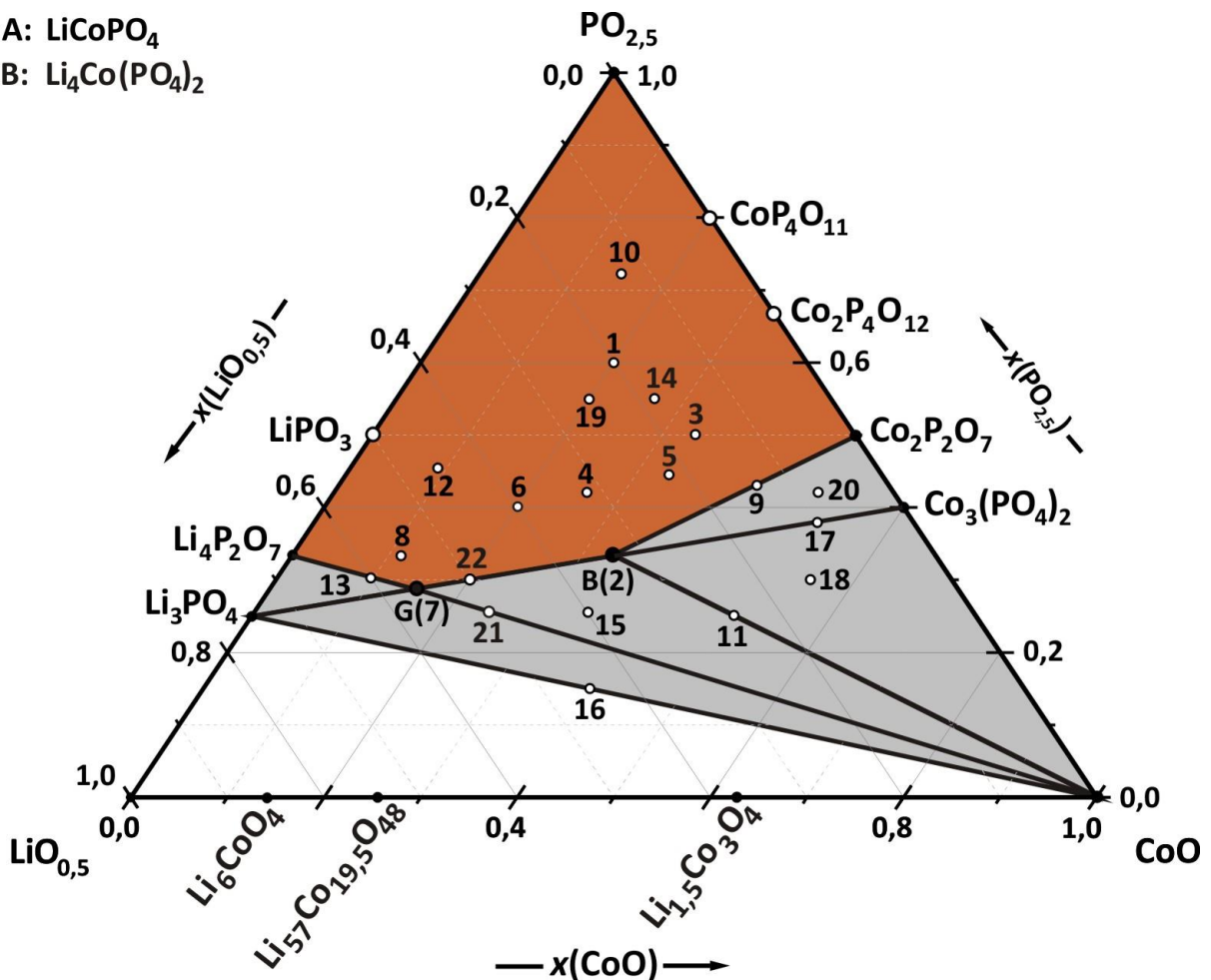


Abbildung 7.3 Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 800 \text{ °C}$ mit den Koexistenzphasen (schwarze Kreise), Gleichgewichtsexperimenten (offene Kreise); Dreiphasenkoexistenzgebieten (graue Bereiche); Schmelzbereich (braunes Bereich).

Neben den untersuchten Gebieten mit eingetragenen Koexistenzbeziehungen gab es in Phasendreiecken für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 400 \text{ °C}$, $\vartheta = 600 \text{ °C}$ und $\vartheta = 800 \text{ °C}$ zwei weitere, farblich braun oder weiß unterlegte Gebiete, wo entweder die Auswertung oder die Durchführung der Experimente erschwert waren (vgl. Abbildung 7.1 bis 7.3). So ist in den abgebildeten Phasendiagrammen der obere Teil der Dreiecke besonders reich an

Phosphor(V)-oxid. Phosphate mit hohen Gehalten an P_4O_{10} , namentlich Ultraphosphate sowie Metaphosphate besitzen vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte und neigen zur Glasbildung beim Erstarren der Schmelze [3]. Deshalb wurden für die experimentellen Einwaagen im P_4O_{10} -reichen quasi-ternären Gebiet bei $\vartheta = 400 \text{ °C}$ und $\vartheta = 600 \text{ °C}$ neben den festen mikrokristallinen Metaphosphaten, stets noch amorphe Bodenkörper unbekannter Zusammensetzung erhalten. Bei $\vartheta = 800 \text{ °C}$ erweiterte sich das Gebiet der amorphen, glasartig erstarrten Schmelze und es konnten nur Pyro- oder Orthophosphate identifiziert werden.

Die weiß unterlegten Bereiche der Phasendiagramme sind reich an Lithiumoxid, welches sehr hygroskopisch und reaktionsfreudig gegenüber dem Ampullenmaterial ist. Deshalb wurde auf Untersuchungen in diesem Teil des quasi-ternären Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

7.3 Die neuen Lithium-cobalt(II)-phosphate

Gleichgewichtsexperimente im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 \text{ °C}$ lieferten Hinweise auf die Existenz des Pyrophosphats mit der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, welches vor den vorliegenden, eigenen Untersuchungen gänzlich unbekannt war. Für $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ lagen bereits Informationen zu den Gitterparametern vor [232]. Die Phasenbildung des dritten hier identifizierten Pyrophosphats $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] zeigte eine starke Temperaturabhängigkeit. Der metastabile Charakter des beim Abschrecken von $\vartheta = 800 \text{ °C}$ zugänglichen $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ war bereits aus der Diplomarbeit [165] bekannt, die diesem Dissertationsvorhaben vorangegangen war.

Alle diese Phosphate sollten synthetisiert und bezüglich ihres thermischen Verhaltens und ihrer kristallographischen Daten charakterisiert werden. Ausgehend von der Überlegung, dass langfristig gesehen die technisch und wirtschaftlich förderbare Lithiumvorkommen begrenzt sind, sollte zudem in $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ Lithium durch Natrium ersetzt werden. Ein Natrium-übergangsmetallphosphat wäre eventuell als Kathodenmaterial für Natriumionen-Batterien von Interesse.

7.3.1 Di-lithium-cobalt(II)-pyrophosphat

Die Darstellung von phasenreinem, kristallinem Di-lithium-cobalt(II)-pyrophosphat erfolgte über eine Festkörpersynthese ausgehend von LiPO_3 und LiCoPO_4 gemäß Gl. 7.1



Hierzu wurden 1 mmol (86 mg) LiPO_3 und 1 mmol (161 mg) LiCoPO_4 zu einem barrenförmigen Pressling geformt, welcher anschließend mit 50 mg Iod in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen wurde (vgl. Abschnitt 5.2.3). Diese wurde für fünf Wochen bei $\vartheta = 610 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Danach wurde die Ampulle aus dem Ofen herausgenommen und unter fließendem, kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Reste von Mineralisator wurden aus dem erhaltenen lilafarbenden Produkt mit Aceton ausgespült.

Die Reinheit und die Gitterparameter des hergestellten Pyrophosphats $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ wurden aus IP-Guinieraufnahmen bestimmt (vgl. Abschnitt 4.1.2). Dazu wurden 35 Reflexe auf Basis der monoklinen Elementarzelle des isotypen $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$) [214] indiziert. Dabei wurden keine Hinweise auf weitere kristalline Phasen im untersuchten Bodenkörper gefunden. Das Auslesen der Reflexe war zum einen durch Überlagerung zahlreicher benachbarter Reflexe erschwert. Zum anderen zeichnete sich dieses Pulverdiffraktogramm wie auch alle anderen von cobalthaltigen Proben durch ein schlechtes Verhältnis Signal/Rauschen aus. Letzteres wurde durch die Röntgenfluoreszenz der Cobaltatomen bedingt, welche durch die Wechselwirkung mit verwendeter $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung zustande kommt [215]. In Tabelle B4 im Anhang B sind die Ergebnisse der Indizierung zusammengefasst. Es wurde folgende Metrik der Elementarzelle von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ermittelt: $a = 11,071(8) \text{ \AA}$, $b = 9,726(7) \text{ \AA}$, $c = 9,842(9) \text{ \AA}$, $\beta = 102,36(8)^\circ$, $V = 1035(1) \text{ \AA}^3$. Die von KOUASS *et al.* [233] bestimmten Gitterparameter sind etwas kleiner und stimmen weitergehend gut mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten überein: $a = 9,817(2) \text{ \AA}$, $b = 9,741(3) \text{ \AA}$, $c = 11,012(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101,76(2)^\circ$, $V = 1031(1) \text{ \AA}^3$. Bei der Indizierung fiel auf, dass sich die Reflexintensitäten im experimentellen Beugungsbild von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ merklich von den Intensitäten der Simulation auf Basis von $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ [214] unterschieden. Bei der graphischen Gegenüberstellung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [diese Arbeit] und des simulierten Strichdiagramms für $\text{Li}_{4,03}\text{Co}_{1,97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach [233] stimmten die Reflexintensitäten hingegen gut überein (vgl. Abbildung 7.4). Diese Beobachtung beruht auf der unterschiedlichen Verteilung von Lithium und Übergangsmetall auf den Metalllagen in $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ [214] im Vergleich zu jener in

$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [233]. Die Struktur von $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ weist keine Substitutionsfehlordnung auf [214], während im Strukturmodell von KOUASS *et al.* [233] drei der sieben Metalllagen durch Lithium und Cobalt mischbesetzt sind. Trotz der guten Übereinstimmung zwischen dem Beugungsdiagramm nach [233] und der eigenen IP-Guinieraufnahme erschienen einige kristallchemischen Merkmale des Strukturmodells ungewöhnlich. Zum einen sollen KOUASS *et al.* 2,54% Cobalt in der Oxidationsstufe +III vorliegen. Zum anderen soll nach [233] eine der Metalllagen Co^{2+} mit tetraedrischer Koordination durch Sauerstoff aufweisen. Dabei zeichnen sich Phosphate mit tetraedrisch koordiniertem Cobalt(II) durch eine intensive blaue Farbe aus [165, 234]. Bei der rosa Farbe von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ sind Chromophore $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ auszuschließen.

Das Strukturmodell für $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ von KIM *et al.* [216], welches ein Jahr nach der Publikation von KOUASS *et al.* veröffentlicht wurde, ist mit den Strukturmodellen für $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ identisch (vgl. Abschnitt 6.2.1, Abbildung 6.4). Hier werden nur zwei Metalllagen mit Substitutionsfehlordnung Li/Co identifiziert. Diese weisen trigonal-bipyramidale Koordination durch Sauerstoffatome auf. Metallpositionen mit tetraedrischen Koordination sind bei diesem Strukturmodell ausschließlich durch Lithiumionen besetzt. Was die Oxidationsstufe von Cobalt in dem Pyrophosphat angeht, so kamen KIM *et al.* zum gleichen Ergebnis wie das französische Forschungsteam und berichteten über das Vorhandensein von Cobalt(III) neben Cobalt(II) in der Struktur. Die Summenformel $\text{Li}_{2-x}\text{CoP}_2\text{O}_7$ ($x = 0,145$) [216] bringt die dadurch verursachte Abweichung von der Zusammensetzung „ $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ “ zum Ausdruck. Die von KIM *et al.* bestimmte Metrik der Elementarzelle ($P2_1/c$, $Z = 8$, $a = 10,9603(3) \text{ \AA}$, $b = 9,6957(2) \text{ \AA}$, $c = 9,7641(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101,784(1)^\circ$, $V = 1015,7(4) \text{ \AA}^3$ [216]) ist signifikant kleiner als die im Rahmen dieser Dissertation berechneten Gitterparameter.

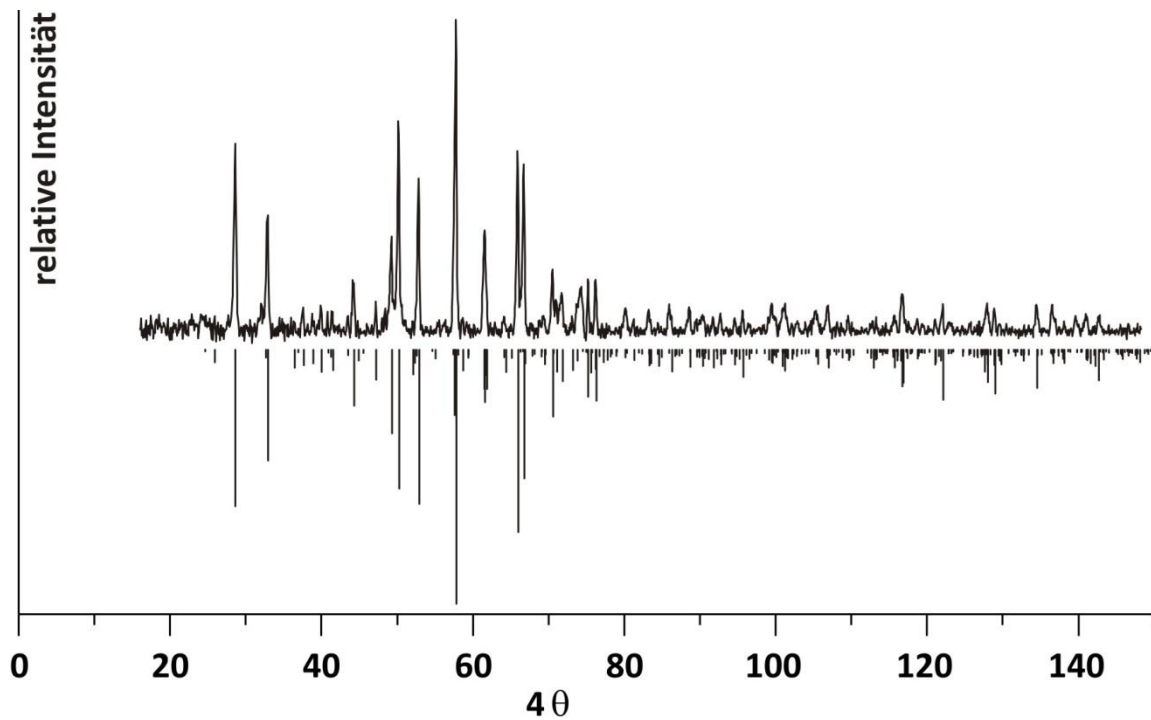


Abbildung 7.4 IP-Guinieraufnahme von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ sowie Simulation von $\text{Li}_{4,03}\text{Co}_{1,97}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) nach [233].

Das deutet auf eine kleinere Zahl von Atomen in der Elementarzelle. Jedoch, erscheint die Begründung, dass die Zellverkleinerung durch das Lithiumdefizit hervorgerufen wird, welches wiederum mit dem Vorliegen von Cobalt(III) zusammenhängt, nicht überzeugend. Vielmehr scheint die Möglichkeit, dass das Lithiumdefizit durch einen Überschuss von Cobalt(II) zustande kommt plausibler. Dabei ist eine Phasenbreite $\text{Li}_{2-x}\text{Co}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ wie beim *Di*-lithium-eisen(II)-pyrophosphat (vgl. Abschnitt 6.2.3) denkbar.

Für die kombinierte TG/DTA Untersuchung wurden 21,5 mg von guinierreinem $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ unter Argonstrom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) auf $\vartheta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Aus der TG-Messkurve wurden keine Hinweise auf eine Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} erhalten (vgl. Abbildung 7.5). Das endotherme Signal in der DTA-Messkurve bei $\vartheta = 725,6 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht dem Schmelzpunkt der Probe. Es wurden keine weiteren thermischen Effekte registriert. Demnach scheint die Probe bis zum Schmelzvorgang stabil zu sein.

Die Tatsache, dass $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ bei den durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen nicht bei $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, dafür aber bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wurde (vgl. Abbildung 7.1 u. 7.2), scheint ein kinetischer Effekt zu sein. Offenbar ist bei tieferen Temperaturen die Bildung der Nachbarnphasen $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ kinetisch begünstigt, während bei höheren Temperaturen die Aktivierungsenergie zur Bildung von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ überschritten wird und dieses als thermodynamisch stabile Phase vorliegt.

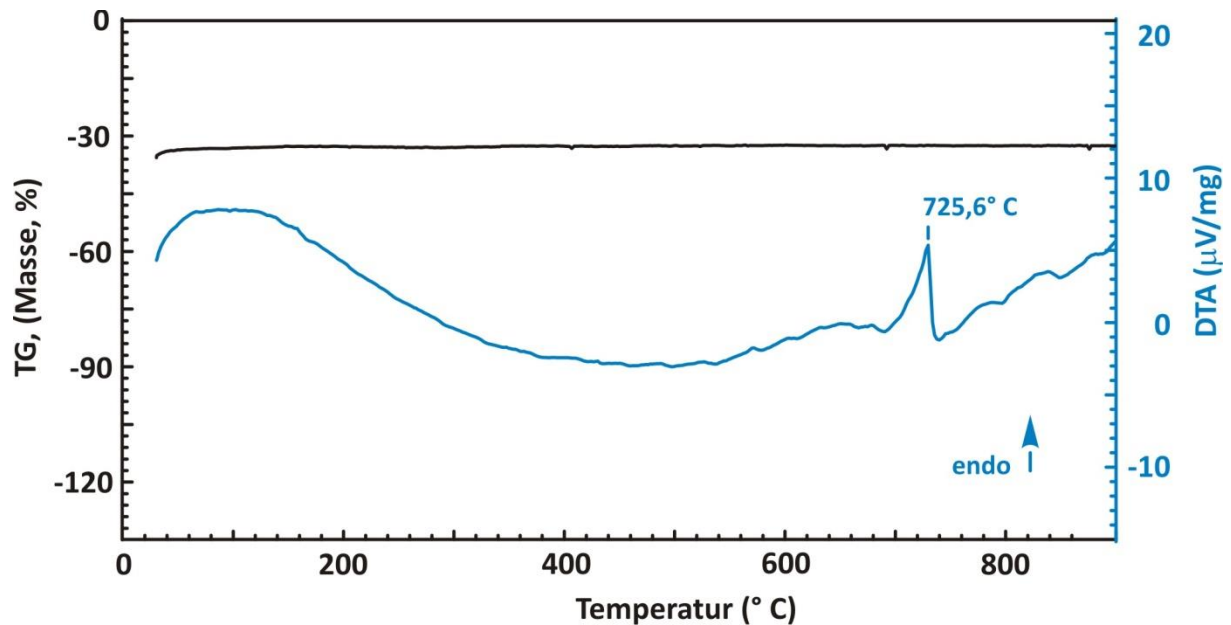


Abbildung 7.5 Thermische Analyse, TG (schwarz) und DTA (blau) von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ im Ar-Strom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) in einem Temperaturbereich $25 \leq \vartheta \leq 900 \text{ °C}$.

In der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ befinden sich, wie in der Struktur von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, zwei von vier kristallographisch unterschiedlichen Lithiumionen in Kanälen, die im dreidimensionalen Gerüst ${}^3_{\infty}[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ entlang [001] verlaufen (vgl. Abbildung 6.4). Für diese wird hohe Beweglichkeit postuliert. Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass ein Teil der Lithiumionen aus der Struktur unter Oxidation von Cobalt ausgebaut werden kann. Kim *et al.* berichteten, dass die maximale dabei erreichte Kapazität rund $85 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ beträgt [216]. Die dafür benötigte Zellspannung von 4,9 V ist im Vergleich zum $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($U_z = 3,5 \text{ V}$ [225]) hoch. Diese Beobachtung kann als Zeugnis für eine in der Praxis beobachtete relativ hohe Beständigkeit von Cobalt(II)-phosphaten gegenüber der Oxidation bewertet werden.

7.3.2 Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)

Zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen waren außer einer Bestimmung der Gitterparameter aus Pulverdaten [232] keine weiteren Charakterisierungsmethoden an Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat) angewendet. Deshalb sollten von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ möglichst einkristalline Proben synthetisiert werden. Das thermische Verhalten des Pyrophosphats war jedenfalls von großem Interesse.

Die phasenreine Darstellung von Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat) hat sich als nicht trivial erwiesen. Es wurden mehrere Experimente durchgeführt, um die optimalen Synthesebedingungen zu bestimmen, bei welchen die Bildung von Nebenphasen wie $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

[195], $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26], $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] weitgehend unterdrückt werden könnte. Die besten Ergebnisse im Bezug auf die Phasenreinheit des Produkts wurden bei Syntheseversuchen über die nasschemische Route, ausgehend von Li_2CO_3 , Co-Pulver und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ erzielt. Hierzu wurden 1 mmol (74 mg) Li_2CO_3 , 3 mmol (176,8 mg) Co-Pulver und 4 mmol (528,3 mg) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, miteinander umgesetzt. Die Synthese erfolgte in einer Halbampulle aus Kieselglas an Luft bei $\vartheta = 400$ °C. Nach zwei Wochen wurde diese aus dem Ofen herausgenommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Überprüfung der Reinheit und zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die rosafarbenen Bodenkörper mithilfe von IP-Guinieraufnahmen untersucht. Dazu wurden 22 Beugungsreflexe auf Basis der monoklinen Elementarzelle des isotypen $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 2$ [30]) indiziert. Das Auslesen der Reflexe war durch die Röntgenfluoreszenz von Cobalt erschwert [215]. Die Ergebnisse sind in Tabelle B5 im Anhang B aufgeführt. Die berechnete Elementarzelle von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ hat folgende Gitterparameter: $a = 7,259(4)$ Å, $b = 7,831(3)$ Å, $c = 9,432(6)$ Å, $\beta = 109,93(5)^\circ$, $V = 504,0(4)$ Å³. Die in der Publikation von RISSOULI *et al.* angegebenen Gitterparameter ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 7,344(2)$ Å, $b = 7,817(4)$ Å, $c = 9,358(3)$ Å, $\beta = 109,99(4)^\circ$, $V = 504,9(6)$ Å³ [232]) weichen leicht von den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Zellparametern ab. In Abbildung 7.6 ist die experimentelle Guinieraufnahme von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ in einer Gegenüberstellung zum simulierten Strichdiagramm auf der Basis von $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] abgebildet. Reflexlagen und Reflexintensitäten sind durch die Simulation gut erklärt.

Bei den Versuchen einkristallines $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zu synthetisieren wurde festgestellt, dass bei $\vartheta = 625$ °C neben der Zielverbindung stets noch $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] vorliegen. Die erhaltenen Kristallite von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ eigneten sich aufgrund ihrer Größe nicht für eine röntgenographische Einkristalluntersuchung. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $\vartheta = 650$ °C führte zur ausschließlichen Bildung der Nachbarphasen $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Guinieraufnahme vgl. Abbildung A31).

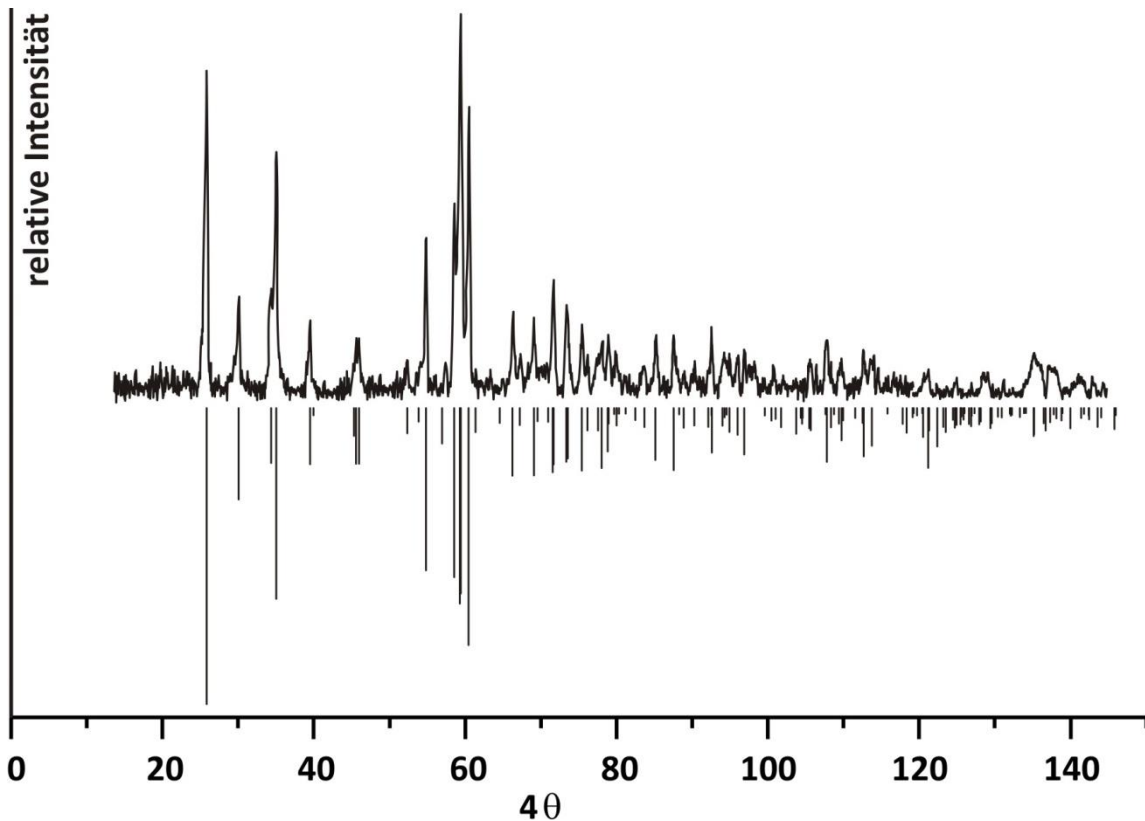


Abbildung 7.6 Guinieraufnahme von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm auf der Basis von $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 2$ [30]) unter Verwendung der ermittelten Gitterparameter $a = 7,259(4) \text{ \AA}$, $b = 7,831(3) \text{ \AA}$, $c = 9,432(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109,93(5)^\circ$.

Zur Aufklärung der thermischen Effekte, welche augenscheinlich beim Aufheizen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ auftraten, wurde eine kombinierte TG/DTA Untersuchung durchgeführt. Dafür wurden 59,8 mg $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit einer Aufheizrate von $24/7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Argonstrom auf $\vartheta = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Auswertung der thermogravimetrischen Messung zeigte, dass keine Massenänderung der Probe erfolgte (vgl. Abbildung 7.7). Das bedeutet, dass weder Zersetzungs- noch Oxidationsprozesse stattfinden. Das endotherme Signal auf der DTA-Messkurve bei $\vartheta = 765,3 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht dem Schmelzpunkt der untersuchten Verbindung. Eine breite Schulter im Bereich $400 \leq \vartheta \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ in der DTA-Kurve ist auf Probleme mit der Baseline-Korrektur zurückzuführen.

Mithilfe der thermoanalytischen Methoden TG/DTA konnten keine näheren Erkenntnisse zum thermischen Verhalten von *Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)* gewonnen werden. Deshalb wurden an $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ *in situ* röntgenographische ($\text{Cu-K}\alpha_1$) Untersuchungen vorgenommen (vgl. Abschnitt 4.4). Dafür wurden beim Aufheizen der Probe von $\vartheta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ in Schritten von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ Beugungsdiagrammen aufgezeichnet.

Beim Abkühlen war die Messung aufgrund eines technischen Defekts des Diffraktometers bei $\vartheta = 400^\circ\text{C}$ abgebrochen worden.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme für den Temperaturbereich $50 \leq \vartheta \leq 600^\circ\text{C}$ zeigt, dass außer dem Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und geringen Mengen von Triphosphat $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ als Verunreinigung keine weiteren Phasen vorlagen (vgl. Abbildung 7.8).

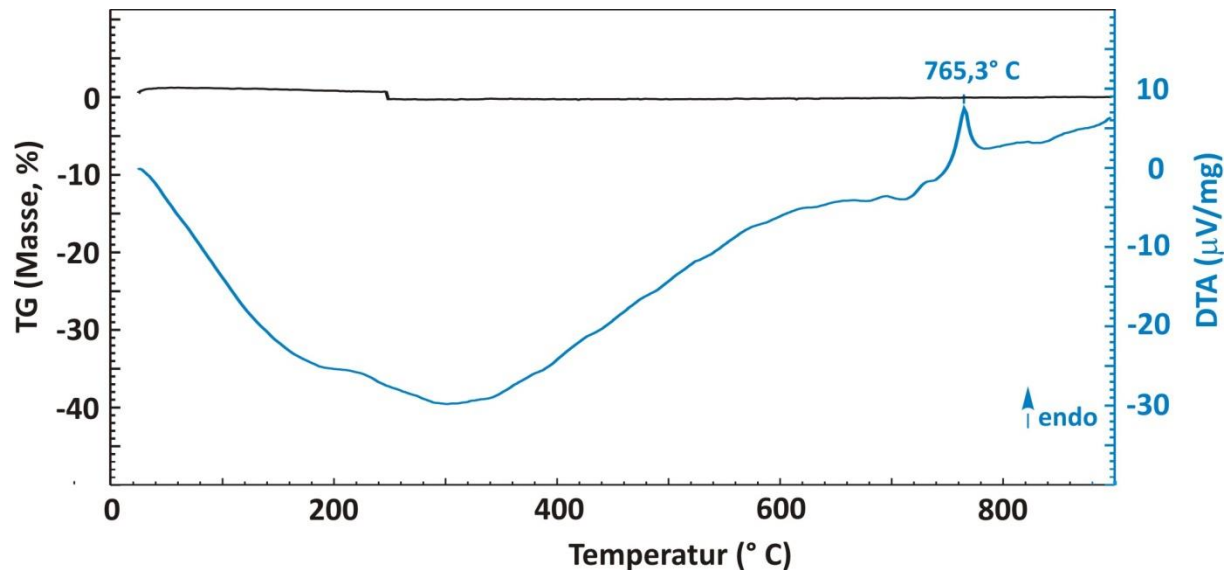


Abbildung 7.7 Thermische Analyse, TG (schwarz) und DTA (blau) von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ im Ar-Strom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) in einem Temperaturbereich $25 \leq \vartheta \leq 900^\circ\text{C}$.

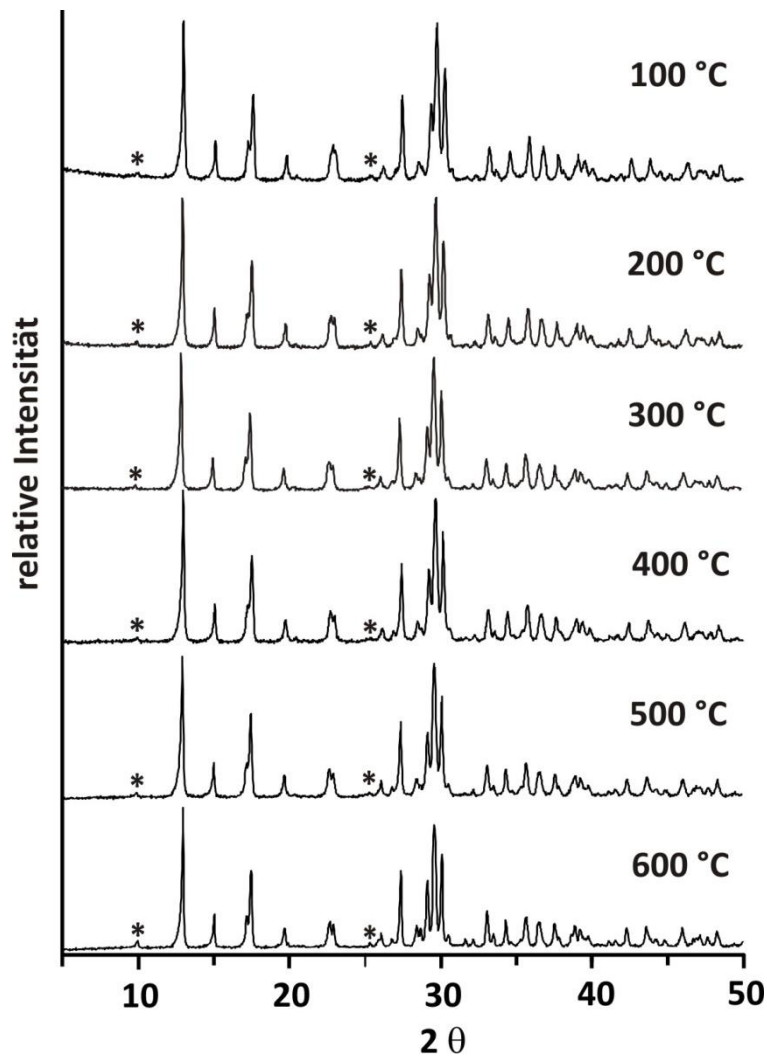


Abbildung 7.8 Röntgenbeugungsaufnahmen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ für ausgewählte Aufheizzschritte. Mit Sternchen (*) sind die stärksten Reflexe von $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] gekennzeichnet.

Das Aufheizen der Probe auf $\vartheta > 600^\circ\text{C}$ ging mit Änderungen im Beugungsdiagramm einher. Eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme zeigte, dass bei $\vartheta = 650^\circ\text{C}$ im Bodenkörpergemisch neben $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ noch die Nachbarphasen $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] vorlagen (vgl. Abbildung 7.9). Bei $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ war die Zersetzung von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ in diese Nachbarphasen vollendet. Das Auftreten der Endphasen des quasi-binären Schnitts $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ steht im Einklang mit den oben beschriebenen Beobachtungen für die Experimente zur Darstellung von einkristallinem $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta > 600^\circ\text{C}$. Das vom Anfang an als Verunreinigung vorliegende Triphosphat $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ wurde im Pulverdiffraktogramm nach wie vor nachgewiesen (vgl. Abbildung 7.9).

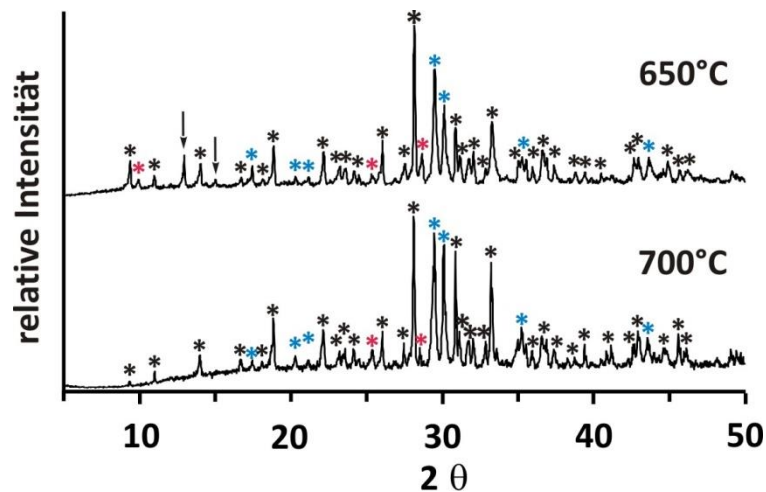


Abbildung 7.9 Röntgenbeugungsaufnahmen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta = 650\text{ °C}$, $\vartheta = 700\text{ °C}$. Mit Sternchen (*) sind die stärksten Reflexe von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] (schwarz), $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] (blau) und $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ (rot) [26] gekennzeichnet. Durch Pfeile sind Beugungsreflexe von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [diese Arbeit] markiert.

Ein unbekanntes Beugungsmuster wurde in dem *in situ*-Diffraktogramm bei $\vartheta = 750\text{ °C}$ beobachtet. Dieses Röntgenbeugungsmuster konnte keiner der bekannten Phasen des Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ zugeordnet werden (vgl. Abbildung 7.10). Beim weiteren Aufheizen auf $\vartheta = 800\text{ °C}$ änderten sich die Reflexintensitäten des Diffraktogramms kaum. Auch die Lagen der Beugungsreflexe blieben unverändert. Beim Abkühlen der Probe von $\vartheta = 800\text{ °C}$ auf $\vartheta = 750\text{ °C}$ folgte erneut eine deutliche Änderung des Beugungsbildes. Ein Abgleich der Diffraktogramme von verschiedenen Pyrophosphaten aus der ICSD [18] mit dem Beugungsmuster von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeigte, dass das simulierte Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($P2_12_12_1$) [235] eine gewisse Ähnlichkeit zum experimentellen Beugungsbild besitzt (vgl. Abbildung 7.10). Zur besseren Überschaubarkeit wird die beobachtete kristalline Phase von hier an als Hochtemperaturphase 1 (HTP1) bezeichnet. Ein Versuch zur Indizierung des Beugungsdiagramms von HTP1 unter Zugrundelegung der orthorhombischen Elementarzelle des Natriumpyrophosphats war nicht zufriedenstellend. Das Isolieren bzw. das Stabilisieren der *in situ* beobachteten Phasen durch Abschrecken des auf $\vartheta = 800\text{ °C}$ bzw. auf $\vartheta = 450\text{ °C}$ hochgeglühten $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ waren misslungen. Anstelle von HTP1 und HTP2 wurde nach Aussagen der Guinieraufnahmen entweder eine amorph erstarrte Schmelze oder ein Zweiphasengemenge bestehend aus $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ erhalten. Daher waren keine weiteren Untersuchungen an den Hochtemperaturphasen möglich.

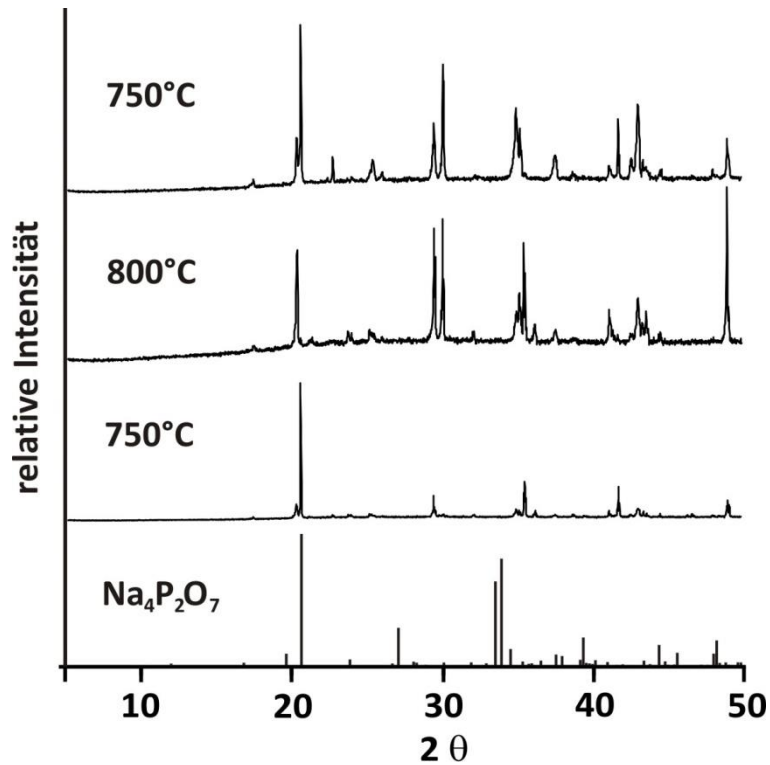


Abbildung 7.10 HT-Röntgenbeugungsaufnahmen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beim Aufheizen von $\vartheta = 750^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ mit anschließendem Abkühlen auf $\vartheta = 750^\circ\text{C}$ sowie die Simulation von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$) [235] (von oben nach unten).

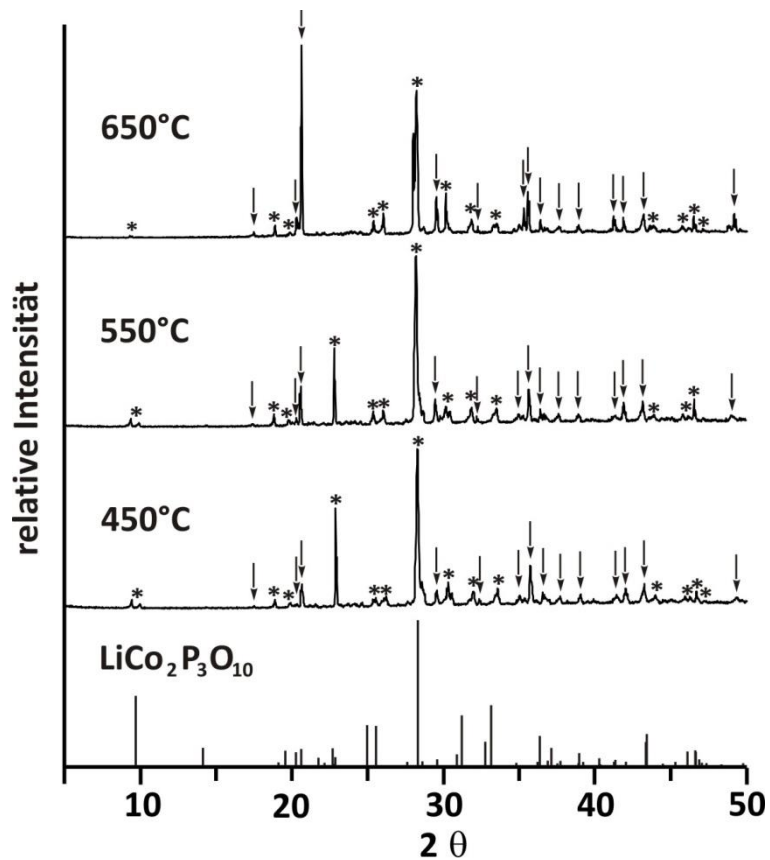


Abbildung 7.11 HT-Röntgenbeugungsaufnahmen der Hochtemperaturphasen HTP1 (↓) und HTP2 (*) beim Abkühlen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ von $\vartheta = 650^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 450^\circ\text{C}$ sowie simuliertes Diffraktogramm vom $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($P2_1/c$) [26].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei $\vartheta < 650 \text{ °C}$ das zu $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 2$ [30]) isotype *Di-lithium-tricobalt(II)-bis(pyrophosphat)* die thermodynamisch stabile Phase ist. Im Temperaturbereich $650 \leq \vartheta \leq 700 \text{ °C}$ liegen die Nachbarphasen $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] vor. Pulverdiffraktogramme der kristallinen Phasen bei $\vartheta \geq 750 \text{ °C}$ sind in keiner der zur Verfügung stehenden Datenbanken erfasst. Dabei unterscheiden sich die beobachteten Beugungsbilder je nachdem ob die Probe hochehitzt oder heruntergekühlt wird, voneinander. Beim Abschrecken erstarren diese Phasen amorph, sind aller Ansicht nach metastabil und werden hier unter Sammelbegriff HTP1 aufgeführt. Bei $\vartheta \leq 650 \text{ °C}$ beim Abkühlen von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ tritt *in situ* Diffraktogramm neben HTP1 eine weitere nicht identifizierbare Phase auf. Diese als HTP2 bezeichnete Verbindung konnte trotz einer gewissen Ähnlichkeit mit $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ nicht auf der Basis des Triphosphats indiziert werden. In Abbildung 7.12 sind die in temperaturabhängigen Röntgenbeugungsbildern beobachteten Phasenumwandlungen in einem Schema zusammengefasst.

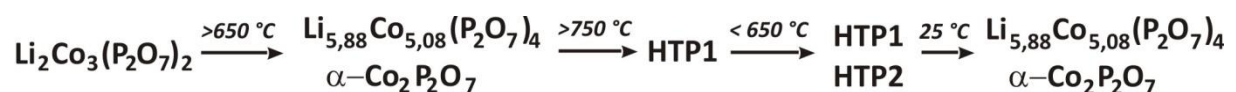


Abbildung 7.12 Schematische Darstellung des thermischen Verhaltens von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beim Aufheizen und Abkühlen.

Das *Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)* ist isotyp zum entsprechenden nickelhaltigen Pyrophosphat. Strukturell sind $\text{Li}_2\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (M : Co^{2+} [232], Ni^{2+} [30]) mit Thortveitit-Abkömmlingen der Zusammensetzung $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Mg}^{2+}$ [236], Cr^{2+} [237], Mn^{2+} [238], Co^{2+} [201], Ni^{2+} [239], Cu^{2+} [240], Zn^{2+} [241]) verwandt. Der strukturelle Übergang von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zu $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ kann als Substitution von Cobalt auf der Metalllage mit fünffacher Koordination durch Lithium verstanden werden.

In der Struktur von $\text{Li}_2\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (M : Co^{2+} [232], Ni^{2+} [30]) besetzen Übergangsmetallatome zwei kristallographische Lagen mit sechsfacher Koordination durch Sauerstoff. Dabei sind $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder über eine gemeinsame Ecke zur zickzackförmigen Ketten miteinander verknüpft (vgl. Abbildung 7.13). Diese verlaufen parallel zu $[010]$ und sind voneinander durch Pyrophosphatgruppen $[\text{P}_2\text{O}_7]$ getrennt. Lithiumatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal durch Sauerstoffatome koordiniert. Diese $[\text{LiO}_5]$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten mit $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder verknüpft und stellen ebenfalls ein Teil der zickzackförmigen Ketten dar.

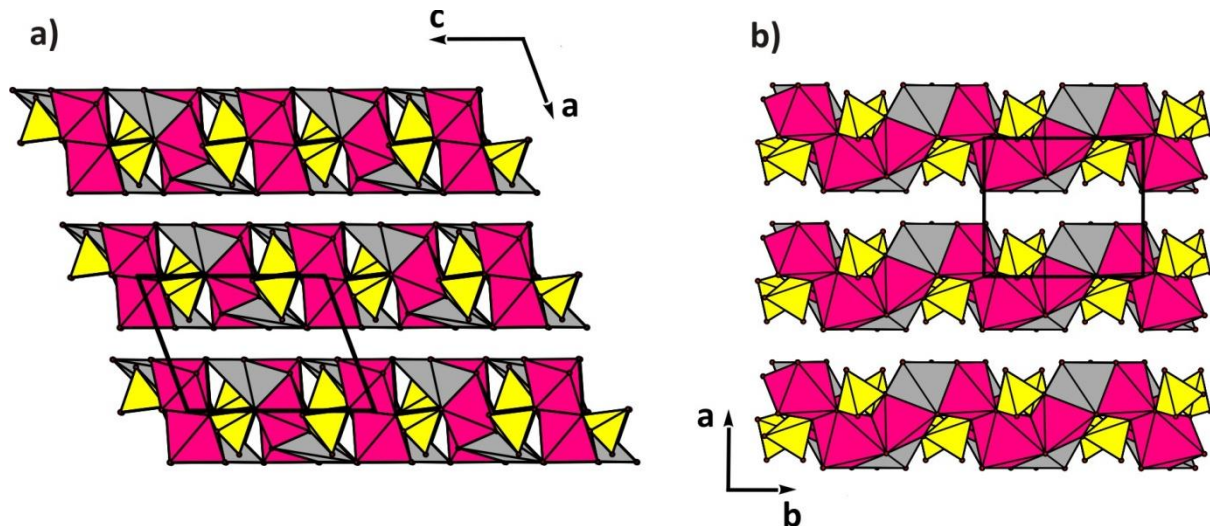


Abbildung 7.13 Struktur von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 2$) nach [30] entlang [010] (a) und [001] (b) mit Koordinationspolyedern $[\text{CoO}_6]$ (rosa), $[\text{PO}_4]$ (gelb), $[\text{LiO}_5]$ (grau).

7.3.3 Hexa-lithium-penta-cobalt(II)-tetrakis(pyrophosphat)

Bei Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ tauchte das *Hexa-lithium-penta-cobalt(II)-tetrakis(pyrophosphat)* als thermodynamisch stabile Phase bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Bei niedrigeren Temperaturen wurden stets nur die Nachbarphasen $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196], und $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [232] beobachtet (vgl. Abbildung 7.1). Das phasenreine Pyrophosphat wurde jedoch nicht erhalten, deswegen konnte keine TG/DTA zur Untersuchung des thermischen Verhaltens durchgeführt werden. Allerdings enthielt der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von *Hexa-lithium-penta-cobalt(II)-tetrakis(pyrophosphat)* einige Einkristalle von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, welche röntgenographisch untersucht werden konnten.

Die Synthese von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ erfolgte über die nasschemische Route ausgehend von Li_2CO_3 , Co-Pulver und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Hierzu wurden 3 mmol (221,7 mg) Li_2CO_3 , 5 mmol (294,7 mg) Co-Pulver und 4 mmol (1056,4 mg) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben miteinander umgesetzt. Der feingemörserte Rückstand wurde zunächst für 24 Stunden bei $\vartheta = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend für zwei Wochen bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Laborkammerofen an Luft getempert. Anschließend wurde das erhaltene pastellblaue Pulver zu einem barrenförmigen Pressling geformt, unter Zugabe von 50 mg Iod in einer evakuierten Kieselglasampulle eingeschmolzen und für drei Wochen bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Anschließend wurde unter fließendem, kaltem Wasser rasch auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Das pastellblaue Produkt wurde mit Aceton iodfrei gespült und mittels einer Guinierkamera untersucht. Nach Ausweis der IP-Guinieraufnahme

war kristallines $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ als Hauptphase neben wenig $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ entstanden (vgl. Abbildung A29, Anhang A). Die erhaltenen kristallinen Bodenkörper wurden unter einem Polarisationsmikroskop untersucht. Dabei zeigten die meisten Kristalle dichroitisches Verhalten und wechselten ihre Farbe je nach der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes von blau nach rosa (vgl. Abbildung 7.14).



Abbildung 7.14 Kristallaufnahmen von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ bei unterschiedlichen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes.

Ein Kristall mit möglichst gut ausgebildeten Flächen wurde ausgesucht, mithilfe von Klebstoff an der Spitze eines Glasfadens befestigt und an einem κ -CCD Diffraktometer untersucht. Die Datensammlung wurde mit dem diffraktometereigenen Programm COLLECT (Bruker AXS BV, 1997-2004) gesteuert. Anhand der gemessenen Beugungsreflexe wurden durch das Messprogramm HKL SCALEPACK [242] die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr.2) mit den Gitterparametern $a = 6,2936(1) \text{ \AA}$, $b = 8,4023(1) \text{ \AA}$, $c = 9,9294(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,8559(5)^\circ$, $\beta = 90,2514(6)^\circ$, $\gamma = 92,8040(5)^\circ$ vorgeschlagen. Diese Zellmetrik stimmt gut mit den literaturbekannten Werten für $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ($P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 6,3009(7) \text{ \AA}$, $b = 8,413(1) \text{ \AA}$, $c = 9,937(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,894(2)^\circ$, $\beta = 90,247(2)^\circ$, $\gamma = 92,782(2)^\circ$ [32]) überein.

Zur Datenreduktion wurde die Software HKL DENZO [242] verwendet. Strukturlösung und Verfeinerung wurden mit SHELX-97 [162], welches ein Bestandteil des WinGX Softwarepakets [243] ist, durchgeführt. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden gelöst und in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ auf einen R_1 -Wert von 3,69% verfeinert. Der Gütefaktor zeigt bereits eine Verbesserung im Vergleich zum Literaturwert $R_1 = 4,88\%$. Alle zur Struktur gehörenden Atompositionen konnten im Unterschied zum Strukturmodell von SANZ *et al.* anisotrop verfeinert werden. Für drei der insgesamt vier Lithiumlagen wurden im Vergleich zu den Atomlagen der schwereren Atome etwas größere Auslenkungsparameter gefunden. Für die Lithiumlage Li1, welche auf der speziellen Wyckoff-Position $1h$ verfeinert wurde, wurden zunächst negative anisotrope Auslenkungsparameter berechnet. Aus diesem Grund

wurde ein Strukturmodell überlegt, welches eine Mischbesetzung dieser Lage durch Lithium und elektronenreicheres Cobalt zulässt. Die Atompositionen von Li und Co wurden über die Befehle EXYZ und EADP aneinander geknüpft und anschließend anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung führte zu einem Verhältnis von Lithium zu Cobalt von 0,80 : 0,20. Um die Ladungsneutralität im Pyrophosphat aufrechtzuerhalten, wurde von einem 20%-igen Lithiumdefizit bzw. 10%-igen Cobaltanteil auf der Lage $M1$ ausgegangen. Somit ergab sich für den untersuchten Kristall die Zusammensetzung $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$.

Eine genaue Betrachtung der anisotropen Auslenkungsparameter zeigte, dass die Atomposition $M1$ zigarrenförmig parallel zur kristallographischen b -Achse verzerrt war. Daraufhin wurde versucht diese spezielle Wyckoff-Lage $1h$ als eine allgemeine Wyckoff-Lage $2i$ zu verfeinern. Der Ansatz führte weder zur Verbesserung der Gütefaktoren, noch ließ sich die allgemeine Lage für $M1$ anisotrop verfeinern. Außerdem wies diese Lage in der Nähe ihres Schwerpunkts erhebliche Restelektronendichte von $6,12 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$.

Aus diesem Grund, wurde letztendlich das Modell mit der mischbesetzten speziellen Wyckoff-Lage $1h$ für $M1$ übernommen. Möglicherweise ist die anisotrope Verzerrung der Metalllage $M1$ nicht real, sondern durch Artefakte in der Verfeinerung verursacht, weil die elektronenarmen Lithiumionen nur begrenzt gut durch Röntgenbeugungsexperimente erfasst werden können.

Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Lageparameter, Auslenkungsparameter und die ausgewählten interatomaren Abstände sind in Tabellen 7.5 bis 7.7 zusammengefasst.

Tabelle 7.4 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Information zur Datensammlung und Verfeinerung.**I. Kristallographische Daten**

Formel	$\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (Å) ^{a)}	6,2936(1)
b (Å) ^{a)}	8,4023(0)
c (Å) ^{a)}	9,9294(1)
α (°) ^{a)}	107,8559(5)
β (°) ^{a)}	90,2514(6)
γ (°) ^{a)}	92,8040(5)
V (Å ³)	499,079(11)
Z	1
μ (mm ⁻¹)	4,86
$D_{\text{rön}}$ (g·cm ⁻³)	3,434
Farbe	dichroitisch: blau/rosa
Kristallform	prismatisch
Größe (mm ³)	0,27·0,3·0,036
Molmasse (g·mol ⁻¹)	1032,05
$F(000)$	497,0

II. Intensitätsmessung (Mo-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å)

Temperatur (K)	293(2)
Messbereich (°)	$2,910 \leq \theta \leq 34,972$
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)
gemessene Reflexe	21089
unabhängige Reflexe	4371
	4254 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-10 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$

III. Verfeinerung [157, 158, 162]

Anzahl der Parameter	219
$Goof, S$ ^{a)}	1,055
R_{int}	0,051
R_1 für Reflexe mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$ ^{b)}	0,037
R_1 für alle Reflexe	0,038
wR_2 ^{c)}	0,10

$$^a) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{m - n}};$$

$$^b) R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Tabelle 7.5 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{eq} (\text{\AA}^2)^a$
Li1	1h	½	-½	-½	0,8056(2)	0,120(4)
Li2	1g	0	½	-½	1	0,027(1)
Li3	2i	-0,48274(3)	0,16212(2)	-0,38965(1)	1	0,024(1)
Li4	2i	-0,59185(7)	0,39278(1)	-0,12351(8)	1	0,031(1)
Co1	1h	½	-½	-½	0,0972(8)	0,120(4)
Co2	1c	0	½	0	1	0,00728(9)
Co3	2i	0,14495(2)	0,11929(9)	-0,05863(3)	1	0,00768(8)
Co4	2i	-0,18956(4)	-0,11065(6)	-0,35480(3)	1	0,00897(8)
P1	2i	0,02414(9)	0,24661(1)	-0,31988(6)	1	0,0060(1)
P2	2i	-0,23597(5)	0,54028(4)	-0,26270(1)	1	0,0064(1)
P3	2i	0,31355(3)	-0,18088(5)	-0,31046(2)	1	0,0066(1)
P4	2i	0,34806(6)	-0,20591(7)	-0,01646(1)	1	0,0059(1)
O1	2i	0,17405(4)	-0,07926(1)	0,03101(1)	1	0,0091(2)
O2	2i	-0,04170(5)	0,42321(7)	-0,33210(0)	1	0,0081(2)
O3	2i	0,10400(1)	0,29019(8)	-0,16612(6)	1	0,0090(2)
O4	2i	0,11467(3)	-0,08096(7)	-0,26137(1)	1	0,0089(2)
O5	2i	0,45689(7)	0,15888(4)	-0,07904(8)	1	0,0112(3)
O6	2i	0,27614(1)	0,61527(9)	-0,02798(6)	1	0,0122(3)
O7	2i	0,26393(9)	-0,35373(2)	-0,40902(1)	1	0,0132(3)
O8	2i	0,16412(0)	0,36564(5)	0,11212(2)	1	0,0109(3)
O9	2i	-0,51802(4)	-0,08493(2)	-0,36937(1)	1	0,0109(3)
O10	2i	0,42133(2)	-0,20014(6)	-0,16844(9)	1	0,0099(3)
O11	2i	-0,17359(1)	0,13129(4)	-0,34903(3)	1	0,0128(3)
O12	2i	-0,43118(0)	0,42528(3)	-0,27751(7)	1	0,0132(3)
O13	2i	-0,20042(4)	-0,19427(4)	-0,57666(0)	1	0,0119(3)
O14	2i	-0,24261(9)	-0,35082(7)	-0,35981(7)	1	0,0094(3)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot a \cdot a_j$$

Tabelle 7.6 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Li1	0,067(3)	0,130(5)	0,086(4)	-0,093(4)	-0,068(3)	0,086(3)
Li2	0,005(2)	0,016(2)	0,061(4)	0,011(2)	-0,010(2)	-0,001(2)
Li3	0,032(4)	0,019(3)	0,023(2)	0,008(3)	0,007(3)	-0,008(3)
Li4	0,030(3)	0,028(3)	0,038(3)	0,015(2)	0,0128(3)	0,004(2)
Co1	0,067(3)	0,130(5)	0,086(4)	-0,093(4)	-0,068(3)	0,086(3)
Co2	0,0066(1)	0,0066(2)	0,0086(2)	0,0025(1)	0,0003(1)	-0,0001(1)
Co3	0,0053(1)	0,0080(1)	0,0105(1)	0,00416(9)	0,00073(9)	0,00048(8)
Co4	0,0073(1)	0,0076(1)	0,0123(1)	0,00350(9)	-0,00079(9)	0,00021(9)
P1	0,0057(2)	0,0055(2)	0,0067(2)	0,0017(1)	-0,0001(2)	0,0007(1)
P2	0,0061(2)	0,0063(2)	0,0071(2)	0,0023(1)	0,0002(2)	0,0007(2)
P3	0,0051(2)	0,0071(2)	0,0075(2)	0,0022(2)	0,0010(2)	0,0010(2)
P4	0,0037(2)	0,0062(2)	0,0082(2)	0,0026(2)	0,0003(2)	0,0001(1)
O1	0,0060(6)	0,0088(6)	0,0133(6)	0,0045(5)	0,0027(5)	0,0020(4)
O2	0,0077(6)	0,0068(6)	0,0106(6)	0,0036(5)	0,00134(5)	0,0024(4)

Fortsetzung Tabelle 7.6:

O3	0,0113(6)	0,0083(6)	0,0076(6)	0,0025(5)	-0,0010(5)	0,0014(5)
O4	0,0049(6)	0,0100(6)	0,0109(6)	0,0014(5)	0,0001(5)	0,0021(4)
O5	0,0064(6)	0,0155(7)	0,0109(6)	0,0027(5)	-0,0009(5)	0,0002(5)
O6	0,0101(6)	0,0075(6)	0,0196(7)	0,0051(5)	0,0040(6)	-0,0002(5)
O7	0,0130(7)	0,0102(6)	0,0133(7)	-0,0009(5)	-0,0015(5)	0,0011(5)
O8	0,0139(7)	0,0102(6)	0,0075(6)	0,0008(5)	-0,0015(5)	0,0027(5)
O9	0,0076(6)	0,0126(6)	0,0149(7)	0,0077(5)	0,0036(5)	0,0013(5)
O10	0,0080(6)	0,0146(6)	0,0086(6)	0,0053(5)	0,0014(5)	0,0036(5)
O11	0,0084(6)	0,0072(6)	0,0232(8)	0,0058(6)	-0,0053(6)	-0,0021(5)
O12	0,0076(6)	0,0123(6)	0,0192(7)	0,0041(6)	0,0023(5)	-0,0016(5)
O13	0,0119(6)	0,0146(7)	0,0095(6)	0,0033(5)	0,0029(5)	0,0057(5)
O14	0,0112(6)	0,0078(6)	0,0104(6)	0,0046(5)	-0,0005(5)	0,0016(5)

Tabelle 7.7 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Interatomare Abstände (Å)

[M1O₆] (M: Li_{0,8}Co_{0,1})			
(Li,Co)1 – O7	2,011(2) x2		
(Li,Co)1 – O14	2,201(2) x2		
(Li,Co)1 – O12	2,516(2) x2		
[Li2O₆]		[Co2O₆]	
Li2 – O2	1,978(2) x2	Co2 – O6	2,010(2) x2
Li2 – O7	2,048(2) x2	Co2 – O8	2,111(2) x2
Li2 – O14	2,231(2) x2	Co2 – O3	2,144(2) x2
[Li3O₅]		[Co3O₆]	
Li3 – O11	2,030(5)	Co3 – O5	1,997(2)
Li3 – O13	2,065(5)	Co3 – O1	2,053(2)
Li3 – O9	2,147(6)	Co3 – O3	2,059(2)
Li3 – O12	2,157(6)	Co3 – O1	2,133(2)
Li3 – O9	2,279(8)	Co3 – O4	2,193(2)
		Co3 – O8	2,235(2)
[Li4O₅]		[Co4O₅]	
Li4 – O12	1,918(6)	Co4 – O11	2,014(2)
Li4 – O6	2,039(7)	Co4 – O14	2,015(2)
Li4 – O3	2,048(7)	Co4 – O4	2,094(2)
Li4 – O5	2,177(7)	Co4 – O13	2,097(2)
Li4 – O6	2,503(8)	Co4 – O9	2,098(2)
[P1O₄]		[P2O₄]	
P1 – O13	1,503(2)	P2 – O12	1,503(2)
P1 – O11	1,509(2)	P2 – O8	1,516(2)
P1 – O3	1,533(2)	P2 – O14	1,521(2)
P1 – O2	1,599(2)	P2 – O2	1,627(2)
[P3O₄]		[P4O₄]	
P3 – O7	1,499(2)	P4 – O5	1,508(2)
P3 – O9	1,525(2)	P4 – O6	1,517(2)
P3 – O4	1,538(2)	P4 – O1	1,538(2)
P3 – O10	1,618(2)	P4 – O10	1,594(2)

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ enthält $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder, $[\text{CoO}_5]$ -Bipyramiden und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen. Diese bilden ein Gerüst, mit den Lithiumionen in Kanälen entlang $[100]$, $[001]$ und auch entlang der Flächendiagonale $[011]$ (vgl. Abbildung 7.15). Für die Lithiumionen wird entsprechend eine dreidimensionale Beweglichkeit vermutet.

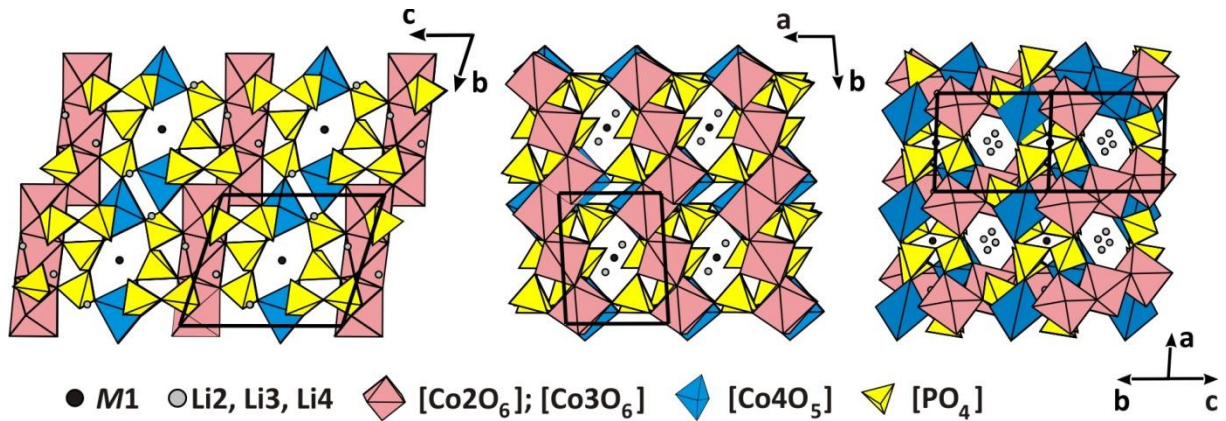


Abbildung 7.15 Kristallstruktur von $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ entlang $[100]$ und $[001]$ mit Zickzackketten aus kantenverknüpften $[\text{CoO}_6]$ -Oktaedern (rosa), isolierten Bipyramiden $[\text{CoO}_5]$ (blau), $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen (gelb), Li-Li4 (hellgrau), M1: $\text{Li}_{0,8}\text{Co}_{0,1}$ (schwarz).

Die beiden Pyrophosphatanionen $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ sind aus vier unterschiedlichen, verzerrten $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut (vgl. Abbildung 7.16). Dabei werden die längsten Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ stets bei den Brücken $(\text{P1}-\text{O2}-\text{P2})$ - bzw. $(\text{P3}-\text{O10}-\text{P4})$ beobachtet. Die kürzesten Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ werden zwischen Phosphor und an Lithium koordinierten Sauerstoffatomen gefunden, während die zweitlängsten Abstände zwischen Phosphor und an Cobalt koordinierten Sauerstoffatomen zu finden sind.

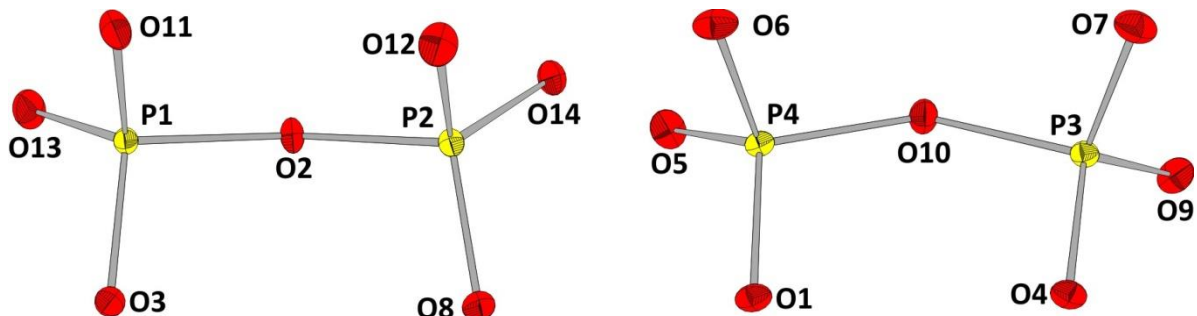


Abbildung 7.16 Diphosphatgruppen $[\text{P}_2\text{O}_7]$ in $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die kristallographisch unabhängigen Cobaltlagen Co_2 und Co_3 in $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ sind sechsfach durch Sauerstoffatome koordiniert. Co_2 befindet sich auf der Wyckoff-Position $1c$, welche Inversionssymmetrie besitzt, während Co_3 auf der allgemeinen Lage $2i$ liegt. Die Oktaeder $[\text{Co}_2\text{O}_6]$ sind im Unterschied zu den $[\text{Co}_3\text{O}_6]$ kaum verzerrt (vgl. Tabelle 7.7, Abbildung 7.17). Die letzteren sind untereinander kantenverknüpft und bilden Zickzackketten, die entlang $[010]$ verlaufen. Dabei alternieren zwei $[\text{Co}_3\text{O}_6]$ - mit einem $[\text{Co}_2\text{O}_6]$ -Oktaeder. Die trigonalen Bipyramiden $[\text{Co}_4\text{O}_5]$ sind je eine mit $[\text{Co}_3\text{O}_6]$ -Oktaeder über eine gemeinsame Ecke verbunden. Vier weitere an Co_4 gebundene Sauerstoffatome stammen von zwei Pyrophosphatgruppen im Sinne einer chelatartigen Koordination.

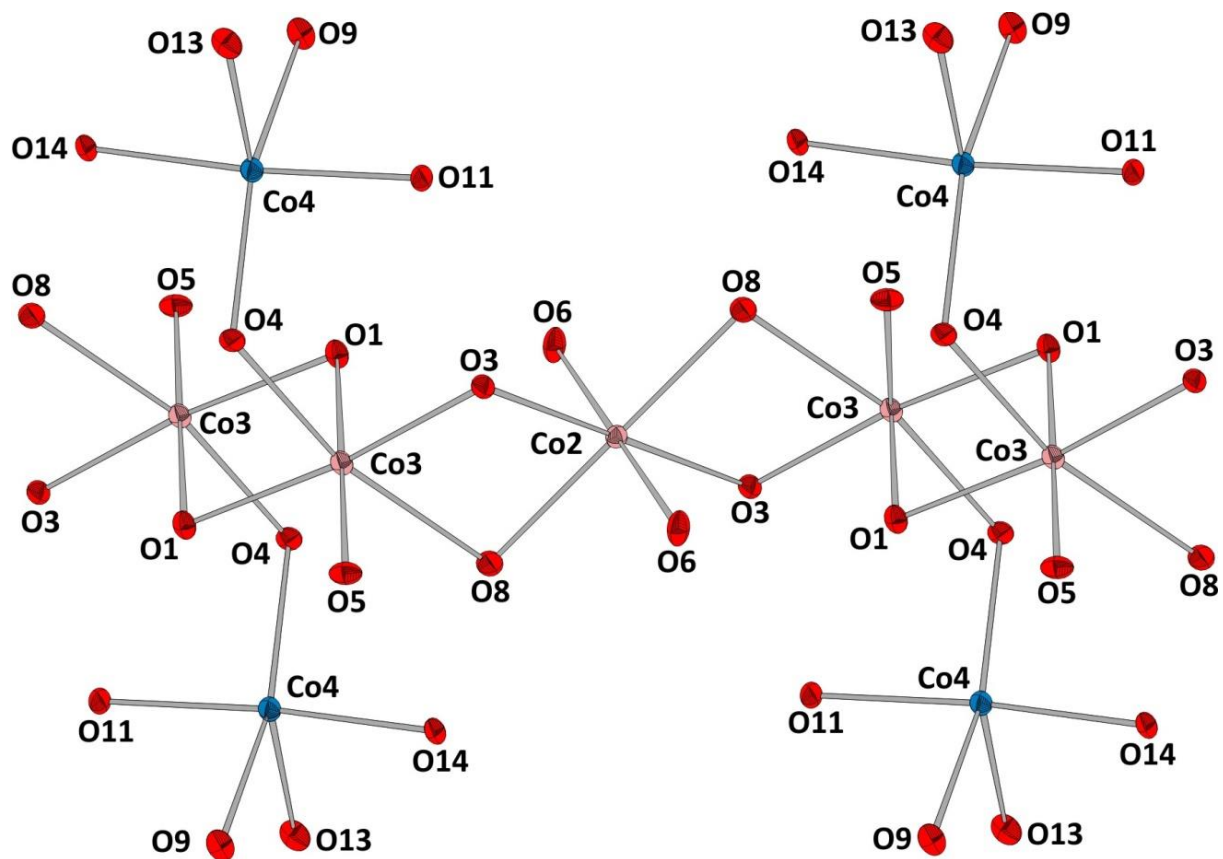


Abbildung 7.17 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Verknüpfungssequenz der Oktaeder $[\text{Co}_2\text{O}_6]$, $[\text{Co}_3\text{O}_6]$ und trigonalen Bipyramide $[\text{Co}_4\text{O}_5]$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Eine besondere Situation wird für die Koordinationssphären um die Lithiumatome gefunden. Zwei der vier kristallographisch unabhängigen Lithiumatome befinden sich auf der allgemeinen Wyckoff-Lage $2i$ und sind fünffach von Sauerstoffatomen koordiniert (vgl. Li_3 und Li_4 in Abbildung 7.18). Die Abstände sind sehr unregelmäßig und variieren im Bereich

$1,92 \leq d(\text{Li-O}) \leq 2,5 \text{ \AA}$. Die beiden fünffach koordinierten Lithiumatome Li_3 und Li_4 befinden sich in der Struktur in einem Tunnel, welcher entlang der Flächendiagonale $[011]$ verläuft (vgl. Abbildung 7.15). Die Atome $M1$ ($M1: \text{Li}_{0,8}\text{Co}_{0,1}$) und Li_2 befinden sich auf den speziellen Wyckoff-Lagen $1h$ und $1g$. Sie sind sechsfach durch Sauerstoffatome koordiniert. Die Abstände zwischen $M1$ bzw. Li_2 und den benachbarten Sauerstoffatomen sind unregelmäßig. Am weitesten sind die apikalen O_{12} und O_{14} von $M1$ bzw. Li_2 entfernt. Diese Sauerstoffatome sind auf der anderen Seite ein Teil der Koordinationssphäre von $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern.

Die Ellipsoide in den Abbildungen 7.16 bis 7.18 stellen eine graphische Übersetzung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunktes dar. Erwartungsgemäß sind die Schwingungsellipsoide für die schwereren und elektronenreicheren Atome kleiner, da deren Atomlagen in der Elementarzelle im Rahmen Röntgenbeugungsexperimente besser als für die elektronenarmen Atome bestimmt werden können. Für das Ellipsoid $M1$ fällt auf, dass dieses zigarrenförmig in die Richtung der Raumdiagonale $[11\bar{1}]$ verzerrt ist. Bei der Beschreibung des Strukturverfeinerungsvorgangs wurde bereits auf die Komplikationen im Zusammenhang mit der Atomlage $M1$ hingewiesen. In der Regel treten Ellipsoide mit physikalisch sinnloser Form auf, wenn ein schlechter Datensatz und/oder ein fehlerhaftes Strukturmodell vorliegen. In diesem Fall liegt das Verhältnis Reflex/Parameter deutlich über dem Wert von 10 und $R_{\text{int}} = 0,551$. Außerdem sind alle übrigen Schwingungsellipsoide unauffällig. Verschiedene Verfeinerungsansätze, unter anderem der Versuch die Lage $M1$ zu splitten, führten nicht zur Verbesserung des Strukturmodells. Daher ist anzunehmen, dass dieser „Schönheitsfehler“ im Modell im Zusammenhang mit der schlechten Erfassbarkeit der Lithiumionen im Rahmen des Röntgenbeugungsexperiments steht.

Das untersuchte $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ zeichnet sich im Vergleich zu anderen Lithium-übergangsmetallpyrophosphaten durch das Vorhandensein von isolierten $[\text{CoO}_5]$ -Bipyramiden in der Struktur aus (vgl. Abbildung 7.19). Diese sind im Zentrum der Elementarzelle parallel zur kristallographischen b -Achse ausgerichtet und sind für das beobachtete dichroitische Verhalten der Kristalle verantwortlich.

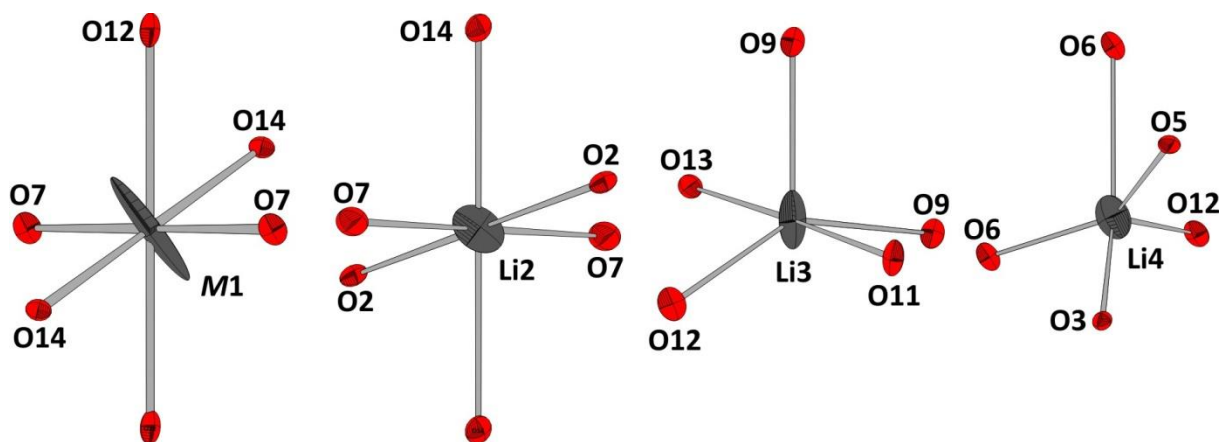


Abbildung 7.18 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Oktaeder $[\text{M1O}_6]$ und $[\text{Li2O}_6]$ sowie Polyeder $[\text{Li3O}_5]$ und $[\text{Li4O}_5]$; M1: $\text{Li}_{0,8}\text{Co}_{0,1}$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

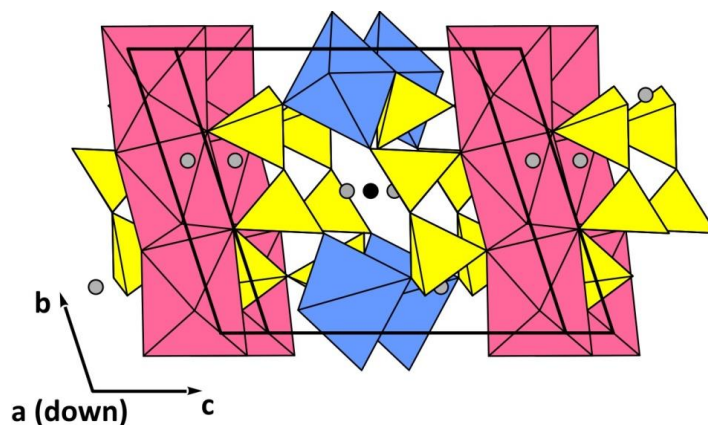


Abbildung 7.19 $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Ausrichtung der Bipyramiden $[\text{Co4O}_5]$ (blau) in der Elementarzelle. $[\text{CoO}_6]$ -Oktaeder (rosa); Li2-Li4 (hellgrau); M1: $\text{Li}_{0,8}\text{Co}_{0,1}$ (schwarz).

Die polarisierten UV/vis-Spektren von $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ zeigen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes drei Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu}_{3a} = 16000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{3b} = 18000 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{3c} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ (Kristallfarbe: blau) bzw. $\tilde{\nu}_{3a} = 17400 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{3b} = 17900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{3c} = 21800 \text{ cm}^{-1}$ (Kristallfarbe: rosa) (vgl. Abbildung 7.20) und besitzt ein für D_{3h} -Symmetrie typisches Aufspaltungsmuster [133]. Zwei weitere Banden bei $\tilde{\nu}' = 1890 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}'' = 19700 \text{ cm}^{-1}$ weisen im Vergleich zu spin-erlaubten $d-d$ -Elektronenübergängen ungewöhnliche zuspitzende Form auf und sind weniger intensiv. Die Zuordnung von den beobachteten Absorptionsbanden erfolgte zum einen anhand der Ergebnisse von AOM-Rechnungen für das Orthophosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [133], dessen Absorptionsspektrum ebenfalls von trigonal-bipyramidalen Chromophoren $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5]$ dominiert ist. Zum anderen wurde für die Interpretation der UV/vis-Spektren von

$\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ Tanabe-Sugano Diagramm für oktaedrisches d^7 -Elektronensystem [52] verwendet.

Die breite Absorptionsbande $\tilde{\nu}_{3c}$ im UV-Bereich der Spektren entspricht dem symmetrieerlaubten Elektronenübergang ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_2(P)$. Die Elektronenübergänge $\tilde{\nu}_{3a}$ und $\tilde{\nu}_{3b}$ stammen von dem symmetrieerlaubten $d-d$ -Übergang ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4E''(P)$, welcher aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung sowie wegen der Ausbildung von vibronischen Zuständen nicht mehr entartet ist und spaltet insbesondere im Teilspektrum von blaugefärbten $\text{Li}_{5,8}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ in zwei relativ breite Absorptionsbanden.

Die Elektronenübergänge bei $\tilde{\nu}'$ und $\tilde{\nu}''$ werden aufgrund von Bandenorm und deutlich schwächeren relativen Extinktion den spin-verbotenen Übergängen ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_1(G)$ und ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2T_2(G)$ zugeordnet.

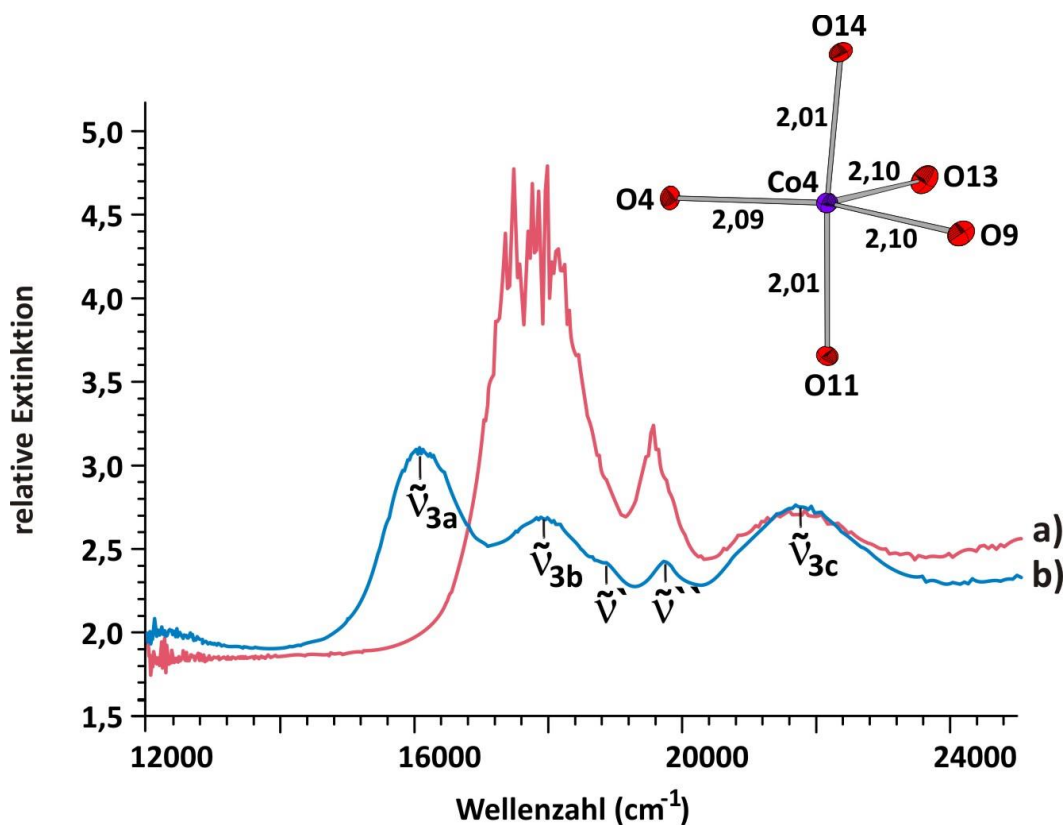


Abbildung 7.20 $\text{Li}_{5,81}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Absorptionsspektren eines dichroitischen Kristalls (rosa (a) und blau (b)) bei zwei orthogonalen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes sowie das farbgebende Chromophor $[\text{CoO}_6]$ mit interatomaren Abständen $d(\text{Co-O})$ (Å).

7.3.4 Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)

Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit wurde $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ entdeckt und kristallographisch untersucht [165]. Das Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) zeichnet sich durch tetraedrische Koordination von Cobalt in der Struktur aus. Die Verbindung nimmt so eine Sonderstellung im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ ein. Bereits in der Diplomarbeit wurde hervorgehoben, dass die Festkörpersynthese von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ nur dann zum Erfolg führt, wenn das Reaktionsgemenge rasch von $\vartheta > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur abgeschreckt wird. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte dieses thermische Verhalten eingehend untersucht werden und die Bedingungen der Phasenbildung bzw. des Zerfalls geklärt werden. Außerdem sollten unter dem Gesichtspunkt der Suche nach besseren Kathodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien Experimente zur elektrochemischen Delithiierung der Probe in Kooperation mit HE-Lion Projektpartnern (Arbeitsgruppe Prof. Dr. H. Ehrenberg) durchgeführt werden.

Zunächst wurden 5 g $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ hergestellt, um genügend Untersuchungsmaterial für die verschiedenen thermoanalytischen Untersuchungsmethoden und elektrochemischen Messungen zu haben. Hierfür wurden 72 mmol (5,32 g) Li_2CO_3 , 36 mmol (2,12 g) Co-Pulver und 72 mmol (9,5 g) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ über die nasschemische Route (vgl. Abschnitt 5.2.1) miteinander umgesetzt. Der getrocknete, lilafarbene Rückstand wurde gründlich gemörsert und in einer Halbampulle aus Kieselglas für 24 Stunden bei $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend für fünf Tage bei $\vartheta = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Danach wurde die Halbampulle aus dem Ofen genommen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Das so erhaltene, stahlblaue Pulver besteht nach Ausweis des Pulverdiffraktogramms aus mikrokristallinem, guinierreinem $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Abbildung A30, Anhang A).

Zur Aufklärung des thermischen Verhaltens von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchung am Pulver zusammen mit TG/DTA und DSC Messungen durchgeführt. Zur thermogravimetrischen und differentiellen Thermoanalyse wurden 59,2 mg guinierreines $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ mit einer Aufheizrate von $24/7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ im Argonstrom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) auf $\vartheta = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Aussage der thermogravimetrischen Messung tritt dabei keine Massenänderung auf (vgl. Abbildung 7.21). Daraus folgt, dass weder Zersetzungs- noch Oxidationsprozesse stattfinden.

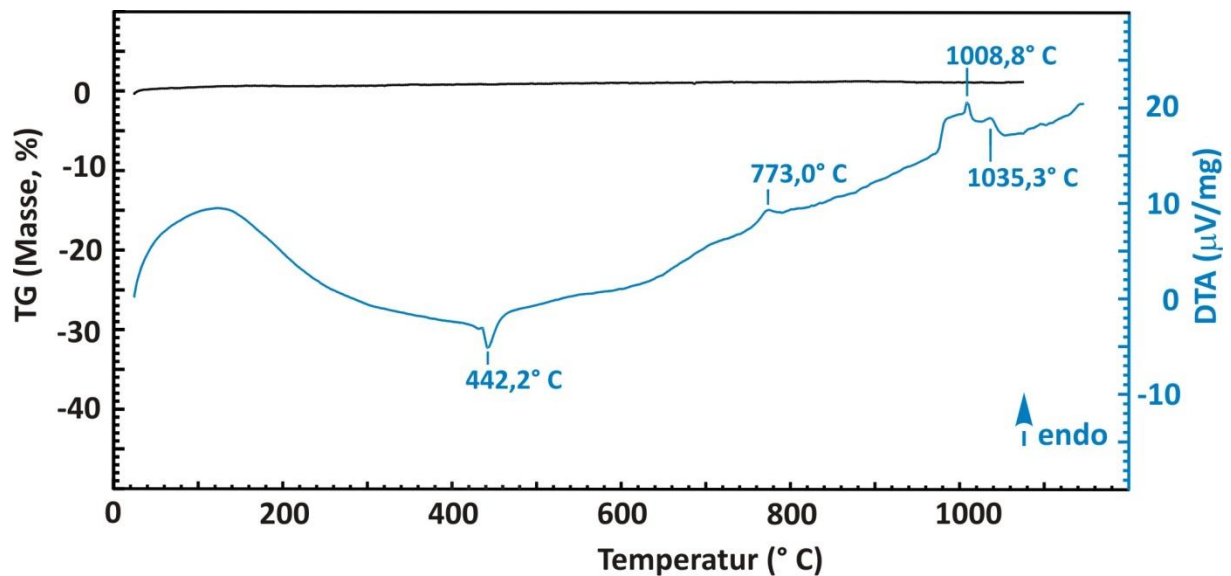


Abbildung 7.21 Thermische Analyse, TG (schwarz) und DTA (blau) von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ im Ar-Strom ($p(\text{O}_2) \approx 4 \text{ ppm}$) in einem Temperaturbereich $25 \leq \vartheta \leq 1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Simultan zu den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde eine DTA-Kurve aufgezeichnet. Diese zeigt, dass während des Aufheizens der Probe vier thermische Effekte auftreten. Bei $\vartheta_1 = 442 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein exothermes Signal beobachtet. Bei den höheren Temperaturen $\vartheta_2 = 773 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_3 = 1009 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\vartheta_4 = 1035 \text{ }^\circ\text{C}$ traten endotherme Effekte auf. Während die Fragen zur Ursache und Natur der Effekte bei ϑ_1 , ϑ_2 und ϑ_3 nicht ohne weitergehende Untersuchungen zu beantworten waren, kann der Effekt bei ϑ_4 dem Schmelzpunkt des untersuchten Orthophosphats zugeordnet werden. Dies folgte aus den Ergebnissen der eigenen Experimente, da die Probe beim Erhitzen auf $\vartheta = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ zu schmelzen begann.

Eine DSC-Messung von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurde im Temperaturbereich $-100 \leq \vartheta \leq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei wurden $9,8 \text{ mg}$ $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ in einem Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) \approx 3 \text{ ppm}$) untersucht. Als Referenz wurde ein leerer Al-Tiegel verwendet. Dabei wurde ein exothermer Effekt bei $\vartheta_{\text{DSC}} = 439 \text{ }^\circ\text{C}$ registriert, welcher mit dem exothermem Signal bei $\vartheta_1 = 442 \text{ }^\circ\text{C}$ in der DTA-Messkurve korreliert (vgl. Abbildung 7.22). Kalorimetrische Effekte bei höheren Temperaturen konnten aufgrund der experimentellen Grenze des Messbereichs nicht erfasst werden.

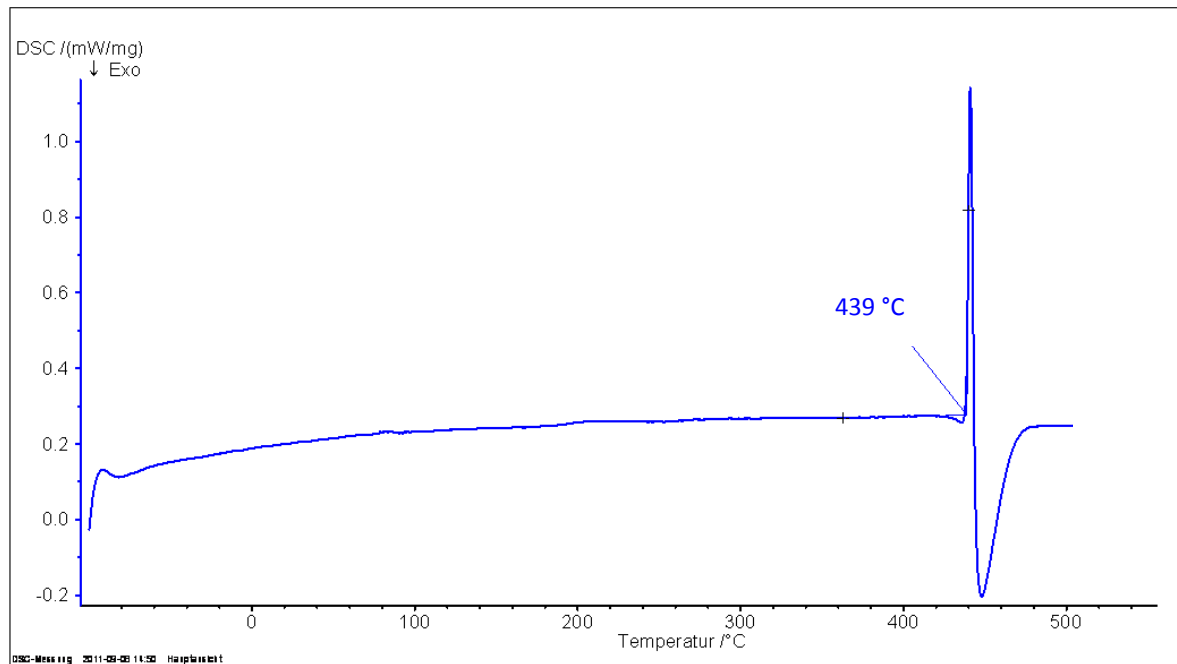


Abbildung 7.22 Differenziale Thermoanalyse, DSC von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ unter N_2 -Atmosphäre ($p(\text{O}_2) \approx 3 \text{ ppm}$) im Temperaturbereich $-100 \leq \vartheta \leq 550 \text{ °C}$.

Zur weiteren Charakterisierung der beobachteten thermischen Effekten wurde an der Pulverprobe temperaturabhängige röntgenographische Untersuchung vorgenommen. Die Messungen wurden im XRD-Labor der BASF durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.4). Dazu wurde guinierreines $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ in einer Heizkammer unter einem Luftstrom ($10 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) von $\vartheta = 30 \text{ °C}$ auf $\vartheta = 50 \text{ °C}$ erwärmt und anschließend in Schritten von 50 °C auf die Endtemperatur $\vartheta = 900 \text{ °C}$ erhitzt. Nach jedem Temperaturschritt wurde zunächst für 30 Minuten isotherm geheizt bevor eine Röntgenbeugungsaufnahme angefertigt wurde. Beim Abkühlen wurde ebenfalls alle 50 °C ein Beugungsbild aufgenommen.

Die Auswertung der aufgezeichneten Pulverdiffraktogramme für den Temperaturbereich $30 \leq \vartheta \leq 350 \text{ °C}$ zeigte erwartungsgemäß, dass das Orthophosphat $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ als einzige Phase vorlag. Es wurden keine Hinweise auf andere Phasen gefunden. Während des Aufheitzschrittes von 350 °C nach 400 °C erfolgte nach Aussage des entsprechenden Beugungsbildes eine Zersetzung von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ in die Nachbarphasen LiCoPO_4 [11] und β - bzw. HT- Li_3PO_4 [193] (vgl. Abbildung 7.23). Somit ist das exotherme Signal in den DTA- und DSC-Messungen als die Zersetzung des thermodynamisch metastabilen *Tetra*-lithiumcobalt(II)-bis(orthophosphats) in die Gleichgewichtsphasen zu verstehen. Der geringe Temperaturunterschied für das exotherme Signal in der DTA- und DSC-Messung einerseits

und jenem im HT-Röntgenbeugungsexperiment andererseits kann möglicherweise durch Ungenauigkeit der Temperaturregelung erklärt werden.

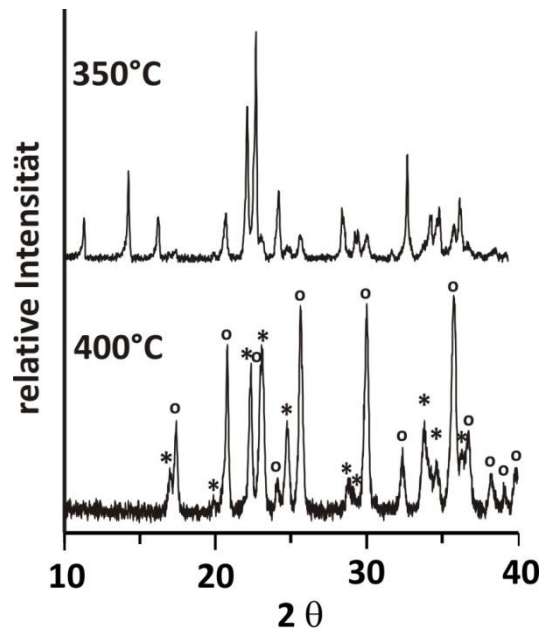


Abbildung 7.23 HT-Röntgenbeugungsaufnahme von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] bei $\vartheta = 350^\circ\text{C}$ sowie HT-Pulverdiffraktogramm von LiCoPO_4 [10] (kennzeichnet mit \circ) und von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] (gekennzeichnet mit $*$) bei $\vartheta = 400^\circ\text{C}$.

Im Temperaturbereich $400 \leq \vartheta \leq 600^\circ\text{C}$ wurden leichte Verschiebungen der Reflexlagen der zwei nebeneinander vorliegenden Phasen $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ und LiCoPO_4 registriert, welche ihre Ursache in der thermischen Ausdehnung der Gitterparameter hat. Es wurden keine weiteren Änderungen im Probenbestand beobachtet. Erst im Röntgenbeugungsbild bei $\vartheta = 700^\circ\text{C}$ treten neben den Reflexen von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ und LiCoPO_4 noch wenige weitere Reflexe auf (vgl. Abbildung 7.24). In den nächsten Aufheitzschritten wurden diese Reflexe immer intensiver, während die Beugungsreflexe von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ und LiCoPO_4 bereits bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ nicht mehr beobachtet wurden. Ein Vergleich der Beugungsmuster bei $\vartheta \geq 800^\circ\text{C}$ mit dem simulierten Beugungsdiagramm von β - bzw. $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] zeigt große Ähnlichkeit.

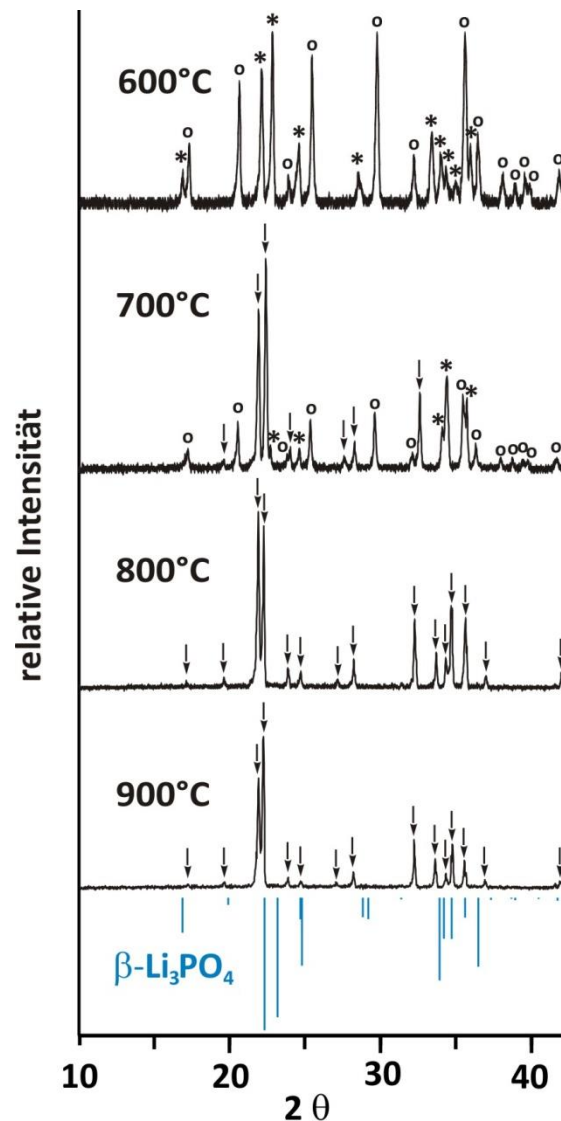


Abbildung 7.24 HT-Röntgenbeugungsaufnahmen von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ im Temperaturbereich $600 \leq \vartheta \leq 900$ °C sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm von HT- Li_3PO_4 [193]; Zusätzlich sind die stärksten Reflexe von LiCoPO_4 [10] (o), die stärksten Reflexe von HT- Li_3PO_4 [193] (*) und die Reflexe von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [diese Arbeit] (↓) markiert.

Die Möglichkeit, dass es sich um reines Lithiumorthophosphat handelt, konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die thermische Ausdehnung der Elementarzelle von $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ zwar die Verschiebung, aber nicht die deutliche Intensitätsänderung der Reflexe erklären kann. Hieraus ergibt sich die Schlussfolgerung dass bei $\vartheta = 773$ °C aus Li_3PO_4 und LiCoPO_4 im thermodynamischen Gleichgewicht die Hochtemperaturphase $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ entsteht. Die Struktur der beobachteten Hochtemperaturmodifikation von *Tetra*-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) unterscheidet sich nach Ausweis der Pulverdiffraktogramme deutlich von jener des bei Raumtemperatur metastabilen $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165].

Zur Erstellung eines Strukturmodells für die beobachtete Hochtemperaturphase, wurde eine zusätzliche *in situ* Hochtemperatur-Röntgenbeugungsaufnahme von *Tetra*-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) bei $\vartheta = 850\text{ °C}$ angefertigt, nachdem die Probe langsam auf die gegebene Temperatur hochgeheizt und für 16 Stunden getempert worden war. Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms erfolgte mit 45 Reflexen im Winkelbereich $4 \leq 4\theta \leq 200^\circ$ auf der Basis der orthorhombischen Elementarzelle von HT- Li_3PO_4 (*Pnma*, $Z = 4$) [193]. Die Ergebnisse der Indizierung sind in der Tabelle B6 im Anhang B aufgeführt. Mithilfe des Programms SOS [154] wurden für die Elementarzelle der Hochtemperaturphase folgende Gitterparameter ermittelt: $a = 10,334(1)\text{ Å}$, $b = 6,5832(7)\text{ Å}$, $c = 5,0428(5)\text{ Å}$, $V = 343,08(1)\text{ Å}^3$.

Zur Simulation eines Strichdiagramms für $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden die erhaltenen Zellparameterwerte a , b und c sowie die Lageparameter von HT- Li_3PO_4 (*Pnma*) [193] verwendet. Zur Anpassung der Reflexintensitäten wurden mithilfe der Computerprogramme LAZY PULVERIX [148] und GINA [149] Modelle mit verschiedener Verteilung von Li/Co über die Metalllagen simuliert. In der Elementarzelle von HT- Li_3PO_4 sind insgesamt zwölf Lithiumatome auf den Wyckoff-Lagen $8d$ und $4c$ verteilt. Unter der Annahme, dass die bei $\vartheta \geq 800\text{ °C}$ beobachtete Hochtemperaturphase die Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ hat, sollten unter Erhaltung der Ladungsneutralität acht Lithiumatome, zwei Cobaltatome und zwei Leerstellen (\square) über diese Metalllagen verteilt werden. Dabei eignet sich das Modell zur Beschreibung der tatsächlichen Verteilung von Li, Co und Leerstellen über die Tetraederlücken umso besser, je höher die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen Beugungsbild und der Simulation ist. In Tabelle 7.8 sind die für die Simulationsrechnung verwendeten Atomkoordinaten und die Besetzungsfaktoren zusammengestellt.

Das beste Ergebnis wurde mit „Modell 2“ erzielt, in welchem die spezielle Lage ($4c$) zu 100% durch Lithium besetzt ist und über die allgemeine Lage ($8d$) 50% Lithium, 25% Cobalt und 25% Leerstellen statistisch verteilt sind.

Eine graphische Gegenüberstellung des simulierten Strichdiagramms „Modell 2“ mit dem *in situ* aufgenommenen Röntgenbeugungsbild von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ist in Abbildung 7.25 zu sehen. Hierbei können alle berechneten Reflexe mit einer Intensität $I_{calc} \geq 30$ den tatsächlich beobachteten Beugungsreflexen zugeordnet werden, ohne dass es allzu große Differenzen zwischen den Werten von I_{calc} und I_{obs} gibt (vgl. Tabelle B6, Anhang B).

Tabelle 7.8 Atomkoordinaten sowie verschiedene Möglichkeiten der Simulation des Pulverdiffraktogramms von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$. Besetzungsfaktoren *s.o.f.* geben die Verteilung von Li, Co und \square über die Lagen *M1* (*8d*) und *M2* (*4c*) in der Kristallstruktur von HT- Li_3PO_4 an.

	Atom	Lage	x	y	z	s. o. f
Modell 1	Li1	8d	0,1639	0,5013	0,3013	1
	Co2	4c	0,4237	$\frac{3}{4}$	0,2056	0,5
	P1	4c	0,4115	$\frac{1}{4}$	0,3087	1
	O1	8d	0,3416	0,0438	0,2057	1
	O2	4c	0,0504	$\frac{1}{4}$	0,2937	1
	O3	4c	0,0896	$\frac{3}{4}$	0,1223	1
	Modell 2	Li1	8d	0,1639	0,5013	0,3013
Li2		4c	0,4237	$\frac{3}{4}$	0,2056	1
Co1		8d	0,1639	0,5013	0,3013	0,25
P1		4c	0,4115	$\frac{1}{4}$	0,3087	1
O1		8d	0,3416	0,0438	0,2057	1
O2		4c	0,0504	$\frac{1}{4}$	0,2937	1
O3		4c	0,0896	$\frac{3}{4}$	0,1223	1
Modell 3	Li1	8d	0,1639	0,5013	0,3013	0,667
	Li2	4c	0,4237	$\frac{3}{4}$	0,2056	0,333
	Co1	8d	0,1639	0,5013	0,3013	0,167
	Co2	4c	0,4237	$\frac{3}{4}$	0,2056	0,167
	P1	4c	0,4115	$\frac{1}{4}$	0,3087	1
	O1	8d	0,3416	0,0438	0,2057	1
	O2	4c	0,0504	$\frac{1}{4}$	0,2937	1
	O3	4c	0,0896	$\frac{3}{4}$	0,1223	1

Die meisten beobachteten Reflexe können nach Anpassung der Gitterparameter und Besetzungsfaktoren der Metalllagen gut auf der Basis der orthorhombischen Zelle von HT- Li_3PO_4 erklärt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird daher angenommen, dass es sich bei der bei $\vartheta = 850$ °C vorliegenden Phase tatsächlich um die Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ handelt. Nicht indizierte Reflexe bei $42,78^\circ$, $43,31^\circ$, $55,81^\circ$, $68,92^\circ$, $69,16^\circ$, $71,36^\circ$ und $101,34^\circ$ in 4θ sind in der direkten Nähe zu den intensiveren Reflexen zu finden (vgl. Abbildung 7.25). Eine Betrachtung der Reflexprofile zeigt, dass diese möglicherweise durch Aufspaltung zustande kommen und wahrscheinlich aus minimalen Veränderungen der Gitterparameter und damit verbundenen Symmetrierniedrigung resultieren.

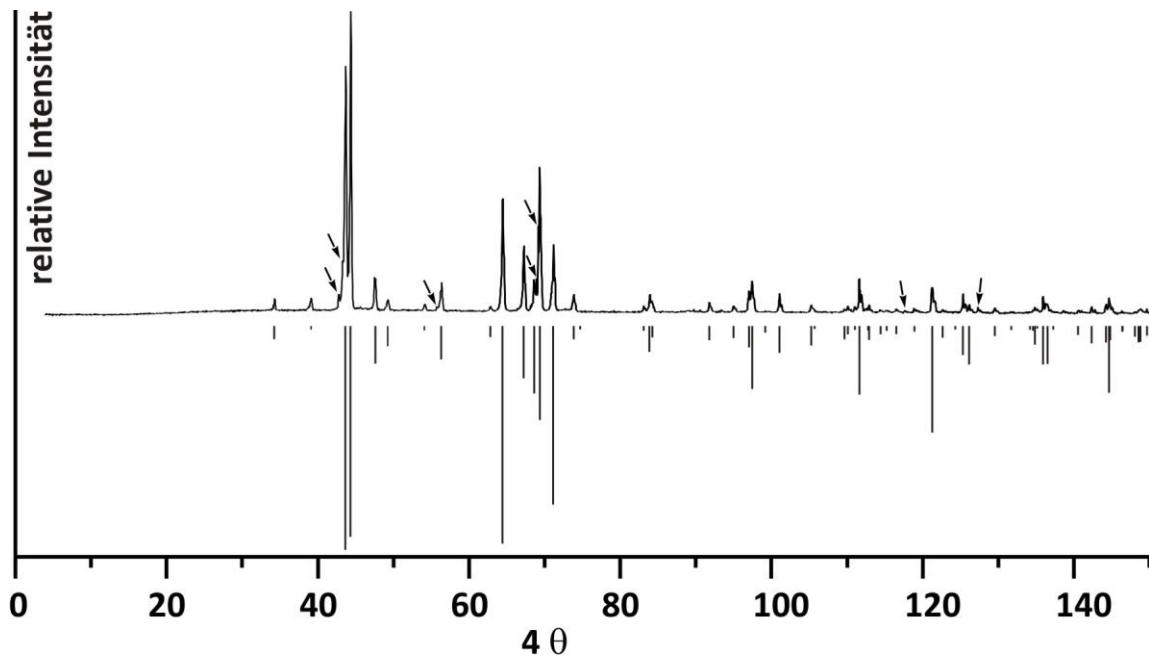


Abbildung 7.25 Röntgenbeugungsbild von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ sowie die Simulation auf Basis von HT- Li_3PO_4 ($Pnma$, $Z = 2$ [193]) mit $a = 10,334(1)$ Å, $b = 6,5832(7)$ Å, $c = 5,0428(5)$ Å); die nicht indizierten Reflexe sind durch (↓) gekennzeichnet.

Die α -Modifikation von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ist isostrukturell zu $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ [244], welches sich bei $\vartheta = 445$ °C in die β -Modifikation von *Tetra-lithium-zink(II)-bis(orthophosphat)* umwandelt [244, 245]. Die Hochtemperaturphase $\beta\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ konnte von JENSEN *et al.* nur *in situ* beobachtet werden. Die Röntgenbeugungsaufnahme wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 5,173(3)$ Å, $b = 7,97(1)$ Å, $c = 9,92(1)$ Å, $\alpha = 80,9(1)^\circ$, $\beta = 126,8(1)^\circ$ und $\gamma = 106,0(1)^\circ$ indiziert. Aus der Überlegung, dass die Hochtemperaturphasen $\beta\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ und $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ analog zu den entsprechenden α -Modifikationen kristallchemisch verwandt sind, wurde versucht das bei $\vartheta = 850$ °C beobachtete Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ mit einer triklinen Zelle zu indizieren. Trotz des erheblichen Symmetrieabbaus konnten nicht alle beobachteten Reflexe erklärt werden. Außerdem ist eine Zweideutigkeit bei der Zuordnung von Reflexen aufgetreten, die bereits gut mit dem Modell von $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ erklärt wurden. Eine Anpassung der Reflexintensitäten von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ auf der Basis der triklinen Elementarzelle konnte nicht vorgenommen werden, weil es für $\beta\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ kein Strukturmodell mit Atompositionen gibt.

Ein weiterer Punkt, welcher zu einer Bevorzugung des orthorhombischen Strukturmodells auf Basis von HT- Li_3PO_4 ($Pnma$, $Z = 4$) [193] gegenüber dem triklinen beitrug, ist die strukturelle Beziehung zwischen der Zinkit-Struktur (ZnO) ($P6_3mc$, $Z = 2$) [246] auf der einen Seite und den Strukturen von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [247] und HT- Li_3PO_4 [248] auf der anderen. In

ZnO wie in den beiden Orthophosphaten $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ sind die Oxidionen hexagonal dichtest gepackt. Anionen und Kationen sind tetraedrisch koordiniert. Diese Anordnung resultiert in einer wabenähnlichen Verknüpfung von einzelnen Atomen (vgl. Abbildung 7.26). Die strukturelle Beziehung zwischen der Elementarzelle vom Zinkit und der Elementarzellen von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ und $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ kann mathematisch mithilfe einer Transformationsmatrix ausgedrückt werden. So ist die Transformationsbeziehung zwischen $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und ZnO mit Gl. 7.2 beschrieben [247]. Ein entsprechender mathematischer Zusammenhang zwischen der Metrik des triklin indizierten $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und der Elementarzelle von Zinkit kann dagegen symmetriebedingt nicht abgeleitet werden.

$$\begin{aligned} 8\vec{a}_{\text{Wurtzit}} &= 2\vec{b} - (\vec{a} - \vec{c}) \\ 8\vec{b}_{\text{Wurtzit}} &= 2\vec{a} - 2\vec{c} \\ 2\vec{c}_{\text{Wurtzit}} &= \vec{a} + \vec{c} \end{aligned} \quad 7.2$$

Obwohl das orthorhombische Strukturmodell das in situ beobachtete Beugungsmuster der Hochtemperaturphase $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ gut beschreibt, soll an dieser Stelle betont werden, dass die Hochtemperaturmodifikation von *Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)* vermutlich tatsächlich eine niedrigere Symmetrie als die der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* besitzt. Eine eindeutige Aussage wird nur anhand von Einkristalldaten möglich sein.

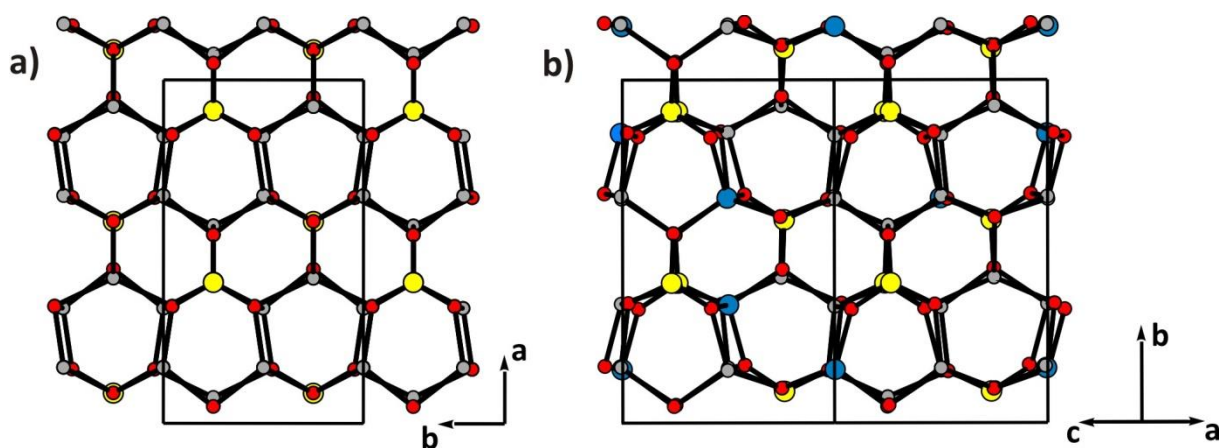


Abbildung 7.26 Kristallstrukturen von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] (a) und $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] (b). Atome sind zur Vereinfachung als Kugeln dargestellt: Li (grau), O (rot), P (gelb), Co (blau).

Alle Versuche $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ durch Abschrecken von Temperaturen $\vartheta > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ zu erhalten waren erfolglos. Stets wurde bei diesen Experimenten nach Ausweis der IP-Guinieraufnahmen $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ erhalten. Beim langsamen Abkühlen der β -Modifikation

von $\vartheta \geq 1000$ °C folgte der Zerfall in LiCoPO_4 und $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$. Die Geschwindigkeiten der Phasenumwandlung bzw. des Zerfalls sind dabei überraschend hoch. Das legt die Vermutung nahe, dass bei ausreichend hohen Temperaturen nicht nur die Lithiumionen, sondern auch die Cobaltionen mobil werden. In Analogie zum Lithiumorthophosphat, für welches bei $\vartheta = 500$ °C und bei $\vartheta = 1170$ °C Phasenumwandlungen begleitet von Änderungen in der Ausrichtung der Tetraeder $[\text{PO}_4]$ und $[\text{LiO}_4]$ in der Elementarzelle [249] auftreten, kann die Phasentransformation $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ als Ordnung-Unordnungs-Übergang betrachtet werden. So sind in der Kristallstruktur der α -Phase die Positionen von Leerstellen Lithium- und Cobaltatomen genau definiert (vgl. Abbildung 7.27a). Das Strukturmodell der β -Phase zeichnet sich durch die Substitutionsfehlordnung der Metallagen aus (vgl. Abbildung 7.27b). Hier stehen nur zwei Wyckoff-Lagen $8d$ und $4c$ für zwei Cobaltatome, acht Lithiumatome und zwei Leerstellen zur Verfügung, wie bereits oben beschrieben ist.

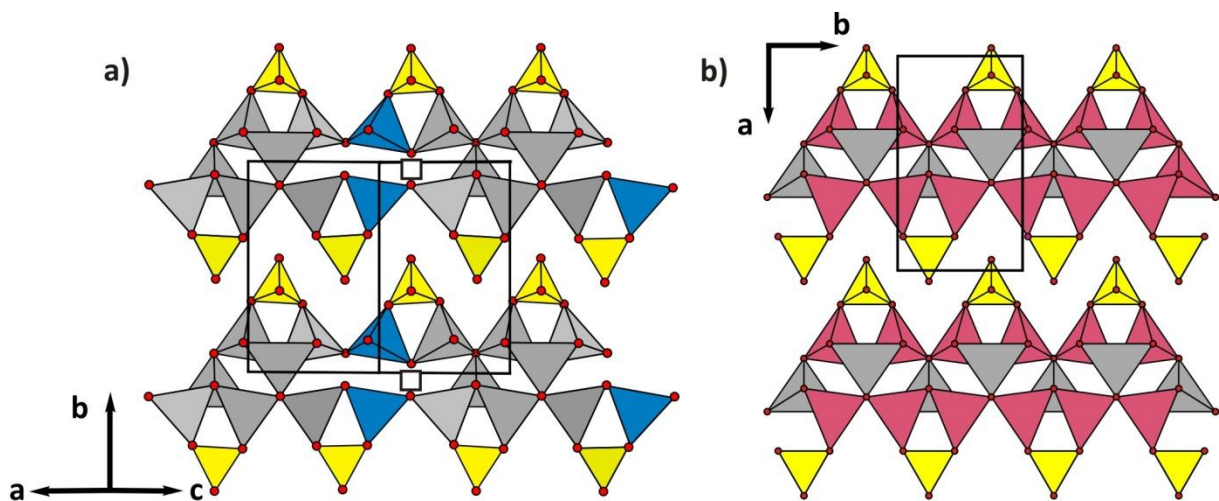


Abbildung 7.27 Kristallstruktur von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] (a) im Vergleich zum Strukturmodell von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [diese Arbeit] (b) mit Leerstellen (\square) und Tetraedern $[\text{PO}_4]$ (gelb), $[\text{CoO}_4]$ (blau), $[\text{LiO}_4]$ (grau) und $[\text{MO}_4]$ (rosa); $M: \square_{0,25}\text{Co}_{0,25}\text{Li}_{0,5}$.

Die Entdeckung von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ zeigte, dass das *Tetra*-lithium-cobalt(II)-*bis*(orthophosphat) nicht nur isotyp zu *Tetra*-lithium-zink(II)-*bis*(orthophosphat) ist, sondern auch ähnliches thermisches Verhalten aufweist. Für $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ sind zwei Phasenübergänge bei $\vartheta = 445$ °C ($\alpha \rightarrow \beta$) und bei $\vartheta = 1084$ °C ($\beta \rightarrow \gamma$) nachgewiesen [245]. In Analogie wird für $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ vermutet, dass neben der bereits beschriebenen Hochtemperaturphase $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ eine weitere Phasenumwandlung bei $\vartheta = 1009$ °C ($\beta \rightarrow \gamma$) kurz vor dem Aufschmelzen stattfindet (vgl. Abbildung 7.21). Zusammenfassend kann das komplexe

thermische Verhalten von *Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)* durch das Schema in Abbildung 7.28 beschrieben werden.

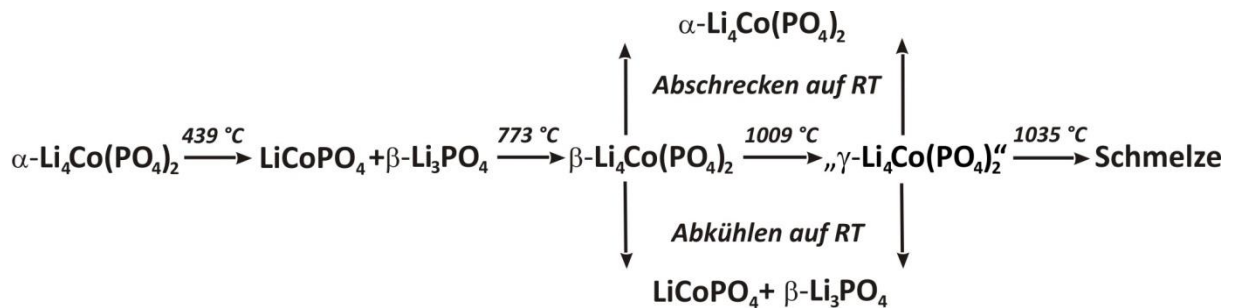


Abbildung 7.28 Schematische Darstellung der thermischen Effekte beim Aufheizen und Abkühlen von $\text{Li}_4\text{Co(PO}_4)_2$; „ $\gamma\text{-Li}_4\text{Co(PO}_4)_2$ “ ist die hypothetische Modifikation (vgl. den Text im Abschnitt 7.3.4 dazu).

Ein interessantes Detail im Zusammenhang mit dem langsamen oder raschen Abkühlen von $\beta\text{-Li}_4\text{Co(PO}_4)_2$ auf Raumtemperatur stellt die Tatsache dar, dass dessen, von der Struktur von HT- Li_3PO_4 [193] abgeleitetes Strukturmodell, einige Parallelen zu der Olivin-Struktur von LiCoPO_4 [11] zeigt. So sind die Sauerstoffatome in den beiden Strukturen hexagonal dichtest gepackt (vgl. Abbildung 7.29). Der entscheidende Unterschied besteht in der Besetzung von Tetraeder- bzw. Oktaederlücken durch Kationen in der dichtesten Packung.

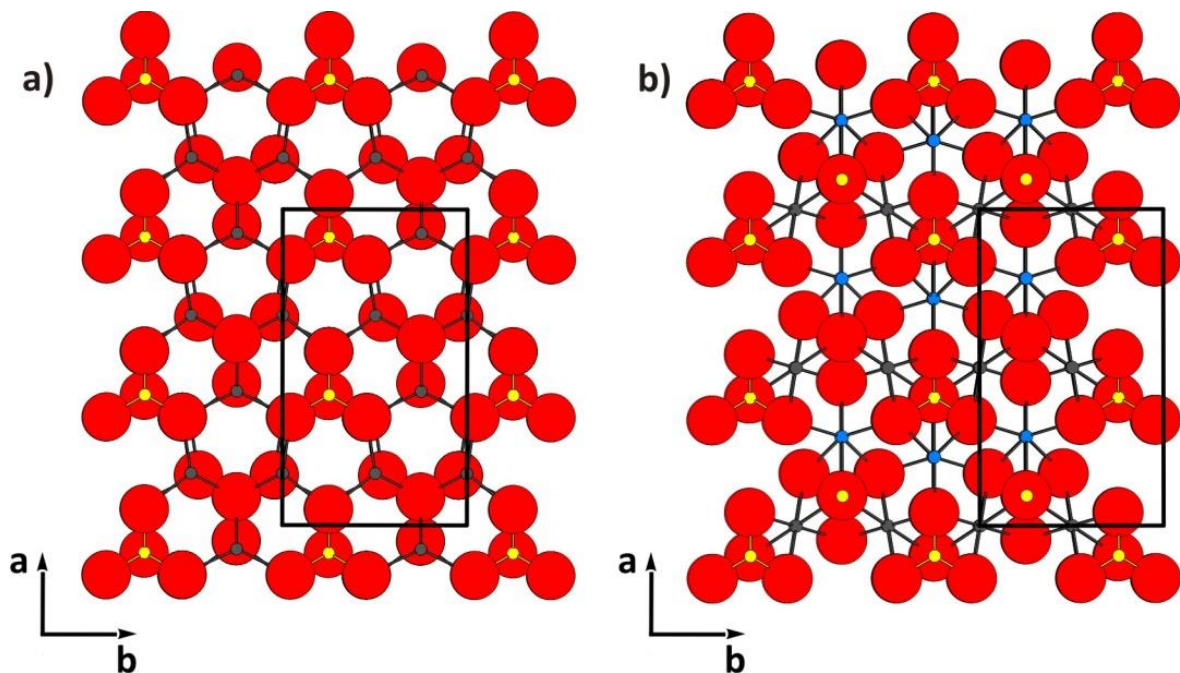


Abbildung 7.29 Vergleich der Strukturen von HT- Li_3PO_4 [193] (a) und von LiCoPO_4 [11] (b). Atome sind als Kugeln dargestellt: O (rot), P (gelb), Li (grau), Co (blau).

In $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ besetzen Phosphor und Lithium ausschließlich die Tetraederlücken (vgl. Abbildung 7.29a). In LiCoPO_4 befinden sich Metallatome Lithium und Cobalt in Oktaederlücken (vgl. Abbildung 7.29b). Im Zusammenhang mit beobachteten thermischen Effekten erfolgt die Besetzung von Tetraederlücken in der Struktur von $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ kinetisch kontrolliert, während beim langsamen Abkühlen die Relaxation von Kationen in die größeren Oktaederlücken unter Ausbildung von LiCoPO_4 thermodynamisch begünstigt ist.

7.3.5 Tri-natrium-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat)

Zurzeit wird ein stetiges Wachstum des Marktanteils von wiederaufladbaren Batterien auf Basis von Lithiumionen beobachtet. Aus diesem Grund werden viele Studien im Zusammenhang mit den verfügbaren Ressourcen und der zukünftigen Nachfrage von Lithium durchgeführt [250]. Im Hintergrund dieser Nachforschungen steht die Frage ob die Lithiumvorkommen für die Batterieanwendungen ausreichen. Der internationale Forschungsdienst *Meridian International Research (MIR)* beziffert den Wert von der wirtschaftlich rentabel abbaubaren Lithiumvorkommen auf 6,8 Millionen Tonnen [251] und weist daraufhin, dass langfristig gesehen natriumbasierten Energiespeicherungssystemen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte [252].

In der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit wurde bereits über die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ berichtet [165]. Dieser Wurtzit-Abkömmling zeichnet sich durch eine hexagonal-dichteste Packung der Anionen O^{2-} aus. Die Kationen P^{5+} , Co^{2+} und Li^+ besetzen einen Teil der Tetraederlücken [247]. Aufgrund der kristallchemischen Umgebung der Lithiumionen in der Elementarzelle von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ kann zwischen zwei verschiedenen Sorten von Lithium unterschieden werden. Eine der vier Lithiumlagen ist in den Aufbau der honigwabenähnlichen Schichten bestehend aus P, Co und Li1, eingebunden (vgl. Abbildung 7.30a u. b). Die drei weiteren Lithiumatome Li2, Li3 und Li4 befinden sich zwischen den Schichten ${}^3_{\infty}[\text{LiCoP}_2\text{O}_8]^{3-}$ (vgl. Abbildung 7.30c) und können eventuell elektrochemisch aus der Struktur ausgebaut werden. Ausgehend von diesem strukturellen Merkmal von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ sollte die Substituierbarkeit von drei Lithiumatomen durch drei Natriumatome $\text{Li}_3[\text{LiCoP}_2\text{O}_8]$ zu $\text{Na}_3[\text{LiCoP}_2\text{O}_8]$ überprüft werden. In der Literatur liegen keine Hinweise auf kristallographisch charakterisierte polynäre Lithium-natrium-cobalt-phosphate vor.

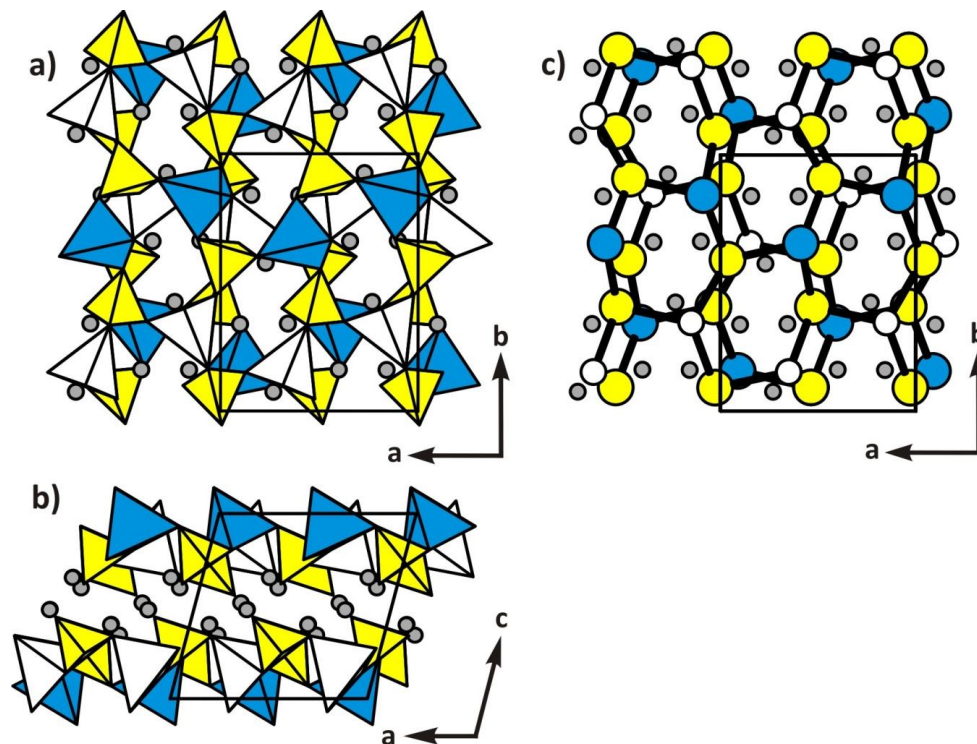


Abbildung 7.30 $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$. Honigwabenähnliche Schichten $[\text{Li}_1\text{CoP}_2\text{O}_8]^{3-}$ entlang $[001]$ (a) und $[010]$ (b) mit Tetraedern $[\text{PO}_4]$ (gelb), $[\text{CoO}_4]$ (blau), $[\text{Li}_1\text{O}_4]$ (weiß) und den Lithiumionen Li2, Li3, Li4 (graue Kreise) c) Verknüpfung von P (gelb), Co (blau) und Li1 (weiß) zu „Waben“ mit Li2, Li3, Li4 (grau) dazwischen. Sauerstoffatome wurden zwecks der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Darstellung von phasenreinem, kristallinem $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ erfolgte über eine Festkörperreaktion ausgehend von 3 mmol (318 mg) Na_2CO_3 , 1 mmol (74 mg) Li_2CO_3 , 1 mmol (59 mg) Co-Pulver und 2 mmol (264 mg) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Diese wurden zunächst wie in Abschnitt 5.2.1 miteinander umgesetzt und der feingemörserte, lilafarbene Feststoff in einer Kieselglashalbampulle für 24 Stunden bei $\vartheta = 300\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend für eine Woche bei $\vartheta = 650\text{ }^\circ\text{C}$ an Luft getempert. Das so erhaltene, stahlblaue Pulver wurde zu einem barrenförmigen Pressling geformt und erneut in einer Kieselglashalbampulle für weitere zwei Wochen auf $\vartheta = 650\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen und unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die *IP*-Guinieraufnahme der Probe konnte keiner aus den kristallographischen Datenbanken ICSD [18] PDF-2 [152] oder aus der eigenen Referenzdatenbank bekannten Phase zugeordnet werden. Die stahlblaue Farbe der Probe deutet bereits auf die tetraedrische Koordination von Cobalt(II) in der Kristallstruktur hin. Das experimentelle Beugungsmuster zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem simulierten Beugungsmuster von Hoch-Carnegieit NaAlSiO_4 ($P2_13$, $Z = 4$, $a = 7,385(2)\text{ \AA}$ [253]) (vgl. Abbildung 7.31).

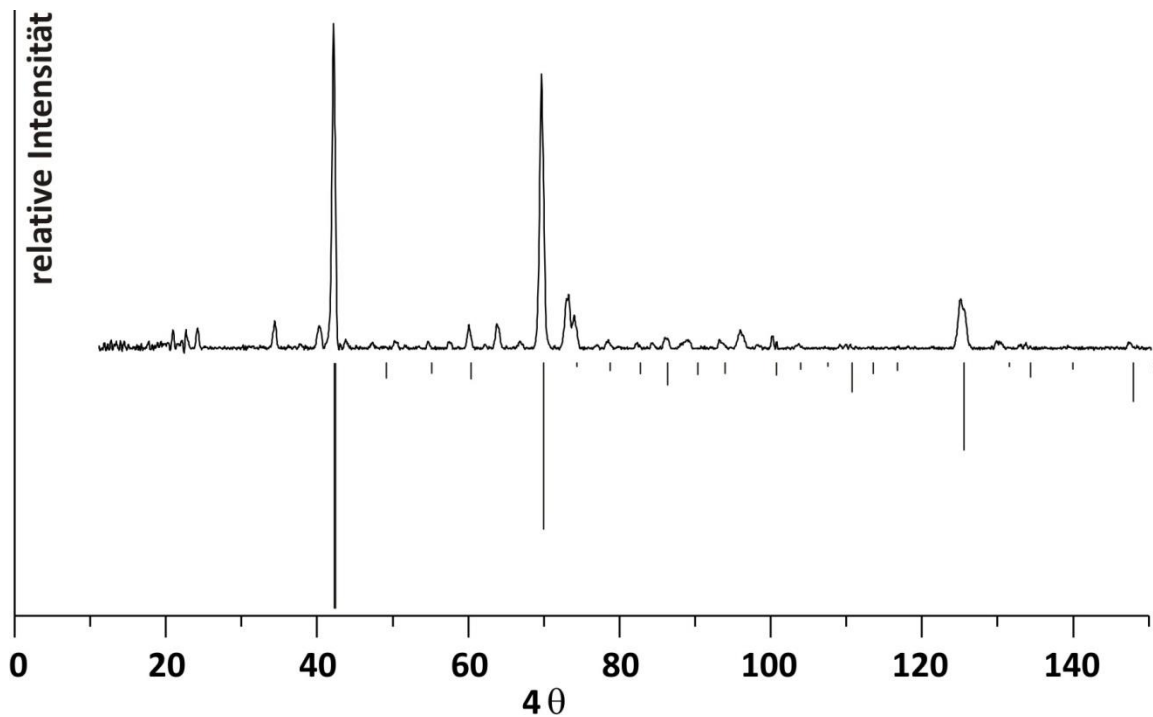


Abbildung 7.31 *IP*-Guinieraufnahme von $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ sowie simuliertes Diffraktogramm auf der Basis von HT- NaAlSiO_4 ($P2_13$, $Z = 4$ [253]) mit $a = 7,235(1)$ Å, mit P auf der Si-Lage und M: $\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ auf der Al-Lage.

Die Hochtemperaturphase vom Natrium-alumosilikat stellt aus kristallographischer Sicht einen Cristobalit-Abkömmling dar [253]. In dessen Struktur bilden $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk $[\text{AlSiO}_4]^-$, während die Na^+ -Ionen die Hälfte der darin enthaltenden Leerstellen besetzen. Übertragen auf das neue Orthophosphat, lässt sich ein Strukturmodell vermuten, in dem $[\text{PO}_4]^-$, $[\text{CoO}_4]^-$ und $[\text{LiO}_4]$ -Tetraeder zu einem dreidimensionalen Gerüst $[\text{LiCoP}_2\text{O}_8]^{3-}$ verknüpft sind, während die Natriumionen auf drei Viertel der Leerstellen statistisch verteilt sind.

Zur Kristallstrukturuntersuchung wurde ein geeigneter Kristall von $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ an einem κ -CCD Diffraktometer untersucht (vgl. Abschnitt 4.1.3). Eine Lösung und Verfeinerung der Struktur waren aus dem erhaltenen Datensatz leider nicht möglich. Anhand der gemessenen Beugungsreflexe wurde durch das diffraktometereigene Messprogramm HKL SCALEPACK [242] eine kubische Elementarzelle in der Raumgruppe $F4_132$ (Nr. 210) mit $a = 14,469(1)$ Å vorgeschlagen. Diese Zellmetrik von $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ ist im Vergleich zu jener von Hoch-Carnegieit ($P2_13$, $Z = 4$, $a = 7,385(2)$ Å [253]) doppelt so groß. Zur Simulation eines Pulverdiffraktogramms von *Tri*-natrium-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) auf der Basis von HT- NaAlSiO_4 wurde daher der halbierte Gitterparameter $a = 7,235(1)$ Å aus der Einkristalluntersuchung verwendet. Die Atomposition von Si^{4+} wurde in der Struktur von

Hoch-Carnegieit durch P^{5+} besetzt. Auf der Aluminiumlage wurden Lithium und Cobalt statistisch verteilt. Die Natriumlage wurde zu drei Viertel besetzt, Gl. 7.3.



Die drei stärksten Reflexe der experimentellen Guinieraufnahme von $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ werden gut durch die Simulation erklärt (vgl. Abbildung 7.31). Gleichzeitig fällt auf, dass viele der im experimentellen Pulverdiffraktogramm beobachteten Reflexe nicht im simulierten Beugungsdiagramm des Hoch-Carnegieits vorhanden sind. Das deutet einerseits auf eine möglicherweise niedrigere Symmetrie bei dem untersuchten Phosphat hin. Andererseits ist die Elementarzelle von $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ mit $a = 14,469(1) \text{ \AA}$ offenbar größer im Vergleich zu jener von HT- NaAlSiO_4 ($a = 7,385(2) \text{ \AA}$ [253]).

7.4 Diskussion

Die Experimente zur Synthese der in der ISCD erfassten quaternären Phosphate von Lithium und Cobalt(II) haben die Existenz von $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24], $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26], LiCoPO_4 [11] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] bestätigt. Die stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der für das quasi-ternäre System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ abgeleiteten Koexistenzbeziehungen weist auf die Begrenztheit der thermischen Stabilitätsbereiche von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Abbildung 7.1 bis 7.3).

Das Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ist isotyp zu $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ [214]. Seine Gitterparameter wurden aus Pulverdaten noch vor der Publikation von dessen Kristallstruktur durch KOUASS *et al.* [233] bestimmt. Diese sind signifikant größer als jene, die von KIM *et al.* [216] bestimmt wurden. Die Abweichung weist darauf hin, dass für $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ebenfalls wie für das bereits diskutierte $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (vgl. Abschnitt 6.2.1, Abschnitt 6.2.3) eine Phasenbreite $\text{Li}_{2-x}\text{Co}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ existiert. Abweichende Intensitätsverhältnisse der Beugungsreflexe im experimentellen und anhand der Kristallstrukturdaten von KIM *et al.* [216] simuliertem Pulverdiffraktogramm von Lithium-cobalt(II)-pyrophosphat, deuten auf eine Fehlordnung $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}$ hin.

Bereits vor dem Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation gab es Indizien für die Existenz von *Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)* [232]. Außer Angaben zu dessen Gitterparametern lagen für dieses zu $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] isotype Pyrophosphat keine weiteren Informationen vor. Die Zellparameter von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurden hier aus Pulverdaten bestimmt und stehen im Einklang mit den literaturbekannten Angaben. Mittels TG/DTA-, DSC- und HT-Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde das thermische Verhalten von

$\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ untersucht. Das *Di-lithium-tri-cobalt(II)-bis(pyrophosphat)* existiert in einem begrenzten thermischen Stabilitätsbereich. Bei $\vartheta \geq 625$ °C zerfällt $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ in die Nachbarphasen $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] und $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32]. Oberhalb von $\vartheta > 750$ °C wurden weitere bisher unbekannte Phasen der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beobachtet. Diese konnten nicht isoliert werden. Durch Abschrecken von hochoverhitzten Proben wurde stets ein Gemenge aus den kristallinen Pyrophosphaten $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] erhalten.

Das thermische Verhalten des bei Raumtemperatur metastabilen $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165] wurde ebenfalls mittels TG/DTA-, DSC- und HT-Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bei $\vartheta > 800$ °C eine Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt. Anhand der erhaltenen HT-Röntgenbeugungsbilder wurde für $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ ein Strukturmodell auf Basis vom $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ hergeleitet [247]. Der strukturelle Zusammenhang zwischen den Elementarzellen von α - und β -Phase wurde anhand von deren Verwandtschaft mit der Struktur von Wurtzit diskutiert.

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung von $\text{Li}_{5,81}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ stehen im Einklang mit jenen von SANZ *et al.* [32]. Das Absorptionsspektrum des Pyrophosphats weist ein für Verbindungen mit einem trigonal-bipyramidalen Chromophor $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5]$ typisches Aufspaltungsmuster auf. Es wurden keine Elektronenübergänge der ebenfalls in der Struktur vorliegenden zentrosymmetrischen Chromophoren $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6]$ mit O_h -Symmetrie beobachtet. Dadurch, dass das Absorptionsspektrum von $\text{Li}_{5,81}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ durch die trigonal-bipyramidalen Chromophore $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5]$ dominiert ist, gewinnt die Absorption von orange-gelben Komponente des sichtbaren Lichtes an Bedeutung. Aufgrund einer Rotverschiebung der Energiedifferenzen von beobachteten Elektronenübergängen und einer stärkeren Absorption von orange-gelber Komponente des sichtbaren Lichtes erscheint das Pulver von $\text{Li}_{5,81}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ im Vergleich zum Zartrosa von Verbindungen mit rein oktaedrisch koordiniertem Cobalt(II) intensiv blauviolett.

Im Rahmen des HE-Lion Projekts wurden an $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ besonders große Erwartungen im Hinblick auf seine Verwendung in Lithiumionen-Akkumulatoren geknüpft. Die theoretische spezifische Kapazität dieses mittlerweile patentierten Orthophosphats beträgt $388 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ bei dem reversiblen Austausch von zwei Lithiumäquivalente [254]. Elektrochemische Untersuchungen an LiCoPO_4 [114] und $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [216] zeigten bereits, dass Lithium reversibel aus den Strukturen ein- und ausgebaut werden kann. Im Vergleich zu den

entsprechenden Lithium-eisen(II)-phosphaten erfolgt die elektrochemische Delithiierung von cobalthaltigen Phosphaten in einem höheren Spannungsbereich $4,8 \leq U \leq 5,2$ V. Entsprechend der Menge an ausgebauten Lithium pro Formeleinheit wurden spezifische Kapazitäten $C = 125 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (LiCoPO_4 [111]) und $C = 85 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{Li}_{2-x}\text{CoP}_2\text{O}_7$ [212]) erreicht. Die elektrochemischen Untersuchungen an $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden von EHRENBERG *et al.* durchgeführt [255]. Nach Aussage der experimentellen Ergebnisse konnten 0,02 Lithiumäquivalente bezogen auf eine Formeleinheit $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ bei $U \approx 4,8$ V delithiiert werden. Das entspricht einer spezifischen Kapazität von $1,9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Dabei stimmen die markanten Lade- und Entladeniveaus sehr gut mit Lade- und Entladespannungen von LiCoPO_4 überein [114]. Offenbar stammt der größte Teil des ein- und ausgebauten Lithiums von einem Fremdphasenanteil an Lithium-cobalt(II)-orthophosphat. Die Anwesenheit des letzteren in der Probe wäre aufgrund des metastabilen Charakters von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ denkbar. Möglicherweise erfolgt auch erst während der elektrochemischen Untersuchungen der Zerfall vom $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ in LiCoPO_4 [11] und $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] analog, wie das beim Erhitzen der Verbindung auf $\vartheta > 400$ ° C der Fall ist. Der Hauptanteil der Probe zeigte keine elektrochemische Aktivität im experimentell zugänglichen Spannungsbereich von derzeit $U_{\text{max}} \approx 5,2$ V [255]. Da wegen der Instabilität der verwendeten Elektrolytlösungen nicht bei höheren Spannungen getestet wurde, ist die Untersuchung zur elektrochemischen Aktivität von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ noch nicht abgeschlossen. Ebenfalls offen sind die Testergebnisse von $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$, welches von CHOI *et al.* [256] im Spannungsbereich $1,0 \leq U \leq 5,0$ V getestet wurde und keinen Ausbau vom Lithium zeigte. Für die Pyrophosphate $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ und $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sowie das Triphosphat $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ liegen bisher keine elektrochemischen Untersuchungsergebnisse vor.

Das neue polynäre Phosphat $\text{Na}_3\text{LiCo}(\text{PO}_4)_2$ ist strukturell mit dem Alumosilikat HT-NaAlSiO_4 ($[P2_13, Z = 4$ [253]) verwandt. Dieses Orthophosphat könnte eventuell elektrochemische Aktivität im Bezug auf den Ausbau von Natriumionen zeigen. Die entsprechenden Tests wurden bisher nicht durchgeführt, jedoch ist die Verbindung neben $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ als denkbares Kathodenmaterial patentiert [247].

8 Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$

Im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ waren zum Beginn der experimentellen Arbeiten die folgenden ternären Phosphate LiPO_3 [197], $\text{Li}_6(\text{PO}_3)_6$ [209], $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [195, 196], Li_3PO_4 [194, 193], $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ [257, 258], $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [259], $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [260, 261, 262], $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [263] als Randphasen bekannt und kristallographisch erfasst. Innerhalb des Systems wurde der Phasenbestand durch drei in der ICSD eingetragene, quaternäre Phosphate $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26], LiNiPO_4 [12] und $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] repräsentiert. Eine umfassende Literaturrecherche zur Beginn der vorliegenden Arbeit lieferte keine Hinweise auf die Existenz von weiteren Lithium-nickel(II)-phosphaten.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeziehungen im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ beschrieben und diskutiert. Darüber hinaus wird über die Synthese und röntgenographische Charakterisierung der bisher unbekannt quaternären Phase $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ berichtet.

8.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ dienten zur Erfassung des Phasenbestands und zum Verständnis der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den einzelnen Phasen. Alle Experimente wurden wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, über die nasschemische Syntheseroute durchgeführt. Als Edukte wurden Li_2CO_3 , Ni-Pulver und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ verwendet (vgl. Tabelle 5.1). Die Ausgangssubstanzen wurden in den gewünschten Molverhältnissen in fünfmolarer Salpetersäure unter Erhalt von grünen Lösungen gelöst. Nach dem langsamen Eindampfen bei $\vartheta \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die hellgelben bis grüngelben Trocknungsrückstände verrieben, in Halbampullen aus Kieselglas für 24 Stunden bei $\vartheta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und anschließend für mehrere Tage isotherm bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft kalziniert. Danach wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen und unter fließendem, kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die erhaltenen Bodenkörper wurden röntgenographisch untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Phasen erfolgte durch Vergleich der experimentellen IP-Guinieraufnahmen mit den simulierten Beugungsbildern bekannter Phasen.

Tabelle 8.1 gibt eine Übersicht zu repräsentativen Experimenten im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ mit Angaben zu den Stoffmengen, Massenverhältnissen der Edukte sowie Farben und Zusammensetzungen der erhaltenen Feststoffe.

Tabelle 8.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600$ °C. Die Experimenten-Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck (vgl. Abbildung 8.1).

Nr.	Einwaagen (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{NiO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 20 / 60 739 / 1174 / 7923	0,2 : 0,2 : 0,6	bananengelb	$\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ ^{b)}
2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 10 / 40 / 60 740,2 / 2317,2 / 7921,8	0,167 : 0,333 : 0,5	hellgelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ^{c)}
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 / 12 / 12 443,3 / 704,3 / 1584,7	0,333 : 0,333 : 0,333	dunkelgelb	LiNiPO_4 ^{c)}
4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 5 / 15 / 20 370 / 869 / 2640,6	0,222 : 0,333 : 0,444	hellgelb	$\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^{c)}
5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 / 6 / 12 444 / 347,6 / 1584	0,4 : 0,2 : 0,4	hellgelb	$\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3 / 5 / 8 221,7 / 293,5 / 1056	0,316 : 0,263 : 0,421	hellgelb	$\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
7	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 1 / 2 533 / 212,4 / 950,4	0,571 : 0,143 : 0,286	hellgelb	LiNiPO_4 Li_3PO_4
8	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4 / 6 / 8 296 / 347,6 / 1056,2	0,364 : 0,273 : 0,364	hellgelb	LiNiPO_4 $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
9	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 2 / 1 73,9 / 58 / 132	0,25 : 0,5 : 0,25	grau	NiO LiNiPO_4
10	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 5 / 2,2 / 7,8 371 / 129,1 / 1030	0,5 : 0,11 : 0,39	bananengelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
11	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 4,5 / 2 / 9 333 / 116 / 1188	0,45 : 0,1 : 0,45	hellgelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ amorph
12	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 5 / 3,3 / 6,7 369,5 / 193,7 / 884,8	0,5 : 0,165 : 0,335	hellgelb	LiNiPO_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Fortsetzung Tabelle 8.1:

13	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3,5 / 1 / 5,5 258,6 / 59 / 726,3	0,35 : 0,1 : 0,55	bananen- gelb	$\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ amorph
14	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,5 / 5 / 7 111 / 293,5 / 924,4	0,2 : 0,333 : 0,466	hellgelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
15	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3 / 1 / 3 221,7 / 58,7 / 396,2	0,6 : 0,1 : 0,3	hellgelb	LiNiPO_4 Li_3PO_4 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
16	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 8 / 6 73,9 / 469,6 / 792,3	0,125 : 0,5 : 0,375	bananen- gelb	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ LiNiPO_4
17	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 8 / 48 / 48 591,1 / 530,4 / 1980,8	0,143 : 0,429 : 0,428	bananen- gelb	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ LiNiPO_4 $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
18	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 4 / 10 73,9 / 234,8 / 1320,5	0,125 : 0,25 : 0,625	hellgrün	$\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
19	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 2 / 10 73,9 / 117,4 / 1320,5	0,143 : 0,143 : 0,714	bananen- gelb	$\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ amorph
20	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 5 / 6 73,9 / 293,5 / 792,3	0,154 : 0,385 : 0,461	hellgelb	$\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
21	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 8 / 10 110,8 / 469,5 / 1320,6	0,1 : 0,4 : 0,5	hellgelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$
22	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 6,6 / 11,4 73,9 / 387,4 / 1505,4	0,1 : 0,33 : 0,57	hellgelb	$\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
23	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,85 / 5,3 / 11 136,7 / 311 / 1452,6	0,185 : 0,265 : 0,55	bananen- gelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$
24	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Ni} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,5 / 8 / 11 37 / 469,5 / 1452,6	0,05 : 0,4 : 0,55	hellgelb	$\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$

a) Der Farbton der feingemahlene Bodenkörper wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin in Anlehnung an die Farbtabelle festgelegt (vgl. Abbildung 1.1).

b) vgl. Abbildung 8.2 in Abschnitt 8.3.

c) vgl. Abbildung A32 bis Abbildung A34, Anhang A.

8.2 Ergebnisse

Die in der ICSD eingetragenen, quaternären Phosphate $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] LiNiPO_4 [12] und $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] wurden im Verlauf der Gleichgewichtsuntersuchungen sowohl guinierrein hergestellt, als auch in Bodenkörpern neben Nachbarphasen beobachtet.

Die Experimente 1, 5, 6 und 7 wurden zur gezielten Synthese von Phosphaten der Zusammensetzungen „ LiNiP_3O_9 “, „ $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ “, „ $\text{Li}_{5,88}\text{Ni}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ “ bzw. „ $\text{Li}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$ “ in Analogie zu den Phosphaten der Systeme $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$ ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) durchgeführt.

Die röntgenographische Untersuchung des Bodenkörpers aus dem Experiment 1 zeigte das Auftreten einer zuvor unbekannt Phase an. Ein sehr ähnliches Beugungsmuster wurde auch für die erstarrten, phosphatreichen Schmelzen, welche in den Experimenten 13 und 19 erhalten wurden, beobachtet. Darüber hinaus tauchte diese Phase in den Experimenten 18 und 23 neben $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ bzw. $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ auf. Die Röntgenbeugungsaufnahme der unbekannt Phase zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den Pulverdiffraktogrammen von $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ [23] und $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24]. Die Indizierung des neuen Lithium-nickel(II)-tris(metaphosphats) auf der Basis der isotypen Metaphosphate ist in Abschnitt 8.3 beschrieben.

Entgegen den Erwartungen konnte kein Phosphat der Zusammensetzung „ $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$ “ hergestellt werden (Experiment 5). Auch der Versuch ein zu $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] isotypes Pyrophosphat „ $\text{Li}_{5,88}\text{Ni}_{5,06}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ “ herzustellen, war nicht erfolgreich (Experiment 6). Stattdessen wurde im Bodenkörper von Experiment 5 und Experiment 6 nach Ausweis der Guinieraufnahmen $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] neben $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196] beobachtet. Der quasibinäre Schnitt $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{-Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in der Abbildung 8.1 stellt die Koexistenzbeziehung zwischen den bei $\vartheta = 600^\circ\text{C}$ aufgetretenen Nachbarphasen dar.

In Experiment 7, welches zur Synthese von „ $\text{Li}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$ “ unternommen wurde, war nach Ausweis der IP-Guinieraufnahme nur ein Gemenge aus HT- Li_3PO_4 [193] und LiNiPO_4 [12] entstanden. Somit liegen Lithiumorthophosphat und Lithium-nickel(II)-orthophosphat bei $\vartheta = 600^\circ\text{C}$ im Gleichgewicht als Grenzphasen des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-LiNiPO}_4$ vor. Eine Synthese von „ $\text{Li}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$ “ bei höheren Temperaturen nach der Synthesevorschrift für Tetra-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) [165] lieferte ebenfalls keine Hinweise auf ein neues Lithium-nickel(II)-phosphat.

Anhand der Ergebnisse der Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ ließen sich für den größten Teil des Phasendiagramms die Koexistenzbeziehungen ableiten. Die grau unterlegten Bereiche in Abbildung 8.1 stellen Dreiphasenkoexistenzgebiete dar. Bei $\vartheta = 600 \text{ °C}$ liegen in diesem Bereich keine weiteren Gleichgewichtsphasen vor.

Der weiß unterlegte Bereich im Phasendiagramm wurde wegen der hohen Reaktivität gegenüber dem Ampullenmaterial von Verbindungen mit hohem Lithiumoxidgehalt nicht untersucht. Zusammensetzungen im oberen Teil des Phasendreiecks, welche reich an Phosphor(V)-oxid sind, weisen relativ niedrige Schmelztemperaturen auf und neigen zur Glasbildung beim Erstarren der Schmelze [3]. Aus diesem Grund wurde auf Untersuchungen in diesem braun unterlegten Bereich des quasi-ternären Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ ebenfalls verzichtet.

- A: $\text{Li Ni}(\text{PO}_3)_3$
- B: $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$
- C: LiNiPO_4
- D: $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

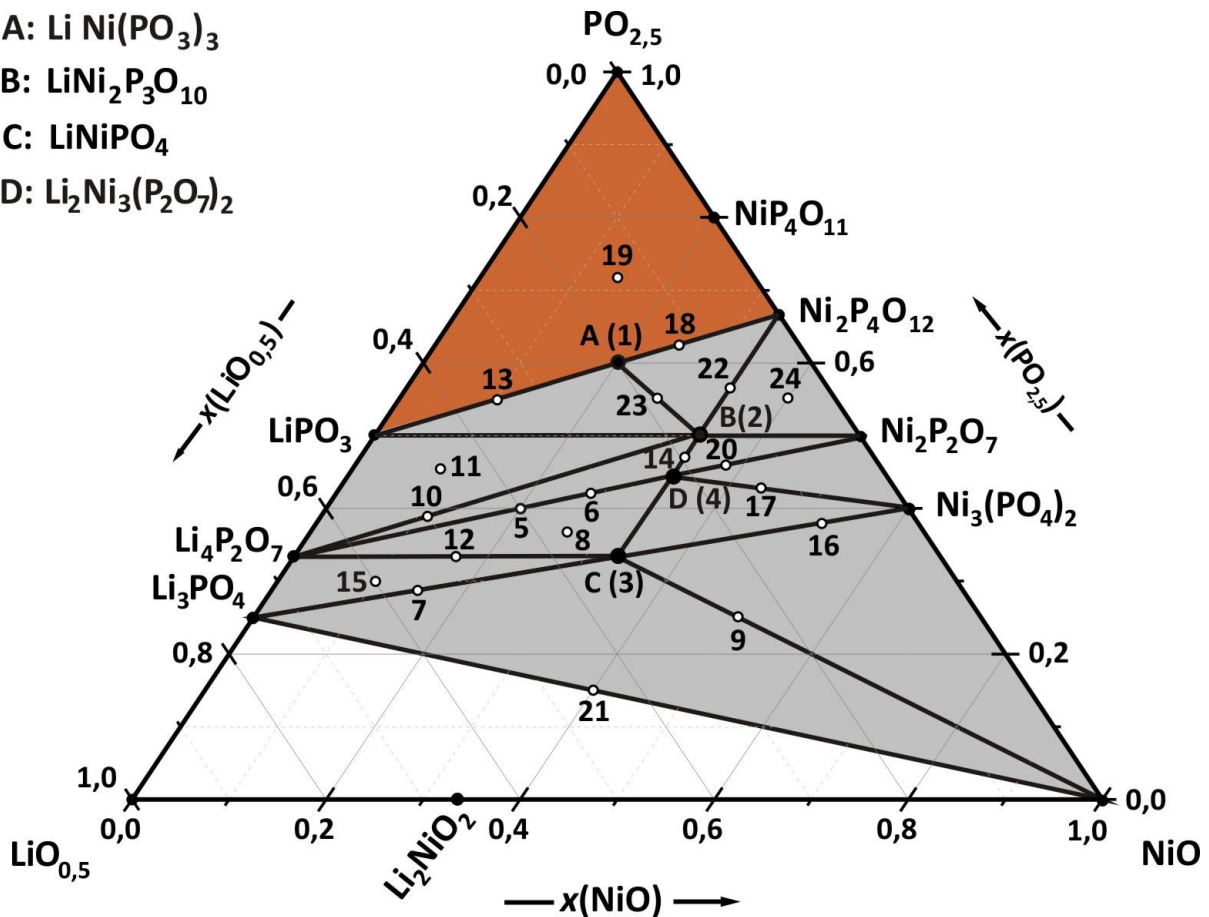


Abbildung 8.1 Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 \text{ °C}$. Literaturbekannte Phasen (schwarze Kreise), Gleichgewichtsexperimente (offene Kreise), Dreiphasenkoexistenzgebiete (grau unterlegt), amorph erstarrende Schmelze (braun unterlegt).

8.3 Lithium-nickel(II)-tris(catena-metaphosphat)

Die Darstellung des phasenreinen mikrokristallinen $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ erfolgte über die nasschemische Syntheseroute (vgl. Abschnitt 8.1). Das erhaltene bananengelbe Pulver wurde röntgenografisch mithilfe einer IP-Guinierkamera untersucht. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden 45 Reflexe auf der Basis der orthorhombischen Elementarzelle des isotypen $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$) [24] indiziert (vgl. Abschnitt 4.1.2). Alle Reflexe mit einer relativen Intensität $I_{calc} > 40$ (normiert auf 1000) wurden beobachtet. Es wurden keine Hinweise auf weitere kristalline Phasen gefunden. Das Auslesen der Reflexe im Bereich der hohen 4θ -Winkel war aufgrund der Überlagerung benachbarter Reflexe erschwert. In Tabelle B7 (Anhang B) sind die Ergebnisse der Indizierung aufgeführt. Mit den Gitterparametern $a = 8,483(1) \text{ \AA}$, $b = 8,569(1) \text{ \AA}$, $c = 8,302(1) \text{ \AA}$ ($V = 603,5(2) \text{ \AA}^3$) besitzt Lithium-nickel(II)-tris(metaphosphat) im Vergleich zu $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ ($a = 8,5389(2) \text{ \AA}$, $b = 8,6326(2) \text{ \AA}$, $c = 8,3520(2) \text{ \AA}$, $V = 615,7(2) \text{ \AA}^3$ [24]) eine größere Elementarzelle. Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, dass Ni^{2+} -Ionen einen größeren Radius als Co^{2+} -Ionen aufweisen ($r(\text{Ni}^{2+[\text{okt}]}) = 0,69 \text{ \AA}$, $r(\text{Co}^{2+[\text{okt}]}) = 0,65 \text{ \AA}$ [219]). Mit den ermittelten Gitterparametern und den Atomkoordinaten des isotypen $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ wurde mithilfe der Computerprogramme LAZY PULVERIX [148] und GINA [149] ein Strichdiagramm für das Lithium-nickel(II)-tris(metaphosphat) angefertigt. Das simulierte Pulverdiffraktogramm ist in der Abbildung 8.2 dem experimentellen Beugungsbild gegenübergestellt. Die Lagen und die Intensitäten der Beugungsreflexe von $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ sind durch das simulierte Beugungsdiagramm gut erklärt.

Versuche zur Darstellung von kristallinem Lithium-nickel(II)-tris(metaphosphat) waren nicht erfolgreich. Bei $\vartheta \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden stets mikrokristalline Pulver erhalten. Die Fertigung von Presslingen aus zuvor hergestelltem, guinierreinem $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ -Pulver mit anschließendem mehrwöchigem Kalzinieren an Luft bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigte keine positive Auswirkung auf das Kristallwachstum. Bei $\vartheta > 600 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt die Probe auf und erstarrt anschließend amorph. Außerdem wird bereits bei $\vartheta = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ Ampullenangriff beobachtet.

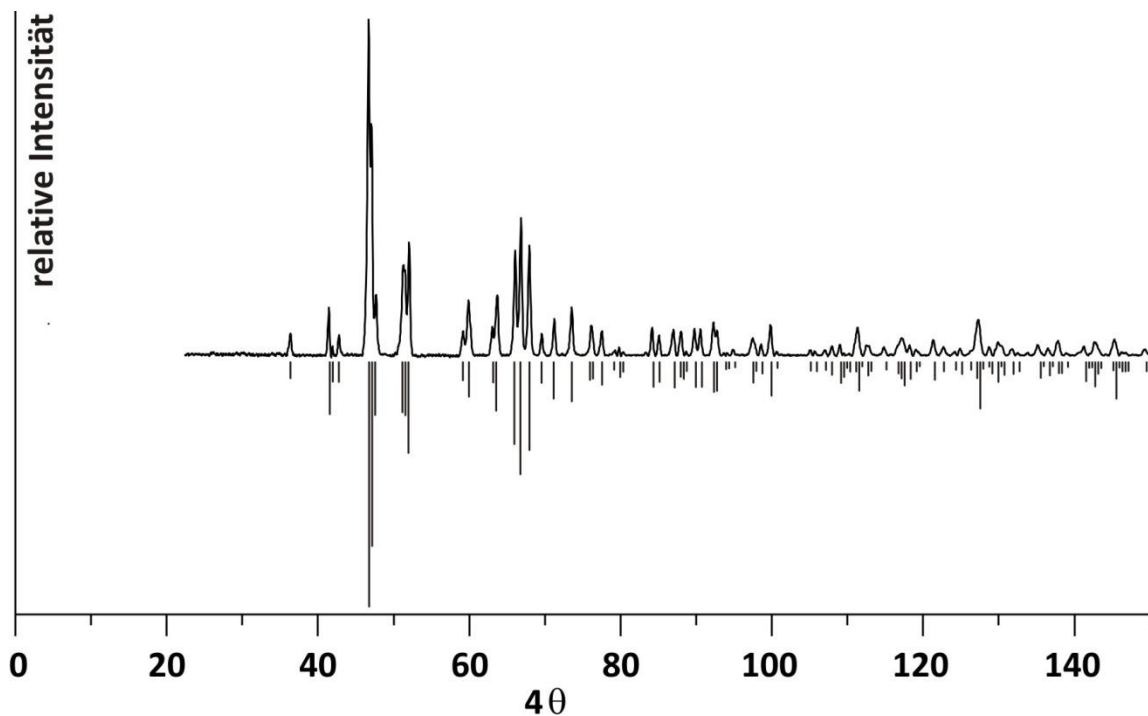


Abbildung 8.2 *IP*-Guinieraufnahme sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{LiNi}(\text{PO}_3)_3$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 8,483(1) \text{ \AA}$, $b = 8,569(1) \text{ \AA}$, $c = 8,302(1) \text{ \AA}$) nach $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24].

8.4 Diskussion

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurde die Existenz der bereits bekannten quarternären Phosphate $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26], LiNiPO_4 [12] und $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30] bestätigt und es wurde ein weiteres, bisher unbekanntes Phosphat, Lithium-nickel(II)-*tris*(metaphosphat) identifiziert. Dieses Metaphosphat ist zu $\text{LiM}(\text{PO}_3)_3$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}$ [264], Fe^{II} [23], Co^{II} [24]) isotyp. Nickel(II) ist in diesem Phosphat oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert.

Es wurden keine Hinweise auf weitere lithiumenthaltende Nickel(II)-phosphate erhalten. Somit stellt das Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30], dessen Struktur sich durch Ketten aus kantenverknüpften $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern auszeichnet, die einzige Gleichgewichtsphase auf dem quasi-ternären Schnitt $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ im System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ dar (vgl. Abbildung 8.1). Offenbar sind die Strukturen, welche neben den $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern auch noch $[\text{MO}_5]$ -Polyeder enthalten (z. B. $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_6\text{M}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_4$) für zweiwertiges Nickel energetisch ungünstig.

Des Weiteren wurde keine Temperaturabhängigkeit der Phasenbeziehungen im Subsolidus festgestellt. Das steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Li}_{0,5}\text{O} / \text{CoO} / \text{PO}_{2,5}$ (vgl. Abschnitt 7.4). Möglicherweise liegt die Ursache in der Bevorzugung der sechsfachen Koordination von Nickel(II) unter Ausbildung von relativ

starren Strukturen, während das zweiwertige Cobalt ein flexibleres Koordinationsvielfalt aufweist, wodurch bei verschiedenen Temperaturen Strukturen, die nur in einem engen thermodynamischen Stabilitätsbereich zugänglich sind, auftauchen.

Im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-nickel(II)-phosphaten gibt es nur wenige experimentelle Ergebnisse. Das hängt damit zusammen, dass die für den Lithiumausbau erforderliche Spannung nach der Aussage von DFT-Rechnungen [34] oberhalb der Zersetzungsgrenze $U_z = 5,2 \text{ V}$ [265] der allgemein verwendeten Elektrolytlösungen liegt. Bisher konnte nur LiNiPO_4 elektrochemisch deinterkaliert werden [266] und wies bei $U > 5 \text{ V}$ eine spezifische Kapazität von $122 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ auf.

9 Zum Einbau von Cobalt(II) und Nickel(II) in α -LiZnPO₄

9.1 Einleitung

Die in den Systemen Li_{0,5}O / MO / PO_{2,5} (M: Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) bisher kristallographisch charakterisierten Phosphate enthalten das Übergangsmetall entweder nur in oktaedrischer Koordination (LiMPO₄, LiMP₃O₉, LiM₂P₃O₁₀, Li₂M₃(P₂O₇)₂) oder zeigen sechs- und fünffache Koordination (Li₂MP₂O₇, Li₆M₅(P₂O₇)₄). Das erstmalig im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit synthetisierte α -Li₄Co(PO₄)₂ [165] sowie die im Rahmen der vorliegenden Dissertation beschriebenen Orthophosphate β -Li₄Co(PO₄)₂ [247] und LiNa₃Co(PO₄)₂ nehmen wegen der tetraedrisch koordinierten Co²⁺-Ionen eine Sonderstellung unter den bekannten Lithium-übergangsmetallphosphaten ein. Die daraus resultierende Fragestellung zur Existenz von weiteren lithiumenthaltenden Übergangsmetallphosphaten mit [MO₄]-Baugruppen ist aus verschiedenen Gesichtspunkten attraktiv. Zum einen ist der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-übergangsmetallphosphaten und der Koordinationszahl des aktiven Metallions wichtig für die Synthese von Elektrodenmaterialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Zum anderen sind tetraedrische Chromophore in Phosphaten bisher nur an wenigen bekannten Verbindungen untersucht worden. Dazu zählen Na₂CoP₂O₇ [234] und FePO₄ [267]. Im Unterschied zu der geringen Anzahl von farbigen Phosphaten mit tetraedrisch koordiniertem Metall sind mehrere kristallographisch charakterisierte Phosphate von Zink(II) mit tetraedrischen Baueinheiten [ZnO₄] bekannt.

Nach Aussage der 2011 durch CEDER *et al.* publizierten Ergebnissen von *ab initio* DFT-Rechnungen sollte LiCoPO₄ in dem LISICON-ähnlichen α -LiZnPO₄ Strukturtyp [268] deutlich stabiler sein als LiCoPO₄ in der Olivin-Struktur [11]. Eine Literaturrecherche zeigte, dass die Mischkristallreihe LiFe_{1-x}Zn_xPO₄ bereits 2011 durch CHEN *et al.* untersucht wurde [269]. Für $0 \leq x \leq 0,1$ wurden Mischkristalle LiZn_{1-x}Fe_xPO₄ erhalten, welche isotyp zu α -LiZnPO₄ in der monoklinen Raumgruppe Cc (Nr.9) kristallisieren und tetraedrisch koordinierte Fe²⁺-Ionen enthalten.

Motiviert durch die erwähnten Literaturhinweise und die Entdeckung von α -Li₄Co(PO₄)₂, welches isostrukturell zu α -Li₄Zn(PO₄)₂ [244] ist, wurde zunächst die Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 1,0$) untersucht. Die erfolgreiche Substitution von Zink(II) durch Cobalt(II) auf den Tetraederpositionen in der Struktur von α -LiZnPO₄ gab Anlass zur Untersuchung der Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,20$).

9.2 Synthese und Charakterisierung

Die Experimente zur Mischkristallbildung wurden in Analogie zu der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen nasschemischen Syntheseroute durchgeführt. Als Edukte wurden Li₂CO₃, ZnO, (NH₄)₂HPO₄ und Co bzw. Ni-Pulver und (vgl. Tabelle 5.1) eingesetzt. Edukte in den gewünschten Molverhältnissen wurden in fünfmolarer Salpetersäure gelöst, wobei eine heftige Entwicklung von braunen NO_x-Dämpfen eintrat. Die je nach Konzentration der Co²⁺- bzw. Ni²⁺-Ionen farblosen bis dunkelvioletten bzw. dunkelgrünen Lösungen wurden langsam bis zur Trockene eingedampft. Die erhaltenen inhomogenen weiß-lilafarbenen bzw. gelbgrünen Rückstände wurden gründlich verrieben und in Kieselglashalbampullen bei $\vartheta = 300\text{ °C}$ für zwölf Stunden getempert. Danach wurden die cobalthaltigen Proben auf $\vartheta = 900\text{ °C}$ und die nickelhaltigen auf $\vartheta = 950\text{ °C}$ erhitzt und für eine Woche an Luft kalziniert. Anschließend wurden die Ampullen aus dem Ofen genommen und unter fließendem, kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt.

Weitere Experimente zeigten, dass die Abkühlgeschwindigkeit keinen Einfluss auf Produktbildung hat und die hier beschriebenen Mischkristallreihen thermodynamisch stabil sind. Umsetzungstemperaturen von mindestens 900 °C bzw. 950 °C sind jedoch zum Erhalten der Mischkristallreihen LiZn_{1-x}M_xPO₄ (M: Co²⁺, Ni²⁺) erforderlich.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Bodenkörper wurde röntgenographisch mittels *IP*-Guinieraufnahmen untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Phasen erfolgte durch Vergleich der experimentellen Beugungsbilder mit den simulierten Pulverdiffraktogrammen der bekannten Phasen. Die genauen Einwaagen und Ergebnisse der Experimente sind in der Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1 Experimente zur Mischkristallbildung LiZn_{1-x}M_xPO₄ (M: Co²⁺, Ni²⁺) mit Angaben zu den Edukten sowie zur Farbe und Zusammensetzung der erhaltenen Bodenkörper.

Exp.	Einwaagen (mg), (mmol)	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach <i>IP</i> - Guinieraufnahme ^{b)}
Co1 x = 0,0	Li ₂ CO ₃ / ZnO / (NH ₄) ₂ HPO ₄ 73,9 / 162,8 / 264,1 1 / 2 / 2	Weiß	α -LiZnPO ₄
Co2 x = 0,05	Li ₂ CO ₃ / ZnO / Co / (NH ₄) ₂ HPO ₄ 73,9 / 154,6 / 6 / 264,1 1 / 1,9 / 0,1 / 2	Hellblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}

Fortsetzung Tabelle 9.1:

Co3 x = 0,1	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 146,5 / 11,8 / 264,1 1 / 1,8 / 0,2 / 2	Hellblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co4 x = 0,15	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 138,4 / 17,7 / 264,1 1 / 1,7 / 0,3 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co5 x = 0,2	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 130,2 / 23,6 / 264,1 1 / 1,6 / 0,4 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co6 x = 0,25	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 122,1 / 29,5 / 264,1 1 / 1,5 / 0,5 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co7 x = 0,3	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 114 / 35,4 / 264,1 1 / 1,4 / 0,6 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co8 x = 0,35	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 105,8 / 41,2 / 264,1 1 / 1,3 / 0,7 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co9 x = 0,4	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 97,7 / 47,1 / 264,1 1 / 1,2 / 0,8 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)} LiCoPO ₄
Co10 x = 0,45	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 89,5 / 53 / 264,1 1 / 1,1 / 0,9 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)} LiCoPO ₄
Co11 x = 0,5	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 81,4 / 59 / 264,1 1 / 1 / 1 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)} LiCoPO ₄
Co12 x = 0,55	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 73,2 / 64,8 / 264,1 1 / 0,9 / 1,1 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)} LiCoPO ₄
Co13 x = 0,6	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 65,2 / 70,8 / 264,1 1 / 0,8 / 1,2 / 2	Stahlblau	" α -LiZnPO ₄ " ^{c)} LiCoPO ₄
Co14 x = 0,65	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 57 / 76,6 / 264,1 1 / 0,7 / 1,3 / 2	Azurblau	LiCoPO ₄ " α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co15 x = 0,7	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 49,8 / 82,6 / 264,1 1 / 0,6 / 1,4 / 2	Azurblau	LiCoPO ₄ " α -LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co16 x = 0,75	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 40,6 / 88,4 / 264,1 1 / 0,5 / 1,5 / 2	Azurblau	LiCoPO ₄ " α -LiZnPO ₄ " ^{c)}

Fortsetzung Tabelle 9.1:

Co17 x = 0,8	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 32,6 / 84,2 / 264,1 1 / 0,4 / 1,6 / 2	Lila	LiCoPO ₄ "α-LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co18 x = 0,85	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 24,4 / 100,2 / 264,1 1 / 0,3 / 1,7 / 2	Lila	LiCoPO ₄ "α-LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co19 x = 0,9	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 16,2 / 106 / 264,1 1 / 0,2 / 1,8 / 2	Lila	LiCoPO ₄ "α-LiZnPO ₄ " ^{c)}
Co20 x = 0,95	Li₂CO₃ / ZnO / Co / (NH₄)₂HPO₄ 73,9 / 8,1 / 112 / 264,1 1 / 0,1 / 1,9 / 2	Lila	LiCoPO ₄ "α-LiZnPO ₄ " ^{c)}
Ni1 x = 0,1	Li₂CO₃ / ZnO / Ni / (NH₄)₂HPO₄ 147,8 / 293,0 / 23,5 / 528,2 2 / 3,6 / 0,4 / 4	Pastellblau	„α-LiZnPO ₄ “ ^{c)}
Ni2 x = 0,15	Li₂CO₃ / ZnO / Ni / (NH₄)₂HPO₄ 147,8 / 276,7 / 35,2 / 528,2 2 / 3,4 / 0,6 / 4	Pastellblau	"α-LiZnPO ₄ " ^{c)} LiNiPO ₄

a) Der Farbton wurde entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin (vgl. Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2) in Anlehnung an die Farbtabelle (vgl. Abbildung 1.1) festgelegt.

b) Die Phasen sind entsprechend ihrem Anteil im Bodenkörper eingeordnet. Für semi-quantitativen Aussagen wurden die Probengemengen in 40-facher Vergrößerung mikroskopiert.

c) Ergebnisse in Anführungszeichen kennzeichnen Phasen mit relativ zu α-LiZnPO₄ leicht verschobenen Reflexlagen.

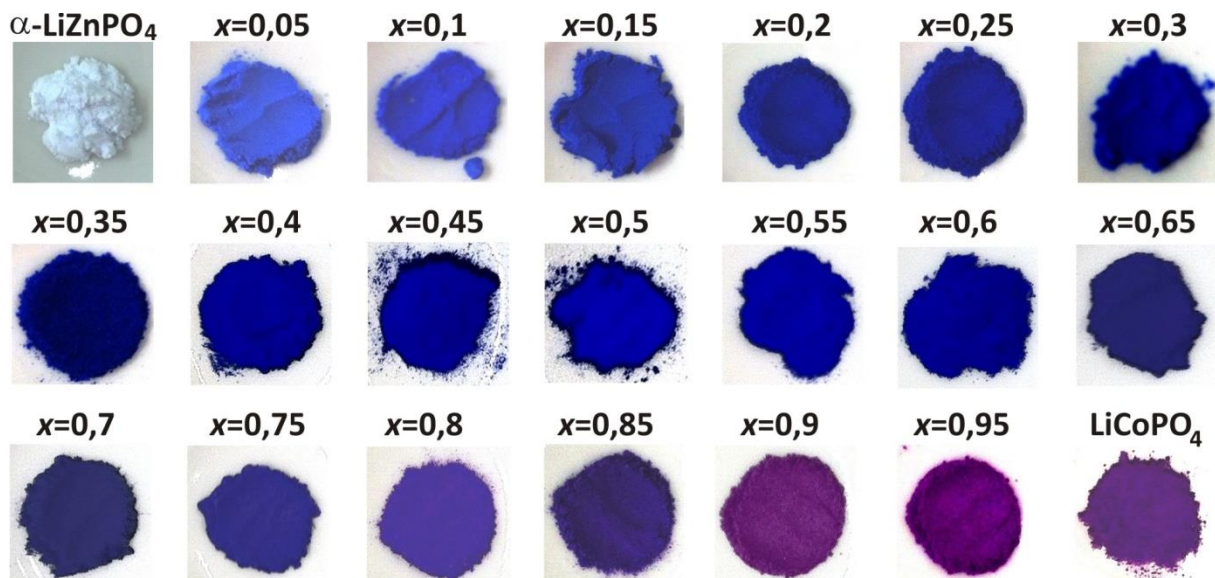


Abbildung 9.1 Pulver der nominellen Zusammensetzung LiZn_{1-x}Co_xPO₄. Einphasige Mischkristalle für 0 ≤ x < 0,4; zweiphasige Gemenge aus Mischkristall und LiCoPO₄ [11] für 0,4 ≤ x ≤ 1,0.

Das reine α -LiZnPO₄ ist schneeweiß. Bereits die Substitution von wenig Zink(II) durch Cobalt(II) führt zu einer Blaufärbung des erhaltenen Produkts, die mit steigendem Substitutionsgrad intensivier wird. Das Experiment Co9 für die nominelle Zusammensetzung „LiZn_{0,6}Co_{0,4}PO₄“ lieferte ebenfalls ein stahlblaues kristallines Pulver, in welchem jedoch beim Mikroskopieren einige lilafarbene Kristallite neben vielen blauen beobachtet wurden. Der Anteil an lilafarbenem Produkt nahm mit steigender Menge an Cobalt zu, so dass bei dem Bodenkörper LiZn_{1-x}Co_xPO₄ mit $x = 0,65$ ein Farbwechsel von stahlblau nach azurblau visuell auch ohne Mikroskop registriert wurde. Proben mit sehr wenig Zink und viel Cobalt (LiZn_{1-x}Co_xPO₄ mit $0,9 \leq x \leq 1,0$) hatten die für LiCoPO₄ (Olivin) typische lila Farbe.

Die nickelhaltigen Proben sind im Vergleich zum gelben LiNiPO₄ (Olivin) sowie weiteren gelb-orangen bis gelb-grünen Lithium-nickel(II)-phosphaten mit oktaedrisch koordinierten Ni²⁺-Ionen (vgl. Abschnitt 8) pastellblau (vgl. Abbildung 9.2a). Die ungewöhnliche pastellblaue Farbe der Mischkristalle LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ deutet auf das Vorliegen von [Ni^{II}O₄]-Chromophoren hin [270]. Die visuelle Inspektion unter dem Mikroskop zeigte bereits für den Bodenkörper aus dem Experiment Ni2 (LiZn_{0,85}Ni_{0,15}PO₄) das Auftreten von zwei Phasen (viele pastellblaue und wenig gelbe Kristallite) an. Im Produktgemenge aus dem Experiment Ni2 liegen demzufolge zwei Phasen LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ mit $x < 0,15$ und LiNiPO₄ (Olivin) vor. Mischkristalle LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ zeigen unter dem Polarisationsmikroskop dichroitisches Verhalten. In Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes erfolgte der Farbwechsel von Blau nach Helllila (vgl. Abbildung 9.2b).

Aussagen über den möglichen Einbau von Zink(II) in die Olivin-Struktur von LiCoPO₄ [11] bzw. LiNiPO₄ [12] sowie eine Bestätigung über die Substitution des zweitwertigen Zinks durch Co²⁺ bzw. Ni²⁺ liefern röntgenographische Beugungsexperimente an den hergestellten Pulvern. Darüber hinaus erlaubt die Auswertung der Guinieraufnahmen eine Präzisierung der Angabe zu den Substitutionsgrenzen.

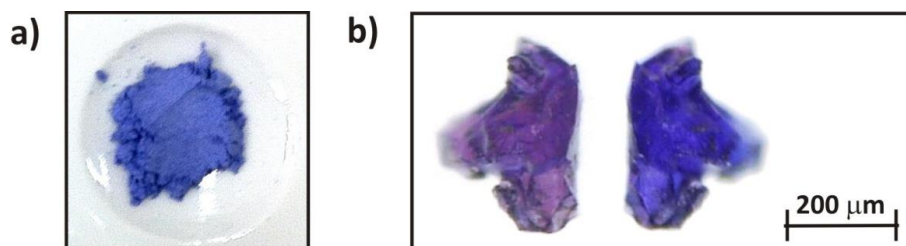


Abbildung 9.2 Pulver der nominellen Zusammensetzung LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($x = 0,15$) (a) sowie ein Mischkristall aus dem gleichen experimentellen Ansatz (b). Kristallaufnahmen erfolgten unter Änderung der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes.

9.2.1 Röntgenographische Charakterisierung der Mischkristallreihen

Die Auswertung der Röntgenbeugungsexperimente für die Bodenkörper Co₂-Co₈ ergab Beugungsbilder mit großer Ähnlichkeit zu jenen von α -LiZnPO₄ (*Cc*, *Z* = 32) [268]. Die Verschiebung der Reflexlagen hin zu kleineren 4θ -Winkeln war dabei kaum feststellbar und nur bei der Probe LiZn_{1-x}Co_xPO₄ mit $x = 0,35$ klar erkennbar (vgl. Abbildung 9.3). Nach der VEGARD'SCHEN Regel [271] steht das Zellvolumen V_{AB} von Mischkristallen im linearen Zusammenhang mit dem Substitutionsgrad von Ion A gegen Ion B, hier Zn²⁺ gegen Co²⁺. Da der Ionenradius des zweiwertigen Cobalts in tetraedrischer Koordination etwa 0,58 Å beträgt und jener von Zink in tetraedrischer Koordination etwa 0,60 Å [219], ist eine geringe Verkleinerung der Gitterparameter mit steigendem Substitutionsgrad begleitet von einer Reflexverschiebung zu größeren Beugungswinkeln zu erwarten. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die Reflexe (vgl. Abbildung 9.3) ausgelesen und auf Basis der monoklinen Elementarzelle des isotypen α -LiZnPO₄ (*Cc*, *Z* = 32) [268] indiziert. Alle Reflexe mit einer relativen Intensität $I_{calc} > 70$ (normiert auf 1000) wurden beobachtet. Hinweise auf weitere kristalline Phasen wurden nicht gefunden. In Tabelle B8 bis Tabelle B15 (Anhang B) sind die Ergebnisse der Indizierungen aufgeführt. Die ermittelten Gitterparameter für das reine α -LiZnPO₄ sowie die Mischkristalle LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0,05 \leq x \leq 0,35$) sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst.

Die Pulverdiffraktogramme von LiZn_{1-x}Co_xPO₄ mit $x \geq 0,4$ wurden nicht indiziert, da in den Gleichgewichtsbodenkörpern neben dem Mischkristall noch LiCoPO₄ (Olivin-Strukturtyp) identifiziert wurde. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen der visuellen Untersuchungen und bedeutet, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der höchstmögliche Gehalt von Cobalt(II) in der Struktur von Lithium-zink(II)-phosphat bei 35-40% liegt. Die Reflexlagen der als LiCoPO₄ identifizierten Phase stimmten sehr gut mit den Reflexpositionen im simulierten Pulverdiffraktogramm des reinen Lithium-cobalt(II)-orthophosphats [11] überein. Daher ist von keiner Substitution des zweiwertigen Cobalts durch Zink in der Olivin-Struktur auszugehen.

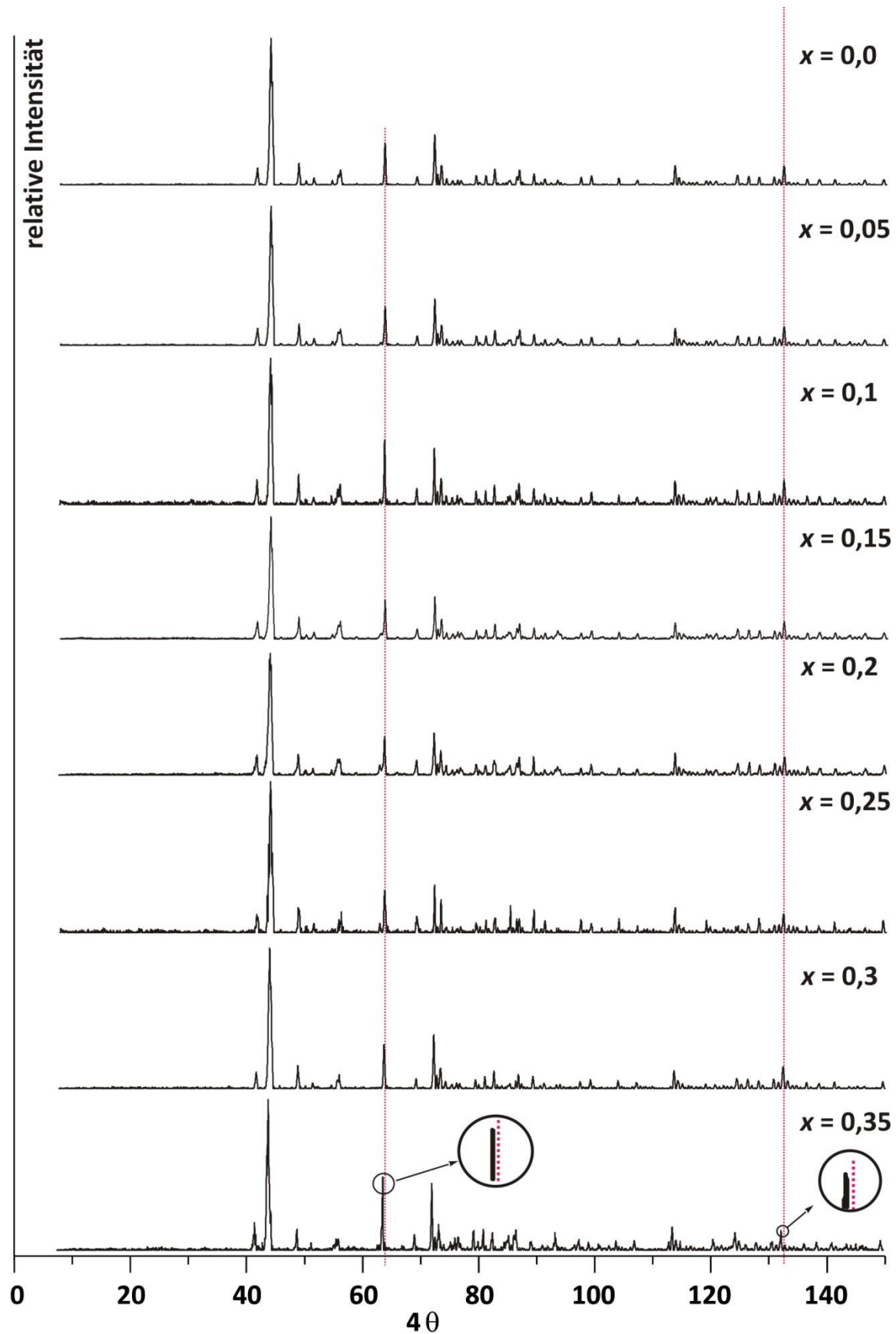


Abbildung 9.3 *IP*-Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper α -LiZnPO₄ [268] und $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,35$). Die geringfügige Reflexverschiebung hin zu kleineren 4θ -Winkeln bei steigendem Wert von x ist mithilfe der roten gestrichelten Linien verdeutlicht.

Tabelle 9.2 Auswertung der Beugungsbilder der Experimente Co1-Co8 mit Angaben zum untersuchten Winkelbereich $0 \leq 4\theta \leq 4\theta_{max}$, der Anzahl der indizierten Reflexe und den berechneten Zellparametern a , b , c , β und V mit Standardabweichungen.

Exp.	Bodenkörper	Anzahl der Reflexe	$4\theta_{max}$	Zellparameter (Å, °)	V (Å ³)
Ref. [268]	α -LiZnPO ₄	-	-	$a = 17,250(6)$ $b = 9,767(3)$ $c = 17,106(6)$ $\beta = 110,9(3)$	2692,4(6)
Co1	α -LiZnPO ₄	34	130,891	$a = 17,257(3)$ $b = 9,7616(9)$ $c = 17,105(2)$ $\beta = 110,89(1)$	2692,2(6)
Co2	LiZn _{0,95} Co _{0,05} PO ₄	32	132,594	$a = 17,254(4)$ $b = 9,7613(9)$ $c = 17,104(2)$ $\beta = 110,90(2)$	2691,1(7)
Co3	LiZn _{0,9} Co _{0,1} PO ₄	29	126,507	$a = 17,264(3)$ $b = 9,761(1)$ $c = 17,105(3)$ $\beta = 110,89(1)$	2692,7(7)
Co4	LiZn _{0,85} Co _{0,15} PO ₄	38	130,954	$a = 17,259(2)$ $b = 9,765(1)$ $c = 17,100(1)$ $\beta = 110,83(1)$	2693,4(5)
Co5	LiZn _{0,8} Co _{0,2} PO ₄	33	130,864	$a = 17,260(4)$ $b = 9,765(1)$ $c = 17,106(3)$ $\beta = 110,83(2)$	2694,6(8)
Co6	LiZn _{0,75} Co _{0,25} PO ₄	33	128,215	$a = 17,273(3)$ $b = 9,767(1)$ $c = 17,105(3)$ $\beta = 110,84(1)$	2696,9(7)
Co7	LiZn _{0,7} Co _{0,3} PO ₄	34	132,431	$a = 17,271(4)$ $b = 9,771(1)$ $c = 17,112(3)$ $\beta = 110,87(2)$	2698,5(7)
Co8	LiZn _{0,65} Co _{0,35} PO ₄	30	130,937	$a = 17,279(4)$ $b = 9,779(9)$ $c = 17,101(4)$ $\beta = 110,78(2)$	2701,7(9)
Co9	LiZn _{0,6} Co _{0,4} PO ₄	a)	139,912	$a = 17,2958(8)$ $b = 9,7764(4)$ $c = 17,1220(6)$ $\beta = 110,875(2)$	2705,1(2)

a) Gitterparameter aus Einkristalluntersuchung, vgl. Abschnitt 9.2.2

Die ermittelten Gitterparameter der Mischkristalle (vgl. Tabelle 9.2) zeigen nur eine geringe Zunahme in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. In Abbildung 9.4 sind die Zellvolumina der Mischkristalle $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,40$) gegen den Cobaltgehalt (x) aufgetragen. Der beobachtete Trend zur Volumenvergrößerung der Elementarzelle von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ist nicht linear wie im Fall der geltenden VEGARD'SCHEN Regel zu erwarten wäre. Der mathematische Zusammenhang zwischen V und x lässt sich empirisch mithilfe eines Regressionspolynoms zweiter Ordnung beschreiben.

Da die Ionenradien $r(\text{Co}^{2+[\text{t}]}) = 0,58 \text{ \AA}$ und $r(\text{Zn}^{2+[\text{t}]}) = 0,60 \text{ \AA}$ [219] sich nicht stark voneinander unterscheiden, fällt die Änderung der Zellmetrik bei der Substitution des zweiwertigen Zinks durch Cobalt klein aus. Offenbar folgen die Gitterparameter der Mischkristallreihe $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,40$) nicht der VEGARD'SCHEN Regel. Abweichungen von dieser Regel sind auch für andere Mischkristallsysteme (z.B. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [272], $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [273]) bekannt und gut untersucht [274].

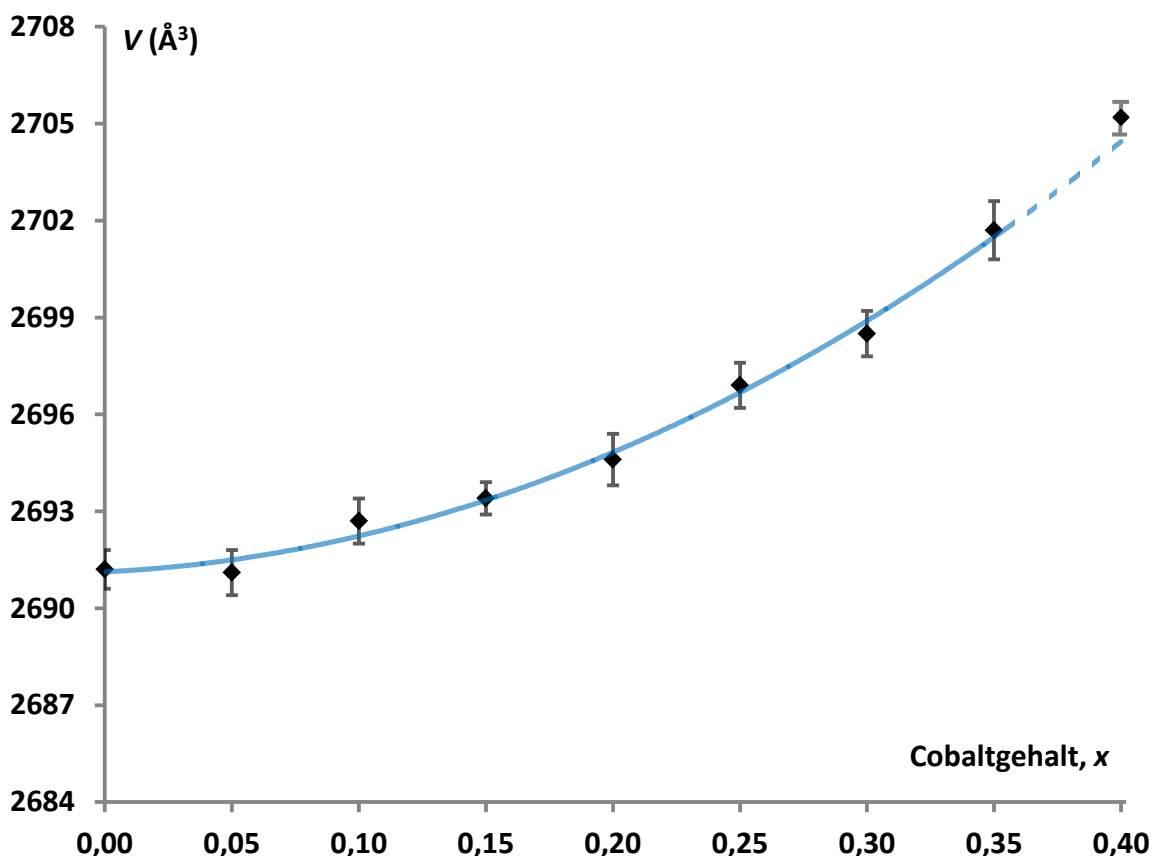


Abbildung 9.4 Zellvolumina der Mischkristalle $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,40$) aufgetragen gegen den Cobaltgehalt (x) (schwarze Punkte); Zusammenhang zwischen V und x zeigt die Regressionskurve $V = 74,05 \cdot x^2 + 3,68 \cdot x + 2691,13$ (blau).

Die Auswertung der Röntgenbeugungsaufnahmen für die Experimente Ni1 und Ni2 zeigte für LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($x = 0,1$) nur das Beugungsbild von α -LiZnPO₄ [268] mit zu größeren 4θ -Winkeln verschobenen Reflexen (vgl. Abbildung 9.5). Dieser experimentelle Befund deutet auf ein Schrumpfen der Elementarzelle von α -LiZnPO₄ in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad von Zink(II) durch Nickel(II) hin. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem kleineren Ionenradius von Nickel(II) im Vergleich zu jenem von Zink ($r(\text{Ni}^{2+[t]}) = 0,55 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}^{2+[t]}) = 0,60 \text{ \AA}$ [219]). Im Pulverdiffraktogramm von LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($x = 0,15$) traten zusätzlich noch Reflexe von LiNiPO₄ [12] auf. Im Unterschied zur Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,35$) liegt der maximale Nickel(II)-Gehalt in der Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ unter den gegebenen Reaktionsbedingungen im Bereich $0,1 \leq x \leq 0,15$.

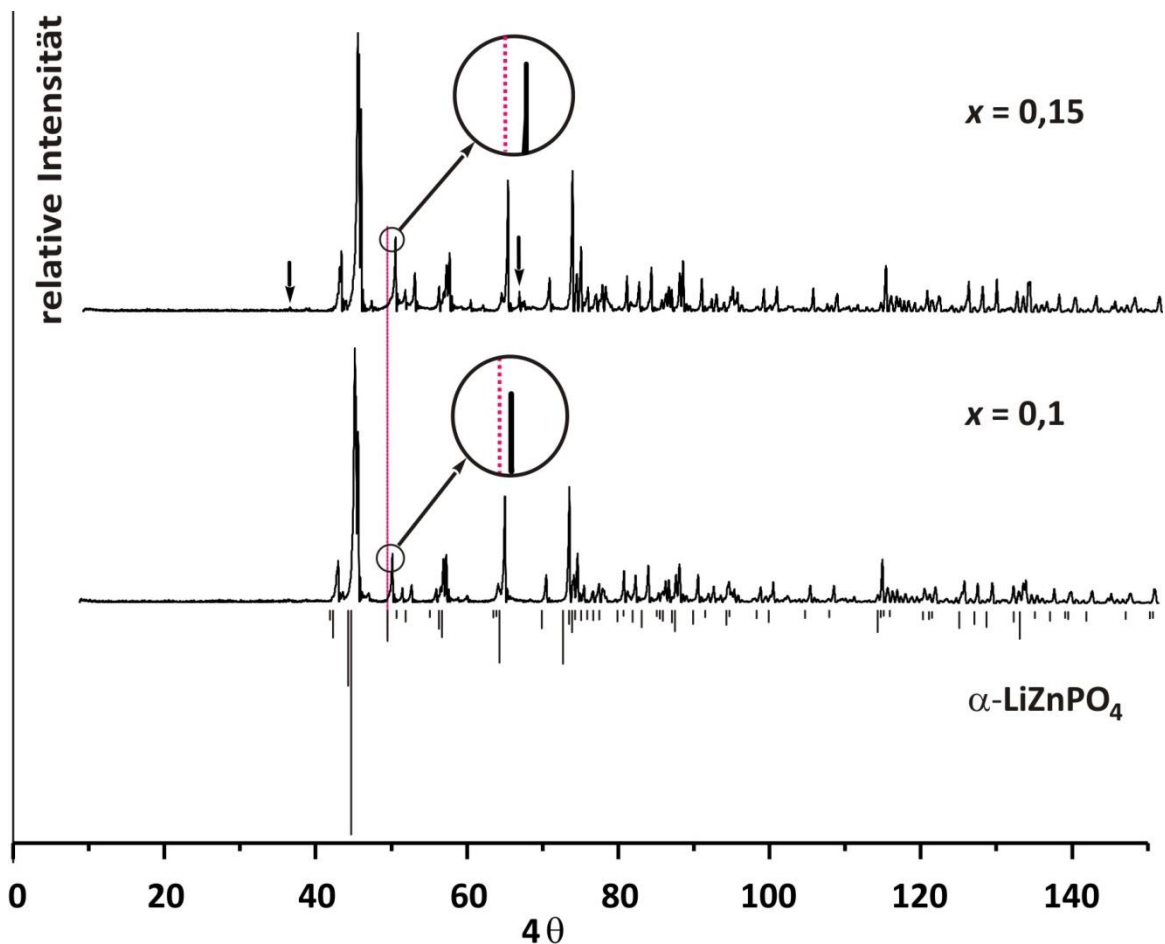


Abbildung 9.5 Guinieraufnahmen der Gleichgewichtsbodenkörper LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($x = 0,1$; $0,15$) sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm für α -LiZnPO₄ [268]. Die Reflexverschiebung hin zu größeren 4θ -Winkeln ist mithilfe der roten gestrichelten Linien verdeutlicht. Die stärksten sichtbaren Reflexe von LiNiPO₄ [12] sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

9.2.2 Einkristalluntersuchung von $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$

Im Bodenkörper von Experiment Co9 ($\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, $x = 0,4$) wurde neben dem Mischkristall neben blauen Mischkristallen noch einige rosafarbene Kristalle von LiCoPO_4 [11] beobachtet (vgl. Abschnitt 9.2 und Abschnitt 9.2.1). Offenbar wurde bei diesem experimentellen Ansatz die maximale Mischbarkeit von Co^{2+} in α -LiZnPO₄ [268] erreicht, so dass der Cobaltgehalt in Orthophosphat $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ an der oberen Grenze lag.

Die gleiche Schlussfolgerung gilt für die Mischkristalle aus dem experimentellen Ansatz Ni2 ($\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, $x = 0,15$). Auch hier liegen nach den Ergebnissen der visuellen Inspektion der Probe sowie nach Aussage der Guinieraufnahmen lila-blaue Mischkristalle mit dem maximal möglichen Nickelgehalt neben gelben Kristalliten von LiNiPO_4 (Olivin) [12] vor.

Zur Bestimmung der Gitterparameter von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ sowie zur Untersuchung der Verteilung von Ni^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen bzw. von Co^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen im Kristallgitter wurden aus den Bodenkörpern der Experimente Ni2 und Co9 geeignete Kristalle ausgesucht und an einem κ -CCD Diffraktometer untersucht (vgl. 4.1.4).

Der Gang der Einkristallanalyse war für die beiden erhaltenen Datensätze recht ähnlich und wird daher exemplarisch nur am Beispiel der Einkristalluntersuchung und Verfeinerung der Struktur von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ beschrieben.

Anhand der gemessenen Beugungsreflexe schlug das diffraktometereigene Messprogramm HKL SCALEPACK [242] die monokline Raumgruppe *C2* (Nr. 5) mit den Zellparametern $a = 17,2958(8) \text{ \AA}$, $b = 9,7764(4) \text{ \AA}$, $c = 17,1220(6) \text{ \AA}$, $\beta = 110,875(2)^\circ$ ($V = 2705,1(2) \text{ \AA}^3$) vor. Für die Datenreduktion wurde die Software HKL DENZO [242] verwendet. Die Analyse der Auslöschungsbedingungen mithilfe der Software WinGX [243] lieferte zwei mögliche Raumgruppenvorschläge für den untersuchten Mischkristall. Dabei war der CFOM-Faktor (*combined figure of merit*) für die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe *Cc* (Nr.9) mit einem Wert 42,1 deutlich größer, als jener für die zentrosymmetrische Raumgruppe *C2/c* (Nr.15) (CFOM = 8,8). Die gleichen Raumgruppenvorschläge wurden von ELLAMARI *et al.* bei der Kristallstrukturuntersuchung von α -LiZnPO₄ erhalten [268]. ELLAMARI und Mitarbeiter gehen anhand der Ergebnisse eines SHG-Experiments (*second harmonic generation test*), bei welchem eine Frequenzverdopplung von LASER-Licht durch Kristalle von α -LiZnPO₄ beobachtet wurde, von einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe aus. In Anlehnung an die Ergebnisse von ELLAMARI *et al.* und basierend auf den berechneten CFOM-Faktoren wurde die Struktur des untersuchten Kristalls in der monoklinen Raumgruppe *Cc* verfeinert.

Im ersten Verfeinerungsdurchlauf deutete der Flack-Parameter $x = 0,45(2)$ auf eine Verzwilligung [275] hin. Die Bildung von racemischen Zwillingen ist in der Literatur für kristallchemisch ähnliche Verbindungen LiZnXO₄ (X: V⁵⁺ [276], P⁵⁺, As⁵⁺ [277]) ebenfalls bekannt. Folglich wurde für den nächsten Verfeinerungsdurchlauf das Zwillingsgesetz TWIN -100 0-10 00-1 angewendet. Das verfeinerte Verhältnis der racemischen Zwillingsanteile wird durch einen BASF-Wert 0,50(2) wiedergegeben.

In Analogie zu α -LiZnPO₄ [268] wurden in der Struktur bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen sechzehn Metallatompositionen identifiziert. Acht davon wurden aufgrund ihrer großen Auslenkungsparameter als Lithiumlagen identifiziert. Die restlichen Metallatompositionen wurden zunächst ausschließlich durch Zinkatome besetzt. Aufgrund der farblichen Hinweise sowie nach Aussage der röntgenographischen Untersuchungen sollte der untersuchte Kristall neben Zink noch etwas Cobalt enthalten. Deshalb wurde als nächstes ein Strukturmodell mit Substitutionsfehlordnung Zn²⁺/Co²⁺ auf den Schwermetallatompositionen ausgearbeitet. Zunächst wurden gleichzeitig alle Zinkatompositionen mit Cobalt substituiert. Eine Verfeinerung dieses Strukturmodells ging mit einer drastischen Verschlechterung der Gütefaktoren einher. Auch die berechneten Besetzungsfaktoren der mischbesetzten Atomlagen ergaben keinen physikalischen Sinn (*s.o.f.* > 1).

Im nächsten Strukturmodell wurde Cobalt(II) nicht auf allen Lagen gleichzeitig, sondern sukzessiv, eine Position nach der anderen, in die Struktur „eingebaut“. Die jeweiligen Zink- und Cobaltpositionen wurden dabei über die Befehle EXYZ und EADP auf den mischbesetzten Atompositionen miteinander verknüpft. Die Stabilität der Verfeinerung wurde nach jedem Rechendurchlauf anhand der Werte der Auslenkungsparameter, der Atomabstände, der Restelektronendichte sowie der Gütefaktoren kontrolliert. Das Wichtungsschema wurde ebenfalls nach jedem Verfeinerungszyklus optimiert. Fünf der acht Zinklagen ließen eine Zn/Co-Mischbesetzung zu. Weitere Substitution einer der übriggebliebenen reinen Zinkpositionen Zn1, Zn2 oder Zn3 durch Cobalt resultierte in einer Destabilisierung des Strukturmodells, so dass der Verfeinerungsdurchlauf nicht ausgeführt werden konnte. Die verfeinerten mischbesetzten Schwermetallatompositionen, die einen Besetzungsfaktor für Zink von weniger als 2% aufwiesen, wurden als reine Cobaltlagen Co7 und Co8 betrachtet. Das endgültige Modell wurde anschließend mit einer Optimierung des

Wichtungsschemas ausverfeinert. Mit den ausverfeinerten Besetzungsfaktoren ergab sich für den untersuchten Kristall die Zusammensetzung $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$.

Obwohl die Elektronendichte der Co^{2+} -Ionen relativ ähnlich zu jener der Zn^{2+} -Ionen ist, stimmt die aus der Verfeinerung ermittelte Summenformel erstaunlich gut mit der nominellen Zusammensetzung „ $\text{LiZn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{PO}_4$ “ des untersuchten Bodenkörpers überein. Das deutlich größere Zellvolumen des untersuchten Mischkristalls ($V = 2705,1(2) \text{ \AA}^3$) im Vergleich zu dem Zellvolumen des phasenreinen Bodenkörpers $\text{LiZn}_{0,65}\text{Co}_{0,35}\text{PO}_4$ ($V = 2701,7(9) \text{ \AA}^3$, vgl. Tabelle 9.2) lässt darauf schließen, dass die Substitutionsgrenze von Zink(II) durch Cobalt(II) in α -LiZnPO₄ sehr nahe 40% liegt (vgl. Abbildung 9.4).

Aus der Verfeinerung vom Datensatz eines Mischkristalls aus dem Experiment Ni₂ ($\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,15$) wurde die Zusammensetzung $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$ ermittelt. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen der Summenformel und der nominellen Zusammensetzung $\text{LiZn}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{PO}_4$ des experimentellen Ansatzes gut. Somit liegt die Substitutionsgrenze von Zink(II) durch Nickel(II) in α -LiZnPO₄ im Einklang mit den Ergebnissen in Abschnitt 9.2.1 und 9.2.2 bei etwa 14 %.

Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,4$) und $\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,15$) sind in Tabelle 9.3 aufgeführt. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabellen 9.4 und 9.7 zusammengestellt. Für den Datensatz von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,15$) konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden (vgl. Tabelle 9.8) während der Datensatz von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,4$) nur die Bestimmung von anisotropen Auslenkungsparameter für Phosphor- und Übergangsmetallatome erlaubte (vgl. Tabelle 9.5). Die einzelnen interatomaren Abstände in $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$ sind in Tabellen 9.6 und 9.9 zusammengefasst.

Tabelle 9.3 Mischkristalle LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ und LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄. Zusammenfassung der kristallographischen Daten und Informationen zu Datensammlung und Strukturverfeinerung.

I. Kristallographische Daten

	LiZn _{0,55} Co _{0,45} PO ₄	LiZn _{0,86} Ni _{0,14} PO ₄
Formel	LiZn _{0,55} Co _{0,45} PO ₄	LiZn _{0,86} Ni _{0,14} PO ₄
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)	Cc (Nr. 9)
a (Å) ^{a)}	17,2960(8)	17,2531(2)
b (Å) ^{a)}	9,7764(4)	9,7696(2)
c (Å) ^{a)}	17,1220(6)	17,0754(2)
β (°) ^{a)}	110,875(2)	110,857(1)
V (Å ³)	2705,16(2)	2689,56(2)
Z	32	32
μ (mm ⁻¹)	6,58	7,41
$D_{r\ddot{o}n}$ (g·cm ⁻³)	3,228	3,287
Farbe	blau	lila-blau (dichroitisch)
Kristallform	Parallelepiped	Parallelepiped
Größe (mm ³)	0,12·0,10·0,08	0,16·0,11·0,09
Molmasse (g·mol ⁻¹)	164,36	166,37
F(000)	2516,4	2551,3

II. Intensitätsmessungen (Mo-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å)

Temperatur (K)	293(2)	293(2)
Messbereich (°)	$0,998 \leq \theta \leq 34,972$	$2,91 \leq \theta \leq 34,972$
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	numerisch (Integration)
gemessene Reflexe	18418	133158
unabhängige Reflexe	9181	11792
	4934 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	8589 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-27 \leq h \leq 27$	$-27 \leq h \leq 27$
	$-13 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-27 \leq l \leq 27$	$-27 \leq l \leq 27$

III. Kristallstrukturlösung und Verfeinerung [157, 158, 162]

Anzahl der Parameter	312	512
$Goof$ (goodnes of fit) S ^{a)}	0,980	1,018
R_{int}	0,0682	0,0847
R_1 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$ ^{b)}	0,0402	0,0342
R_1	0,0919	0,0515
wR_2 ^{c)}	0,1153	0,0952

$$^a) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{m-n}};$$

$$^b) R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|};$$

$$^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Tabelle 9.4 Mischkristall LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄. Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter (Å²).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>s.o.f.</i> ^{a)}	<i>U</i> _{eq} (Å ²) ^{b)}
Li1	0,107(1)	0,711(1)	0,0353(8)	1	0,010(3)
Li2	0,325(1)	0,690(1)	0,285(1)	1	0,012(3)
Li3	0,286(1)	0,216(2)	0,2855(7)	1	0,005(2)
Li4	0,3271(9)	0,570(1)	0,5351(8)	1	0,007(3)
Li5	0,0770(1)	0,182(2)	0,0341(9)	1	0,009(3)
Li6	0,3588(9)	0,037(1)	0,5357(8)	1	0,008(3)
Li7	-0,4555(9)	0,965(2)	0,2886(8)	1	0,007(3)
Li8	0,0680(9)	0,061(2)	-0,2139(8)	1	0,009(3)
Zn1	-0,0192(1)	0,2146(2)	0,1596(1)	1	0,0132(4)
Zn2	0,1963(1)	0,1828(2)	0,41105(9)	1	0,0152(4)
Zn3	-0,0553(1)	0,5689(2)	-0,08942(9)	1	0,0139(5)
Zn4/Co4	-0,0856(1)	0,9633(2)	0,40998(9)	0,63(4)/0,37(4)	0,0124(5)
Zn5/Co5	-0,0492(1)	0,6893(2)	0,15954(9)	0,47(4)/0,53(4)	0,0098(5)
Zn6/Co6	0,1636(1)	0,7140(2)	0,4101(1)	0,29(4)/0,71(4)	0,0097(5)
Co7	-0,2711(1)	0,9664(2)	0,1591(1)	1	0,0096(4)
Co8	0,2021(1)	0,9365(2)	0,1593(1)	1	0,0093(4)
P1	0,2315(2)	0,4685(3)	0,3477(2)	1	0,0082(6)
P2	-0,0201(2)	0,7169(3)	0,3476(2)	1	0,0071(5)
P3	-0,4602(2)	0,9687(3)	0,0987(2)	1	0,0080(7)
P4	0,0107(2)	0,1884(3)	0,3496(2)	1	0,0111(8)
P5	-0,2384(2)	0,6879(3)	0,0972(2)	1	0,0075(5)
P6	0,2595(2)	0,9375(3)	0,3488(2)	1	0,0075(5)
P7	0,2924(2)	0,7163(3)	0,0988(2)	1	0,0081(5)
P8	0,0129(2)	0,9388(3)	0,0969(2)	1	0,0082(6)
O1	-0,1651(4)	0,6543(7)	-0,1354(4)	1	0,010(3)
O2	-0,0618(4)	0,8415(6)	0,0810(3)	1	0,011(2)
O3	-0,3823(4)	0,0289(6)	0,0871(4)	1	0,005(2)
O4	-0,0040(4)	0,0355(6)	0,0218(3)	1	0,009(3)
O5	-0,2479(5)	0,027(1)	0,2747(7)	1	0,007(3)
O6	-0,1974(4)	0,0617(6)	0,1115(4)	1	0,009(3)
O7	0,1877(4)	0,0917(6)	0,0805(3)	1	0,014(1)
O8	0,0521(4)	0,3133(6)	0,1112(4)	1	0,011(1)
O9	-0,1598(4)	0,6039(6)	0,1125(4)	1	0,014(1)
O10	0,0915(4)	0,8532(6)	0,1131(4)	1	0,011(1)
O11	-0,2546(4)	0,7873(6)	0,0227(4)	1	0,013(1)
O12	0,3691(4)	0,7750(6)	0,0874(3)	1	0,011(1)
O13	0,0575(4)	0,7512(6)	0,4240(4)	1	0,013(1)
O14	0,2765(4)	0,0349(7)	0,4236(4)	1	0,014(1)
O15	-0,0665(4)	0,1002(7)	0,3349(4)	1	0,014(1)
O16	-0,0372(4)	0,5022(6)	0,0217(4)	1	0,015(1)
O17	0,1562(4)	0,5327(6)	0,3588(4)	1	0,014(1)
O18	0,2452(4)	0,023(1)	0,2717(6)	1	0,014(2)
O19	0,2173(4)	0,3139(6)	0,3347(4)	1	0,012(1)
O20	-0,0322(4)	0,5631(6)	0,3355(4)	1	0,013(1)

Fortsetzung Tabelle 9.4:

O21	0,1815(4)	0,8515(6)	0,3346(4)	1	0,013(1)
O22	0,2134(4)	0,7528(7)	0,0230(4)	1	0,015(1)
O23	-0,0961(4)	0,7806(6)	0,3594(4)	1	0,012(1)
O24	0,3085(4)	0,4961(6)	0,4263(4)	1	0,013(1)
O25	0,0865(4)	0,0949(7)	0,3650(4)	1	0,015(1)
O26	0,0293(5)	0,031(1)	0,1748(6)	1	0,007(2)
O27	-0,4715(5)	0,034(1)	0,1743(6)	1	0,009(2)
O28	-0,0027(5)	0,774(1)	0,2696(6)	1	0,011(2)
O29	0,4957(5)	0,782(1)	0,2715(6)	1	0,011(2)
O30	0,2748(6)	0,775(1)	0,1765(6)	1	0,015(2)
O31	-0,2314(6)	0,777(1)	0,1745(6)	1	0,011(2)
O32	0,0263(4)	0,2849(7)	0,4247(4)	1	0,012(1)

a) Mit verfeinerten Besetzungsfaktoren ergibt sich die Zusammensetzung LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄.

b) $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot a \cdot a_j$

Tabelle 9.5 Mischkristall LiZn_{1-x}Co_xPO₄ mit x = 0,4. Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn1	0,0136(8)	0,0132(8)	0,0116(2)	0,0010(6)	0,0031(6)	0,0016(7)
Zn2	0,0129(8)	0,0171(9)	0,0155(8)	-0,0015(6)	0,0051(7)	-0,0013(7)
Zn3	0,0145(8)	0,0127(8)	0,0136(7)	0,0022(6)	0,0039(6)	-0,0006(7)
M4	0,0110(8)	0,0155(9)	0,0095(8)	0,0008(6)	0,0021(6)	-0,0013(7)
M5	0,0114(9)	0,0072(9)	0,0095(8)	0,0002(8)	0,0021(7)	0,0000(7)
M6	0,0102(9)	0,0076(8)	0,0118(8)	-0,0011(6)	0,0046(7)	0,0017(7)
Co7	0,0099(8)	0,0072(9)	0,0132(8)	0,0009(6)	0,0059(7)	-0,0007(7)
Co8	0,0092(8)	0,0071(9)	0,0102(8)	-0,0005(7)	0,0016(7)	-0,0005(8)
P1	0,007(1)	0,009(1)	0,008(1)	0,0001(9)	0,002(1)	0,000(1)
P2	0,009(1)	0,004(1)	0,0010(1)	-0,0023(9)	0,005(1)	-0,001(1)
P3	0,011(1)	0,004(1)	0,0010(1)	0,0003(9)	0,005(1)	0,000(1)
P4	0,010(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,0000(9)	0,003(1)	-0,001(1)
P5	0,008(1)	0,004(1)	0,009(1)	0,0008(9)	0,001(1)	-0,003(1)
P6	0,007(1)	0,007(1)	0,009(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,001(1)
P7	0,006(1)	0,010(1)	0,006(1)	0,008(9)	0,000(1)	0,001(1)
P8	0,007(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,0000(9)	0,002(1)	0,001(1)

a) M4: Zn_{0,63}Co_{0,37}; M5: Zn_{0,47}Co_{0,53}; M6: Zn_{0,29}Co_{0,71}

Tabelle 9.6 Mischkristall LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄. Interatomare Abstände (Å).

[Li1O₄]		[Li2O₄]		[Li3O₄]	
Li1 – O32	1,911(15)	Li2 – O30	1,930(23)	Li3 – O31	1,903(15)
Li1 – O22	1,967(16)	Li2 – O15	1,973(24)	Li3 – O19	1,937(14)
Li1 – O3	1,972(15)	Li2 – O5	2,005(21)	Li3 – O18	2,001(18)
Li1 – O10	2,005(14)	Li2 – O1	2,012(18)	Li3 – O23	2,078(15)
[Li4O₄]		[Li5O₄]		[Li6O₄]	
Li4 – O24	1,917(14)	Li5 – O13	1,908(15)	Li6 – O16	1,936(16)
Li4 – O11	1,941(16)	Li5 – O4	1,961(17)	Li6 – O14	1,940(14)
Li4 – O6	1,988(14)	Li5 – O7	1,995(15)	Li6 – O9	2,011(13)
Li4 – O2	1,994(16)	Li5 – O8	1,998(16)	Li6 – O12	2,017(14)
[Li7O₄]		[Li8O₄]		[Zn1O₄]	
Li7 – O29	1,962(18)	Li8 – O25	1,986(17)	Zn1 – O29	1,953(9)
Li7 – O17	1,987(16)	Li8 – O26	1,998(16)	Zn1 – O26	1,955(9)
Li7 – O27	1,992(16)	Li8 – O28	2,000(19)	Zn1 – O8	1,966(6)
Li7 – O20	2,023(15)	Li8 – O21	2,027(16)	Zn1 – O12	1,977(6)
[Zn2O₄]		[Zn3O₄]		[M4O₄]^{a)}	
Zn2 – O22	1,938(6)	Zn3 – O16	1,928(6)	M4 – O4	1,932(6)
Zn2 – O19	1,955(6)	Zn3 – O20	1,960(6)	M4 – O15	1,964(6)
Zn2 – O14	1,962(7)	Zn3 – O32	1,962(7)	M4 – O23	1,965(6)
Zn2 – O25	1,974(7)	Zn3 – O1	1,964(7)	M4 – O24	1,974(6)
[M5O₄]^{a)}		[M6O₄]^{a)}		[Co7O₄]	
M5 – O28	1,951(9)	M6 – O11	1,942(6)	M7 – O5	1,965(9)
M5 – O2	1,965(6)	M6 – O17	1,963(6)	M7 – O31	1,971(10)
M5 – O9	1,976(7)	M6 – O21	1,964(6)	M7 – O6	1,974(6)
M5 – O27	1,988(9)	M6 – O13	1,967(7)	M7 – O3	1,975(6)
[Co8O₄]^{a)}		[P1O₄]		[P2O₄]	
M8 – O10	1,967(7)	P1 – O17	1,517(10)	P2 – O20	1,523(7)
M8 – O30	1,972(11)	P1 – O15	1,526(7)	P2 – O23	1,532(7)
M8 – O7	1,986(6)	P1 – O19	1,535(7)	P2 – O13	1,539(7)
M8 – O18	1,989(9)	P1 – O24	1,542(7)	P2 – O28	1,561(9)
[P3O₄]		[P4O₄]		[P5O₄]	
P3 – O27	1,515(9)	P4 – O15	1,532(7)	P5 – O7	1,529(7)
P3 – O8	1,538(7)	P4 – O32	1,539(7)	P5 – O9	1,530(7)
P3 – O16	1,539(7)	P4 – O25	1,544(7)	P5 – O11	1,547(6)
P3 – O3	1,547(7)	P4 – O29	1,5620(10)	P5 – O31	1,5484(10)
[P6O₄]		[P7O₄]		[P8O₄]	
P6 – O18	1,5056(10)	P7 – O12	1,520(7)	P8 – O10	1,535(7)
P6 – O1	1,526(7)	P7 – O6	1,528(7)	P8 – O4	1,537(6)
P6 – O21	1,534(7)	P7 – O22	1,555(7)	P8 – O2	1,549(7)
P6 – O14	1,538(7)	P7 – O30	1,5766(10)	P8 – O26	1,5515(10)

^{a)} M4: Zn_{0,63}Co_{0,37}; M5: Zn_{0,47}Co_{0,53}; M6: Zn_{0,29}Co_{0,71}.

Tabelle 9.7 Mischkristall LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄. Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter(Å²).

Atom	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} (Å ²) ^{a)}
Li1	0,1079(4)	0,7117(6)	0,0365(4)	1	0,014(2)
Li2	0,3244(5)	0,6906(6)	0,2865(6)	1	0,016(3)
Li3	0,2890(4)	0,2140(6)	0,2862(4)	1	0,012(3)
Li4	0,3282(2)	0,5700(7)	0,5352(4)	1	0,0116(4)
Li5	0,0778(4)	0,1835(7)	0,0361(4)	1	0,0129(4)
Li6	0,3571(4)	0,0400(7)	0,5358(4)	1	0,0149(5)
Li7	-0,4572(4)	0,9650(7)	0,2876(4)	1	0,0125(4)
Li8	0,0691(4)	0,0625(7)	-0,2149(4)	1	0,0149(5)
Zn1	-0,01873(3)	0,21366(5)	0,15968(3)	1	0,0119(1)
Zn2	-0,19586(3)	0,18202(5)	0,41109(3)	1	0,0107(1)
Zn3	-0,05502(3)	0,57022(5)	0,08903(3)	1	0,0110(1)
Zn4/Ni4	-0,08591(3)	0,96315(5)	0,41008(3)	0,95(3)/0,05(3)	0,0108(1)
Zn5/Ni5	-0,04960(3)	0,68956(5)	0,15940(3)	0,84(3)/0,16(3)	0,0117(1)
Zn6/Ni6	0,16362(3)	0,71246(5)	0,41034(3)	0,75(3)/0,25(3)	0,0101(1)
Zn7/Ni7	-0,27169(3)	0,96502(5)	0,15876(3)	0,65(3)/0,35(3)	0,0110(1)
Zn8/Ni8	0,20318(3)	0,93696(5)	0,15885(3)	0,72(3)/0,28(3)	0,0118(1)
P1	0,23142(5)	0,46749(9)	0,34769(5)	1	0,0114(2)
P2	-0,02078(5)	0,71658(9)	0,34741(5)	1	0,0145(2)
P3	-0,45992(5)	0,96816(9)	0,09868(5)	1	0,0124(2)
P4	0,01050(5)	0,18732(9)	0,34945(5)	1	0,0136(2)
P5	-0,23831(5)	0,68937(9)	0,09713(5)	1	0,0150(2)
P6	0,25905(5)	0,93690(9)	0,34873(5)	1	0,0135(2)
P7	0,29199(5)	0,71675(9)	0,09908(5)	1	0,0116(2)
P8	0,01358(5)	0,93873(9)	0,09705(5)	1	0,0116(2)
O1	-0,1645(1)	0,6557(3)	-0,1351(2)	1	0,0116(4)
O2	-0,0608(1)	0,8415(3)	0,0809(2)	1	0,0115(5)
O3	-0,3823(1)	0,0292(3)	0,0878(2)	1	0,0129(5)
O4	-0,0303(2)	0,0363(3)	0,0224(2)	1	0,0149(4)
O5	-0,2510(2)	0,0287(3)	0,2729(2)	1	0,0141(5)
O6	-0,1974(2)	0,0617(3)	0,1115(2)	1	0,0125(5)
O7	0,1877(2)	0,0921(3)	0,0809(2)	1	0,0133(5)
O8	0,0528(2)	0,3128(3)	0,1116(2)	1	0,0124(5)
O9	-0,1592(2)	0,6041(3)	0,1125(2)	1	0,0129(5)
O10	0,0925(2)	0,8535(3)	0,1120(2)	1	0,0134(5)
O11	-0,2544(2)	0,7875(3)	0,0227(2)	1	0,0139(4)
O12	0,3697(2)	0,7745(3)	0,0871(2)	1	0,0141(5)
O13	0,0575(2)	0,7505(3)	0,4242(2)	1	0,0125(4)
O14	0,2767(2)	0,0358(3)	0,4237(2)	1	0,0128(5)
O15	-0,0670(2)	0,0994(3)	0,3353(2)	1	0,0117(5)
O16	-0,0372(2)	0,5014(3)	0,0216(2)	1	0,0142(5)
O17	0,1552(2)	0,5318(3)	0,3590(2)	1	0,0128(4)
O18	0,2431(2)	0,0246(3)	0,2698(2)	1	0,0133(4)

Fortsetzung Tabelle 9.7:

O19	0,2168(2)	0,3124(3)	0,3345(2)	1	0,0124(4)
O20	-0,0332(2)	0,5618(3)	0,3348(2)	1	0,0130(5)
O21	0,1815(2)	0,8490(3)	0,3355(2)	1	0,0130(5)
O22	0,2140(2)	0,7521(3)	0,0230(2)	1	0,0150(5)
O23	-0,0968(2)	0,7810(3)	0,3597(2)	1	0,0131(1)
O24	0,3088(2)	0,4973(3)	0,4260(2)	1	0,0133(4)
O25	0,0864(2)	0,0962(3)	0,3655(2)	1	0,0123(5)
O26	0,0264(2)	0,0276(3)	0,1757(2)	1	0,0130(4)
O27	-0,4753(2)	0,0300(3)	0,1751(2)	1	0,0139(5)
O28	-0,0065(2)	0,7748(3)	0,2694(2)	1	0,0131(4)
O29	0,4967(2)	0,7786(3)	0,2718(2)	1	0,0132(4)
O30	0,2787(2)	0,7795(3)	0,1760(2)	1	0,0133(4)
O31	-0,2276(2)	0,7795(3)	0,1739(2)	1	0,0144(4)
O32	0,0260(2)	0,2832(3)	0,4256(2)	1	0,0136(4)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* \cdot a_j^* \cdot a \cdot a_j$$

Tabelle 9.8 Mischkristall LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄. Anisotrope Auslenkungsparameter (Å²).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Li1	0,015(3)	0,009(2)	0,014(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,007(2)
Li2	0,013(2)	0,011(3)	0,018(3)	0,000(3)	0,004(2)	0,000(3)
Li3	0,011(3)	0,011(3)	0,015(3)	0,000(2)	0,005(2)	0,000(2)
Li4	0,013(3)	0,015(3)	0,013(3)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,001(1)
Li5	0,012(3)	0,017(3)	0,009(3)	0,000(2)	0,002(2)	0,001(2)
Li6	0,009(3)	0,015(3)	0,012(3)	0,002(2)	0,004(2)	0,002(2)
Li7	0,013(3)	0,012(3)	0,017(3)	0,002(1)	0,007(2)	0,000(2)
Li8	0,019(3)	0,013(3)	0,014(3)	0,000(2)	0,005(2)	-0,003(2)
Zn1	0,0133(3)	0,0104(2)	0,0128(2)	0,0017(2)	0,0056(2)	0,0013(2)
Zn2	0,0107(2)	0,0098(2)	0,0114(2)	-0,0010(2)	0,0038(2)	-0,0006(2)
Zn3	0,0108(2)	0,0110(2)	0,0119(2)	0,0011(2)	0,0044(2)	-0,0005(2)
M4 ^{a)}	0,0106(2)	0,0106(2)	0,0112(2)	-0,0006(2)	0,0039(2)	0,0002(2)
M5 ^{a)}	0,0118(2)	0,0096(2)	0,0122(2)	0,0001(2)	0,0026(2)	-0,0003(2)
M6 ^{a)}	0,0096(2)	0,0103(2)	0,0105(2)	-0,0005(2)	0,0035(2)	0,0004(2)
M7 ^{a)}	0,0115(2)	0,0103(2)	0,0121(2)	0,0019(2)	0,0054(2)	0,0013(1)
M8 ^{a)}	0,0118(2)	0,0088(2)	0,0121(2)	0,0003(2)	0,0012(2)	0,0000(2)
P1	0,0089(4)	0,0068(4)	0,0094(4)	0,0008(3)	0,0042(3)	-0,0004(3)
P2	0,0082(3)	0,0078(4)	0,0092(4)	-0,0007(3)	0,0036(3)	0,0000(3)
P3	0,0082(4)	0,0084(4)	0,0096(4)	-0,0007(3)	0,0037(3)	0,0000(3)
P4	0,0086(3)	0,0070(4)	0,0087(4)	0,0007(3)	0,0031(3)	0,0000(1)
P5	0,0086(4)	0,0075(4)	0,0084(4)	0,0005(3)	0,0026(3)	-0,0003(3)
P6	0,0085(4)	0,0070(4)	0,0103(4)	0,0001(3)	0,0034(3)	-0,0004(3)
P7	0,0086(4)	0,0077(4)	0,0093(4)	-0,0005(3)	0,0035(3)	0,0004(3)
P8	0,0087(4)	0,0076(4)	0,0089(4)	0,0016(3)	0,0025(3)	0,0000(3)
O1	0,0070(9)	0,012(1)	0,016(1)	0,0024(9)	0,0032(9)	0,0000(8)
O2	0,0099(9)	0,009(1)	0,015(1)	0,0005(8)	0,0039(8)	-0,0024(8)
O3	0,0093(9)	0,014(1)	0,017(1)	0,0021(9)	0,0056(8)	-0,0009(8)

Fortsetzung Tabelle 9.8:

O4	0,018(1)	0,015(1)	0,012(1)	-0,0024(9)	0,0080(8)	-0,0040(9)
O5	0,015(3)	0,0074(9)	0,017(1)	0,0004(8)	0,0080(9)	0,0000(8)
O6	0,010(1)	0,013(1)	0,016(1)	0,0033(9)	0,0039(8)	-0,0003(8)
O7	0,016(1)	0,008(1)	0,016(1)	0,0018(8)	0,0090(9)	0,0022(8)
O8	0,0189(9)	0,010(1)	0,019(1)	-0,0005(9)	0,0051(9)	0,0007(8)
O9	0,012(1)	0,019(1)	-0,019(1)	-0,0019(9)	0,0062(9)	0,0021(8)
O10	0,014(1)	0,013(1)	0,013(1)	0,0026(9)	0,0019(8)	-0,0042(9)
O11	0,011(1)	0,015(1)	0,018(1)	-0,0035(9)	0,0069(9)	-0,0020(8)
O12	0,0085(9)	0,017(1)	0,011(1)	-0,0045(9)	0,0018(8)	0,0001(8)
O13	0,012(1)	0,012(1)	0,012(1)	-0,0032(9)	0,0018(8)	0,0034(9)
O14	0,009(1)	0,010(1)	0,016(1)	0,0008(9)	0,0045(8)	-0,0017(8)
O15	0,011(1)	0,019(1)	0,013(1)	0,0046(9)	0,0033(9)	0,0007(9)
O16	0,011(1)	0,012(1)	0,015(1)	-0,0045(9)	0,0044(8)	0,0014(9)
O17	0,018(1)	0,010(1)	0,011(1)	-0,0004(9)	0,0044(8)	-0,0019(9)
O18	0,014(2)	0,007(1)	0,018 (8)	-0,0020(9)	0,0086(9)	-0,0008(9)
O19	0,018(1)	0,007(1)	0,017(1)	-0,0018(9)	0,0103(9)	-0,0013(9)
O20	0,010(1)	0,013(1)	0,017(1)	0,0011(9)	0,0045(9)	-0,0014(8)
O21	0,010(1)	0,021(1)	0,013(1)	0,0061(9)	0,0025(8)	0,0014(9)
O22	0,010(1)	0,012(1)	0,018(1)	-0,0034(9)	0,0059(8)	0,0009(8)
O23	0,010(1)	0,011(1)	0,017(1)	-0,0023(9)	0,0048(9)	0,0023(8)
O24	0,019(1)	0,008(1)	0,011(1)	-0,0019(9)	0,0051(9)	0,0013(9)
O25	0,018(1)	0,013(1)	0,013(1)	-0,0007(8)	0,0090(8)	0,0029(8)
O26	0,019(1)	0,010(1)	0,011(1)	0,0025(9)	0,0065(9)	-0,0023(9)
O27	0,018(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,0020(9)	0,0064(9)	-0,0013(8)
O28	0,016(1)	0,011(1)	0,014(1)	0,0000(1)	0,0068(9)	0,0056(8)
O29	0,020(1)	0,010(1)	0,013(1)	-0,000(1)	0,0060(9)	0,0019(9)
O30	0,015(2)	0,012(1)	0,013(1)	-0,0037(9)	0,0033(8)	0,0037(9)
O31	0,013(3)	0,010(1)	0,013(1)	0,0017(9)	0,0056(8)	0,0013(8)
O32	0,011(1)	0,010(1)	0,011(1)	-0,0010(9)	0,0038(8)	0,0006(8)

a) M4: Zn_{0,95}Ni_{0,05}; M5: Zn_{0,84}Ni_{0,16}; M6: Zn_{0,75}Ni_{0,25}; M7: Zn_{0,65}Ni_{0,35}; M8: Zn_{0,72}Ni_{0,28}.**Tabelle 9.9** Mischkristall LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄. Interatomare Abstände (Å).

[Li1O₄]		[Li2O₄]		[Li3O₄]	
Li1 – O32	1,918(7)	Li2 – O15	1,971(8)	Li3 – O31	1,942(7)
Li1 – O22	1,964(7)	Li2 – O30	1,972(8)	Li3 – O19	1,972(7)
Li1 – O3	1,968(7)	Li2 – O1	1,975(8)	Li3 – O18	1,993(7)
Li1 – O10	1,974(7)	Li2 – O5	2,009(8)	Li3 – O23	2,031(7)
[Li4O₄]		[Li5O₄]		[Li6O₄]	
Li4 – O24	1,910(7)	Li5 – O13	1,927(7)	Li6 – O14	1,923(7)
Li4 – O11	1,950(7)	Li5 – O4	1,959(7)	Li6 – O16	1,965(7)
Li4 – O2	1,990(7)	Li5 – O8	1,960(7)	Li6 – O12	1,991(7)
Li4 – O6	1,992(7)	Li5 – O7	1,986(7)	Li6 – O9	2,010(7)
[Li7O₄]		[Li8O₄]		[Zn1O₄]	
Li7 – O27	1,940(7)	Li8 – O26	1,956(7)	Zn1 – O29	1,943(3)
Li7 – O29	1,967(7)	Li8 – O25	2,009(8)	Zn1 – O26	1,956(3)

Li7 – O17	1,997(7)	Li8 – O28	2,012(8)	Zn1 – O8	1,964(3)
Li7 – O20	2,004(7)	Li8 – O21	2,015(7)	Zn1 – O12	1,974(3)
[Zn2O₄]		[Zn3O₄]		[M4O₄]^{a)}	
Zn2 – O22	1,934(3)	Zn3 – O16	1,924(3)	M4 – O4	1,942(3)
Zn2 – O19	1,949(3)	Zn3 – O32	1,954(3)	M4 – O15	1,951(3)
Zn2 – O14	1,954(3)	Zn3 – O1	1,957(2)	M4 – O23	1,956(3)
Zn2 – O25	1,963(3)	Zn3 – O20	1,962(3)	M4 – O24	1,959(2)
[M5O₄]^{a)}		[M6O₄]^{a)}		[M7O₄]^{a)}	
M5 – O28	1,945(3)	M6 – O11	1,936(3)	M7 – O31	1,947(3)
M5 – O9	1,958(3)	M6 – O21	1,946(3)	M7 – O5	1,954(3)
M5 – O2	1,964(3)	M6 – O17	1,953(2)	M7 – O3	1,964(2)
M5 – O27	1,976(3)	M6 – O13	1,964(2)	M7 – O6	1,971(2)
[M8O₄]^{a)}		[P1O₄]		[P2O₄]	
M8 – O10	1,966(3)	P1 – O17	1,530(2)	P2 – O20	1,531(3)
M8 – O18	1,967(3)	P1 – O5	1,535(3)	P2 – O23	1,536(3)
M8 – O30	1,970(3)	P1 – O19	1,540(3)	P2 – O13	1,546(3)
M8 – O7	1,971(3)	P1 – O24	1,544(3)	P2 – O28	1,547(3)
[P3O₄]		[P4O₄]		[P5O₄]	
P3 – O3	1,536(2)	P4 – O15	1,535(3)	P5 – O31	1,535(3)
P3 – O8	1,538(3)	P4 – O25	1,535(3)	P5 – O7	1,536(3)
P3 – O16	1,539(3)	P4 – O29	1,545(3)	P5 – O11	1,537(3)
P3 – O27	1,544(3)	P4 – O32	1,546(3)	P5 – O9	1,540(3)
[P6O₄]		[P7O₄]		[P8O₄]	
P6 – O18	1,537(3)	P7 – O30	1,534(3)	P8 – O4	1,534(3)
P6 – O21	1,538(3)	P7 – O12	1,534(3)	P8 – O10	1,537(3)
P6 – O1	1,541(3)	P7 – O6	1,536(3)	P8 – O2	1,540(2)
P6 – O14	1,545(3)	P7 – O22	1,540(3)	P8 – O26	1,548(3)

^{a)} M4: Zn_{0,95}Ni_{0,05}; M5: Zn_{0,84}Ni_{0,16}; M6: Zn_{0,75}Ni_{0,25}; M7: Zn_{0,65}Ni_{0,35}; M8: Zn_{0,72}Ni_{0,28}.

In LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ und LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ sind alle Kationen tetraedrisch durch Sauerstoffatome koordiniert. Dabei sind jeweils drei [PO₄]- und [MO₄]-Tetraeder abwechselnd miteinander über gemeinsame Ecken zu sechsgliedrigen Ringen verknüpft, die in der *ab*-Ebene zu pseudo-hexagonalen Schichten kondensiert sind (vgl. Abbildung 9.6b). Diese Schichten sind entlang [001] übereinander gestapelt und über gemeinsame Tetraederspitzen zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Die Tetraederlücken zwischen den Schichten aus eckverknüpften Tetraedern [PO₄] und [MO₄] (*M*: Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}) sind mit Lithiumionen gefüllt, so dass insgesamt die Ladungsbilanz innerhalb der Struktur ausgeglichen ist. Parallel zu [010] sind die Lithiumionen in Kanälen angeordnet (vgl. Abbildung 9.6a). Entlang dieser Kanäle wird erhöhte Lithiumionenbeweglichkeit vermutet. Die Kristallstruktur der Mischkristalle LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ und LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ kann analog zum

isotypen α -LiZnPO₄ [268] als ein „gefüllter“ Abkömmling [278] der β -Cristobalit-Struktur (SiO₂, Fd $\bar{3}m$, Z = 8 [279]) aufgefasst werden. Ähnliche „gefüllte“ Kristallstrukturen, die sich vom β -Cristobalit-Strukturtyp ableiten, sind in der Literatur für die Silikate Hoch-Carnegieit (NaAlSiO₄, P2₁3, Z = 4 [253]) und γ -Eukryptit (LiAlSiO₄, P₆, Z = 4, [280]) bekannt.

Im Unterschied zu Orthophosphaten α -Li₃PO₄ [194], β -Li₃PO₄ [193], α -Li₄Co(PO₄)₂ und β -Li₄Co(PO₄)₂ [247], deren Kristallstrukturen sich von der Wurtzit-Struktur ableiten, gehört jedes Sauerstoffatom in LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ und LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ zu jeweils drei statt vier Tetraedern. Die Koordinationszahl der O-Atome ist somit drei.

Alle Abstände $d(\text{P-O})$, $d(\text{Li-O})$ $d(\text{M-O})$ sind regelmäßig (vgl. Tabelle 9.6 u. 9.9). Dabei sind die [LiO₄]-Tetraeder am größten und die [PO₄]-Tetraeder am kleinsten. Bei den Tetraedern [MO₄] unterscheiden sich die Metall-Sauerstoff-Abstände je nach der Atomsorte und dem Besetzungsfaktor der jeweiligen Position voneinander. So sind die mittleren Abstände in [ZnO₄]-Tetraedern $d(\text{Zn-O}) < 1,96 \text{ \AA}$ in LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ bzw. $d(\text{Zn-O}) < 1,95 \text{ \AA}$ in LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄. Die [CoO₄]-Tetraeder mit einem mittleren Metall-Sauerstoff-Abstand von etwa 1,97 Å sind dagegen etwas größer. Das steht im Einklang mit den Gitterparametern für die Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,35$) (vgl. Tabelle 9.2). Auch die Tetraeder [M7O₄] und [M8O₄], für welche in LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ der höchste Substitutionsgrad Zn²⁺/Ni²⁺ aus der Verfeinerung bestimmt wurde, sind etwas größer als die [ZnO₄]-Tetraeder.

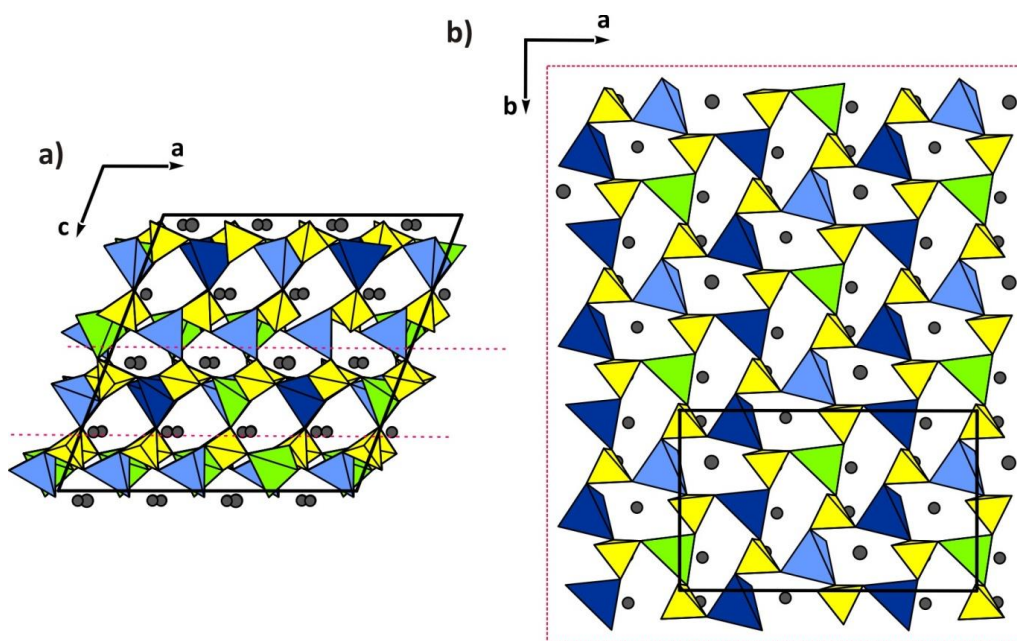


Abbildung 9.6 LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄. Kantenverknüpfte [PO₄]-Tetraeder (gelb) und [ZnO₄]- bzw. [(Zn,Co)O₄]-Tetraeder (blau) und Kanäle gefüllt mit Lithiumionen (graue Kreise) entlang [010] (a); pseudohexagonale Schichten in der [011]-Ebene (b).

Die Anordnung von Orthophosphatgruppen in LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ und LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ kann wie in α -LiZnPO₄ als kubisch-dichteste Packung von [PO₄]-Tetraedern beschrieben werden. In Abbildung 9.7 sind die einzelnen Orthophosphatgruppen [P1O₄], [P2O₄]... [P8O₄] zur Vereinfachung als Kugeln abgebildet. Aus dieser Darstellung lässt sich erkennen, dass in einem Abstand von $d \approx 5,6 \text{ \AA}$ um jede Kugel zwölf benachbarte Kugeln in Gestalt eines Kuboktaeders angeordnet sind. Lithium und Übergangsmetallatome besetzen alle Tetraederlücken, die sich bei der Stapelungsabfolge ABC... der hexagonalen Schichten ergeben.

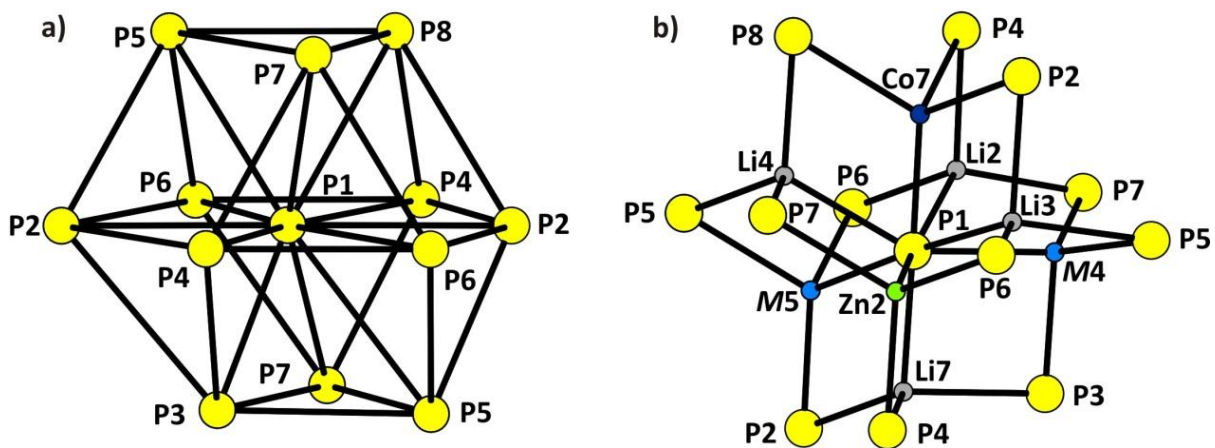


Abbildung 9.7 Kristallstruktur von LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄. Kuboktaeder aufgepannt durch 12 [PO₄]-Tetraeder (gelbe Kugeln) um das [P1O₄]-Tetraeder (a); Besetzung von Tetraederlücken durch Li (grau) und Zn (grün), Co (dunkelblau), M (hellblau) in der kubisch-dichtesten Packung von [PO₄]-Tetraedern (b); M4: Zn_{0,63}Co_{0,37}, M5: Zn_{0,47}Co_{0,53}.

In der kristallographisch verwandten Phenakit-Struktur sind die Spitzen aller [PO₄]-Tetraeder in die gleiche Richtung [001] ausgerichtet. In LiZn_{0,55}Co_{0,45}PO₄ und LiZn_{0,86}Ni_{0,14}PO₄ zeigen die Spitzen der [PO₄]-Tetraeder in verschiedenen Richtungen. Die Anordnung von Orthophosphatgruppen lässt sich am besten verstehen, wenn die einzelnen [PO₄]-Baugruppen entlang der Diagonale [110] senkrecht zu [001] betrachtet werden (vgl. Abbildung 9.8). Bei der Betrachtung entlang der Diagonale [110] kommt die eine Hälfte der [PO₄]-Tetraeder (P2, P3, P5, P6) untereinander zur Deckung (vgl. Abbildung 9.8a). Nach einer Drehung der Elementarzelle um 90° um [001] kommt die andere Hälfte der [PO₄]-Tetraeder (P1, P4, P7, P8) zur Deckung (vgl. Abbildung 9.8b).

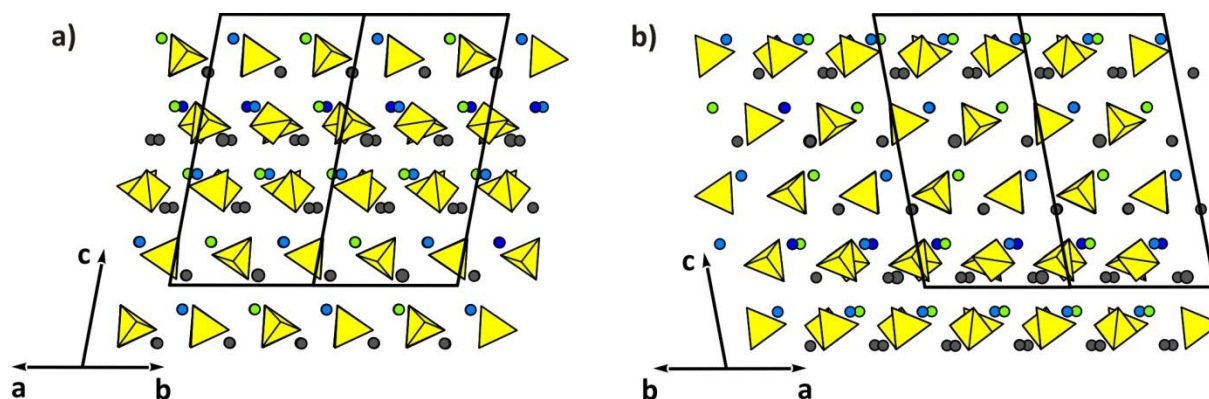


Abbildung 9.8 Kristallstruktur von $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$. Ausrichtung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (gelb) in der Richtung $[110]$ (a) und $[\bar{1}10]$ (b); Kationen Li^+ (grau) und Zn^{2+} (grün), $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ (hellblau), Co^{2+} (dunkelblau) sind als Kugeln dargestellt.

9.2.3 UV/vis/nIR-Spektren von $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$

Zur Aufnahme von Remissionsspektren wurden $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ in einem Verhältnis 1 : 5 bzw. 1 : 10 mit BaSO_4 (Merck, Darmstadt, 99%) verdünnt. Entsprechend den Ergebnissen der Einkristallstrukturverfeinerung besitzen die gemessenen UV/vis/nIR Spektren typische Aufspaltungsmuster, die für die tetraedrischen Chromophore $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ [247, 281, 282] bzw. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ [270, 282] bereits aus der Literatur bekannt sind.

Das Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$ zeigt drei Banden mit Schwerpunkten bei $\tilde{\nu}_1 = 4290 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 7025 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 17650 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 9.9), die gut mit jenen im Remissionsspektrum vom $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ übereinstimmen (vgl. Tabelle 9.10). Wegen des fehlenden Inversionszentrums zeichnen sich die für tetraedrische Chromophore $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ beobachteten Übergänge durch hohe Extinktion im Vergleich zu den Spektren von oktaedrischen Chromophoren $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6]$ aus. Lediglich der symmetrieverbotene Übergang $\tilde{\nu}_1$ (${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{F})$) ist relativ schwach. Die Ursache dafür liegt darin, dass der elektrische Dipol-Operator im Tetraederfeld wie T_2 transformiert und das Produkt $\text{A}_2 \times \text{T}_2 \times \text{T}_2$ nicht die totalsymmetrische Darstellung A_2 enthält [283]. Die Übergänge $\tilde{\nu}_2$ (${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$) und $\tilde{\nu}_3$ (${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$) zeigen gut aufgelöste Strukturierungen aufgrund der kovalenten Bindung in den $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Tetraedern, was zu starker Spin-Bahn-Kopplung sowie zur Ausbildung von vibronischen Zuständen führt [247, 282].

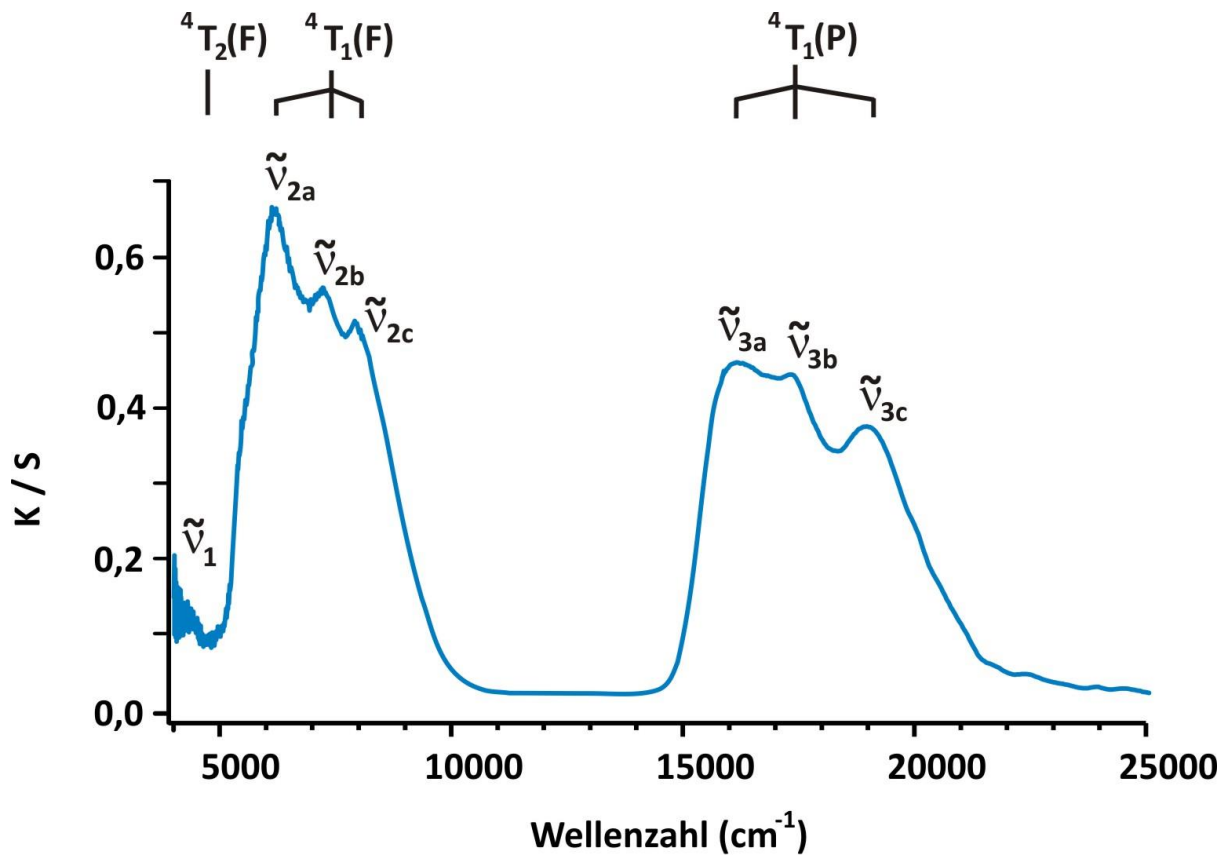


Abbildung 9.9 Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$. Messung am Pulver bei 295 K.

Das Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ zeigt ebenfalls eine für tetraedrische Chromophore $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ charakteristische Dreibandstruktur [282] (vgl. Abbildung 9.10). Drei $d-d$ -Elektronenübergänge bei $\tilde{\nu}_1 = 5900 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 9550 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 18250 \text{ cm}^{-1}$ liegen im Vergleich zu jenen in UV/vis/nIR-Spektren anderer Nickel(II)-oxoverbindungen etwas weiter im UV-Bereich (vgl. Tabelle 9.10). Der Schwerpunkt des ersten $d-d$ -Übergangs liegt möglicherweise noch weiter im nIR-Bereich. Mit dem verwendeten Spektrometer konnte jedoch nur der Spektralbereich zwischen $4350 \leq \tilde{\nu} \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$ untersucht werden. Trotz einer zehnfachen Verdünnung von $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ mit BaSO_4 zeichnen sich die im Remissionsspektrum beobachteten $d-d$ -Übergänge im Vergleich zu den Spektren mit oktaedrischen koordiniertem Nickel(II) durch hohe Extinktionswerte aus. Das steht im Einklang mit der Lockerung des Laporte-Verbots für nichtzentrosymmetrische Chromophore wie $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ [52]. Die noch stärker ausgeprägte Strukturierung der $d-d$ -Elektronenübergänge $\tilde{\nu}_1$ (${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$) und $\tilde{\nu}_3$ (${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{P})$) im Vergleich zu jener im Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$ wird auf den relativ hohen kovalenten Bindungsanteil in $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Tetraedern und auf die starke Spin-Bahn-Kopplung sowie die Ausbildung vibronischer

Zustände zurückgeführt. Die Bande $\tilde{\nu}_2$ wird entsprechend der Termabfolge für d^8 -Elektronensystem in einem Ligandenfeld mit T_d -Symmetrie [52] dem $d-d$ -Übergang aus dem Grundzustand ${}^3T_1(F)$ in den angeregten Zustand ${}^3A_2(F)$ zugeordnet. Der Elektronenübergang zwischen $11150 \leq \tilde{\nu} \leq 13500 \text{ cm}^{-1}$ stammt vom spinverbotenen Übergang ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^1T_2(D)$. Die breite Schulter zwischen $23000 \leq \tilde{\nu} \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dem Übergang aus dem Grundzustand ${}^3T_1(F)$ in den angeregten Zustand 1G des freien Ni^{2+} -Ions.

Das Absorptionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ wurde im Spektralbereich zwischen $5900 \leq \tilde{\nu} \leq 25000 \text{ cm}^{-1}$ unter verschiedenen Polarisationsrichtungen gemessen. Die beiden Teilspektren zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster mit $d-d$ -Übergängen bei $\tilde{\nu}_2 = 9650 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_3 = 17950 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 9.11a) bzw. $\tilde{\nu}_3 = 18500 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 9.11a), welche im Einklang mit den Anregungsenergien im Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$ stehen.

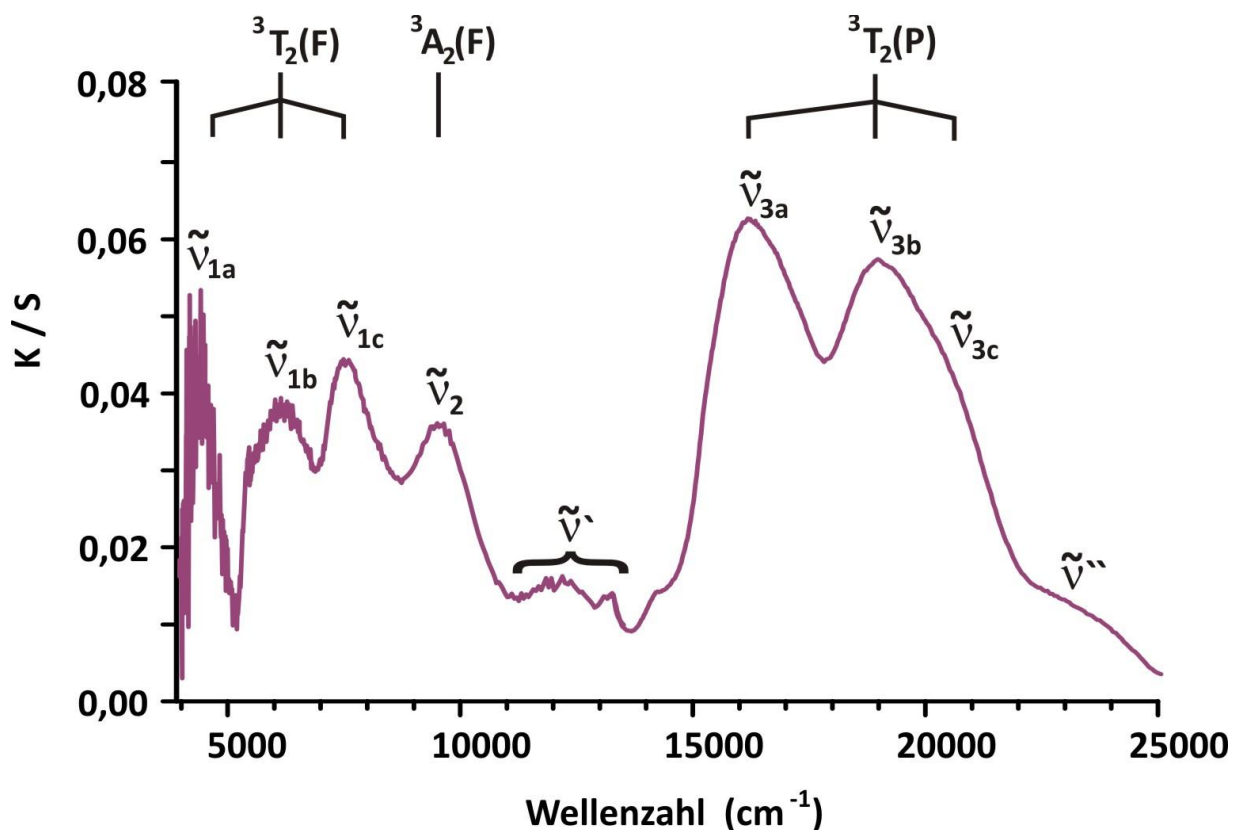


Abbildung 9.10 Remissionsspektrum von $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$. Messung am Pulver bei 295 K.

Mithilfe der Tanabe-Sugano-Diagramme für d^7 - und d^8 -Elektronensysteme [52] wurden aus den Energiedifferenzen der einzelnen Terme die Ligandenfeldaufspaltungsenergie Δ_t , der

Racah-Parameter B_{eff} und das nephelauxetische Verhältnis β abgeleitet. Hierzu wurde für LiZn_{0,7}Co_{0,3}PO₄ bzw. LiZn_{0,9}Ni_{0,1}PO₄ der Wert für das charakteristische Energieverhältnis $\tilde{\nu}_3/\tilde{\nu}_2 = 2,5$ bzw. 1,9 bestimmt. Im Tanabe-Sugano Diagramm wurde bei den Termkurven ${}^4T_1(F)$ und ${}^4T_1(P)$ (d^7 -System) bzw. ${}^3A_2(F)$ und ${}^3T_2(P)$ (d^8 -System) der Wert $\Delta_t/B = 4,3$ bzw. 7,05 ermittelt, bei welchem die Energien der Elektronenübergänge im Verhältnis 2,5 bzw. 1,9 zueinander stehen. Für den Übergang $\tilde{\nu}_2$ (${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ bzw. ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$) wurden in entsprechenden Diagrammen die Verhältnisse $E/B = 7,7$ bzw. 12,8 abgelesen. Die abgeleitete Werte $B_{\text{eff}}(\text{Co}^{2+}) = 865 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $B_{\text{eff}}(\text{Ni}^{2+}) = 750 \text{ cm}^{-1}$ sind erwartungsgemäß kleiner als die Werte $B_{\text{f.l.}}(\text{Co}^{2+}) = 989 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $B_{\text{f.l.}}(\text{Ni}^{2+}) = 965 \text{ cm}^{-1}$ [52]. Die resultierenden nephelauxetischen Verhältnisse $\beta(\text{Co}^{2+}) = 0,87$ und $\beta(\text{Ni}^{2+}) = 0,78$ stehen im Einklang mit der Beobachtung von starker Strukturierung der UV/vis/nIR-Spektren von LiZn_{0,7}Co_{0,3}PO₄ und insbesondere von LiZn_{0,9}Ni_{0,1}PO₄ aufgrund des kovalenten Bindungsanteils in $[M^{\text{II}}\text{O}_4]$ (M : Co^{2+} , Ni^{2+}) [284]. Die ermittelten Werte für die Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_t = 3720 \text{ cm}^{-1}$ für LiZn_{0,7}Co_{0,3}PO₄ und $\Delta_t = 5300 \text{ cm}^{-1}$ für LiZn_{0,9}Ni_{0,1}PO₄ korrelieren gut mit den entsprechenden Werten anderer tetraedrischen Cobalt(II)- und Nickel(II) Chromophore (vgl. Tabelle 9.10).

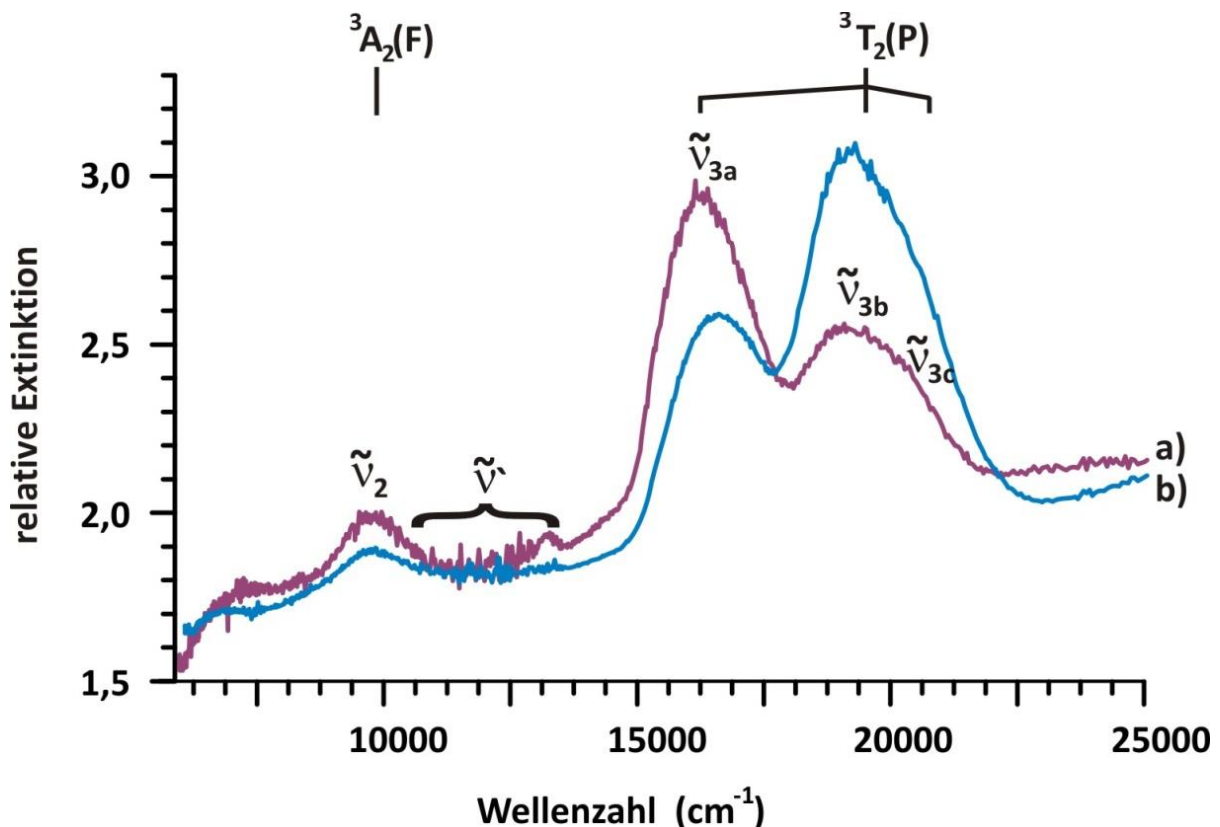


Abbildung 9.11 LiZn_{0,9}Ni_{0,1}PO₄. Absorptionsspektren eines dichroitischen Kristalls (lila (a) und blau (b)) bei zwei orthogonalen Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes.

Tabelle 9.10 Übersicht zu $d-d$ -Elektronenübergängen (cm⁻¹), effektiven Racah-Parametern (cm⁻¹) und Ligandenfeldaufspaltung (cm⁻¹) und nephelauxetischen Verhältnissen in Oxoverbindungen mit Co²⁺ und Ni²⁺ in tetraedrischen Koordination.

Verbindung	$d-d$ -Elektronenübergänge (cm ⁻¹)	Δ_t (cm ⁻¹)	B_{eff} (cm ⁻¹)	β
LiZn _{0,7} Co _{0,3} PO ₄	4290, 7025, 17650	3720	865	0,87
α -Li ₄ Co(PO ₄) ₂ [247]	4300, 7250, 17250	4150	830	0,84
Na ₂ CoP ₂ O ₇ [234]	5000, 14500 $\leq \tilde{\nu} \leq$ 27500 ^{a)}	5010	739	0,75
LiZn _{0,9} Ni _{0,1} PO ₄	5900, 9600, 18350	5300	750	0,78
Zn ₂ SiO ₄ :Ni ²⁺ [270]	4700, 8500, 16500	4500	780	0,81
Ni _{0,002} Zn _{0,998} O [282]	4700, 8400, 16550	4700	820	0,85

^{a)} Bandenverbreiterung wegen starker Spin-Bahn-Kopplung sowie Bildung von vibronischen Zuständen [234].

9.3 Diskussion

Die durchgeführten Experimente zu den Mischkristallreihen LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,35$) und LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,15$) zeigten, dass zweiwertiges Zink in α -LiZnPO₄ (Cc , $Z = 32$ [268]) durch bis zu 40% Cobalt(II) und bis zu 15% Nickel(II) substituiert werden kann. Die nahezu dreimal höhere Substituierbarkeit durch Co²⁺-Ionen im Vergleich zu jener durch Ni²⁺-Ionen lässt sich aufgrund der deutlich unterschiedlichen Stabilisierungsenergien für oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeldaufspaltung des jeweiligen Chromophors erklären. So beträgt die Differenz zwischen den Stabilisierungsenergien eines oktaedrischen und eines tetraedrischen Ligandenfeldes für *high spin* Cobalt(II) $2,67 \Delta_o$ (vgl. Abbildung 9.12a), während diese für Nickel(II) mit $8,45 \Delta_o$ signifikant höher ist (vgl. Abbildung 9.12b). Die Ligandenfeldstabilisierungswerte spiegeln sich in der Zahl kristallographisch erfasster Verbindungen, unter anderen Phosphaten, mit [Co^{II}O₄]- bzw. [Ni^{II}O₄]-Tetraedern wieder. Während eine Reihe von Phosphaten mit tetraedrisch koordiniertem Cobalt(II) bekannt ist (Na₂CoP₂O₇ [234], α - und β -Li₄Co(PO₄)₂ [247], Na₃LiCo(PO₄)₂ [diese Arbeit], Co_xZn_{2-x}SiO₄ ($0 \leq x \leq 0,5$) [281]) stellen die Mischkristalle LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,15$) die ersten Phosphate mit regulären [Ni^{II}O₄]-Tetraedern dar und heben sich somit von anderen kristallographisch erfassten Phosphaten ab. In jenen ist das zweiwertige Nickel, abgesehen von Ni_{0,5}Zr₂(PO₄)₃ [285] mit stark verzerrten [Ni^{II}O₄]-Polyedern, oktaedrisch koordiniert (vgl. Abschnitt 8, [1]). Mischkristalle LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,35$) und LiZn_{1-x}Ni_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,15$) mit Chromophoren [M^{II}O₄] ($M: Co^{2+}, Ni^{2+}$) zeichnen sich durch ihre viel intensivere Farben im Vergleich zu den entsprechenden Phosphaten LiCoPO₄ [11] und LiNiPO₄ [12] des Olivin-Strukturtyps mit den zentrosymmetrischen oktaedrischen Chromophoren [M^{II}O₆] ($M: Co^{2+}, Ni^{2+}$) aus. Die

UV/vis/nIR-Spektren von LiZn_{0,7}Co_{0,3}PO₄ und LiZn_{0,9}Ni_{0,1}PO₄ weisen eine Dreibandstruktur auf, die für Chromophore Co^{2+[t]} und Ni^{2+[t]} bereits aus der Literatur bekannt ist. Die ermittelten Werte $\Delta_t = 3720 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_t = 5300 \text{ cm}^{-1}$ korrelieren sehr gut mit den vergleichbaren Ligandenfeldaufspaltungsenergien von anderen Oxoverbindungen mit Cobalt(II) bzw. Nickel(II) in einer tetraedrischen Koordination.

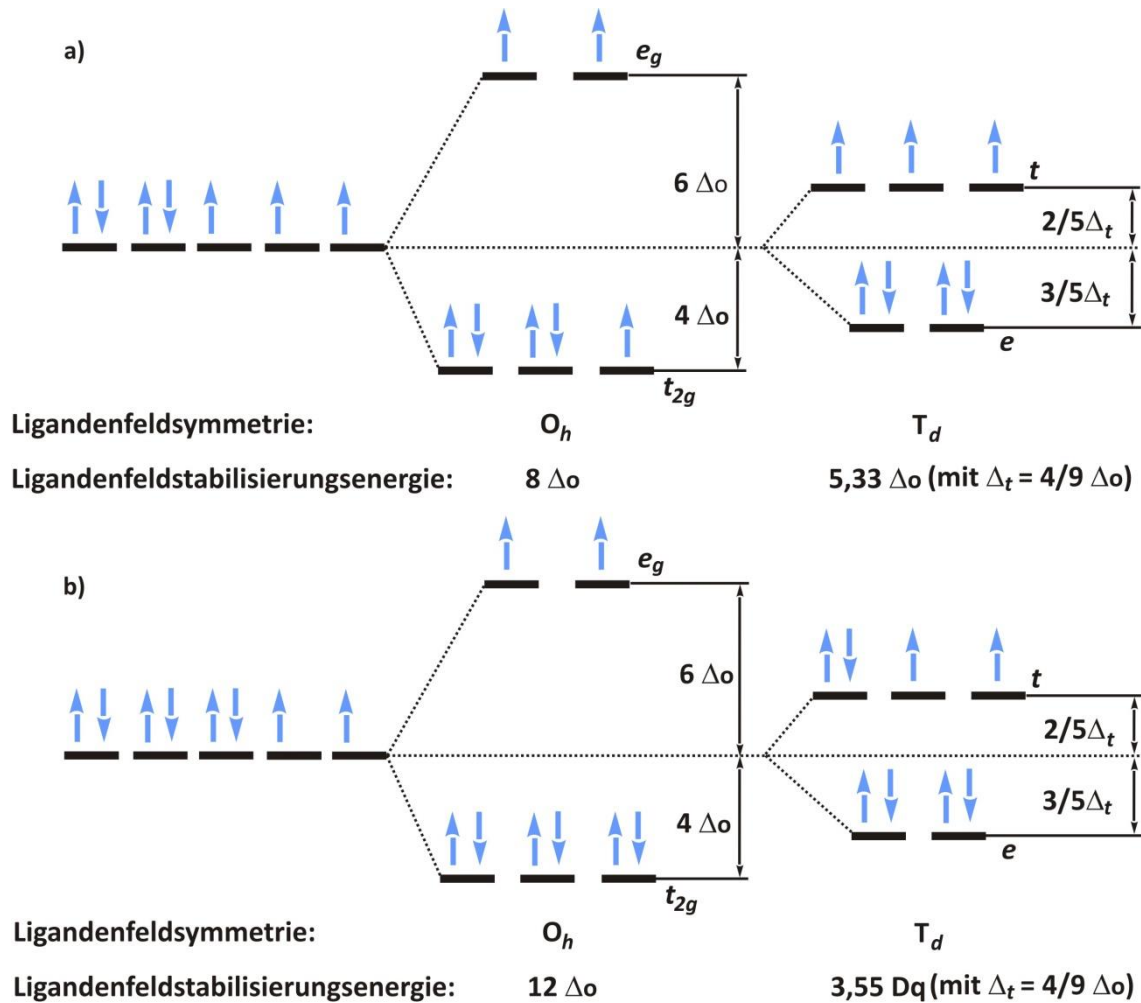


Abbildung 9.12 Oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeldaufspaltung für d^7 - (*high-spin*) (a) und d^8 -Systeme (b) mit Angaben zur Ligandenfeldstabilisierungsenergie.

Kürzlich vor dem Abschluss dieser Dissertation berichteten KLINGELER *et al.* [286] über eine neue Modifikation von LiCoPO₄, welche bei hydrothermalen Bedingungen bei $\vartheta = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert wurde und isotyp zu dem orthorhombischen δ_1 -LiZnPO₄ ($Pn2_1a$, $Z=4$ [287]) ist. Dieses Lithium-cobalt(II)-orthophosphat enthält ebenfalls tetraedrisch koordinierte Co²⁺-Ionen. Die Kristallstruktur des bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Orthophosphats ist im Gegensatz zu der Kristallstruktur der bei höheren Temperaturen erhaltenen Mischkristallreihe LiZn_{1-x}Co_xPO₄ ($0 \leq x \leq 0,35$) kristallographisch eng mit der Struktur von β -Li₃PO₄ [193] verwandt.

10 Das quasi-ternäre System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$

Lithium-kupfer(II)-phosphate sind im Hinblick auf ihre elektrochemischen Eigenschaften in kommerziellen Batteriesystemen nur bedingt verwendbar. Die Spannung, welche zum Delithieren dieser Verbindungen erforderlich wäre, liegt jenseits des für herkömmliche Elektrolytlösungen tolerierbaren Bereichs von $U_{max} \leq 5 \text{ V}$ [265]. Deshalb besteht derzeit keine großes Interesse an Verbindungen mit zweiwertigem Kupfer zur Anwendung in Energiespeicherungssystemen. Jedoch stellen Lithium-kupfer(II)-phosphate ein sehr spannendes Forschungsgebiet dar, weil sie bei formell gesehen gleicher Zusammensetzung, wie die Lithium-übergangsmetallphosphate der VIII Nebengruppe, meistens völlig unterschiedliche kristallchemischen Merkmale aufweisen. So kristallisiert das Pyrophosphat $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ entweder in der Raumgruppe $I2/a$ [27] oder in der Raumgruppe $C2/c$ [28] während die Verbindungen $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M : Fe^{2+} [212], Co^{2+} [233]) untereinander isotyp sind und besitzen die Symmetrie $P2_1/c$. Darüber hinaus waren zu Beginn der experimentellen Arbeiten an der vorliegenden Dissertation weder „ $\text{LiCu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ “ noch „ $\text{LiCu}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_{10}$ “ bekannt, obwohl die Gleichgewichtsphasen LiMPO_4 und $\text{LiMP}_3\text{O}_{10}$ in jedem der quasi-ternären Systeme $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$ (M : Fe^{2+} [10, 213], Co^{2+} [11, 26], Ni^{2+} [12, 26]) nachweislich hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 6-8). Der gesamte Phasenbestand des quasi-ternären Systems $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ war zu diesem Zeitpunkt auf drei in der ICSD erfasste quaternäre Phosphate $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$ [25], $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_6$ [33] und $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [27, 28] begrenzt. Die ternären Verbindungen LiPO_3 [197], $\text{Li}_6(\text{PO}_3)_6$ [209], $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [195, 196], Li_3PO_4 [194, 193], Li_2CuO_2 [288, 289], $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [290, 291], $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [202], $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [292], $\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_4$ [293], $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [294] und $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [295] waren als Randphasen bekannt und kristallographisch untersucht. Folglich sollte im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ insbesondere der quasibinäre Schnitt Li_3PO_4 - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ untersucht werden. Die dabei durchgeführten Gleichgewichtsexperimente waren vor allem zum Auffinden von neuen Lithium-kupfer(II)-orthophosphaten gedacht.

10.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$

Alle Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ wurden, wie im Abschnitt 5.2.1 beschrieben, über eine nasschemische Syntheseroute durchgeführt. Als Edukte wurden Li_2CO_3 , Cu-Pulver und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eingesetzt (vgl. Tabelle 5.1). Ausgangssubstanzen wurden in den gewünschten Molverhältnissen eingewogen und in fünfmolarer Salpetersäure gelöst. Die blauen Lösungen wurden bei $\vartheta \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ langsam eingedampft und auf einem Sandbad

bei $\vartheta \approx 250$ °C getrocknet. Die hellblauen Trockenrückstände wurden sorgfältig verrieben, in Kieselglashalbhampullen für 24 Stunden bei $\vartheta = 300$ °C getempert und anschließend für mehrere Tage bei $\vartheta = 600$ °C kalziniert. Danach wurden die Ampullen unter fließendem kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt und die erhaltenen Bodenkörper röntgenographisch mittels *IP*-Guinieraufnahmen untersucht.

Die Identifizierung der einzelnen Phasen erfolgte durch Vergleich der Guinieraufnahmen mit den simulierten Beugungsbildern bekannter Phasen. Tabelle 10.1 gibt eine Übersicht zu repräsentativen Experimenten mit Angaben zu den Mol- und Massenverhältnissen der Ausgangsverbindungen sowie Farben und Zusammensetzungen der erhaltenen Feststoffe.

Nach Ausweis der Gleichgewichtsexperimente liegen entlang des quasibinären Schnitts nur die Randphasen $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] und $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [202] und eine weitere Phase $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ (vgl. Abschnitt 10.2) vor. Die in der Literatur beschriebene Synthese von $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [28] konnte bestätigt werden (vgl. Abbildung 10.1).

Tabelle 10.1 Gleichgewichtsexperimente im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600$ °C, Experimenten-Nr. steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck, Abbildung 10.1.

Nr.	Einwaagen (mmol), (mg)	$x(\text{LiO}_{0,5}) : x(\text{CuO}) : x(\text{PO}_{2,5})$	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen
1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 / 12 / 12 444 / 762,6 / 1584,7	0,333 : 0,333 : 0,333	türkis	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ ^{b)}
2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 / 6 / 12 443 / 381,3 / 1584,7	0,4 : 0,2 : 0,4	hellblau	$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ^{c)}
3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 / 3 / 6 444 / 190,7 / 792,4	0,571 : 0,143 : 0,286	türkis	Li_3PO_4 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$
4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 2 / 3 184,7 / 127,1 / 396,2	0,5 : 0,2 : 0,3	türkis	Li_3PO_4 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$
5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,5 / 8 / 7 184,7 / 508,3 / 924,4	0,25 : 0,4 : 0,35	blau	Li_3PO_4 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$
6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Cu} / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1 / 10,4 / 7,6 74 / 660,9 / 1003,6	0,1 : 0,52 : 0,38	türkis	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$

^{a)} Farbton wurde entsprechend dem Eindruck vom Autor in Anlehnung an die Farbtabelle (vgl. Abbildung 1.1).

^{b)} Die phasenreine Darstellung von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ sowie die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen sind im Abschnitt 10.2 zusammengefasst.

^{c)} vgl. Abbildung A35, Anhang A.

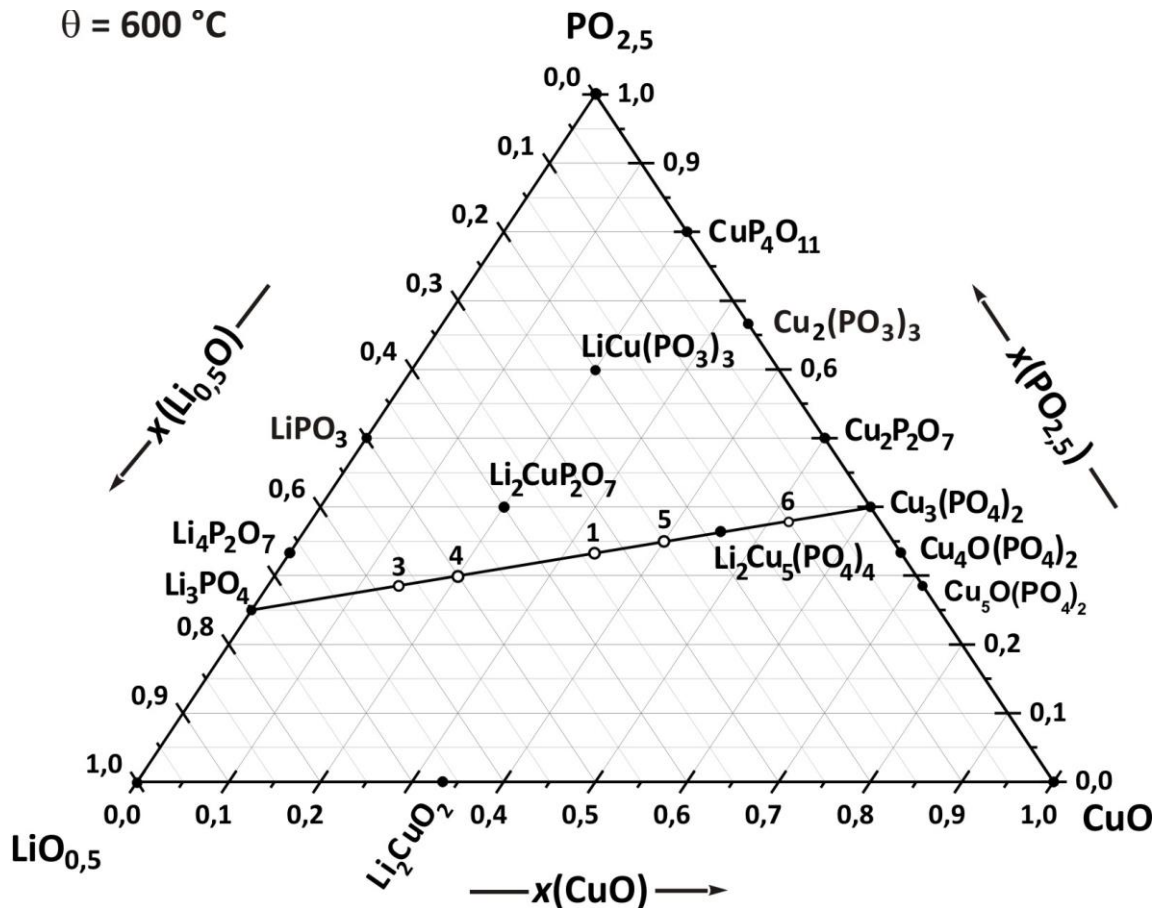
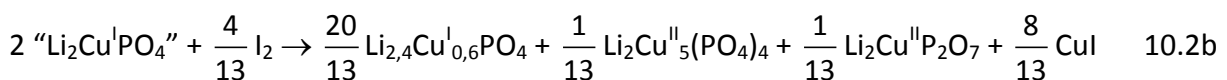


Abbildung 10.1 Gibbs'sche Phasendiagramm für das System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; literaturbekannte Phasen (schwarze Punkte) und Gleichgewichtsexperimente (offene Kreise).

10.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$

Die Synthese von kristallinen Lithium-kupfer(II)-orthophosphat erfolgte zunächst über eine Nebenreaktion, bei dem Versuch „ $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_4$ “ mit einwertigem Kupfer darzustellen, Gl. 10.1a.



Hierzu wurden 1 mmol (201,7 mg) $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und 1 mmol (143,1 mg) Cu_2O gründlich miteinander verrieben und zu einem barrenförmigen Pressling gepresst (vgl. Abbildung 10.2a). Das rotbraune Pellet wurde unter Zugabe von 0,3 mmol (75 mg) Iod als Mineralisator in eine ausgeheizte Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde anschließend in einem Laborkammerofen bei $\vartheta = 625 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Bereits nach zwei Tagen wurde eine Farbänderung des Presslings von rotbraun nach grün beobachtet (vgl. Abbildung 10.2b). Nach einer einwöchigen Reaktionszeit wurde die Ampulle aus dem Ofen genommen

und geöffnet. Es wurden keine Reste von elementarem Iod beobachtet. Nach Aussage der IP-Guinieraufnahme wurden $\text{Li}_{2,4}\text{Cu}_{0,6}\text{PO}_4$ (vgl. Abschnitt 11.2.1) sowie CuI [296] als Hauptprodukte und $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [28] als Nebenphase identifiziert (vgl. Abbildung A36, Anhang A). Die zahlreichen zusätzlichen Reflexe mit geringer Intensität deuteten auf das Vorliegen einer weiteren Phase mit zweiwertigem Kupfer hin. Das Behandeln einer Hälfte vom Pressling mit einer verdünnten Ammoniaklösung führte zu seinem Auflösen unter Entstehung einer tiefblauen Lösung ($[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) (vgl. Abbildung 10.2c). Der größte Teil des ungelösten Rückstandes bestand aus grünen Kristallen, welche sich offenbar infolge einer Redoxreaktion zwischen Cu^+ und I_2 gebildet hatten, Gl. 10.1b. Der kristalline Rückstand wurde filtriert, mit Aceton gewaschen, getrocknet und mittels IP-Guinier-Aufnahmen untersucht. Nach Aussage der Guinieraufnahme nahm die Intensität der Reflexe von CuI und $\text{Li}_{2,4}\text{Cu}_{0,6}\text{PO}_4$ stark ab, während die als neue Phase identifizierten Reflexe intensiver wurden. Die Beugungsreflexe der neuen Phase stimmten dabei gut mit dem Beugungsmuster von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$, welches im Laufe der Gleichgewichtsexperimente entlang des quasi-binären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ entdeckt wurde, überein.

Die Synthese von guinierreinem $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ erfolgte über die nasschemische Syntheseroute ausgehend von 10 mmol (739 mg) Li_2CO_3 , 50 mmol (3177 mg) Cu und 40 mmol (5282 mg) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit anschließendem Kalzinieren bei $\vartheta = 650^\circ\text{C}$. Zur Identifikation und zur Überprüfung der Reinheit des erhaltenen meeresgrünen Pulvers wurde eine IP-Guinieraufnahme angefertigt und mit dem anhand der erhaltenen Kristallstrukturdaten simulierten Pulverdiffraktogramms von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ verglichen (vgl. Abbildung 10.3). Die Lagen und Intensitäten der beobachteten und simulierten Reflexe stimmen gut überein. Es wurden keine Hinweise auf weiteren Phasen erhalten. Geringe Unregelmäßigkeit zwischen I_{obs} und I_{calc} beruht möglicherweise auf der Abweichung zwischen den für die Simulation verwendeten verfeinerten *s.o.f.* Faktoren für Lithium und Kupfer(II) auf den mischbesetzten Metalllagen und der exakten Kationenverteilung in $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$.

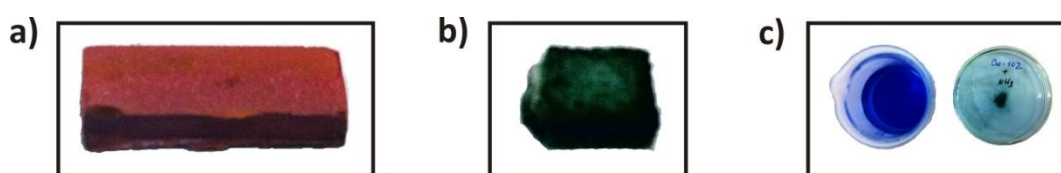


Abbildung 10.2 Pressling aus eingesetzten Edukten (a) vor und (b) nach der Umsetzung entsprechend der Gl. 10.1 sowie nach der Behandlung mit verdünnter ammoniakalischer Lösung (c).

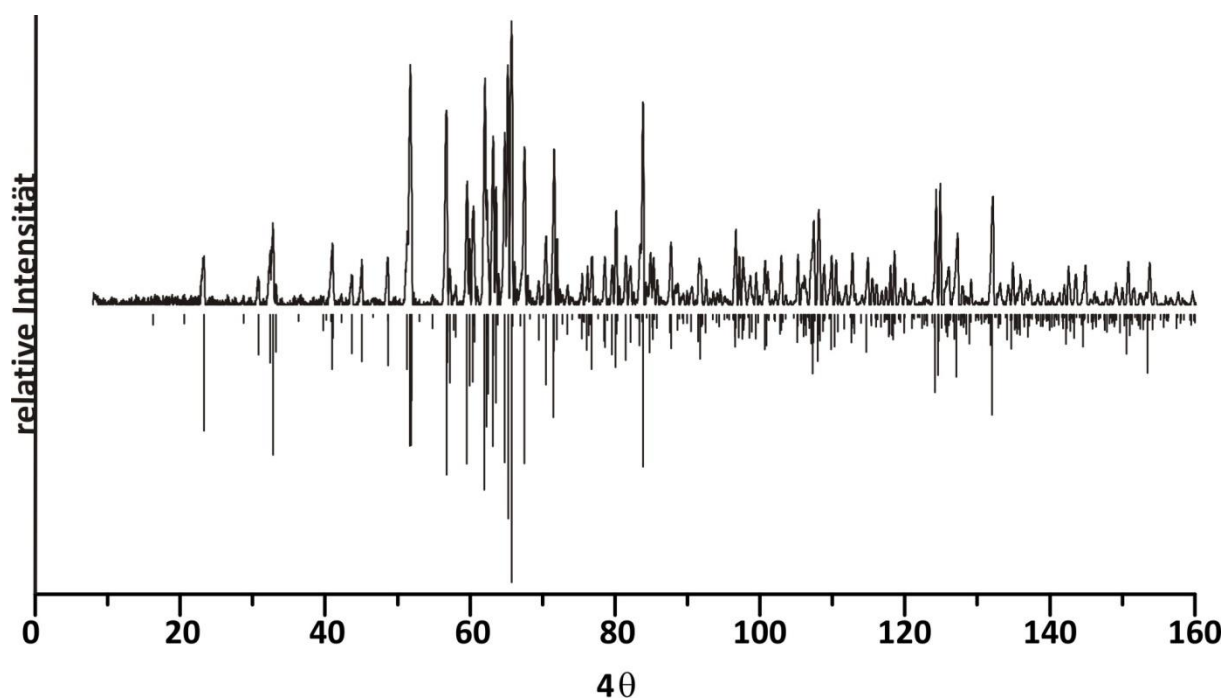


Abbildung 10.3 IP-Guinieraufnahme und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [diese Arbeit].

Ein geeigneter grüner Kristall wurde zur kristallographischen Untersuchung ausgesucht und mithilfe von Klebstoff an der Spitze eines Glasfadens befestigt. Die Datensammlung erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer und wurde mit dem diffraktometereigenen Programm COLLECT (Bruker AXS BV, 1997-2004) gesteuert. Mithilfe des Messprogramms HKL SCALEPACK [242] wurden für den vermessenen Kristall die Gitterparameter $a = 6,0502(3) \text{ \AA}$, $b = 9,2359(4) \text{ \AA}$, $c = 11,4317(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 75,584(2)^\circ$, $\beta = 80,260(2)^\circ$, $\gamma = 74,178(2)^\circ$ ($V = 591,7(6) \text{ \AA}^3$) berechnet. Zur Datenreduktion wurde die Software HKL DENZO [242] verwendet. Die Struktur wurde über direkte Methoden mithilfe des Programms SHELXS-97 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) gelöst und anschließend unter Verwendung des Programms SHELXL [162] verfeinert.

Bereits nach wenigen Verfeinerungsdurchläufen wurden sieben unabhängige Metalllagen identifiziert und mit Kupfer besetzt. Drei dieser Lagen zeigten sinnvolle Auslenkungsparameter, während jene von den vier übrigen Kupferpositionen ungewöhnlich groß waren. Das legte ein Strukturmodell mit einer Cu/Li Fehlordnung auf diesen Lagen nahe. In den nächsten Verfeinerungsschritten wurde sukzessive die Mischbesetzung dieser Lagen mit Lithium und Kupfer berücksichtigt. Dabei wurden die Lagen und die Auslenkungsparameter dieser Positionen gekoppelt verfeinert (Befehle EXYZ und EADP in SHELXL). Nach jedem Verfeinerungsschritt wurde die Qualität der Verfeinerung anhand der

Werte der Auslenkungsparameter, der interatomaren Abstände, der Restelektronendichte sowie der Gütefaktoren kontrolliert und das Wichtungsschema optimiert. Auf drei der vier mischbesetzten Lagen wurde zwischen 44 bis 88% Kupfer gefunden. Der *s.o.f.* Faktor für Kupfer auf der vierten mischbesetzten Lage betrug weniger als 3% und erschien nicht signifikant. Diese Lage wurde deshalb als reine Lithiumlage behandelt. Ein Maximum der Restelektronendichte (aus Differenz-Fourierschnitten) in der unmittelbaren Nachbarschaft zu dieser Lithiumposition wies auf eine Splittposition hin, die nur isotrop verfeinert wurde. Alle anderen Lagen konnten mit anisotrop verfeinert werden. Damit die Ladungsbilanz aufrechterhalten blieb, wurde das Verhältnis $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Li}^+)$ auf den mischbesetzten Lagen über den Befehl SUMP festgelegt. Dabei unterschied sich die für den untersuchten Kristall vorgegebene Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ nur unwesentlich von derjenigen, welche bei freier Verfeinerung des Verhältnisses $n(\text{Cu}^{2+})/n(\text{Li}^+)$ auf allen Lagen erhalten wurde. Die ermittelte Summenformel steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsuntersuchungen.

In den letzten Verfeinerungsdurchläufen wurde das Wichtungsschema optimiert und die Kristallstruktur auf $R_1 = 0,0220$, $wR_2 = 0,0631$ und $S = 1,063$ verfeinert [297]. Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind Tabelle 10.2 aufgeführt. Lageparameter, Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomaren Abstände sind in Tabellen 10.13 bis 10.5 zusammengestellt.

Gleichzeitig und völlig unabhängig von Kristallstrukturbestimmung von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ im Rahmen dieser Arbeit, wurde das Lithium-kupfer(II)-orthophosphat von *Cui et al.* entdeckt und charakterisiert [298]. Die Ergebnisse von dessen Einkristalluntersuchung stimmen mit denjenigen in der vorliegenden Dissertation sehr gut überein. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturmodellen besteht darin, dass die reine Lithiumposition unbeachtet der ungewöhnlich großen Auslenkungsparameter nicht als eine Splittlage verfeinert wurde. Außerdem sind alle Atomlagen im Strukturmodell von *Cui et al.* isotrop verfeinert.

Tabelle 10.2 $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten, Datensammlung und Verfeinerung.**I. Kristallographische Daten**

Formel	$\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a (Å)	6,0502(3)
b (Å)	9,2359(4)
c (Å)	11,4317(5)
α (°)	75,584(2)
β (°)	80,260(2)
γ (°)	74,178(2)
V (Å ³)	591,7(6)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	9,49
$D_{\text{rön}}$ (g·cm ⁻³)	3,993
Farbe	meeresgrün
Kristallform	prismatisch
Größe (mm ³)	0,10·0,06·0,02
Molmasse (g·mol ⁻¹)	711,5
$F(000)$	678,0

II. Intensitätsmessungen (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å)

Temperatur (K)	293(2)
Messbereich (°)	$1,85 \leq \theta \leq 35,18$
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)
gemessene Reflexe	12357
unabhängige Reflexe	5173
Reflexe mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	4633
Messbereich	$-9 \leq h \leq 9, -14 \leq k \leq 14, -18 \leq l \leq 18$

III. Kristallstrukturlösung und Verfeinerung [157, 158, 162]

Anzahl der Parameter	246
$Goof^a)$	1,063
R_{int}	0,019
R_1 für Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)^b)$	0,0220
R_1 für unabhängige Reflexe	0,0268
$wR_2^c)$	0,0631

$$^a) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{m-n}};$$

$$^b) R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|};$$

$$^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Tabelle 10.3 $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} (\AA^2)
Cu1	-0,00266(4)	0,23200(3)	0,12436(2)	1	0,01012(5)
Cu2	0,16712(4)	-0,28071(3)	0,50788(2)	1	0,00961(5)
Cu3	0,26777(5)	-0,62947(3)	0,67085(2)	1	0,01194(5)
(Cu,Li)4	0,63106(5)	0,10968(3)	-0,10105(3)	0,880(1)/0,120(1)	0,01168(7)
(Cu,Li)5	0,69249(6)	-0,07244(4)	0,41777(3)	0,682(1)/0,318(1)	0,00879(8)
(Cu,Li)6	0,80957(9)	-0,60186(6)	0,84198(5)	0,440(1)/0,560(1)	0,01417(14)
Li7A	0,5145(8)	-0,2638(5)	0,8342(4)	0,665(8)	0,0014(7)
Li7B	0,479(2)	-232(1)	0,7909(9)	0,335(8)	0,0014(7)
P1	-0,28093(8)	0,57206(5)	0,08220(4)	1	0,00601(7)
P2	-0,18042(8)	-0,06851(5)	0,15122(4)	1	0,00620(7)
P3	0,15174(8)	0,04418(5)	0,34742(4)	1	0,00632(7)
P4	0,63327(8)	-0,43818(5)	0,61065(4)	1	0,00793(8)
O1	0,3508(2)	0,01573(17)	0,42487(13)	1	0,0115(2)
O2	0,2460(2)	0,06302(16)	0,21061(12)	1	0,0092(2)
O3	-0,2741(2)	0,40318(15)	0,08619(13)	1	0,0105(2)
O4	0,0707(2)	-0,15069(17)	0,11984(14)	1	0,0124(2)
O5	-0,2147(2)	0,09865(16)	0,16106(13)	1	0,0108(2)
O6	0,3738(2)	-0,44245(15)	0,61409(12)	1	0,0099(2)
O7	0,5255(2)	-0,65930(15)	0,87524(13)	1	0,0103(2)
O8	0,1204(2)	-0,58303(16)	0,82954(12)	1	0,0089(2)
O9	0,0379(2)	-0,09470(16)	0,39167(12)	1	0,0100(2)
O10	0,2164(2)	0,35271(16)	0,05087(12)	1	0,0100(2)
O11	0,2837(2)	-0,84550(15)	0,72606(12)	1	0,0089(2)
O12	0,3220(2)	0,07456(16)	-0,05319(12)	1	0,0098(2)
O13	-0,0338(3)	0,19203(16)	0,35609(13)	1	0,0117(2)
O14	0,7864(3)	-0,60175(17)	0,61347(13)	1	0,0148(3)
O15	0,6720(3)	-0,38905(19)	0,72082(14)	1	0,0153(3)
O16	0,6866(3)	-0,32498(17)	0,49092(13)	1	0,0141(3)

Tabelle 10.4 $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu1	0,0082(1)	0,00733(9)	0,0135(1)	0,00127(7)	-0,00211(8)	-0,00238(7)
Cu2	0,0117(1)	0,00758(9)	0,00774(9)	-0,00185(7)	-0,00095(7)	0,00083(7)
Cu3	0,0205(1)	0,00814(9)	0,00764(9)	-0,00171(7)	0,00072(8)	-0,00551(8)
(Cu,Li)4	0,0057(1)	0,0085(1)	0,0203(1)	-0,00173(9)	-0,00186(9)	-0,00190(8)
(Cu,Li)5	0,0074(1)	0,0126(2)	0,0073(1)	-0,0048(1)	-0,0006(1)	-0,0017(1)
Cu6, Li6	0,0067(2)	0,0148(2)	0,0189(3)	0,0035(2)	-0,0028(2)	-0,0046(2)
P1	0,0057(2)	0,0056(2)	0,0065(2)	-0,0015(1)	-0,0001(1)	-0,0012(1)
P2	0,0053(2)	0,0065(2)	0,0067(2)	-0,0013(1)	-0,0004(1)	-0,0015(1)
P3	0,0069(2)	0,0066(2)	0,0053(2)	-0,0015(1)	-0,0009(1)	-0,0010(1)
P4	0,0098(2)	0,0079(2)	0,0058(2)	-0,0020(1)	0,0003(1)	-0,0019(1)
O1	0,0083(5)	0,0168(6)	0,0097(5)	-0,0060(5)	-0,0028(4)	0,0002(5)
O2	0,0095(5)	0,0109(5)	0,0061(5)	-0,0018(4)	0,0003(4)	-0,0012(4)
O3	0,0086(5)	0,0060(5)	0,0176(6)	-0,0031(4)	-0,0028(5)	-0,0013(4)

Fortsetzung Tabelle 10.4:

O4	0,0061(5)	0,0139(6)	0,0181(6)	-0,0071(5)	0,0013(5)	-0,0022(5)
O5	0,0106(6)	0,0073(5)	0,0152(6)	-0,0023(4)	-0,0016(5)	-0,0035(4)
O6	0,0103(6)	0,0078(5)	0,0110(5)	-0,0005(4)	-0,0019(4)	-0,0021(4)
O7	0,0064(5)	0,0078(5)	0,0156(6)	-0,0025(4)	0,0017(4)	-0,0014(4)
O8	0,0078(5)	0,0111(5)	0,0090(5)	-0,0041(4)	-0,0007(4)	-0,0025(4)
O9	0,0115(6)	0,0082(5)	0,0101(5)	-0,0006(4)	-0,0017(4)	-0,0031(4)
O10	0,0109(6)	0,0123(6)	0,0070(5)	-0,0010(4)	0,0008(4)	-0,0049(5)
O11	0,0126(6)	0,0074(5)	0,0065(5)	-0,0013(4)	0,0010(4)	-0,0032(4)
O12	0,0104(6)	0,0111(5)	0,0087(5)	-0,0005(4)	-0,0039(4)	-0,0035(5)
O13	0,0139(6)	0,0091(5)	0,0099(5)	-0,0036(4)	-0,0015(5)	0,0023(5)
O14	0,0181(7)	0,0119(6)	0,0117(6)	-0,0052(5)	-0,0043(5)	0,0049(5)
O15	0,0162(7)	0,0228(7)	0,0114(6)	-0,0091(5)	0,0017(5)	-0,0089(6)
O16	0,0230(7)	0,0109(6)	0,0090(5)	-0,0019(4)	0,0028(5)	-0,0082(5)

Tabelle 10.5 $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$. Ausgewählte interatomare Abstände (Å).

[Cu1O₄]		[(Cu2O₄)]		[Cu3O₄]	
Cu1 – O10	1,915(1)	Cu2 – O13	1,894(1)	Cu3 – O11	1,918(1)
Cu1 – O15	1,940(1)	Cu2 – O14	1,906(2)	Cu3 – O6	1,929(1)
Cu1 – O3	1,968(1)	Cu2 – O9	1,952(1)	Cu3 – O16	1,956(2)
Cu1 – O2	2,031(1)	Cu2 – O6	1,965(1)	Cu3 – O8	1,975(1)
[(M4O₅)]^{a)}		[M5O₅]^{a)}		[M6O₄]^{a)}	
M4 – O4	1,910(1)	M5 – O11	1,944(1)	M6 – O7	1,886(1)
M4 – O12	1,949(1)	M5 – O1	1,953(1)	M6 – O8	1,914(1)
M4 – O7	2,015(1)	M5 – O1	2,000(2)	M6 – O15	2,149(2)
M4 – O12	2,121(1)	M5 – O9	2,021(2)	M6 – O2	2,155(2)
M4 – O2	2,168(1)	M5 – O16	2,281(2)		
[Li7AO₅]		[Li7BO₅]		[P1O₄]	
Li7A – O15	1,911(5)	Li7B – O5	1,830(9)	P1 – O3	1,539(2)
Li7A – O5	2,030(5)	Li7B – O15	1,856(9)	P1 – O10	1,540(1)
Li7A – O10	2,124(5)	Li7B – O3	2,322(9)	P1 – O7	1,541(1)
Li7A – O3	2,142(5)	Li7B – O2	2,567(8)	P1 – O8	1,552(1)
Li7A – O2	2,558(4)	Li7B – O10	2,630(10)		
[P2O₄]		[P3O₄]		[P4O₄]	
P2 – O4	1,528(2)	P3 – O13	1,526(2)	P4 – O15	1,513(2)
P2 – O5	1,531(1)	P3 – O1	1,541(1)	P4 – O14	1,538(2)
P2 – O12	1,541(1)	P3 – O9	1,554(1)	P4 – O16	1,547(2)
P2 – O11	1,552(6)	P3 – O2	1,555(1)	P4 – O6	1,574(2)

^{a)} M4: $\text{Cu}_{0,88}\text{Li}_{0,12}$; M5: $\text{Cu}_{0,682}\text{Li}_{0,318}$; M6: $\text{Cu}_{0,44}\text{Li}_{0,56}$.

Die Kristallstruktur vom Lithium-kupfer(II)-orthophosphat zeichnet sich durch eine niedrige Symmetrie aus. Zwei Arten von Fehlordnung sind vorhanden. Zum einen sind die Metalllagen 4-6 durch Lithium und Kupfer mischbesetzt. Zusätzlich befindet sich Atom Li7 auf einer Splittposition. Die Metall-Sauerstoff-Koordinationspolyeder weisen im Vergleich zu

verzerrten Oktaedern $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{4+2}]$ mit der Punktgruppensymmetrie D_{4h} , welche in den Strukturen der anderen Lithium-kupfer(II)-phosphate gefunden werden, eine deutlich niedrigere Symmetrie auf (vgl. Abbildung 10.4).

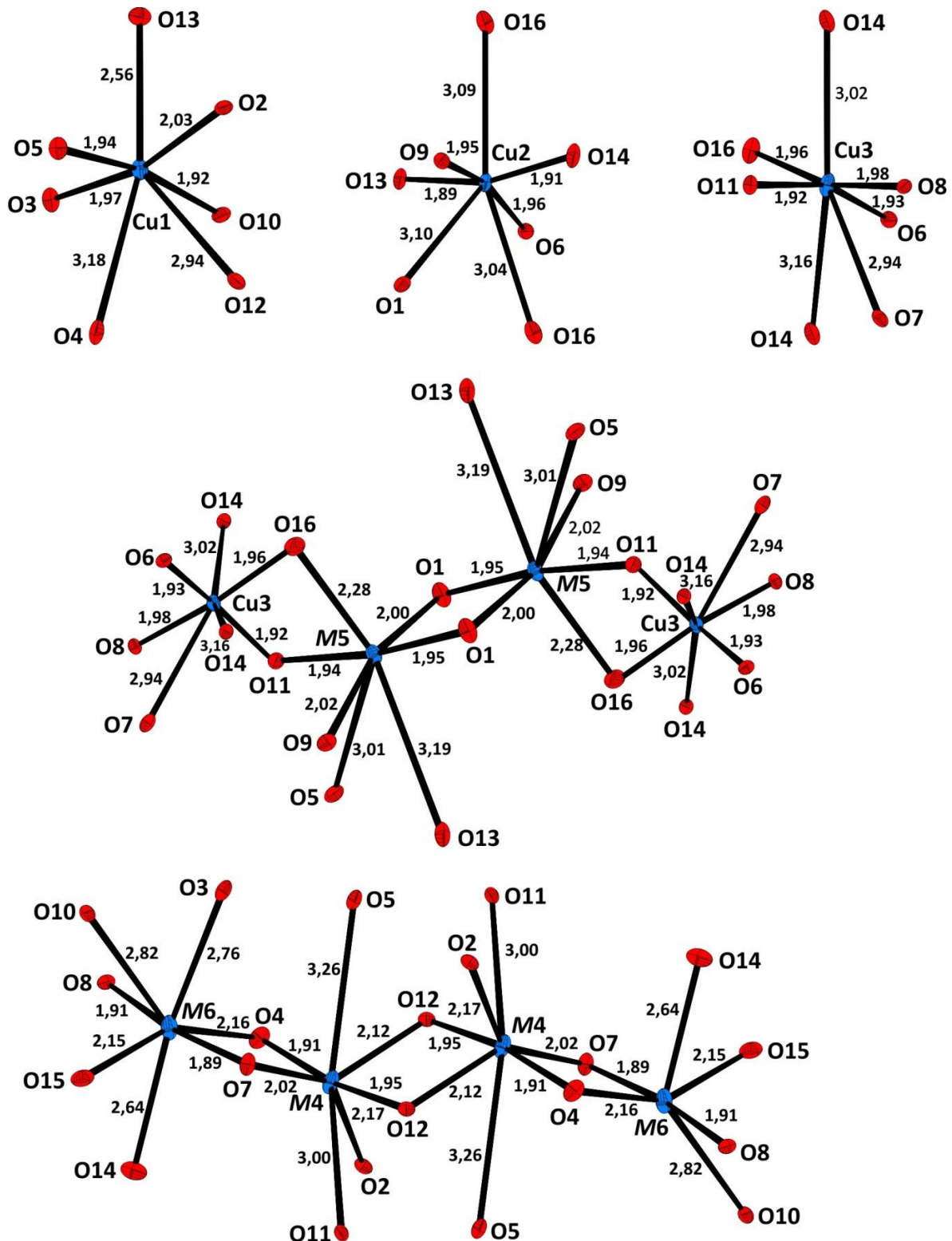


Abbildung 10.4 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$. ORTEP-Darstellung der Metall-Sauerstoff-Polyeder $[\text{MO}_{n+m}]$, mischbesetzte Metallagen: M4: $\text{Cu}_{0,88}\text{Li}_{0,12}$; M5: $\text{Cu}_{0,682}\text{Li}_{0,318}$; M6: $\text{Cu}_{0,44}\text{Li}_{0,56}$. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Die Koordinationspolyeder $[\text{Cu}1\text{O}_4]$, $[\text{Cu}2\text{O}_4]$, $[\text{Cu}3\text{O}_4]$, $[\text{M}4\text{O}_5]$, $[\text{M}5\text{O}_5]$ und $[\text{M}6\text{O}_4]$ sind mit den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft, wodurch ein dreidimensionales Gerüst entsteht (vgl. Abbildung 10.5). Die einzige reine Lithiumlage befindet sich in relativ großen Tunneln, welche entlang der kristallographischen a -Achse verlaufen. Möglicherweise können diese Lithiumionen durch elektrochemische Delithierung aus der Struktur entfernt werden. Eine Untersuchung dieses Materials durch die Gruppe von Prof. Dr. H. Ehrenberg war in Rahmen dieser Dissertation jedoch nicht mehr möglich.

Ein weiteres kristallchemisch interessantes Detail von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ stellt die Verknüpfung einiger Metall-Sauerstoff-Polyeder zu Tetrameren dar (vgl. Abbildung 10.4). Dabei sind die Abstände $d(\text{M}4-\text{M}4) = 3,1842(5) \text{ \AA}$, $d(\text{M}5-\text{M}5) = 2,9701(6) \text{ \AA}$, $d(\text{M}3-\text{M}5) = 3,0999(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{M}4-\text{M}6) = 3,0258(6) \text{ \AA}$ relativ kurz und liegen in der gleichen Größenordnung wie die längsten Abstände Metall-Sauerstoff. Möglicherweise wird Substitutionsfehlordnung $\text{Li}^+/\text{Cu}^{2+}$ für die Metallagen in diesen Tetrameren beobachtet, weil dadurch eine Minimierung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Cu^{2+} -Ionen erreicht wird. Andererseits scheint die Ausbildung von Tetrameren in der Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Orthophosphats zu haben.

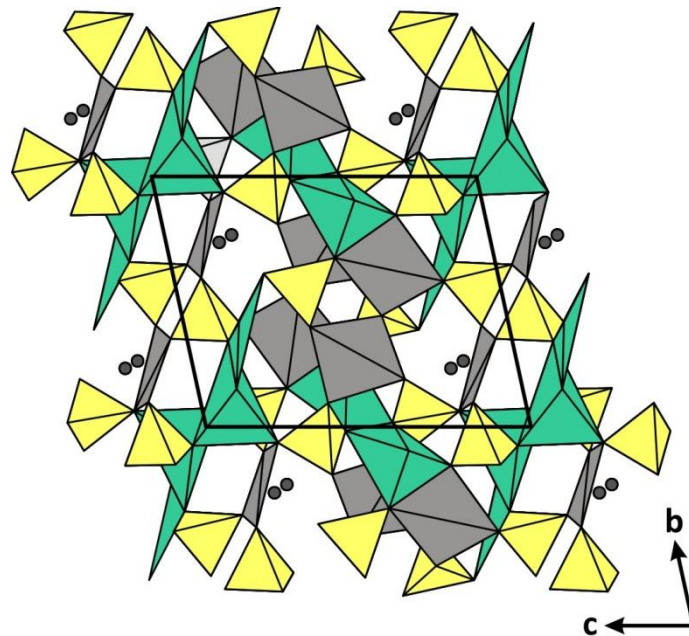


Abbildung 10.5 Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ in der Polyederdarstellung als Projektion entlang der a -Achse mit den Polyedern $[\text{Cu}1\text{O}_4]$, $[\text{Cu}2\text{O}_4]$ und $[\text{Cu}3\text{O}_4]$ (grün); $[\text{M}4\text{O}_5]$, $[\text{M}5\text{O}_5]$ und $[\text{M}6\text{O}_4]$ (grau); $[\text{PO}_4]$ (gelb); $\text{Li}7\text{A}$ und $\text{Li}7\text{B}$ (graue Kreise). $\text{M}4$: $\text{Cu}_{0,88}\text{Li}_{0,12}$; $\text{M}5$: $\text{Cu}_{0,682}\text{Li}_{0,318}$; $\text{M}6$: $\text{Cu}_{0,44}\text{Li}_{0,56}$.

Die Tetraeder $[\text{P1O}_4]$, $[\text{P2O}_4]$ und $[\text{P3O}_4]$ sind regelmäßig mit einem mittleren Abstand $d(\text{P-O}) = 1,54 \text{ \AA}$. Der Tetraeder $[\text{P4O}_4]$ ist dagegen leicht verzerrt. Der relativ kurze Abstand $d(\text{P4-O15})$ und der relativ lange Abstand $d(\text{P4-O6})$ (vgl. Tabelle 10.5) stehen im Zusammenhang mit der effektiven Koordinationszahl (*effective coordination number, ECoN*) für die entsprechenden Sauerstoffatome. Die letztere hängt sowohl von der Geometrie von als auch von der Bindungsbeziehung zwischen den einzelnen Atomen in den berücksichtigten Koordinationspolyedern ab [299].

Die magnetische Suszeptibilität von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ wurde mithilfe der Gouy'schen-Waage (vgl. Abschnitt 4.3) bestimmt. Datenpunkte wurden in 10 K Schritten im Temperaturbereich $7 \leq \vartheta \leq 300 \text{ K}$ bei fünf verschiedenen Feldgradienten erhalten. Die reziproke molare Suszeptibilität χ^{-1} wurde als Funktion der Temperatur aufgetragen (vgl. Abbildung 10.6). Dabei wird für $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ im Temperaturbereich $7 \leq T \leq 300 \text{ K}$ Curie-Weiss-Verhalten mit der paramagnetischen Curie-Weiss-Temperatur $T_C = -37,4(1) \text{ K}$ und dem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 1,51\mu_B$ beobachtet [300]. Der Wert μ_{eff} aus der magnetischen Messung unterscheidet sich deutlich vom *spin-only* Wert für Cu^{2+} ($\mu_{\text{s.o.}} = 1,73\mu_B$). Eine noch größere Abweichung wird zwischen dem experimentell bestimmten Wert für μ_{eff} und den innerhalb des AOMs berechneten magnetischen Momenten für die verschiedenen Chromophore $[\text{Cu1O}_7]$, $[\text{Cu2O}_7]$... $[\text{Cu6O}_7]$ beobachtet (vgl. Tabelle 10.6).

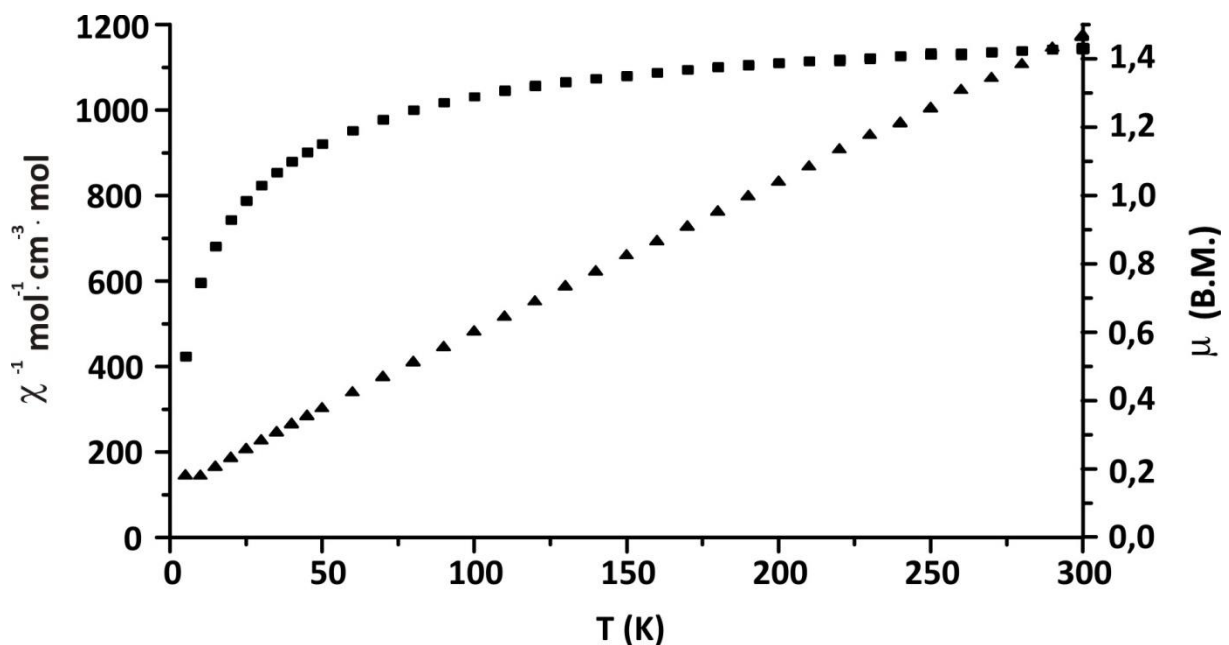


Abbildung 10.6 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$. Reziproke molare Suszeptibilität χ^{-1} (▲) und magnetisches Moment μ (■) als Funktion der Temperatur.

Tabelle 10.6 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$. Innerhalb des AOMs berechnete magnetische Momente μ_{AOM} (μ_{B}) für verschiedene Chromophore $[\text{CuO}_7]$ bei unterschiedlichen Temperaturen (K).

T	$\mu_{\text{AOM}} (\mu_{\text{B}})$					
	[Cu1O ₇]	[Cu2O ₇]	[Cu3O ₇]	[Cu4O ₇]	[Cu5O ₇]	[Cu6O ₇]
350	1,88	1,87	1,88	1,92	1,91	1,91
300	1,87	1,87	1,88	1,91	1,90	1,90
250	1,87	1,87	1,88	1,91	1,90	1,90
200	1,87	1,87	1,88	1,91	1,90	1,90
150	1,87	1,87	1,87	1,90	1,89	1,89
100	1,87	1,87	1,87	1,89	1,89	1,89
80	1,87	1,86	1,87	1,89	1,89	1,89
60	1,87	1,86	1,87	1,89	1,88	1,88
40	1,87	1,86	1,87	1,89	1,88	1,88
20	1,87	1,86	1,87	1,89	1,88	1,88
10	1,87	1,86	1,87	1,89	1,88	1,88

Modellrechnungen im Rahmen des AOM [301] wurde mithilfe des Computerprogramms CAMMAG [302] durchgeführt. Im ersten Programmteil SETUP wurden die Elektronenkonfiguration und die geometrische Struktur für jeden Chromophor festgelegt. Im zweiten Programmteil RUN wurden die AOM Parameter e_{σ} , $e_{\pi x}$, $e_{\pi y}$, die Racah-Parameter B und C sowie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ eingegeben. Der Racah-Parameter B in der vorliegenden Modellrechnung wurde auf 80% des Wertes für das freie, gasförmige Cu^{2+} -Ion gesetzt ($B_{f.l.} = 1240 \text{ cm}^{-1}$, [52]). Der Racah-Parameter C wurde anhand des literaturbekannten Verhältnisses $C/B = 3,8$ [52] festgelegt. Die Kopplungskonstante ζ wurde gegenüber dem Wert des freien gasförmigen Cu^{2+} -Ions $\zeta_{f.l.} = 830$ [52] um den sogenannten Stevens-Orbital-Reduktionsfaktor $k = 0,8$ [303] verringert. Für die Energien e_{σ} , $e_{\pi x}$ und $e_{\pi y}$, welche zum Beschreiben der Wechselwirkung zwischen Cu^{2+} und den einzelnen Sauerstoffliganden dienen, wurden die Werte von GLAUM *et al.* für das farblose Ultraphosphat $\text{Cu}^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{11}$ [290] übernommen. Bei dem ersten Modellierungsversuch für den Chromophor $[\text{Cu1O}_7]$ wurde eine „isotrope“ Modellrechnung durchgeführt, bei welcher eine *sp*-Hybridisierung der Liganden angenommen wurde. Die Wechselwirkungsenergien zwischen den Sauerstoffliganden und den *d*-Orbitalen des Cu^{2+} -Ions wurden dabei durch eine σ -Wechselwirkung ($e_{\sigma} \sim d(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}$ [304]) und zwei π -Wechselwirkungen ($e_{\pi x} = e_{\pi y} = \frac{1}{4} e_{\sigma}$) berücksichtigt, unabhängig von der Koordinationssphäre der Liganden. Die berechneten Elektronenübergänge waren im Vergleich zur Positionierung der breiten beobachteten Absorptionsbande zwischen $6000 \leq \tilde{\nu} \leq 17000 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 10.7) um etwa 3000 cm^{-1} rotverschoben.

Die Blauverschiebung der beobachteten Absorptionsbande im Vergleich zu den nach dem isotropen Modell berechneten Energiedifferenzen sowie im Vergleich zu dem UV/Vis/nIR-Spektrum des farblosen $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [290] kommt aufgrund der teilweise Unterdrückung des π -Bindungsanteils zwischen Kupfer und Sauerstoff zustande und steht im Einklang mit anderen literaturbekannten Beispielen, in welchen die Koordinationszahl von Sauerstoff K.Z.(O^{2-}) > 2 [305, 306, 307]. Beim zweiten Modellierungsversuch wurde unter der Annahme von sp^3 -Hybridisierung der Liganden (vier Koordinationsstellen am Sauerstoff) eine „anisotrope“ Rechnung unter Berücksichtigung des sogenannten „second sphere ligand“ Effekts durchgeführt. Die Wechselwirkungsenergien $e_{\pi x}$ und $e_{\pi y}$ wurden dabei gleich Null gesetzt. Dabei wurde eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Elektronenübergängen erreicht. In Tabelle 10.7 sind die für Rechnungen verwendeten AOM-Parameter zusammengefasst. Die gleichen Startwerte B , C , ζ , e_{π} und e_{ds} wurden zur Simulation von Energiedifferenzen für die übrigen Chromophore [Cu_2O_7], [Cu_3O_7] ... [Cu_6O_7] verwendet.

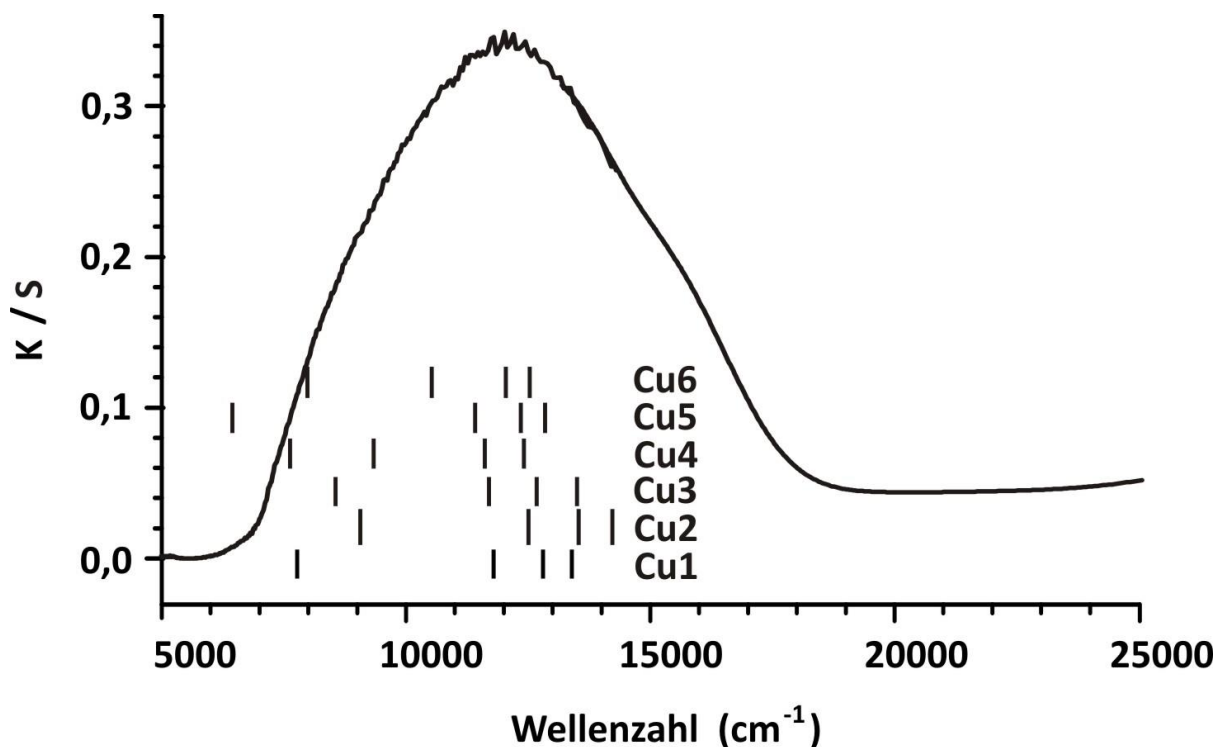


Abbildung 10.7 UV/vis/nIR Remissionsspektrum von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4 : \text{Ba}_2\text{SO}_4 = 1 : 5$ bei $\vartheta = 295 \text{ K}$; senkrechte Linien markieren im Rahmen des AOMs berechnete Elektronenübergänge für Chromophore Cu1-Cu7; vgl. Tabelle 10.7 für AOM Parameter.

Tabelle 10.7 $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$. AOM-Parameter, verwendet bei den Modellrechnungen für die sechs $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_7]$ -Chromophore (vgl. Abbildung 10.4).

B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	ζ (cm^{-1})	$e_{\sigma, \text{max}}$ (cm^{-1}) ^{a)}	$e_{\sigma, \text{min}}$ (cm^{-1}) ^{b)}	e_{π} (cm^{-1})	e_{ds} (cm^{-1})
992	3770	664	5806	378	0	0

^{a)} Berechnet auf Basis von $e_{\sigma, \text{max}}(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}) \approx d_{\text{min}}(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}$ [290]; $d_{\text{min}}(\text{Cu6-O7}) = 1,887 \text{ \AA}$.

^{b)} Berechnet auf Basis von $e_{\sigma, \text{min}}(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}) \approx d_{\text{max}}(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O})^{-5,0}$ [290]; $d_{\text{max}}(\text{Cu4-O5}) = 3,256 \text{ \AA}$.

10.3 Diskussion

Das anvisierte Lithium-kupfer(II)-phosphat „ $\text{LiCu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ “ konnte trotz zahlreicher Experimente entlang des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ nicht erhalten werden. Dafür wurde im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen ein neues, lithiumenthaltendes Orthophosphat $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ entdeckt und kristallographisch charakterisiert.

Im Vergleich zu den anderen, bereits bekannten quaternären Lithium-kupfer(II)-phosphaten, weist $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ ungewöhnliche kristallchemische Merkmale auf. Zum einen zeichnet sich die Struktur von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ durch das Vorliegen von unregelmäßigen Polyedern $[\text{CuO}_{4+3}]$ und $[\text{CuO}_{5+2}]$ aus. Im Vergleich dazu enthalten andere bekannte ternäre Phosphate $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [290, 291], $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [202], $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [292], $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [293], $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [294], $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ [295] und quaternäre Phosphate $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$ [25], $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ [33] $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [27, 28] die verzerrten Oktaeder $[\text{CuO}_{4+2}]$ und/oder Polyeder $[\text{CuO}_5]$ in deren Kristallstrukturen. Zum anderen weist die Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ zwei Arten der Fehlordnung auf. Die Substitutionsfehlordnung $\text{Cu}^{2+}/\text{Li}^+$ wird auf den Metalllagen *M4-M6* beobachtet. Die Position *Li7* ist gesplittet.

Im Vergleich zum *spin-only* Wert $\mu_{\text{s.o.}}$ für Cu^{2+} zeigt $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ ein auffällig niedriges magnetisches Moment μ_{eff} . Möglicherweise steht dieser Befund in einem Zusammenhang mit einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen der Kupferatome, die sich an der Ausbildung von Tetrameren beteiligen. Allerdings ist das Aufrechterhalten einer antiferromagnetischen Kopplung bei Raumtemperatur sehr ungewöhnlich. EPR- und magnetische Messungen bei hohen Temperaturen wären im Hinblick auf die Untersuchung möglicher Wechselwirkung zwischen Kupferatomen im Orthophosphat aufschlussreich. Ein Modell zu Ausrichtungen der Elektronenspins der Cu^{2+} -Ionen in $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ könnte ebenfalls einen Ansatz zur Klärung des experimentellen Befunds liefern. Andererseits dürfte die Modellierung aufgrund der Substitutionsfehlordnung $\text{Li}^+/\text{Cu}^{2+}$ in

$\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ sehr komplex sein. Sie wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht durchgeführt.

Das Remissionsspektrum von Lithium-kupfer(II)-orthophosphat zeigt eine breite Absorptionsbande im Spektralbereich $6000 \leq \tilde{\nu} \leq 17000 \text{ cm}^{-1}$. Die Bandenverbreiterung kommt aufgrund der Überlagerung von mehreren Banden, die sich wegen der verschiedenen Elektronenübergängen in den Chromophoren $[\text{Cu1O}_{4+3}]$, $[\text{Cu2O}_{4+3}]$, $[\text{Cu3O}_{4+3}]$, $[\text{Cu4O}_{5+2}]$, $[\text{Cu5O}_{5+2}]$ und $[\text{Cu6O}_{4+3}]$ ergeben, zustande. Aufgrund der mehreren Chromophoren mit niedriger Symmetrie war eine Auswertung und Interpretation des Elektronenspektrums im Rahmen der klassischen Ligandenfeldtheorie nicht möglich. Die $d-d$ -Elektronenübergänge wurden im Rahmen des Angular Overlap Modells berechnet. Die dafür verwendeten Parameter B , C , ζ und e_σ wurden aus der Modellrechnung für das farblose $\text{CuP}_4\text{O}_{11}$ [290] übernommen. Eine Berücksichtigung der zweiten Koordinationssphäre um die Liganden war erforderlich um eine gute Anpassung der Modellierung an das beobachtete UV/vis/nIR-Spektrum zu erlauben.

11 Lithium-kupfer(I)-orthophosphate

11.1 Einleitung

In den Kapiteln 6 bis 8 dieser Arbeit wurde über die Ergebnisse neuer Untersuchungen zu quasi-ternären Systemen $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$ ($M: \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) berichtet. Für einige der dort unter Gleichgewichtsbedingungen auftretenden Phasen wurde die Möglichkeit zur elektrochemischen Delithiierung nachgewiesen [111, 113, 114, 115, 213, 216, 266]. Trotzdem wird zurzeit außer LiFePO_4 kein anderes polynäres Phosphat in kommerziell erhältlichen Lithiumionenbatterien genutzt.

Dabei zeichnet sich ein geeignetes Kathodenmaterial vor allem durch eine möglichst hohe Spannung gegenüber der Anode und eine hohe Kapazität aus. Wie die Ergebnisse der Berechnungen [34] zeigen, sollten auch lithiumenthaltende Phosphate des einwertigen Kupfers diese Anforderungen erfüllen und gleichzeitig mit der Redoxstabilität der zurzeit verwendeten Elektrolytlösungen ($U_{\text{max}} \approx 5 \text{ V}$ [265]) verträglich sein. Darüber hinaus bieten Kupfer(I)-Verbindungen Vorteile gegenüber den cobalt- und nickelhaltigen Materialien in Bezug auf gesundheitliche und ökologische Faktoren.

Trotz der scheinbar auf der Hand liegenden Vorzüge von Lithium-kupfer(I)-phosphaten als Kathodenmaterialien sind entsprechende Verbindungen in der Literatur bislang ebenso unbekannt wie Informationen zu deren Synthese und strukturellen Charakterisierung. Wesentlicher Grund für die fehlenden Kenntnisse dürfte die Neigung zur Disproportionierung in Kupfer(II)-phosphat und elementares Kupfer sein. Entsprechende Ergebnisse von Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Cu} / \text{P} / \text{O}$ wurden bereits 1993 von ÖZALP berichtet [308].

Zu den kristallographisch charakterisierten polynären Phosphaten mit einwertigem Kupfer zählt das gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ [38], das Farbpigment aus der Apatit-Strukturfamilie $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{CuO}_2)_{0,333}$ [48], der Leuchtstoff $\text{Cu}^{\text{I}}_{0,5}\text{Mn}^{\text{II}}_{0,25}\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [47] und die unter dem Akronym CUSICON (**Cu**⁺ superionic **con**ductor) bekannten Phosphate $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_3)_3$ [39], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [40], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [41], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cr}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [42], $\text{Cu}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [46], $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Sc}^{\text{III}}\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ [43], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [44], $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Hf}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_3$ [45] und $\text{Cu}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) [46]. Zur Erweiterung des Kenntnisstands wurden in der vorliegenden Arbeit Gleichgewichtsuntersuchungen auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ durchgeführt.

Die ternären Verbindungen LiPO_3 [197], $\text{Li}_6(\text{PO}_3)_6$ [309], $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [195, 196], Li_3PO_4 [194, 193] und $\text{LiCu}^{\text{I}}\text{O}$ [49] waren zu Beginn der Untersuchungen im System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ bekannt und kristallographisch charakterisiert. Zu quaternären Lithium-kupfer(I)-phosphaten waren bis auf eine Stabilitätsberechnung mittels DFT für die Zusammensetzung „ $\text{Li}_5\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PO}_4)_2$ “ [34] keine Information in der Literatur vorhanden. Für dieses hypothetische Orthophosphat sagten CEDER *et al.* eine LISICON-ähnliche Struktur (Li^+ superionic conductor, $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ [310]) voraus. Mittels der gezielten Synthese von Pentalithium-kupfer(I)-orthophosphat wurde der Grundstein für eine Reihe weiterer Versuche entlang des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}_3\text{PO}_4$ gelegt (vgl. Abbildung 11.1 und Tabelle 11.1).

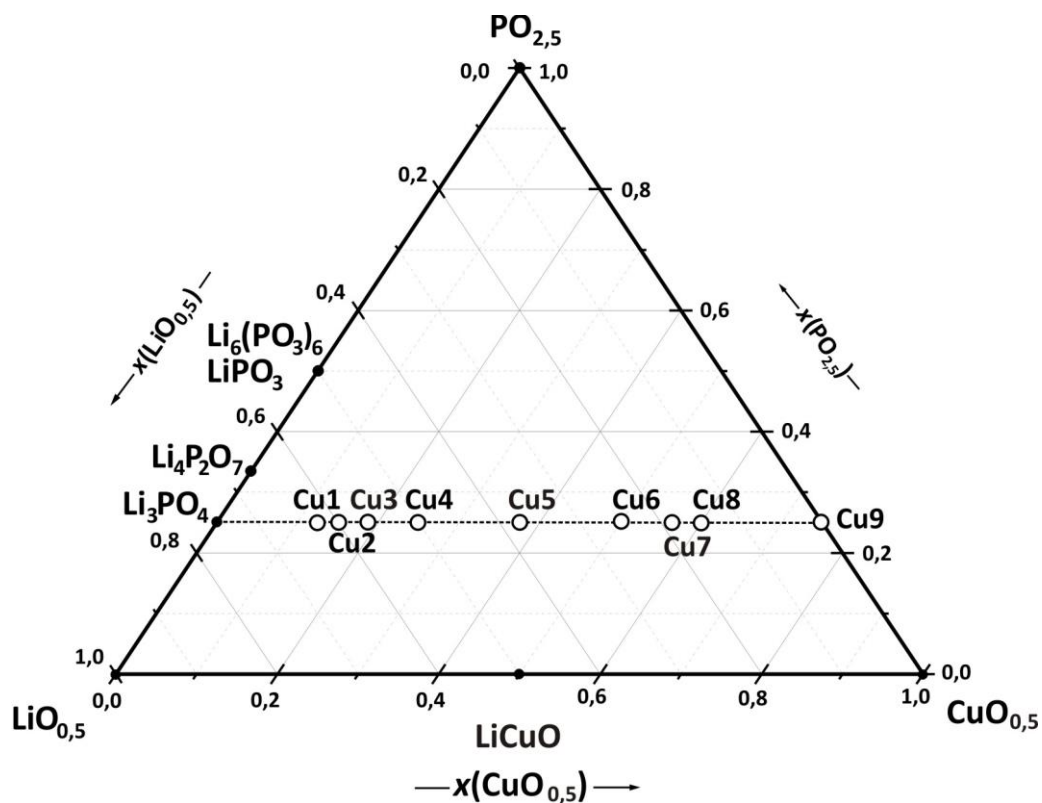


Abbildung 11.1 Übersicht zum quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ mit den bekannten Phasen (schwarze Kreise) und durchgeführten Experimenten Cu1-9 (offene Kreise).

11.2 Synthese und Charakterisierung

Alle Hochtemperatursynthesen wurden aufgrund der Oxidierbarkeit von Kupfer(I) an Luft in evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. Hierzu wurden geeignete Edukte in den gewünschten Stoffmengenverhältnissen eingewogen, miteinander verrieben, für zwölf Stunden im Trockenschrank bei $\vartheta = 100\text{ °C}$ getrocknet und anschließend zu barrenförmigen

Tabletten ($V \approx 2 \times 4 \times 13 \text{ mm}^3$, $m \approx 250 \text{ mg}$) gepresst und in ausgeheizten Kieselglasampullen unter Vakuum eingeschmolzen. In Vorversuchen (vgl. Abschnitt 10.2) hatte sich die Zugabe von elementarem Iod als Mineralisator zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung als nachteilig erwiesen. Iod führt zur Oxidation des einwertigen Kupfers (zu $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$ bzw. zu $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$) bei gleichzeitiger Bildung von CuI (vgl. Gl. 10.1 b). Alle Experimente wurden unter isothermen Bedingungen im selben Laborkammerofen durchgeführt. Aufgrund eines vergleichsweise niedrigeren Schmelzpunktes der lithiumphosphatreichen Phasen erforderten Experimente für die Einwaagen Cu1-4 eine vergleichsweise mildere Umsetzungstemperatur bei gleichzeitig längerer Reaktionsdauer. Das Fortschreiten der Umsetzung konnte anhand der visuell beobachtbaren Farbeveränderung im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen verfolgt werden. Nach der Beendigung der Experimente wurden die noch heißen Ampullen unter fließendem, kaltem Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Alle erhaltenen Bodenkörper wurden zur Identifizierung als feingemahlene Pulver mithilfe einer *IP*-Guinier-Kamera untersucht. Die weitergehende Charakterisierung der erhaltenen Feststoffe erfolgte mittels Beugungsexperimente an ausgesuchten Kristallen sowie mittels ^{31}P MAS-NMR Untersuchungen. Repräsentative Experimente zur Synthese der Lithiumkupfer(I)-phosphate mit Angaben zu den Stoffmengen- und Massenverhältnissen der Edukte sowie zur Farbe und zu den Zusammensetzungen der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst.

Tabelle 11.1 Experimente entlang des quasi-binären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ mit Angaben zu den Edukten, Umsetzungstemperatur ϑ ($^{\circ}\text{C}$) und Reaktionsdauer t (Tage). *Nr.* steht für die Position der Einwaage im Phasendreieck, x ist der Anteil von Cu^+ bezogen auf $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$.

<i>Nr.</i>	x	Einwaage (mmol), (mg)	ϑ , t	Farbe ^{a)}	Bodenkörper nach Guinieraufnahmen ^{b)}
Cu1	0,5	$\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Cu}_2\text{O}$ 1 / 0,5 / 0,5 115,8 / 100,9 / 71,5	625, 6	hellgrau	Phase 1 ^{c)} , Cu ^{d)}
Cu2	0,6	$\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Cu}_2\text{O}$ 1 / 0,75 / 0,75 81,1 / 105,9 / 75,1	600, 14	beige	Phase 1 ^{c)} , Cu ^{d)}
Cu3	0,75	$\text{Li}_3\text{PO}_4 / \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Cu}_2\text{O}$ 2 / 3 / 3 231,6 / 605,1 / 429,3	650, 14	beige	Phase 1 ^{c)} : Phase 2 ^{c)} (6:4) ^{e)} Cu ^{d)} , Li₂CuP₂O₇ ^{d)}
Cu4	1,0	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Cu}_2\text{O}$ 1 / 1 201,7 / 143,1	650, 14	hellgelb	Phase 2 ^{c)} , Cu ^{d)} , Li₂CuP₂O₇ ^{d)}

Fortsetzung Tabelle 11.1:

Cu5	1,5	LiPO₃ / Li₄P₂O₇ / Cu₂O 1 / 0,5 / 1,5 85,9 / 100,8 / 214,6	700, 11	dunkel- grau	Phase 2^{c)}, Cu^{d)}, Li₂CuP₂O_{7^{d)}}
Cu6	2,0	LiPO₃ / Cu₂O 1 / 1 85,9 / 143,1	700, 3	orange	Phase 3^{c)}, Cu^{d)}, Li₂CuP₂O_{7^{d)}}
Cu7	2,25	Li₃PO₄ / Cu / Cu₃(PO₄)₂ 0,5 / 2,25 / 0,75 58,0 / 143,0 / 268,0	700, 3	hellbraun	Phase 3^{c)}, Cu^{d)}
Cu8	2,4	Li₃PO₄ / Cu / Cu₃(PO₄)₂ 1 / 6 / 2 46,0 / 152,2 / 302,0	700, 5	dunkel- braun	Phase 3^{c)}, Cu^{d)}
Cu9	3,0	Cu / Cu₃(PO₄)₂ 3 / 1 190,6 / 380,6	900, 3	walnuss	Phase 3^{c)}, Cu^{d)}

a) Die Farbe der feingemahlene Produkte entsprechend dem visuellen Eindruck der Autorin (vgl. Abbildung 11.2) in Anlehnung an die Farbtabelle (vgl. Abbildung 1.1).

b) Die gleichnamigen Phasen weisen ähnliche Beugungsmuster mit etwas verschobenen Reflexlagen und unterschiedlichen Reflexintensitäten auf.

c) *Phase 1*: Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) in *Pnma*; *Phase 2*: Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (0,9 ≤ x ≤ 1,8) in *Pmn2₁*; *Phase 3*: Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (2,0 ≤ x ≤ 2,8) in *P3̄*.

d) Verbindungen, die als Verunreinigung mit weniger als 5 Gew. % in den Proben enthalten sind.

e) Die quantitative Phasenanalyse wurde mithilfe des Programms Match! [150] durchgeführt.



Abbildung 11.2 Fotografien der feingemahlene Bodenkörper Cu1 bis Cu9.

Infolge der Gleichgewichtsuntersuchungen entlang des quasi-binären Schnitts Li₃PO₄-Cu^I₃PO₄ wurden drei Phasen Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ mit breiten Homogenitätsbereichen (*Phase 1*: 0 ≤ x ≤ 0,7; *Phase 2*: 0,9 ≤ x ≤ 1,8; *Phase 3*: 2,0 ≤ x ≤ 2,8) entdeckt. Repräsentative *IP*-Guinieraufnahmen zeigen an, dass neben den thermodynamisch stabilen Phasen Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ noch Cu, Li₂Cu^{II}P₂O₇ und Cu^ICu^{II}PO₄ als geringfügige Verunreinigungen vorliegen (vgl. Abbildung 11.3). Nach Aussage der *IP*-Guinieraufnahmen ist die *Phase 1* Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (0 ≤ x ≤ 0,7) isotyp zu HT- bzw. β-Li₃PO₄ [193] (vgl. Abbildung 11.4). Mischkristalle der *Phase 2* Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (0,9 ≤ x ≤ 1,8) wurden im Temperaturbereich 650 ≤ *ϑ* ≤ 700 °C erhalten und sind isotyp zu LT bzw. α-Li₃PO₄ [194] (vgl. Abbildung 11.5). Offenbar wird die thermische Stabilität des LT-Li₃PO₄ Strukturtyps durch die teilweise Substitution von Li⁺ durch Cu⁺ hin zu höheren Temperaturen erhöht.

Die Probe der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_4$ mit $x = 0,75$ besteht aus *Phase 1* und *Phase 2*, die in einem Volumenverhältnis von etwa 6 : 4 (semiempirische Phasenanalyse mithilfe von Match! [150]) vorliegen.

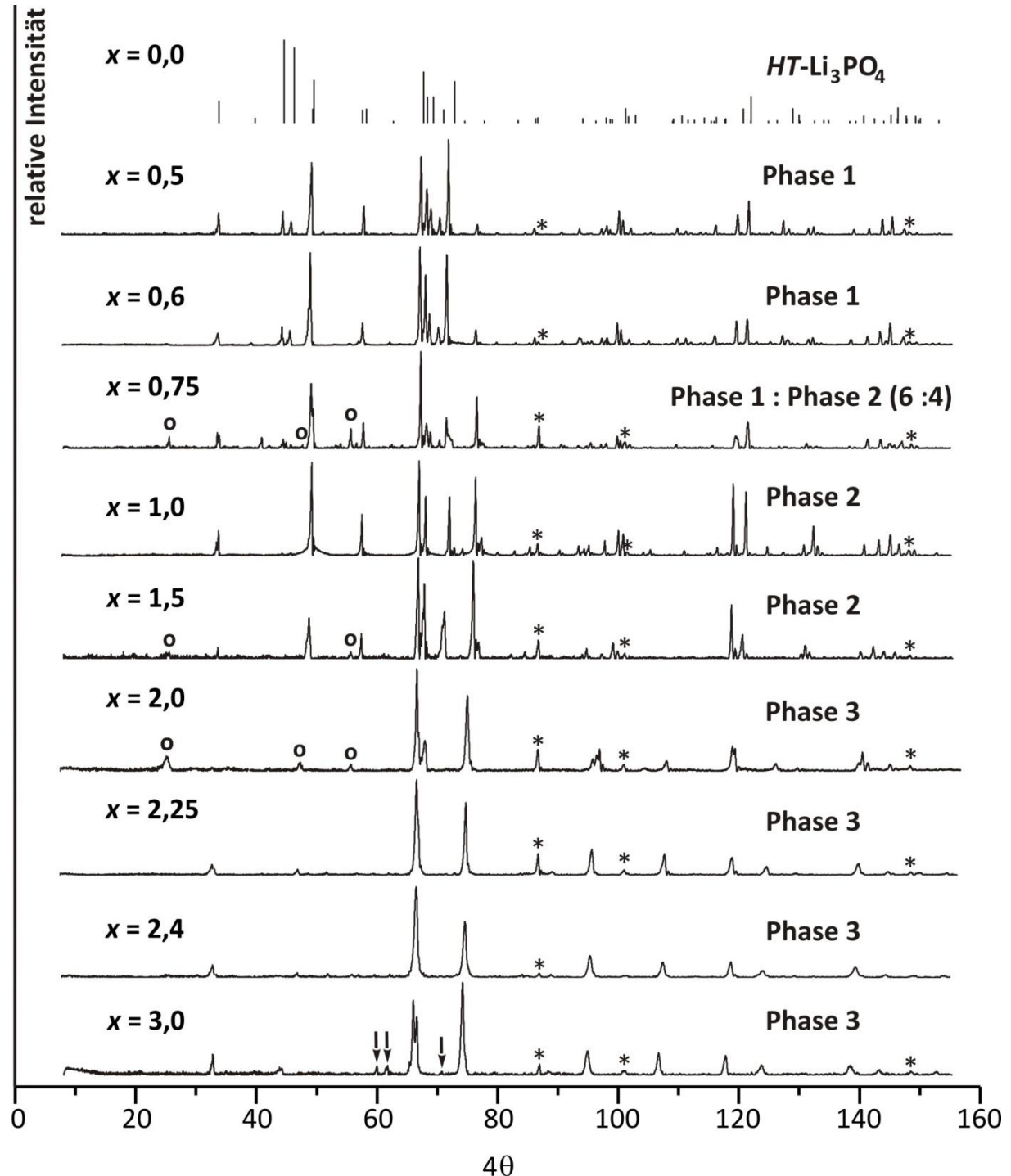


Abbildung 11.3 Simuliertes Diffraktogramm von *HT-Li₃PO₄* [193] (oben) sowie IP-Guinieraufnahmen der Bodenkörper $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_4$ (Experimente Cu1-Cu9). Pfeile markieren Reflexe von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ [38], (*) markieren Reflexe von Cu [311], (o) markieren Reflexe von $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ [28].

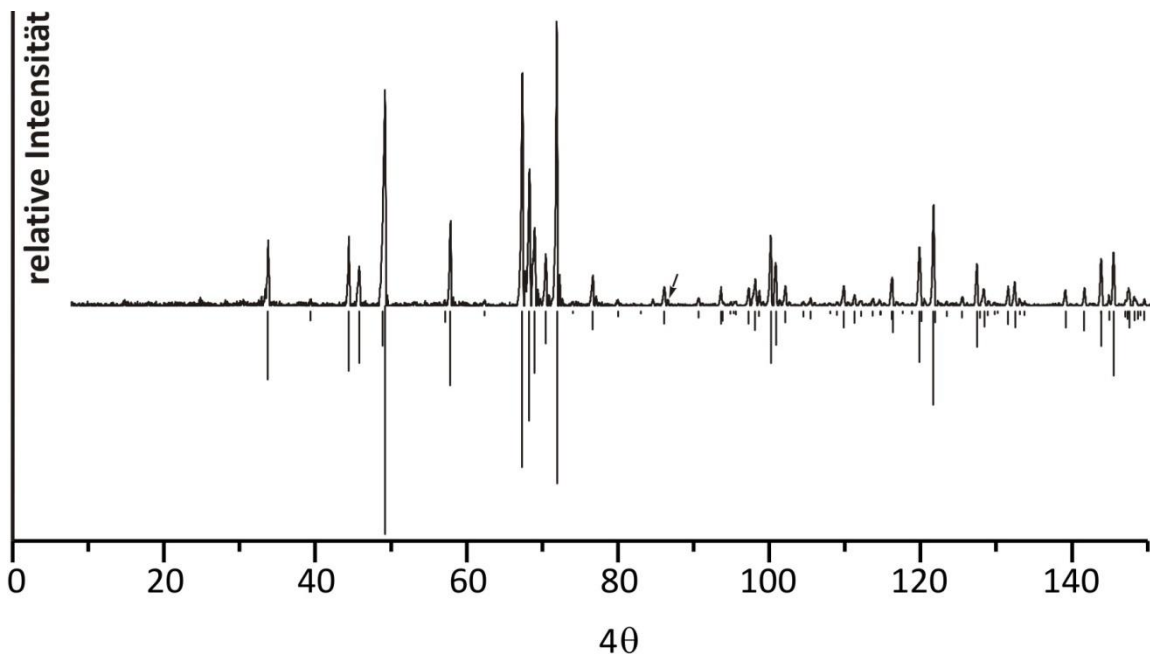


Abbildung 11.4 *IP*-Guinieraufnahme von *Phase 1* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,5$) sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}\text{PO}_4$ [diese Arbeit]. Der schwarze Pfeil markiert den stärksten Reflex von Cu [311].

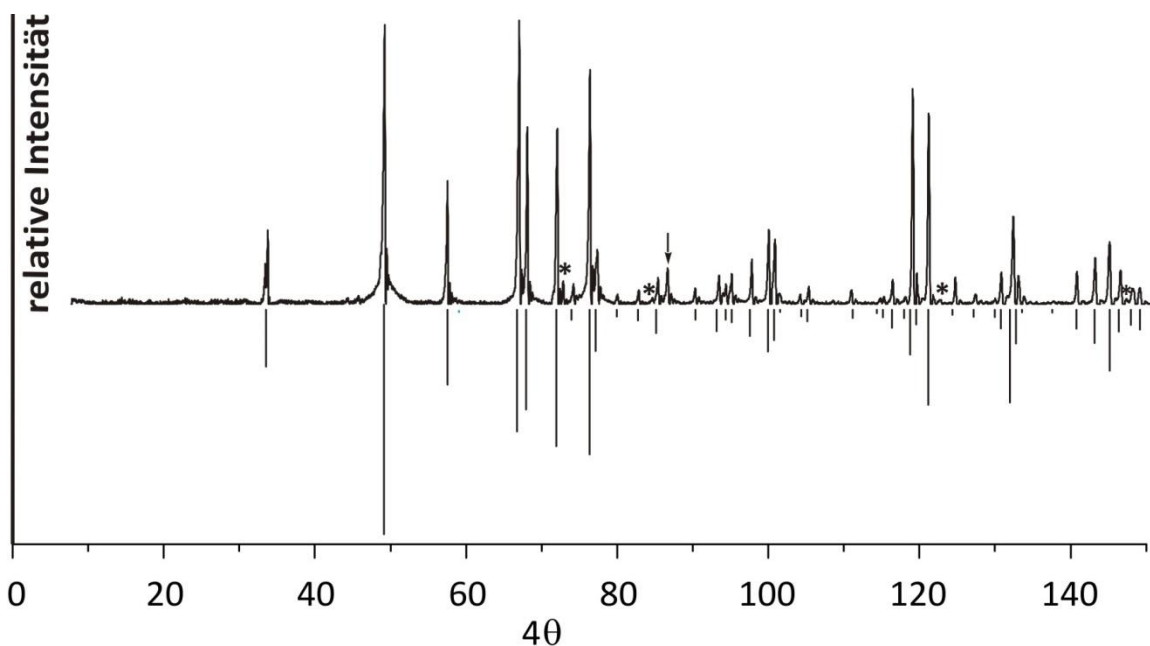


Abbildung 11.5 *IP*-Guinieraufnahme von *Phase 2* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $x = 1$) sowie simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}\text{PO}_4$ [diese Arbeit]. Der schwarze Pfeil markiert den stärksten Reflex von Cu [311]; Sternchen (*) markieren die stärksten Reflexe von Cu_2O [312].

Die rotbraune Farbe der Pulver nomineller Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 3,0$) unterscheidet sich deutlich von dem grau-beigen Farbton der Orthophosphate $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,5$) und zeigt bereits die Bildung der dritten kupferreichen Mischkristallreihe, *Phase 3*, an. Die Beugungsmuster von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 2,8$) zeigen nur entfernte Ähnlichkeit mit den Pulverdiffraktogrammen von *Phase 1* und *Phase 2* (vgl. Abbildung 11.3). Gleichzeitig

zeigen diese eine gute Übereinstimmung mit Beugungsmustern von Proben mit der nominellen Zusammensetzung " Cu_3PO_4 ". Das reine Kupfer(I)-orthophosphat ist bei $\vartheta \leq 800$ °C thermodynamisch instabil und disproportioniert in Cu und $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (vgl. Abbildung A37, Anhang A). Mikrokristalline Proben von Cu_3PO_4 mit nur geringer Verunreinigung durch die thermodynamisch stabilen Nachbarphasen konnten durch Abschrecken von homogenen Schmelzen von $\vartheta = 900$ °C auf Raumtemperatur erhalten werden. Scheinbar reichen bereits kleine Mengen von Lithium ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 2,5$), um den Cu_3PO_4 -Strukturtyp thermodynamisch gegen Disproportionierung zu stabilisieren. Entfernte Ähnlichkeit wurde zwischen dem Beugungsmuster von Cu_3PO_4 und jenem von kubischem Silber(I)-orthophosphat [313] beobachtet. Das im Rahmen der vorliegenden Dissertation vorgeschlagene trigonale Strukturmodell für Cu_3PO_4 ist jedoch deutlich anders (vgl. Abschnitt 11.2.2). Die Gitterparameter für die verschiedenen Zusammensetzungen $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ (Phase 1: $0 \leq x \leq 0,7$; Phase 2: $0,9 \leq x \leq 1,8$; Phase 3: $2,0 \leq x \leq 2,8$) wurden entweder durch Indizierung der entsprechenden Pulverdiffraktogramme (vgl. Tabelle B16 bis Tabelle B18, Anhang B) oder aus Einkristalluntersuchungen (vgl. Abschnitte 11.2.1 bis 11.2.2) erhalten und sind in Tabelle 11.2 zusammengefasst.

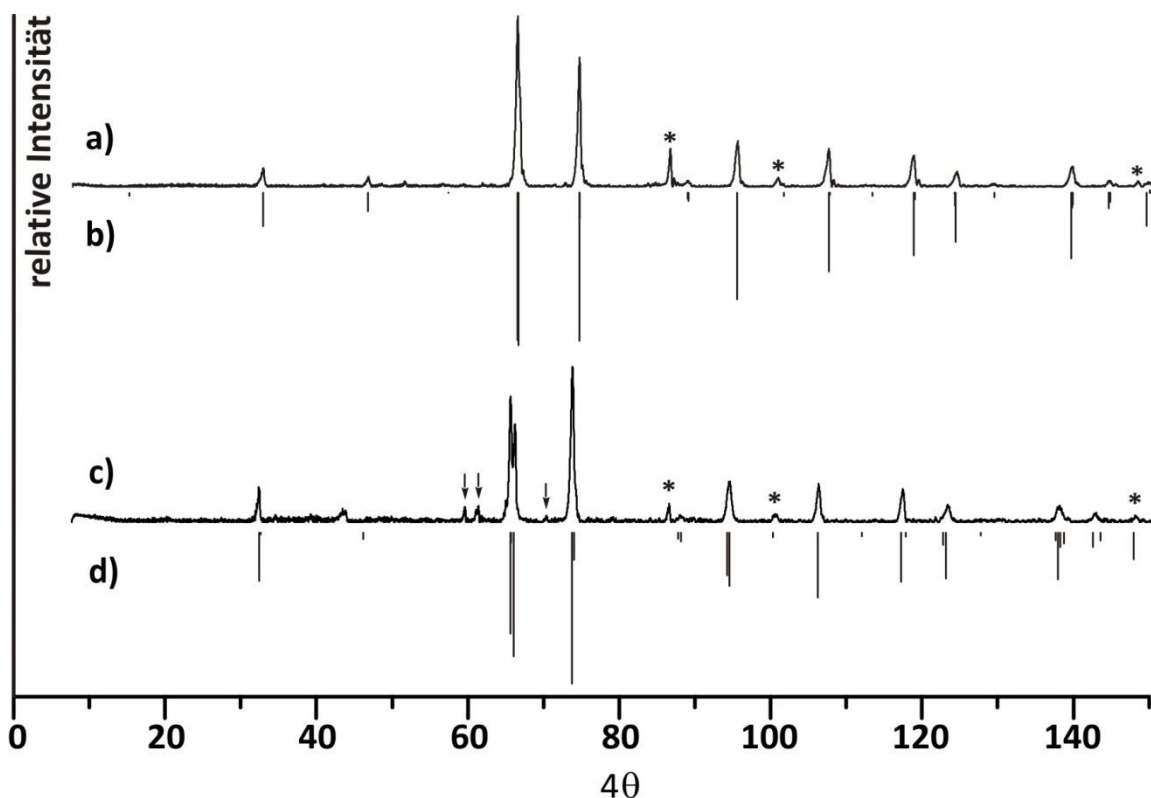


Abbildung 11.6 IP-Guinieraufnahmen von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 2,25$) (a) und Cu_3PO_4 (c) sowie simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}\text{PO}_4$ (b) und Cu_3PO_4 (d) [$P\bar{3}$, $Z = 2$, diese Arbeit]. Pfeile markieren Reflexe von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ [38], (*) markieren Reflexe von Cu [311].

Tabelle 11.2 Gitterparameter und molare Zellvolumina von HT-Li₃PO₄, Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ (x = 0,4, 0,6, 0,95, 2,25, 2,4) und Cu^I₃PO₄.

Li _{3-x} Cu ^I _x PO ₄	Raumgruppe	Gitterparameter (Å)	V _{mol} (Li _{3-x} Cu ^I _x PO ₄) (Å ³ ·mol ⁻¹)
HT-Li ₃ PO ₄ [193]	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 10,490(3) <i>b</i> = 6,120(2) <i>c</i> = 4,9266(7)	79,02
Li _{2,6} Cu ^I _{0,4} PO ₄ ^{a)}	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 10,4612(2) <i>b</i> = 6,1690(3) <i>c</i> = 4,9854(2)	80,43
Li _{2,4} Cu ^I _{0,6} PO ₄ ^{b)}	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 10,510(2) <i>b</i> = 6,176(1) <i>c</i> = 5,0053(7)	81,22
Li _{2,05} Cu ^I _{0,95} PO ₄ ^{a)}	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>a</i> = 6,2113(8) <i>b</i> = 5,2597(7) <i>c</i> = 4,9904(5)	81,52
Li _{0,75} Cu ^I _{2,25} PO ₄ ^{b)}	<i>P</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 6,233(2) <i>c</i> = 5,382(3)	90,55
Li _{0,60} Cu ^I _{2,40} PO ₄ ^{a)}	<i>P</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 6,233(2) <i>c</i> = 5,397(3)	90,79
Cu ^I ₃ PO ₄ ^{b)}	<i>P</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 6,284(3) <i>c</i> = 5,408(5)	92,47

a) Die Zusammensetzung und die Gitterparameter wurden aus Einkristalluntersuchungen erhalten.

b) Die Gitterparameter wurden durch eine Indizierung der Pulverdiffraktogramme erhalten.

Die Zunahme der Zellvolumina von Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ mit steigendem Gehalt an Cu⁺-Ionen (x) steht im Einklang mit der fortschreitenden Substitution von kleineren Li⁺-Ionen ($r(\text{Li}^{+[\text{t}]}) \approx 0,59 \text{ \AA}$) durch größere Cu⁺-Ionen ($r(\text{Cu}^{+[\text{t}]}) \approx 0,60 \text{ \AA}$) [219].

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen von *Phase 1*, *Phase 2* und *Phase 3* wurden aus den entsprechenden Bodenkörpern Kristalle mit möglichst gut ausgebildeten Flächen ausgesucht und am κ -CCD Diffraktometer untersucht. Nähere Details und Ergebnisse dazu sind in den Abschnitten 11.2.1 und 11.2.2 zusammengefasst und werden anschließend in Abschnitt 11.3 diskutiert.

11.2.1 Kristallstrukturanalysen der Phasen 1 (Li_{2,6}Cu^I_{0,4}PO₄) und 2 (Li_{2,05}Cu^I_{0,95}PO₄)

Zur Kristallstrukturuntersuchung der lithiumreichen *Phasen 1* und *2* sowie zur Bestimmung der Li⁺/Cu⁺ Ionenverteilung innerhalb der Elementarzellen wurden geeignete Kristalle aus den Experimenten Cu1 (Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ mit x = 0,5) und Cu4 (Li_{3-x}Cu^I_xPO₄ mit x = 1,0) verwendet. Die Datensammlung erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer und wurde durch das diffraktometereigene Programm COLLECT (Bruker AXS BV, 1997-2004) gesteuert. Mithilfe

des Messprogramms HKL SCALEPACK [242] wurden für die vermessenen Kristalle die Gitterparameter $a = 10,4946(3) \text{ \AA}$, $b = 6,1690(3) \text{ \AA}$ und $c = 4,9854(2) \text{ \AA}$ ($V = 322,7(6) \text{ \AA}^3$) bzw. $a = 6,2113(8) \text{ \AA}$, $b = 5,2597(7) \text{ \AA}$, $c = 4,9904(5) \text{ \AA}$ ($V = 163,0(3) \text{ \AA}^3$) bestimmt. Zur Datenreduktion wurde die Software HKL DENZO [242] verwendet. Die Struktur der *Phase 1* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,5$) wurde über direkte Methoden mithilfe des Programms SHELXS-97 in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) gelöst und anschließend unter Verwendung des Programms SHELXL [162] verfeinert. Für den Datensatz der *Phase 2* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $x = 1,0$) wurde durch die Software HKL DENZO [242] die orthorhombische Raumgruppe *P222* (Nr. 16) zur Kristallstrukturlösung vorgeschlagen. Die mithilfe des Programms WinGX [243] durchgeführte Analyse der Auslöschungsbedingungen im Datensatz von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $x = 1,0$ lieferte zwei Raumgruppenvorschläge: die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe *Pmn2₁* (Nr. 31) und die zentrosymmetrische Raumgruppe *Pmnm* (Nr. 59). Die CFOM (*combine figures of merit*) Faktoren für die beiden Vorschläge waren nahezu gleich. Die Kristallstruktur der *Phase 2* wurde schließlich über direkte Methoden in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnm2₁* (Nr. 31) gelöst, da bereits bei röntgenographischen Untersuchungen an Pulverproben eine große Ähnlichkeit zwischen dem Beugungsmuster von *Phase 2* und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von *LT-Li₃PO₄* (*Pmn2₁*, $Z = 2$ [194]) festgestellt worden war. Das Auftreten einer höher symmetrischen Raumgruppe *Pmnm* in der Raumgruppenvorschlagsliste steht in einem Zusammenhang mit der racemischen Verzwilligung des untersuchten Kristalls, welche sich im Verlauf der Verfeinerung durch einen Flack-Parameter $x = 0,47$ bemerkbar machte [275]. Durch die Anwendung des Zwillingsgesetzes TWIN -100 0-10 00-1 (SHELXL [162]) wurde das Verhältnis der racemischen Zwillingsanteile auf einen BASF-Wert von $0,48(2)$ verfeinert.

Bei der Verfeinerung der beiden Kristallstrukturen wurden die Metallpositionen zunächst nur durch Lithiumatome besetzt. In den nächsten Verfeinerungsschritten wurde sukzessive die Mischbesetzung aller Metalllagen mit Lithium und Kupfer berücksichtigt. Durch die Befehle EXYZ und EADP (SHELXL [162]) wurden die Lagen und die Auslenkungsparameter dieser Atompositionen gekoppelt verfeinert. Nach jedem Verfeinerungsschritt wurde die Qualität der Verfeinerung anhand der Werte der Auslenkungsparameter, der interatomaren Abstände, der Restelektronendichte sowie der Gütefaktoren kontrolliert und das Wichtungsschema optimiert. Auf den mischbesetzten Lagen *M1* und *M2* in $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,5$) wurden 3 bzw. 34% Kupfer gefunden. Ungeachtet, dass der Besetzungsfaktor für Kupfer

auf *M1* sehr klein ist, scheint die Mischbesetzung dieser Lage signifikant für die Verfeinerung zu sein. Im Vergleich zu einem Strukturmodell mit ausschließlich Lithium auf dieser Lage, zeichnet sich das Strukturmodell für die *Phase 1* mit der Substitutionsfehlordnung auf allen Metalllagen durch deutlich bessere Güterfaktoren aus. Im verfeinerten Strukturmodell der *Phase 2* $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ ($x = 1,0$) wurden auf den mischbesetzten Lagen *M1* und *M2* 9 bzw. 76% Kupfer gefunden.

Alle Atompositionen konnten mithilfe des Befehls ANIS (SHELXL [162]) anisotrop verfeinert werden. Das Wichtungsschema wurde in den letzten Verfeinerungsdurchläufen optimiert. Die erhaltenen Summenformeln $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}\text{PO}_4$ für *Phase 1* und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}\text{PO}_4$ für die *Phase 2* stehen im Einklang mit den nominellen Zusammensetzungen $\text{Li}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_2\text{Cu}\text{PO}_4$ der experimentellen Ansätze Cu1 und Cu4.

Die Kristallstrukturen wurden auf einen $R_1 = 2,31\%$ bzw. $R_1 = 3,97\%$, $wR_2 = 6,22\%$ bzw. $wR_2 = 10,78\%$ und $S = 1,115$ bzw. $S = 0,978$ verfeinert. Alle Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 11.3 aufgeführt. Lageparameter, Auslenkungsparameter sowie ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabellen 11.4-11.9 zusammengestellt.

Tabelle 11.3 $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten sowie Information zur Strukturanalyse.**I. Kristallographische Daten**

Formel	$\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$	$\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)	$Pnm2_1$ (Nr. 31)
a (Å)	10,4612(2)	6,2113(8)
b (Å)	6,1690(3)	5,2597(7)
c (Å)	4,9854(2)	4,9904(5)
V (Å ³)	322,7(3)	163,0(3)
Z	4	2
μ (mm ⁻¹)	3,24	6,70
$D_{\text{rön}}$ (g·cm ⁻³)	2,849	3,454
Farbe	farblos	hellgelb
Kristallform	prismatisch	prismatisch
Größe (mm ³)	0,07·0,06·0,05	0,20·0,14·0,10
Molmasse (g·mol ⁻¹)	138,43	169,56
$F(000)$	328,0	164,0

II. Intensitätsmessungen (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å)

Temperatur (K)	296(2)	293(2)
Messbereich (°)	$4,53 \leq \theta \leq 34,88$	$3,87 \leq \theta \leq 34,93$
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)	numerisch (Integration)
gemessene Reflexe	3493	1776
unabhängige Reflexe	761	689
	724 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	514 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-8 \leq l \leq 9$	$-10 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-6 \leq l \leq 8$

III. Kristallstrukturlösung und Verfeinerung [157, 158, 162]

Anzahl der Parameter	46	47
$Goof$ S^a	1,115	0,979
R_{int}	0,0409	0,0575
R_1 für Reflexe mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$ ^{b)}	0,0231	0,0397
R_1 für alle unabhängigen Reflexe	0,0246	0,0557
wR_2 ^{c)}	0,0622	0,1078

$$^a) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{m - n}};$$

$$^b) R_1 = \frac{\sum \|F_o| - |F_c|\|}{\sum |F_o|};$$

$$^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Tabelle 11.4 $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} , \AA^2
Li1/Cu1	8d	0,3359(1)	-0,0003(2)	0,2017(3)	0,969(1)/0,031(1)	0,0170(5)
Li2/Cu2	4c	0,59486(6)	0,25	0,2365(1)	0,662(1)/0,338(1)	0,0208(2)
P1	4c	0,08911(3)	0,25	0,80773(7)	0,5	0,0084(1)
O1	8d	0,34121(7)	0,0467(1)	0,7982(1)	1	0,0123(2)
O2	4c	0,0501(1)	0,25	0,7122(2)	0,5	0,0152(2)
O3	4c	0,4070(1)	0,25	0,3827(2)	0,5	0,0122(2)

Tabelle 11.5 $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
(Li,Cu)1	0,0140(7)	0,0183(8)	0,0188(7)	-0,0054(5)	0,0003(5)	-0,0004(5)
(Li,Cu)2	0,0271(3)	0,0120(3)	0,0234(3)	0	0,0092(2)	0
P1	0,0081(2)	0,0077(2)	0,0095(2)	0	0,0008(1)	0
O1	0,0122(3)	0,0108(3)	0,0139(3)	0,0028(2)	-0,0003(2)	-0,0027(2)
O2	0,0084(4)	0,0125(4)	0,0248(5)	0	0,0044(4)	0
O3	0,0161(4)	0,0114(4)	0,0093(4)	0	0,0007(3)	0

Tabelle 11.6 $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$. Ausgewählte interatomare Abstände (\AA).

[M1O ₄] ^{a)}		[M2O ₄] ^{a)}		[P1O ₄]	
M1 – O3	1,938(2)	M2 – O1	1,9570(8)	P1 – O2	1,537(1)
M1 – O1	1,941(2)	M2 – O1	1,9570(8)	P1 – O3	1,544(1)
M1 – O2	1,951(2)	M2 – O3	2,102(1)	P1 – O1	1,5448(8)
M1 – O1	2,033(1)	M2 – O2	2,285(1)	P1 – O1	1,5448(8)
M1 – O1	2,988(2)	M2 – O2	2,789(1)		

^{a)} M1: $\text{Li}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}$, M2: $\text{Li}_{0,66}\text{Cu}_{0,34}$.

Tabelle 11.7 $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	U_{eq} , \AA^2
Li1/Cu1	4b	-0,2520(5)	0,3272(5)	0,7650(33)	0,906(0)/0,094(0)	0,0204(5)
Li2/Cu2	2a	0	0,8148(1)	0,76167(0)	0,240(0)/0,760(0)	0,0217(3)
P1	2a	-½	0,8204(2)	0,7663(4)	0,5	0,0094(2)
O1	4b	-0,2987(4)	0,6834(4)	0,6590(8)	1	0,0140(5)
O2	2a	-½	0,1013(6)	0,6788(9)	0,5	0,0145(7)
O3	2a	0	0,1947(6)	0,5759(9)	0,5	0,0133(7)

Tabelle 11.8 $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
(Li,Cu)1	0,020(1)	0,019(1)	0,021(1)	0	0,003(1)	0,0037(9)
(Li,Cu)2	0,0158(4)	0,0271(5)	0,0222(5)	0,0038(5)	0	0
P1	0,0069(4)	0,0087(4)	0,0124(5)	0,0003(6)	0	0
O1	0,0071(9)	0,013(1)	0,022(1)	0	0,0001(1)	0,0020(8)
O2	0,012(1)	0,013(1)	0,019(2)	0,001(1)	0	0
O3	0,017(2)	0,016(2)	0,007(2)	-0,002(1)	0	0

Tabelle 11.9 $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$. Ausgewählte interatomare Abstände (Å).

[M1O ₄] ^{a)}		[M2O ₄] ^{a)}		[P1O ₄]	
M1 – O3	1,956(9)	M2 – O1	2,045(3)	P1 – O1	1,539(3)
M1 – O1	1,969(6)	M2 – O1	2,045(3)	P1 – O1	1,539(3)
M1 – O1	1,992(18)	M2 – O2	2,128(5)	P1 – O2	1,541(4)
M1 – O2	1,992(5)	M2 – O3	2,203(4)	P1 – O3	1,547(6)
M1 – O2	3,041(18)	M2 – O2	2,942(5)		

^{a)} M1: $\text{Li}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}$, M2: $\text{Li}_{0,24}\text{Cu}_{0,76}$

11.2.2 Strukturmodell für $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ und die Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 2,8$

Die kupferreiche Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 2,8$) und vor allem ihre Grenzzusammensetzung $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ mit dem höchsten Kupfergehalt stellt chemisch gesehen eine sehr spannende Verbindung dar. Bereits im Abschnitt 11.1 wurde betont, dass bisher keine Hinweise zur Existenz und zum Strukturmodell von reinem Kupfer(I)-orthophosphat existieren. Der haselnussbraune Feststoff, welcher im Experiment Cu9 isoliert wurde, stellt das erste ternäre Phosphat mit einwertigem Kupfer dar.

Das thermodynamisch metastabile Kupfer(I)-orthophosphat kann nur durch Abschrecken von $\vartheta \geq 900$ °C auf Raumtemperatur erhalten werden. Dabei ist die Reaktionsdauer auf maximal vier Tage beschränkt ist, weil ansonsten das Ampullenmaterial wegen einer Nebenreaktion mit dem Reaktionsbodenkörper undicht wird. Aus synthesebedingten Gründen konnten von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ keine für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Da aber bereits kleine Mengen an Lithium in $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 2,8$) den Strukturtyp von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ stabilisieren, wurden zur Kristallstrukturuntersuchung ein rubinroter Kristall aus dem Experiment Cu7 ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $x = 2,25$) verwendet.

Die Kristalldatensammlung erfolgte an einem κ -CCD Diffraktometer mit einer Molybdän-Röntgenröhre (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å) und wurde durch das diffraktometereigene Programm COLLECT (Bruker AXS BV, 1997-2004) gesteuert. Eine Lösung der Kristallstruktur in der durch die Programme HKL SCALEPACK und HKL DENZO [242] vorgeschlagenen orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ (Nr. 20) mit den Gitterparameter $a = 6,2144(7)$ Å, $b = 10,804(2)$ Å, $c = 5,3629(5)$ Å ($V = 360,1(7)$ Å³) lieferte bei der Verfeinerung ein Strukturmodell mit $R_1 = 18,86$ %. Die interatomaren Abstände in diesem Strukturmodell zeigten signifikante Abweichungen gegenüber den literaturbekannten Werten $d(\text{M-O})$ und $d(\text{P-O})$ für Alkalimetall- und Übergangsmetallphosphate [1, 3]. Die Visualisierung des erhaltenen Strukturmodells wies schließlich auf ein trigonales Kristallsystem hin. Bei

zweitem Lösungsversuch wurde die Kristallstruktur über die direkten Methoden in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) mit den Gitterparametern $a = 6,223(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,3629(5) \text{ \AA}$ ($V = 179,86(7) \text{ \AA}^3$) gelöst. In dem trigonalen Strukturmodell wurde bei der Verfeinerung die Substitutionsfehlordnung Li^+/Cu^+ auf der einzigen Metalllage $M1$ berücksichtigt. Die Atomkoordinaten und die Auslenkungsparameter der mischbesetzten Lage $M1$ wurden durch die Befehle EXYZ und EADP (SHELXL [162]) gekoppelt verfeinert. Mithilfe des Befehls ANIS (SHELXL [162]) wurden alle Atompositionen anisotrop verfeinert. Nach dem das Wichtungsschema optimiert wurde, enthielt die mischbesetzte Metalllage 79% Kupfer und 21% Lithium. Die erhaltene Summenformel $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ steht im Einklang mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_{0,75}\text{Cu}_{2,25}^{\text{I}}\text{PO}_4$ des experimentellen Ansatzes Cu7 (vgl. Tabelle 11.1). Die verfeinerten interatomaren Abstände zeigen keine Auffälligkeiten und korrelieren gut mit literaturbekannten Werten für $d(M\text{-O})$ und $d(P\text{-O})$ [1, 3].

Die Kristallstruktur wurde auf $R_1 = 6,97\%$, $wR_2 = 10,78\%$ und $S = 1,115$ verfeinert. Angaben zur Datensammlung, Strukturverfeinerung, Atompositionen und Auslenkungsparametern sind in Tabelle 11.10 bis 11.13 zusammengefasst.

Tabelle 11.10 $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$. Zusammenfassung der kristallographischen Daten sowie Informationen zur Kristallstrukturverfeinerung.**I. Kristallographische Daten**

Formel	$\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$ (Nr. 147)
a (Å) ^{a)}	6,223(1)
c (Å) ^{a)}	5,3629(5)
V (Å ³)	179,86(7)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	14,22
$D_{\text{rön}}$ (g·cm ⁻³)	4,610
Farbe	rubinrot
Kristallform	Prismatisch
Größe (mm ³)	0,10·0,08·0,06
Molmasse (g·mol ⁻¹)	249,93
$F(000)$	235,0

II. Intensitätsmessungen (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å)

Temperatur (K)	296(2)
Messbereich (°)	$3,77 \leq \theta \leq 34,88$
Absorptionskorrektur	numerisch (Integration)
gemessene Reflexe	1337
unabhängige Reflexe	517
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	382
Messbereich	$-10 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-6 \leq l \leq 8$

III. Kristallstrukturlösung und Verfeinerung [157, 158, 162]

Anzahl der Parameter	26
$Goof S$ ^{a)}	1,146
R_{int}	0,0761
R_1 für Reflexe mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$ ^{b)}	0,0697
R_1 für unabhängige Reflexe ^{b)}	0,0890
wR_2 ^{c)}	0,1801

$$^a) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{m - n}};$$

$$^b) R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|};$$

$$^c) wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w \cdot (F_o^2)^2}}$$

Tabelle 11.11 $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	Lage	X	Y	Z	s.o.f.	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Cu1/Li1	6a	0,7178(3)	0,8586(2)	0,2475(3)	0,79(1)/0,21(1)	0,0253(4)
P1	2d	0,66667	0,33333	0,3109(6)	1	0,0118(7)
O1	6a	0,800(1)	0,201(1)	0,213(1)	1	0,024(1)
O2	2d	0,66667	0,33333	0,596(2)	1	0,017(1)

Tabelle 11.12 $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$. Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2).

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
(Cu,Li)1	0,032(7)	0,0205(6)	0,0261(6)	0,0036(4)	0,0066(5)	0,0155(5)
P1	0,0105(8)	0,0105(8)	0,014(1)	0	0	0,0052(4)
O1	0,023(3)	0,021(3)	0,031(3)	-0,004(2)	0,007(2)	0,014(2)
O2	0,019(2)	0,019(2)	0,013(3)	0	0	0,010(1)

Tabelle 11.13 $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$. Ausgewählte interatomare Abstände (\AA).

$[\text{M1O}_4]^{\text{a)}$		$[\text{P1O}_4]$	
M1 – O1	1,930(6)	P1 – O1	1,526(6)
M1 – O1	1,933(6)	P1 – O1	1,526(6)
M1 – O2	2,235(4)	P1 – O1	1,526(6)
M1 – O1	2,549(6)	P1 – O2	1,53(1)
M1 – O1	2,965(6)		
M1 – M1	2,635(3) (2x)		

^{a)} M1: $\text{Li}_{0,21}\text{Cu}_{0,79}$

11.3 Beschreibung der Strukturen

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sowie von Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern zeigen, dass die *Phase 1* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0 \leq x \leq 0,7$) in der Struktur von β - bzw. HT- Li_3PO_4 [193] und die *Phase 2* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0,9 \leq x \leq 1,8$) in der Struktur von α - bzw. TT- Li_3PO_4 [194] kristallisieren. Für die *Phase 3* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 2,8$) sowie für reines Kupfer(I)-orthophosphat wird ein Strukturmodell mit trigonaler Symmetrie in der Raumgruppe $P\bar{3}$ vorgeschlagen. Die aus Kristallstrukturverfeinerungen ermittelten Stoffmengenverhältnisse $n(\text{Li}^+) : n(\text{Cu}^+)$ in den untersuchten kristallinen Bodenkörper stehen im Einklang mit den experimentellen Einwaagen $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,5, 1,0, 2,25$). In kristallographischer Hinsicht sind alle drei Phasen mit der Zinkit-Struktur (ZnO , $P6_3mc$, $Z = 2$ [246]) verwandt (vgl. Abbildung 11.7).

Die Kristallstruktur von *Phase 1* ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$) und *Phase 2* ($\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$) basiert auf einer hexagonal dichtesten Packung (hdp) von Anionen, in welcher die Hälfte der Tetraederlücken

durch Kationen besetzt ist. Genauso wie die Struktur von Zinkit zeichnen sich die Strukturen von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ durch eine tetraedrische Koordination aller Kationen Li^+ , Cu^+ und P^{5+} durch O^{2-} aus. In den beiden Lithium-kupfer(I)-orthophosphaten $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ sind die Tetraeder $[\text{PO}_4]$ und $[\text{MO}_4]$ miteinander über gemeinsame Ecken verknüpft. Wie bereits aus der Literatur bekannt ist, können die Strukturen von TT- Li_3PO_4 und HT- Li_3PO_4 als Stapelungsvarianten des Zinkit-Strukturtyps aufgefasst werden [248]. Auch der Unterschied zwischen der Struktur von *Phase 1* ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$) und der von *Phase 2* ($\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$) ergibt sich vorwiegend aus der Anordnung der Tetraeder. In der Kristallstruktur von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ zeigen alle Tetraederspitzen in die gleiche Richtung $[001]$, während sich in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ eine Hälfte der Tetraederspitzen in die Gegenrichtung $[00\bar{1}]$ ausrichtet (vgl. Abbildung 11.7a u. b). Die Mischkristallreihe *Phase 2* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0,9 \leq x \leq 1,8$) stellt einen geordneten Wurtzit-Abkömmling dar und kristallisiert genauso wie das isotype Orthophosphat α - bzw. TT- Li_3PO_4 [248] in der Enargit-Struktur ($\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{AsS}_4$ [314]). Die Mischkristallreihe *Phase 1* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0 \leq x \leq 0,7$) kristallisiert dagegen in einer sogenannten dipolaren tetraedrischen Struktur [248]. Die Tetraeder $[\text{PO}_4]$ sind in den beiden untersuchten Strukturen recht regelmäßig, mit dem für Orthophosphatgruppen typischen mittleren Abstand $d(\text{P-O}) \approx 1,544 \text{ \AA}$ (*Phase 1*) bzw. $d(\text{P-O}) \approx 1,542 \text{ \AA}$ (*Phase 2*) [1, 3]. Die Metall-Sauerstoff-Polyeder $[\text{MO}_4]$ in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ sind dagegen verzerrt (vgl. Tabelle 11.6 und Tabelle 11.9). Die mittleren Abstände $d(\text{M-O}) \approx 2,02 \text{ \AA}$ in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ bzw. $d(\text{M-O}) \approx 2,04 \text{ \AA}$ in $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ sind im Einklang mit ermittelten Gitterparametern (vgl. Tabelle 11.2) länger als die entsprechenden Abstände $d(\text{M-O}) \approx 1,97 \text{ \AA}$ [193] bzw. $d(\text{M-O}) \approx 1,98 \text{ \AA}$ [194] in isotypen HT- Li_3PO_4 und LT- Li_3PO_4 . Darüber hinaus zeigen Cu^+ -Ionen eine klare Bevorzugung für die Besetzung einer der beiden kristallographischen Metalllagen. In beiden Kristallstrukturen enthält die Metalllage M2 auf der speziellen Wyckoff-Position 4c (*Phase 1*) bzw. 2a (*Phase 2*) deutlich mehr Kupfer im Vergleich zur Metalllage M1 (vgl. Tabelle 11.4 und Tabelle 11.7). Außerdem führt die Substitution von Li^+ durch Cu^+ zu einer Verschiebung der kupferreichen Metallpositionen weg aus der Mitte der Tetraederlücken (Abbildung 11.8a u. b). Aufgrund der Verschiebung resultierende Koordination um M2 kann vielmehr als trigonal-bipyramidale Anordnung von Sauerstoffatomen beschrieben werden (vgl. Abbildung 11.8).

Für die kupferreiche *Phase 3* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 2,8$) sowie für das reine Kupfer(I)-orthophosphat wird ein Strukturmodell in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) vorgeschlagen.

Dieses weist trotz seines relativ hohen R_1 -Wertes von 7% sinnvolle interatomare Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter auf. Entsprechend diesem Modell weist die Kristallstruktur von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 2,8$) und von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ ebenfalls kristallchemische Verwandtschaft mit der Zinkit-Struktur (ZnO , $P6_3mc$, $Z = 2$ [246]) auf (vgl. Abbildung 11.7). In der Polyeder-Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ sind zwei übereinander gestapelte Schichten aus eckenverknüpften $[\text{PO}_4]$ - und $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_4]$ -Tetraedern abgebildet (vgl. Abbildung 11.7c). Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass innerhalb dieser Schichten die Spitzen der $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_4]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder stets in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die einzige Metallage (M : $\text{Cu}_{0,79}\text{Li}_{0,21}$) in diesem Strukturmodell weist Substitutionsfehlordnung Li^+/Cu^+ auf. Die Tetraeder $[\text{PO}_4]$ weisen keine Unregelmäßigkeiten auf. Der mittlere Abstand $d(\text{P-O}) \approx 1,527 \text{ \AA}$ ist etwas kürzer, als die entsprechenden Abstände in den lithiumreicheren *Phasen 1* und *2*. Die Metall-Sauerstoff-Polyeder sind verzerrt (vgl. Tabelle 11.13). Je nachdem ob nur vier kürzesten Abstände $d(\text{M-O})$ oder zusätzlich noch der längere Abstand $d(\text{M-O1}) = 2,96 \text{ \AA}$ berücksichtigt werden, kann die Koordination um die Metallposition als verzerrtes Tetraeder $[\text{MO}_4]$ oder verzerrte trigonale Bipyramide $[\text{MO}_5]$ aufgefasst werden (vgl. Abbildung 11.8). Darüber hinaus lässt sich für die *Phase 3* eine Tendenz zur zweifachen Koordination der Kationen (vorwiegend Cu^+ mit d^{10} -Konfiguration) durch Sauerstoff und eher kurzen Abständen $d(\text{M-M})$ beobachten (vgl. Tabelle 11.13).

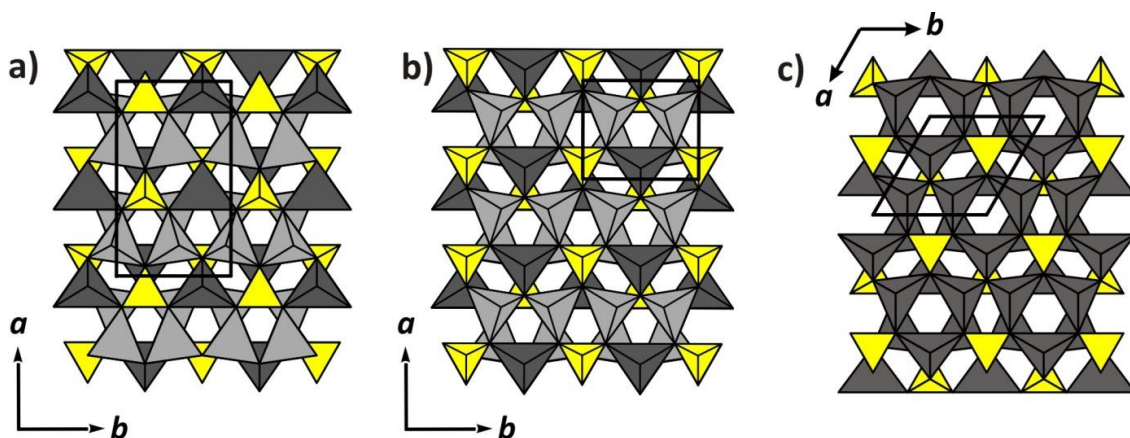


Abbildung 11.7 Polyeder-Darstellung der Strukturen von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ (a), $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ (b) und $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,37}\text{PO}_4$ zur Veranschaulichung ihrer Verwandtschaft mit der Zinkit-Struktur. Tetraeder stellen lithiumreiche Tetraeder $[\text{MO}_4]$ (hell grau), kupferreiche Tetraeder $[\text{MO}_4]$ bzw. $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_4]$ (dunkel grau) und Orthophosphatgruppen $[\text{PO}_4]$ (gelb) dar.

Das vorgeschlagene trigonale Strukturmodell beschreibt die beobachteten Beugungsmuster von *Phase 3* $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 3,0$) und von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ gut (vgl. Abbildung 11.6). Jedoch deutete die Kristallstrukturanalyse darauf hin, dass die tatsächliche Symmetrie der *Phase 3*

und des Kupfer(I)-orthophosphats niedriger als trigonal sein könnte. Strukturmodelle in verschiedenen orthorhombischen Raumgruppen zeigten deutlich schlechtere Werte der Gütefaktoren und lieferten weder sinnvolle Auslenkungsparameter noch interatomare Abstände (vgl. Abbildung 11.8).

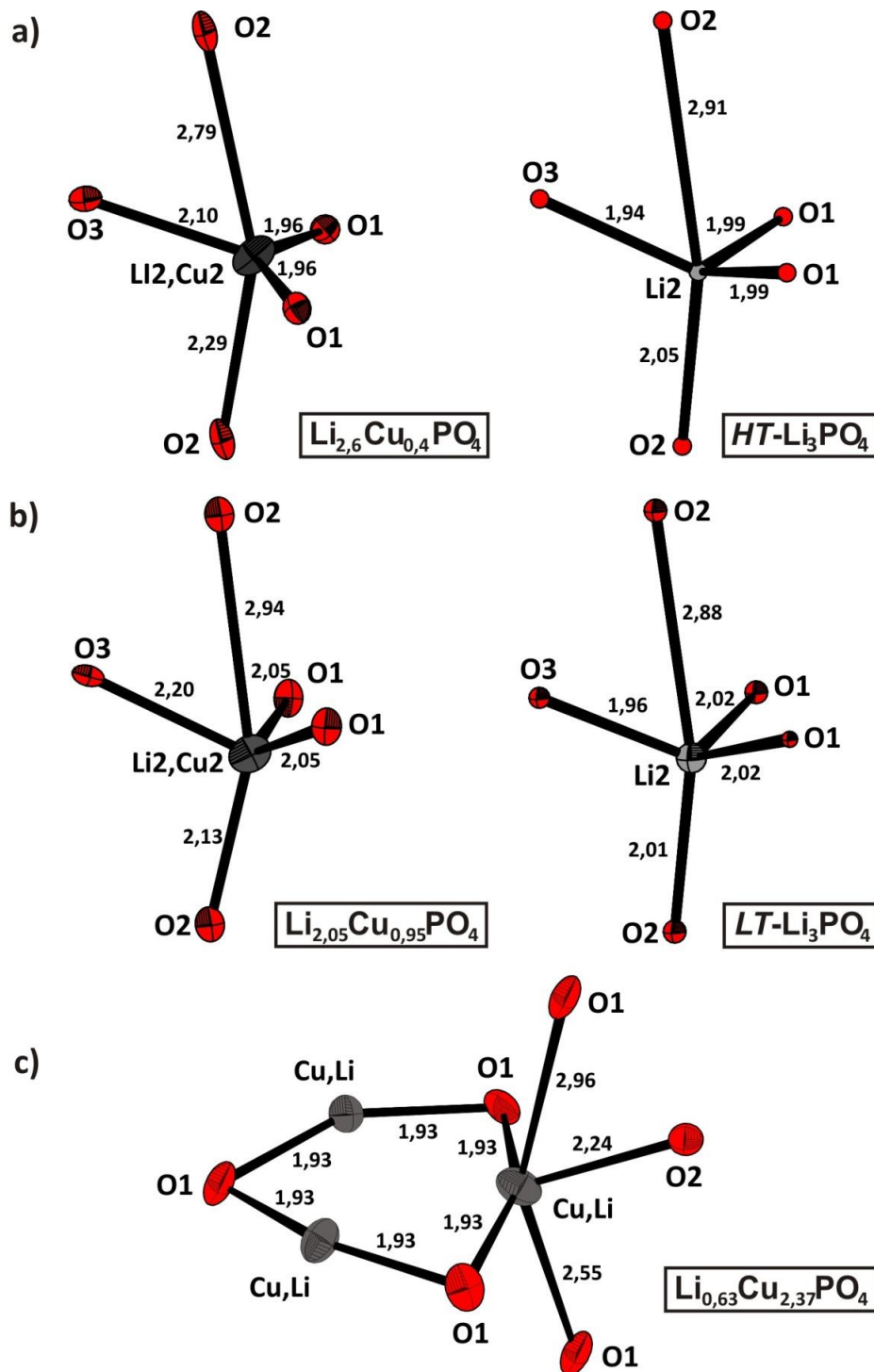


Abbildung 11.8 ORTEP-Darstellung von kupferreichen Metalllagen in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ (a), $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$ (b) und $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}^{\text{I}}\text{PO}_4$ im Vergleich zu isotypen $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] (a) und $\text{TT-Li}_3\text{PO}_4$ (b) [194] mit Angaben zu Abständen $d(\text{M-O})$ (Å). Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

11.4 ³¹P MAS-NMR Untersuchungen an Lithium-kupfer(I)-orthophosphaten

Bei den Kristallstrukturanalysen von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ ($x = 0,5; 1,0; 2,25$) wurde davon ausgegangen, dass es sich um lithiumenthaltende Phosphate mit Kupfer(I) handelt. Gute Übereinstimmung zwischen den aus Kristallstrukturverfeinerung bestimmten Summenformeln und den in Experimenten angesetzten Stoffmengenverhältnissen $n(\text{Li}^+)/n(\text{Cu}^+)$ deuteten darauf hin, dass Kupfer in den untersuchten Proben in der Oxidationsstufe 1+ vorliegt. Einen weiteren Hinweis auf die Oxidationsstufe des Kupfers lieferten die Farben der erhaltenen Bodenkörper. Im Vergleich zu den im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten blauen Phosphaten LiCuP_3O_9 [25], $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{PO}_3)_6$ [33], $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [27, 28] und dem meergrünen Orthophosphat $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [diese Arbeit, 315] zeichnen sich Mischkristallreihen $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ durch hellgraue ($0 \leq x \leq 0,7$), beige ($0,9 \leq x \leq 1,8$) und braune ($2,0 \leq x \leq 2,8$) Farbtöne bei den Pulvern aus (vgl. Abbildung 11.2).

Für drei Lithium-kupfer(I)-orthophosphate ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$, $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$, $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$) und eine Reihe von reinen Lithiumphosphaten (HT- Li_3PO_4 , LT- Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LiPO_3) wurden ³¹P MAS-NMR Spektren aufgenommen (vgl. Abschnitt 4.2.3). Dabei sollten die reinen Lithiumorthophosphate als interner Standard zur Abschätzung des Einflusses des Substitutionsgrades Li^+/Cu^+ in $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ auf die chemische Verschiebung der Phosphorsignale δ_{iso} dienen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Angaben zur isotropen chemischen Verschiebung (δ_{iso} , ppm) sind in Tabelle 11.14 zusammengefasst. Graphische Darstellungen der Spektren sind in Abbildungen C1 bis C7 in Anhang C einzusehen.

Tabelle 11.14 Isotrope chemische Verschiebungen δ_{iso} (ppm) in beobachteten ³¹P MAS-NMR Spektren von verschiedenen Lithium- und Lithium-kupfer(I)-phosphaten.

Probe	δ_{iso} ^{a)}	Spektrum ^{b)}
TT- Li_3PO_4 / Lit.	10,4 / 10,8	Abbildung C1
HT- Li_3PO_4	9,6	Abbildung C2
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-3,0, -5,2	Abbildung C3
LiPO_3	-21,7; -24,0; -24,6; -25,6	Abbildung C4
$\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$	10,4	Abbildung C5
$\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$	12,4 (-3,8, -5,6 vgl. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	Abbildung C6
$\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}^{\text{I}}\text{PO}_4$	10,9 (-11,9)	Abbildung C7

^{a)} Ergebnisse in Klammern geben die isotrope chemische Verschiebung der Nebenphasen an. Der Fremdphasenanteil war bei keiner der Proben mehr als 5%.

^{b)} Abbildungen der Spektren sind im Anhang C zusammengefasst.

Scharfe Phosphorsignale in den aufgenommenen Kernspinresonanzspektren von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$, $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$ erlauben das Vorhandensein von paramagnetischen Cu^{2+} -Ionen in diesen Verbindungen auszuschließen.

Im Einklang mit den Strukturmodellen für *Phase 1*, *Phase 2* und *Phase 3* weisen die ^{31}P MAS-NMR Spektren von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = 10,4$), $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = 12,4$ ppm) und $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = 10,9$ ppm) ein dominierendes Phosphorsignal im typischen Bereich der chemischen Verschiebung von isolierten Orthophosphatgruppen (Q_0) auf (vgl. Abbildung C5 bis C7, Anhang C). Das isotrope ^{31}P MAS-NMR Signal von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = 10,4$ ppm) ist im Vergleich zu jenem im ^{31}P MAS-NMR Spektrum des isotypen HT- Li_3PO_4 ($\delta_{\text{iso}} = 9,6$ ppm) tieffeldverschoben. Die gleiche Tendenz wird beim Vergleich der Phosphorsignale von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ ($\delta_{\text{iso}} = 12,4$ ppm) und von dem isotypen TT- Li_3PO_4 ($\delta_{\text{iso}} = 10,4$ ppm) beobachtet. Zusätzlich zu dem dominierenden Einzelsignal zeigt das ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ noch zwei schwache Signale ($\delta_{\text{iso}} = -3,8, -5,6$ ppm) im Verhältnis 1 : 1. Chemische Verschiebung der Phosphorsignale der Verunreinigung in $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ liegt im Magnetfeldbereich, welches für Lithiumpyrophosphat typisch ist. Intensitätsverhältnis 1 : 1 deutet auf zwei verschiedene, im gleichen Maße besetzte Phosphorlagen in der Struktur. Die leichte Hochfeldverschiebung der beobachteten ^{31}P MAS-NMR Signale im Vergleich zum Referenzspektrum von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gibt einen Hinweis auf die Bildung eines Mischkristalls $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{P}_2\text{O}_7$.

Das ^{31}P MAS-NMR-Spektrum von $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$ zeigt ein dominierendes Phosphorsignal, dessen chemische Verschiebung ($\delta_{\text{iso}} = 10,9$ ppm) im ähnlichen Magnetfeldbereich liegt, wie die Phosphorsignale der Vertreter von *Phase 1* und *Phase 2*. Zusätzlich enthält das ^{31}P MAS-NMR-Spektrum des Vertreters von *Phase 3* ein schwaches Signal mit $\delta_{\text{iso}} = -11,9$ ppm für welches weder in der Literatur noch in Referenzmessungen Hinweise zur möglichen Herkunft gefunden wurden.

11.5 Diskussion

Die durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ führten zur Entdeckung von drei Mischkristallreihen *Phase 1* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0 \leq x \leq 0,7$), *Phase 2* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $0,9 \leq x \leq 1,8$) und *Phase 3* ($\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ mit $2,0 \leq x \leq 2,8$) (vgl. Abbildung 11.9). Die Kristallstrukturen der lithiumreichen Mischkristallreihen wurden anhand der kristallinen Proben $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ bzw. $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ untersucht. Die Ergebnisse

der Kristallstrukturuntersuchungen zeigten, dass diese zu $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] bzw. $\text{LT-Li}_3\text{PO}_4$ [194] isotyp sind. In den beiden Strukturen wird eine der der zwei vorhandenen Metalllagen durch Cu^+ -Ionen bevorzugt. Offenbar liegt die Ursache für die beobachtete Präferenz in der Besetzung der Lagen in einer Minimierung elektrostatischer Abstoßung zwischen Lithiumionen und benachbarten Kationen. So kann in Abbildungen 11.7a und 11.7b klar zwischen Ketten aus kantenverknüpften lithiumreichen Tetraedern $[\text{MO}_4]$ und jenen aus abwechselnd miteinander verknüpften etwas größeren kupferreichen Tetraedern $[\text{MO}_4]$ und kleineren $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern unterschieden werden.

Die kupferreiche *Phase 3* kristallisiert in der gleichen Kristallstruktur wie das thermodynamisch metastabile Kupfer(I)-orthophosphat. Für die beiden wurde ein Strukturmodell in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) vorgeschlagen. Zum ersten Mal wird ein unbestreitbarer experimenteller Beweis für die Existenz von $\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$ vorgelegt.

Der Phasenbestand einiger Bereiche entlang des quasi-binären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$ wurde noch nicht untersucht (vgl. Abbildung 11.9). Zusätzliche Experimente für Einwaagen der nominellen Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ mit $0,7 \leq x \leq 0,9$ und $1,8 \leq x \leq 2,0$ dürften die genaueren Grenzzusammensetzungen der *Phasen 1, 2* und *3* liefern.

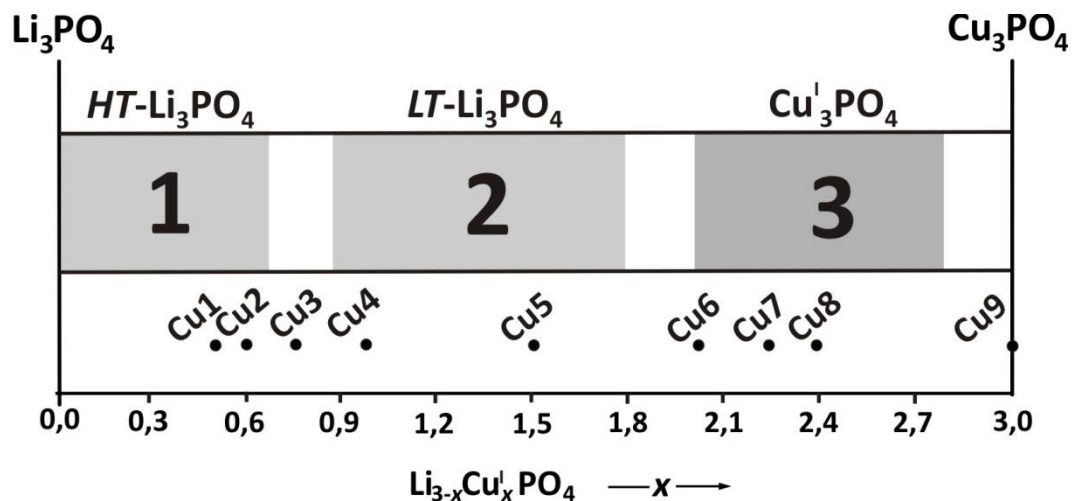


Abbildung 11.9 Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen entlang des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$. Farblich sind die identifizierten Mischkristallreihen *Phase 1*, *Phase 2* und *Phase 3* hervorgehoben.

Die Abwesenheit von paramagnetischem Kupfer(II) in den Mischkristallen $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ wurde mit den Ergebnissen der ^{31}P MAS-NMR Spektroskopie bestätigt. Im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ geben die beobachteten schwachen Phosphorsignale im ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$

mit der ähnlichen chemischen Verschiebung wie die von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ einen Hinweis zur Existenz der Mischkristallreihe " $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_x\text{P}_2\text{O}_7$ " (vgl. Abbildung C3 und C6, Anhang C).

Übereinstimmend mit den Vorhersagen in der Literatur [34] zeigte $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}\text{PO}_4$ im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung durch EHRENBERG *et. al.* [255] bemerkenswerte elektrochemische Aktivität im Spannungsbereich $3,75 \leq U \leq 4,0$ V sowie $4,65 \leq U \leq 4,8$ V (vs. Li^0/Li^+). Auch wenn die Menge an deinterkaliertem Lithium pro Formeleinheit ($x \approx 0,25$) im Vergleich zu kommerziell verwendeten Kathodenmaterialien wesentlich geringer ist, besteht eine Chance, dass nanoskaliges Lithium-kupfer(I)-orthophosphat in Kombination mit Kohlenstoffbeschichtung deutlich bessere elektrochemische Eigenschaften zeigen könnte.

12 Zusammenfassung

Mit Blick auf die Anwendung als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien wurde in der vorliegenden Arbeit der Phasenbestand der quasi-ternären Systemen $\text{LiO}_{0,5} / \text{MO} / \text{PO}_{2,5}$ (M : Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II}) und $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ untersucht und erweitert. Insgesamt wurden dabei elf Phosphate erstmalig synthetisiert und kristallographisch charakterisiert:

- $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $a = 11,072(3)$ Å, $b = 9,805(3)$ Å, $c = 9,855(3)$ Å, $\beta = 101,35(3)^\circ$)
- $\text{Li}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $a = 11,071(8)$ Å, $b = 9,726(7)$ Å, $c = 9,842(9)$ Å, $\beta = 102,36(8)^\circ$)
- $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/a$, $Z = 4$, $a = 8,117(3)$ Å, $b = 10,303(8)$ Å, $c = 8,118(8)$ Å, $\beta = 104,36(8)^\circ$)
- $\beta\text{-Li}_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2$ ($Pnma$, $Z = 2$, $a = 10,334(1)$ Å, $b = 6,5832(7)$ Å, $c = 5,0428(5)$ Å)
- $\text{LiNi}^{\text{II}}\text{P}_3\text{O}_9$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 8,483(1)$ Å, $b = 8,569(1)$ Å, $c = 8,302(1)$ Å)
- $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$ (Cc , $a = 17,2960(8)$ Å, $b = 9,7764(4)$ Å, $c = 17,1220$ Å, $\beta = 110,875(2)^\circ$)
- $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$ (Cc , $a = 17,2531(2)$ Å, $b = 9,7696(2)$ Å, $c = 17,0754(2)$ Å, $\beta = 110,857(1)^\circ$)
- $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$ ($P\bar{1}$, $a = 6,0502(3)$ Å, $b = 9,2359(4)$ Å, $c = 11,4317(5)$ Å, $\alpha = 75,584(2)^\circ$, $\beta = 80,260(2)^\circ$ und $\gamma = 74,178(2)^\circ$)
- $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ ($Pnma$, $a = 10,4946(3)$ Å, $b = 6,1690(3)$ Å, $c = 4,9854(2)$ Å)
- $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ ($Pnm2_1$, $a = 6,213(8)$ Å, $b = 5,2597(7)$ Å, $c = 4,9904(2)$ Å)
- $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ ($P\bar{3}$, $a = 6,223(1)$ Å, $c = 5,3629(5)$ Å)

Im Rahmen von isothermen Temperexperimenten wurden in den oben genannten Systemen Koexistenzbeziehungen zwischen den einzelnen Phasen untersucht. Dabei zeigen die abgeleiteten Phasenbeziehungen eine unerwartet ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Als Ursache hierfür lässt sich die Beweglichkeit von Lithiumionen innerhalb der Kristallstrukturen vermuten. Das komplexe thermische Verhalten von *Tetra*-lithium-cobalt(II)-bis(orthophosphat) $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ und *Di*-lithium-*tri*-cobalt(II)-bis(pyrophosphat) $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde mithilfe von temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten und DTA/TG charakterisiert. Die Phasenverhältnisse für die Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden vollständig aufgeklärt (vgl. Abbildung 12.1).

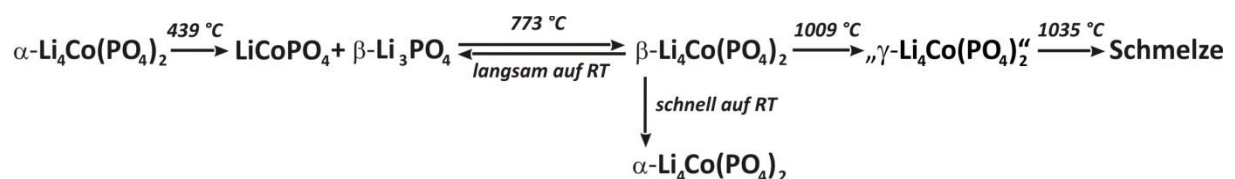


Abbildung 12.1 Schematische Darstellung der Phasenverhältnisse für die Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ beim Aufheizen und Abkühlen.

Die Kristallstrukturen von α - und β - $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ wurden analysiert und kristallchemisch in die Wurtzit-Strukturfamilie eingeordnet. Die Ergebnisse der DTA und das analoge thermische Verhalten des isostrukturellen α - $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ lieferten Hinweise zur Existenz einer dritten Modifikation „ γ - $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ “. Keine der *in situ* beobachteten Phasen, weder „ γ - $\text{Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ “ noch die mit der Zusammensetzung $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ konnten durch Abschrecken auf Raumtemperatur isoliert werden. Offenbar zeichnen sich die im Subsolidus beobachteten Feststoffe durch eine hohe Phasenumwandlungsgeschwindigkeit. Diese Beobachtung untermauert die Vermutung einer außergewöhnlichen Mobilität der Ionen innerhalb der Kristallgitter.

Über Festkörperreaktionen bei $\vartheta = 900\text{ °C}$ gelang die Synthese zweier Mischkristallreihen $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) und $\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Diese sind isotyp zu α - LiZnPO_4 und enthalten tetraedrische $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ - bzw. $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Struktureinheiten. Für $\text{LiZn}_{0,55}\text{Co}_{0,45}\text{PO}_4$ und $\text{LiZn}_{0,86}\text{Ni}_{0,14}\text{PO}_4$ wurde die Kationenverteilung mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Mittels der UV/vis/nIR-Remissionsspektroskopie wurden Werte für die Ligandenfeldaufspaltung, den Racah-Parameter und das nephelauxetische Verhältnis ($\text{LiZn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{PO}_4$: $\Delta_t = 3720\text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{eff}} = 865\text{ cm}^{-1}$, $\beta = 0,87$; $\text{LiZn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4$: $\Delta_t = 5300\text{ cm}^{-1}$, $B_{\text{eff}} = 750\text{ cm}^{-1}$, $\beta = 0,78$) ermittelt. Diese korrelieren gut mit literaturbekannten Werten für die Chromophore $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4]$ und $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_4]$ in anderen anorganischen Verbindungen. Im Einklang mit der Rotverschiebung der beobachteten Absorptionsbanden und der kleineren Ligandenfeldaufspaltung im Vergleich zu den UV/vis/nIR-Spektren der oktaedrischen Chromophoren $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_6]$ und $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_6]$ zeigen die Mischkristalle $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,35$) und $\text{LiZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) eine blaue bzw. pastellblaue Farbe.

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{5,81}\text{Co}_{5,1}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ enthält zweiwertiges Cobalt in oktaedrischer und trigonal-bipyramidaler Koordination. Das Absorptionsspektrum wird ausschließlich durch seinen nichtzentrosymmetrischen Chromophor $[\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5]$ bestimmt.

Gleichgewichtsuntersuchungen im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ führten zur Entdeckung des ersten Lithium-kupfer(II)-orthophosphats $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$, welches in einem neuartigen Strukturtyp kristallisiert. Zur Interpretation der breiten Absorptionsbande im Remissionsspektrum von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ wurden für die Chromophore $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_{4+n}]$ im Rahmen des AOM die *d*-Elektronenzustände modelliert. Dabei wurde gezeigt, dass die Wechselwirkungsparameter, welche für andere Kupfer(II)-oxoverbindungen bestimmt wurden, auch auf Lithium-kupfer(II)-orthophosphat $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_4$ übertragbar sind.

Entscheidend für eine gute Übereinstimmung der Simulation der $d-d$ -Elektronenübergänge mit dem experimentellen Spektrum ist die Berücksichtigung von anisotropen π -Wechselwirkungen im Sinne eines „*second sphere ligand field effect*“.

Im quasi-ternären System $\text{LiO}_{0,5} / \text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_{0,5} / \text{PO}_{2,5}$ wurden entlang des quasibinären Schnitts $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ drei Mischkristallreihen entdeckt und kristallographisch untersucht. Die Verbindungen aus der ersten, als *Phase 1* bezeichneten Reihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,7$), sind isostrukturell zu HT- bzw. $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ($Pnma$) [193]. Phosphate der zweiten Mischkristallreihe $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{PO}_4$ ($0,9 \leq x \leq 1,8$) sind isostrukturell zu LT- bzw. $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ($Pnm2_1$) [194]. Beide Strukturen gehören zur Zinkit-Strukturfamilie. Die Substitution von Lithium durch Kupfer(I) führt zu einer Verschiebung der Metallionen aus der tetraedrischen Umgebung hin zu einer verzerrt-trigonal bipyramidalen Umgebung. Insbesondere bei den kupferreichen Metallagen ist dieser Trend deutlich zu sehen (vgl. Abbildung 12.2a u. b).

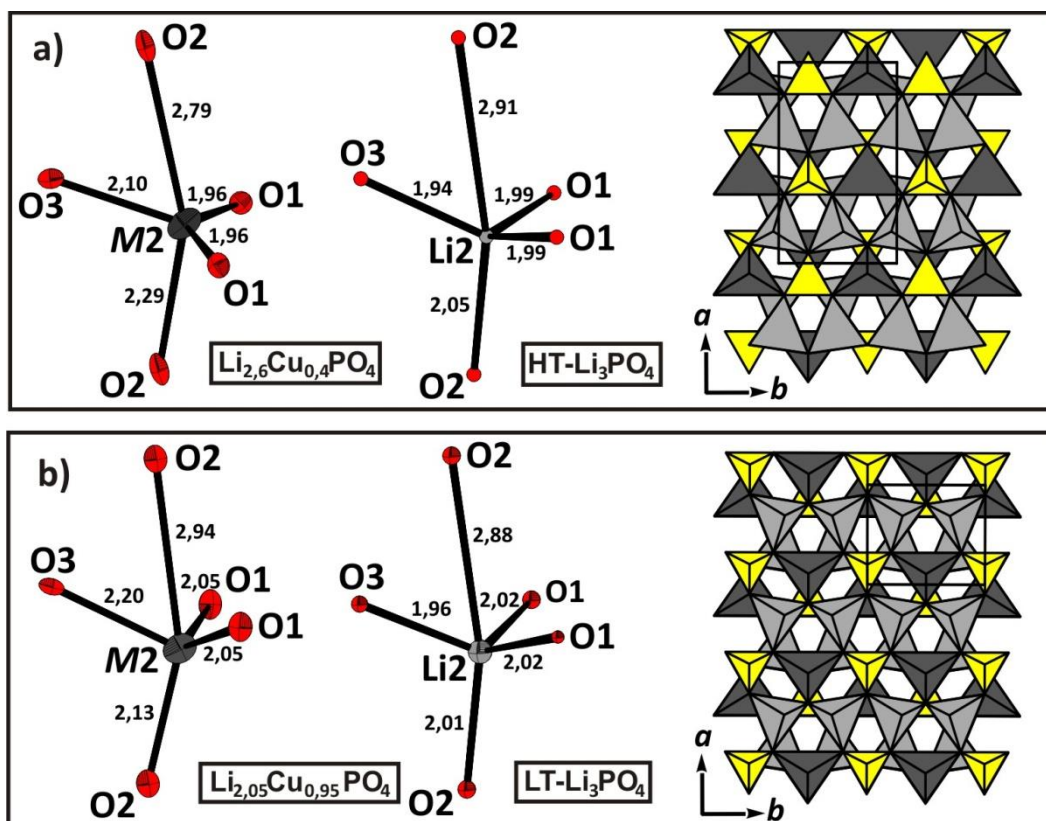


Abbildung 12.2 Koordinationssphäre der kupferreichen Metallagen in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ (a) und in $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ (b) im Vergleich zu den entsprechenden Lithiumlagen in den isotypen Phosphaten $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ und $\text{LT-Li}_3\text{PO}_4$ sowie die Tetraederanordnung in $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ und $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ mit Tetraedern $[\text{M1O}_4]$ (M1 : $\text{Li}_{0,97}\text{Cu}_{0,03}$ bzw. $\text{Li}_{0,91}\text{Cu}_{0,09}$) (hell-grau), $[\text{M2O}_4]$ (M2 : $\text{Li}_{0,66}\text{Cu}_{0,34}$ bzw. $\text{Li}_{0,24}\text{Cu}_{0,76}$) (dunkel-grau) und $[\text{PO}_4]$ (gelb).

Die kupferreichen Phosphate $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{PO}_4$ ($2,0 \leq x \leq 2,8$) bilden eine weitere Mischkristallreihe, *Phase 3*, und kristallisieren in der gleichen Struktur wie das Endglied dieser Reihe $\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$. Das Kupfer(I)-orthophosphat wurde bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, erstmals durch Abschrecken einer Schmelze erhalten. Sein Strukturmodell wurde anhand von Einkristalluntersuchungen an $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}^{\text{I}}\text{PO}_4$ abgeleitet (vgl. Abbildung 12.3). In diesem Modell zeigt die kupferreiche Metalllage eine Tendenz zur zweifachen Koordination. Die Anordnung der Tetraeder in der *Phase 3* weist ebenfalls wie bei den *Phasen 1* und *2* auf eine strukturelle Verwandtschaft mit der Zinkit-Struktur hin.

Die vorläufigen elektrochemischen Tests an $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$ zeigen einen Ladungsaustausch in den Spannungsbereichen $3,7 \leq U \leq 4,0$ V und $4,65 \leq U \leq 4,8$ V an, welcher der Deinterkalation von 0,25 Äquivalenten Lithium pro Formeleinheit entspricht. Wie im Falle des zunächst nicht vielversprechenden Kathodenmaterials LiFePO_4 besteht die Hoffnung, dass durch geeignete Modifizierung des Lithium-kupfer(I)-orthophosphats, wie z.B. Nanostrukturierung ein anwendungstechnisch interessantes Produkt erhalten werden könnte.

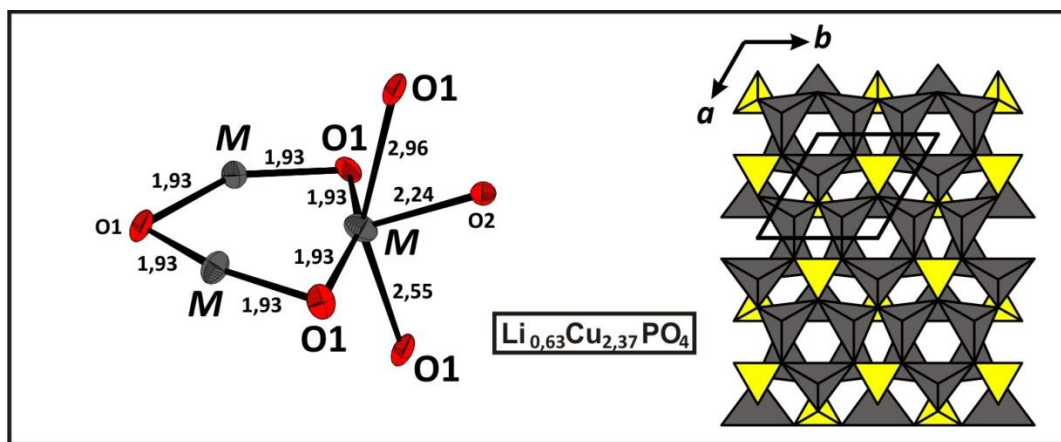


Abbildung 12.3 Koordinationssphäre der kupferreichen Metalllage in $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}^{\text{I}}\text{PO}_4$ sowie die Tetraederanordnung in $\text{Li}_{0,63}\text{Cu}_{2,37}^{\text{I}}\text{PO}_4$ mit Tetraedern $[\text{MO}_4]$ ($M: \text{Li}_{0,21}\text{Cu}_{0,79}$) (dunkelgrau) und $[\text{PO}_4]$ (gelb).

13 Anhang A

13.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung A1	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von CoO [186].	206
Abbildung A2	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von NiO [190].	206
Abbildung A3	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von FePO ₄ [191].	207
Abbildung A4	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von C-Fe(PO ₃) ₃ [192].	207
Abbildung A5	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von HT-Li ₃ PO ₄ [193].	208
Abbildung A6	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von TT-Li ₃ PO ₄ [194].	208
Abbildung A7	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Li ₄ P ₂ O ₇ [196].	209
Abbildung A8	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiPO ₃ [197].	209
Abbildung A9	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von α-LiZnPO ₄ [198].	210
Abbildung A10	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Co ₃ (PO ₄) ₂ [199].	210
Abbildung A11	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Co ₂ P ₄ O ₁₂ [200].	211
Abbildung A12	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von α-Co ₂ P ₂ O ₇ [201].	211
Abbildung A13	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Cu ₃ (PO ₄) ₂ [202].	212
Abbildung A14	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von FeP [203, 204].	212
Abbildung A15	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe ₃ (PO ₄) ₂ (Graftonit-Struktur) [205].	213
Abbildung A16	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe ₃ (PO ₄) ₂ (Sarkopsid-Struktur) [206].	213
Abbildung A17	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe ₂ P ₂ O ₇ [207].	214
Abbildung A18	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe ₂ P ₄ O ₁₂ [208].	214
Abbildung A19	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment 1.	215
Abbildung A20	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment 3.	215
Abbildung A21	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von Li ₂ FeP ₂ O ₇ .	216
Abbildung A22	Guinieraufnahme von Li ₂ FeP ₂ O ₇ nach Durchführen von DTA/TG Untersuchungen.	216
Abbildung A23	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung vom LiFe ₂ P ₃ O ₁₀ .	217
Abbildung A24	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von Li ₂ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₂ .	217
Abbildung A25	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von Li ₂ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₂ bei $\vartheta = 600^\circ \text{C}$.	218
Abbildung A26	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiCo(PO ₃) ₃ [24].	218
Abbildung A27	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiCoPO ₄ [10].	219
Abbildung A28	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiCo ₂ P ₃ O ₁₀ [26].	219
Abbildung A29	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von Li _{5,88} Co _{5,08} (P ₂ O ₇) bei $\vartheta = 600^\circ \text{C}$.	220
Abbildung A30	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von α-Li ₄ Co(PO ₄) ₂ [165].	220
Abbildung A31	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von Li ₂ Co ₃ (P ₂ O ₇) ₂ .	221
Abbildung A32	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiNi ₂ P ₃ O ₁₀ [26].	221

Abbildung A33	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiNiPO_4 [12].	222
Abbildung A34	Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30].	222
Abbildung A35	Guinieraufnahme und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [28].	223
Abbildung A36	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von „ $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_4$ “	223
Abbildung A37	Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$ bei $\vartheta = 800\text{ °C}$.	224

13.2 Pulverdiffraktogramme

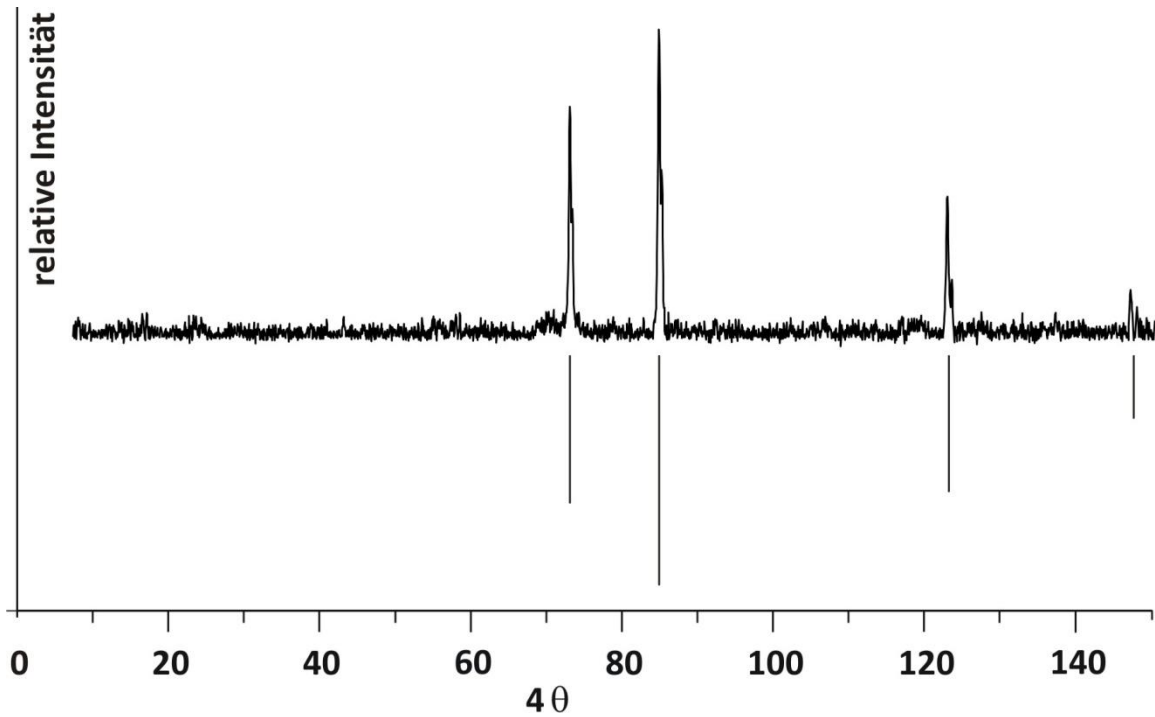


Abbildung A1 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von CoO [186].

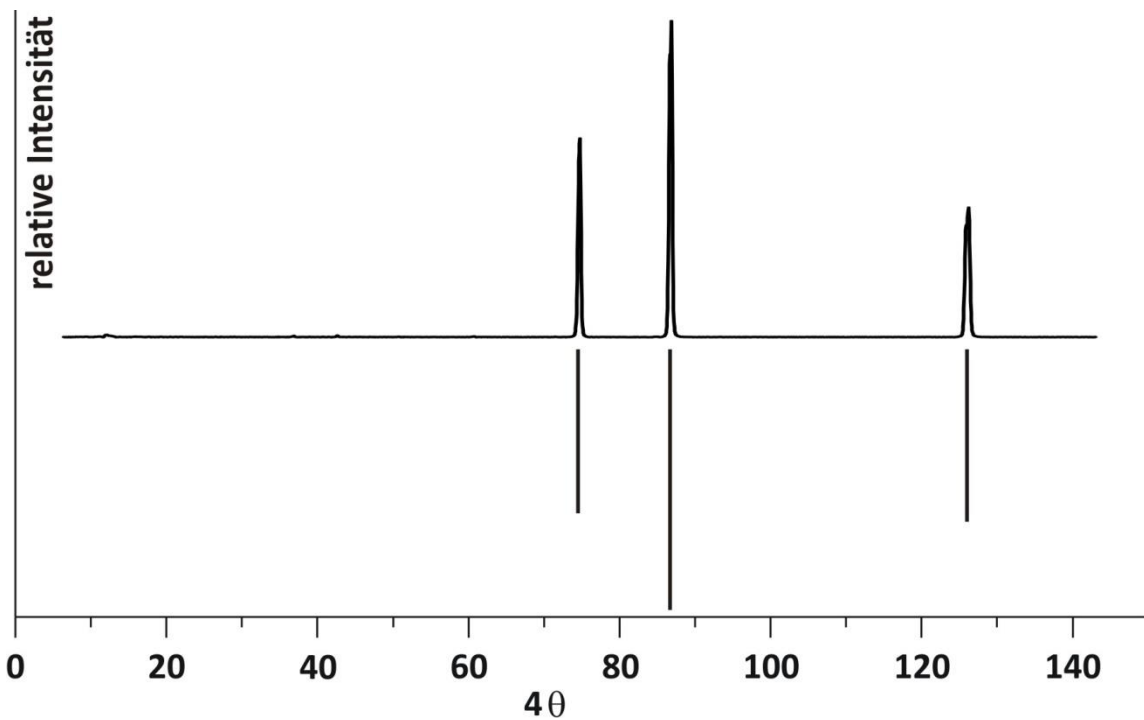


Abbildung A2 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von NiO [190].

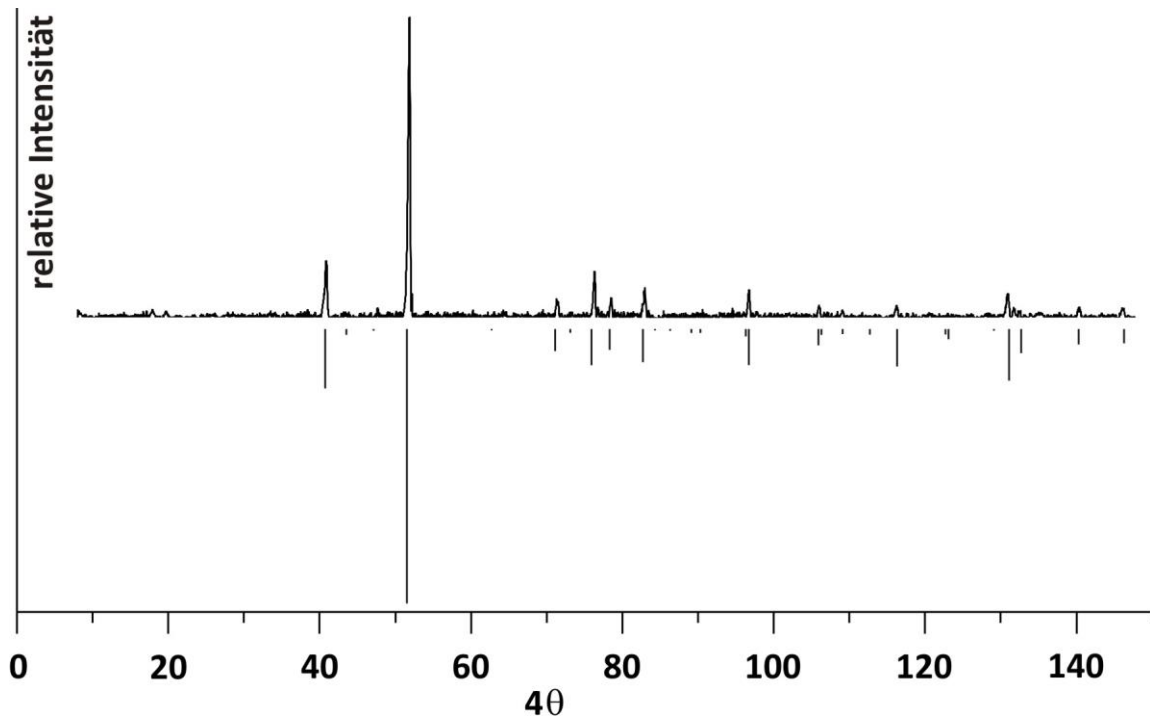


Abbildung A3 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von FePO₄ [191].

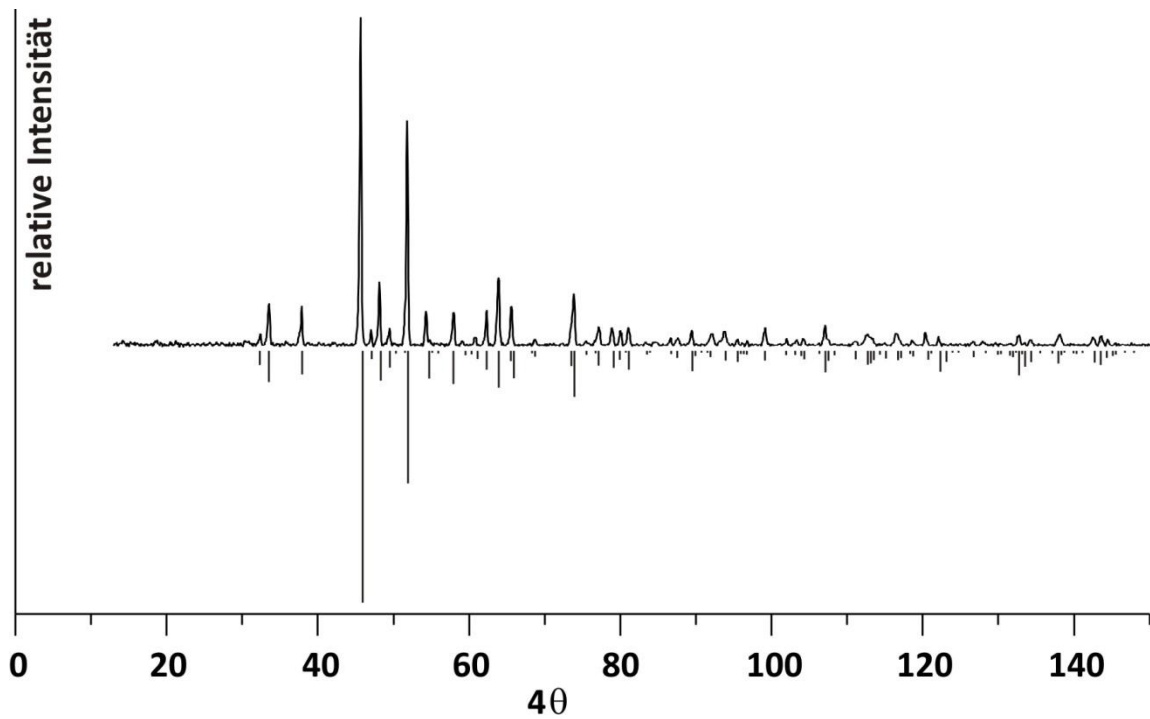


Abbildung A4 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von C-Fe(PO₃)₃ [192].

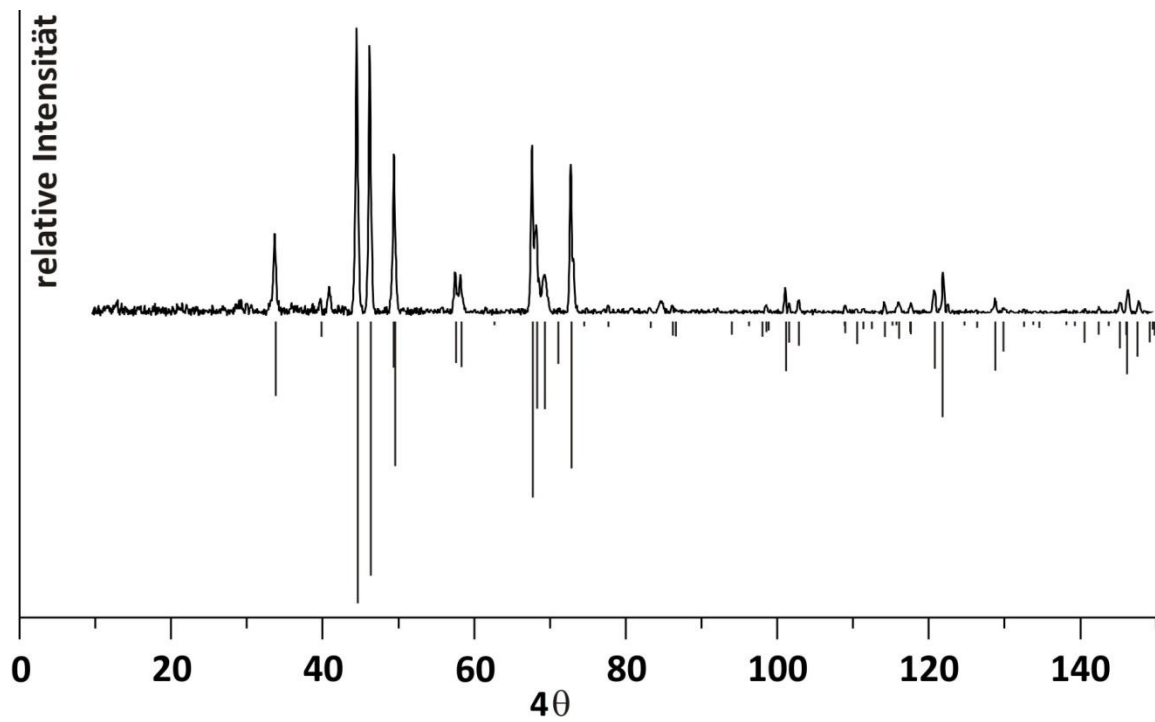


Abbildung A5 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von HT-Li₃PO₄ [193].

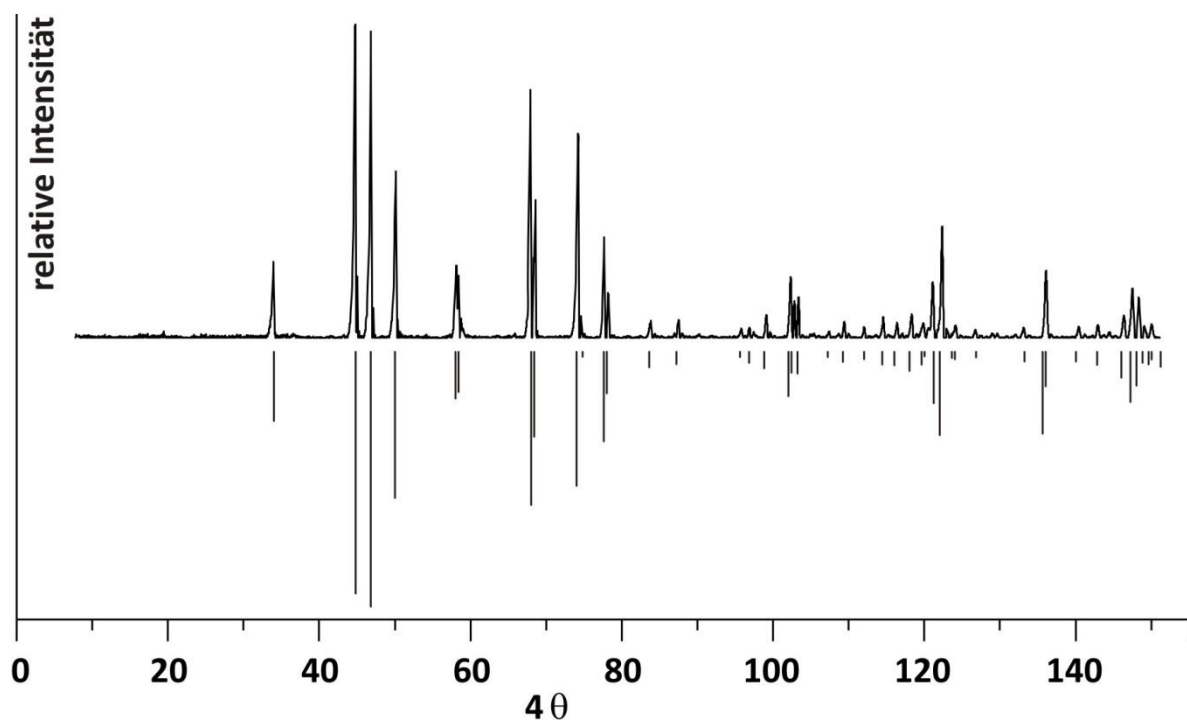


Abbildung A6 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von TT-Li₃PO₄ [194].

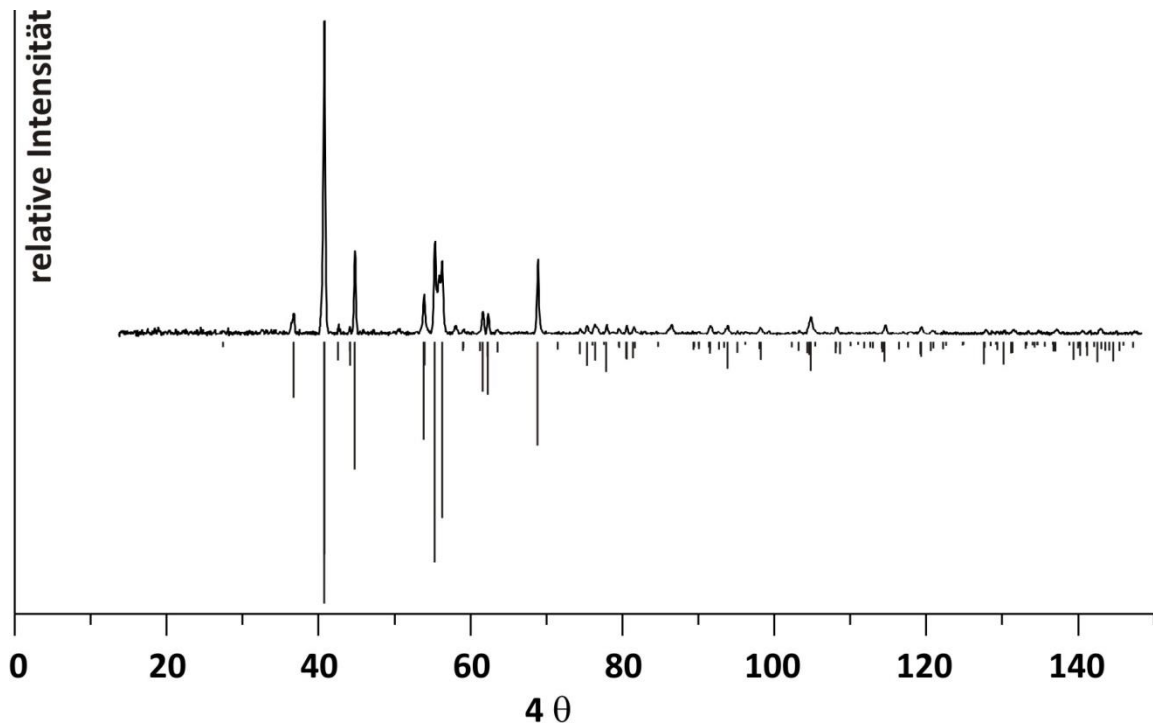


Abbildung A7 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196].

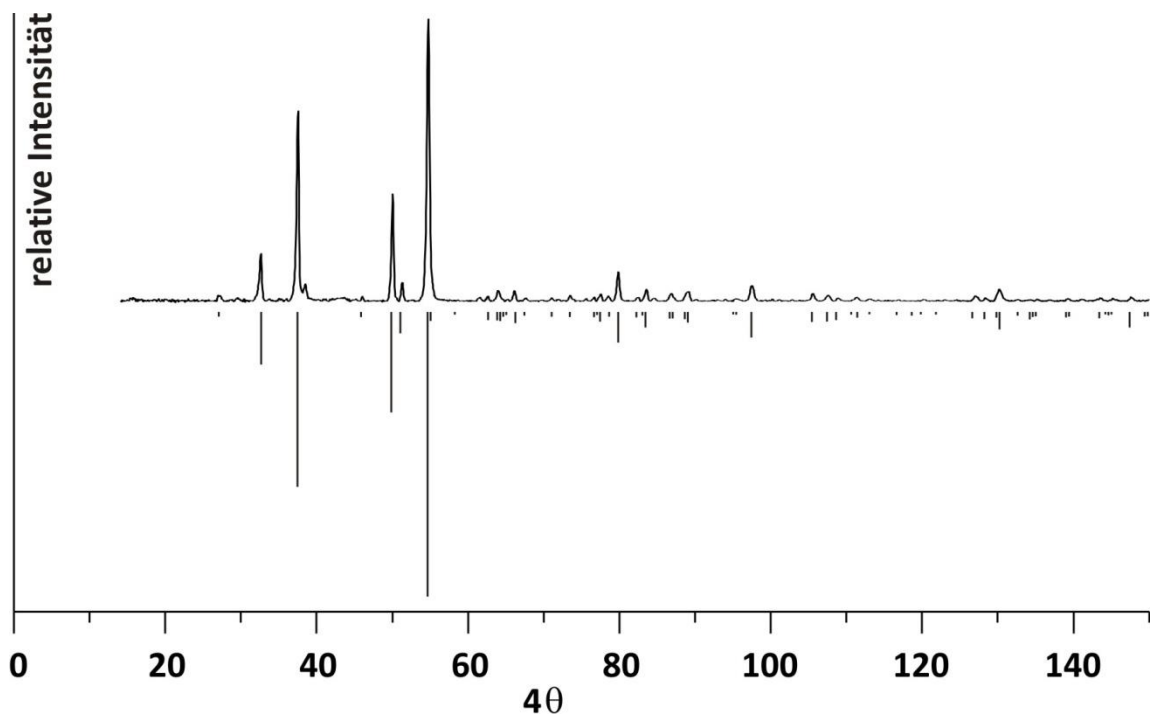


Abbildung A8 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiPO_3 [197].

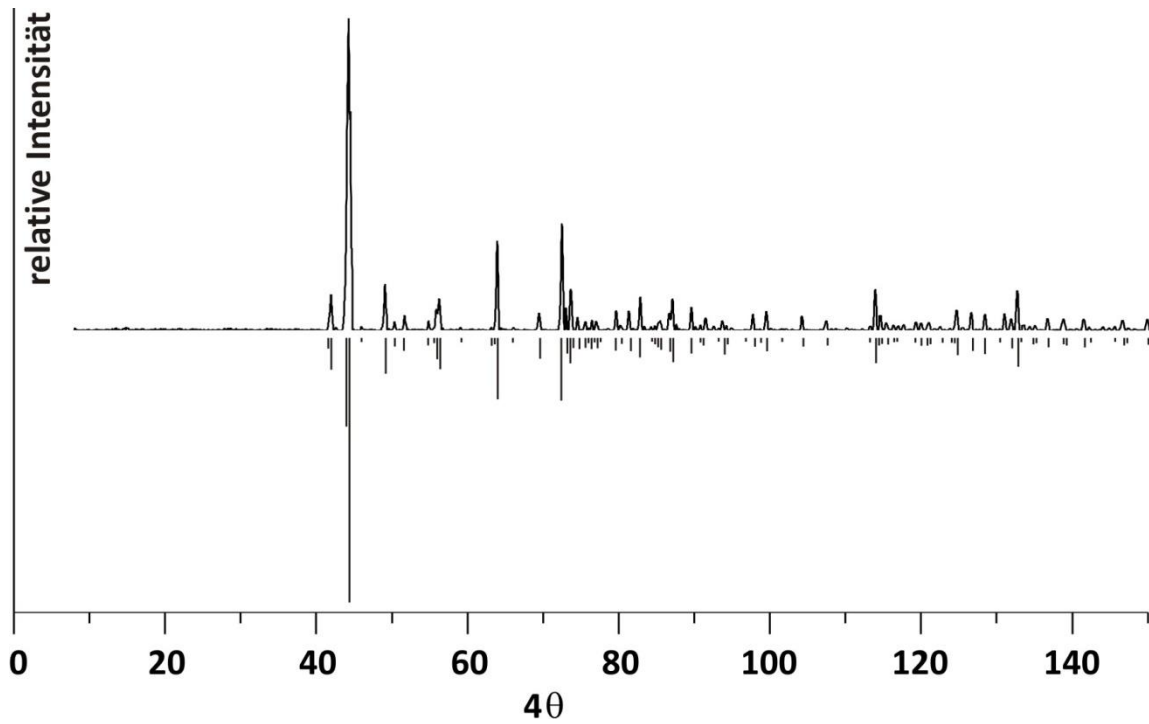


Abbildung A9 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von α -LiZnPO₄ [198].

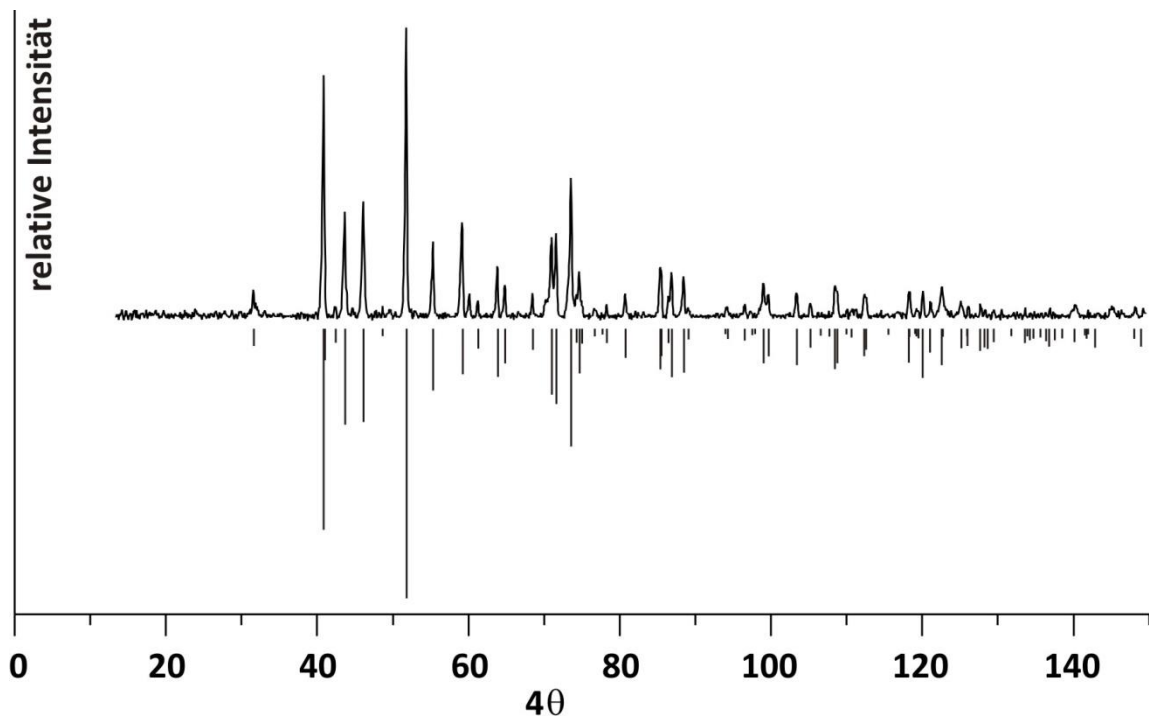


Abbildung A10 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Co₃(PO₄)₂ [199].

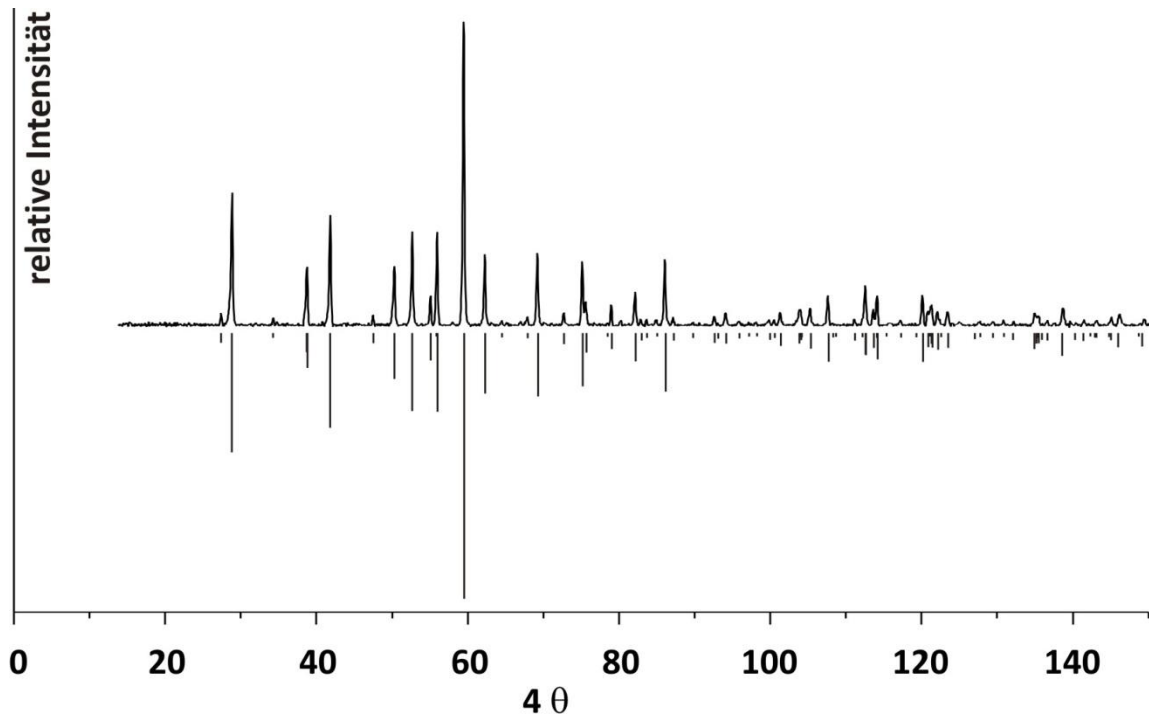


Abbildung A11 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [200].

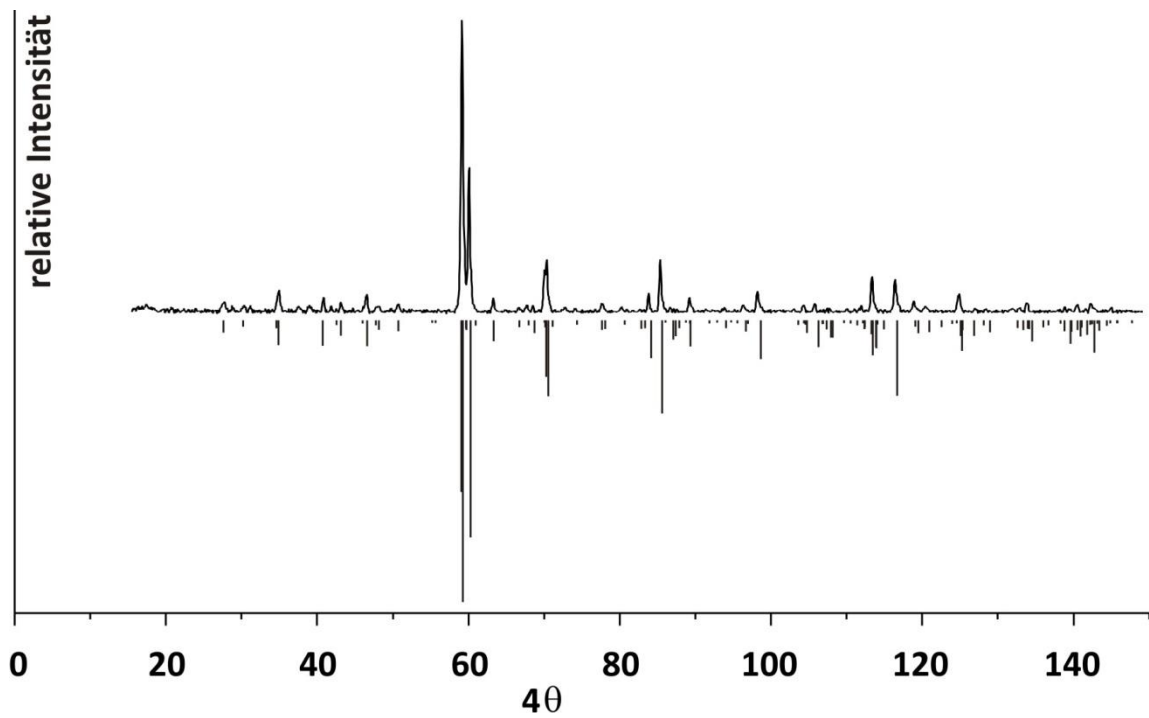


Abbildung A12 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201].

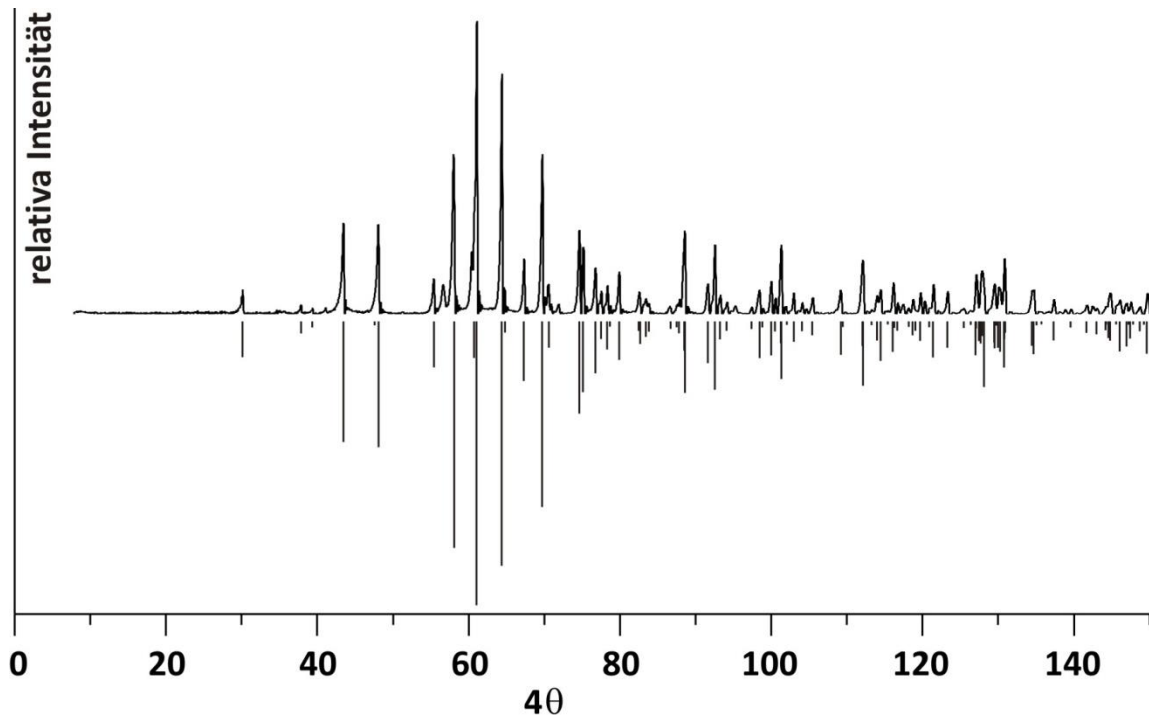


Abbildung A13 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [202].

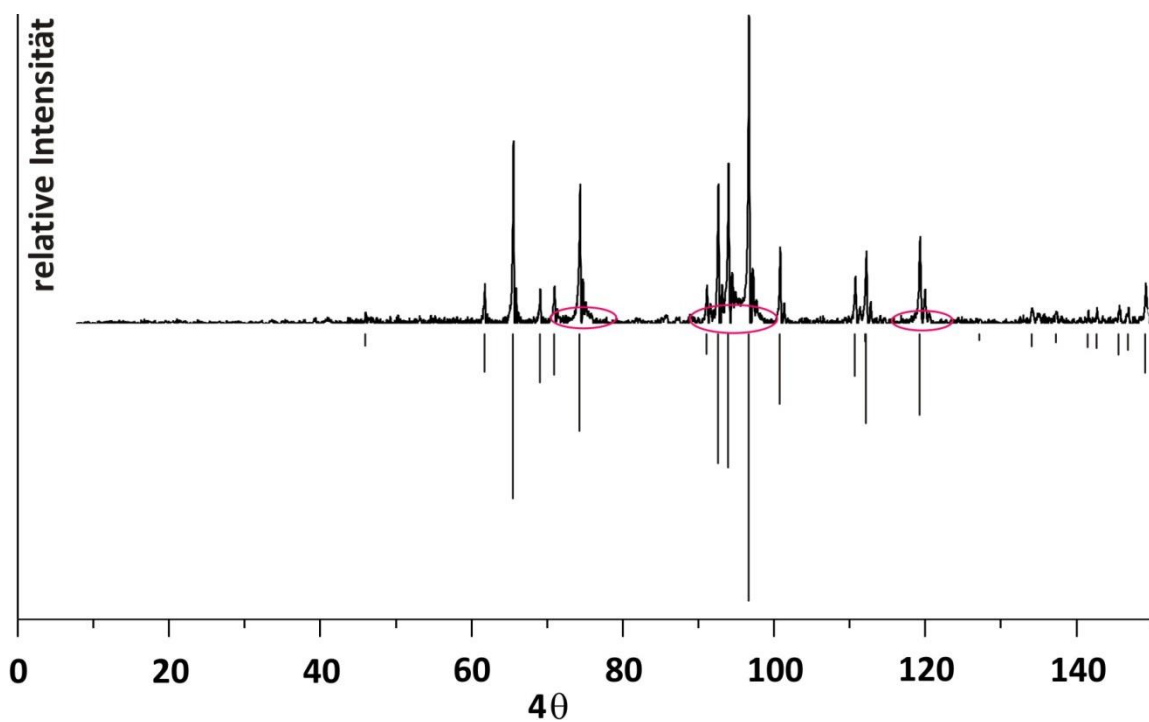


Abbildung A14 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von FeP [203, 204]. Hintergrundrauschen ist auf einen Fehler in der Justage der Guinierkamera zum Zeitpunkt der Aufnahme zurückzuführen (rote Ellipsen).

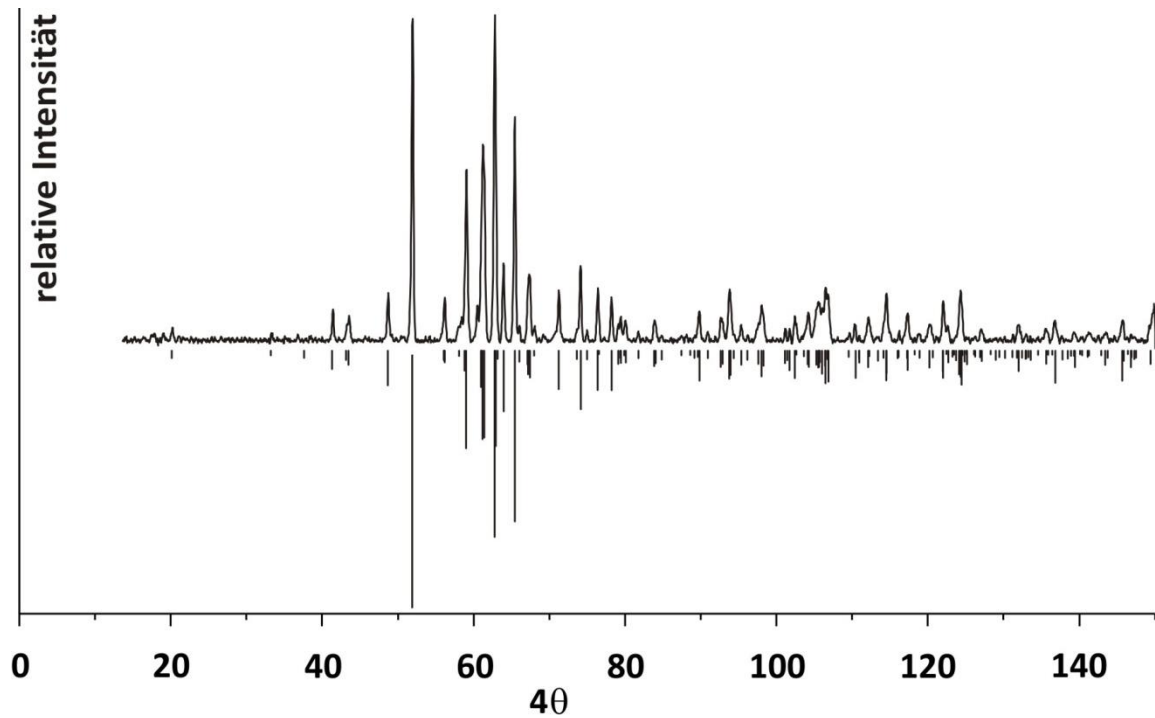


Abbildung A15 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe₃(PO₄)₂ (Graftonit-Struktur) [205].

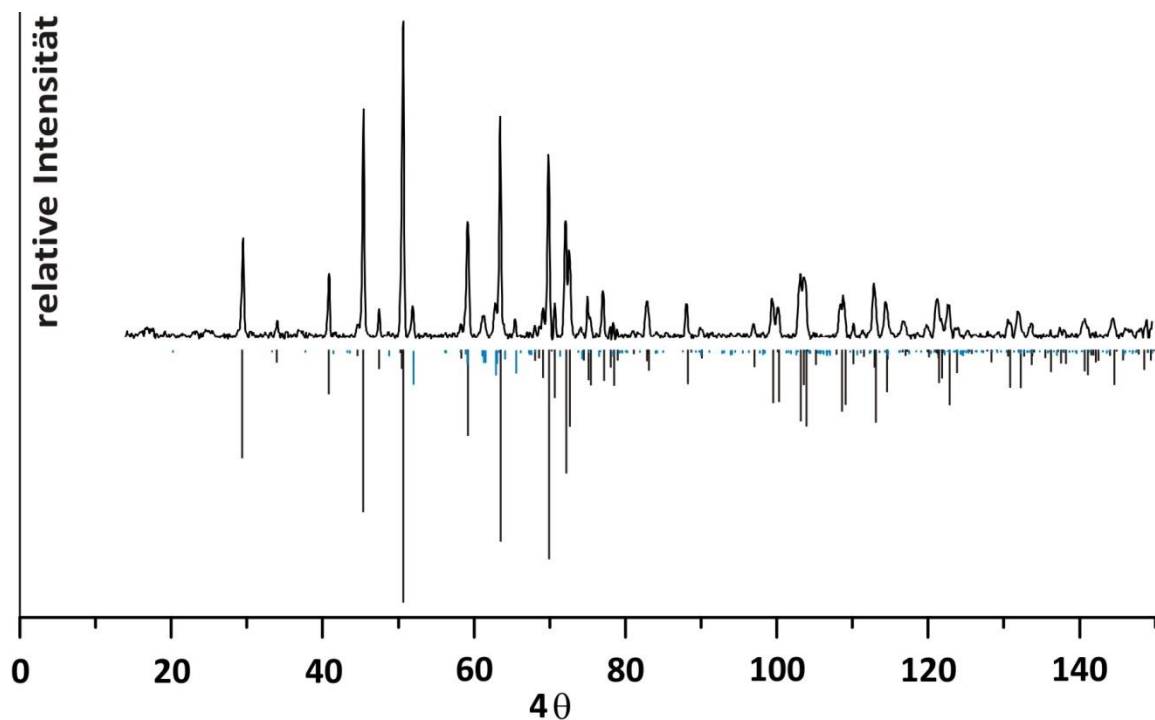


Abbildung A16 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von Fe₃(PO₄)₂ (Sarkopsid-Struktur) [206] (schwarz) und von Fe₃(PO₄)₂ mit Graftonit-Struktur [205] (blau).

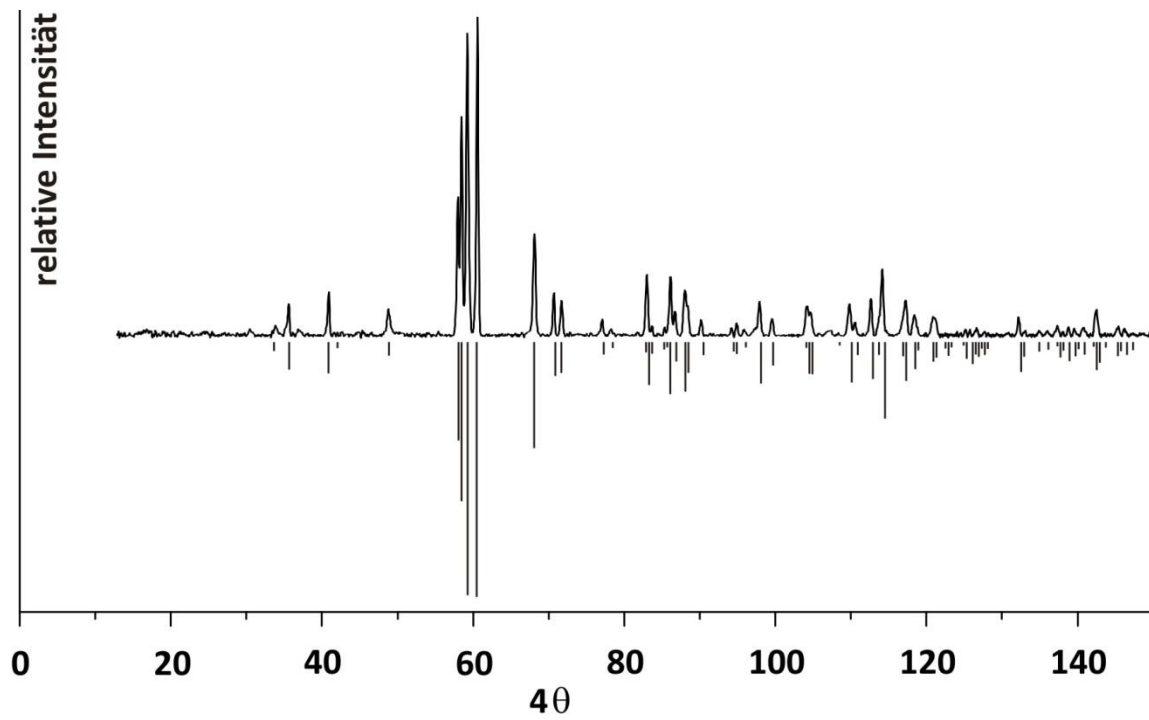


Abbildung A17 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207].

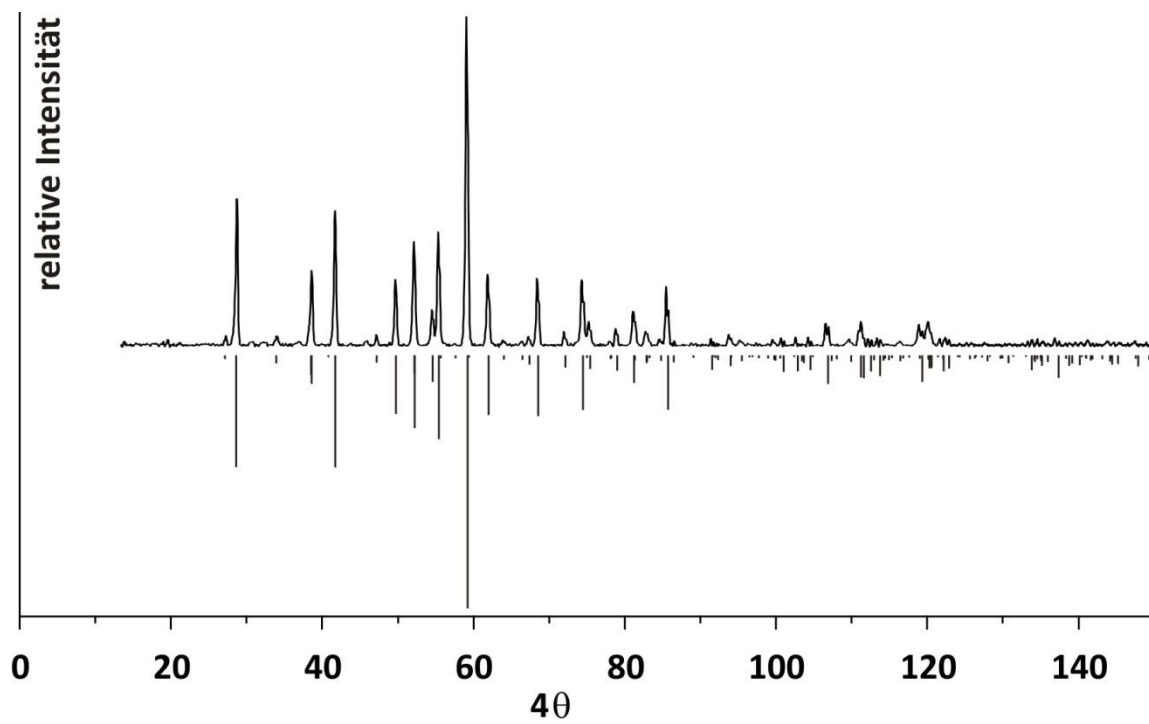


Abbildung A18 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ [208].

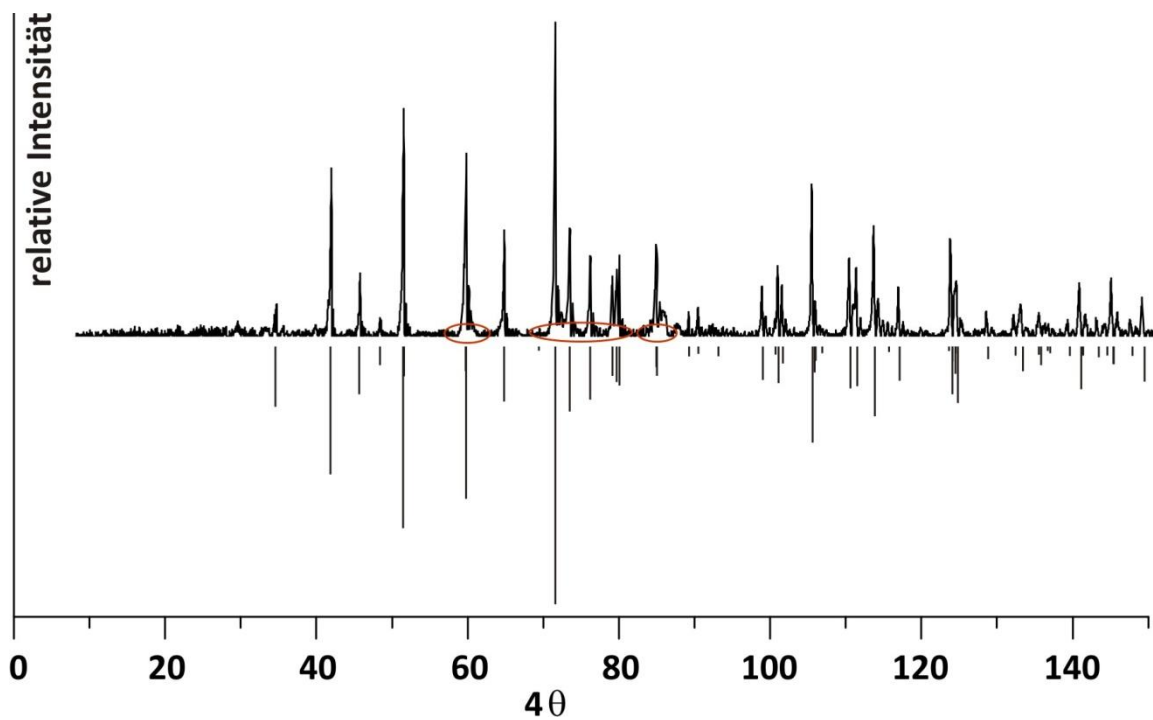


Abbildung A19 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment 1 (Tabelle 6.1) und simuliertes Diffraktogramm von LiFePO_4 [9]. Hintergrundrauschen ist auf einen Fehler in der Justage der Guinierkamera zum Zeitpunkt der Aufnahme zurückzuführen (rote Ellipsen).

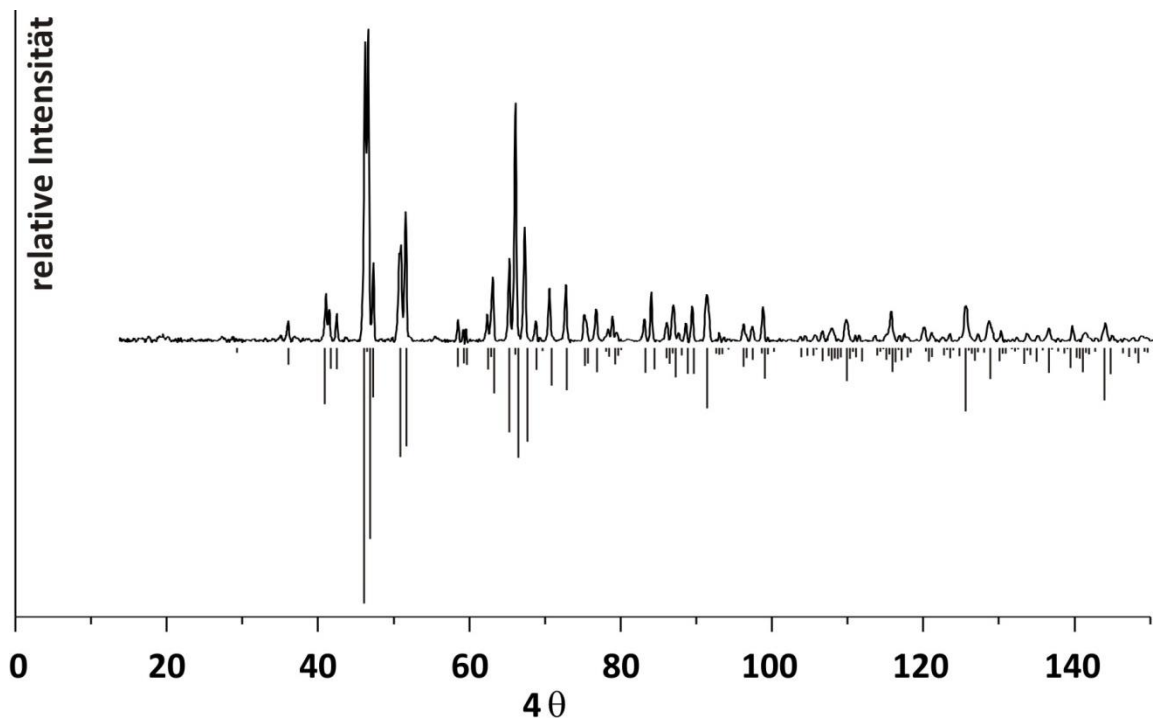


Abbildung A20 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment 3 (Tabelle 6.1) und simuliertes Diffraktogramm von $\text{LiFe}(\text{PO}_3)_3$ [23].

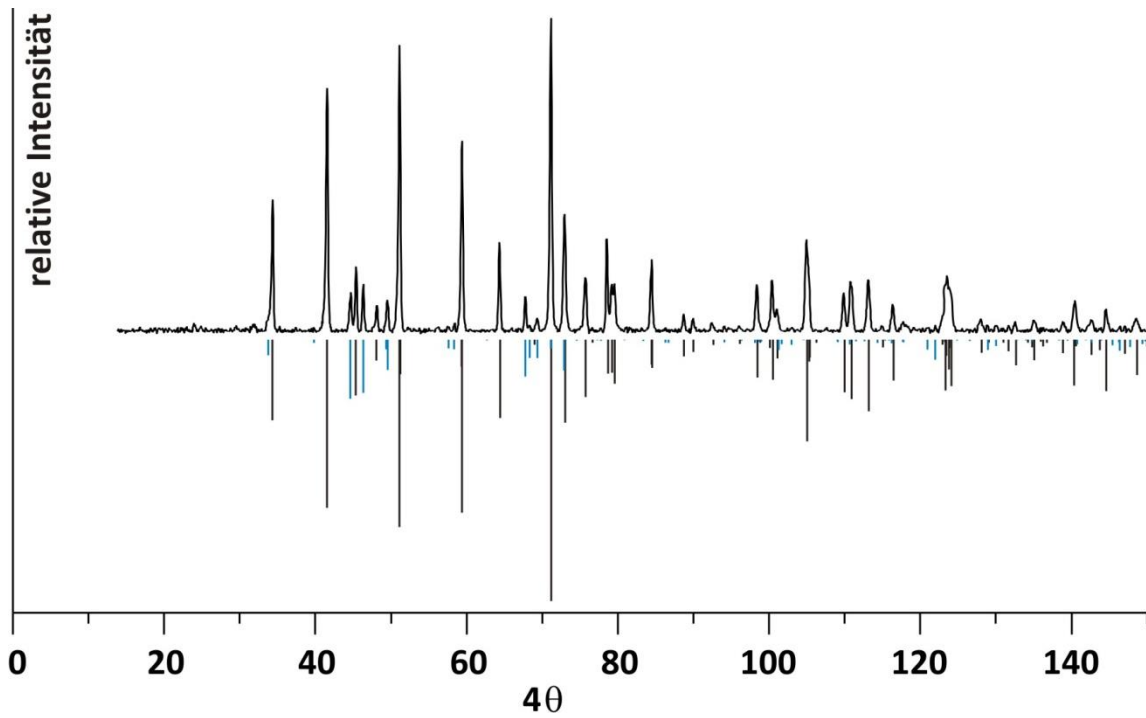


Abbildung A21 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ bei $\vartheta = 800^\circ \text{C}$ und simulierte Diffraktogramme von LiFePO_4 [9] (schwarz) und $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ [193] (blau).

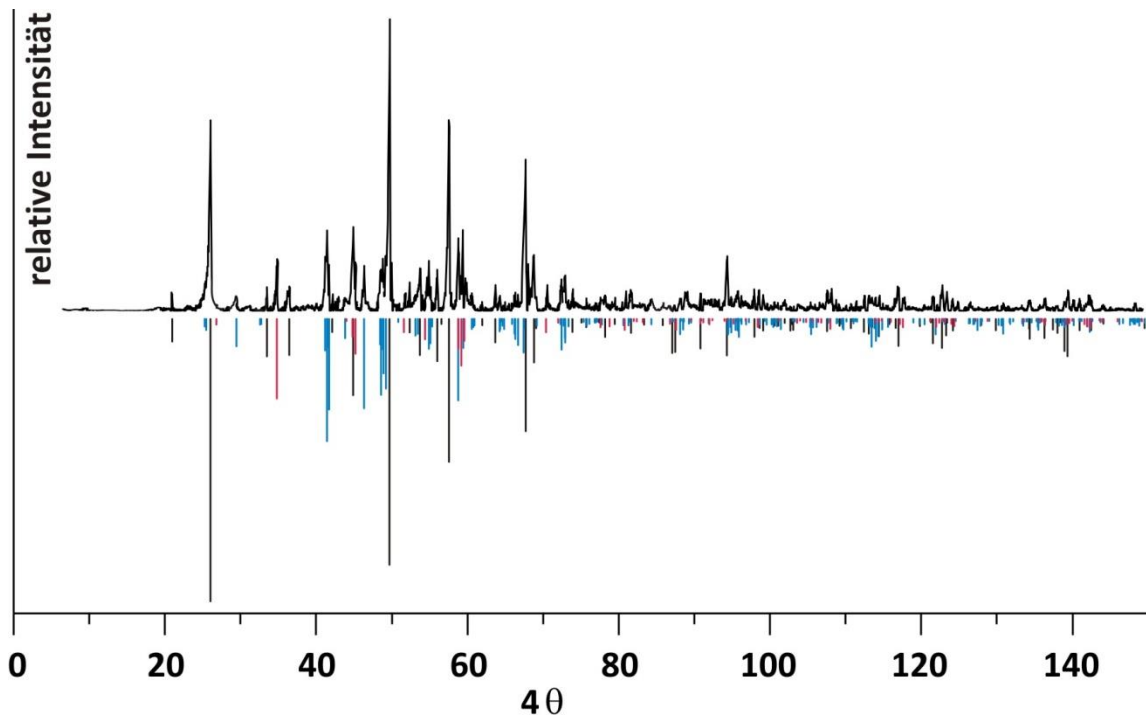


Abbildung A22 Guinieraufnahme von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ nach Durchführen von DTA/TG Untersuchungen ($25 \leq \vartheta \leq 900^\circ \text{C}$) und simulierte Diffraktogramme von $\text{Li}_9\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ [222] (schwarz), $\text{Li}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ [223] (blau) und $\text{LiFe}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ [221] (rot).

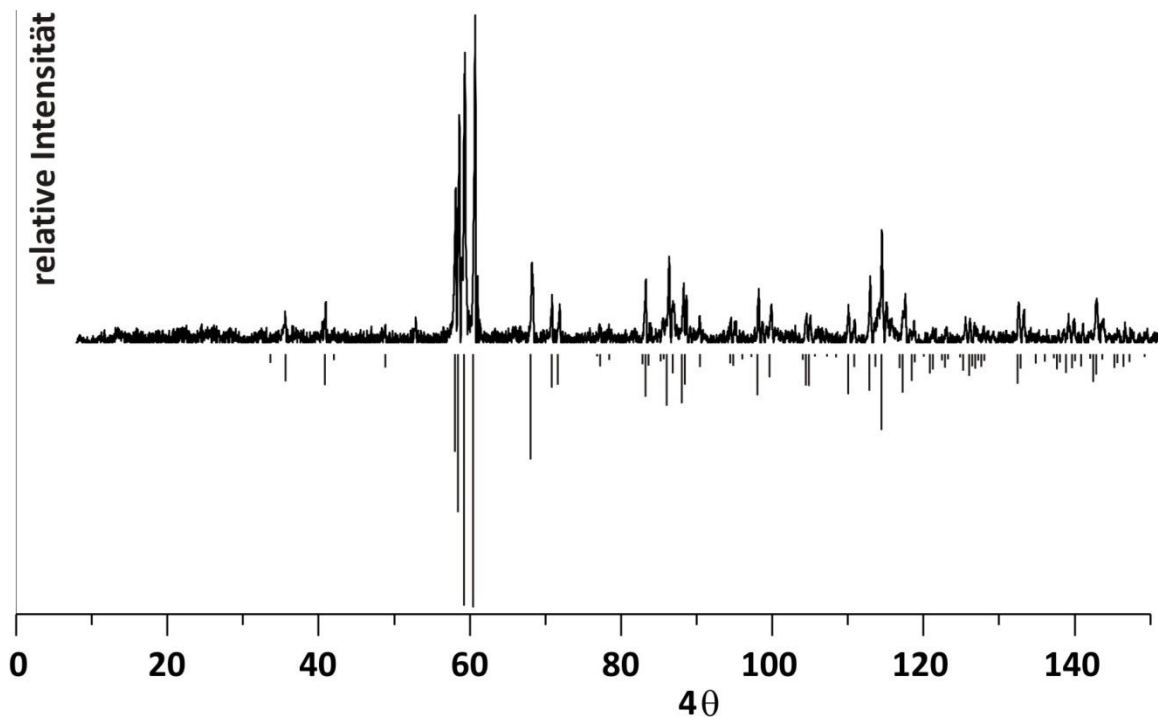


Abbildung A23 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung vom $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ bei $\vartheta = 650^\circ \text{C}$ und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nach [207].

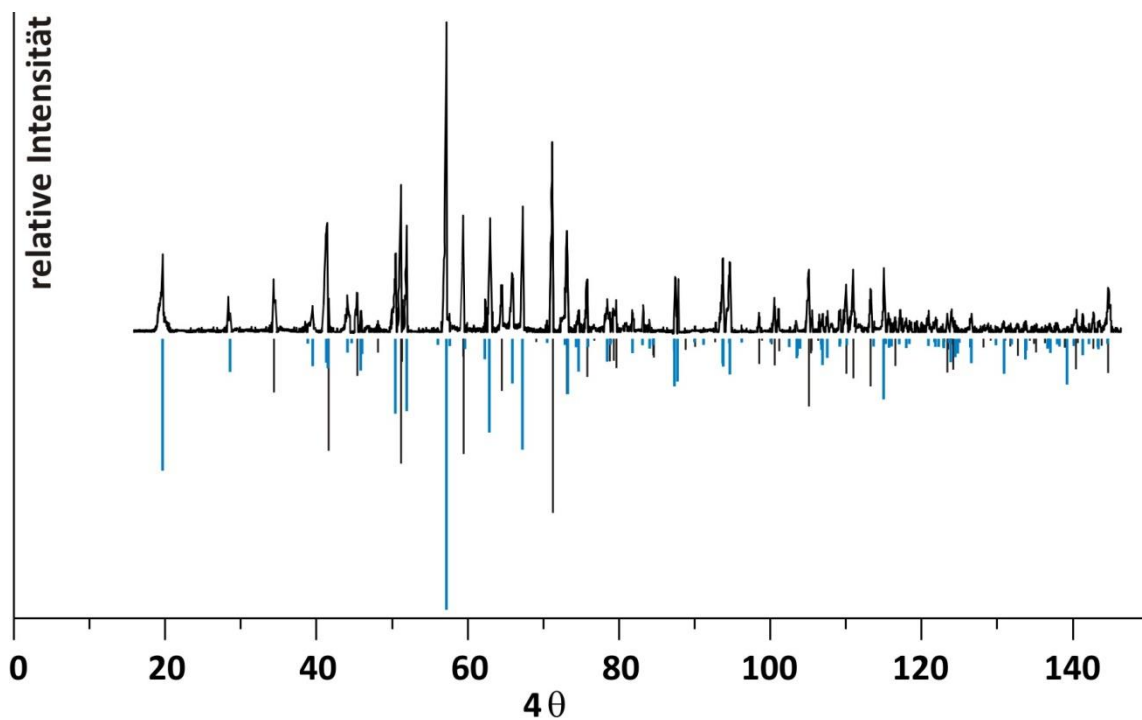


Abbildung A24 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta = 500^\circ \text{C}$ und simulierte Diffraktogramme von LiFePO_4 [9] (schwarz) und von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [diese Arbeit, 213] (blau).

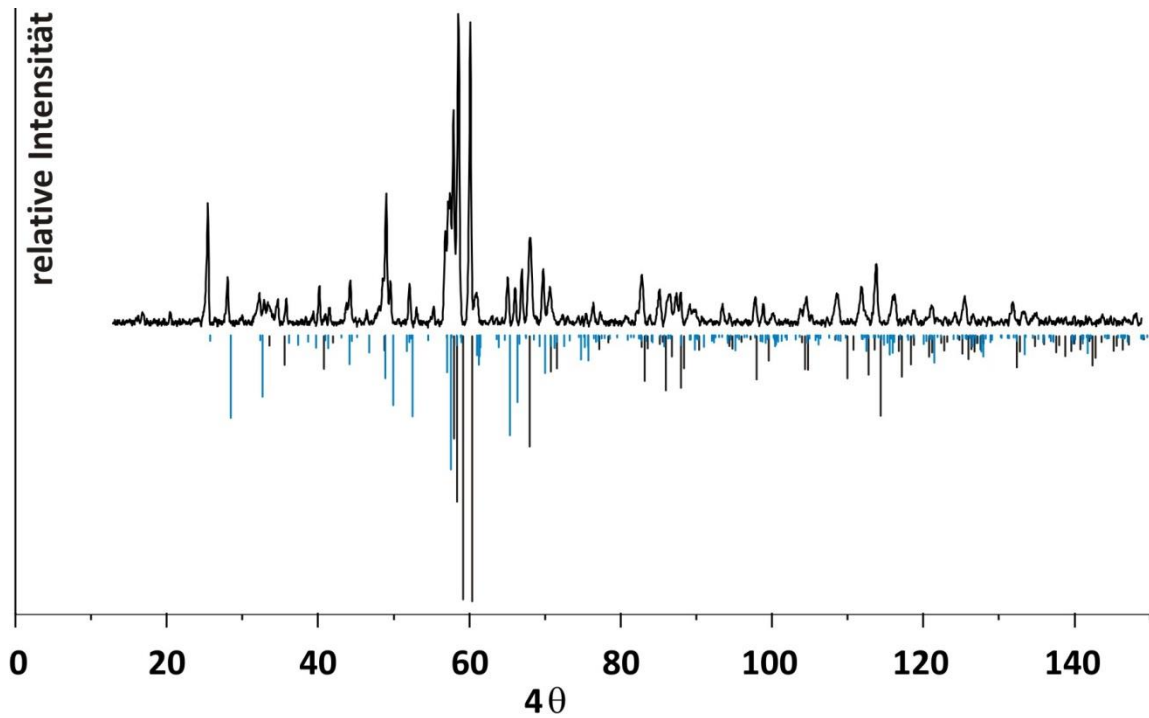


Abbildung A25 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta = 600^\circ \text{C}$ und simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [207] und $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ nach [212] mit Gitterparametern aus Tabelle B1.

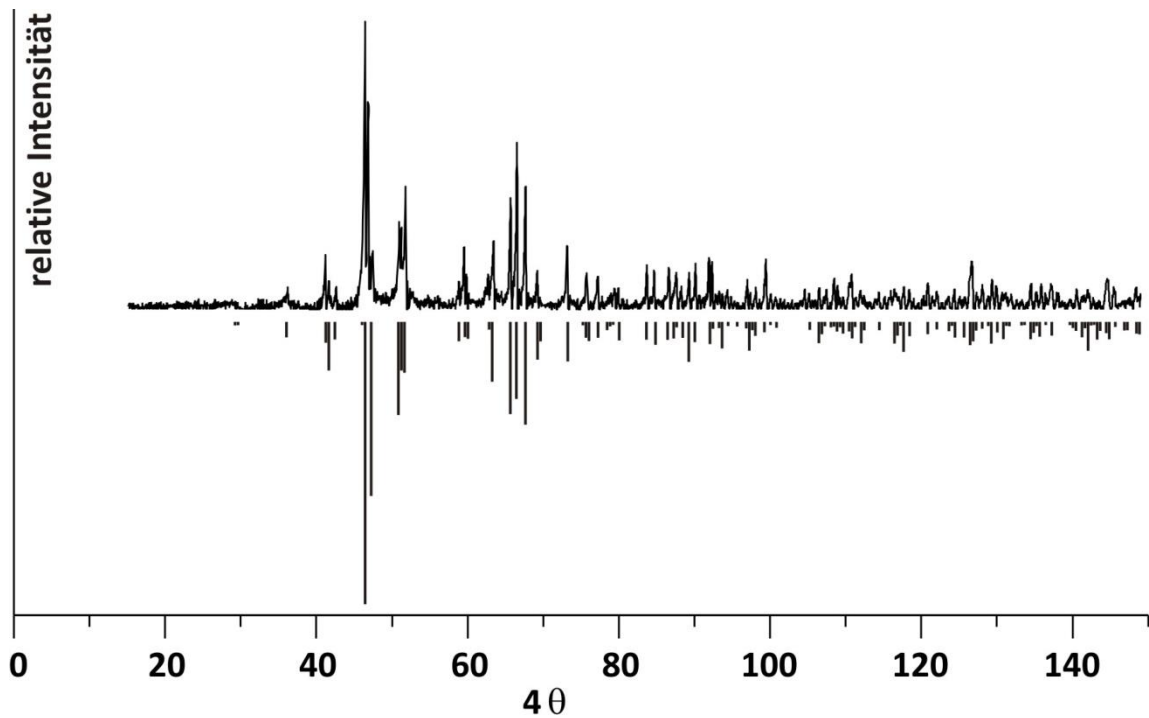


Abbildung A26 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ [24].

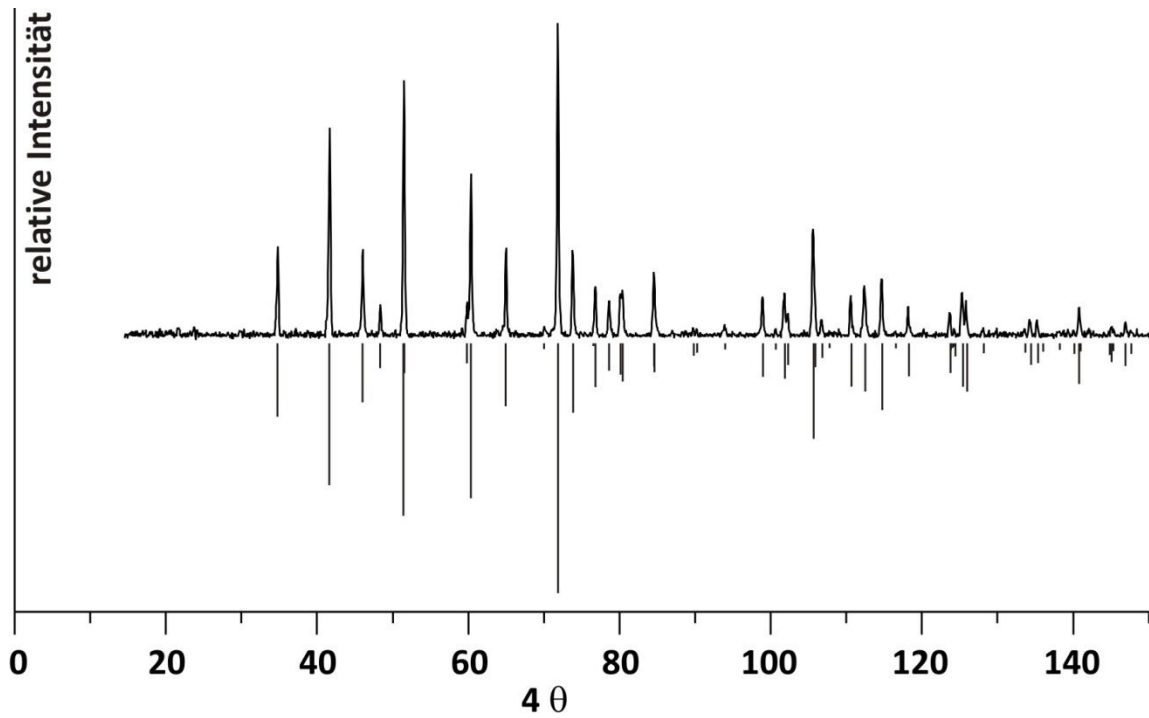


Abbildung A27 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiCoPO_4 [10].

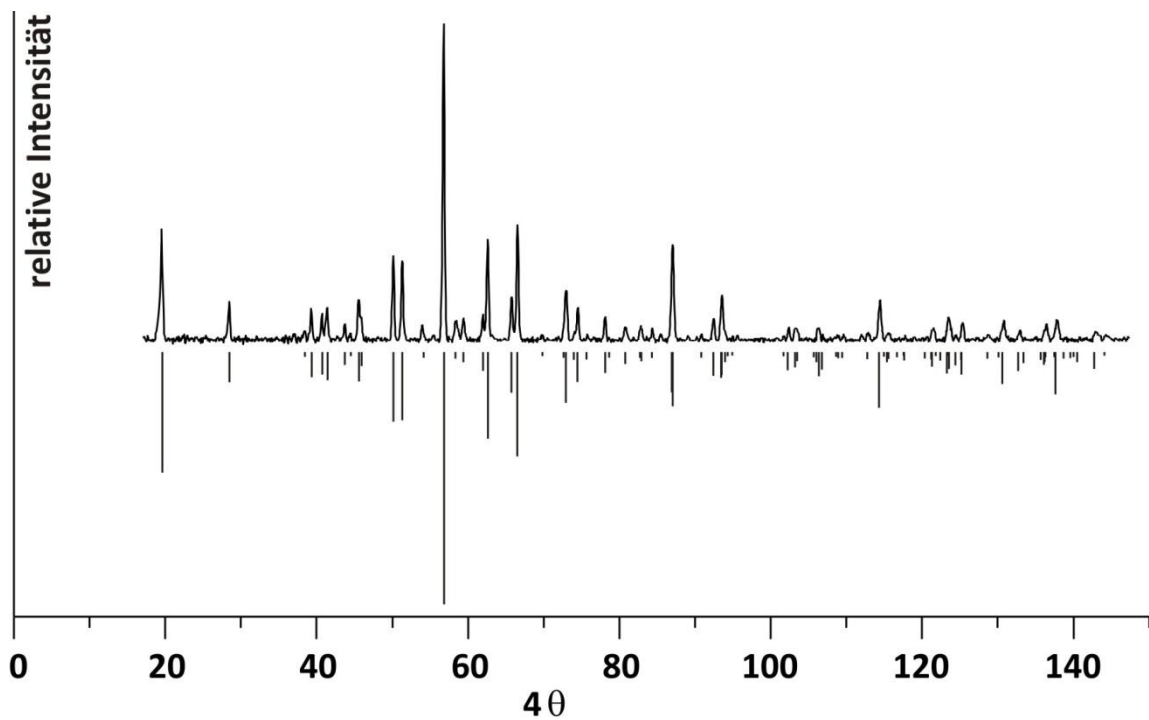


Abbildung A28 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26].

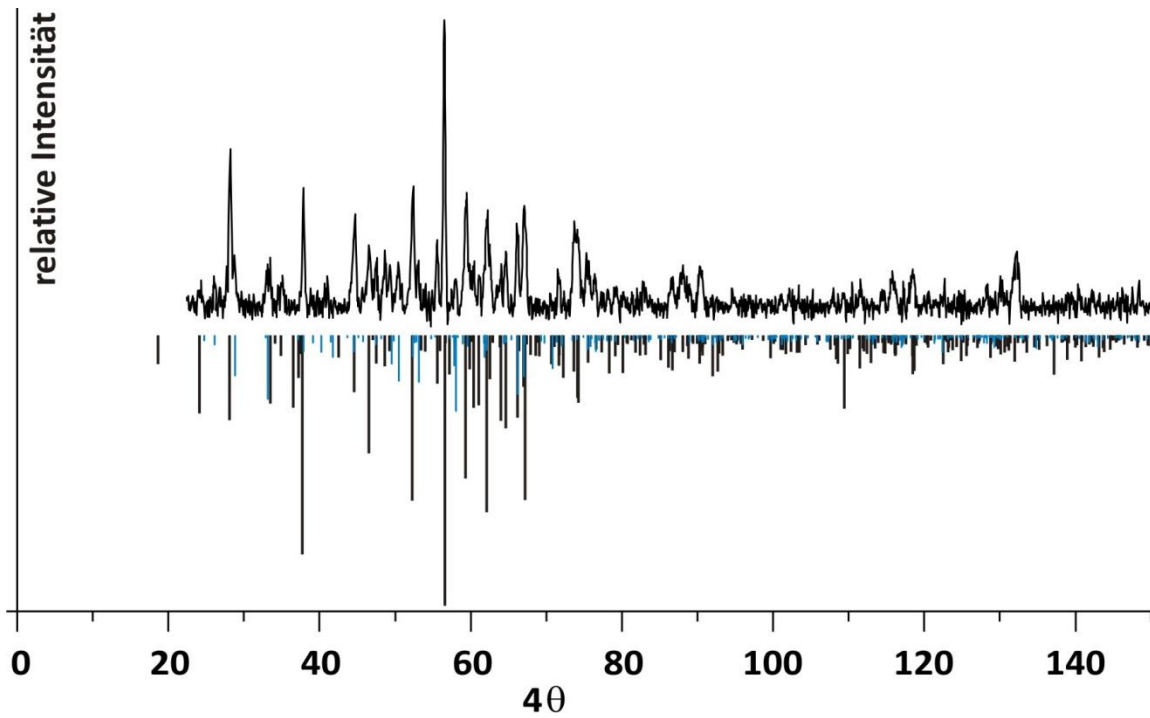


Abbildung A29 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)$ bei $\vartheta = 600$ °C und simulierte Diffraktogramme von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] (schwarz) und $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [diese Arbeit, 214] (blau).

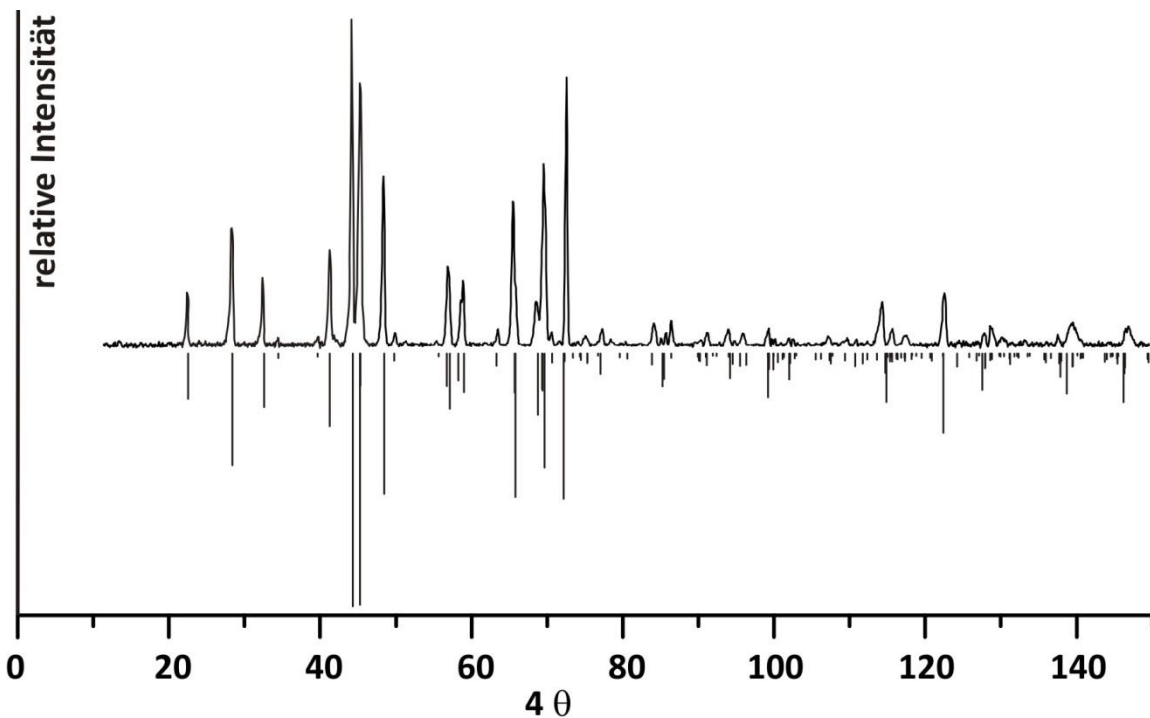


Abbildung A30 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\alpha\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ [165].

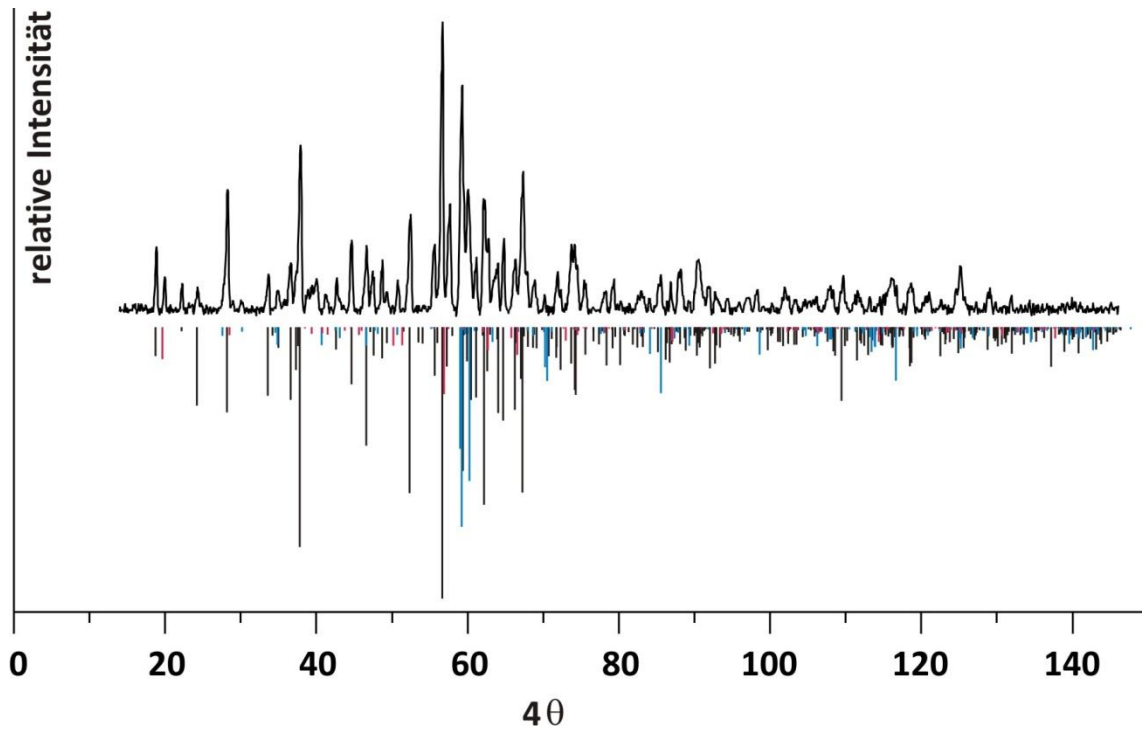


Abbildung A31 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei $\vartheta = 650^\circ\text{C}$ sowie simulierte Diffraktogramme von $\text{Li}_{5,88}\text{Co}_{5,08}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [32] (schwarz), $\text{LiCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26] (rot) und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [201] (blau).

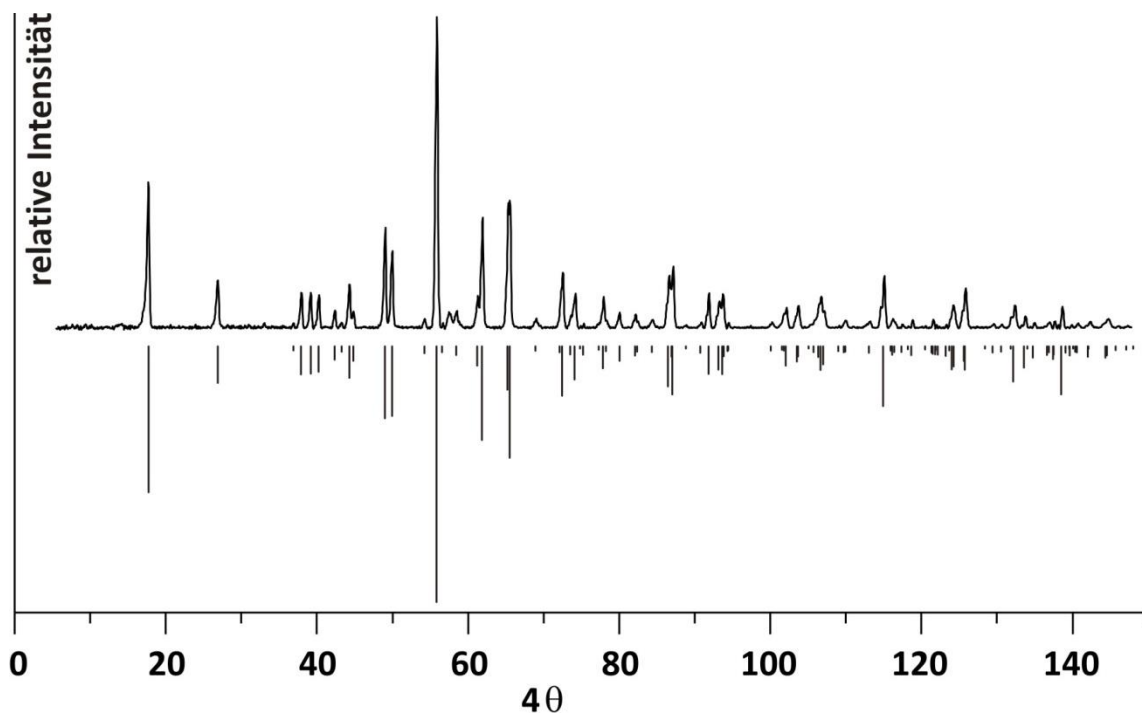


Abbildung A32 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ [26].

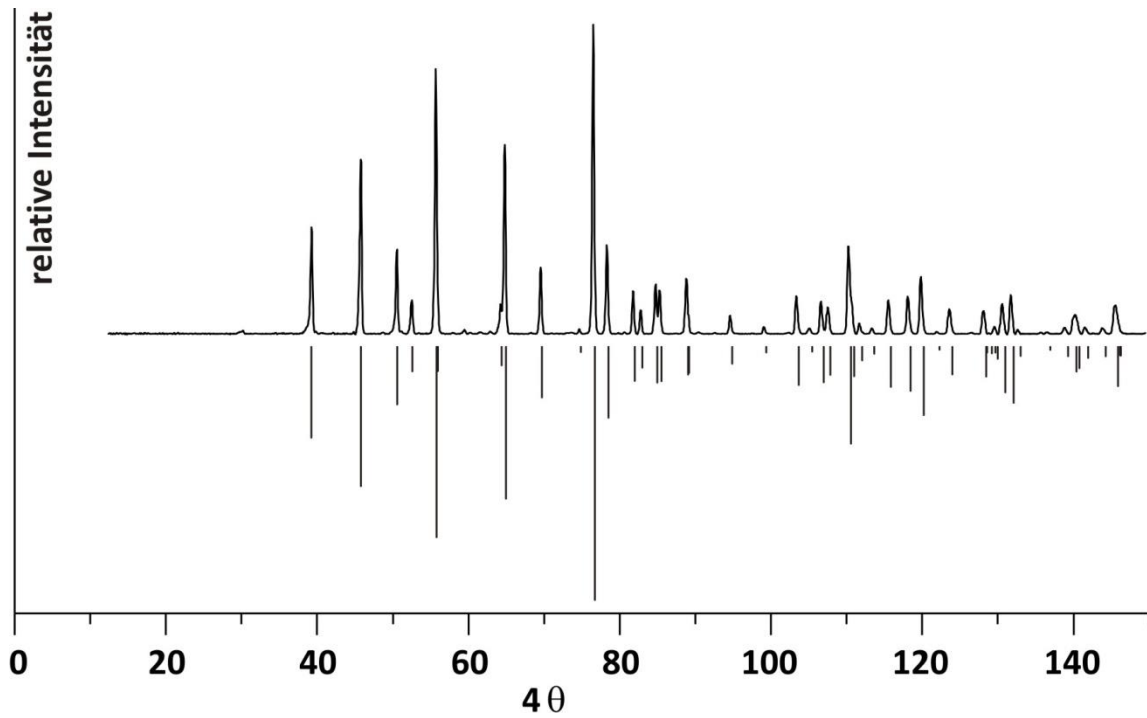


Abbildung A33 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von LiNiPO_4 [12].

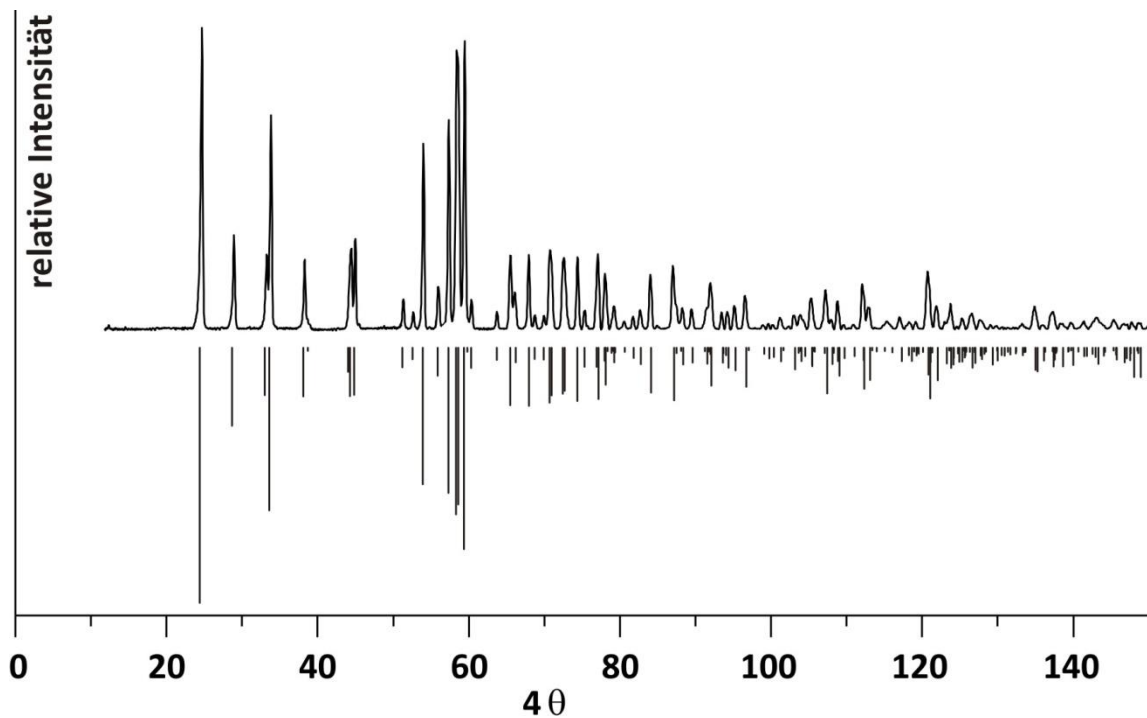


Abbildung A34 Guinieraufnahme und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ [30].

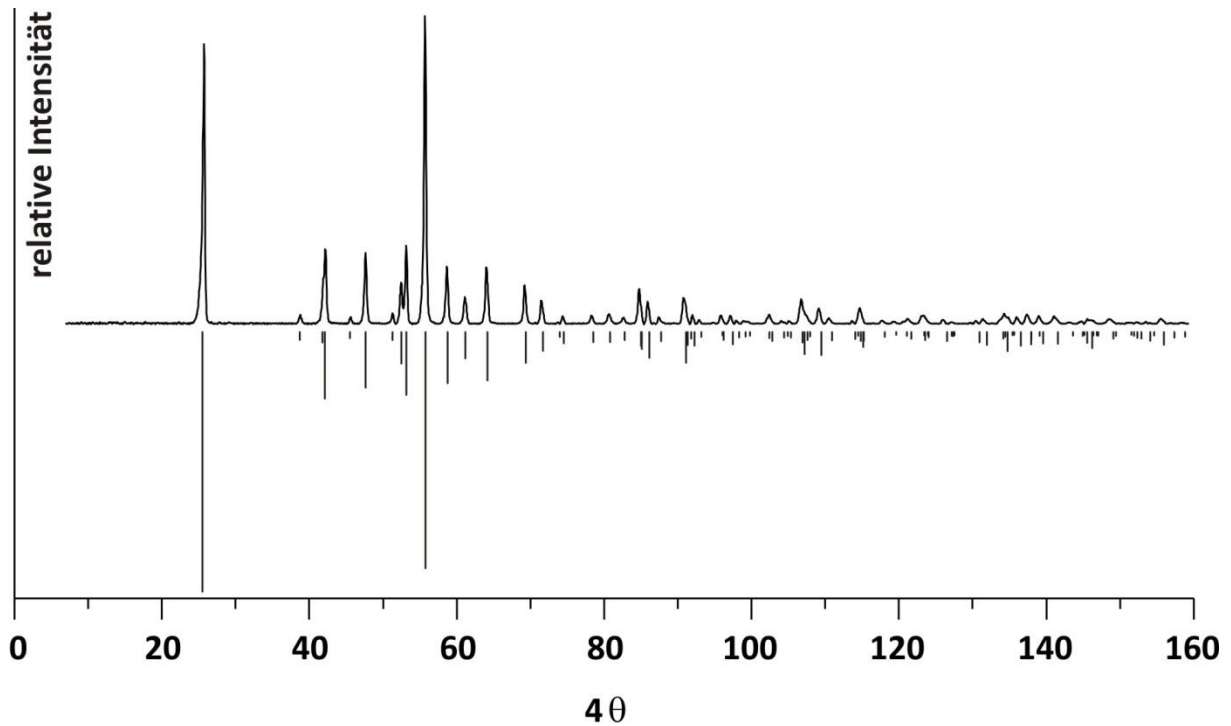


Abbildung A35 Guinieraufnahme und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [28].

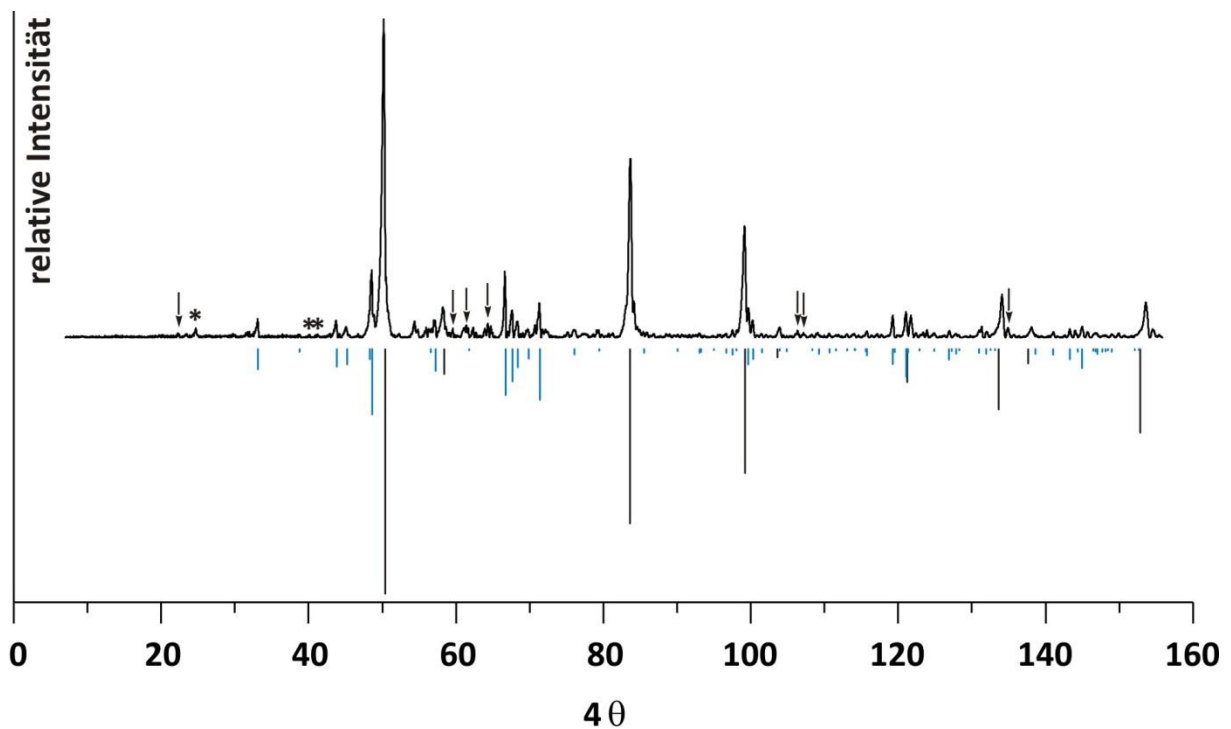


Abbildung A36 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von „ $\text{Li}_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{PO}_4$ “ und simulierte Pulverdiffraktogramme von CuI [296] (schwarz) und $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ [diese Arbeit] (blau). Pfeile markieren die stärksten Reflexe von $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [diese Arbeit]; Strenchen markieren die stärksten Reflexe von $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [28].

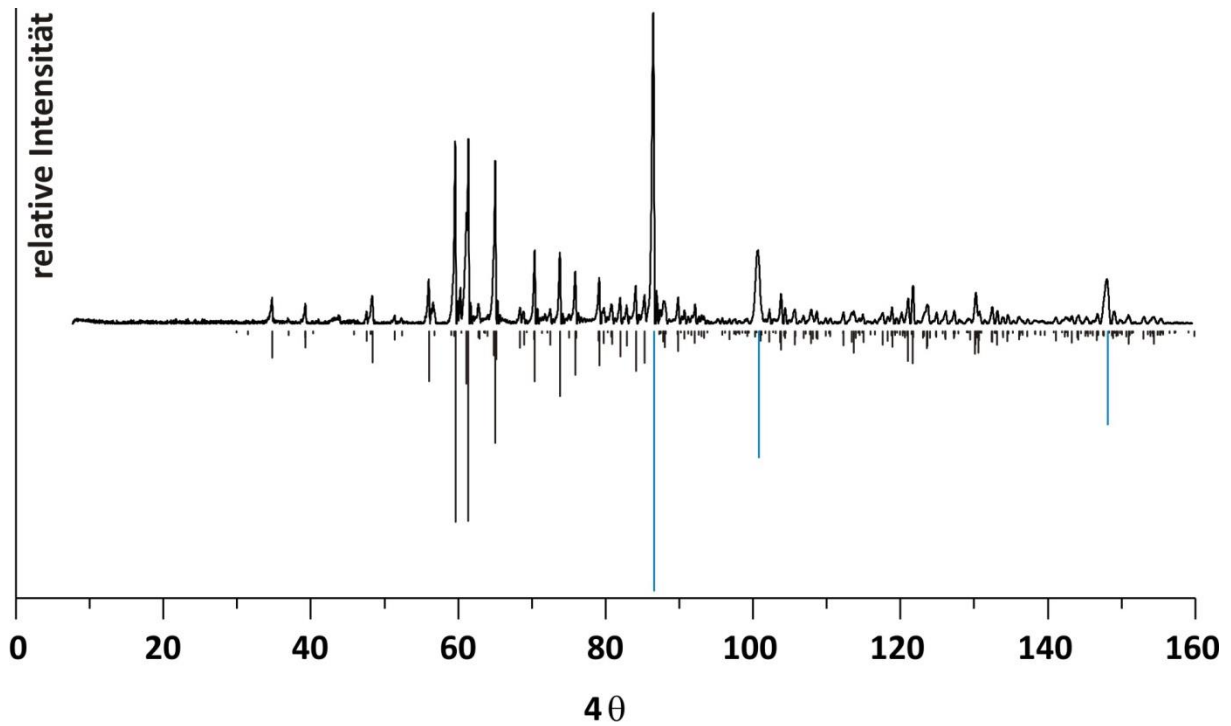


Abbildung A37 Guinieraufnahme der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ sowie simulierte Pulverdiffraktogramme von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{PO}_4$ [38] (schwarz) und Cu [311] (blau).

14 Anhang B

14.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle B1	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	226
Tabelle B2	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$	228
Tabelle B3	Indizierung der für $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ beobachteten Reflexe im Pulverdiffraktogramm der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	230
Tabelle B4	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	231
Tabelle B5	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	232
Tabelle B6	Indizierung des Röntgenbeugungsdiagramms von $\beta\text{-Li}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ bei $\vartheta = 850^\circ\text{C}$	233
Tabelle B7	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von LiNiP_3O_9	234
Tabelle B8	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$	236
Tabelle B9	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,05$	237
Tabelle B10	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,1$	238
Tabelle B11	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,15$	239
Tabelle B12	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,2$	240
Tabelle B13	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,25$	241
Tabelle B14	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,3$	242
Tabelle B15	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,35$	243
Tabelle B16	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}'_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,6$	244
Tabelle B17	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}'_x\text{PO}_4$ mit $x = 2,25$	245
Tabelle B18	Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}'_3\text{PO}_4$	246

14.2 Tabellen mit der Indizierung verschiedener Guinieraufnahmen

Tabelle B1 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ auf der Basis von $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) [214]; Gitterparameter: $a = 11,072(3)$ Å, $b = 9,805(3)$ Å, $c = 9,855(3)$ Å, $\beta = 101,35(3)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
0	1	1	25,726	26,027	0,29	114,8	41,2	6,8821
1	1	-1	28,477	28,582	0,11	531,8	623,5	6,2201
2	0	0	32,663	32,787	0,15	846,7	376,4	5,4275
0	0	2	36,726	36,973	0,34	42,0	82,3	4,8313
2	1	0	37,372	37,560	0,26	206,3	76,47	4,7485
2	1	-1	38,711	38,823	0,16	89,4	58,2	4,5857
1	2	0	39,743	39,927	0,27	77,2	94,1	4,4678
1	1	-2	41,365	41,557	0,30	279,8	88,2	4,2944
2	0	-2	44,185	44,292	0,18	197,3	194,1	4,0234
1	2	1	45,183	45,266	0,14	71,7	35,7	3,9356
1	1	2	46,814	46,987	0,30	110,0	105,9	3,8004
2	2	0	48,935	49,125	0,34	368,4	305,9	3,6380
3	0	0	49,205	c)	c)	64,2	c)	3,6183
2	2	-1	49,978	50,109	0,24	597,6	452,9	3,5632
0	2	2	51,783	51,989	0,39	271,7	105,9	3,4411
1	2	-2	52,087	c)	c)	84,7	c)	3,4213
3	1	-1	52,336	c)	c)	76,3	c)	3,4053
3	1	0	52,505	52,635	0,25	613,5	647,1	3,3945
2	1	2	57,070	c)	c)	399,1	c)	3,1280
1	1	-3	57,579	57,678	0,21	1000,0	1000	3,1009
0	1	3	58,366	58,404	0,08	101,6	82,3	3,0600
1	3	-1	58,997	59,120	0,26	133,2	70,6	3,0280
3	2	-1	61,274	61,388	0,25	283,1	429,4	2,9180
3	2	0	61,421	c)	c)	189,0	c)	2,9112
2	1	-3	61,482	c)	c)	58,4	c)	2,9084
1	1	3	63,664	c)	c)	99,6	c)	2,8111
2	3	0	63,965	63,994	0,15	80,0	70,6	2,7998
2	2	2	65,417	65,595	0,42	780,5	835,3	2,7378
1	3	-2	66,426	66,491	0,15	542,8	517,6	2,6973
3	2	-2	66,642	c)	c)	104,1	c)	2,6889
3	1	-3	69,342	69,266	0,19	91,7	70,5	2,5872
1	3	2	70,071	70,151	0,20	435,6	247,0	2,5611
2	3	-2	70,766	70,858	0,23	75,3	100,0	2,5367
1	2	3	71,317	71,454	0,35	129,4	117,6	2,5177
4	1	-2	71,610	c)	c)	95,4	c)	2,5073
4	2	-1	74,828	74,867	0,10	180,3	158,8	2,4036
1	1	-4	75,308	75,324	0,04	137,3	88,2	2,3888
0	4	1	75,733	c)	c)	90,2	c)	2,3759
4	2	0	75,787	75,832	0,12	201,7	235,3	2,3742
3	2	-3	76,495	c)	c)	55,0	c)	2,3531

Fortzestzung Tabelle B1:

1	4	-1	76,777	76,846	0,19	45,2	64,7	2,3448
3	2	2	77,098	c)	c)	62,4	c)	2,3354
1	3	-3	77,944	77,891	0,15	56,0	14,7	2,3110
3	3	-2	78,610	c)	c)	64,8	c)	2,2922
2	3	-3	80,979	c)	c)	53,9	c)	2,2280
5	0	-2	84,278	84,249	0,09	26,3	45,7	2,1443
4	3	-1	85,816	85,771	0,13	88,9	205,9	2,1077
1	2	4	88,067	c)	c)	80,5	c)	2,0564
3	4	0	89,303	89,144	0,49	60,9	31,9	2,0293
5	2	-1	89,864	89,860	0,01	82,0	70,6	2,0173
4	1	-4	92,114	92,119	0,02	80,9	64,5	1,9706
2	4	-3	95,243	95,254	0,03	112,8	88,3	1,9095
3	3	-4	99,249	99,205	0,15	79,7	17,6	1,8370
6	0	-2	100,494	100,508	0,12	111,5	123,5	1,8157
5	3	0	100,930	100,857	0,25	69,1	50,6	1,8084
5	0	-4	101,352	101,275	0,26	68,6	26,8	1,8013
2	5	1	102,062	102,071	0,03	53,8	24,9	1,7896
4	4	1	104,791	104,857	0,23	73,9	64,7	1,7462
5	2	2	105,853	105,783	0,24	72,2	17,6	1,7299
1	2	5	106,274	106,370	0,34	73,1	50,6	1,7236
2	0	-6	112,591	112,541	0,18	107,7	65,0	1,6341
3	3	4	114,533	114,542	0,03	47,3	25,9	1,6087
1	3	5	114,893	114,841	0,19	80,9	23,8	1,6041
4	5	-1	115,374	c)	c)	80,7	c)	1,5980
6	0	2	115,662	115,806	0,24	143,8	106,2	1,5943
4	5	0	116,056	115,975	0,30	119,5	105,9	1,5894
6	1	-4	116,274	c)	c)	52,9	c)	1,5867
4	5	1	120,141	c)	c)	97,4	c)	1,5401
2	4	-5	121,556	121,500	0,21	217,0	100,4	1,5329
7	1	1	126,588	126,518	0,27	91,5	41,2	1,4692
6	1	-5	127,781	127,822	0,16	94,9	105,8	1,4570
7	3	0	133,535	133,557	0,09	159,4	101,0	1,4010
7	2	0	141,853	141,811	0,17	142,9	199,2	1,3287

a) $\Delta = |\sin^2 \theta_{calc} - \sin^2 \theta_{obs}| \cdot 1000$.

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B2 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiFe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ auf der Basis von $\text{LiNi}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($P2_1/m$, $Z = 2$) [26]; Gitterparameter: $a = 4,6000(9)$ Å, $b = 8,548(2)$ Å, $c = 9,053(2)$ Å, $\beta = 97,33(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	I_{calc}	$I_{obs}^b)$	d_{calc} (Å)
0	0	1	19,684	19,635	0,04	486,70	187,8	8,9794
0	1	1	28,587	28,551	0,04	122,40	64,01	6,1912
0	0	2	39,514	39,467	0,07	101,20	45,20	4,4897
1	0	-1	41,327	41,285	0,06	88,00	74,50	4,2948
0	2	0	41,530	c)	c)	109,10	c)	4,2740
1	1	0	44,130	44,161	0,05	50,90	36,73	4,0250
1	0	1	45,887	45,930	0,07	117,15	110,18	3,8729
0	2	1	46,052	46,439	0,66	56,50	69,25	3,8591
1	1	1	50,448	50,455	0,01	276,60	320,40	3,5277
1	0	-2	51,969	51,934	0,07	266,90	210,91	3,4261
1	2	0	57,187	57,140	0,10	1000,0	1000,0	3,1192
0	0	3	59,650	59,638	0,02	37,90	38,82	2,9931
1	2	1	62,274	62,256	0,04	75,60	68,20	2,8699
1	1	2	62,897	62,936	0,09	345,90	278,07	2,8422
0	3	1	65,903	65,855	0,12	164,90	141,66	2,7159
1	0	-3	67,242	67,164	0,19	409,30	380,90	2,6633
1	1	-3	70,532	70,553	0,05	15,50	38,82	2,5428
0	2	3	73,242	c)	c)	204,20	c)	2,4517
0	3	2	74,693	74,661	0,08	121,2	95,24	2,4058
1	0	3	75,932	75,971	0,10	30,30	26,23	2,3679
1	3	1	78,438	78,381	0,16	84,60	75,36	2,2951
2	1	-1	81,807	81,810	0,01	47,30	51,42	2,2044
0	1	4	83,114	83,120	0,02	23,70	44,07	2,1712
2	0	-2	84,079	84,010	0,20	36,3	32,52	2,1474
1	2	3	87,317	c)	c)	43,2	c)	2,0715
1	3	2	87,362	87,310	0,16	175,8	173,14	2,0704
1	1	-4	87,750	87,740	0,03	157,80	188,88	2,0617
2	0	-3	93,705	93,751	0,15	92,60	137,46	1,9374
1	4	0	93,817	c)	c)	102,5	c)	1,9352
2	2	-2	94,668	94,642	0,08	91,1	137,40	1,9188
2	2	-3	103,525	103,495	0,10	71,80	102,83	1,7646
0	3	4	103,601	c)	c)	62,20	c)	1,7634
2	3	1	106,779	c)	c)	40,80	c)	1,7146
2	0	3	106,947	106,877	0,25	97,00	74,50	1,7121
1	3	-4	107,553	107,517	0,12	70,70	81,85	1,7032
2	3	2	114,986	115,013	0,10	223,70	125,92	1,6016
0	0	6	123,953	123,905	0,18	86,50	71,35	1,4966
1	3	-5	124,466	124,422	0,17	68,00	60,86	1,4905
1	5	2	124,791	c)	c)	54,50	c)	1,4870
2	3	-4	126,578	126,584	0,02	90,30	83,94	1,4681
0	6	0	130,913	130,859	0,21	129,20	88,14	1,4247
1	2	-6	133,769	133,783	0,05	76,60	65,06	1,3977
1	3	5	133,845	c)	c)	43,20	c)	1,3970

Fortsetzung Tabelle B2:

2	5	-1	137,053	137,047	0,03	52,20	67,15	1,3681
3	3	-1	139,237	139,250	0,05	168,70	114,37	1,3493
3	3	0	140,147	140,192	0,18	26,50	50,37	1,3417

a) $\Delta = |\sin^2 \theta_{calc} - \sin^2 \theta_{obs}| \cdot 1000$.

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B3 Indizierung der für $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ beobachteten Reflexe im Pulverdiffraktogramm der Bodenkörper aus dem Experiment zur Darstellung von $\text{Li}_2\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ auf der Basis von $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$, $Z = 8$) [212]; Gitterparameter: $a = 11,03(2)$ Å, $b = 9,77(2)$ Å, $c = 9,84(1)$ Å, $\beta = 101,3(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
0	1	1	25,765	26,048	0,28	40,8	937,0	6,8660
1	1	-1	28,535	28,671	0,15	618,1	375,0	6,2023
2	0	0	32,760	32,911	0,19	457,7	250,0	5,4069
0	0	2	36,752	36,444	0,42	11,6	218,7	4,8239
1	2	0	39,842	39,996	0,23	92,9	87,4	4,4532
1	1	-2	41,420	41,593	0,27	96,2	93,7	4,2852
2	0	-2	44,267	44,378	0,18	215,9	181,2	4,0127
1	2	1	45,279	44,847	0,72	13,7	312,5	3,9242
1	1	2	46,875	47,043	0,29	127,4	125,0	3,7923
2	2	0	49,066	49,629	1,03	319,8	1000,0	3,6254
2	2	-1	50,105	50,138	0,06	521,9	312,5	3,5514
3	1	0	52,660	52,684	0,05	310,5	318,7	3,3819
2	0	2	54,120	53,603	1,02	4,1	175,0	3,2923
1	2	2	56,660	55,879	1,61	6,8	150,0	3,1475
2	1	2	57,170	57,417	0,52	274,0	625,0	3,1201
1	1	-3	57,646	57,757	0,23	1000,0	438,1	3,0948
2	2	-1	61,444	61,502	0,13	283,1	250,2	2,9077
1	1	3	63,733	63,599	0,31	28,6	75,0	2,8059
2	3	0	64,094	64,209	0,27	88,6	68,7	2,7905
2	2	2	65,542	65,637	0,23	741,2	68,8	2,7305
1	3	-2	66,559	66,366	0,46	498,5	368,7	2,6899
2	1	3	72,698	72,870	0,45	80,1	268,7	2,4695
0	4	0	73,501	73,569	0,18	38,7	625,0	2,4434
4	2	-1	75,111	75,069	0,11	179,3	75,0	2,3948
1	1	-4	75,377	75,498	0,32	85,2	100,0	2,3848
4	2	0	76,010	76,018	0,02	186,9	106,3	2,3656

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle B4 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ auf der Basis von $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ($P2_1/c$) [214]; Gitterparameter: $a = 11,071(8)$ Å, $b = 9,726(7)$ Å, $c = 9,842(9)$ Å, $\beta = 102,36(8)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	I_{calc}	$I_{obs}^b)$	d_{calc} (Å)
1	1	-1	28,464	28,768	0,33	528,4	600,0	6,2229
2	0	0	32,785	33,035	0,31	838,9	387,5	5,4073
2	1	0	37,552	37,683	0,18	202,8	87,5	4,7260
2	1	-1	38,630	38,960	0,48	89,7	75,0	4,5953
1	2	0	40,038	40,058	0,03	210,3	100,0	4,4352
1	1	-2	41,342	40,996	0,53	280,6	87,5	4,2967
2	0	-2	43,906	43,641	0,43	208,6	83,7	4,0486
2	1	1	44,923	44,958	0,06	19,1	58,7	3,9581
1	1	2	47,292	47,275	0,03	110,0	115,0	3,7625
2	2	0	49,240	49,342	0,19	367,1	318,7	3,6158
2	2	-1	50,078	50,281	0,38	597,9	676,2	3,6158
0	2	2	52,129	c)	c)	267,7	c)	3,4186
3	1	0	52,733	52,938	0,40	611,4	500,0	3,3801
1	1	-3	57,621	57,585	0,08	1000,0	1000,0	3,0987
2	1	2	57,729	c)	c)	386,2	c)	3,0987
3	2	-1	61,344	c)	c)	281,6	c)	2,9148
3	2	0	61,752	61,714	0,09	185,4	338,7	2,8959
2	2	2	66,126	66,024	0,24	761,3	583,7	2,7092
3	2	-2	66,516	c)	c)	103,8	c)	2,6938
1	3	-2	66,747	66,875	0,31	534,5	540,0	2,6847
1	3	2	70,722	70,687	0,09	424,4	215,0	2,5383
4	1	-2	71,307	71,117	0,48	95,5	123,7	2,5181
1	2	3	71,974	71,798	0,45	125,5	141,2	2,4955
2	1	3	73,420	73,470	0,13	45,1	73,7	2,4480
0	4	0	73,938	73,810	0,34	39,0	112,5	2,4315
4	2	-1	74,904	74,561	0,91	181,7	165,0	2,4012
1	1	-4	75,425	75,312	0,30	136,6	187,5	2,3852
4	2	0	76,162	c)	c)	c)	198,0	2,3630
0	4	1	76,355	76,373	0,05	87,8	112,5	2,3572
4	3	-1	86,053	86,120	0,20	88,0	111,2	2,1021
1	2	4	88,839	88,757	0,25	77,8	101,2	2,0394
5	2	-1	89,969	c)	c)	81,4	c)	2,0151
2	1	4	90,847	90,541	0,95	70,1	89,2	1,9966
4	1	-4	91,563	c)	c)	81,4	c)	1,9818
5	1	1	91,780	91,895	0,36	109,6	71,2	1,9774
1	5	0	94,980	94,773	0,67	58,9	67,5	1,9145
2	4	-3	95,566	95,365	0,55	110,4	91,2	1,9034
5	0	2	99,586	99,619	0,11	37,8	75,2	1,8312
6	0	-2	100,200	100,031	0,57	111,9	113,7	1,8207
6	0	2	116,802	116,954	0,56	139,0	141,2	1,5801
4	5	0	116,895	c)	c)	116,8	c)	1,5790
2	4	-5	121,876	122,162	1,09	214,4	111,2	1,5203
3	6	1	129,235	129,214	0,08	148,6	112,5	1,4423

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Wegen Überlagerung mit anderem benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B5 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ auf der Basis von $\text{Li}_2\text{Ni}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($P2_1/c$, $Z = 2$) [30]; Gitterparameter: $a = 7,259(4)$ Å, $b = 7,831(3)$ Å, $c = 9,432(6)$ Å, $\beta = 109,93(5)^\circ$

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
1	0	0	25,923	26,050	0,12	1000,0	754,1	6,8244
0	1	1	30,162	30,287	0,14	308,5	264,7	5,8696
1	1	0	34,449	c)	c)	189,5	c)	5,1448
1	1	-1	35,103	35,163	0,08	644,3	588,2	5,0486
1	0	-2	39,596	39,663	0,10	189,5	220,6	4,4805
0	2	0	45,383	45,428	0,08	93,8	250,0	3,9153
1	1	-2	45,695	45,686	0,02	187,9	191,2	3,8889
0	1	2	46,064	46,144	0,14	187,7	132,3	3,8582
1	0	2	54,897	54,898	0,00	548,0	382,3	3,2466
2	1	0	57,019	57,088	0,14	119,6	117,6	3,1281
2	1	-2	58,654	58,612	0,09	570,9	588,2	3,0428
2	1	0	57,026	c)	c)	119,6	c)	3,1281
2	1	-2	58,663	c)	c)	570,9	c)	3,0428
1	1	2	59,528	59,458	0,15	660,5	1000,0	2,9991
1	2	-2	60,579	60,553	0,06	800,4	735,3	2,9482
2	1	1	66,369	66,371	0,01	228,2	147,1	2,6974
2	2	-1	67,324	67,348	0,06	57,1	73,5	2,6602
2	1	-3	69,204	69,072	0,33	227,3	176,5	2,5900
0	3	1	71,662	71,694	0,08	216,5	264,7	2,5041
1	2	2	71,813	c)	c)	190,0	c)	2,4992
1	2	-3	73,472	73,549	0,20	181,2	220,6	2,4443
1	3	0	73,674	c)	c)	170,0	c)	2,4381
3	0	-2	75,530	75,524	0,02	210,9	102,9	2,3801
3	1	-1	78,144	78,148	0,01	202,4	161,7	2,3034
1	3	1	78,953	c)	c)	146,3	c)	2,2809
3	1	-3	85,246	85,295	0,14	175,1	73,2	2,1194
1	2	3	87,692	87,662	0,09	209,6	80,9	2,0630
1	3	2	88,997	89,050	0,16	66,2	88,2	2,0343

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B6 Indizierung des Röntgenbeugungsdiagramms von β -Li₄Co(PO₄)₂ bei $\vartheta = 850$ °C auf der Basis von HT-Li₃PO₄ (*Pnma*) [193]; Gitterparameter: $a = 10,334(1)$ Å, $b = 6,5832(7)$ Å, $c = 5,0428(5)$ Å.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}^b	I_{obs}^c	d_{calc} (Å)
2	0	0	34,291	34,320	0,04	59,0	55,7	5,1672
1	0	1	39,142	39,100	0,06	15,8	55,8	4,5320
2	1	0	43,695	43,660	0,06	1000,0	817,3	4,0647
0	1	1	44,373	44,360	0,02	940,5	1000,0	4,0033
1	1	1	47,631	47,600	0,05	168,1	123,3	3,7330
2	0	1	49,293	49,280	0,02	90,7	52,0	3,6090
0	2	0	54,131	54,200	0,14	19,7	37,2	3,2916
2	1	1	56,348	56,420	0,15	149,2	108,3	3,1647
3	0	1	62,845	62,860	0,03	49,7	30,1	2,8445
2	2	0	64,432	64,460	0,06	971,1	382,8	2,7762
1	2	1	67,243	67,300	0,14	233,0	116,9	2,6633
3	1	1	68,627	68,600	0,07	301,6	292,5	2,6112
4	0	0	69,382	69,340	0,11	420,4	485,9	2,5836
0	0	2	71,149	71,199	0,13	796,1	232,5	2,5214
2	2	1	73,857	73,879	0,06	59,5	68,3	2,4320
4	1	1	83,132	83,118	0,04	21,3	31,2	2,1708
3	2	1	83,882	83,938	0,16	115,4	68,6	2,1522
2	1	2	84,274	84,178	0,28	51,0	47,9	2,1427
2	3	0	89,669	89,718	0,15	4,1	20,6	2,0198
0	2	2	90,527	90,598	0,22	7,4	19,3	2,0017
1	3	1	91,815	91,758	0,18	63,6	42,3	1,9751
5	0	1	95,002	94,997	0,01	53,9	31,5	1,9125
2	3	1	97,020	97,057	0,12	95,7	80,1	1,8750
2	2	2	97,492	91,758	0,18	281,1	111,9	1,8665
4	0	2	101,072	101,056	0,05	120,2	70,9	1,8045
3	3	1	105,263	105,266	0,01	87,4	36,3	1,7375
4	3	0	109,685	109,655	0,11	59,6	20,7	1,6725
6	1	0	110,130	110,115	0,05	37,8	30,4	1,6663
5	2	1	111,048	111,055	0,03	17,6	29,1	1,6536
0	4	0	111,621	111,635	0,05	306,0	121,5	1,6458
0	1	3	112,899	112,915	0,06	62,5	68,5	1,6458
1	1	3	114,418	114,374	0,16	37,2	32,7	1,6088
2	0	3	115,228	115,254	0,10	20,0	18,9	1,5985
4	2	2	116,518	116,534	0,06	24,1	17,5	1,5823
2	4	0	117,671	117,654	0,06	9,0	20,7	1,5682
2	1	3	118,906	118,854	0,20	17,4	17,2	1,5534
6	2	0	121,252	121,253	0,00	476,3	91,6	1,5261
3	0	3	122,620	122,673	0,20	52,3	48,3	1,5107
1	2	3	125,298	125,302	0,02	129,7	69,8	1,4816
3	1	3	126,167	126,172	0,02	172,3	35,7	1,4724
6	2	1	127,301	127,292	0,03	8,5	27,5	1,4607
2	2	3	129,558	129,552	0,03	31,2	24,1	1,4379
4	4	0	134,815	134,791	0,10	83,3	27,1	1,3881
7	1	1	135,141	135,171	0,12	11,4	60,0	1,3851
0	4	2	135,914	135,910	0,02	172,1	38,1	1,3782

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Berechnet unter der Verwendung der Lageparameter von HT-Li₃PO₄ unter der Annahme einer statistischen Verteilung von 25 % Cobalt(II) und 75 % Lithium auf der Wyckoff-Lage 8d (vgl. Abschnitt 7.3.4)

^{c)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle B7 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von LiNiP_3O_9 auf der Basis von $\text{LiCo}(\text{PO}_3)_3$ ($P2_12_12_1$, $Z = 4$) [24]. Gitterparameter: $a = 8,483(1)$ Å, $b = 8,569(1)$ Å und $c = 8,302(1)$ Å.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}$	I_{calc}	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
1	1	1	36,340	36,353	0,02	65,9	65,0	4,8781
0	2	0	41,428	41,490	0,10	214,4	362,3	4,2844
2	0	0	41,850	^{c)}	^{c)}	80,0	^{c)}	4,2417
0	0	2	42,776	42,844	0,11	80,4	53,3	4,1509
0	2	1	46,688	46,757	0,12	1000,0	1000,0	3,8073
2	0	1	47,066	47,098	0,06	758,8	717,9	3,7772
1	0	2	47,689	47,730	0,07	205,0	201,0	3,7285
1	2	1	51,248	^{c)}	^{c)}	206,3	^{c)}	3,4735
2	1	1	51,507	51,422	0,16	219,0	279,2	3,4563
1	1	2	52,081	52,104	0,04	374,6	340,3	3,4189
2	2	0	59,221	59,287	0,14	74,4	76,3	3,0143
0	2	2	59,893	60,009	0,25	79,0	111,4	2,9812
2	0	2	60,198	^{c)}	^{c)}	63,1	^{c)}	2,9665
2	2	1	63,099	63,108	0,02	83,3	140,3	2,8333
2	1	2	63,789	63,780	0,02	170,2	289,5	2,8034
1	3	0	66,127	66,118	0,02	338,4	256,7	2,7070
3	0	1	66,895	66,930	0,08	435,8	371,2	2,6768
0	1	3	68,031	68,033	0,01	357,3	293,1	2,6334
1	3	1	69,660	69,688	0,07	85,0	48,4	2,5736
1	1	3	71,338	71,343	0,01	150,2	94,4	2,5150
2	2	2	73,637	73,640	0,01	161,5	127,8	2,4390
3	2	0	76,194	76,308	0,31	72,3	84,1	2,3601
0	3	2	76,431	^{c)}	^{c)}	67,7	^{c)}	2,3530
2	0	3	77,644	77,622	0,06	78,7	66,5	2,3177
2	3	1	79,043	79,026	0,05	11,6	34,9	2,2782
3	1	2	79,904	79,878	0,07	61,3	90,0	2,2547
1	2	3	80,378	80,510	0,37	32,5	22,0	2,2419
0	4	0	84,293	84,291	0,01	101,6	59,7	2,1422
4	0	0	85,184	85,143	0,12	80,8	64,5	2,1208
0	0	4	87,140	87,089	0,15	68,8	66,2	2,0755
0	4	1	87,193	^{c)}	^{c)}	33,9	^{c)}	2,0743
4	0	1	88,060	^{c)}	^{c)}	39,0	^{c)}	2,0548
3	2	2	88,204	88,152	0,16	68,6	76,3	2,0516
2	2	3	88,809	^{c)}	^{c)}	36,4	^{c)}	2,0384
1	4	1	89,899	89,897	0,01	89,6	62,8	2,0149
4	1	1	90,693	90,749	0,17	101,7	59,4	1,9982
1	1	4	92,441	92,444	0,01	122,5	78,2	1,9624
3	3	1	92,906	92,865	0,13	118,5	70,3	1,9531
2	4	1	97,665	97,668	0,01	60,4	19,9	1,8634
1	4	2	97,997	97,959	0,13	36,2	46,0	1,8575
4	1	2	98,741	98,701	0,13	46,4	24,0	1,8443
2	1	4	100,055	100,125	0,23	116,0	158,8	1,8216
2	4	2	105,310	105,349	0,14	34,9	24,0	1,7368

Fortsetzung Tabelle B7:

4	2	2	105,875	c)	c)	37,0	c)	1,7281
0	4	3	108,185	108,146	0,14	51,9	12,1	1,6940
0	3	4	109,227	c)	c)	51,8	c)	1,6790
3	4	1	109,685	109,720	0,13	43,0	73,8	1,6725
4	1	3	111,184	c)	c)	38,1	c)	1,6518
1	3	4	111,529	c)	c)	38,6	c)	1,6471
1	5	1	111,572	111,545	0,10	79,2	60,1	1,6465
5	1	1	112,658	112,688	0,11	37,5	32,8	1,6319
1	1	5	115,050	115,064	0,05	30,4	20,5	1,6008
3	4	2	116,775	c)	c)	46,2	c)	1,5792
2	4	3	117,265	117,270	0,02	40,6	40,1	1,5731
5	0	2	117,478	c)	c)	55,9	c)	1,5705
4	2	3	117,791	c)	c)	40,0	c)	1,5667
3	2	4	118,473	118,463	0,04	49,4	12,0	1,5585
5	2	1	119,212	c)	c)	37,4	c)	1,5497
2	1	5	121,652	121,601	0,19	57,4	79,1	1,5216
5	3	0	127,491	127,455	0,14	98,1	92,6	1,4587

a) $\Delta = |\sin^2 \theta_{calc} - \sin^2 \theta_{obs}| \cdot 1000$.

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

c) Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B8 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von α -LiZnPO₄ (Experiment Co1) auf der Basis der monoklinen Elementarzelle (Cc, Z = 32 [268]); Gitterparameter: $a = 17,257(3)$ Å, $b = 9,7616(9)$ Å, $c = 17,105(2)$ Å, $\beta = 110,89(1)^\circ$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,913	41,890	0,04	215,5	123,1	4,2354
4	0	0	44,066	c)	c)	600,5	c)	4,0308
2	2	-2	44,214	44,201	0,02	1000,0	1000,0	4,0175
0	0	4	44,462	44,441	0,04	791,2	764,2	3,9953
2	2	-3	49,039	49,022	0,03	242,3	161,3	3,6274
2	2	2	51,628	51,622	0,01	87,4	51,0	3,4484
5	1	-2	54,832	54,802	0,06	50,4	28,3	3,2504
2	2	-4	55,776	55,782	0,01	94,6	91,3	3,1964
4	0	2	56,202	56,202	0,00	161,1	114,5	3,1727
5	1	1	63,059	63,021	0,09	53,1	296,8	2,8351
2	2	-5	63,877	63,860	0,04	415,5	275,7	2,7997
1	3	-4	69,397	69,409	0,03	73,1	48,9	2,5831
5	1	2	69,426	c)	c)	67,5	c)	2,5820
6	2	-2	72,453	72,457	0,01	424,6	369,8	2,4775
2	2	-6	72,957	c)	c)	103,2	c)	2,4610
6	2	-1	73,563	73,597	0,09	87,2	143,2	2,4414
0	4	0	73,595	c)	c)	84,7	c)	2,4404
4	0	4	73,721	c)	c)	68,5	c)	2,4364
0	4	1	74,479	74,486	0,02	73,7	49,4	2,4124
6	2	-4	75,566	75,546	0,05	47,8	30,2	2,3790
6	2	0	76,398	76,385	0,03	55,9	33,6	2,3540
6	2	-5	79,611	79,604	0,02	85,8	57,7	2,2626
0	4	3	81,257	81,293	0,10	89,4	60,2	2,2187
2	2	-7	82,776	82,821	0,13	130,5	111,3	2,1797
4	0	-8	85,436	85,440	0,01	58,0	45,6	2,1149
6	2	2	86,582	86,589	0,02	43,4	45,3	2,0882
4	4	-3	87,010	c)	c)	63,2	c)	2,0784
2	2	6	87,016	87,008	0,02	88,6	65,1	2,0783
4	4	1	89,539	89,546	0,02	105,7	114,3	2,0226
8	0	-6	91,430	91,475	0,14	50,9	77,1	1,9829
0	4	5	93,590	93,603	0,04	41,5	37,2	1,9397
2	2	7	97,657	97,619	0,13	57,1	44,5	1,8635
4	4	3	99,442	99,437	0,02	70,7	61,2	1,8322
2	2	-9	104,137	104,131	0,02	58,5	52,6	1,7549
4	4	5	113,826	113,859	0,12	137,9	109,8	1,6165
8	4	-7	124,598	124,592	0,02	92,9	66,5	1,4891
2	6	-5	126,495	126,489	0,03	88,0	69,4	1,4690
7	5	-6	128,343	128,316	0,11	57,2	52,2	1,4501
4	0	-12	130,890	130,891	0,00	81,2	61,3	1,4249

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B9 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,05$ (Experiment Co2) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,254(4)$ Å, $b = 9,7613(9)$ Å, $c = 17,104(2)$ Å, $\beta = 110,90(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,915	c)	c)	215,5	c)	4,2352
2	2	0	42,528	42,550	0,03	24,7	25,0	4,1748
4	0	0	44,078	44,111	0,05	600,5	662,3	4,0297
2	2	-2	44,216	44,241	0,04	1000,0	1000,0	4,0173
0	0	4	44,471	44,452	0,03	791,2	784,2	3,9945
2	2	-3	49,041	49,025	0,03	242,3	136,4	3,6272
4	0	-4	50,310	50,296	0,03	58,1	38,4	3,5372
2	2	2	51,637	51,616	0,04	87,4	56,0	3,4478
5	1	-2	54,840	54,788	0,10	50,4	38,3	3,2499
2	2	-4	55,779	55,809	0,06	94,6	98,4	3,1963
4	0	2	56,222	56,229	0,01	161,1	106,6	3,1716
5	1	1	63,059	c)	c)	53,1	c)	2,8343
2	2	-5	63,881	63,891	0,02	415,5	260,8	2,7995
1	3	-4	69,401	69,352	0,12	73,1	43,0	2,5829
5	1	2	69,448	c)	c)	67,5	c)	2,5812
6	2	-2	72,464	72,442	0,04	424,6	296,9	2,4772
2	2	-6	72,964	c)	c)	103,2	c)	2,4608
6	2	-1	73,563	73,597	0,09	87,2	143,2	2,4414
0	4	0	73,597	c)	c)	84,7	c)	2,4403
4	0	4	73,746	c)	c)	68,5	c)	2,4356
0	4	1	74,481	74,482	0,00	73,7	43,5	2,4124
6	2	0	76,415	76,382	0,09	55,9	49,7	2,3535
6	2	-5	79,615	79,642	0,07	85,8	61,8	2,2625
0	4	3	81,262	81,252	0,03	89,4	56,3	2,2185
2	2	-7	82,785	82,811	0,08	130,5	91,4	2,1795
4	4	-3	87,013	c)	c)	63,2	c)	2,0783
2	2	6	87,037	87,010	0,08	88,6	109,2	2,0778
4	4	1	89,550	89,549	0,00	105,7	65,4	2,0224
0	0	8	90,738	90,768	0,09	31,4	23,7	1,9973
8	0	-6	91,437	91,448	0,03	50,9	61,2	1,9828
0	4	5	93,599	93,607	0,02	41,5	54,3	1,9395
2	2	7	97,681	97,664	0,06	57,1	40,6	1,8631
4	4	3	99,459	99,443	0,05	70,7	50,3	1,8319
2	2	-9	104,152	104,139	0,04	58,5	39,7	1,7547
4	4	5	113,850	113,870	0,07	137,9	148,9	1,6162
2	6	-5	126,501	126,504	0,01	88,0	49,5	1,4689
4	0	-12	130,907	130,907	0,00	81,2	55,3	1,4247
6	6	-1	132,550	132,594	0,18	67,7	49,6	1,4090

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B10 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,1$ (Experiment Co3) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,264(3)$ Å, $b = 9,761(1)$ Å, $c = 17,105(3)$ Å, $\beta = 110,89(1)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,912	41,927	0,02	215,5	145,7	4,2355
4	0	0	44,051	c)	c)	600,5	c)	4,0322
2	2	-2	44,214	44,220	0,01	1000,0	1000,0	4,0175
0	0	4	44,465	c)	c)	791,2	c)	3,9951
2	2	-3	49,040	49,046	0,01	242,3	173,5	3,6273
4	0	-4	50,298	50,277	0,04	58,1	41,5	3,5380
2	2	2	51,627	51,638	0,02	87,4	47,1	3,4484
5	1	-2	54,815	54,811	0,01	50,4	37,4	3,2514
2	2	-4	55,778	55,852	0,15	94,6	114,5	3,1963
4	0	2	56,191	56,162	0,06	161,1	112,7	3,1733
5	1	1	63,043	63,027	0,04	53,1	62,1	2,8358
3	3	-1	63,043	63,027	0,09	0,1	60,0	2,8256
2	2	-5	63,880	63,918	0,09	415,5	390,9	2,7996
1	3	-4	69,401	c)	c)	73,1	c)	2,5829
5	1	2	69,411	69,380	0,08	67,5	110,2	2,5825
6	2	-2	72,434	72,431	0,01	424,6	361,0	2,4781
2	2	-6	72,964	c)	c)	103,2	c)	2,4608
6	2	-1	73,563	c)	c)	87,2	c)	2,4420
0	4	0	73,602	73,571	0,08	84,7	223,5	2,4402
4	0	4	73,713	c)	c)	68,5	c)	2,4366
0	4	1	74,486	74,511	0,07	73,7	55,6	2,4122
6	2	-4	75,550	75,521	0,08	47,8	51,4	2,3795
6	2	0	76,379	76,411	0,09	55,9	64,8	2,3546
6	2	-5	79,596	79,591	0,01	85,8	64,9	2,2630
0	4	3	81,265	81,281	0,04	89,4	62,4	2,2185
2	2	-7	82,781	82,800	0,06	130,5	100,5	2,1796
6	2	2	86,565	86,589	0,07	43,4	98,1	2,0886
4	4	-3	87,009	c)	c)	63,2	c)	2,0784
2	2	6	87,020	87,039	0,06	88,6	163,3	2,0782
4	4	1	89,537	89,528	0,03	105,7	106,5	2,0226
2	2	7	97,662	97,653	0,03	57,1	72,7	1,8634
4	4	3	99,441	99,472	0,10	70,7	73,4	1,8322
2	2	-9	104,145	104,127	0,06	58,5	50,8	1,7548
4	4	5	113,827	113,806	0,08	137,9	150,0	1,6165
8	4	-7	124,583	124,588	0,02	92,9	72,6	1,4892
2	6	-5	126,507	126,485	0,09	88,0	63,6	1,4689

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B11 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,15$ (Experiment Co4) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc, $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,259(2)$ Å, $b = 9,765(1)$ Å, $c = 17,100(1)$ Å, $\beta = 110,83(1)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,903	41,899	0,01	215,5	230,2	4,2364
4	0	0	44,046	c)	c)	600,5	c)	4,0326
2	2	-2	44,210	44,227	0,03	1000,0	1000,0	4,0178
0	0	4	44,461	c)	c)	791,2	c)	3,9955
2	2	1	45,917	45,916	0,00	27,8	12,0	3,8703
2	2	-3	49,040	49,044	0,01	242,3	164,4	3,6273
4	0	-4	50,329	50,313	0,03	58,1	31,5	3,5359
2	2	2	51,605	51,622	0,03	87,4	54,1	3,4499
5	1	-2	54,828	54,800	0,05	50,4	35,4	3,2506
2	2	-4	55,781	55,820	0,08	94,6	118,4	3,1962
4	0	2	56,169	56,232	0,15	161,1	136,6	3,1745
2	2	-5	63,884	63,855	0,07	415,5	309,8	2,7994
1	3	-4	69,387	69,391	0,01	73,1	80,0	2,5834
5	1	2	69,426	c)	c)	67,5	c)	2,5820
6	2	-2	72,440	72,399	0,11	424,6	354,9	2,4780
2	2	-6	72,967	c)	c)	103,2	c)	2,4607
6	2	-1	73,563	73,597	0,09	87,2	143,2	2,4414
0	4	0	73,785	73,588	0,05	84,7	166,3	2,4412
4	0	4	73,721	c)	c)	68,5	c)	2,4364
0	4	1	74,454	74,468	0,04	73,7	57,5	2,4132
6	2	0	76,365	76,377	0,03	55,9	51,7	2,3550
2	2	5	76,910	76,936	0,07	23,6	50,1	2,3389
6	2	-5	79,627	79,595	0,09	85,8	69,8	2,2622
0	4	3	81,234	81,244	0,03	89,4	72,3	2,2193
2	2	-7	82,787	82,813	0,07	130,5	118,4	2,1794
4	0	-8	85,472	85,471	0,00	58,0	53,7	2,1140
6	2	2	86,533	86,570	0,11	43,4	82,4	2,0893
4	4	-3	86,802	c)	c)	63,2	c)	2,0831
2	2	6	86,988	87,000	0,02	88,6	126,2	2,0789
4	4	1	89,501	89,489	0,04	105,7	83,4	2,0234
0	0	8	90,715	90,718	0,01	31,4	25,3	1,9977
8	0	-6	91,458	91,527	0,22	50,9	79,2	1,9824
0	4	5	93,568	93,596	0,09	41,5	68,3	1,9401
4	0	6	94,123	94,106	0,06	43,8	46,7	1,9293
2	2	7	97,628	97,654	0,09	57,1	52,6	1,8641
4	4	3	99,395	99,393	0,01	70,7	72,3	1,8330
2	2	-9	104,151	104,130	0,07	58,5	53,7	1,7547
4	4	5	113,773	113,774	0,00	137,9	134,9	1,6172
10	2	-2	114,486	114,493	0,03	24,5	51,6	1,6080
10	2	0	120,769	120,760	0,04	35,4	54,4	1,5316
8	4	-7	124,613	124,567	0,18	92,9	82,3	1,4889
2	6	-5	126,466	126,466	0,00	88,0	69,3	1,4693
4	0	-12	130,932	130,954	0,09	81,2	65,4	1,4245

^{a)} $\Delta = |\sin^2\vartheta_{calc} - \sin^2\vartheta_{obs}| \cdot 1000$;

^{b)} Intensität normiert auf 1000;

^{c)} Wegen der Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B12 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,2$ (Experiment Co5) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,260(4)$ Å, $b = 9,765(1)$ Å, $c = 17,106(3)$ Å, $\beta = 110,83(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	I_{calc}	$I_{obs}^b)$	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,902	41,902	0,00	215,5	91,5	4,2365
4	0	0	44,044	c)	c)	600,5	c)	4,0328
2	2	-2	44,207	44,124	0,13	1000,0	1000,0	4,0181
0	0	4	44,444	44,425	0,03	791,2	764,7	3,9953
2	2	-3	49,033	49,030	0,01	242,3	166,0	3,6278
4	0	-4	50,318	50,243	0,14	58,1	41,8	3,5366
2	2	2	51,799	51,557	0,08	87,4	52,3	3,4503
5	1	-2	54,824	54,785	0,08	50,4	39,2	3,2508
5	1	-1	55,428	55,416	0,02	35,6	49,7	3,2161
2	2	-4	55,769	c)	c)	94,6	c)	3,1968
1	3	0	55,879	55,847	0,07	49,6	146,4	3,1907
4	0	2	56,160	56,138	0,05	161,1	156,9	3,1750
5	1	1	63,019	63,011	0,02	53,1	32,1	2,8368
1	3	-3	63,254	63,181	0,17	43,6	62,7	2,8266
2	2	-5	63,868	63,862	0,01	415,5	342,5	2,8001
5	1	2	69,476	c)	c)	67,5	c)	2,5838
1	3	-4	69,377	69,370	0,02	73,1	124,2	2,5838
6	2	-2	72,437	72,492	0,14	424,6	196,1	2,4781
2	2	-6	72,945	72,973	0,07	103,2	145,1	2,4614
6	2	-1	73,569	c)	c)	87,2	c)	2,4423
0	4	0	73,595	73,563	0,02	84,7	66,6	2,4412
4	0	4	73,663	c)	c)	68,5	c)	2,4382
0	4	1	74,453	74,454	0,00	73,7	69,4	2,4133
6	2	-4	75,565	75,514	0,14	47,8	44,4	2,3790
6	2	-5	79,615	79,576	0,11	85,8	71,9	2,2625
0	4	3	81,228	81,226	0,01	89,4	79,7	2,2194
2	2	-7	82,761	82,756	0,01	130,5	121,6	2,1801
4	4	0	86,573	86,604	0,09	33,0	96,7	2,0884
2	2	6	86,964	87,024	0,18	88,6	119,0	2,0795
4	4	-3	86,991	c)	c)	63,2	c)	2,0788
4	4	1	89,497	89,473	0,08	105,7	92,8	2,0235
1	5	0	93,633	93,629	0,01	15,9	58,8	1,9388
4	0	6	94,098	94,048	0,16	43,8	53,6	1,9298
2	2	7	97,599	97,603	0,02	57,1	48,4	1,8646
4	4	3	99,386	99,421	0,11	70,7	65,4	1,8331
2	2	-9	104,114	104,152	0,13	58,5	43,1	1,7553
4	4	5	113,756	113,738	0,07	137,9	142,5	1,6174
10	2	-2	114,480	114,495	0,06	24,5	62,7	1,6081
8	4	-7	124,596	124,620	0,09	92,9	76,6	1,4891
4	0	-12	130,877	130,864	0,05	81,2	68,0	1,4250

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B13 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,25$ (Experiment Co6) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,273(3)$ Å, $b = 9,767(1)$ Å, $c = 17,105(3)$ Å, $\beta = 110,84(1)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	I_{calc}	$I_{obs}^b)$	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,887	c)	c)	215,5	c)	4,2380
4	0	0	44,013	c)	c)	600,5	c)	4,0356
2	2	-2	44,194	44,145	0,08	1000,0	1000,0	4,0193
0	0	4	44,450	c)	c)	791,2	c)	3,9964
2	2	-3	49,024	48,942	0,15	242,3	184,0	3,6285
4	0	-4	50,299	50,266	0,06	58,1	38,9	3,5379
2	2	2	51,587	51,540	0,09	87,4	47,0	3,4511
2	2	-4	55,763	55,742	0,04	94,6	105,3	3,1971
4	0	2	56,136	56,083	0,11	161,1	131,9	3,1763
2	2	3	58,941	58,921	0,04	29,6	15,3	3,0283
5	1	1	62,984	62,950	0,08	53,1	39,9	2,8384
1	3	-3	63,243	63,211	0,07	43,6	39,9	2,8270
2	2	-5	63,865	63,842	0,05	415,5	320,0	2,8002
1	3	-4	69,369	69,417	0,05	73,1	102,2	2,5841
5	1	2	69,426	c)	c)	67,5	c)	2,5820
6	2	-2	72,391	72,408	0,04	424,6	386,5	2,4796
2	2	-6	72,946	c)	c)	103,2	c)	2,4614
6	2	-1	73,491	73,550	0,15	87,2	306,7	2,4414
0	4	0	73,551	c)	c)	84,7	c)	2,4418
4	0	4	73,646	c)	c)	68,5	c)	2,4388
0	4	1	74,435	74,451	0,04	73,7	63,4	2,4138
6	2	-5	79,580	79,617	0,10	85,8	70,6	2,2635
0	4	3	81,213	81,228	0,04	89,4	74,6	2,2198
2	2	-7	82,764	82,800	0,10	130,5	108,4	2,1800
4	0	-8	85,440	85,461	0,06	58,0	73,6	2,1148
4	4	0	86,541	86,562	0,06	33,0	93,0	2,0891
4	4	-3	86,962	c)	c)	63,2	c)	2,0795
2	2	6	86,962	86,992	0,09	88,6	130,9	2,0795
4	4	1	89,466	89,483	0,05	105,7	89,0	2,0242
0	4	5	93,544	93,593	0,16	41,5	63,4	1,9406
4	0	6	94,087	94,143	0,18	43,8	46,0	1,9300
2	2	7	97,599	97,612	0,04	57,1	59,3	1,8646
4	4	3	99,442	c)	c)	70,7	c)	1,8336
6	2	-8	99,488	99,471	0,06	17,1	65,4	1,8314
2	2	-9	104,122	104,128	0,02	58,5	56,2	1,7552
4	4	5	113,732	113,726	0,02	137,9	144,2	1,6177
8	4	-7	124,545	124,545	0,00	92,9	65,4	1,4896
2	6	-5	126,430	126,400	0,12	88,0	73,6	1,4697
11	1	0	128,231	128,215	0,06	48,2	102,2	1,4512

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B14 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,3$ (Experiment Co7) auf der Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,271(4)$ Å, $b = 9,771(1)$ Å, $c = 17,112(3)$ Å, $\beta = 110,87(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	I_{calc}	I_{obs}^b	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,874	41,838	0,06	215,5	251,4	4,2392
4	0	0	44,025	c)	c)	600,5	c)	4,0347
2	2	-2	44,178	44,170	0,01	1000,0	1000,0	4,0207
0	0	4	44,438	44,410	0,05	791,2	957,0	3,9975
2	2	-3	49,004	49,033	0,05	242,3	151,5	3,6300
4	0	-4	50,283	50,313	0,06	58,1	36,1	3,5391
2	2	2	51,579	51,534	0,09	87,4	43,0	3,4517
5	1	-2	54,787	54,795	0,02	50,4	23,8	3,2530
2	2	-4	55,740	55,765	0,05	94,6	92,9	3,1985
4	0	2	56,148	c)	c)	161,1	c)	3,1757
1	3	-1	56,177	56,155	0,04	33,3	14,7	3,1741
5	1	1	62,996	c)	c)	53,1	c)	2,8378
2	2	-5	63,838	63,836	0,01	415,5	345,5	2,8013
1	3	-4	69,341	69,365	0,06	73,1	66,8	2,5851
5	1	2	69,357	c)	c)	67,5	c)	2,5845
6	2	-2	72,388	72,394	0,01	424,6	361,3	2,4797
2	2	-6	72,915	72,954	0,10	103,2	107,6	2,4624
6	2	-1	73,493	73,553	0,16	87,2	118,9	2,4437
0	4	0	73,521	c)	c)	84,7	c)	2,4424
4	0	4	73,655	c)	c)	68,5	c)	2,4391
0	4	1	74,405	74,393	0,03	73,7	55,5	2,4147
6	2	-4	75,510	75,532	0,06	47,8	35,1	2,3807
6	2	-5	79,557	79,560	0,01	85,8	94,0	2,2641
0	4	3	81,182	81,209	0,08	89,4	75,9	2,2206
2	2	-7	82,730	82,728	0,01	130,5	114,4	2,1809
4	0	-8	85,401	85,475	0,22	58,0	56,6	2,1157
6	2	2	86,494	86,534	0,12	43,4	37,4	2,0902
4	4	-3	86,931	c)	c)	63,2	c)	2,0802
2	2	6	86,949	86,964	0,05	88,6	56,6	2,0798
4	4	1	89,448	89,451	0,01	105,7	104,2	2,0246
0	4	5	93,510	93,477	0,10	41,5	37,4	1,9412
2	2	7	97,583	97,532	0,17	57,1	48,7	1,8649
4	4	3	99,342	99,349	0,02	70,7	192,5	1,8339
2	2	-9	104,080	104,082	0,01	58,5	52,1	1,7558
4	4	5	113,716	113,715	0,00	137,9	125,7	1,6179
10	2	0	120,699	120,680	0,07	35,4	171,0	1,5324
8	4	-7	124,502	124,491	0,04	92,9	63,4	1,4901
2	6	-5	126,374	126,387	0,05	88,0	56,6	1,4703
7	5	-6	128,232	128,162	0,27	57,2	82,7	1,4512
4	0	-12	130,830	130,826	0,02	81,2	81,5	1,4255
6	6	-1	132,396	132,431	0,14	67,7	154,0	1,4105

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$;

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex;

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B15 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{LiZn}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,35$ (Experiment Co8) auf Basis von $\alpha\text{-LiZnPO}_4$ (Cc , $Z = 32$ [268]); Gitterparameter: $a = 17,279(4)$ Å, $b = 9,779(9)$ Å, $c = 17,101(4)$ Å, $\beta = 110,78(2)^\circ$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}$	I_{calc}	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	d_{calc} (Å)
2	2	-1	41,847	c)	c)	215,5	c)	4,2420
4	0	0	43,977	c)	c)	600,5	c)	4,0389
2	2	-2	44,163	44,180	0,03	1000,0	1000,0	4,0221
0	0	4	44,441	44,470	0,05	791,2	628,8	3,9972
2	2	-3	49,000	48,961	0,07	242,3	184,0	3,6302
2	2	2	51,532	51,542	0,02	87,4	32,0	3,4484
2	2	-4	55,745	55,693	0,11	94,6	64,4	3,1981
4	0	2	56,079	56,123	0,09	161,1	176,0	3,1795
5	1	1	62,921	62,895	0,06	53,1	65,6	2,8411
1	3	-3	63,188	63,145	0,10	43,6	49,6	2,8294
2	2	-5	63,852	63,905	0,12	415,5	206,4	2,8008
1	3	-4	69,397	69,409	0,03	73,1	48,9	2,5831
5	1	2	69,272	69,236	0,09	67,5	120,0	2,5876
6	2	-2	72,345	72,377	0,08	424,6	627,2	2,4811
2	2	-6	72,935	c)	c)	103,2	c)	2,4617
6	2	-1	73,431	c)	c)	87,2	c)	2,4457
0	4	0	73,460	c)	c)	84,7	c)	2,4447
4	0	4	73,577	73,517	0,16	68,5	153,6	2,4410
0	4	1	74,345	74,367	0,06	73,7	196,8	2,4166
5	1	3	76,877	76,868	0,02	27,8	75,2	2,3399
6	2	-5	79,573	79,539	0,10	85,8	64,0	2,2637
0	4	3	81,126	81,139	0,04	89,4	88,0	2,2221
2	2	-7	82,755	82,749	0,02	130,5	164,8	2,1802
6	2	2	86,390	86,480	0,27	43,4	113,6	2,0926
4	4	-3	86,886	c)	c)	63,2	c)	2,0812
2	2	6	86,900	86,900	0,00	88,6	128,0	2,0809
4	4	1	89,360	89,351	0,03	105,7	145,2	2,0264
0	4	5	93,462	93,501	0,12	41,5	58,2	1,9422
2	2	7	97,535	97,522	0,04	57,1	43,2	1,8657
4	4	3	99,442	99,437	0,02	70,7	61,2	1,8322
4	4	-7	107,325	107,264	0,22	58,5	60,8	1,7065
4	4	5	113,608	113,615	0,02	137,9	48,0	1,6194
9	3	-1	113,982	113,955	0,10	11,1	67,2	1,6145
7	5	-2	120,782	120,776	0,02	27,4	78,4	1,5315
8	4	-7	124,505	124,496	0,03	92,9	75,2	1,4901
2	6	-5	126,300	126,276	0,09	88,0	65,6	1,4710
7	5	-6	128,200	128,257	0,22	57,2	75,2	1,4515
4	0	-12	130,922	130,937	0,06	81,2	85,5	1,4246

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B16 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $x = 0,6$ (Experiment Cu2) auf Basis von $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ ($Pnma$, $Z = 4$ [193]). Im Bereich $0 \leq 4\theta \leq 100^\circ$ wurden alle Reflexe mit $I_{\text{calc}} > 30$ beobachtet.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}}$	I_{calc}	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}}$	d_{calc} (Å)
2	0	0	33,714	33,748	0,04	306,2	314,0	5,2551
2	1	0	44,385	44,378	0,01	267,6	165,0	4,0022
0	1	1	45,700	45,608	0,16	233,0	127,0	3,8887
1	1	1	48,879	^{c)}	^{c)}	154,7	^{c)}	3,6471
2	0	1	49,081	49,038	0,08	1000,0	881,0	3,6244
2	1	1	57,063	57,157	0,20	47,5	210,0	3,1258
0	2	0	57,780	57,756	0,05	332,5	777,0	3,0878
2	2	0	67,271	67,274	0,01	701,4	977,0	2,6622
4	0	0	68,186	68,244	0,14	492,2	1000,0	2,6275
3	1	1	68,854	68,884	0,07	277,8	478,0	2,6028
1	2	1	70,341	70,323	0,04	144,4	342,0	2,5495
0	0	2	71,701	71,723	0,06	781,3	633,0	2,5027
2	2	1	76,518	76,501	0,05	80,7	273,0	2,3504
3	2	1	85,974	85,937	0,11	54,9	141,0	2,1022
0	2	2	93,356	93,384	0,09	55,4	144,0	1,9442
1	3	1	97,114	97,062	0,17	54,9	139,0	1,8733
4	2	1	97,961	97,911	0,16	83,6	215,0	1,8581
5	1	1	98,467	98,461	0,02	20,3	114,0	1,8491
2	2	2	99,949	99,940	0,03	233,5	127,0	1,8235
4	0	2	100,627	^{c)}	^{c)}	151,1	^{c)}	1,8122
2	0	3	115,885	115,810	0,28	94,5	137,0	1,5902
6	2	0	121,471	121,475	0,01	420,3	203,0	1,5236
2	4	0	125,326	125,322	0,02	27,3	96,0	1,4813
3	1	3	127,032	127,061	0,11	154,4	167,0	1,4634
2	2	3	132,053	132,096	0,17	70,9	167,0	1,4137
0	4	2	143,551	143,596	0,18	155,5	123,0	1,3140

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B17 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$ mit $x = 2,25$ auf Basis von $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}\text{PO}_4$ ($P\bar{3}$, $Z = 2$ [diese Arbeit]); im Bereich $0 \leq 4\theta \leq 100^\circ$ wurden alle Reflexe mit $I_{\text{calc.}} > 45$ beobachtet; Gitterparameter: $a = 6,233(2) \text{ \AA}$, $b = 5,382(3) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}$	I_{calc}	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
1	0	0	32,814	32,628	0,23	389,5	111,2	5,3981
2	0	0	66,326	66,230	0,23	815,7	1000,0	2,6991
0	0	2	66,527	c)	c)	1000,0	c)	2,6911
2	0	1	74,470	74,443	0,07	552,6	768,3	2,4127
0	1	2	74,607	c)	c)	122,9	c)	2,4084
2	1	1	95,247	c)	c)	129,1	c)	1,9078
2	0	2	94,359	95,284	0,24	277,9	252,0	1,9057
3	0	1	107,323	107,330	0,03	366,7	227,3	1,7065
1	0	3	107,596	c)	c)	156,7	c)	1,7025
2	2	0	118,492	118,543	0,19	397,1	177,5	1,5583
2	0	3	124,129	124,207	0,30	184,2	86,2	1,4941
4	0	0	139,212	c)	c)	188,7	c)	1,4424
2	2	2	139,329	c)	c)	188,8	c)	1,3485
2	1	3	139,476	139,430	0,19	52,2	125,6	1,3473

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

b) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

c) Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

Tabelle B18 Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$ auf Basis von $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{2,4}\text{PO}_4$ ($P\bar{3}$, $Z = 2$ [diese Arbeit]); im Bereich $0 \leq 4\theta \leq 100^\circ$ wurden alle Reflexe mit $I_{\text{calc.}} > 45$ beobachtet; Gitterparameter: $a = 6,284(3) \text{ \AA}$, $b = 5,408(5) \text{ \AA}$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}$	I_{calc}	$I_{\text{obs}}^{\text{b)}$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
1	0	0	32,511	32,497	0,02	389,5	232,0	5,4481
2	0	0	65,701	65,720	0,04	815,7	692,0	2,7240
0	0	2	66,169	66,310	0,33	1000,0	447,0	2,7053
2	0	1	73,825	73,853	0,08	552,7	1000,0	2,4331
0	2	1	73,829	c)	c)	668,3	c)	2,4330
0	1	2	74,143	c)	c)	122,9	c)	2,4232
1	0	2	74,144	c)	c)	95,7	c)	2,4231
2	1	-1	94,375	c)	c)	129,1	c)	1,9246
1	2	1	94,378	c)	c)	126,2	c)	1,9245
2	0	2	94,632	94,555	0,25	277,9	252,0	1,9195
0	2	2	94,634	c)	c)	153,0	c)	1,9195
0	3	1	106,306	c)	c)	156,7	c)	1,7217
3	0	1	106,308	106,400	0,32	47,5	254,0	1,7216
2	2	0	117,299	117,403	0,39	397,1	256,0	1,5727
2	0	3	123,244	123,408	0,63	184,2	91,0	1,5038
0	2	3	123,245	c)	c)	186,4	c)	1,5038
2	2	-2	138,028	c)	c)	188,7	c)	1,3598
2	2	2	138,029	137,902	0,52	188,8	102,0	1,3597
2	1	3	138,370	138,251	0,48	51,1	101,0	1,3567

^{a)} $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$

^{b)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex

^{c)} Wegen Überlagerung mit benachbartem Reflex nicht beobachtet.

15 Anhang C

15.1 Spektrenverzeichnis

Abbildung C1	^{31}P MAS-NMR Spektrum von α - bzw. TT- Li_3PO_4 [194].	248
Abbildung C2	^{31}P MAS-NMR Spektrum von β - bzw. HT- Li_3PO_4 [193].	248
Abbildung C3	^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196].	249
Abbildung C4	^{31}P MAS-NMR Spektrum von LiPO_3 [195].	249
Abbildung C5	^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ [diese Arbeit].	250
Abbildung C6	^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}_{0,95}^{\text{I}}\text{PO}_4$ [diese Arbeit].	250
Abbildung C7	^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}^{\text{I}}\text{PO}_4$ [diese Arbeit].	251

15.2 ^{31}P MAS-NMR Spektren

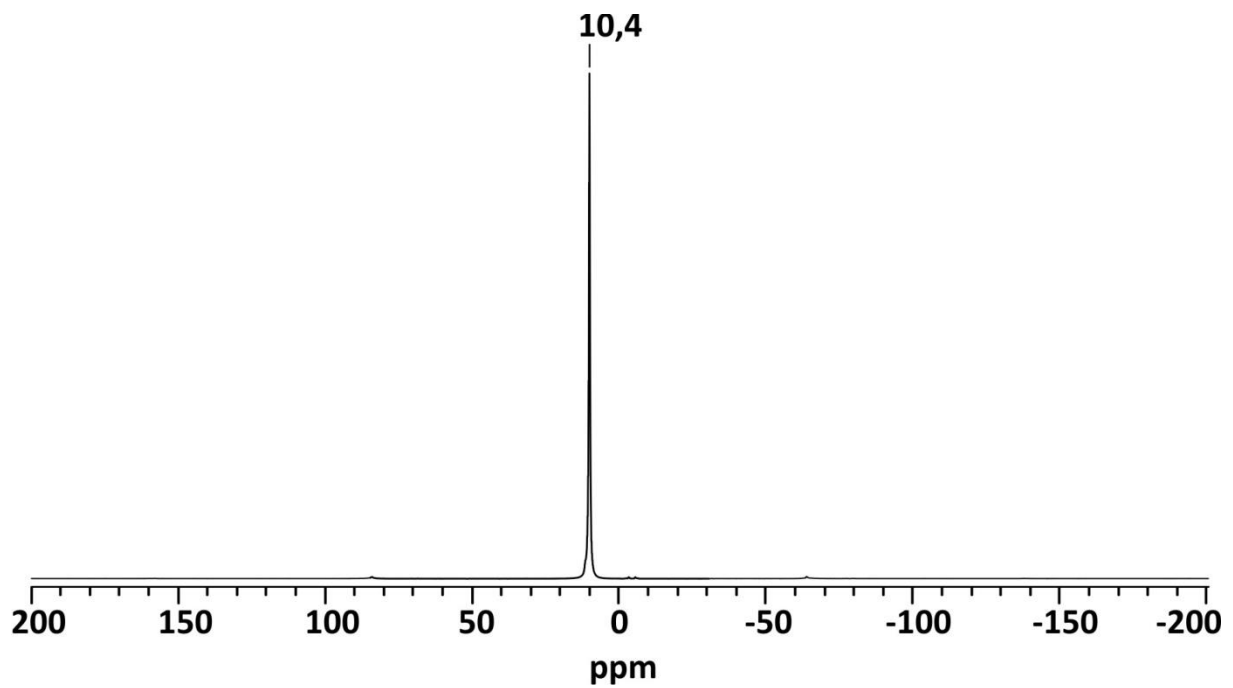


Abbildung C1 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von α - bzw. TT- Li_3PO_4 [194].

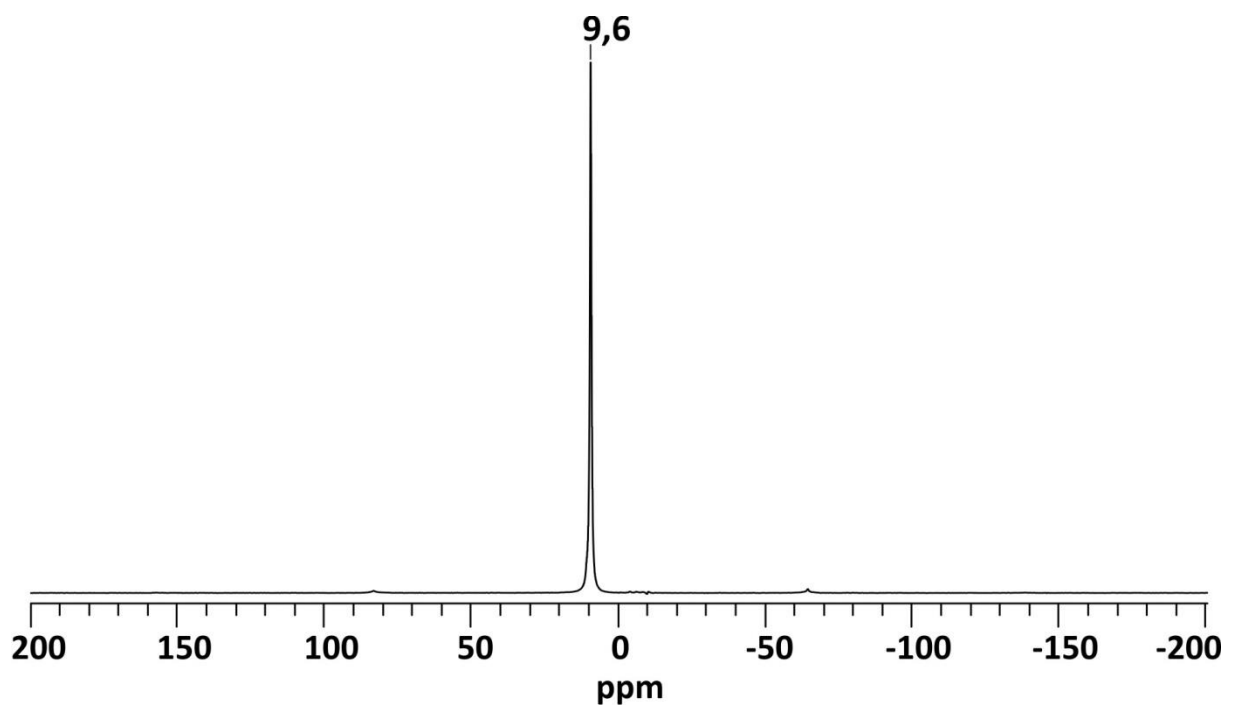


Abbildung C2 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von β - bzw. HT- Li_3PO_4 [193].

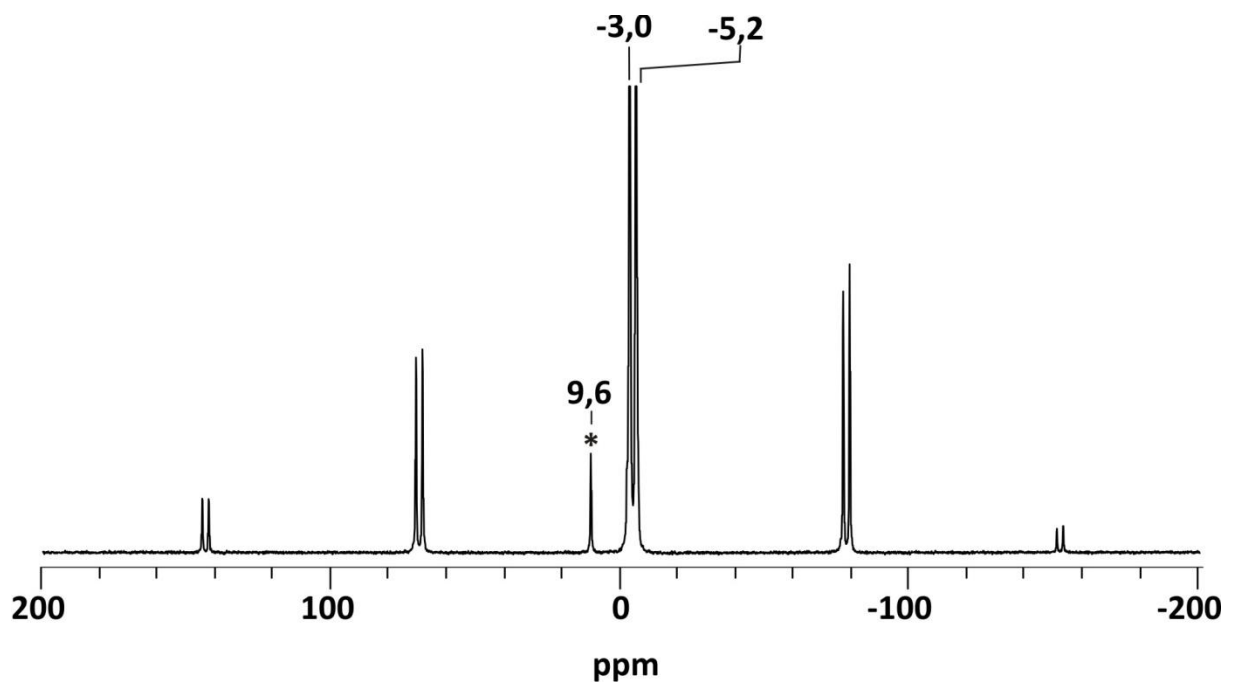


Abbildung C3 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [196]. Zwei Signale im Verhältnis 1:1 mit $\delta_{\text{iso}} = -3,0, -5,2$ ppm stammen von zwei kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen; gleicher Mächtigkeit; schwaches Phosphorsignal mit $\delta_{\text{iso}} = 9,6$ ppm stammt von Verunreinigung der Probe durch $\text{HT-Li}_3\text{PO}_4$ (*).

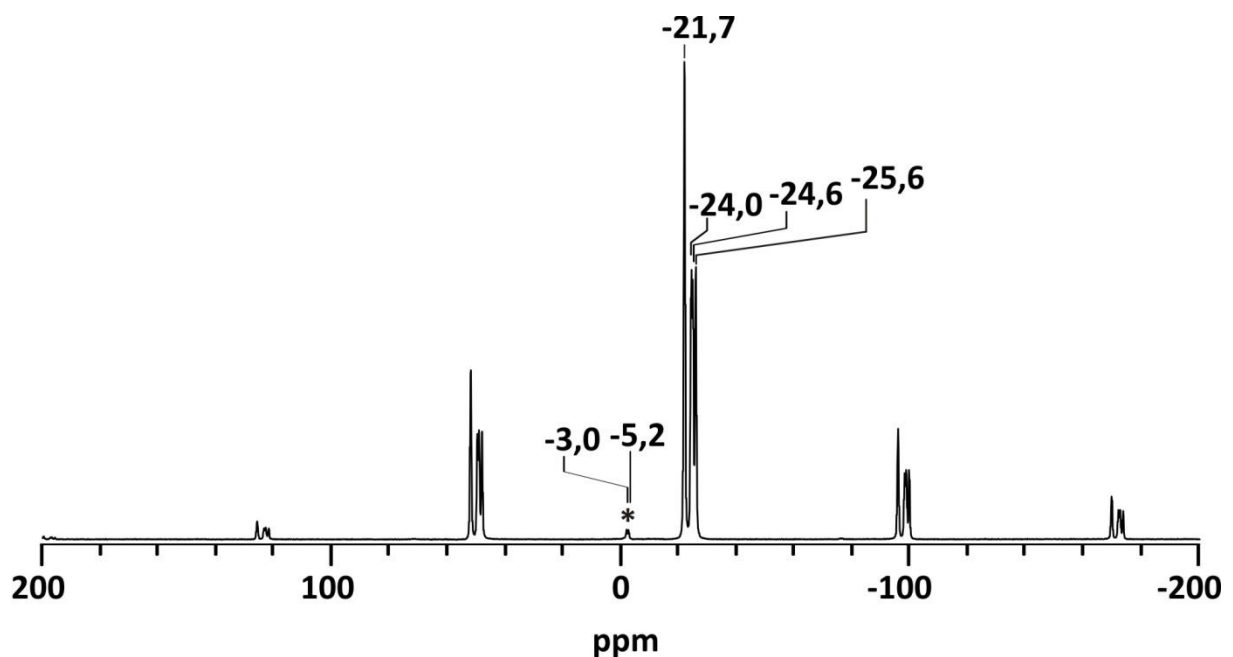


Abbildung C4 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von LiPO_3 [195]. Vier Signale im Verhältnis 2:1:1:1 mit $\delta_{\text{iso}} = -21,7, -24,0, -24,6, -25,6$ ppm stammen von fünf kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen gleicher Mächtigkeit; zwei schwache Phosphorsignale mit $\delta_{\text{iso}} = -3,0, -5,2$ ppm stammen von Verunreinigung der Probe durch $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (*).

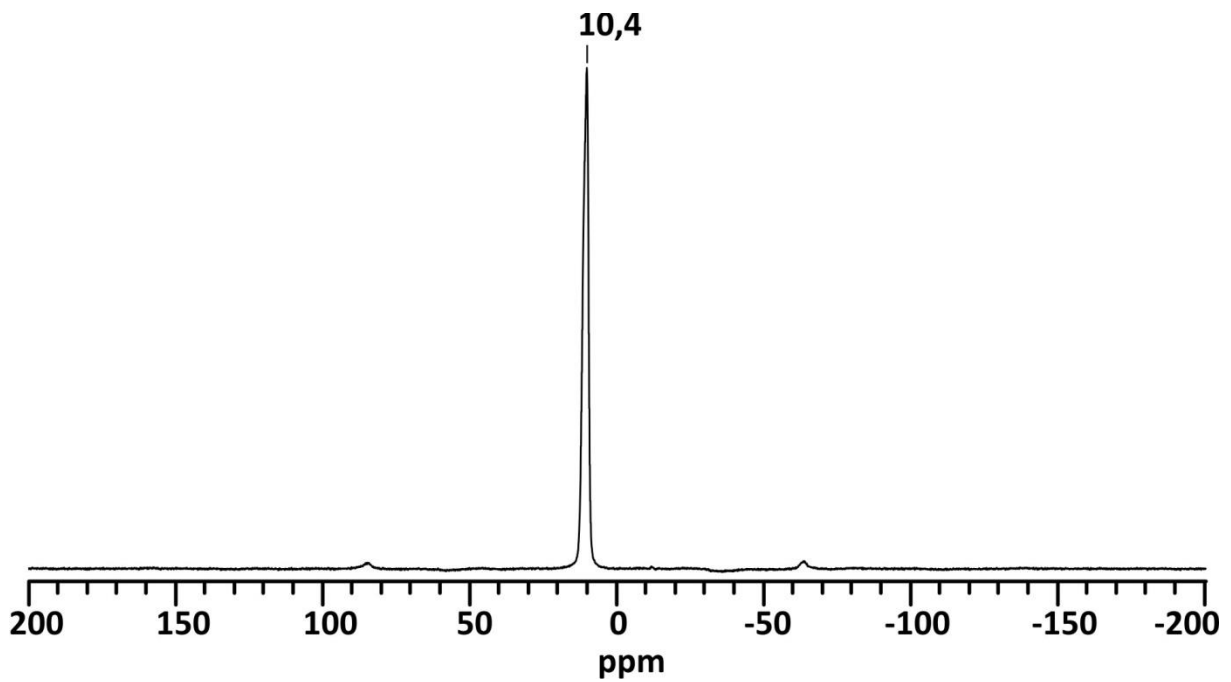


Abbildung C5 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,6}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,4}\text{PO}_4$ [diese Arbeit].

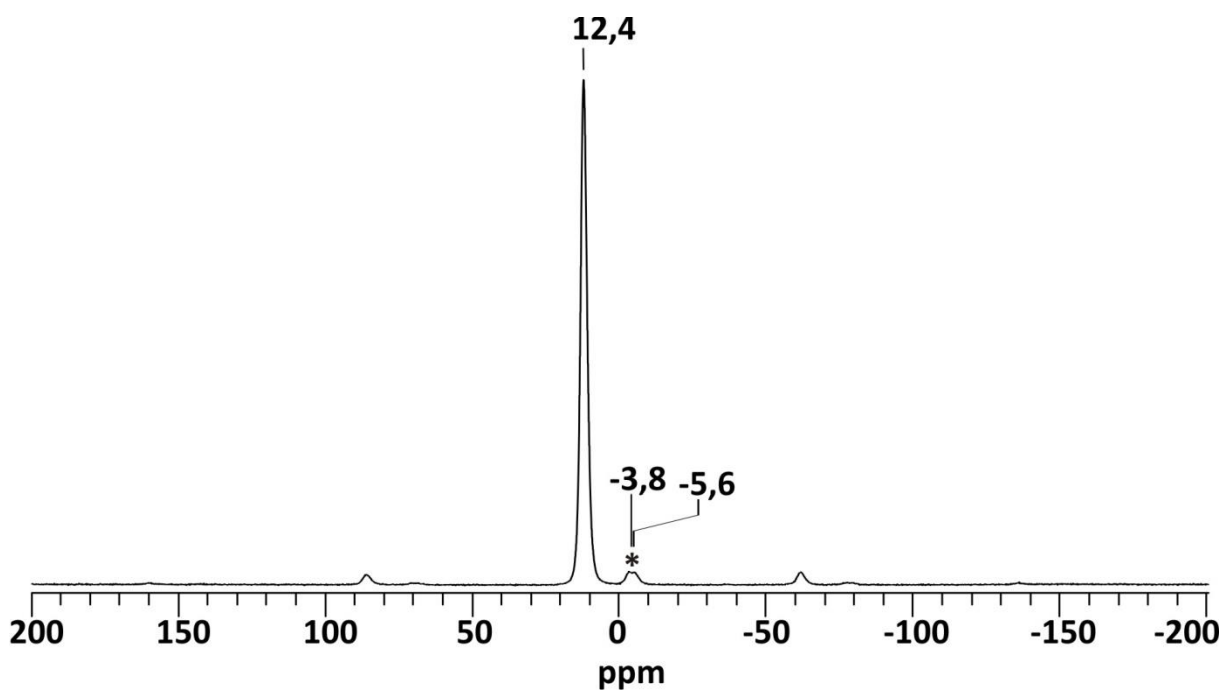


Abbildung C6 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{2,05}\text{Cu}^{\text{I}}_{0,95}\text{PO}_4$ [diese Arbeit]. Zwei schwache Phosphorsignale mit $\delta_{\text{iso}} = -3,8, -5,6$ ppm stammen möglicherweise von Verunreinigung der Probe durch „ $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{P}_2\text{O}_7$ “ (*) (vgl. Abschnitt 11.4).

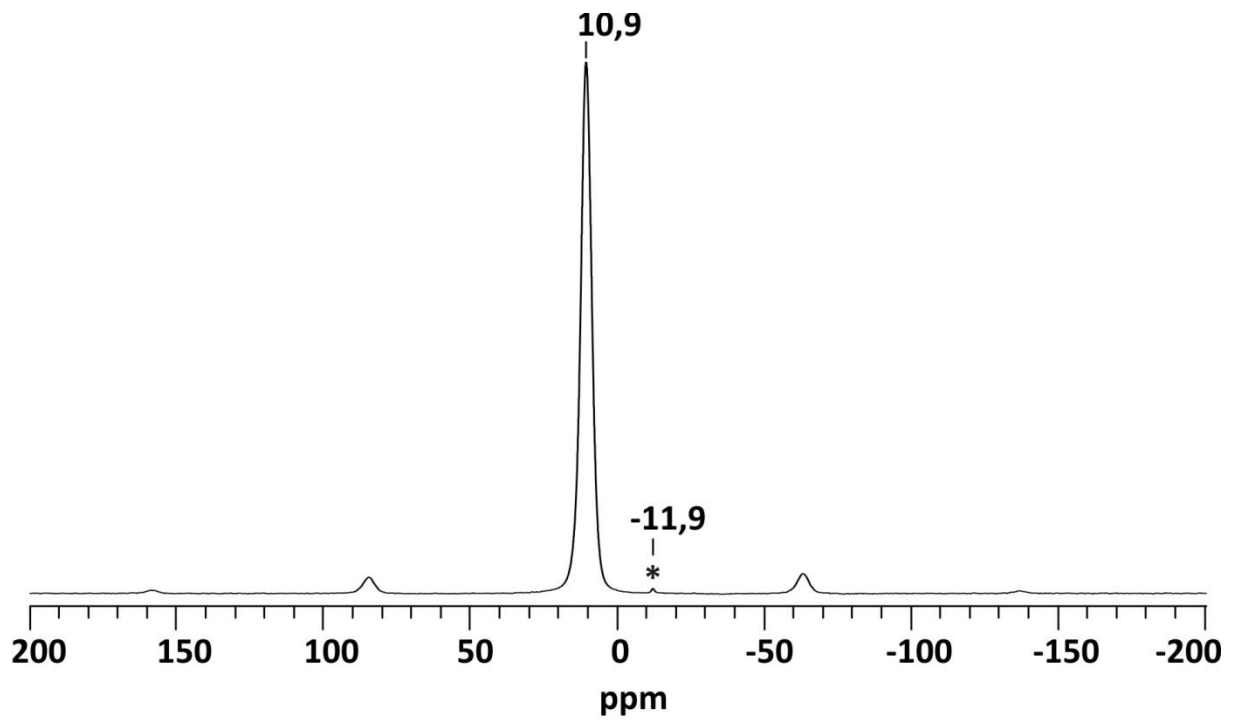


Abbildung C7 ^{31}P MAS-NMR Spektrum von $\text{Li}_{0,6}\text{Cu}_{2,4}\text{PO}_4$ [diese Arbeit]. Schwaches Phosphorsignal mit $\delta_{\text{iso}} = -11,9$ ppm stammt von einer Verunreinigung der Probe unbekannter Herkunft (*) (vgl. Abschnitt 11.4).

16 Abkürzungen, Begriffe, physikalische Konstanten

AOM	Angular O verlap M odel
μ_N	Kernmagneton; $5,051 \cdot 10^{-27}$ (J·T ⁻¹)
BMBF	B undes m inisterium für B ildung und F orschung
c	Lichtgeschwindigkeit; $2,299792458 \cdot 10^6$ (m·s ⁻¹)
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
FOM	F igure o f M erit
γ_e	gyromagnetische Verhältnis eines Elektrons; $-8,8 \cdot 10^{10}$ (A·s·kg ⁻¹)
g	Fallbeschleunigung; $9,80665$ (m·s ⁻¹)
g_e	Landé-Faktor; ≈ 2
Goof	G oodnes of F it (S-Wert)
h	Plancksches Wirkungsquantum; $6,626 \cdot 10^{-34}$ (J·s)
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum; $1,055 \cdot 10^{-34}$ (J·s)
ICSD	Inorganic C rystal S tructure D atabase
IP	I maging P late
k	Boltzmann-Konstante; $1,381 \cdot 10^{-23}$ (J·K ⁻¹)
LFT	L iganden f eld t heorie
LIB 2015	L ithium I onen B atterie LIB2015
μ_0	magnetische Feldkonstante; $12,56637 \cdot 10^{-7}$ (N·A ⁻²)
N_A	Avogadro-Konstante; $6,022 \cdot 10^{23}$ (mol ⁻¹)
nIR	Spektralbereich des nahen Infrarots; 4000-12500 (cm ⁻¹)
NMR	Magnetresonanzspektroskopie
ORTEP	O ak R idge T hermal E llipsoid P lot
R	Rydberg-Konstante; $1,097 \cdot 10^7$ (m ⁻¹)
SHG	S econd H armonic G eneration (Frequenzverdopplung)
s.o.f.	S ite O ccupation F actor (Besetzungsfaktor)
TA	T hermische A nalysen
TG	T hermogravimetrie
UV	Ultravioletter Spektralbereich; 100-380 (nm)
VIS	V isuelle Spektralbereich; 380-780 (nm)

17 Literaturverzeichnis

- [1] A. Durif, *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press, New York, **1995**.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [3] R. Glaum, *Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*, Habilitationsschrift, Universität Gießen, **1999**.
URL: <http://bibd.uni-giessen.de/ghtm/1999/uni/h990001.html>
- [4] G. J. Hutchings, *J. Mat. Chem.* **2004**, 23, 3385.
- [5] R. Glaum, E. Benser, H. Hibst, *Chem. Ing. Technik* **2007**, 79, 843.
- [6] E. Benser, T. Droß, H. Hibst and R. Glaum, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4341.
- [7] O. Tillement, J. Angenault, J. C. Couturier, M. Quarton, *Solid State Ionics* **1992**, 56, 391.
- [8] B. L. Ellis, L. F. Nazar, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2012**, 16, 168.
- [9] D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners, L. Poletto, M. Grätzel, *J. Power Sources* **2009**, 189, 624.
- [10] G. X. Wang, L. Yang, S. L. Bewlay, Y. Chen, H. K. Liu, J. H. Ahn, *J. Power Sources* **2005**, 146, 521.
- [11] M. E. Rabanal, M. C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E. C. Gonzalo, M. E. Arroyo-de Dompablo, *J. Power Sources* **2006**, 160, 523.
- [12] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* **2004**, 136, 150.
- [13] J. B. Goodenough, John B, A. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, US Patent, (Application No.: 08/840-523, application date april 21, 1997).
- [14] URL: <http://www.lib2015.de>
- [15] M. Herklotz, *geplante Dissertation*, IFW Dresden, **2013**.
- [16] W. L. Bragg, G. B. Brown, *Z. Kristallogr.* **1926**, 63, 538.
- [17] J. Wolfenstine, J. Allen, *J. Power Sources* **2004**, 136, 150.
- [18] Gmelin-Institut, FIZ (**2013**), ICSD-Datenbank, *Version 1.8.2*, Karlsruhe.
- [19] L. Elammari, B. Elouadi, *Acta Crystallogr. C* **1989**, 45, 1864.
- [20] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, J. M. Nicol, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 249.
- [21] X. Bu, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 1601.
- [22] T. R. Jensen, R. G. Hazell, A. N. Christensen, J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.* **2002**, 166, 341.
- [23] E. A. Genkina, B. A. Maksimov, Yu. K. Kabalov, O. K. Mel'nikov, *Dokl. Akad. Nauk* **1983**, 270, 1113.
- [24] C. Seungdon, S.-T. Hong, *Mat. Res. Bulletin* **2005**, 40, 1787.
- [25] M. Laugt, I. Tordjman, J. C. Guitel, M. Roudaut, *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28, 2352.
- [26] F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 1867.
- [27] M. R. Spirlet, J. Rebizant, M. Liegeois-Duyckaerts, *Acta Crystallogr. C* **1993**, 49, 209.
- [28] G. S. Gopalakrishna, M. J. Mahesh, K. G. Ashamanjari, J. Shashidara Prasad, *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 1171.
- [29] C. V. Ramana, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chem. Mat.* **2007**, 19, 5319.
- [30] K. Rissouli, K. Benkhouja, A. Sadel, M. Bettach, M. Zahir, M. Giorgi, M. Pierrot, *Acta Crystallogr. C* **1996**, 52, 2960.
- [31] L. Ji, H. W. Ma, J. K. Liang, *Acta Crystallogr. C* **2009**, 65, i30.

- [32] F. Sanz, C. Parada, C. Ruiz Valero, *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 671.
- [33] M. Laugt, A. Durif, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 2118.
- [34] G. Hautier, A. Jain, S. Ong, B. Kang, C. Moore, R. Doe, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3495.
- [35] M. C. Ball, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1113.
- [36] C. E. Bamberger, E. D. Specht, L. M. Anovitz, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80(12)*, 3133.
- [37] D. Özalp, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [38] K. M. Etheredge, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5013.
- [39] P. C. Yao, D. J. Fray, *Solid State Ionics* **1983**, *8*, 35.
- [40] A. Mbandza, E. Bordes, P. Courtine, *Mater. Res. Bull.* **1985**, *20*, 251.
- [41] F. J. Berry, G. Oates, L. E. Smart, M. Vithal, R. Cook, H. G. Ricketts, R. Williams, J. F. Marco, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2543.
- [42] A. Boireau, J. L. Soubeyroux, P. Gravereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem, *J. Alloys Compd.* **1992**, *188*, 113.
- [43] T. E. Warner, W. Milius, J. Maier, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1607.
- [44] A. Serghini, R. Brochu, R. Olazcuaga, P. Gravereau, *Mater. Lett.* **1995**, *22*, 149.
- [45] R. Ahmamouch, S. Arsalane, M. Kacimi, M. Ziyard, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 755.
- [46] A. El Jazouli, A. Seghini, R. Brochu, J.-M. Dance, G. Le Flem, *C. R. Acad. Sci. Ilc: Chim.* **1985**, 493.
- [47] A. Mouline, M. Alami, R. Brochu, R. Olazcuaga, C. Parent, G. le Flem, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 453.
- [48] P. E. Kazin, A. S. Karpov, M. Jansen, J. Nuss, Yu. D. Tretyakov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 344.
- [49] D. Fischer, W. Carl, H. Glaum, R. Hoppe, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 75.
- [50] S. J. Hibble, J. Koehler, A. Simon, S. Paider, S., *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 534.
- [51] R. Berger, A. Meetsam, S. van Smallden, M. Sundberg, *J. Alloys Compd.* **1992**, *184*, 315.
- [52] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, 2. Auflage, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [53] D. Reinen, M. Atanasov, S. L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *175*, 91.
- [54] H. Thauern, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2057.
- [55] D. A. Cruse, J. E. Davies, J. H. Harding, M. Gerloch, D. J. Mackey, R. F. McMeeking, *CAMMAG, a Fortran Programm*, **1980**, Cambridge.
- [56] *CorelDRAW®X4 Software*, Version 14.0.0.567, Corel Corp., 2008, Ottawa, Kanada.
- [57] A. R. West, *Solid state chemistry and it's applications*, Wiley&Sons, **1984**, Chichester.
- [58] L. Euler, *Novi comment acad. sc. imp. Petropol.*, **1752-3**, *4*, 109.
- [59] A. M. Legendre, *Éléments de géométrie*, **1794**, Paris.
- [60] P. W. Atkins, J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [61] N. L. Bowen, J. W. Geeig, *J. Am. Ceram. Soc.* **1924**, *7*, 238.
- [62] M. Aigner, G. M. Ziegler, *Das Buch der Beweise*, 3. Auflage, Springer, Heidelberg **2010**.
- [63] L. Galvani, G. Aldini, *De viribus electricitatis in motu musculari*, apud Societatem typographicum, Bologna, **1792**.
- [64] D. Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, 2. Auflage, Mc Graw-Hill, New York, **1984**.
- [65] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [66] D. Flottmann, D. Forst, H. Roßwag, *Chemie für Ingenieure: Grundlagen und Praxisbeispiele*, Springer, Berlin, **2003**.
- [67] I. Buchmann, *Batteries in a Portable World*, 3. Auflage, Cadex Electronics, Richmond **2011**.
- [68] P. Hofmann, *Hybridfahrzeuge*, Springer, Wien, **2010**.
- [69] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 298.
- [70] E. Rummich, *Energiespeicher. Grundlagen, Komponenten, Systeme und Anwendungen*, Expert-Verlag, Renningen, **2009**.
- [71] L. F. Trueb, P. Rüetschi, *Batterien und Akkumulatoren*, Springer, Berlin, **1998**.
- [72] C. Capaglia, Y. Saito, H. Kageyama, P. Mustarelli, T. Iwamoto, T. Tabuchi, H. Tukamoto, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 859.
- [73] C. Roux, J.-Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 953.
- [74] S. Arumugam, J. Shi, D. P. Tunstall, C. A. Vincent, *J. Phys.: Condensed Matter.* **1993**, *5*, 153.
- [75] M. Clericuzio, W. O. Parker, M. Soprani, M. Andrei, *Solid State Ionics* **1995**, *82*, 179.
- [76] A. Thielmann, A. Sauer, R. Isenmann, M. Wietschel, P. Plötz, W. Tillmetz, *Produkt-Roadmap. Lithium-Ionen-Batterien 2030*, 1. Auflage, Fraunhofer ISI, Karlsruhe, **2012**.
- [77] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Elektromobil in die Zukunft*, Welzel+Hardt, Köln, **2010**.
- [78] BMWi-Auftragsstudie, *Abschlussbericht: Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie*, **2009**.
URL: <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Publikationen/Studien>
- [79] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3, 691.
- [80] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783.
- [81] J. B. Goodenough, K. Mizushima, T. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1980**, *19*, 305.
- [82] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2091.
- [83] J. N. Reimers, J. R. Dahn, U. von Sacken, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2752.
- [84] A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19*, 1383.
- [85] K. Mizushima, P. C. Jones, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **1981**, *3*, 171.
- [86] M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1986**, *18*, 794.
- [87] L. Pauling, J. L. Hoard, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 546.
- [88] M. Hori, Y. Aoki, S. Maeda, R. Tatsumi, S. Hayakawa, *ECS Trans.* **2010**, *25(36)*, 147.
- [89] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *J. Power Sources* **2006**, *155(2)*, 401.
- [90] D. Li, Z. Peng, H. Ren, W. Guo, Y. Zhou, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *107*, 171.
- [91] D. G. Lee, R.K. Gupta, Y. S. Cho, K. T. Hwang, *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, *39*, 671.
- [92] S. K. Martha, H. Sclar, Z. S. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovskiy, D. Aurbach, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 248.
- [93] D. Li, C. Yuan, J. Dong, Z. Peng, Y. Zhou, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 323.
- [94] J. Li, L. Wang, Q. Zhang, X.-M. He, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 28.
- [95] M. Winter, J. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725.
- [96] M. Jo, S. Jeong, J. Cho, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 992.
- [97] A. D. Pasquier, C. C. Huang, T. Spitler, *J. Power Sources* **2009**, *186*, 508.
- [98] M. M. Thackeray, A. de Kock, W. I. F. David, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 1041.
- [99] Y. Liu, X. Li, H. Guo, Z. Wang, Q. Hu, W. Peng, Y. Yang, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 721.

- [100] X. Sun, X. Q. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen, Y. Xia, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*(7), A842.
- [101] A. Yamada, M. Tanaka, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*(6), 715.
- [102] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 59.
- [103] R. Bittihn, R. Herr, D. Hoge, *J. Power Sources* **1993**, *43*, 223.
- [104] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2859.
- [105] G. Pistoia, G. Wang, C. Wang, *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 285.
- [106] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 178.
- [107] K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1607.
- [108] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [109] J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1031.
- [110] N. Meethong, Y.-H. Kao, M. Tang, H.-Y. Huang, W. C. Carter, Y.-M. Chiang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6189.
- [111] S. G. Stewart, V. Srinivasan, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A664.
- [112] H. P. Latscha, H. A. Klein, M. Mutz, *Allgemeine Chemie: Chemie Basiswissen*, 10. Aufl., Springer, Heidelberg, **2011**.
- [113] T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J.-I. Yamaki, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3145.
- [114] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, D. M. Trots, H. Ehrenberg, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A89.
- [115] A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A79.
- [116] S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A635.
- [117] D.-W. Han, Y.-M. Kang, R.-Z. Yin, M.-S. Song, H.-S. Kwon, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 137.
- [118] D. Shanmukaraj, G.X. Wang, R. Murugan, H.K. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* **2008**, *149*, 93.
- [119] D.-H. Baek, J.-K. Kim, Y.-J. Shin, G. S. Chauhan, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 59.
- [120] G. Kobayashi, A. Yamada, S.-I. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 397.
- [121] G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *160*, 92.
- [122] W. Komatsu, *J. Chem. Soc.* **1955**, *76*, 504.
- [123] G.-M. Schwab, *Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1965**.
- [124] W. Jander, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1927**, *163*, 1.
- [125] G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *157*(1), 321.
- [126] C. J. B. Karsten, *Philosophy of Chemistry*, Verlag G. Reimer, Berlin, **1843**.
- [127] M. Binnenwies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, de Gruyter Verlag, Berlin, **2011**.
- [128] R. Bunsen, *J. prakt. Chem.* **1852**, *56*, 53.
- [129] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749.
- [130] A.E. van Arkel, J. H. de Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 345.
- [131] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [132] M. Schöneborn, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**.
- [133] A. Schmidt, *Dissertation*, Universität Gießen, **2002**.
- [134] http://heraeus-quarzglas.de/de/quarzglas/quarzglas_1/Quarzglas.aspx
- [135] G. Schmidt, R. Gruehn, *J. Cryst. Growth.* **1982**, *57*, 585.
- [136] T. Droß, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**.

- [137] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Annalen der Physik*, **1913**, *41*, 971.
- [138] W. L. Bragg, *Nature* **1912**, *2250*, 410.
- [139] J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13120.
- [140] K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1674.
- [141] E. Prince, *International Tables for Crystallography. Volume C*, 3rd Edition, Springer, **2004**, Dordrecht.
- [142] P. A. Tipler, R. A. Llewellyn, *Moderne Physik*, 3. Auflage, Oldenbourg, München, **2003**.
- [143] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, *89*, 336.
- [144] *Advanced Image Data Analyser - AIDA*, Version 2.2, Raytest-Isotopenmeßgeräte GmbH, Straubenhardt, **1999**.
- [145] *G670 Imaging Plate* Guinier Camera software, HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Rimsting, **2010**.
- [146] *Origin 6.1G*, Version v6.1057, OriginLab Corporation, Northampton, **2000**.
- [147] Gmelin Institut (**2012**). *ICSD-Datenbank*, Version 1.8.2, FIZ, Karlsruhe, Deutschland.
- [148] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 73.
- [149] R. Rübenthal, *GINA-Programm zur graphischen Umsetzung von Röntgenbeugungsdiagrammen*, Version 2.6, Universität Gießen, **1991**.
- [150] *Match! – Phase Identification from Powder Diffraction*, Version 1.11e, Crystal Impact, Bonn, **2003-2011**.
- [151] F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **2002**, *58*, 380.
- [152] Powder Diffraction Database (PDF-2), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, **2013**.
- [153] J. Glinneman, H. E. King, H. Schulz, T. Hahn, *Z. Kristallogr.*, **1992**, *198*, 177.
- [154] G. Meyer, J. Soose, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen, **1980**.
- [155] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [156] R. Clarke, *Nucl. Instrum. Meth. A* **1994**, *347*, 529.
- [157] A. L. Patterson, *Z. Kristallogr.* **1935**, *A90*, 517.
- [158] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 372.
- [159] H. Hauptman, *Angew. Chem.* **2006**, *98*, 600.
- [160] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 60.
- [161] J. Karlé, H. Hauptmann, *Acta Crystallogr.* **1952**, *10*, 267.
- [162] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 – A Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [163] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [164] Philips (**1986**), *EDAX-Analysensystem*, Eindhoven, Niederlande.
- [165] K. Gerber, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2009**.
- [166] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Technol. Phys.* **1931**, *12*, 593.
- [167] G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, **1969**.
- [168] E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041.
- [169] E. Krausz, *AOS News* **1998**, *12*, 21.
- [170] J. H. Lambert: *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, **1760**.
- [171] P. Bouguer, *Essai d'optique, Sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, **1729**.
- [172] A. Beer, *Ann. Chim.* **1852**, *86*, 78.
- [173] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Thieme, Stuttgart, **2011**.

- [174] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [175] P. Zeeman, *Philos. Mag.* **1897**, *44*, 55.
- [176] F. Bloch, *Phys. Rev. C* **1946**, *70*, 460.
- [177] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev. C* **1946**, *69*, 37.
- [178] W. Hoffbauer, *Vorlesung: Festkörper NMR*, Universität Bonn, **2006**.
- [179] E. R. Andrew, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1981**, *299*, 505.
- [180] I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 285.
- [181] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224.
- [182] Prof. Dr. J. Beck, *Vorlesung: Instrumentelle Analytik*, Universität Bonn, **2006**.
- [183] URL: <http://www.chemie.uni-mainz.de/Praktikum/AC/ACF/Dateien/Magnetismus.pdf>
- [184] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, Hanser, München, **2003**.
- [185] R. Roß, *Dissertation*, Universität Gießen, **1990**.
- [186] N. C. Tombs, H. P. Rooksby, *Nature* **1950**, *165*, 442.
- [187] H. N. Ok, J. G. Mullen, *Phys. Rev.* **1968**, *168*, 550.
- [188] A. J. Springthorpe, *Phys. Status Solidi B* **1967**, *24*, K3.
- [189] N. K. Kotsev, L. I. Ilieva, *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 173.
- [190] H. P. Rooksby, H. Nishimine, Y. Hinatsu, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 2265.
- [191] H. N. Ng, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2064.
- [192] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gerardin, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 455.
- [193] O. V. Yakubovich, V. S. Urusov, *Kristallografiya* **1997**, *42*, 301.
- [194] C. Keffer, A. D. Mighell, F. Mauer, H. Swanson, S. Block, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 119.
- [195] D. Röhnert, *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 167.
- [196] O. V. Yakubovich, O. K. Mel'nikov, *Crystallogr. Rep.* **1994**, *39*, 815.
- [197] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Crystallogr. Rep.* **2001**, *46*, 1024.
- [198] L. Elammari, B. Elouadi, *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 1864.
- [199] J. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea, *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 372.
- [200] A. G. Nord, *Acta Crystallogr.* **1982**, *11*, 1467.
- [201] N. Krishnamachari, C. Calvo, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 2883.
- [202] G. L. Shoemaker, J. B. Anderson, E. Kostiner, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 2969.
- [203] D. Bellavancme, M. Vlasse, B. Morris, A. Wold, *J. Solid State Chem.* **1969**, *1*, 82.
- [204] M. W. Richardson, B. Noläng, *J. Cryst. Growth* **1977**, *42*, 90.
- [205] J. K. Warner, A. K. Cheetham, D. E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 494.
- [206] J. K. Warner, A. K. Cheetham, A. G. Nord, R. B. von Dreele, M. Yethiraj, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 191.
- [207] T. Stefanidis, A. G. Nord, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 255.
- [208] A. G. Nord, T. Ericsson, P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 83.
- [209] T. Ben-Chaabane, L. Smiri-Dogguy, Y. Laligant, A. Le Bail, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 255.
- [210] M. Weil, R. Glaum, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 495.
- [211] M. Bouchdoug, A. Courtois, R. Gerardin, J. Steinmetz, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 149.
- [212] S. Nishimura, M. Nakamura, R. Natsui, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13596.
- [213] M. Kopec, C. V. Ramana, X. Zhang, A. Mauger, F. Gendron, J.-F. Morhange, K. Zaghib, C. M. Julien, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5500.

- [214] L. Adam, A. Guesdon, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181(11)*, 3110.
- [215] V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, **2005**.
- [216] H. Kim, S. Lee, Y.-U. Park, H. Kim, J. Kim, S. Jeon, K. Kang, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3930.
- [217] P. Barpanda, G. Rousse, T. Ye, C. D. Ling, Z. Mohamed, Y. Klein, A. Yamada, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3334.
- [218] S. M. Mattson, G. R. Rossman, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, *14*, 163.
- [219] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925.
- [220] <http://www.linde-gase.de/produkte/reingase/reingase/argon.html>
- [221] E. A. Genkina, B. A. Maximov, V. A. Timofeeva, A. B. Bykov, O. K. Mel'nikov, *Dokl. Akad. Nauk* **1985**, *284(4)*, 864.
- [222] S. Poisson, F. d'Yvoire, H.D. Nguyen, E. Bretey, P. Berthet, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 32.
- [223] A. B. Bykov, A. P. Chirkin, L. N. Dem'yanets, S. N. Doronin, E. A. Genkina, A. K. Ivanov, I. P. Kondratyuk, B. A. Maksimov, O. K. Mel'nikov, L. N. Muradyan, V. I. Simonov, V. A. Timofeeva, *Solid State Ionics* **1990**, *38*, 31.
- [224] S. Lee, Sung Soo Park, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3550.
- [225] H. Zhou, S. Upreti, N. Chernova, G. Hautier, G. Ceder, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 293.
- [226] V. P. Kochergin, Z. A. Shevriga, I. V. Mardirosova, *Neorg. Mater.* **1968**, *4*, 436.
- [227] D. Shimizu, S. Nishimura, P. Barpanda, A. Yamada, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2598.
- [228] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 374.
- [229] A. A. El Belghiti, A. Boukhari, *Acta Cryst. C* **1994**, *50*, 482.
- [230] R. Luge, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 61.
- [231] M. Jansen, P. Kastner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 69.
- [232] K. Rissouli, K. Benkhrouja, M. Touaiher, A. Sadel, J. Aride, A. Derrory, J. P. Lambour, M. Drillon, *Phys. Chem. News* **2001**, *2*, 119.
- [233] S. Kouass, A. Guesmi, A. Driss, *Acta Cryst. C* **2010**, *66*, i4.
- [234] L. Beaury, J. Derouet, L. Binet, F. Sanz, C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1437.
- [235] K. Y. Leung, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2519.
- [236] K. Lukaszewicz, *Phase Transition* **1992**, *38*, 127.
- [237] R. Glaum, M. Walter-Peter, D. Özalp, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *601*, 145.
- [238] K. Lukaszewicz, R. Smajkiewicz, *Roczniki Chemii* **1961**, *35*, 741.
- [239] K. Lukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1967**, *15*, 47.
- [240] K. Lukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1966**, *14*, 725.
- [241] B. E. Robertson, C. Calvo, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 120.
- [242] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology: Macromolecular Crystallography*, **1997**, *276 A*, edit. by C. W. Carter Jr., R. M. Sweet, 307-326. Academic Press, New York.
- [243] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [244] T. R. Jensen, R. G. Hazell, A. Nørlund Christiansen, J. C. Hanson, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 341.
- [245] G. Torres-Trevno, A. R. West, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 380.
- [246] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X Rays and Crystal Structure*, Bell, London, **1915**.

- [247] R. Glaum, K. Gerber, M. Schulz-Dobrick, M. Herklotz, F. Scheiba, H. Ehrenberg, *J. Solid State Chem.* **2012**, *188*, 26.
- [248] W. H. Baur, T. J. McLarnan, *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 300.
- [249] E. Reculeau, A. Elfakir, M. Quarton, *J. Solid State Chem.* **1989**, *79*, 205.
- [250] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.* **2012**.
- [251] W. Tahil, *The Trouble with Lithium*, Meridian International Research, **2007**.
- [252] S.-W. Kim, D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder, K. Kang, *Adv. Energ. Mat.* **2012**, *2*, 710.
- [253] T. W. F. Barth, E. Posnjak, *Z. Kristallogr.* **1932**, *81*, 135.
- [254] M. Schulz-Dobrick, H. Hibst, J. K. Lampert, R. Glaum, H. Ehrenberg, K. Gerber, M. Herklotz, F. Scheiba, *US Patent (Application No: 2011/0284-806)*, **2011**.
- [255] M. Herklotz, F. Scheiba, H. Ehrenberg, *unveröffentlichten Ergebnisse*, Dresden, **2012**.
- [256] S. Choi, S.-T. Hong, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 1787.
- [257] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, H., *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 1047.
- [258] M. Funke, M. Blum, R. Glaum, B. El Bali, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1040.
- [259] A. G. Nord, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 539.
- [260] K. Lukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1967**, *15*, 47.
- [261] R. Masse, J. C. Guitel, A. Durif, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 337.
- [262] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1968**, *16*, 183.
- [263] J. Escobal, J. L. Pizarro, J. L. Mesa, J. M. Rojo, B. Bazan, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2626.
- [264] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, *Kristallografiya* **2001**, *46*, 1024.
- [265] J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 293.
- [266] L. Dimesso, C. Spanheimer, W. Jaegermann, *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 1372.
- [267] Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5778.
- [268] L. Elammari, B. Elouad, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 1864.
- [269] Y. Zhao, L. Chen, X. Chen, Q. Kuang, Y. Dong, *Powder Diffr.* **2011**, *26*, 238.
- [270] T. C. Brunold, H. U. Gtidel, E. Cavalli, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 413.
- [271] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [272] J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, B. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 155.
- [273] M. Andres-Verges, F. J. Higes-Rolando, C. Valenzuela-Calahorro, P. F. Gonzalez-Diaz, *Spectrochim. Acta A* **1983**, *39*, 1077.
- [274] H. E. v. Steinwehr, *Z. Kristallogr.* **1967**, *125*, 360.
- [275] H. D. Flack, *Acta Cryst. A* **1983**, *39*, 876.
- [276] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 136.
- [277] A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* **1961**, *84*, 322.
- [278] X. Bu, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 126.
- [279] D. R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 274.
- [280] P. Norby, *Zeolites* **1990**, *10*, 193.
- [281] A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós, *Green Chem.* **2000**, *2*, 93.
- [282] D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 238.
- [283] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Mol. Spectrosc.* **1958**, *2*, 342.
- [284] T. Schönher, *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes*, Springer, Berlin, **2004**.
- [285] V. I. Pet'kov, A. I. Orlova, G. I. Dorokhova, Ya. V. Fedotova, *Kristallogr.* **2000**, *45*, 36.
- [286] C. Jähne, C. Neef, C. Koo, H.-P. Meyer, R. Klingeler, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2856.
- [287] T. R. Jensen, P. Norby, P. C. Stein, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 39.

- [288] R. Hoppe, H. Rieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 379, 157.
- [289] S. You, Z. Li, L. Yang, C. Dong, L. Chen, C. Jin, J. Hu, G. Shen, H. Mao, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 3085.
- [290] R. Glaum, M. Weil, D. Özalp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1839.
- [291] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 551.
- [292] K. Lukaszewicz, *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.* **1966**, 14, 725.
- [293] M. Laugt, A. Durif, *Seminaire de Chimie de l'Etat Solide* **1972**, 157.
- [294] M. Brunel-Laügt, A. Durif, J. C. Guitel, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 39.
- [295] M. Brunel-Laügt, J. C. Guitel, *Acta Cryst. B* **1977**, 33, 3465.
- [296] R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 30.
- [297] K. Snyder, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638(9), 1287.
- [298] L. Cui, S. Pan, J. Han, X. Dong, Z. Zhou, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 1304.
- [299] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 4. Auflage, Teubner, Stuttgart, **2004**.
- [300] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [301] C. E. Schaeffer, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.* **1965**, 9, 401.
- [302] M. Riley, *CAMMAG for PC*, version 4.0, University of Queensland, Australia, **1997**.
- [303] K. W. H. Stevens, *Proc. Roy. Soc. A* **1953**, 219, 542.
- [304] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand Field Theory*, Univ. Press, Cambridge, **1983**.
- [305] D. Reinen, M. Atanasov, S.-L. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 175, 91.
- [306] R. Glaum, M. Hitchman, *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 1221.
- [307] H. Thauern, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2057.
- [308] D. Özalp, Dissertation, Universität Gießen, **1993**.
- [309] T. Ben-Chaabane, L. Smiri-Dogguy, Y. Laligant, A. Le Bail, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 255.
- [310] H. Y.-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 117.
- [311] W. L. Bragg, *Philos. Mag.* **1914**, 28, 255.
- [312] Z. G. Pinsker, R. M. Imamov, *Kristallografiya* **1964**, 9, 413.
- [313] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **1925**, 62, 529.
- [314] L. Pauling, S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.* **1934**, 88, 48.
- [315] L. Cui, S. Pan, J. Han, X. Dong, Z. Zhou, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 1304.