

# **Synthese, chemische Dealkaliierung und Sodiierung von potentiellen Kathoden- materialien auf Basis von Li- und Na- haltigen Vanadaten und Übergangs- metallphosphaten**

## **Dissertation**

**zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes**

**von**

**Jessica Bauer, M. Sc.**

**Saarbrücken**

**2018**

Tag des Kolloquiums: 15.01.2019

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick  
Univ.-Prof. Dr. Michael Springborg

Vorsitz: Univ.-Prof. Dr. Gregor Jung

Akad. Mitarbeiter: Dr. Volker Huch

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Personen danken, die es ermöglicht haben, dass diese Arbeit zustande gekommen ist.

Mein Dank gilt zuallererst Prof. Dr. Guido Kickelbick für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Ich danke für die Freiheit, dieses Thema zu bearbeiten, obwohl es nicht in seinem direkten Forschungsschwerpunkt liegt.

Prof. Dr. Michael Springborg möchte ich an dieser Stelle für seine Bereitschaft danken, diese Arbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Robert Haberkorn, dessen stete Diskussionsbereitschaft zu unterschiedlichen Aspekten dieser Arbeit, insbesondere zu Auswertetechniken im Bereich der Pulverdiffraktometrie sowie zu Grenzen und Möglichkeiten der Röntgenbeugung und Anregungen ich bereits seit Studienzeiten ebenso zu schätzen gelernt habe wie nicht-wissenschaftliche Diskussionen beim Mittagessen, das ich – mit freundschaftlichem Nachdruck seinerseits – trotz der Laborarbeit keineswegs vergessen sollte.

Des Weiteren möchte ich der Landesgraduiertenförderung danken, ohne deren Stipendium die Arbeit in dieser Form sowie manche Tagungsteilnahme nicht möglich gewesen wären.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, die schöne Zeit sowohl im Labor als auch bei Ausflügen oder beim sommerlichen Grillen danken. Ich danke Dennis Becker, durch den das Labor in Dudweiler in Zeile 4 nicht komplett von der Außenwelt abgeschottet war, sowie Lucie Štruncová für die gelegentliche Ablenkung vom Alltagstrott. Nils Steinbrück danke ich für seine aufmunternden Worte insbesondere beim Zusammenschreiben dieser Arbeit. Der Werkstatt, insbesondere Sylvia Betz und Stefan Blank, sei für die Unterstützung bei der Umsetzung aller möglichen kleinen oder auch etwas größeren technischen Projekte gedankt. Für die Durchführung der elementanalytischen Untersuchungen seien Susanne Harling, Elfi Jungblut und insbesondere Dr. Christina Hein dankend erwähnt. Mein Dank gilt ebenfalls Dr. Herbert Wolf für die Möglichkeit Experimente am Mößbauerspektrometer in der Arbeitsgruppe von PD Dr. Manfred Deicher durchzuführen sowie für die Unterstützung bei der Auswertung der Daten. Dr. Robert Haberkorn und Christina Odenwald sei für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Bilder gedankt.

Zum Schluss möchte ich meinem Vater, meiner besseren Hälfte Jonas Becker sowie seinen Eltern danken. Ohne eure stete bedingungslose Unterstützung in allen Lebenslagen sowohl während des Studiums als auch während der Promotion wäre dies alles nicht möglich gewesen.



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Na-haltigen Vanadaten bzw.  $V_2O_5$ -basierten Verbindungen und Übergangsmetallphosphaten, die potentielle Kathodenmaterialien für Na-Ionenbatterien darstellen, sowie teilweise vergleichende Untersuchungen mit deren Li-Homologen.

Die Synthese der Ausgangsmaterialien erfolgte oft über Festkörpersynthesen, während der Na-Gehalt durch chemische Sodiierungsversuche direkt oder nach (teilweiser) Delithiierung der Li-Verbindungen mittels eines zyklischen Tieftemperaturredoxprozesses aus chemischer Dealkaliiierung und Sodiierung erhöht wurde. Darüber hinaus wurden Salzhydratschmelzen mit Dittmarit-Verbindungen umgesetzt, um auch Na-haltige Übergangsmetallphosphate mit Triphylin-Struktur zu erhalten.

Es wurden erstmals  $Na_{2.1}V_3O_8$ ,  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  und die zu Beginn der Arbeit unbekannte Verbindung  $\gamma$ - $NaV_2O_5$  mittels chemischer Sodiierung erhalten. Über den zyklischen Redoxprozess wurden Verbindungen  $Li_yNa_{1-y}M_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) mit  $0.51 > y > 0.76$  erhalten. Der Alkaligehalt wurde mithilfe eines selbst entwickelten Multifraktionenmodells aus XRD-Daten bestimmt. Die Synthese von Li-freien Verbindungen erwies sich aufgrund einer unselektiven Deinterkalation von Alkaliionen als schwierig. Über Salzhydratschmelzen lassen sich abhängig von der  $d$ -Übergangsmetallzusammensetzung Verbindungen mit verschiedenen Strukturen (Triphylin, Maricit,  $P6_5$ - oder  $P2_1/c$ - $NaCoPO_4$ ) erhalten.



# Abstract

This thesis presents the synthesis and characterization of Na-containing vanadates,  $V_2O_5$ -based compounds and transition metal phosphates, which are considered as potential cathode materials for Na-ion batteries, as well as partly their Li-homologues.

Precursors often were synthesized via solid state reaction whereas the Na-content was increased via chemical sodiation experiments or via a cyclic low temperature redox process consisting of chemical dealkaliation and sodiation of previously (partly) delithiated Li-compounds. Furthermore, experiments to synthesize triphylite-type compounds via molten salt reactions from dittmarite-type compounds were carried out.

The compounds  $Na_{2.1}V_3O_8$  and  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  as well as the previously unknown compound  $\gamma$ - $NaV_2O_5$  were synthesized via chemical sodiation for the first time. Via the cyclic redox process, the compounds  $Li_yNa_{1-y}M_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) with  $0.51 > y > 0.76$  could be obtained. The alkaline content was determined from XRD data via a newly developed multi-fraction model. Selected samples were also subjected to elemental analysis to revise the alkaline content. Synthesis of Li-free compounds was troublesome due to non-selective deintercalation of alkaline ions. Molten salt reactions led to different crystal structures (triphylite, maricite,  $P6_{35}$ - or  $P2_1/c$ - $NaCoPO_4$ ) depending on the composition of *d*-transition metal.



# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung . . . . .	1
1.1. Problemstellung und Zielsetzung . . . . .	1
1.2. Kristallstrukturen und literaturbekannte Synthesewege . . . . .	5
1.2.1. Vanadiumoxid und Alkalivanadate . . . . .	5
1.2.2. Olivinartige Verbindungen . . . . .	11
1.3. Theoretische Grundlagen . . . . .	15
1.3.1. Röntgenbeugung und Rietveld-Analyse . . . . .	15
1.3.2. Mößbauerspektroskopie . . . . .	17
2. Experimentelles . . . . .	21
2.1. Verwendete Geräte und Programme . . . . .	21
2.1.1. Handschuhkasten . . . . .	21
2.1.2. Öfen . . . . .	21
2.1.3. Diffraktometer D8 Advance A25 . . . . .	21
2.1.4. Rietveld-Analyse . . . . .	22
2.1.5. Multifaktionenmodelle . . . . .	23
2.1.6. Mößbauerspektroskopie . . . . .	27
2.1.7. Weitere verwendete Geräte . . . . .	28
2.2. Synthesen – Vanadiumoxid und Alkalivanadate . . . . .	28
2.2.1. Allgemeines . . . . .	28
2.2.2. $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	28
2.2.3. $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	30
2.2.4. $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . . . . .	31
2.3. Synthesen – Li- und Na-haltige Übergangsmetallphosphate . . . . .	32
2.3.1. Dittmarit-isotype Verbindungen . . . . .	32
2.3.2. $\text{AMPO}_4$ . . . . .	33
3. Ergebnisse und Diskussion — Vanadiumoxid und Alkalivanadate . . . . .	41
3.1. $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ und Sodiierungsprodukte . . . . .	41
3.1.1. Festkörpersynthese . . . . .	41
3.1.2. Interkalationversuche . . . . .	43
3.2. $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ und verwandte Verbindungen . . . . .	55
3.3. $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . . . . .	60
3.4. Zusammenfassung und Vergleich zu Vanadat . . . . .	74

---

4. Ergebnisse und Diskussion — Li- und Na-haltige Übergangsmetallphosphate . . . . .	79
4.1. $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — Dittmarit-isotype Verbindungen . . . . .	79
4.1.1. $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	79
4.1.2. $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	83
4.1.3. $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	85
4.1.4. $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	87
4.1.5. Zusammenfassung und Vergleich Dittmarit . . . . .	92
4.1.6. Mößbauerspektroskopie . . . . .	94
4.2. $AM_xM'_{1-x}\text{PO}_4$ — Olivin-Typ und andere Strukturtypen . . . . .	96
4.2.1. Allgemeines . . . . .	96
4.2.2. Festkörpersynthese . . . . .	96
4.2.3. Dealkaliierungsversuche von Hochtemperatur-Edukten . . . . .	112
4.2.4. Tieftemperatursynthesen — Schmelzflusssynthese und Hydrothermalsynthese . . . . .	126
4.2.5. Dealkaliierungsversuche von Tieftemperatur-Edukten . . . . .	144
4.3. $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}M_xM'_{1-x}\text{PO}_4$ . . . . .	150
4.3.1. Allgemeines . . . . .	150
4.3.2. $\text{AFePO}_4$ . . . . .	150
4.3.3. $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	159
4.3.4. $\text{Li}_{(1-x)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	172
4.3.5. $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	177
4.4. Zusammenfassung und Vergleich Olivin-Typ und andere Strukturtypen . . . . .	181
5. Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	191
A. Anhang . . . . .	195
A.1. Ergänzende Abbildungen . . . . .	195
A.2. Tabellenwerke . . . . .	215
A.3. Ionenradien . . . . .	227
A.4. Verwendete Chemikalien . . . . .	228
A.5. Strukturdaten . . . . .	230
A.6. Tabellenverzeichnis . . . . .	232
A.7. Abbildungsverzeichnis . . . . .	237
Literatur . . . . .	242

## Abkürzungsverzeichnis

AA	<i>ascorbic acid</i> (Ascorbinsäure)
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
a. u.	<i>arbitrary unit</i> (willkürliche Einheit)
$B_{iso}$	isotroper, thermischer Schwingungsfaktor
$bm\text{-}V_2O_5$	kugelgemahlenes kommerzielles $V_2O_5$
$CN$	<i>coordination number</i> (Koordinationszahl)
<i>constraints</i>	Randbedingungen
DEGDEE	Diethylenglykoldiethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Ethylenglykol
EGDEE	Ethylenglykoldieethylether
EtOH	Ethanol
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
HT	Hochtemperatur
HTK	Hochtemperaturkammer
<i>hydro</i>	hydrothermal synthetisiert
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol
k. A.	keine Angabe
LIB	Lithiumionenbatterie
Lsm.	Lösemittel
$L_{vol}$	Kristallitgröße
MeOH	Methanol
<i>ms</i>	<i>molten salt</i> (Salzhydratschmelze)
NaNaph	Natriumnaphthalenid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NP	Nebenphase
n. v.	nicht vorhanden
OL	Oktaederlücke

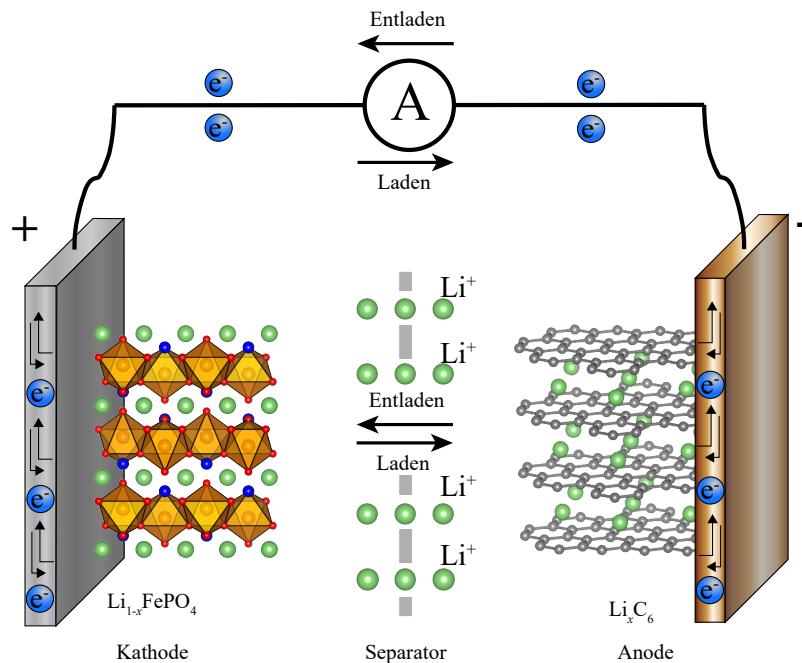
Oxm.	Oxidationsmittel
PCD	Pearson's Crystal Data
<i>PD</i>	Packungsdichte
PEO	Polyethylenoxid
<i>po</i>	<i>preferred orientation</i> (Vorzugsorientierung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
$R_{bragg}$	Maß für die kristallographische Richtigkeit des verwendeten Strukturmodells
$R_{wp}$	gewichteter Profilfaktor; Maß für die Qualität des Gesamtfits in einer Rietveld-Verfeinerung
SHE	Standardwasserstoffelektrode
<i>st</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	kommerzielles V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<i>SOF</i>	site occupancy factor (Besetzungsdichte)
<i>ssr</i>	<i>solid state reaction</i> (Festkörperreaktion)
tcr	tribochemische Reaktion
<i>th</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aus der thermischen Zersetzung von NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
THF	Tetrahydrofuran
TT	Tieftemperatur
<i>vs.</i>	<i>versus</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (Röntgenbeugung)

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle Zahlenangaben in dieser Arbeit entsprechend dem englischen Format mit einem Dezimalpunkt dargestellt sind.

# 1. Einleitung

## 1.1. Problemstellung und Zielsetzung

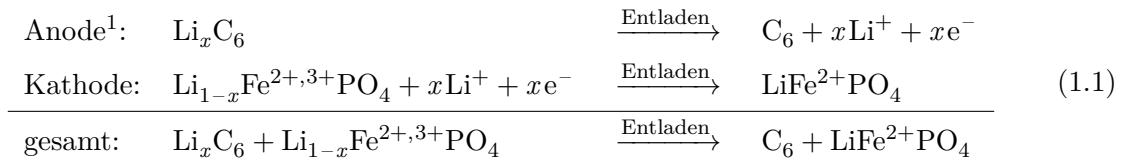
Aufgrund der zunehmend stärkeren Ausrichtung der heutigen Gesellschaft auf mobile elektronische Anwendungen und des Übergangs von nicht regenerativen Energiequellen wie Kohle und Erdöl hin zu regenerativen Verfahren zur Energiegewinnung auf Basis von Wind-, Wasser- und Solarenergie rückt die Thematik der Energiespeicherung stärker denn je in den Vordergrund. Es kann immer weniger gewährleistet werden, dass Energie zu dem Zeitpunkt produziert wird, zu dem sie vom Verbraucher benötigt wird. Die Energiespeicherung kann hierbei beispielsweise mittels Wasserstoff für Brennstoffzellen oder mittels wiederaufladbarer (Interkalations-)Batterien, wie Lithiumionenbatterien (LIB), erfolgen. Beide Methoden erlauben es, chemische Energie zu speichern und diese bei Bedarf in elektrische Energie umzuwandeln. Der Aufbau und die Funktionsweise einer LIB ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1.:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer LIB: Anode (C), Kathode ( $\text{LiFePO}_4$ ),  $\text{Li}^+$ -leitender Flüssigelektrolyt, Separatormembran und Stromableiter (Cu bzw. Al).

Die LIB besteht im Allgemeinen aus einer Anode, einer Kathode, einem Elektrolyten, gegebenenfalls einer Separatormembran, Elektronenableitern und einem Gehäuse. Beim ener-

giefielernden Redoxprozess, sprich dem Entladenvorgang, wird chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Hierbei gibt ein Li-Atom an der Anode (z. B.  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) ein Elektron ab, diffundiert durch den Li-Ionen-leitenden Elektrolyten (z. B.  $\text{LiPF}_6$  in einem geeigneten organischen Lösemittel) zur Kathode (z. B.  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ), wodurch das redoxaktive Material der Kathode reduziert wird (Gleichung 1.1). Gleichzeitig fließt das Elektron über den äußeren Stromkreislauf zum Verbraucher. Beim energieverbrauchenden Prozess, sprich dem Laden, läuft unter Anlegen einer äußeren Spannung der umgekehrte Prozess ab. Der Ladezustand der Batterie steht somit im umgekehrten Verhältnis zum Li-Gehalt des Kathodenmaterials  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ .



Aus dem Aufbau und der Funktionsweise einer LIB lassen sich einige Anforderungen an potentielle Batteriewerkstoffe ableiten [1]:

1. Es sollte ein leicht zu oxidierendes Ion, wie z. B. ein Übergangsmetall, vorhanden sein.
2. Es sollte möglichst viel Li reversibel ein- und ausgelagert werden, wobei folglich die Kristallstruktur der Materialien durch die Einlagerung nicht grundlegend verändert werden darf (keine rekonstruktive Phasenumwandlung).
3. Die Energiedichte, d. h. die Zellspannung und die Kapazität, müssen so hoch wie möglich sein. Die Zellspannung ist umso höher, je höher die freie Energie der Reaktion ist. Je mehr Li reversibel eingelagert werden kann, desto höher ist die Kapazität.
4. Die Ein- und Auslagerung von Li sollte möglichst schnell vonstatten gehen können, um hohe Leistungsdichten zu ermöglichen.
5. Die ionische und elektrische Leitfähigkeit der Materialien sollte möglichst hoch sein, um die Beimengung von Leitfähigkeitsadditiven zu minimieren, die die Energiedichte reduzieren.
6. Die Materialien sollten thermisch und chemisch stabil oder zumindest metastabil sein.
7. Zur Kommerzialisierung spielen neben den oben genannten Kriterien auch die Faktoren Umweltverträglichkeit, Kosten und Gewicht eine Rolle.

$\text{LiCoO}_2$  ist der erste Batteriewerkstoff, der auf Basis von Li entwickelt und 1991 von der Firma Sony kommerzialisiert wurde. Das potentielle Kathodenmaterial wurde 1980 von der Gruppe um Goodenough entdeckt [2]. Es erfüllt jedoch nicht den Anforderungspunkt der thermischen Stabilität, da es u. a. abhängig vom Lithiierungsgrad bereits bei moderaten

---

<sup>1</sup>Die Zuordnung der Elektroden ist hier durch den Entladeprozess vorgeschrieben. Beim Ladeprozess stellt die Anode den Ort der Reduktion und die Kathode den Ort der Oxidation dar.

Temperaturen von etwa 200 °C bis 300 °C thermisch unter Abgabe von O<sub>2</sub> durchgeht [3, 4]. Eine Überhitzung im LiCoO<sub>2</sub>-basierten Batteriesystem zweier Dreamliner-Maschinen der japanischen Fluggesellschaft All Nippon Airways führte im Jahr 2013 zu einem Batteriebrand. Die genaue Ursache der Überhitzung ist bis dato ungeklärt. LiFePO<sub>4</sub>, das 1997 ebenfalls von der Gruppe um Goodenough [5] als Kathodenmaterial vorgeschlagen wurde, stellt einen Ersatz für LiCoO<sub>2</sub> dar. Es weist zwar eine geringere Energiedichte auf, ist jedoch inhärent sicherer als LiCoO<sub>2</sub>-basierte Systeme, da das Übergangsmetallphosphat temperaturstabil ist und FePO<sub>4</sub> erst bei über 450 °C einen Phasenwechsel von der olivinbasierten Struktur in die Hochtemperaturmodifikation von FePO<sub>4</sub> (Quarztyp) durchmacht [6].

Seit den 90er Jahren stehen auch V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-basierte Verbindungen [7] ebenso wie Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [8] als potentielle Kathodenmaterialien im Blickfeld der Forschung. Vor allem Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hat es jedoch bisher wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit und der irreversiblen, rekonstruktiven Phasenumwandlung bei hoher Entladung nicht zu einer kommerziellen Anwendung geschafft. Hier zeigen jedoch Untersuchungen an nanokristallinem Material bis eher amorphen Xero- bzw. Aerogelen [9–11] bessere elektrochemische Eigenschaften. In den letzten Jahren hat ebenfalls die Erforschung von alternativen bzw. ergänzenden Batteriewerkstoffen auf Basis von Na sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite zugenommen [12, 13]. Na stellt eine mögliche Alternative zu Li dar, da es zum einen weniger toxisch und somit umweltfreundlicher ist. Zum anderen ist Na das sechsthäufigste Element der Erdkruste und damit wesentlich kostengünstiger als Li. Die Interkalationschemie von Na ist sehr ähnlich zu der von Li. Die etwas niedrigere Zellspannung von Na<sup>+</sup>/Na gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) von –2.7 V im Gegensatz zu –3.0 V für Li<sup>+</sup>/Li *vs.* SHE könnte es ermöglichen, beispielsweise wasserbasierte Elektrolyte zu verwenden, die sich bei der entsprechenden Li-basierten Anwendung aufgrund des negativeren Halbzellennullpotentials zersetzen würden. In puncto Energiedichte können Na-basierte Batteriewerkstoffe aufgrund des höheren Molekulargewichtes nicht mit Li-basierten Systemen konkurrieren. Dieses Manko würde jedoch bei stationären Anwendungen, wie beispielsweise Energiespeichern für erneuerbare Energien wie Windkraftanlagen, nicht ins Gewicht fallen.

NaFePO<sub>4</sub> als potentielles Kathodenmaterial hat bereits viel Beachtung in der aktuellen Forschung erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass es sich trotz des größeren Ionenradius von Na und der damit größeren Volumendifferenz zwischen geladener und entladener Form genau wie LiFePO<sub>4</sub> reversibel zyklisieren lässt [14–16]. Im Gegensatz zum System LiFePO<sub>4</sub> weist es jedoch eine Zwischenstufe, Na<sub>2/3</sub>FePO<sub>4</sub>, auf. Die Kinetik der (De-)Interkalation ist jedoch aufgrund des niedrigeren Diffusionskoeffizienten von Na in Na<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>, der größeren Kontakt- und Charge-Transfer-Widerstände und der höheren Volumendifferenz zwischen der geladenen und ungeladenen Form langsamer als für LiFePO<sub>4</sub>.

Zur Interkalation von Na in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-basierte Verbindungen gab es zu Beginn dieser Arbeit bereits elektrochemische Untersuchungen [17, 18], jedoch kaum strukturelle Betrachtungen der erhaltenen (Zwischen-)Phasen. Bei den von Pereira-Ramos *et al.* [18] (DMSO-basierter Elektrolyt bei 150 °C) und von West *et al.* [17] (PEO-basierter Elektrolyt bei 80 °C) gewählten Bedingungen lassen sich zwar etwa 2 Na in die Wirtsstruktur α-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interkalieren. Hiervon

lassen sich jedoch aus  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  nur etwa 1.7 Na reversibel im Bereich von  $2 \geq x \geq 0.3$  zyklisieren. Es scheint zu einem Phasenwechsels nach der Interkalation von etwa 0.9 Na zu kommen, der die Rückreaktion zur Wirtsstruktur ( $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ) blockiert. Hierbei fehlen jedoch detaillierte röntgenographische Untersuchungen, um zu überprüfen, welche Strukturen tatsächlich vorliegen. In  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $x \approx 0.2$ ) lassen sich laut West *et al.* [17] bis zu 2 weitere Na in einer Mehrphasenreaktion interkalieren. Bei den gewählten Bedingungen kommt es jedoch bei zunehmender Zyklisierung zu einem stetigen Abfall der Kapazität. Für die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -basierten Systeme ist die Interkalationskinetik von Na analog zum  $\text{FePO}_4$ -basierten System langsamer. Hier könnte ähnlich zur LIB-Forschung mittels Übergang hin zu nanokristallinem bis amorphem Material die elektrochemische Leistung verbessert werden. Eine detaillierte Untersuchung der auftretenden Phasen kann Aufschlüsse über elektrochemische Prozesse liefern.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich insbesondere mit Machbarkeit der chemischen Synthese bzw. Sodiierung von Na-haltigen Verbindungen auf Basis von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{FePO}_4$  und deren röntgenographischer Charakterisierung. Zum Vergleich oder als Zwischenprodukte werden teilweise auch Li-haltige Verbindungen einbezogen. Im Falle von  $\text{V}_2\text{O}_5$ -basierten Verbindungen wurden insbesondere chemische Sodiierungsversuche von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ , aber auch von dem zu Beginn dieser Arbeit nicht auf die Na-Interkalationschemie untersuchten  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$ , unternommen. Neben  $\text{NaFePO}_4$  standen insbesondere auch Verbindungen des Typs  $\text{Na}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Fe}$ ) im Fokus, da diese bisher wenig bis gar nicht untersucht sind. Diese sollten zum einen ausgehend von den Li-haltigen Verbindungen über einen chemischen Redoxprozess mit Dealkaliierungs- und Sodiierungsschritten und zum anderen ausgehend von Dittmarit-isotypen Verbindungen über eine Salzhydratschmelze dargestellt werden. Neben Röntgen(pulver)beugung (XRD) wurden auch Mößbauerspektroskopie, Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und elementanalytische Methoden wie Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) und Massenspektrometrie (ICP-MS) zur Charakterisierung ausgewählter Proben herangezogen.

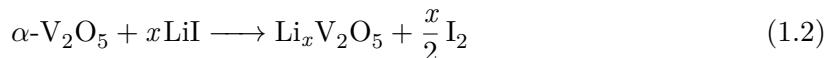
Die Arbeit ist in fünf Kapitel nebst Anhang untergliedert. Kapitel 1 beschäftigt sich neben der Positionierung des Themas der Dissertation mit literaturbekannten Synthesewegen von Olivin-Verbindungen und Vanadaten sowie den Kristallstrukturen, die für die Li- bzw. Na-haltigen Verbindungen bekannt sind. Darüber hinaus wird eine kurze Einführung in die Theorie der Röntgenbeugung und Mößbauerspektroskopie gegeben. In Kapitel 2 werden die durchgeführten Synthesen kurz beschrieben sowie relevante Details der Probenpräparation. Des Weiteren werden die im Rahmen der Rietveld-Verfeinerungen verwendeten, selbst entwickelten Modelle erläutert. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse der Syntheseversuche der Vanadiumoxid- und Vanadatverbindungen vorgestellt und diskutiert, während in Kapitel 4 die Ergebnisdiskussion der Dittmarit- und Olivin-Synthesen erfolgt. Aufgrund der verschiedenen Themengebiete erfolgt eine Zusammenfassung der V-haltigen Verbindungen am Ende von Kapitel 3 sowie jeweils eine eigene Zusammenfassung der Ergebnisse der Dittmarit-Verbindungen bzw. der Olivin-Verbindungen in Kapitel 4. Am Ende werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit nochmals kurz zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Experimente gegeben.

## 1.2. Kristallstrukturen und literaturbekannte Synthesewege

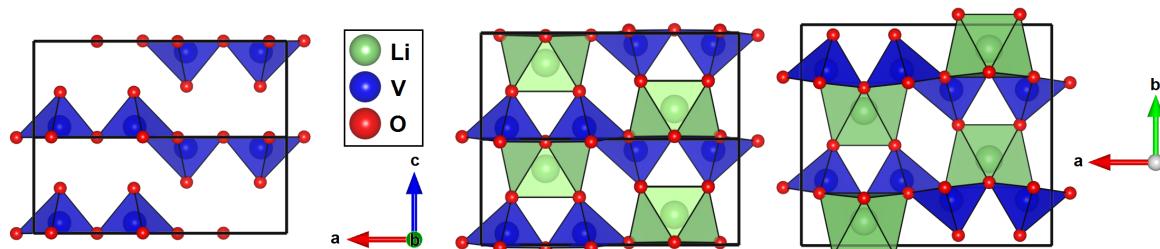
### 1.2.1. Vanadiumoxid und Alkalivanadate

In diesem Kapitel werden die literaturbekannten Strukturen für Verbindungen  $A_xV_2O_5$  und  $A_{1+x}V_3O_8$  ( $A = \text{Li, Na}$ ) und deren Synthesen beschrieben. Im System  $A_2O - V_2O_5 - VO_2$  existieren noch weitere Phasen, auf diese wird hier jedoch nicht eingegangen, da sie im Rahmen dieser Arbeit keine große Rolle spielen. Des Weiteren werden - auch wenn sich diese Arbeit hauptsächlich mit Na-haltigen Verbindungen beschäftigt - sowohl die Strukturen von Li- als auch Na-haltigen  $V_2O_5$ -basierten Verbindungen beschrieben, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu erkennen.

Durch Tieftemperatur(TT)synthesen, wie die chemische Interkalation von Li in  $\alpha\text{-}V_2O_5$ , wie diese von Murphy *et al.* [19] mit LiI bei Raumtemperatur (RT) in Acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) durchgeführt wurde, lassen sich gemäß Gleichung 1.2 drei verschiedene Phasen darstellen: die  $\alpha$ -Phase für  $0 \leq x \leq 0.1$  ( $Pmmn$ ), die  $\epsilon$ -Phase für  $0.35 \leq x \leq 0.70$  ( $Pmmn$ ) und die  $\delta$ -Phase für  $0.90 \leq x \leq 1.0$  ( $Amam$ ).



Diese Phasen weisen noch eine große Ähnlichkeit zur Wirtsstruktur  $\alpha\text{-}V_2O_5$  auf (Abbildung 1.2).  $\alpha\text{-}V_2O_5$  kristallisiert im orthorhomischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pmmn$  [20]. Es existiert ebenfalls eine Beschreibung von  $\alpha\text{-}V_2O_5$  in der Raumgruppe  $Pmn2_1$ , die eine Untergruppe zu  $Pmmn$  ohne Inversionszentrum darstellt. Diese Raumgruppe bietet für  $\alpha\text{-}V_2O_5$  unter Normalbedingungen jedoch unnötig viele Freiheitsgrade. Untersuchungen von Shklover *et al.* [21] an Einkristallen bieten keine Hinweise darauf, dass  $Pmn2_1$  besser zur Strukturbeschreibung geeignet ist. Es handelt sich um eine Schichtstruktur, die aus leicht verzerrten quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden aufgebaut ist. In der Literatur wird oft auch von verzerrten Oktaedern gesprochen, wobei das weiter entfernt liegende O-Atom der darunter- bzw. darüberliegenden Pyramide mit in die Koordinationssphäre einbezogen wird. Diese Betrachtungsweise ist jedoch laut Galy [20] weniger geeignet: Auffällig ist die Länge der  $c$ -Achse, die mit  $4.368 \text{ \AA}$  größer als die vom kristallographischen Standpunkt aus zu erwartenden  $\approx a/3 = 3.83 \text{ \AA}$  (Diagonale der Pyramiden entlang  $[1\ 0\ 0]$ ) ist. Dies hat mehrerer Gründe: Zum einen ist die V–O-Bindung zur Pyramidenspitze aufgrund des stark kovalenten Charakters der Vanadylgruppe stark verkürzt ( $1.575 \text{ \AA}$ ), wodurch das V-Atom leicht aus der Basalebene



**Abbildung 1.2.:** Kristallstruktur von  $\alpha\text{-}V_2O_5$  ( $Pmmn$ ) [22],  $\epsilon\text{-Li}_xV_2O_5$  ( $Pmmn$ ) [23] und  $\delta\text{-Li}_xV_2O_5$  ( $Amam$ ) [24].

verschoben wird ( $\bar{d}_{basal} \approx 1.888 \text{ \AA}$ ). Der Abstand zum O-Atom der unteren Vanadylgruppe ist hingegen mit  $2.791 \text{ \AA}$  sehr groß, was auf eine sehr geringe Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen schließen lässt. Zum anderen kommt es zu einer repulsiven Wechselwirkung der Pyramidenspitzen sich schräg gegenüberliegender  $\text{VO}_5$ -Pyramiden ( $d = 3.003 \text{ \AA}$ ). Somit sollte die Struktur als aus  $\text{VO}_5$ -Pyramiden aufgebaut angesehen werden. Eine dieser Pyramiden ist jeweils mit einer weiteren ecken- und zwei weiteren kantenverknüpft, wodurch Vanadatschichten entstehen, die entlang der  $c$ -Achse gestapelt sind und über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

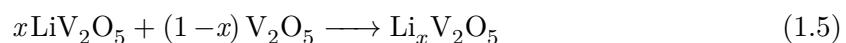
Es werden ausgehend von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  zunächst nur geringe Mengen Li zwischen die Vanadatschichten interkaliert, die die Struktur nicht signifikant verändern, weshalb die Phase in Anlehnung an die Wirtsstruktur als  $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  bezeichnet wird. Beim Übergang zur  $\epsilon$ -Phase kommt es zu einer leichten Verkippung der Vanadatschichten. Mit zunehmender Interkalation von Li entsteht die  $\delta$ -Phase, bei der jede zweite Vanadatschicht um  $b/2$  ausgehend vom Koordinatensystem von  $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  verschoben wird, wodurch es zu einer Verdoppelung der  $c$ -Achse ( $b_{\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5} = 2 \cdot c_{\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5}$ ) und zu einer stärkeren Verkippung der Pyramiden innerhalb der Schichten kommt, wie dies in Abbildung 1.2 zu erkennen ist. Die Li-O-Polyeder werden bei Galy *et al.* [25] in  $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  als zweifach überkapptes Tetraeder bzw. in  $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben. Bei geringen Werten von  $x$  kann gegebenenfalls auch eine rein tetraedrische bzw. trigonal prismatische Koordination angenommen werden. Diese drei Phasen an  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  lassen sich ebenfalls bei der elektrochemischen Lithiierung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  erhalten. Wird nun mehr als ein Li in  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ , beispielsweise auf elektrochemischem Wege, interkaliert, finden laut Delmas *et al.* [26] zwei irreversible Phasenumwandlungen zu  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1.0 \leq x \leq 2.0$ ,  $Pnma$ ) und dem sogenannten  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $2.0 \leq x \leq 3.0$ ) statt. Cocciantelli *et al.* [27] beschreiben bei der elektrochemischen Lithiierung von  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  das Auftreten einer weiteren orthorhombischen Phase ( $\zeta$ -Phase) ab etwa  $x = 1.4$ , die sich nur wenig von der  $\gamma$ -Phase unterscheidet. Die Existenz dieser Phase konnte jedoch von anderen Gruppen nicht bestätigt werden [7, 28]. Rozier *et al.* [29] konnten hingegen durch eine detaillierte röntgenographische Analyse des Systems  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1 < x < 3$ ) durch chemische Lithiierung mittels  $n$ -Butyllithium ( $n\text{-BuLi}$ ) und ergänzende festkörperchemische Ansätze zeigen, dass sowohl die Phasenbreite der  $\gamma$ -Phase als auch die sogenannte  $\omega$ -Phase anscheinend einer Fehlinterpretation der erhaltenen elektrochemischen Daten unterliegen. Die  $\gamma$ -Phase ist demnach offenbar auf die Interkalation von maximal einem Li limitiert. Stattdessen kommt es beim Einbringen von mehr als einem Li in  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  zu einer Disproportionierung, die die Bildung von verschiedenen Vanadaten ( $\text{Li}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{LiVO}_3$ ,  $\text{LiVO}_2$ ) und Vanadiumoxiden ( $\text{V}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) abhängig von der interkalierten Li-Menge zur Folge hat. Bei der sogenannten  $\omega$ -Phase handelt es sich gemäß Gleichung 1.3 vermutlich um  $\text{LiVO}_2$ .



Dies deckt sich zum einen mit den für die  $\omega$ -Phase beschriebenen Reflexen, die zunächst tetragonal und nach mehreren Zyklen kubisch indiziert wurden. Zum anderen besagt Gleichung

1.3, dass bei der Interkalation von 3 Li in  $\text{V}_2\text{O}_5$  1.5 mol  $\text{LiVO}_2$  entstehen, das wiederum 1 Li deinterkalieren kann. Dies entspricht auf Basis von  $\text{V}_2\text{O}_5$  1.5 Li, was dem für die  $\omega$ -Phase beschriebenen reversiblen Zyklisierungsprozess entspricht. Die Phasenumwandlung von  $\delta$  zu  $\gamma$ , die mit einer Rekonstruktion der Struktur verbunden ist, tritt laut Pecquenard *et al.* [28] erst bei hohen Stromdichten auf. Es kommt zu einem starken Li-Konzentrationsgradienten, wodurch Li in der Nähe der Oberfläche akkumuliert, was die Phasenumwandlung durch eine leichte Extraktion von  $\text{VO}^{2+}$ -Ionen bewirkt.

Festkörperchemisch lassen sich über Hochtemperatur(HT)synthesen beispielsweise Einkristalle verschiedener Phasen nach Galy *et al.* [30] bei 650 °C in Goldampullen gemäß Gleichung 1.4 und Gleichung 1.5 darstellen.<sup>2</sup> Es handelt sich dabei um die  $\alpha$ -Phase ( $0 \leq x \leq 0.04$ ,  $Pmmn$ ), die  $\beta$ - bzw.  $\beta'$ -Phase ( $0.22 \leq x \leq 0.37$  bzw.  $0.44 \leq x \leq 0.49$ ,  $C2/m$ ) und die  $\gamma$ -Phase ( $0.88 \leq x \leq 1$ ,  $Pnma$ ).



Aus der Benennung mit den gleichen griechischen Buchstaben ist erahntbar, dass es sich bei der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase, um die ebenfalls mittels Tieftemperatursynthesen erhaltenen Strukturen handelt. Die Struktur von  $\gamma'/\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=0, 1$ ) unterscheidet sich deutlich von der ursprünglichen  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ -Wirtsstruktur. Die Pyramiden in den Schichten sind nun stark in allen Ebenen verkippt und die Sequenz der Richtung der Pyramidenspitzen entspricht nicht mehr unten-unten-oben-oben, sondern ist alternierend. Weiterhin ergibt sich eine oktaedrische Koordination der Li-Ionen. Durch chemische Delithiierung mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  lässt sich  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  erhalten [31]. Die Kristallstrukturen von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Wie aus dem in Abbildung 1.4 dargestellten Pseudophasendiagramm – in

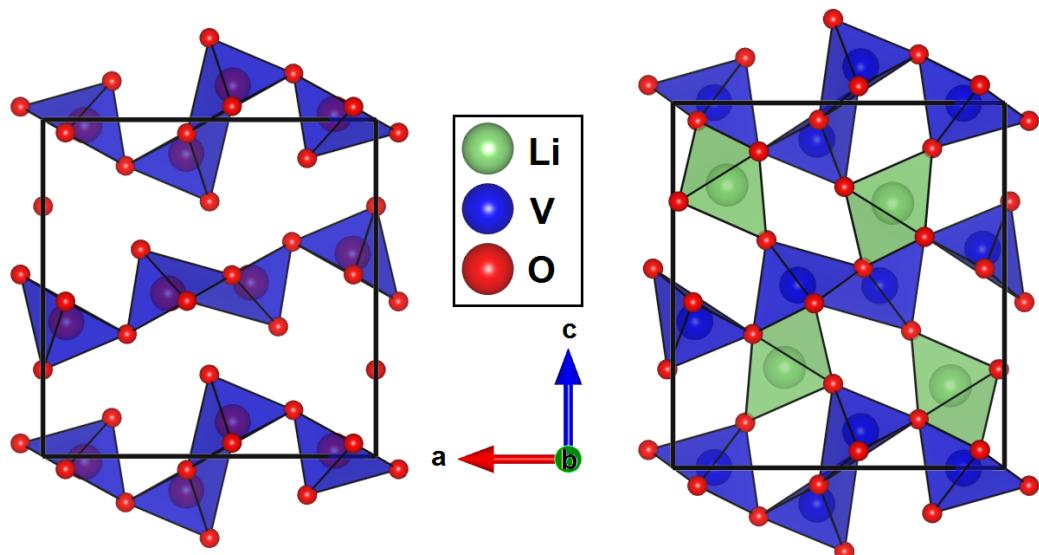
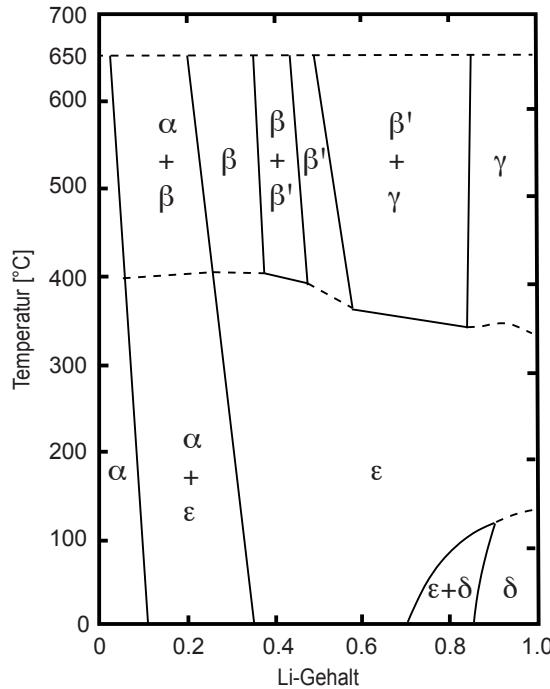


Abbildung 1.3.: Kristallstruktur von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  [31] und  $\gamma'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  [30] ( $Pnma$ ).

<sup>2</sup>Es sei hier erwähnt, dass sich alle Phasen außer der  $\gamma$ -Phase auch an Luft darstellen lassen.

dem alle präparativ zugänglichen Phasen, nicht nur die thermodynamisch stabilen Phasen eingezeichnet sind – erkennbar ist, findet bei etwa 125 °C eine Phasenumwandlung der  $\delta$ - zur  $\epsilon$ -Phase statt, welche laut Murphy *et al.* [19] reversibel ist. Über 300 °C findet hingegen eine irreversible Umwandlung zur  $\gamma$ -Phase statt. Die über einen Hochtemperaturprozess synthetisierbare  $\beta$ -Phase zeichnet sich durch eine monokline Struktur mit Li-Kanälen entlang der  $b$ -Achse aus.



**Abbildung 1.4.:** Pseudophasendiagramm der  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Phasen in Anlehnung an Galy [20].

Die Struktur der  $\beta$ -Phase ist aus Doppel-Zickzack-Ketten von  $\text{VO}_6$ -Polyedern aufgebaut, die durch Eckenverknüpfung Schichten entlang der  $a$ -Achse ausbilden. Diese Schichten sind wiederum durch Doppel- $\text{VO}_5$ -Einheiten miteinander verknüpft, wodurch die Li-Kanäle entstehen. Die Koordination des Li wird als siebenfach angegeben. Diese Struktur ist isotyp zu der von Wadsley [32] beschriebenen Struktur von Bannermanit,  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Bei höheren Li-Gehalten wird laut Galy *et al.* [30] die  $\beta'$ -Phase erhalten, welche prinzipiell das gleiche Gerüst aufweist und sich nur in der Koordination des Li unterscheiden soll, welche als stark verzerrt tetraedrisch beschrieben wird. In Abbildung 1.5 ist exemplarisch die Kristallstruktur von Bannermanit dargestellt.

Festkörperchemisch ergeben sich nach Pouchard *et al.* [33] für Verbindungen  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , die in Tabelle 1.1 aufgeführten Phasen. Es ist zu erkennen, dass mit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase isotype Verbindungen zu  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  existieren. Die Phasenbreite der Na-Verbindungen ist (unter Zusammenlegung der  $\beta$ - und  $\beta'$ -Phase) vermutlich aufgrund des größeren Ionenradius von Na im Vergleich zu Li geringer. Dagegen entsteht mit der  $\alpha'$ -Phase bei hohen Na-Gehalten eine nicht zu den Li-Verbindungen isotype Verbindung. Diese ist jedoch sehr ähnlich zur Wirtsstruktur  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ . Ein Vergleich der beiden Strukturen ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Na

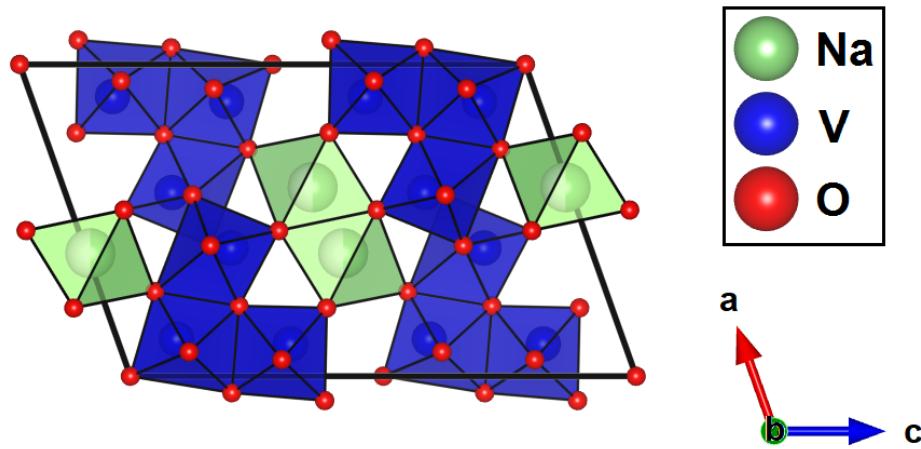


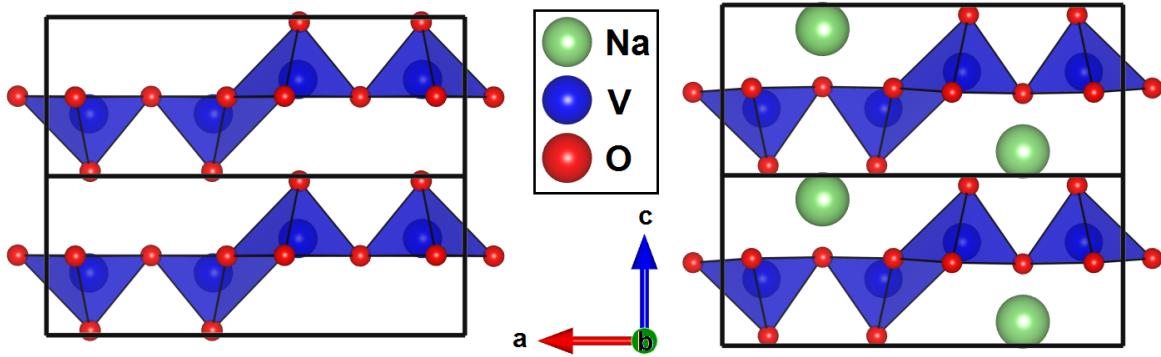
Abbildung 1.5.: Kristallstruktur von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A2/m$ ) [32].

Tabelle 1.1.: Übersicht über die wichtigsten Phasen  $A_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ).

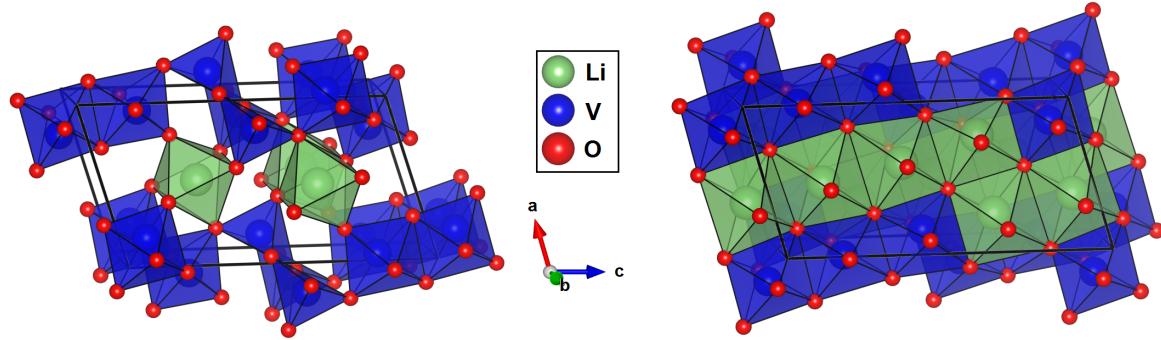
$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$	
TT	HT	HT
$\alpha$ $0 \leq x \leq 0.1$	$\alpha$ $0 \leq x \leq 0.04$	$\alpha$ $0 \leq x \leq 0.02$
$\epsilon$ $0.35 \leq x \leq 0.70$	$\beta$ $0.22 \leq x \leq 0.37$	$\beta$ $0.22 \leq x \leq 0.40$
$\delta$ $0.90 \leq x \leq 1.0$	$\beta'$ $0.44 \leq x \leq 0.49$	
	$\gamma$ $0.88 \leq x \leq 1$	$\alpha'$ $0.70 \leq x \leq 1.00$

interkaliert zwischen die Vanadatschichten, aufgrund der trigonal prismatischen Koordination des Na, kommt es zu einem leichten Knicken der Vanadatschichten. In der Literatur sind noch weitere, größtenteils monokline Strukturen von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Verbindungen wie  $\tau\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.64$ , [34]),  $\eta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 1.286$  [35]) und  $\delta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.56$  [36]) beschrieben, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.

Neben  $\text{V}_2\text{O}_5$ -basierten Verbindungen handelt es sich bei Verbindungen  $A_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  um weitere potentielle Kathodenmaterialien. Die Struktur von  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  wurde erstmals von Wadsley [38] bestimmt. Hierbei lassen sich beispielsweise Einkristalle über eine Schmelze aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Molverhältnis 1:2 bei  $680^\circ\text{C}$  gewinnen. In Abbildung 1.7 sind exemplarisch die Kristallstrukturen von „ $\text{LiV}_3\text{O}_8$ “ und „ $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ “ dargestellt. In der Literatur wird hierbei häufig die Summenformel  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  angenommen und entsprechend nur eine (vollbesetzte) Li-Position (Li1) beschrieben, die sich durch eine verzerrt oktaedrische Koordination auszeichnet. Picciotto *et al.* [39] zeigten hingegen, dass bei der Synthese aus der Schmelze  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  entsteht und Li hierbei zwei unabhängige Wyckoffpositionen besetzt. Es wird die bereits erwähnte vollbesetzte Position Li1 und eine weitere Position Li2, die eine geringe Besetzungsichte von 0.10(5) aufweist, beschrieben. Li2 zeigt in der Struktur eine verzerrt tetraedrische Koordination. Auf elektrochemischem Weg oder über eine Umsetzung mit  $n\text{-BuLi}$  in  $n\text{-Hexan}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{S}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT lässt sich der Li-Gehalt bis zu etwa  $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$  erhöhen [39–42]. Es werden beispielsweise  $\text{Li}_{2.7}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  beschrieben, bei



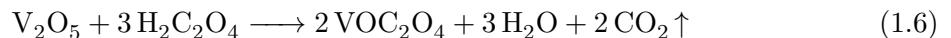
**Abbildung 1.6.:** Kristallstrukturen von  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  [22] und  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [37] ( $Pmmn$ ). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde bei  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  eine Nullpunktsverschiebung durchgeführt.



**Abbildung 1.7.:** Kristallstruktur von  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  [39] und  $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$  [40] ( $P2_1/m$ ). Zur besseren Veranschaulichung wurde die Teilbesetzung der Lithiumposition nach [39] für  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  entfernt und im Falle von  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  nach [40] auf eine Vollbesetzung aufgerundet.

denen mit zunehmendem Li-Gehalt bis zu fünf verschiedene Li-Positionen besetzt werden. Die Koordinationsumgebung von V und Li wird hierbei zunehmend symmetrischer. Die Struktur von  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  zeigt eine große Ähnlichkeit zur NaCl-Struktur. Alle Li- und V-Ionen werden darin von sechs O leicht verzerrt oktaederisch koordiniert. Dabei liegt von  $0 < x < 1.8$  ein Einphasengebiet ( $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  bis  $\text{Li}_{3.0}\text{V}_3\text{O}_8$ ) vor, während im Bereich von  $1.8 < x < 3.0$  ( $\text{Li}_{3.0}\text{V}_3\text{O}_8$  bis  $\text{Li}_{4.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ) ein Zweiphasenmechanismus vorliegt [43, 44].

Laut Pan *et al.* [45] lässt sich nanokristallines  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  über eine nasschemische Syntheseroute aus Oxalsäure und  $\text{V}_2\text{O}_5$  und einem Li-Salz darstellen. Hierbei wird zunächst gemäß Gleichung 1.6 eine blaue Lösung an Vanadyloxalat dargestellt.



Zu dieser Lösung werden stöchiometrische Mengen  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegeben und der erhaltene Prekursor nach Trocknen bei  $80^\circ\text{C}$  im Trockenschrank an Luft über Nacht bei mindestens  $350^\circ\text{C}$  kalziniert, wobei die Autoren bei Temperaturen unter  $680^\circ\text{C}$  stets geringe Mengen  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$  als Nebenphase erhalten. Das Auftreten dieser Li-Unterschussphase legt nahe, dass es sich bei der gewünschten Zielphase vermutlich nicht um  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , sondern eher um  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  mit mehr als einem Li handelt. Der genaue Li-Gehalt der  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ -Phase

kann jedoch nicht abgeschätzt werden, da keine Phasenquantifizierung in der Publikation angegeben wurde.

### 1.2.2. Olivinartige Verbindungen

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten alkalimetallhaltigen Übergangsmetallphosphate der allgemeinen Summenformel  $AM_xM'_{1-x}PO_4$  kristallisieren im Allgemeinen in zwei verschiedenen Polymorphen, die sich beide von der Olivin-Struktur ableiten lassen. Das Mineral Olivin  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$ . Die O-Anionen bilden eine verzerrt hexagonal dichteste Packung entlang der  $c$ -Achse. Die Si-Kationen sind tetraedrisch von den Anionen umgeben und besetzen ein Achtel aller Tetraederlücken, während die Mg- und Fe-Kationen oktaedrisch von den Anionen umgeben sind und in statistischer Verteilung die Hälfte aller Oktaederlücken besetzen. Auf die Übergangsmetallphosphate übertragen ergibt sich somit die für Li-haltige Verbindungen klassische Triphylin-Struktur mit einer Koordination gemäß  $Li^{[6]}M^{[6]}P^{[4]}O_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ), wobei Li und Fe jeweils zwei verschiedene vierzählige Lagen (Wyckoffpositionen  $4a$  und  $4c$ ) für die Oktaederlücken besetzen. Die Namensgebung leitet sich von dem Mineral Triphylin  $Li(Fe, Mn)PO_4$  ab. Neben den Übergangsmetallphosphaten, die lediglich ein einziges Übergangsmetall enthalten, existieren ebenfalls feste Lösungen aus mindestens zwei Übergangsmetallen  $LiM_xM'_{1-x}PO_4$ , bei denen die beteiligten  $M$  bzw.  $M'$  statistisch auf ihrer Wyckoffposition verteilt sind. Die Kristallstruktur von  $LiFePO_4$  ist exemplarisch in Abbildung 1.8 dargestellt. Die  $LiO_6$ -Oktaeder weisen hierbei eine Kantenverknüpfung entlang der  $b$ -Achse auf, wodurch Kanäle entstehen, in deren Richtung die Ionenleitfähigkeit am höchsten ist. Die in der  $bc$ -Ebene miteinander eckenverknüpften  $FeO_6$ -Polyeder sind jeweils mit einem  $PO_4$ -Tetraeder kantenverknüpft, wodurch es aufgrund der hohen Ladung der beteiligten Kationen zu einer Verschiebung des  $Fe^{2+}$  zur gegenüberliegenden Kante und somit zu einer Verzerrung des Oktaeders kommt. Die über klassische Festkörper-synthesen thermodynamisch stabile Modifikation von Na-haltigen Übergangsmetallen ist die in Abbildung 1.9 dargestellte Maricit-Struktur, deren Name sich ebenfalls von dem entspre-

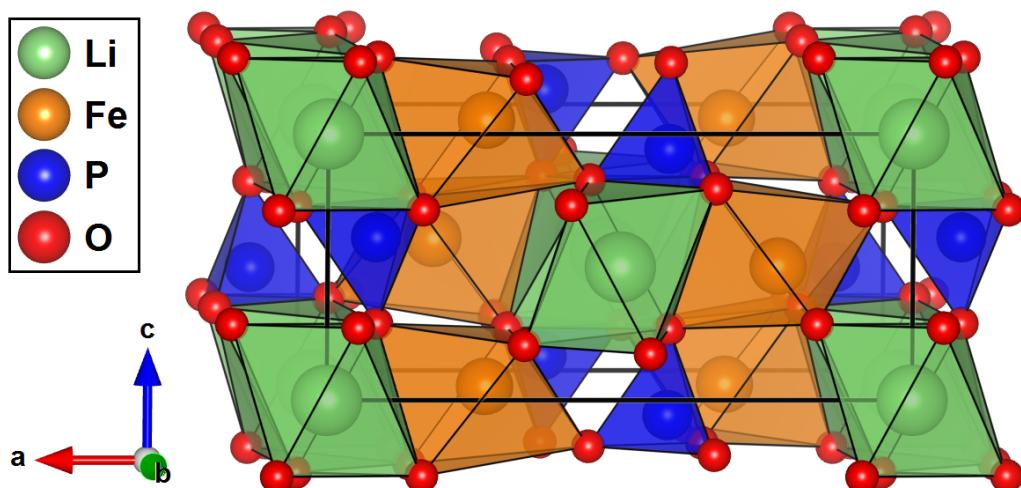


Abbildung 1.8.: Kristallstruktur von  $LiFePO_4$  ( $Pnma$ ) [46], Triphylin-Typ.

chenden Mineral ableitet. Daneben sind für  $\text{NaCoPO}_4$  auch zwei monokline Tieftemperatur- $(T \leq 180^\circ\text{C})$ : dunkelrote Nadeln mit der Raumgruppe  $P2_1/c$  [47] bzw. tiefblaue rechteckige Blöcke mit  $P2_1/n$  [48]) und eine Hochtemperatur-Modifikation ( $T \geq 750^\circ\text{C}$ , Raumgruppe  $P6_5$  [49]) bekannt, die in den weiteren Betrachtungen aber nur eine untergeordnete Rolle spielen. Hierbei wandeln sich die hexagonale und die Maricit-Modifikation laut Hammond und Barbier [49] bei 998 K reversibel ineinander um. Im Gegensatz zur Triphylin-Struktur besetzt Fe in Maricit die Position  $4a$  und Na die Position  $4c$ ; sprich die Positionen von Alkali- und  $d$ -Übergangsmetall haben sich vertauscht. Dies führt dazu, dass diese Struktur keine Alkaliionenkanäle mehr aufweist und die Verbindungsklasse in der Literatur bisher größtenteils als elektrochemisch weniger aktiv bis inaktiv betrachtet wurde. Neuere Untersuchungen von Prosini *et al.* [50] zeigen, dass bei niedrigen Entladeraten Na reversibel aus der Maricit-Verbindung  $\text{NaFePO}_4$  extrahiert werden kann. Die Abwesenheit von Ionenkanälen führt jedoch dazu, dass nur etwa ein Drittel der theoretischen Kapazität erzielt werden kann. Das Vertauschen der Metallpositionen führt darüber hinaus zu einer Umorientierung der Polyeder, was insbesondere an der Verdrehung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zu erkennen ist, wodurch nun Kanäle an kantenverknüpfte  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern entlang der  $b$ -Achse vorliegen, die untereinander mittels  $\text{PO}_4$ -Tetraedern verbrückt sind. Nachfolgend werden zur besseren Unterscheidung der Kristallstrukturen Na-haltige Verbindungen, die Triphylin-Struktur besitzen, mit  $t$ - und solche, die Maricit-Struktur besitzen, mit  $m$ - gekennzeichnet.

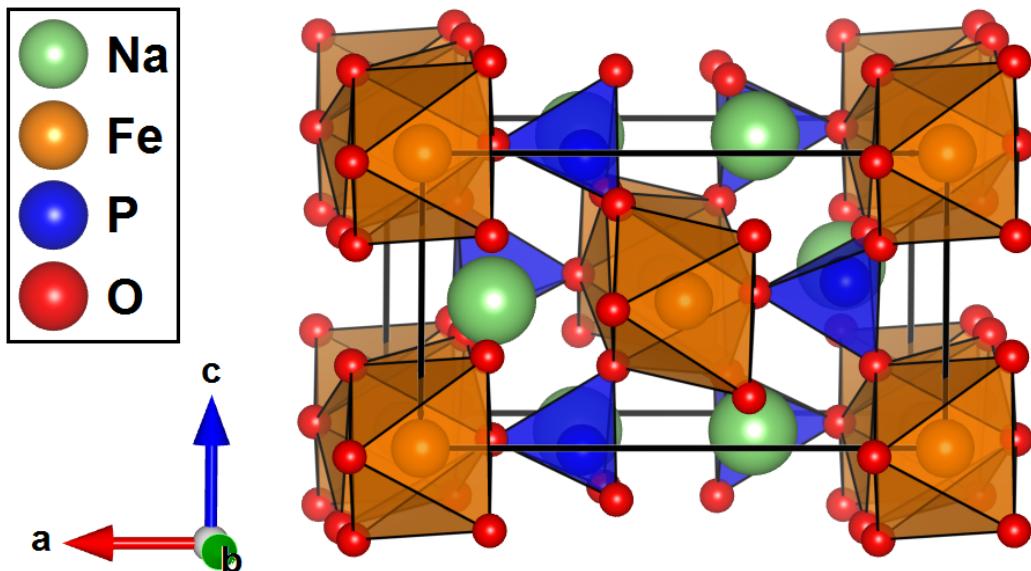


Abbildung 1.9.: Kristallstruktur von  $\text{NaFePO}_4$  ( $Pnma$ ) [51], Maricit-Typ.

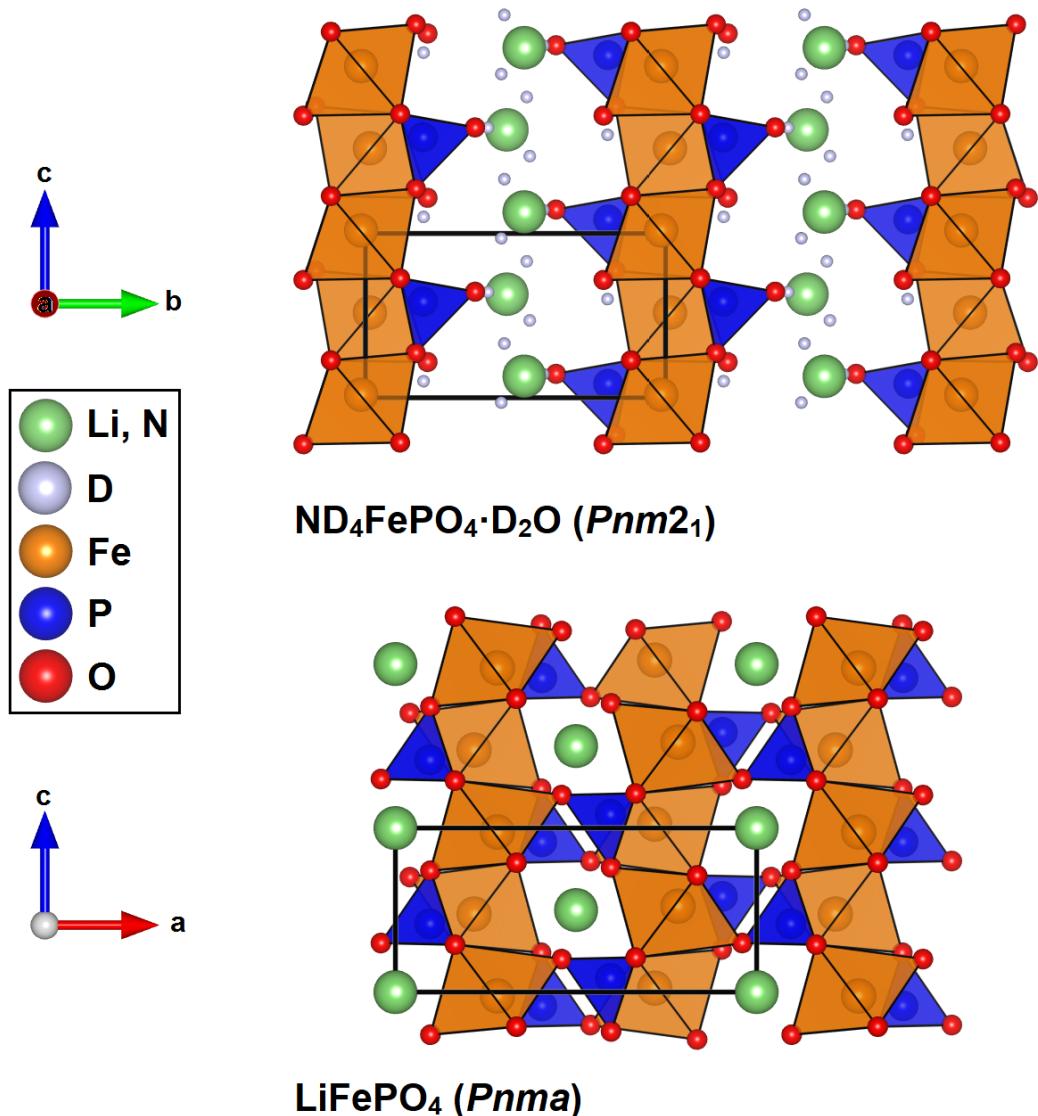
In der Literatur sind verschiedene Synthesemethoden für Li-haltige Triphylin-Verbindungen bekannt. García-Moreno *et al.* [52] stellen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni, Mn}$ ) aus stöchiometrischen Mengen  $\text{MCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  unter Ar über eine Festkörperreaktion her. Die zu Tabletten verpressten Ansätze werden zunächst für 24 h bei 398 K kaliziniert und anschließend bei 498 K und 1024 K getempert, wobei zwischen jedem Temperaturschritt eine erneute Homogenisierung durchgeführt wird. Für die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  wird zunächst

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  aus metallischem Fe und  $\text{FePO}_4$  über eine Redoxsynproportionierung in einer evakuierten Kieselglasampulle für 24 h bei 1073 K dargestellt. Die Synthese von festen Lösungen  $\text{Li}_M_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  mit  $M = \text{Co}$  [53],  $M = \text{Ni}$  [54] und  $M = \text{Mn}$  [55] erfolgt beispielsweise aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und dem jeweiligen Übergangsmetallacetat oder -carbonat über eine Festkörperreaktion unter  $\text{N}_2$  oder Ar. Die Vorstufen werden meist für 1 bis 24 h kugelgemahlen und danach bei niedrigeren Temperaturen (280 °C bis 350 °C) für 3 bis 8 h kalziniert. Anschließend werden die erhaltenen Produkte gegebenenfalls zu Tabletten verpresst und bei höheren Temperaturen (550 °C bis 650 °C) für 10 bis 24 h gesintert. Feinkristallines  $\text{LiFePO}_4$  lässt sich laut Ellis *et al.* [56] über eine Hydrothermalsynthese von  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und organischen Additiven, wie z. B. Ascorbinsäure, in einem Verhältnis von 1:1:3:0.25 bei 140 °C bis 220 °C bei Reaktionszeiten von mindestens 3 bis 24 h darstellen. Das organische Additiv dient zum einen als Oxidationshemmer für das Fe (um Nebenphasen wie  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$  zu minimieren) und zum anderen zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Produktes durch Ausbildung einer dünnen kohlenstoffhaltigen Schicht. Bei identischer Synthesetemperatur und Konzentration werden bei der Verwendung von Ascorbinsäure Partikelgrößen von 250 bis 1.5  $\mu\text{m}$  erhalten, während ohne Zusatz von Ascorbinsäure diamantförmige Plättchen mit einer Dicke von 250 nm und einer Grundfläche von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  erhalten werden. Eine weitere Methode zur Darstellung von nanokristallinem  $\text{LiFePO}_4$  bzw.  $\text{LiMnPO}_4$  ist die thermische Behandlung von gefriergetrockneten Phosphatormiatvorstufen bei 350 °C und anschließendes Tempern bei 400 °C bis 600 °C [57, 58].

Ausgehend von Dittmarit-isotypen Verbindungen (Mineral Dittmarit  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) lassen sich über Tieftemperaturprozesse ebenfalls Triphylin-Verbindungen erhalten. Die Dittmarit-isotypen Verbindungen  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) bzw.  $\text{KMPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) lassen sich zunächst gemäß Carling *et al.* [59] über eine Fällungsreaktion aus wässriger Lösung darstellen. Hierbei wird eine etwa 0.5 M Metallsalzlösung (Chloride bzw. Sulfat im Falle von Fe) zu einer etwa 10 M überschüssigen, gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung gegeben und der Niederschlag bei  $85 \pm 5$  °C für 24 bis 48 h gealtert. Im Falle von  $M = \text{Mn, Fe}$  wird zur Vermeidung von aerober Oxidation bei den stark basischen Bedingungen  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  zugesetzt. Die Produkte werden inert filtriert, mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Im Falle der K-Verbindungen verwenden Carling *et al.* [59] einen 15 bis 20 M Überschuss einer gesättigten  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung und längere Reaktionszeiten von 48 bis 60 h. Über eine ähnliche Synthesemethode mit entsprechend stöchiometrischen Mengen der Übergangsmetallsulfate synthetisieren Barrón und Torrent [60] feste Lösungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Hier wurden zur Erhöhung der Partikelgröße eine Reaktionstemperatur von etwa 100 °C und eine Reaktionsdauer von 3 d verwendet, die Produkte anschließend filtriert, mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und bei etwa 30 °C an Luft in einem Ofen getrocknet.

Über eine Hydrothermalsynthese (190 °C, 15 h) lässt sich aus  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Ascorbinsäure in einem molaren Verhältnis von 4:4:3  $\text{LiFePO}_4$  [56] darstellen, wobei eine Konzentration von 0.133 M an  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verwendet wird. Diese Umsetzung von Dittmarit-Verbindungen zu Triphylin-Verbindungen bei milden Reaktionsbedingungen wird

durch die Strukturähnlichkeit der beiden Verbindungen ermöglicht. Wie in Abbildung 1.10 zu erkennen ist, weisen die beiden Strukturen ein sehr ähnliches Motiv aus miteinander kanten- bzw. eckenverknüpften  $\text{FeO}_6$ - und  $\text{PO}_4$ -Polyedern auf. Die Konnektivität der Polyeder in der (100)-Ebene von  $\text{LiFePO}_4$  ist identisch zu der Konnektivität in der (101)-Ebene von  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . In der Dittmarit-Struktur hält das große  $\text{NH}_4^+$ -Ion die Eisenphosphatschichten auseinander. Bei der TT-Reaktion kommt es vermutlich zu einem Ionenaustausch von  $\text{NH}_4^+$  gegen  $\text{Li}^+$  und anschließend zu einer Verknüpfung der Schichten durch die Kondensation der  $\text{LiO}_6$ -Polyeder unter Abgabe des Kristallwassers. Hierbei kommt es bei Verwendung der in der Literatur oft auftretenden Aufstellung der Raumgruppen zu einer Vertauschung der  $a$ - und  $b$ -Achse. Bei der Dittmarit-Struktur sind die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen darüber hinaus in der  $ac$ -Ebene verteilt, während bei der Triphylin-Struktur durch die Verknüpfung der Schichten Kanäle mit  $\text{Li}$  entlang der  $b$ -Achse entstehen.  $\text{LiMnPO}_4$  lässt sich durch Umsetzung



**Abbildung 1.10.:** Vergleich der Kristallstrukturen von  $\text{ND}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ , [59], oben) und  $\text{LiFePO}_4$  ( $Pnma$ , [46], unten).

von  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [61] bzw.  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [62] mit einem Überschuss einer eutektischen Mischung von  $\text{LiCl-LiNO}_3$  z. B. bei  $200^\circ\text{C}$  (1:5) für 3 h darstellen. Lee *et al.* [63] beschreiben unter anderem die phasenreine Synthese von  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x=0.5, 1$ ) durch Umsetzung der entsprechenden  $\text{NH}_4$ -basierten Dittmarit-Verbindungen mit einem Überschuss an  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $65^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$  durch eine Salzhydratschmelze („*molten salt*“-Reaktion), wobei keine exakten Reaktionsbedingungen genannt werden. Untersuchungen von Boyadzhieva *et al.* [62] zeigen hingegen, dass bei  $75^\circ\text{C}$ , einer Reaktionszeit von 6 h und einem molaren Verhältnis von Dittmarit zu Acetat von 1:10 ein Phasengemenge aus unreagiertem  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und geringen Mengen  $\text{NaMnPO}_4$  erhalten wird. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf  $100^\circ\text{C}$  bzw.  $150^\circ\text{C}$  und der Reaktionszeit auf 24 h kann zwar  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vollständig umgesetzt werden, es liegt jedoch immer noch ein zweiphasiges Gemenge aus  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und maximal 40 Gew.-%  $\text{NaMnPO}_4$  vor. Erst bei  $200^\circ\text{C}$  wird die Triphylin-Verbindung zur Hauptphase und  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tritt nicht mehr auf, wobei jedoch eine andere Nebenphase entsteht, bei der es sich vermutlich um  $\text{NaMn}_3\text{PO}_4(\text{HPO}_4)_2$  handelt. Die Ionenaustauschreaktion und die Zersetzung der Dittmarit-Verbindung scheinen folglich kompetitive Reaktionspfade zu sein.

Über eine klassische Festkörperreaktion im Röhrenofen unter Ar ( $600^\circ\text{C}$  [64]) aus kugelmahlenen, stöchiometrischen Mengen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wird  $m\text{-NaFePO}_4$  erhalten. Zur Darstellung von  $t\text{-NaFePO}_4$  kann hingegen über eine Festkörperreaktion erhaltenes  $\text{LiFePO}_4$  zunächst chemisch oder elektrochemisch delithiert und anschließend mit einer geeigneten Na-Quelle unter Interkalation von Na reduziert werden. Als geeignete Delithierungsreagienzen kommen in der Literatur zur Delithierung von  $\text{LiFePO}_4$   $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  bei RT [65, 66],  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT [64] und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei RT [67] zum Einsatz. Die chemische Sodiierung von delithiertem  $\text{FePO}_4$  zur Synthese von  $t\text{-NaFePO}_4$  wurde erstmals von Avdeev *et al.* [64] beschrieben. Hierbei wurde  $\text{FePO}_4$  mit einem 50%-igen Stoffmengenüberschuss an NaI für 48 h bei  $60^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  umgesetzt.

## 1.3. Theoretische Grundlagen

### 1.3.1. Röntgenbeugung und Rietveld-Analyse

Im Jahre 1913 stellten Bragg und Bragg [68] mit der Bragg-Gleichung (Gleichung 1.7) ein mathematisches Modell vor, nach dem bestimmt werden kann, wann es beim Auftreffen von Röntgenstrahlung auf einen kristallinen Festkörper zu konstruktiver Interferenz kommt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1.7)$$

Bei Kenntnis der eingestrahlten Wellenlänge  $\lambda$  und der Beugungsordnung  $n$  lässt sich jedem Bragg-Winkel (Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene) ein charakteristischer Netzebenenabstand  $d$  zuordnen. Mithilfe dieser Gleichung lassen sich dann beispielsweise für kubische Systeme gemäß Gleichung 1.8 aus den Netzebenenabständen und den zugehörigen

Miller-Indices die Gitterparameter der Elementarzelle bestimmen.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.8)$$

Mithilfe einer Rietveld-Analyse [69, 70], wie diese beispielsweise mit dem Programm TOPAS möglich ist, lassen sich neben der Größe der Elementarzelle noch weitere kristallographische Parameter sowie Realbauparameter (Kristallitgröße  $L_{vol}$  und Verzerrung) sowie eine Phasenquantifizierung aus den Diffraktogrammen entnehmen. Ein Reflex lässt sich mithilfe von fünf Kenngrößen beschreiben: Lage, Intensität, Breite, Form und Asymmetrie. Diese Parameter, auf die nachfolgend noch weiter eingegangen wird, hängen jedoch nicht nur von der Probe, sondern ebenfalls von den verwendeten Geräteparametern und der Probenpräparation ab. Mithilfe des Fundamentalparameteransatzes [71] lässt sich an einer Probe, die selbst nur einen geringen Realbaueinfluss aufweist (Breite, Form, Asymmetrie), die Gerätefunktion, also der Einfluss des Gerätes auf diese Kenngrößen, unter Verwendung von realen Werten zur Gerätegeometrie, parametrisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Geräteeinfluss empirisch an einer  $\text{LaB}_6$ -Probe mit bekanntem Realbau bestimmt. Der Fundamentalparameteransatz ist in den Programmen TOPAS 4.2 [72] und TOPAS 5 [73], die im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung der Diffraktogramme verwendet wurden, implementiert.

Die Lage der Reflexe hängt neben der Größe der Elementarzelle auch von präparativen Einflüssen, wie z.B. der Höhendejustierung der Probe, ab. Die Intensität nach einer Unterkorrektur, die in TOPAS mit einem Chebyshev-Polynom  $k$ -ter Ordnung erfolgt, hängt gemäß Gleichung 1.9 vom Skalierungsfaktor  $s$ , von der kristallographischen Struktur über den Strukturformfaktor  $F_{hkl}$ , von einem Absorptionskorrekturfaktor  $A(\theta)$ , der Lorentz- und Polarisationskorrektur  $LP(\theta)$  und von der Orientierungsverteilung (Textur)  $O_{hkl}$  ab.

$$I = s \cdot F_{hkl}^2 \cdot A(\theta) \cdot LP(\theta) \cdot O_{hkl} \quad (1.9)$$

Der Strukturformfaktor ist gemäß Gleichung 1.10 für jeden einzelnen Reflex definiert.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n \left[ f_j \cdot \exp \left( -B_j \cdot \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} \right) \cdot \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \right] \quad (1.10)$$

$f_j$  stellt hierbei den Atomformfaktor und  $B_j$  das Schwingungsverhalten dar. Aus dem Skalierungsfaktor lässt sich gemäß Gleichung 1.11 der Phasenanteil  $w_P$  einer Phase  $P$  bestimmen.

$$w_P = \frac{s_P \cdot M_P \cdot V_P}{\sum_{P=1}^{N_P} s_P \cdot M_P \cdot V_P} \quad (1.11)$$

$s_P$  steht für den Skalierungsfaktor der Phase,  $M_P$  für die Einheitszellenmasse der Phase und  $V_P$  für das Einheitszellenvolumen der Phase. Die Breite, Form und Asymmetrie eines Reflexes lässt sich aus einer Faltung des Emissionsprofils der Röntgenröhre und dem Realbau (Kristallitgröße und Verzerrung) der Probe beschreiben. Alle drei Faktoren haben einen unterschiedlichen winkelabhängigen Einfluss auf die Breite der Reflexe. Absorptionseffekte und Probendicke

beeinflussen ebenfalls die Form und Asymmetrie eines Reflexes.

Das Programm TOPAS arbeitet mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Minimierung von  $S_Y$ , was gemäß Gleichung 1.12 der gewichteten Summe der quadratischen Unterschiede zwischen beobachteter ( $Y_{obs, i}$ ) und berechneter ( $Y_{calc, i}$ ) Intensität am Punkt  $i$  entspricht.  $\sigma(Y_{obs, i})$  stellt hierbei den Fehler in  $Y_{obs, i}$  dar.

$$S_Y = \sum_i w_i \cdot (Y_{obs, i} - Y_{calc, i})^2 \text{ mit } w_i = \frac{1}{[\sigma(Y_{obs, i})]^2} \quad (1.12)$$

Die Güte der Anpassung (des gesamten Fits) lässt sich mit dem gewichteten Profilfaktor  $R_{wp}$  beschreiben.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (Y_{obs, i} - Y_{calc, i})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_{obs, i}^2}} \quad (1.13)$$

Ein Maß für die kristallographische Richtigkeit des verwendeten Strukturmodells wird durch den  $R_{bragg}$  angegeben.

$$R_{bragg} = \frac{\sum_k |I_{obs, k} - I_{calc, k}|}{\sum_k I_{obs, k}} \quad (1.14)$$

$I_{obs, k}$  und  $I_{calc, k}$  stellen hierbei die beobachtete und berechnete Intensität des  $k$ -ten Reflexes dar.

### 1.3.2. Mößbauerspektroskopie

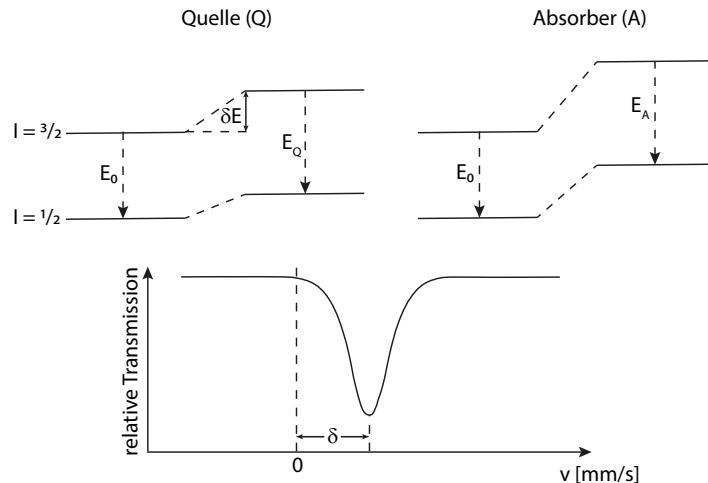
Die Mößbauerspektroskopie gehört im Arbeitskreis nicht zu einer etablierten Untersuchungsmethode, weshalb nachfolgend eine kurze Einführung in die Theorie gegeben wird.

Der Effekt, dass es beim Auftreffen von  $\gamma$ -Quanten auf einen kristallinen Festkörper zu einer rückstoßfreien Resonanzabsorption kommt, wird als Mößbauer-Effekt bezeichnet und wurde im Jahre 1958 von Rudolf Mößbauer entdeckt. Ein von einer Quelle emittiertes  $\gamma$ -Quant kann nur von einem Kern absorbiert werden, wenn beide die gleiche Energie aufweisen. Das heißt also, damit eine Resonanzabsorption stattfinden kann, müssen die Emissionslinien der Quelle und die Absorptionslinien der Probe überlappen. Um Emissions- und Absorptionslinien mit geringen Halbwertsbreiten zu beobachten, müssen die emittierenden und absorbierenden Atome in einem Kristallverbund eingebettet sein, um die Rückstoßenergie aufzunehmen. In der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie wird die Energie des Kernüberganges des  $^{57}\text{Fe}$ -Isotopes vom Grundzustand mit Kernspin  $I = 1/2$  zum ersten angeregten Zustand mit  $I = 3/2$  genutzt, die 14.4 keV beträgt. Geringe Energieverschiebungen des Zustandes des Atomkerns von wenigen eV, die bereits durch die kristallographische und chemische Umgebung der Fe-Atomkerne verursacht werden, führen aufgrund der geringen energetischen Breite der Emissionslinie bereits zu einer Aufhebung der Resonanzbedingung. Deshalb muss die  $\gamma$ -Quanten emittierende Quelle mit einer bekannten Geschwindigkeit bewegt werden (Doppler-Effekt), bis wieder Resonanzabsorption stattfinden kann. Sind nun die lokale Umgebung von Quelle und Absorber identisch (in der Vorstellung eines freien Fe-Atom), so kommt es bei einer Doppler-Verschiebung von  $v = 0 \text{ mm/s}$

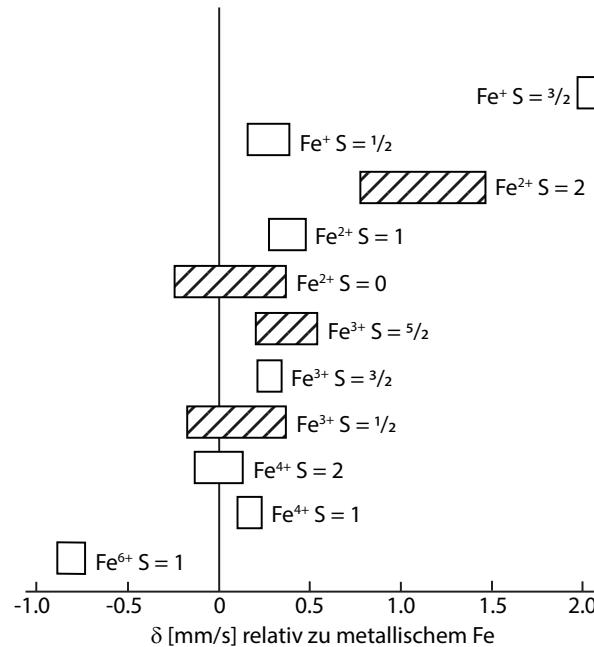
zur maximalen Absorption (Null-Linie). Unterscheidet sich die Umgebung hingegen, kommt es zu einer Verschiebung der Absorption, die charakteristisch für die Umgebung des Fe im Absorber ist (siehe Abbildung 1.11). Diese Verschiebung wird als Isomerieverschiebung IS oder  $\delta$  bezeichnet. Sie resultiert aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen  $s$ -Elektronen und Kern, die aufgrund der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten dieser in Kernnähe auftreten. Dadurch werden die Energieniveaus um einen Energiebetrag  $\delta E$  verschoben. Experimentell wird die Differenz dieser elektrostatischen Verschiebung

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = (E_A - E_0) - (E_Q - E_0) = E_A - E_Q \quad (1.15)$$

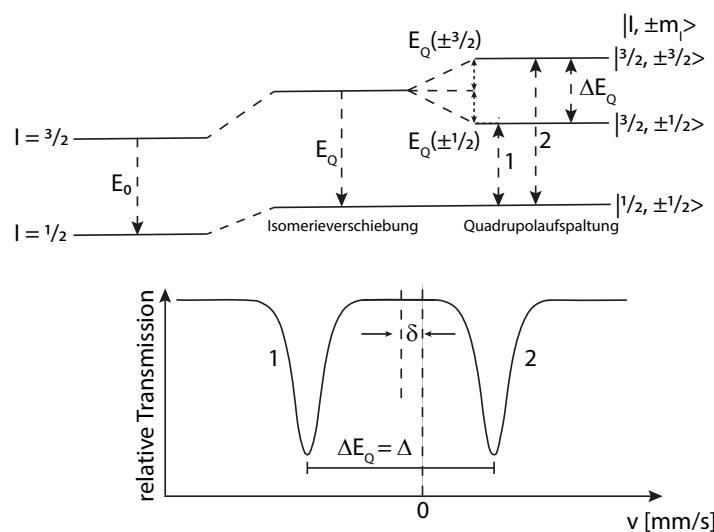
beobachtet. Bei der Kernanregung ändert sich die Ladungsverteilung und der effektive Kernradius, wodurch es zu einer unterschiedlichen Verschiebung der Energieniveaus des Grundzustandes und des angeregten Zustandes kommt. Je größer der Unterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist, desto größer ist der Unterschied in der Isomerieverschiebung. Die Isomerieverschiebung spiegelt somit Änderungen in der Elektronendichte am Kern wider und ist daher sensitiv auf die Oxidationsstufe und den Spinzustand der  $d$ -Elektronen der Fe-Atome. Daraus ergeben sich die in Abbildung 1.12 dargestellten ungefähren Bereiche von Isomeriever-  
schiebungen, wie diese in Fe-Komplexen mit verschiedenen Oxidations- und Spinzuständen beobachtet wurden. Bei einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, wie dies für Kerne mit  $I > 1/2$  der Fall ist, kommt es ebenfalls zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, wie dies in Abbildung 1.13 dargestellt ist. Es existiert somit ein Kernquadrupolmoment, welches mit dem elektrischen Feldgradienten wechselwirkt. Diese resultierende Aufspaltung wird als Quadrupolaufspaltung QS oder  $\Delta$  bezeichnet.



**Abbildung 1.11.:** Ursache der Isomerieverschiebung: Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ohne den Einfluss umgebender Elektronen ( $E_0$ ) bzw. bei verschiedener  $s$ -Elektronendichte ( $E_Q$  bzw.  $E_A$ ) inklusive daraus resultierendem Einfluss auf das Mößbauerspektrum. Abbildung in Anlehnung an [74].



**Abbildung 1.12.:** Ungefähre Bereiche der Isomerieverschiebung verschiedener Fe-Verbindungen relativ zu metallischem Fe. Die schraffierten Bereiche stellen die häufigsten Konfigurationen dar. Abbildung in Anlehnung an [74].



**Abbildung 1.13.:** Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung und deren Einfluss auf das Mößbauerspektrum. Abbildung in Anlehnung an [74].



## 2. Experimentelles

### 2.1. Verwendete Geräte und Programme

#### 2.1.1. Handschuhkasten

Inertansätze wurden in einem Handschuhkasten der Firma mbraun vorbereitet, der unter Ar betrieben und dessen Katalysator in regelmäßigen Abständen mit einem Ar-H<sub>2</sub>-Gemisch regeneriert wurde.

#### 2.1.2. Öfen

Für die Festkörperreaktionen wurden die nachfolgenden Kammer- bzw Röhrenöfen verwendet:

- Nabertherm Kammerofen N11/HR (Baujahr 2002) mit der Steuereinheit C30 und mit einer Maximaltemperatur von 1280 °C
- Nabertherm Kammerofen N11/HR (Baujahr 2007) mit der Steuereinheit C290 und mit einer Maximaltemperatur von 1280 °C
- Linn Kammerofen (Baujahr 1991) mit der Steuereinheit LM312.14 und mit einer Maximaltemperatur von 1200 °C
- Röhrenofen, nicht programmierbar. Ofenregelung Eigenbau (Baujahr 1993).

#### 2.1.3. Diffraktometer D8 Advance A25

Alle synthetisierten Verbindungen und Edukte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Die Diffraktogramme wurden mit einem Goniometer „D8 Advance A25“ (Hersteller: Firma Bruker AXS) mit Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Das Gerät ist mit einer Kupfer-Feinfokus-Röntgenröhre, primärseitig mit einer variablen Divergenzblende, sekundärseitig mit einem Lynxeye-Detektor, mit einer Messing-Schneidblende als Streustrahlteiler über dem Drehprobenhalter und mit einem automatischen Probenwechsler mit einer Kapazität von bis zu 90 Proben ausgestattet. Der Detektor erfasst simultan 192 Kanäle. Es wurden im Allgemeinen 2 h-Messungen mit einer Schrittweite von 0.013°2θ über einen Winkelbereich von 7° bis 120°2θ durchgeführt. Im Falle von Fe- und Co-haltigen Proben wurde eine Energiediskriminierung verwendet, um Fluoreszenzstrahlung möglichst zu unterdrücken. Als Probenträger für nicht luft- bzw. feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden im Allgemeinen Metallscheiben mit einer eingravierten Vertiefung von 12 mm Durchmesser verwendet. Die beleuchtete Fläche betrug 7 mm×10 mm. Die Begrenzung auf 10 mm Strahlhöhe erfolgte

über eine Spaltblende (Eigenbau). Luftpempfindliche Substanzen wurden üblicherweise in einem Handschuhkasten in einem Domprobenträger (siehe Abbildung 2.1) präpariert und inert vermessen. Bei Messungen von Domprobenträgern wurde ein Winkelbereich von  $7^\circ$  bis  $80^\circ 2\theta$  verwendet, da es darüber zu einem zu großen Intensitätsverlust durch die Domblende kommt. Bei Messungen von Domprobenträgern wurde über die Domkuppel eine Schneidblende (Eigenbau) gesetzt, um die amorphe Streustrahlung der Domkuppel zu reduzieren.



**Abbildung 2.1.:** Verwendeter Domprobenträger für Inertmessungen, inklusive Domöffnungswerkzeug.

#### 2.1.4. Rietveld-Analyse

Das Programm TOPAS wurde für die reine Rietveld-Verfeinerung meist im GUI-Modus und nur für Differenzfourier und andere Spezialverfahren im Launch-Modus verwendet. Alle Verfeinerungen nutzen den Ansatz der Fundamentalparameter, wie dieser in Kapitel 1.3.1 beschrieben wurde. Es können komplexe Randbedingungen (*constraints*) formuliert werden. Die Handhabung der Parameter ist nachfolgend beschrieben. Die im Rahmen der Rietveld-Analysen verwendeten Strukturdaten von bekannten Verbindungen stammen im Allgemeinen aus den Datenbanken Pearson's Crystal Data (PCD) [75] und der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [76].

Die aus der Literatur entnommenen Strukturdaten wurden im Allgemeinen an eigenen Proben verfeinert (Atomlagen und Metrikparameter), für die thermischen Schwingungsfaktoren  $B_{iso}$  wurde im Allgemeinen pro Atomsorte ein eigener, isotroper Wert verfeinert. Bei Minoritätsphasen wurden die Parameter der Atomlagen gegebenenfalls auf den Literaturdaten oder den Atomlagen, die sich durch Verfeinerung an eigenen Proben mit einem höheren Phasenanteil ergaben, festgehalten. Im Falle der mit Olivin verwandten Verbindungen wurde für die Übergangs- und Alkalimetalle ein gemeinsamer Wert verfeinert, das Schwingungsverhalten von H-Atomen und N-Atomen wurde, wie beispielsweise für die Dittmarit-isotypen Verbindungen, an O gekoppelt. Hierbei wurden die Daten von  $ND_4MnPO_4 \cdot D_2O$  ( $Pmn2_1$ , ICSD#81275 [59]) entsprechend der Anforderungen angepasst. Die Atomlagen von H- bzw. D-Atomen aus Literaturdaten über Neutronenbeugung wurden nicht verfeinert. Bei mehrphasigen Proben wurde für die Schwingungsparameter weiterhin pro Atomsorte ein eigener, gemeinsamer Parameter verfeinert, nicht pro Phase ein individueller Parameter. Neben diesen Parametern wurden in der Rietveld-Analyse ebenfalls die vier Realbauparameter der Kristallitgröße und der Verzerrung verfeinert (Doppel-Voigt-Parametrisierung). Bei Minoritätsphasen war die

Anzahl der verfeinerten Realbauparameter auch oft niedriger. Die Kristallitgröße  $L_{vol}$ , die nach Verfeinerungen im Programm TOPAS erhalten wird, ergibt sich aus der volumengewichteten mittleren Säulenhöhe. Diese wird aus der integralen Breite der Reflexe bestimmt und benötigt keine Scherrerkonstante als Korrekturterm. Darüber hinaus wurde bei Bedarf eine Vorzugsorientierung nach dem Modell von March-Dollase verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde üblicherweise ein Chebyshev-Polynom 10. bis 20. Ordnung zur Untergrundanpassung verwendet.

Im Falle der Triphylin-Verbindungen wurden unabhängig von der Zusammensetzung die Strukturdaten von  $\text{LiFePO}_4$  ( $Pnma$ , PCD#1124590 [46]) und im Falle der Maricit-Verbindungen von  $m\text{-NaFePO}_4$  ( $Pnma$ , PCD#1602885 [77]) als Ausgangsdaten verwendet und für isotype Verbindungen entsprechend der Anforderungen angepasst und die Struktur an eigenen Verbindungen verfeinert. Analog wurden für  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  bzw.  $\gamma\text{-A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A = \text{Li, Na}; x = 0, 1$ ) als Ausgangsdaten  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  ( $Pmmn$ , PCD#1903639) bzw.  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ , PCD#1252600) verwendet.

Eine Übersicht der Literaturquellen für Ausgangsstrukturdaten für die eigenen Rietveld-Verfeinerungen ist im Anhang A.5 in Tabelle A.33 aufgeführt, soweit diese Phasen in Abbildungen in dieser Arbeit auftreten. Im Falle von Verfeinerungen mithilfe von Multifraktionenmodellen wurde für Rietveld-Graphiken aufgrund der Vielzahl der Fraktionen auf das Abbilden der  $hkl$ -Marker verzichtet. Auf die Handhabung der Parameter in den Multifraktionenmodellen wird in Kapitel 2.1.5 eingegangen. In einigen Fällen werden die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Bindungsabstände mit Shannon-Radien verglichen. Hierbei wurden die von Shannon [78] publizierten Ionenradien der entsprechenden Ionen in der erforderlichen Oxidationsstufe und der sich aus der Kristallstruktur ergebenden Koordinationszahl verwendet. Eine Übersicht aller relevanten Shannon-Radien ist im Anhang A.3 in Tabelle A.30 aufgeführt. Im Rahmen der Diskussion werden häufig bereits Summen dieser Radien, also theoretische Bindungsabstände  $\bar{d}(M\text{-O})$  bzw.  $\bar{d}(M_xM'_{1-x}\text{-O})$ , mit den empirisch ermittelten Werten verglichen.

Neben Rietveld-Graphiken erfolgt die graphische Darstellung ausgewählter Diffraktogramme auch über eine gestaffelte Darstellung. Hierbei wurde in einigen Fällen zur besseren Vergleichbarkeit die Intensität, wie diese bei der Messung erhalten wurde, mit einem geeigneten Faktor verändert. Solche nachträglichen Bearbeitungen der Intensität sind stets mit einer Fußnote angemerkt. Gründe für die Veränderung sind stark unterschiedliche Intensitäten z. B. aufgrund eines unterschiedlichen Alterungszustandes der Röntgenröhre oder aufgrund einer unterschiedlichen Diskriminierung des Detektors bei Co- und/oder Fe-haltigen im Vergleich zu Co- und/oder Fe-freien Proben.

## 2.1.5. Multifraktionenmodelle

### 2.1.5.1. $\alpha\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Die Auswertung der Diffraktogramme der Proben, die mittels chemischer Sodierung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  erhalten wurden, erfolgte mithilfe von drei Multifraktionenmodellen. Die Modelle unterscheiden sich insbesondere in der Anzahl der verwendeten Referenzphasen und werden

nachfolgend beschrieben. Weitere Details zur Anwendung und weshalb diese Modelle zur Auswertung der Diffraktogramme erforderlich sind, werden in Kapitel 3.1 diskutiert.

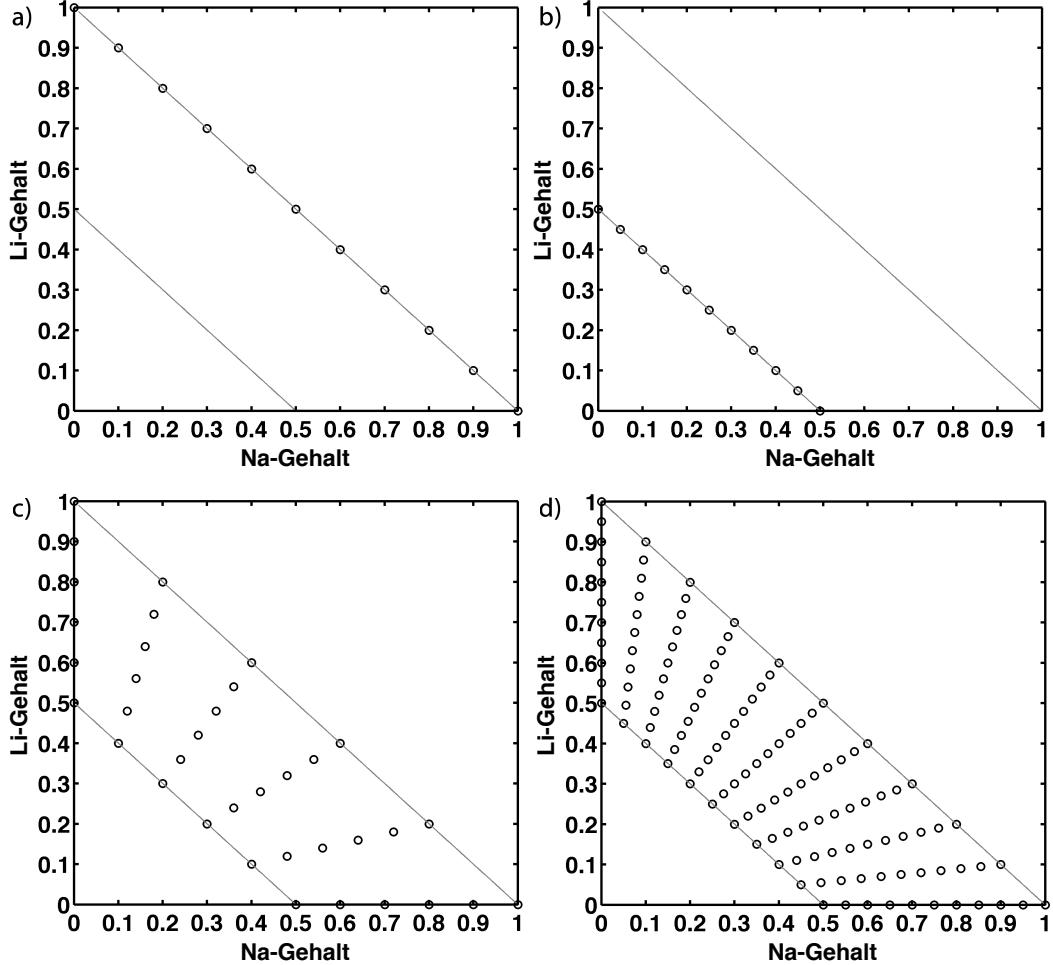
In allen Modellen wurden 31 Fraktionen  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  in äquidistanten Schritten von  $\Delta x = 0.04$ ,  $0 \leq x \leq 1.2$ , verwendet. Im einfachsten Falle wurden die Atomlagen und Metrikparameter dieser Fraktionen zwischen zwei Referenzen (2R-Modell)  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  linear interpoliert. Die Strukturdaten dieser Referenzen wurden an kommerziellem  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  bzw. an festkörperchemisch dargestelltem  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  bestimmt. Um eine bessere Beschreibung der erhaltenen Diffraktogramme zu erhalten, wurden zwei weitere Modelle aufgestellt. Ein Modell mit drei Referenzen (3R-Modell) und eine Modell mit fünf Referenzen (5R-Modell). Bei den zusätzlichen Referenzen handelt es sich um hypothetisches  $\alpha'\text{-Na}_{0.50}\text{V}_2\text{O}_5$  (3R und 5R) und hypothetisches  $\alpha'\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'\text{-Na}_{0.80}\text{V}_2\text{O}_5$  (5R). Die Metrikparameter und Atomlagen dieser Referenzen wurden zunächst zwischen den beiden Randphasen linear interpoliert. In einer Koverfeinerung an 25 verschiedenen, möglichst repräsentativen Ansätzen wurden die Metrikparameter  $a$  und  $b$  der drei Referenzen verfeinert, um eine Abweichung von einem einfachen linearen Verhalten zwischen  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  zu ermöglichen. Hierbei wurden gewisse Restriktionen gesetzt. Es wurde angenommen, dass das Zellvolumen sich einfach linear zwischen den beiden Randphasen ändert. Unter Annahme eines konstanten, sich aus dem Wert für  $x$  ergebenden Zellvolumens der „Zwischen“-Referenzen ( $x = 0.33, 0.50, 0.80$ ) wurde eine Änderung der  $a$ - und  $b$ -Achse erlaubt, während sich die  $c$ -Achse gemäß den Regeln eines orthorhombischen Kristallsystems aus diesen drei Parametern ergibt. Bei der Anwendung der Modelle auf die einzelnen Diffraktogramme wurden die Atomlagen und Metrikparameter der Referenzphasen, sowohl der Randphasen ( $x = 0, 1$ ) als auch der über die Koverfeinerung bestimmten Metrikparameter, festgehalten und die Skalierungsfaktoren der Referenzphasen auf Null gesetzt. Die Atomlagen und die Na-Besetzungsdichte der Fraktionen  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  wurden entsprechend ihrem zugewiesenen Na-Gehalt zwischen den Referenzen linear interpoliert. Die Metrikparameter der Fraktionen wurden entsprechend des Na-Gehaltes der Fraktionen aus den entsprechenden Referenzwerten linear interpoliert bzw. für die Fraktionen mit  $x > 1$  linear extrapoliert. Nähere Details zu den Verläufen der Metrikparameter werden in Kapitel 3.1.2.1 diskutiert. Im Falle des Modells mit fünf Referenzphasen wurde ebenfalls eine Verfeinerung der Atomlagen der Referenzen  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.33, 0.50, 0.80$ ) in der Koverfeinerung erlaubt und dieses Modell (5Ra) mit den somit erhaltenen Metrikparametern und Atomlagen auf die 25 Ansätze der Koverfeinerung angewandt. In den Rietveld-Verfeinerungen wurden alle vier Realbauparameter verfeinert, wobei diese in einer der Referenzphasen definiert und in allen weiteren Phasen gleichgesetzt wurden. Aufgrund der hohen Textur des Messpräparates von kommerziellem  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  wurden ebenfalls alle drei Texturparameter (March-Dollase-Parameter für zwei Vorzugsrichtungen und das Verhältnis dieser beiden) nach dem erweiterten Modell von March-Dollase verfeinert und für die Fraktionen zwischen den beiden Randphasen linear interpoliert. Gemäß der Struktur von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  wurden die Vorzugsrichtungen entlang (0 0 1) und (1 0 0) angenommen. Der Realbau, wie dieser in der Koverfeinerung bestimmt wurde, wurde für die einzelnen Verfeinerungen festgehalten. Aus den verfeinerten Gewichtsanteilen der verschiedenen Fraktionen und den dafür angenommenen Na-Gehalten wurden mittlere

Na-Gehalte der Proben bestimmt.

### 2.1.5.2. $t\text{-Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

Die Auswertung der Diffraktogramme der Verbindungen des Typs  $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ , die ausgehend von Verbindungen des Typs  $\text{Li}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  durch einen zyklischen Syntheseweg über chemische Sodiierungs- und Dealkalifizierungsreaktionen erhalten wurden, erfolgte mithilfe eines Multifaktionenmodells. Der Grund für die Anwendung dieses Modells auf die Diffraktogramme wird in Kapitel 4.3 diskutiert. Im Verlauf der Arbeit wurden insgesamt drei Multifaktionenmodelle mit zunehmender Komplexität entwickelt und auf die Diffraktogramme angewandt. Nachfolgend wird der Aufbau der Modelle erläutert, die hier als 11- (11er), 36- (36er) und 121-Faktionenmodell (121er) bezeichnet werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Rahmen dieser Arbeit nur die Ergebnisse der Anwendung des 121er-Modells gezeigt werden.

Analog zu dem Fraktionenmodell von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  wurden versuchsweise Modelle mit nur einer Variablen (11er-Modell) eingesetzt. Aufgrund teilweiser nicht zufriedenstellender Anpassungen und der prinzipiellen Existenz der beiden Variablen  $y$  und  $z$  wurden die beiden komplexeren Modelle (36er- und 121er-Modell) entwickelt. Bei allen Modellen wurden zwei bzw. vier Referenzphasen verwendet, deren Atomlagen- und Metrikparameter im Rahmen der Rietveld-Verfeinerung auf zuvor bestimmten Werten festgehalten wurden, da diese die Randwerte des Systems ( $y=0$  oder  $y=1$ ;  $z=0.5$  oder  $z=1$ ) des möglichen Zusammensetzungsbereiches ( $0 \leq y \leq 1$ ;  $0.5 \leq z \leq 1$ ) darstellen. Entsprechend wurde der Skalierungsfaktor der Referenzphasen auf 0 festgehalten und nicht verfeinert. Bei den Referenzen handelt es sich um die Verbindungen  $\text{Li}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}$ ). Die verwendeten, selbst bestimmten Strukturdaten der Referenzen sind im Anhang A.2 aufgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass die meisten Referenzen der Na-haltigen Verbindungen nicht auf Basis von phasenreinen, rein Na-haltigen, Li-freien Verbindungen bestimmt werden konnten. Die angegebenen Metrikparameter wurden vielmehr mithilfe von Volumeninkrementen des Systems  $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4\text{-NaFePO}_4$  abgeleitet und an den Verfeinerungen im Multifaktionenmodell auf Konsistenz überprüft. Für die Na-haltigen Referenzen der Ni-haltigen Übergangsmetallverbindungen wurden die Atomlagen der Co-haltigen Verbindungen verwendet, da anhand der Datenlage keine verlässliche Bestimmung erfolgen konnte. Die entsprechenden Co- und Ni-haltigen Na-Verbindungen sind nicht literaturbekannt, weshalb auf die beschriebene Methode der Parameterbestimmung zurückgegriffen werden musste. Wie im Laufe der Ergebnisdiskussion in Kapitel 4.3 aufgeführt wird, sind die erhaltenen Ergebnisse des Modells entsprechend im Rahmen der Verlässlichkeit der verwendeten Referenzen zu sehen. Die Metrikparameter und Atomlagen der Referenzverbindungen, wie diese im Multifaktionenmodell verwendet wurden, sind im Anhang A.2 in den Tabellen A.13, A.15 und A.17 bis A.24 aufgeführt. Zwischen den Referenzen wurden gemäß des Modellnamens entweder 11, 36 oder 121 einzelne Fraktionen  $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ;  $0.5 \leq z \leq 1$ ) in äquidistanten Abständen entsprechend Abbildung 2.2 linear interpoliert. Mithilfe der Phasenanteile der einzelnen Fraktionen und deren Li- und Na-Gehalt wurde eine mittlere Molekularformel



**Abbildung 2.2.:** Fraktionen von  $\text{Li}_{1-(1-y)-z}\text{Na}_{(y,z)}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) mit unterschiedlichem Alkaligehalt, die a) durch das 11er-Modell mit  $z=1$ , b) durch das 11er-Modell mit  $z=0.5$ , c) durch das 36er-Modell und d) durch das 121er-Modell unterstützt werden.

der Triphylin-Verbindung bestimmt. Im Falle des 11er- und 36er-Modells werden die Skalierungsfaktoren der Fraktionen individuell verfeinert, während im Falle des 121er-Modells die Skalierungsfaktoren  $s_{tot}$  mit einer bimodalen Gauß-Funktion parametrisiert wurden, da sonst aufgrund einer Überparametrisierung keine besonders stabile Fitroutine möglich wäre.

$$s_{tot} = \sum_{i=1}^2 \cdot \exp \left( -\frac{\frac{(y-y_{0,i})^2}{\sigma_{y,i}^2} + \frac{(z'-z'_{0,i})^2}{\sigma_{z',i}^2} + 2 \cdot \frac{\rho_i \cdot (y-y_{0,i}) \cdot (z'-z'_{0,i})}{\sigma_{y,i} \cdot \sigma_{z',i}}}{2 \cdot (1 - \rho_i^2)} \right) \quad (2.1)$$

Eine tabellarische Übersicht der Behandlung der weiteren Parameter in der Rietveld-Verfeinerung in den verschiedenen Modellen ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Es sei hierbei angemerkt, dass im Falle von  $M = \text{Co}, \text{Mn}$  nur eine Texturrichtung verfeinert wurde [entlang  $(1\ 0\ 0)$ ], um die Anzahl der verwendeten Parameter so gering wie möglich zu halten. Im Falle von  $M = \text{Ni}$  musste aufgrund einer starken Textur unbekannten Ursprungs der semi-delithiierten Verbindung eine zweite Texturrichtung [entlang  $(0\ 1\ 0)$ ] verfeinert werden. Die Gewichtung dieser Texturrichtungen wurde mit 0.5 angenommen.

**Tabelle 2.1.:** Übersicht über die Verwendung der Parameter, die in der Rietveld-Verfeinerung für die Referenzen und Fraktionen der Multifaktionenmodelle verwendet wurden.

Parameter	Bestimmung der Referenz	Verwendung der Referenz	Fraktion des 11er/36er-Modells	Fraktion des 121er-Modells
Instrumentalverbreiterung & Emissionprofil		festgehalten		
Untergrund		verfeinert <sup>a</sup>		
Skalierungsfaktor	verfeinert	auf 0 gesetzt	verfeinert	verfeinert über <i>constraint</i> <sup>b</sup>
Metrikparameter	verfeinert	festgehalten		interpoliert
Realbauparameter	verfeinert <sup>c</sup>	verfeinert <sup>d</sup>		mit Werten der Referenzen gleichgesetzt
Atomlagen	verfeinert	festgehalten		interpoliert
$B_{iso}$		verfeinert <sup>e</sup>		mit Werten der Referenzen gleichgesetzt
<i>SOF</i>	auf bekannten Werten festgehalten	festgehalten		interpoliert
March-Dollase Parameter	verfeinert	verfeinert <sup>d</sup>		mit Werten der Referenzen gleichgesetzt

<sup>a</sup> Mit einem Chebychev-Polynom 15. Ordnung verfeinert.

<sup>b</sup> Verfeinerung über Verknüpfung mit einer bimodalen Gauß-Funktion.

<sup>c</sup> Verfeinert mit einer Doppel-Voigt-Funktion.

<sup>d</sup> Verfeinert, aber für alle Referenzen gleichgesetzt.

<sup>e</sup> Ein isotroper  $B$ -Wert für alle Phasen und Atomen des selben Typs verfeinert. Für die Alkali- und Übergangsmetalle wurde der gleiche Wert verfeinert.

## 2.1.6. Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerexperimente wurden bei RT in Transmissionseigometrie durchgeführt. Bei der Quelle, die sinusförmig mit einer Amplitude von 4.6 mm/s bewegt wurde, handelt es sich um in Rh eingebettetes  $^{57}\text{Co}$ . Die Geschwindigkeitskalibrierung erfolgte gegen metallisches  $\alpha\text{-Fe}$ . Die Quelle besaß zu Beginn der Messreihe eine Aktivität von 12 MBq (Stand Juni 2017). Es wurden bei Messzeiten von 2 bis 3 d üblicherweise Substanzmengen um etwa 100 mg vermessen, wobei diese Probenmenge bei den verwendeten Probenbehältern einer Materialflächendichte von etwa 56 mg/cm<sup>2</sup> entspricht. Die Flächendichte an Fe bei 100 mg Material liegt somit im Bereich von 6 mg/cm<sup>2</sup> ( $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) bis 21 mg/cm<sup>2</sup> ( $\text{FePO}_4$ ). In einigen Fällen wurden aufgrund von geringer Probenmenge oder zu Testzwecken geringere Probenmengen bis hinunter zu 20 mg verwendet. Die Auswertung erfolgte nach Transformation der Daten in einen geeigneten  $xy$ -Bereich mit dem Programm TOPAS, die graphische Darstellung der Ergebnisse nach Rücktransformation. Das Standardmodell für die Anpassung umfasst bis zu vier, auf Lorentz-Funktionen basierenden, Signaldubletts, zu denen Skalierungsfaktoren, IS und QS direkt verfeinert werden konnten. Zur Beschreibung von Intensitätsverfälschungen durch Sondereffekte, wie z.B. Absorption, wurden auch komplexere Modelle (Voigt-Funktionen,

Signaldämpfung bei Linienüberlagerung) verwendet, die aber zu dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden sollen. Die Messungen konnten erst am Ende der Arbeit im Zeitraum von Juni 2017 bis September 2017 durchgeführt.

### 2.1.7. Weitere verwendete Geräte

- Rasterelektronenmikroskopie: Die rasterelektronenmikroskopischen Bilder in dieser Arbeit wurden mit dem Gerät des AK Birringer aufgenommen. Es handelt sich dabei um ein REM JEOL SEM-7000. Die Präparation erfolgte auf Aluminiumträger mit graphitierter Klebefolie, die im Anschluss mit Gold besputtert wurden.
- Elementanalytische Untersuchungen: Ausgewählte Proben wurden mittels Elementanalytik untersucht. Hierbei wurde bei der Atomabsorptionsspektroskopie ein Spektrometer des Typs AAS Perkin Elmar 1100 verwendet und zur massenspektroskopischen Analyse mit induktiv gekoppeltem Plasma ein 7500er ex von Agilent. Es sei hierbei erwähnt, dass es möglich ist, dass es zu einem Unterbefund an P bei der Verwendung von ICP-MS kommen kann, wenn der P nicht vollständig ionisiert wird.
- Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie: Die FTIR-Spektren wurden mit einem Gerät des Typs Bruker Vertex 70 bei Umgebungsbedingungen mit abgeschwächter Totalreflexion aufgenommen.

## 2.2. Synthesen – Vanadiumoxid und Alkalivanadate

### 2.2.1. Allgemeines

Im Allgemeinen wurden die Eduktgemenge vor der Behandlung im Ofen sowie nach der thermischen Behandlung im Ofen oder einem Interkalationsansatz im Achatmörser unter *n*-Pentan homogenisiert. Bei der Probenpräparation im Handschuhkasten wurde ohne *n*-Pentan im Achatmörser homogenisiert.

Die Lösemittel CH<sub>3</sub>CN, Tetrahydrofuran (THF) und *iso*-Propanol (*i*-PrOH) wurden in Anlehnung an die Literatur [79, 80] dynamisch über 3 Å Molsieb getrocknet und anschließend über Molsieb gelagert, welches zunächst über Nacht bei 300 °C im Kammerofen und anschließend im Vakuum bei 180 °C getrocknet wurde. Diethylenglykoldiethylether (DEGDEE) wurde statisch über Molsieb getrocknet.

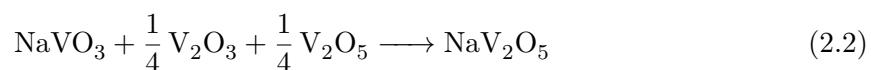
Kristallwasserhaltige Substanzen, wie NaI·*x*H<sub>2</sub>O bzw. Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O, wurden an einer Stock'schen Apparatur unter Vakuum schrittweise durch langsames Erhitzen auf etwa 105 °C getrocknet und anschließend im Handschuhkasten gelagert.

### 2.2.2. $\alpha'$ -Na<sub>*x*</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

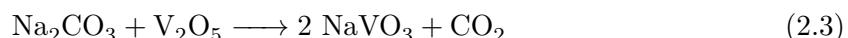
#### 2.2.2.1. Festkörpersynthese

Zur Synthese von  $\alpha'$ -Na<sub>*x*</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden stöchiometrische Mengen der Edukte gemäß Gleichung 2.2 unter *n*-Pentan im Achatmörser homogenisiert, in einer Kieselglasampulle an einer

Stock'schen Apparatur evakuiert, abgeschmolzen und anschließend 6 h bei 600 °C im Ofen gesintert. Hierbei wurde eine Aufheiz- und Abkühlzeit von 4 h verwendet.



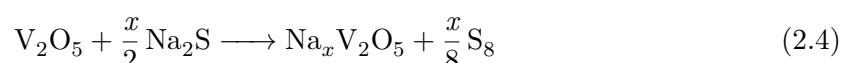
Die Edukte  $\text{NaVO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$  wurden hierfür selbst dargestellt. Hierzu wurden im Falle von  $\text{NaVO}_3$  stöchiometrische Mengen der Edukte gemäß Gleichung 2.3 bei 600 °C für 6 h im Pt-Tiegel im Kammerofen kalziniert, wobei das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Vorfeld bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet wurde.



$\text{V}_2\text{O}_3$  wurde durch Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Röhrenofen mit einem Ar-H<sub>2</sub>-Gemisch erhalten. Hierbei wurde das Edukt mehrmals bei 700 °C bis 750 °C im Ofen behandelt, bis eine ausreichende Phasenreinheit erreicht wurde.

### 2.2.2.2. Interkalationsversuche

Bei den Interkalationsversuchen wurden üblicherweise etwa 1 g  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  mit unterschiedlichen Äquivalenten an  $\text{Na}_2\text{S}$  zur Synthese von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.2, 0.5, 1, 2, 4$ ) gemäß Gleichung 2.4 in 40 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur (RT) bzw. in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rückfluss (RF) 24 h oder 7 d unter Ar gerührt. Frühere Ansätze wurden inert aufgearbeitet und hierbei im Allgemeinen das noch warme Reaktionsgemisch filtriert, mit absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Handschuhkasten inert in einem Domprobenträger für Röntgenbeugung präpariert. Spätere Ansätze wurden an Luft aufgearbeitet und das überschüssige Sulfid mit Ethylenglykol (EG) und Ethanol (EtOH) bzw. großen Mengen EtOH ausgewaschen. Im Falle von jbb145 wurde ein bereits mit  $\text{Na}_2\text{S}$  umgesetzte Probe (jbb125) erneut mit der gleichen Menge  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $x = 2$ ) umgesetzt. Nach dem Syntheseversuch von jbb146 ( $\text{Na}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde das Produkt erneut ohne Zugabe von Sodierungsreagenz 24 h in  $\text{CH}_3\text{CN}$  refluxiert.



Als  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ -Quellen wurden kommerzielles  $\text{V}_2\text{O}_5$  (*st*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ), kommerzielles  $\text{V}_2\text{O}_5$  nach Kugelmahlen (*bm*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oder aus der thermischen Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (4 h bei 400 °C) dargestelltes  $\text{V}_2\text{O}_5$  (*th*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) eingesetzt. Zum Kugelmahlen wurden eine Planetenkugelmühle Fritsch Pulverisette 7 mit Achatmahlbechern verwendet. Pro Becher wurden etwa 2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  in 10 mL *n*-Pentan mit zehn Achatmahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet und das Edukt 2 h bei ca. 475 rpm homogenisiert.

Neben Ansätzen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden auch vereinzelt Versuche mit anderen Lösemitteln, wie ungetrocknetem Ethylenglykoldieethylether (EGDEE) und absolutem DEGDEE durchgeführt, die höhere Reaktionstemperaturen erlauben. Darüber hinaus wurden weitere Na-Verbindungen wie  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaH}$  und Natriumnaphthalid (NaNaph) als potentielle Sodierungsreagenzien im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{S}$  in absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw. im Falle von NaNaph in absolutem THF bei RT und im Falle von  $\text{NaI}$  und NaNaph auch unter RF getestet. Es wurden abhängig

von der gewünschten Zielstöchiometrie 0.06 bis 0.24 molare NaNaph-Lösungen hergestellt, indem ein leichter Überschuss an Na mit  $C_{10}H_8$  in THF über Nacht unter Ar bei RT gerührt wurde. Eine Übersicht über die durchgeführten Ansätze ist in Tabelle 2.2 aufgeführt. Nach der eintägigen Reaktionsdauer wurde das Reaktionsgemisch mit absolutem *i*-PrOH quenched und im Falle von Na-Gehalten unter 1 an Luft und im Falle von Na-Gehalten über 1 inert aufgearbeitet und mit THF gewaschen.

**Tabelle 2.2.:** Übersicht über die NaNaph-Ansätze zur Synthese von  $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$ .

Zielvorstellung	NaNaph [mol/L, mL]	Synthesedetails
$Na_{0.7}V_2O_5$	0.19, 20	ca. 1 g <i>th</i> - $V_2O_5$ , RT, 1d
$NaV_2O_5$	0.06, 50	ca. 0.5 g <i>th</i> - $V_2O_5$ , RT, 1d
$NaV_2O_5$	0.06, 50	ca. 0.5 g <i>th</i> - $V_2O_5$ , RF, 1d
$Na_2V_2O_5$	0.24, 50	ca. 1 g <i>th</i> - $V_2O_5$ , RF, 1d

Neben den Kolbenansätzen wurden ebenfalls tribochemische Reaktionen in der Kugelmühle durchgeführt. Hierzu wurden etwa 1 g *st*- $V_2O_5$  bzw. *th*- $V_2O_5$  mit verschiedenen Äquivalenten an  $Na_2S$  gemäß Gleichung 2.4 zur Synthese von  $Na_xV_2O_5$  (siehe Tabelle 2.3) im Handschuhkasten in die Achatmahlbecher überführt, außerhalb des Handschuhkastens mit 10 mL absolutem  $CH_3CN$  versetzt und 2 h mit zehn Achatmahlkugeln bei etwa 475 rpm gemahlen. Im Falle der Ansätze mit *st*- $V_2O_5$  wurden nach dem Kugelmahlvorgang ein paar Tropfen der Suspension auf einen Si-Einkristallträger aufgetropft und mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Nach Verdampfen des Lösemittels an Luft wurde jeweils erneut eine Charakterisierung durchgeführt. Bei den Ansätzen mit *th*- $V_2O_5$  wurden ebenfalls Proben nach Homogenisieren im Achatmörser auf Si-Einkristallträger präpariert und charakterisiert. Anschließend wurde das Produkt in 100 mL EtOH gerührt, über einen Glasfiltertiegel abgesaugt und gründlich mit EtOH und  $CS_2$  gewaschen, um überschüssiges Sulfid und Schwefel zu entfernen. Nach Trocknen an Luft wurde das Produkt erneut mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Die XRD-Messungen nach Aufreinigen sind im Ergebnisteil mit einem „a“ hinter dem Probennamen gekennzeichnet.

**Tabelle 2.3.:** Übersicht über die tribochemischen Ansätze zur Synthese von  $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$ .

Probe	$x$	$V_2O_5$ -Quelle
jbb101	0.2	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb102	0.5	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb104	1	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb531	2	<i>th</i> - $V_2O_5$
jbb532	4	<i>th</i> - $V_2O_5$

### 2.2.3. $\gamma$ - $Na_xV_2O_5$

Zur Synthese von  $\gamma$ - $Na_xV_2O_5$  wurde zunächst  $\gamma$ - $Li_xV_2O_5$  dargestellt und anschließend chemisch delithiiert. Hierzu wurde einmal  $\gamma$ - $Li_xV_2O_5$  mit  $x = 1$  bzw.  $x = 0.95$  durch Umsetzung von stöchiometrischen Mengen  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$  und  $LiVO_3$  in einer Kieselglasampulle dargestellt.

Das Eduktgemenge wurde für  $x=1$  zweimal 8 h bei 650 °C und für  $x=0.95$  einmal 8 h bei 600 °C im Ofen behandelt. Hierbei wurde, wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, zunächst  $\text{V}_2\text{O}_3$  aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  dargestellt.  $\text{LiVO}_3$  wurde durch wiederholtes Kalzinieren von stöchiometrischen Mengen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Pt-Tiegel bei 500° bis 560 °C erhalten. Bei späteren Versuchen wurde kommerzielles  $\text{LiVO}_3$  eingesetzt.

Neben einer klassischen Festkörpersynthese wurde  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ebenfalls über eine Tieftemperatursynthese dargestellt. Hierzu wurde  $th\text{-V}_2\text{O}_5$  mit einem 10%-igen Stoffmengenüberschuss an  $\text{Li}_2\text{S}$  1 d in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Ar refluxiert. Anschließend wurde das Produkt an Luft mit EtOH und  $\text{CS}_2$  gewaschen und in Anlehnung an Satto *et al.* [23] zur Phasenumwandlung von  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$  zu  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  in einer Kieselglasampulle 65 h bei 200 °C im Trockenschrank behandelt.

Die erhaltenen Li-haltigen Verbindungen wurden durch Rühren mit einem Überschuss an Brom in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT delithiiert. Hierzu wurden zunächst etwa 1.37 g des Materials des  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ -Ansatzes, das über die HT-Synthese bei 650 °C erhalten wurde, 18 h in 11 mL einer  $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{CN}$ -Stammlösung (10 mL  $\text{Br}_2$  + 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) gerührt. Nach Gleichung 2.5 entspricht dies etwa einem vierfachen Überschuss.

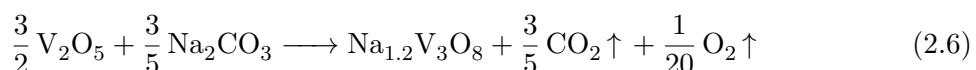


Das somit erhaltene Produkt wurde erneut mehrere Tage mit 33 mL der Stammlösung umgesetzt. Das Material aus der HT-Synthese bei 600 °C wurde entsprechend mehrmals mehrere Tage mit großen Überschüssen an Brom umgesetzt. Das Material aus der TT-Synthese wurde einmal für 18 h mit etwas über einem fünffachen Überschuss an Brom umgesetzt. Im Anschluss wurden die Produkte gründlich mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  an Luft gewaschen.

Zur Synthese von  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  wurde etwa 1 g  $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$  mit einer Sodiierungsreagenz 24 h unter Ar in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  refluxiert und nach der Reaktion an Luft aufgearbeitet und bei den ersten Versuchen mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  und später mit EtOH bzw. EtOH und  $\text{CS}_2$  gewaschen. Hierbei wurden bei jbb156 stöchiometrische Mengen  $\text{Na}_2\text{S}$ , bei jbb530 ein 10%-iger Stoffmengenüberschuss an  $\text{Na}_2\text{S}$  und bei jbb186 ein 10%-iger Stoffmengenüberschuss an  $\text{NaI}$  verwendet. Darüber hinaus wurde ebenfalls ein Ansatz mit einem 50%-igen Stoffmengenunterschuss an  $\text{NaI}$  in 40 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT durchgeführt (jbb172).

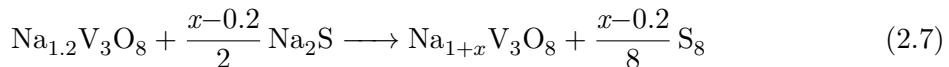
## 2.2.4. $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

Zur Synthese von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  wurden im Allgemeinen stöchiometrische Mengen der Edukte gemäß Gleichung 2.6 im Pt-Tiegel 6 h bei 550 °C kalziniert.



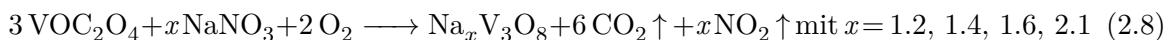
Es wurden Sodiierungsversuche mit  $\text{NaI}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}$  in absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  bzw. mit NaNaph in absolutem THF unternommen. Hierzu wurden etwa 1 g bzw. 5 g  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  mit entsprechenden Mengen  $\text{NaI}$  zur Synthese von  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$  bzw.  $\text{Na}_{2.2}\text{V}_3\text{O}_8$  24 h in 40 mL bzw. 80 mL absolutem

$\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT bzw. unter RF gerührt. Darüber hinaus wurde  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  gemäß Gleichung 2.7 mit entsprechenden Mengen  $\text{Na}_2\text{S}$  zur Darstellung von  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $x = 0.5, 1.3, 1.5$  24 h in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rückfluss gerührt.



Die noch warme Produktsuspension wurde im Anschluss inert filtriert, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Handschuhkasten inert für Röntgenbeugung präpariert. Es wurde ebenfalls analog zu den Syntheseversuchen von  $\alpha\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  eine Umsetzung mit NaNaph durchgeführt. Hierzu wurde etwa 1 g  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  mit 50 mL einer etwa 0.24 molaren NaNaph-Lösung in THF 24 h unter Rückfluss gerührt (Zielstöchiometrie  $\text{Na}_{4.9}\text{V}_3\text{O}_8$ ) und anschließend analog zum Syntheseversuch von  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  inert aufgearbeitet.

Des Weiteren wurden Syntheseversuche von feinkristallinem Material in Anlehnung an Uchaker *et al.* [81] durchgeführt. Hierzu wurde zunächst aus stöchiometrischen Mengen  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  eine Lösung aus  $\text{VOC}_2\text{O}_4$  dargestellt, indem die Edukte in entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gerührt wurden. Hierbei wurden üblicherweise 2 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit der entsprechend stöchiometrischen Menge an  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Im Anschluss wurde gemäß Gleichung 2.8 die Lösung mit stöchiometrischen Mengen an  $\text{NaNO}_3$  versetzt und 1 h gerührt. Das  $\text{H}_2\text{O}$  wurde über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank verdampft und der homogenisierte Prekursor im Pt-Tiegel 4 h bei 400 °C kalziniert.



Ein derart dargestelltes Produkt wurde nach Auswaschen der Nebenphase und Trocknen im Trockenschrank bei 120 °C mit entsprechenden Mengen  $\text{Na}_2\text{S}$  zur Darstellung von  $\text{Na}_{3.1}\text{V}_3\text{O}_8$  in 50 mL absolutem DEGDEE 24 h unter Rückfluss und unter Ar gerührt.

Neben den Kolbenansätzen wurde ebenfalls eine tribochemische Reaktion in Anlehnung an die Ansätze zur Synthese von  $\alpha\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  in der Kugelmühle durchgeführt. Hierzu wurde etwa 1 g  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  mit der entsprechenden Menge an wasserfreiem  $\text{NaI}$  zur Darstellung von  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_8$  in 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  2 h kugelmahlen.

## 2.3. Synthesen – Li- und Na-haltige Übergangsmetallphosphate

### 2.3.1. Dittmarit-isotype Verbindungen

Bei den Syntheseversuchen der Dittmarit-isotypen Verbindungen  $\text{NH}_4M\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) wurden üblicherweise jeweils 20 mmol des jeweiligen Metallsalzes ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) bei RT in 40 mL entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und unter Rühren zu 40 mL einer etwa 60 °C warmen, konzentrierten Lösung von  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ca. 212 mmol) gegeben. Es wurden ebenfalls Syntheseversuche von Mischverbindungen  $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Hierbei wurden die Zielstöchiometrien  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.75$ ),  $\text{NH}_4M_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co, Mn}$ ;

$x = 0.25, 0.5, 0.75$ ),  $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.25, 0.5$ ) und  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angesetzt. Bei den Mischverbindungen wurde in Anlehnung an die Verbindungen mit einem Übergangsmetall ein Gesamtübergangsmetallgehalt von 20 mmol eingesetzt. Die Metallsalzlösungen wurden entsprechend der gewünschten Stöchiometrie anteilig in entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und nach homogenem Vermischen zur Phosphatlösung gegeben. Für  $x = 0.5$  beispielsweise wurden entsprechend jeweils 10 mmol der gewünschten Metallsalze in jeweils 20 mL entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Im Falle von ausgewählten Fe-haltigen Synthesen wurde ebenfalls Ascorbinsäure (AA) zugesetzt. Hierbei wurden bei den reinen Fe-Verbindungen zwei unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse von AA:Fe untersucht (1:10 bei jbb411 und 0.1:10 bei jbb474). Bei Synthesen von  $\text{NH}_4M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn, Co}$ ) wurde ein Verhältnis von AA:Fe von 0.2:10 untersucht. Hierzu wurden jeweils eine Metallsalz- und eine Ascorbinsäurelösung angesetzt, deren vereintes Volumen 40 ml betrug und diese nach Vereinigung zur Phosphatlösung gegeben. Nach homogenem Durchmischen der erhaltenen Suspension wurde der Niederschlag in einer verschraubten 250 mL Schottflaschen im Allgemeinen 18 h bei 90 °C im Trockenschrank in der Mutterlauge gealtert. Der gealterte Niederschlag wurde nach Abkühlen filtriert, gründlich mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH gewaschen und an Luft bei RT getrocknet. Im Falle des Syntheseversuches von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls eine Alterungsdauer von 14 d verwendet.

### 2.3.2. **AMPO<sub>4</sub>**

#### 2.3.2.1. Festkörpersynthesen

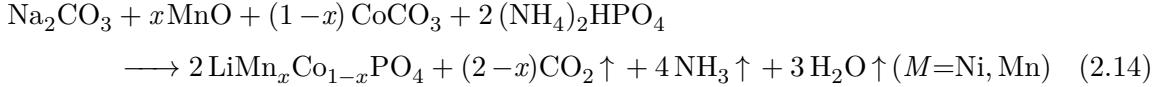
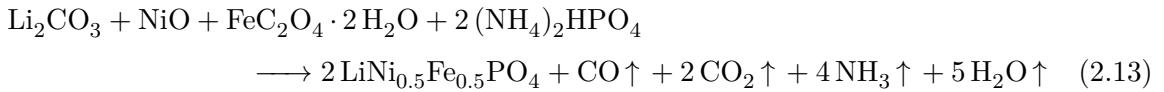
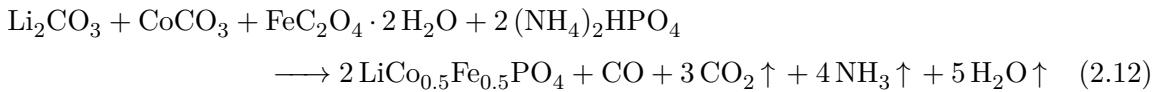
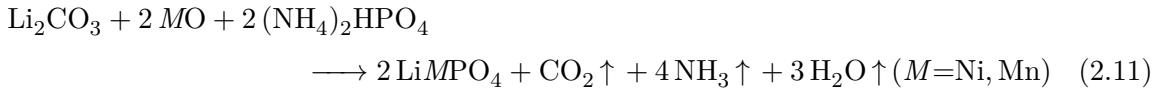
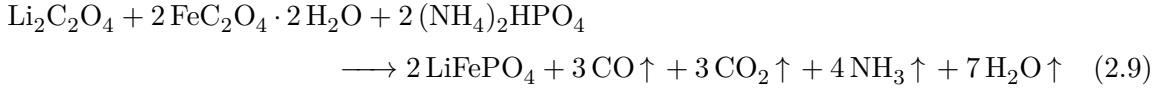
Die Festkörpersynthesen von Fe-haltigen und Li- bzw. Na-haltigen olivinartigen Verbindungen wurden unter Ar in einem Röhrenofen durchgeführt. Um eine möglichst  $\text{O}_2$ -freie Atmosphäre zu ermöglichen, wurde dem Gasstrom folgend vor die Probenschiffchen ein Schiffchen mit  $\text{MnO}$  als  $\text{O}_2$ -Getter gestellt und vor dem Heizvorgang der Röhrenofen jeweils über Nacht mit Ar vorgespült. Nicht Fe-haltige Verbindungen wurden an Luft in einem Kammerofen dargestellt. Die stöchiometrischen Eduktgemenge wurden vor dem Aufheizen 1 h mit *n*-Pentan als Dispergiermittel in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 7, ca. 475 rpm) homogenisiert und anschließend in Platingefäßen bzw. im Falle von Umsetzungen mit metallischem Fe in glasierten Porzellanschiffchen oder Korundschiffchen zur Reaktion gebracht.

Bei den anfänglichen Syntheseversuchen von olivinartigen Verbindungen wurden Edukte verwendet, die durch die Bildung von gasförmigen Nebenprodukten potentiell niedrigere Synthesetemperaturen ermöglichen. Hierbei kamen  $A_2\text{CO}_3$  ( $A = \text{Li, Na}^1$ ),  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  zum Einsatz. Als Ni-Quelle diente  $\text{NiO}$ , welches aus der Kalzination (600 °C, 6 h) von  $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurde und als Mn-Quelle diente  $\text{MnO}$ .

Es wurden jeweils Ansatzgrößen zur Synthese von 2 bis 3 g Zielverbindung gewählt. Im Röhrenofen konnte aufgrund der Größe der Pt-Schiffchen jedoch nicht die gesamte kugelgemah-

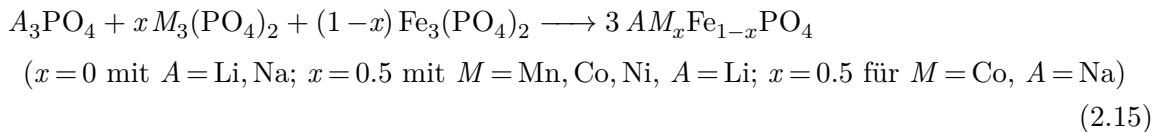
<sup>1</sup>Das verwendete  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde bei 120 °C im Trockenschrank zur Trocknung gelagert und erst kurz vor Verwendung entnommen.

lende Eduktmischung eingesetzt werden, sondern maximal so viel, dass etwa 1.5 g Produkt bei der Verwendung von ausgasenden Vorstufen erhalten wurden. Verschiedene Li- und Na-haltige olivinartige Verbindungen wurden gemäß der Gleichungen 2.9 bis 2.14 dargestellt.

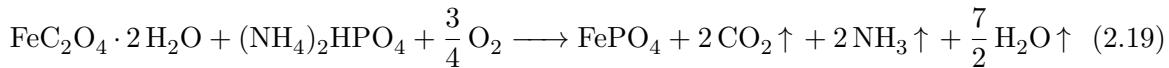
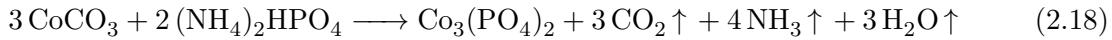
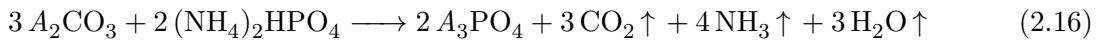


Bei Verwendung von ausgasenden Vorstufen im Kammerofen wurde üblicherweise mit einer Heizrate von etwa 100 °C/h langsam auf die Zieltemperatur aufgeheizt, um zu verhindern, dass durch plötzliches Entgasen das Probenpulver im Ofen verteilt wird. Bei der Synthese von Fe-haltigen Verbindungen unter Verwendung von ausgasenden Vorstufen im Röhrenofen wurde aufgrund einer fehlenden Programmiermöglichkeit die Temperatur von Hand zunächst mit etwa 120 °C/h auf etwa 200 °C aufgeheizt und diese Temperatur zum Dehydrieren des  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  etwa 2 h gehalten. Anschließend wurde jeweils mit der gleichen Heizrate auf die Zieltemperatur aufgeheizt und diese 16 h über Nacht gehalten und auf RT abgekühlt. Bei einer erneuten Umsetzung im Röhrenofen bzw. allgemein bei der Verwendung von nicht ausgasenden Vorstufen wurde mit einer Heizrate von etwa 300 °C/h auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Eine Übersicht über die jeweiligen Synthesetemperaturen und Reaktionszeiten der einzelnen Ansätze ist im Anhang A.2 in Tabelle A.1 aufgeführt.

Bei späteren Synthesen von Fe-haltigen Olivin-Verbindungen<sup>2,3</sup> wurden zunächst die entsprechenden Phosphate  $M_3(PO_4)_2$  bzw.  $A_3PO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ;  $A = Li, Na$ ) dargestellt und anschließend die Zielverbindung gemäß Gleichung 2.15 im Röhrenofen 16 h bei 800 °C ( $A = Li$ ) bzw. 700 °C ( $A = Na$ ) mit Ansatzgrößen von 2 bis 5 g hergestellt. Hierbei wurden bei der Synthese von  $AM_xFe_{1-x}PO_4$  mit  $A = Na$  üblicherweise langsame Heizraten von etwa 100 °C/h verwendet, um eine intermediäre Schmelze zu vermeiden.



Die nicht oxidationsempfindlichen Zwischenprodukte wurden gemäß der Gleichungen 2.16 bis 2.19 an Luft im Kammerofen dargestellt.



Bei der Synthese von  $A_3PO_4$ <sup>4</sup> wurde der Ansatz im Allgemeinen für 6 h bei 800 °C ( $A = Li$ ) bzw. bei 700 °C ( $A = Na$ ) geheizt. Aufgrund der starken Hygroskopie von  $Na_3PO_4$  wurde der Ansatz noch heiß (etwa 200 °C) in einen Handschuhkasten eingeschleust und unter Ar gelagert. Das gleiche Verfahren wurde für  $Li_3PO_4$  nach dem Ergebnis des Triphylin-Ansatzes jbb305 adaptiert. Entsprechend erfolgte die Einwaage der beiden Phosphate ebenfalls innerhalb des Handschuhkastens. Bei der Synthese von  $M_3(PO_4)_2$  ( $A = Mn, Ni$ ) wurde für 10 h bei 900 °C geheizt. Gegebenenfalls wurde der Ansatz erneut bei der gleichen Temperatur behandelt, um die Phasenreinheit zu erhöhen. Bei der Synthese von  $Co_3(PO_4)_2$  wurden etwa stöchiometrische Mengen der Edukte<sup>5</sup> für 10 h bei 650 °C geheizt. Bei der Synthese von  $FePO_4$  wurde zum Entwässern des Fe-Oxalates zunächst für 2 h bei 200 °C und anschließend für 10 h bei 900 °C geheizt. Bei der Synthese von  $Fe_3(PO_4)_2$  wurden üblicherweise stöchiometrische Eduktgemenge von  $FePO_4$  und metallischem Fe im Röhrenofen für 6 h bei 800 °C geheizt. Einzig der erste durchgeführte Ansatz wurde 16 h bei der Zieltemperatur belassen.

<sup>2</sup>Bei Synthesen mit  $Li_3PO_4$  wurde nach dem Ergebnis des Ansatzes jbb305 das Eduktgemenge nach Kugelmahlen und Verdampfen des *n*-Pentans einige Stunden bei etwa 120 °C im Trockenschrank getrocknet, um einer möglichen  $H_2O$ -Aufnahme des Lithiumphosphates vorzubeugen. Das Gemenge wurden erst kurz vor Einbringen in den Röhrenofen aus dem Trockenschrank entnommen.

<sup>3</sup>Der Ansatz jbb242 zur Synthese von  $LiFePO_4$  wurde aufgrund eines Ausfalls der Ofensteuerung nach dem Aufheizvorgang nur etwa 1 h bei der Zieltemperatur behandelt.

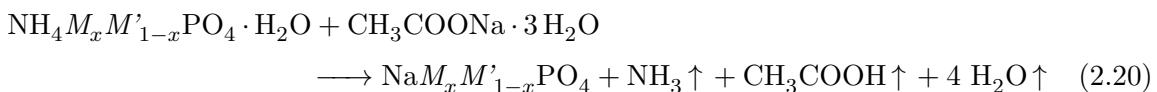
<sup>4</sup>Das verwendete  $Na_2CO_3$  wurde bei 120 °C im Trockenschrank zur Trocknung gelagert und erst kurz vor Verwendung entnommen.

<sup>5</sup>Genaueres ist der Ergebnisdiskussion der Ansätze zur Synthese von  $LiCoPO_4$  zu entnehmen.

### 2.3.2.2. Tieftemperatursynthesen

Es wurden verschiedene Tieftemperatursynthesen zur Darstellung von Olivin-Verbindungen aus den selbst synthetisierten Dittmarit-isotypen Verbindungen durchgeführt. Hierzu gehören Salzhydratschmelzen mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bzw. Umsetzungen in DEGDEE mit  $\text{CH}_3\text{COONa}$  unter RF. Darüber hinaus wurden Umsetzungen mit niedrigschmelzenden Li-Salzen wie  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bzw. mit eutektischen Gemengen von  $\text{LiNO}_3\text{-LiCl}$  (Stoffmengenverhältnis 88:12) und  $\text{NH}_4\text{Cl-LiCl}$  (Stoffmengenverhältnis 50:50) oberhalb oder auch unterhalb der Schmelztemperaturen durchgeführt.

Im Falle der Salzhydratschmelzen wurden üblicherweise etwa 1 bis 2 g der Dittmarit-isotypen Verbindung mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in einem Stoffmengenverhältnis von 1:10 gemäß Gleichung 2.20 zur Reaktion gebracht.



Die Reaktionsdauer wurde hierbei zwischen 65 h und 7 d und die Synthesetemperatur zwischen 90 °C und 140 °C variiert. Am Beispiel der Synthese von  $\text{NaMnPO}_4$  wurde ebenfalls der Einfluss der Menge des Na-Salzes auf die Produktbildung untersucht, indem neben 1:10 auch die Stoffmengenverhältnisse 1:2 und 1:5 verwendet wurden. Die Edukte wurden vor der Reaktion im Porzellanmörser homogenisiert und im Falle von Fe-haltigen Edukten in einen Autoklaven<sup>6</sup> überführt und 30 min mit Ar gespült, um den  $\text{O}_2$  aus dem Reaktionsgefäß zu verdrängen, und nach Verschrauben bei Zieltemperatur in den Trockenschrank gestellt. Im Falle von Fe-freien Edukten<sup>7</sup> wurde die Reaktion in Porzellantiegeln, die mit einer Korundplatte abgedeckt wurden, durchgeführt. In einigen Fällen wurde der Ansatz auch mehrfach mit steigender Synthesetemperatur umgesetzt und jeweils wieder erneut mit der gleichen Menge an Acetat versetzt wie im ersten Syntheseschritt, wenn noch keine signifikante Produktbildung zu erkennen war. Nach der Reaktion wurden die abgekühlten Produktschmelzen üblicherweise etwa 30 min in 100 mL MeOH gerührt, um überschüssiges Acetat zu lösen, abfiltriert und mehrmals mit MeOH gewaschen. Bei den anfänglichen Ansätzen wurde noch mit EtOH gewaschen, welches sich jedoch als schlechteres Lösemittel für das Acetat erwies. Beim Syntheseversuch von  $\text{NaCoPO}_4$  wurden Synthesetemperaturen bis 200 °C verwendet und das Produkt anschließend mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen.

Bei den Syntheseversuchen von  $\text{LiCoPO}_4$  wurden jeweils etwa 1.5 g der entsprechenden Dittmarit-Verbindung mit etwa einem dreifachen Überschuss einer eutektischen Mischung von  $\text{LiNO}_3\text{-LiCl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Cl-LiCl}$  für 20 h bei 200 °C und 270 °C umgesetzt. Darüber hinaus wurden Umsetzungen mit einem etwa neunfachen Überschuss an  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei 90 °C (7 d) bzw. 200 °C (65 h) durchgeführt. Die Ansätze wurden ähnlich zu den Salzhydratschmelzen an Luft in Pt-Tiegeln durchgeführt und die Produkte nach der Reaktion mehrmals mit EtOH

<sup>6</sup>Es handelt sich hierbei nicht um einen begasbaren Autoklaven, weshalb eine Inertheit während der Reaktion nicht gewährleistet ist.

<sup>7</sup>In Ausnahmefällen wurden auch Fe-freie Edukte im Autoklaven unter Ar umgesetzt.

gewaschen.

Zur Synthese von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wurde eine Umsetzung der entsprechenden Dittmarit-isotypen Verbindung mit einem etwa dreifachen Überschuss einer eutektischen Mischung von  $\text{LiNO}_3$ - $\text{LiCl}$  für 7 d bei 200 °C im Autoklaven unter Ar durchgeführt. Des Weiteren wurden Hydrothermalsynthesen durchgeführt, bei denen etwa 2 bis 4 g der jeweiligen Dittmarit-isotypen Verbindung mit einem vierfachen Überschuss von  $\text{LiCl}$  bei etwa 150 °C 18 h bis 7 d umgesetzt wurden. Hierzu wurden die Edukte in 40 mL ausgekochtem, entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Autoklaven umgesetzt.

Bei Syntheseversuchen von  $\text{NaNiPO}_4$  wurden neben Salzhydratschmelzen bei bis zu 200 °C auch Umsetzungen der Dittmarit-Verbindungen mit einem einfachen Überschuss an wasserfreiem  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in absolutiertem DEGDEE unter RF durchgeführt. Hierbei wurde die Suspension zunächst 7 d und anschließend erneut 5 d mit der gleichen Menge  $\text{CH}_3\text{COONa}$  umgesetzt. Zur Entfernung des überschüssigen Acetats wurde das Produkt nach Abkühlen gründlich mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH gewaschen.

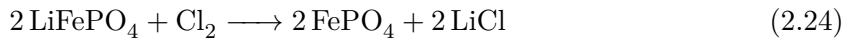
### 2.3.2.3. Tieftemperaturoxidationsversuche

Die selbst dargestellten Triphylin-Verbindungen wurden Oxidationsversuchen unterworfen, wobei meistens starke Überschüsse der Oxidationsreagenzien ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ) verwendet wurden. Nachfolgend werden die verschiedenen Versuche aufgeführt, wobei zunächst die Oxidationsversuche an Produkten aus Festkörperreaktionen und danach Oxidationsversuche an Produkten aus Tieftemperaturreaktionen (Hydrothermalsynthesen, Salzhydratschmelzen u. ä.) dokumentiert werden. Für Brom wurde üblicherweise eine Stammlösung aus 10 mL Brom und 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  angesetzt. Bei der Oxidation von  $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0, 0.5$ ) mit Brom wurden üblicherweise 1 g  $\text{LiM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit etwa 11 mL der Stammlösung versetzt bzw. bei einer höheren Feststoffeinwaage entsprechend mehr Stammlösung verwendet. Unter Verwendung von Gleichung 2.21 und Gleichung 2.22 ergibt sich ein Verhältnis von Fe:Br bzw. Gesamtübergangsmetallgehalt:Br von etwa 1:6.2 und somit etwa ein fünffacher Überschuss des Oxidationsmittels bzw. elffacher Überschuss im Falle von Gleichung 2.22, wenn das Nichteisenübergangsmetall sich nicht mit Brom oxidieren lässt.

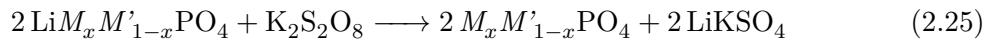


Die Suspensionen wurden üblicherweise 18 h bei RT gerührt und anschließend an Luft aufgearbeitet. Bei den ersten Versuchen wurde hierbei überschüssiges Brom und LiBr mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  und bei späteren Versuchen mit EtOH ausgewaschen und die Produkte an Luft getrocknet. Gelegentlich wurden bereits mit Brom behandelte Proben erneut mit der gleichen Menge an Oxidationsreagenz umgesetzt. Es wurden auch vereinzelte Versuche mit Mn- bzw. Co-haltigen Triphylin-Verbindungen durchgeführt, bei denen eine Reaktionszeit von 7 d, eine Reaktionstemperatur von RT bzw. 60 °C und ein bis zu neunzehnfacher Überschuss an Brom verwendet wurde.

$\text{LiFePO}_4$  wurde ebenfalls mit  $\text{I}_2$  und  $\text{Cl}_2$  umgesetzt. Im Falle von  $\text{I}_2$  wurde die Triphylin-Verbindung mit einem einfachen Überschuss an  $\text{I}_2$  bei RT für 3 d in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gerührt und nach der Reaktion an Luft aufgearbeitet und mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Nach einmaliger Umsetzung wurde der Vorgang mit der gleichen Menge an Oxidationsmittel und der gleichen Reaktionszeit wiederholt. Bei der Umsetzung mit  $\text{Cl}_2$  wurde eine Suspension der Triphylin-Verbindung in absolutiertem *n*-Hexan insgesamt dreimal unter Ar bei RT 3 h bis 6 h unter Rühren gemäß Gleichung 2.23 mit *in situ* hergestelltem  $\text{Cl}_2$ -Gas versetzt. Hierbei wurde in einem ersten Schritt ein einfacher Überschuss des  $\text{Cl}_2$ -Gases eingesetzt und dieses nur über die Flüssigkeit geleitet, während in den nachfolgenden beiden Schritten ein etwa elffacher bzw. etwa fünffacher Überschuss des Gases in das Lösemittel eingeleitet wurde.

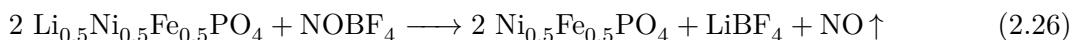


Verschiedene Triphylin-Verbindungen wurden ebenfalls Oxidationsversuchen mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei RT bzw. bei etwa 80 °C an Luft oder in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter RF unter Ar in Anlehnung an Gleichung 2.25 unterworfen.



Hierbei wurde üblicherweise 1 g der Triphylin-Verbindung in einem molaren Verhältnis von 1:0.55 mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in 50 mL entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter RF oder in 40 mL Lösemittel bei RT mit einer Reaktionszeit von 18 h umgesetzt.

Im Falle eines Delithiierungsversuches von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wurde eine bereits im Vorfeld mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (jbb182d) und  $\text{Br}_2$  (jbb182e) behandelte Probe mit  $\text{NOBF}_4$  (jbb182h) umgesetzt. Unter der Annahme, dass nach den vorhergehenden Delithiierungsversuchen bereits ein semi-delithiertes Produkt vorlag, wurden etwa 350 mg der Verbindung mit einem einfachen Überschuss an  $\text{NOBF}_4$  in 20 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Ar gemäß Gleichung 2.26 umgesetzt und nach 18 h unter Inertbedingungen aufgearbeitet und mit absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen.



Im Falle von  $\text{LiCoPO}_4$  wurde ebenfalls eine Delithiierungsversuch mit  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  gemäß Gleichung 2.27 durchgeführt. Hierzu wurden etwa 600 mg  $\text{LiCoPO}_4$  mit einem einfachen Überschuss an  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  bei RT in 40 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Ar gerührt und nach 7 d Reaktionsdauer inert aufgearbeitet und mit absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen.

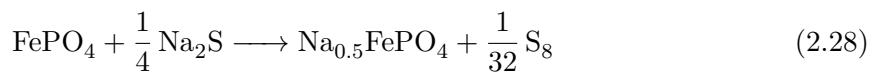


Es wurden ebenfalls Desodiiierungsversuche von *m*- $\text{NaFePO}_4$  durchgeführt. Hierzu wurden etwa 1.1 g der Verbindung mit 11 mL der bereits mehrfach erwähnten Brom- $\text{CH}_3\text{CN}$ -Stammlösung bei RT umgesetzt und nach einer Reaktionszeit von 65 h an Luft aufgearbeitet

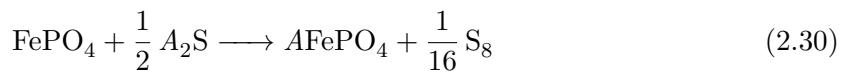
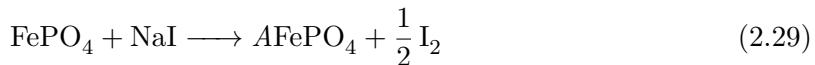
und mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit einem einfachen Überschuss an  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  unter Ar in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  für 83 h refluxiert. Im Anschluss wurde die Probe gründlich mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH gewaschen.

### 2.3.2.4. $A\text{FePO}_4$

$\text{FePO}_4$  wurde Lithiierungs- und Sodiierungsversuchen unterworfen. Hierbei wurden im Allgemeinen 1 g bis 1.5 g der Verbindung 24 h in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit einer Na- bzw. Li-Quelle unter RF unter Röhren umgesetzt. Bei anfänglichen Versuchen wurde der Ansatz noch unter Inertbedingungen aufgearbeitet und mit absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und erst in einem zweiten Schritt an Luft mit EG und EtOH gewaschen, um überschüssiges Sulfid zu entfernen. Bei späteren Synthesen wurde direkt an Luft aufgearbeitet und gründlich mit EtOH gewaschen. Es wurden Syntheseversuche unternommen, bei denen  $\text{FePO}_4$  gemäß Gleichung 2.28 mit stöchiometrischen Mengen an  $\text{Na}_2\text{S}$  (jbb174) umgesetzt wurde.



Darüber hinaus wurde  $\text{FePO}_4$  mit stöchiometrischen Mengen an  $\text{Na}_2\text{S}$  (jbb147), mit einem 50%-igen Stoffmengenüberschuss an  $\text{NaI}$  (jbb454) und einem 10%-igen Stoffmengenüberschuss an  $\text{Li}_2\text{S}$  zur Synthese von  $A\text{FePO}_4$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) gemäß Gleichung 2.29 bzw. Gleichung 2.30 umgesetzt.

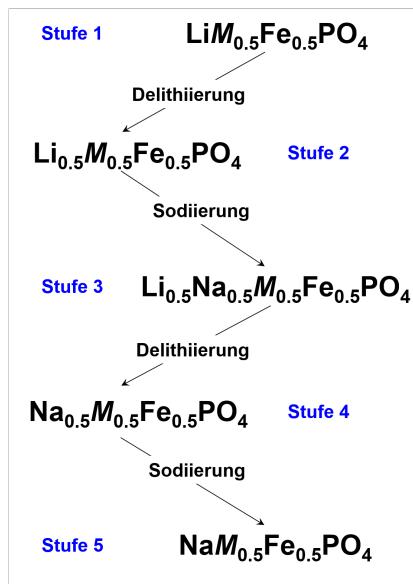


Es wurde ebenfalls eine Probe  $m\text{-NaFePO}_4$ , die mehreren Oxidationsversuchen unterworfen wurde, analog mit einem Überschuss an  $\text{Na}_2\text{S}$  in absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  umgesetzt.

### 2.3.2.5. Iterativer chemischer Redoxzyklus

Im Falle des iterativen chemischen Redoxzykluses in Anlehnung an Abbildung 2.3 wurden die selbst hergestellten Edukte  $\text{LiM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  verwendet, deren Synthese bereits in der vorangehenden Beschreibung enthalten ist. Hierbei wurde im Allgemeinen in den Oxidationsschritten mit einem Überschuss an Brom in  $\text{CH}_3\text{CN}$  an Luft mit einer Reaktionszeit von 18 h gearbeitet. In einigen Fällen wurden die Produkte auch zweimal in einer Stufe mit Brom umgesetzt. In den Reduktionsschritten wurde üblicherweise in 50 mL absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Ar mit  $\text{Na}_2\text{S}$  als Sodiierungsreagenz 24 h unter Rückfluss gerührt. Im Falle von  $M = \text{Co}$  wurden mehrere Edukte dem iterativen Redoxzyklus unterworfen. Hierbei wurden Triphylin-Verbindungen aus einer Festkörper- und Hydrothermalsynthese eingesetzt. In der ersten Syntheserie wurde in den Reduktionsschritten noch mit eher stöchiometrischen Mengen  $\text{Na}_2\text{S}$  gearbeitet (maximal ein 10 bis 30%-iger Stoffmengenüberschuss). Bei den nachfolgenden Synthesereihen wurde die Triphylin-Verbindung im molaren Verhältnis 1:0.55 mit  $\text{Na}_2\text{S}$  umgesetzt. Dies entspricht in Anlehnung an das Reaktionsschema etwas mehr als einem einfachen Überschuss an  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Entsprechend des Reaktionsschemas beruhen die Einwaagen auf der Annahme, dass es in den Oxidationsschritten nur zu einer Deinterkalation von Li und in den Reduktionsschritten wieder zu einer vollständigen Reduktion von Fe kommt. Hierbei wurden im Falle der ersten Synthesereihe in den Reduktionsschritten die noch warmen Produktsuspensionen unter Inertbedingungen aufgearbeitet und mit absolutem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen. Bei späteren Synthesen wurden die Produkte an Luft aufgearbeitet und mit EtOH gewaschen und im Falle der Aufarbeitung des hydrothermal dargestellten Edukts auch mit  $\text{CS}_2$  gewaschen. Im Falle des hydrothermal dargestellten Eduktes wurden auch Sodiiierungsversuche mit steigenden Überschüssen an NaI unternommen. Im Falle von  $M = \text{Mn}, \text{Ni}$  wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von  $M = \text{Co}$  direkt mit Überschüssen an  $\text{Na}_2\text{S}$  gearbeitet. In einigen Fällen wurde an die Versuchsreihe noch eine sechste und siebte Synthesestufe, also ein weiterer Oxidations- und Reduktionszyklus, angeschlossen.



**Abbildung 2.3.:** Hypothetisches Reaktionsschema zur Synthese von  $t\text{-NaM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) über einen zyklischen Oxidations- und Reduktionsprozess.

### 3. Ergebnisse und Diskussion —

## Vanadiumoxid und Alkalivanadate

### 3.1. $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Sodiierungsprodukte

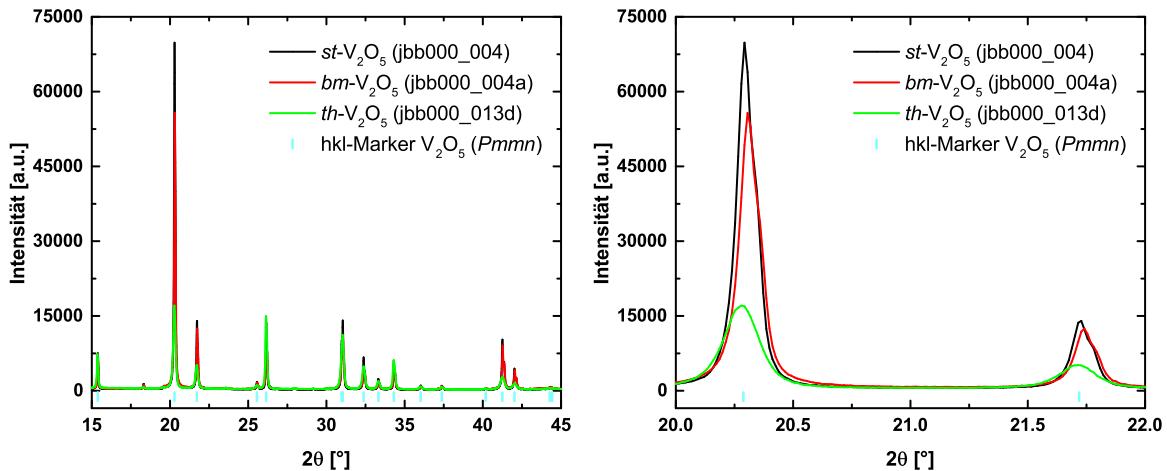
#### 3.1.1. Festkörpersynthese

Um die in Kapitel 3.1.2.1 und Kapitel 3.1.2.2 erhaltenen Diffraktogramme aus den Sodiierungsversuchen von  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mithilfe des in Kapitel 2.1.5.1 beschriebenen Multifraktionenmodells auswerten zu können, wurde als Referenz  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über eine Festkörperreaktion bei 600 °C aus  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und selbst synthetisiertem V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NaVO<sub>3</sub> dargestellt. Die Zellmetrik der Zielverbindung und des Eduktes  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das ebenfalls als Referenz im Multifraktionenmodell fungiert, sind in Tabelle 3.1 im Vergleich mit Literaturdaten dargestellt. Die Daten stimmen gut überein. Die Literaturdaten sind in beiden Fällen leicht niedriger als bei den eigenen Proben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass es sich bei den eigenen Daten um Pulverdaten und bei den Literaturdaten um Einkristalldaten handelt. Die Strukturdaten der beiden Verbindungen sind im Anhang A.2 in Tabelle A.2 und Tabelle A.3 aufgeführt. Der Ansatz zur Synthese von  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält noch geringe Mengen an NaVO<sub>3</sub> ( $\leq 2$  Gew.-%), die auf einen geringen Na-Überschuss in der Einwaage oder eventuell auf einen V<sup>5+</sup>-Überschuss durch möglicherweise nicht ganz reines V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hindeuten könnten.

**Tabelle 3.1.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*Pmmn*) im Vergleich mit Literaturdaten.

Parameter	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		$\alpha'$ -NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	jbb000_004	[22]	jbb061	[37]
<i>a</i> [Å]	11.51313(10)	11.512(3)	11.31951(8)	11.311(1)
<i>b</i> [Å]	3.56443(3)	3.564(1)	3.61310(3)	3.610(1)
<i>c</i> [Å]	4.37368(2)	4.368(1)	4.80553(3)	4.800(1)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	179.486(3)	179.2(1)	196.539(2)	196.00(7)

Für die Interkalationsversuche in Kapitel 3.1.2.1 wurden sowohl kommerzielles V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), kugelgemahlenes kommerzielles V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und selbst aus NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> dargestelltes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) eingesetzt. In Abbildung 3.1 sind exemplarisch Ausschnitte der Diffraktogramme von ausgewählten Vanadiumoxiden dargestellt. *st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigen eine starke Vorzugsorientierung (Textur), die bei *th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht so ausgeprägt ist. Die Textur ist keine intrinsische Eigenschaft der Probe, sondern entsteht erst bei der Art der Präparation für die XRD-Messung. Dies war in allen Fällen Einstreichen der Probe als Planpräparat. Da



**Abbildung 3.1.:** Vergleich der Diffraktogramme von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  (schwarz), *bm*- $\text{V}_2\text{O}_5$  (rot) und *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$  (hellgrün) inklusive *hkl*-Marker von  $\text{V}_2\text{O}_5$  (*Pmmn*, cyan).

dies aber in allen Fällen quasi gleich durchgeführt wurde, liefert das Ausmaß der Textur einen Hinweis auf Form und/oder Größe der Körner. Bei Verwendung eines isotropen Modells für den Realbau ergeben sich nach Verfeinerung in TOPAS für die verschiedenen Proben Kristallitgrößen von 229(7) nm (*st*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 187(5) nm (*bm*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bzw. 97(5) nm (*th*- $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Wie im Anhang in Abbildung A.3 und Abbildung A.4 exemplarisch an den ersten drei Reflexen von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  und *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$  zu erkennen ist, beschreibt ein isotropes Modell für den Realbau das Material, insbesondere im Falle von *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$ , nur unzureichend. Bei der Verwendung eines anisotropen Modells für den Realbau mithilfe des Programmes Formfit lässt sich eine bessere Beschreibung erreichen. Ein Vergleich der Realbauparameter und der Breite der ersten drei Reflexe sind in Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 aufgeführt. Beide  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Proben zeigen bei Verwendung eines anisotropen Modells einen besseren Fit, wobei die Anisotropie von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  im Vergleich zu *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$  nur schwach ausgeprägt ist. Für beide Proben zeigt sich, dass die Kristallitgröße in zwei verschiedenen Richtungen stark unterschiedlich ist. Für die Verzerrung zeigt sich, dass diese im Falle von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  nur leicht zwischen den beiden Modellen variiert. Entsprechend unterscheiden sich die Breiten der Reflexe (200), (001) und (101) nicht signifikant. Im Falle von *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$  zeigt sich hingegen eine starke Vergrößerung der Verzerrung beim

**Tabelle 3.2.:** Realbauanalyse von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  und *th*- $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Probe	<i>st</i> - $\text{V}_2\text{O}_5$			<i>th</i> - $\text{V}_2\text{O}_5$		
	TOPAS	Formfit	Formfit	TOPAS	Formfit	Formfit
Modell	isotrop	isotrop	anisotrop <sup>a</sup>	isotrop	isotrop	anisotrop <sup>a</sup>
Kristallitgröße [nm]	229(7)	334(5)	2000 373(10)	97(5)	82(1)	2000 75(1)
Verzerrung [%]	0.0150(5)	0.0387(5)	0.0359(4) 0.046(1)	0.082(3)	0.067(3)	0.1307(7) 0.167(5)
$R_{wp}$ [%]	10.976	3.55	3.36	11.074	9.87	4.74

<sup>a</sup> Richtung bei der anisotropen Verfeinerung: 1. Wert parallel zu (001), 2. Wert senkrecht zu (001).

**Tabelle 3.3.:** Realbauanalyse von *st*- $V_2O_5$  und *th*- $V_2O_5$ .

Probe	<i>st</i> - $V_2O_5$				<i>th</i> - $V_2O_5$			
	isotrop		anisotrop		isotrop		anisotrop	
	Lage	Breite	Lage	Breite	Lage	Breite	Lage	Breite
(2 0 0)	15.38	0.066	15.38	0.059	15.36	0.127	15.36	0.071
(0 0 1)	20.29	0.068	20.29	0.068	20.27	0.132	20.26	0.16
(1 0 1)	21.72	0.068	21.72	0.066	21.7	0.133	21.7	0.13

Übergang vom isotropen zum anisotropen Modell. Es ist zu erkennen, dass der (2 0 0)-Reflex im isotropen Modell zu breit und der (0 0 1)-Reflex im isotropen Modell zu schmal berechnet wird. Die Unterschiede der Werte im isotropen Modell gemäß TOPAS und Formfit ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen Definitionen von Kristallitgröße und den unterschiedlichen zugrunde liegenden Modellen bei der Anpassung. So wird bei Formfit u. a., wie im Anhang in Abbildung A.3 und Abbildung A.4 zu erkennen ist, kein Anteil an  $K_\beta$ -Strahlung modelliert. Somit lässt sich die steigende Reaktivität beim Übergang von *st*- $V_2O_5$  zu *bm*- $V_2O_5$  und *th*- $V_2O_5$  auf die sinkende Kristallitgröße und die steigende Verzerrung zurückführen.

### 3.1.2. Interkalationversuche

#### 3.1.2.1. $Na_2S$

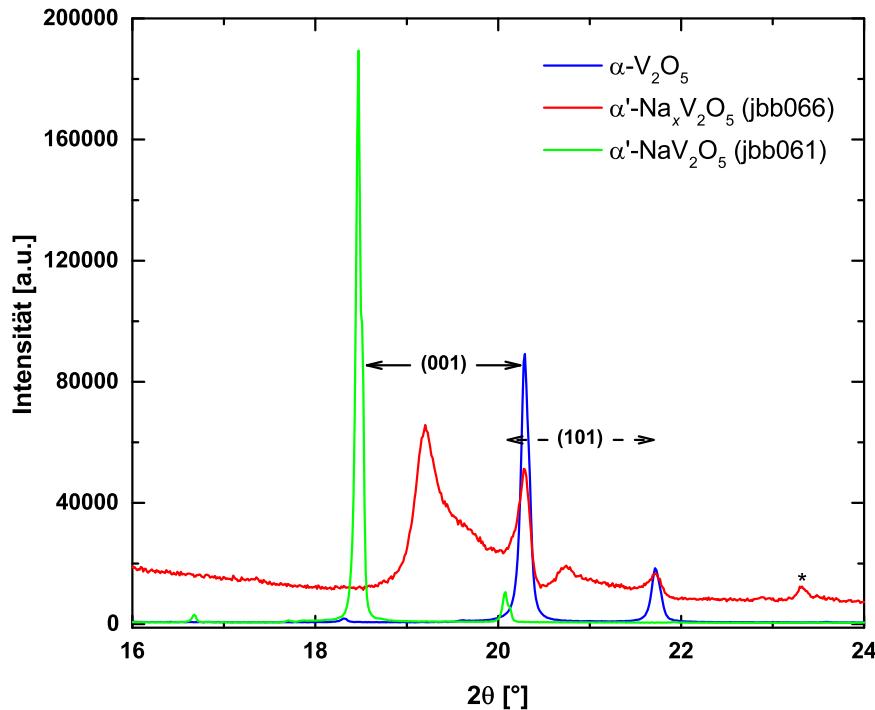
Bei der chemischen Sodiierung von  $\alpha$ - $V_2O_5$  kommt es abhängig von der Reaktivität des Oxides und der eingesetzten Menge an  $Na_2S$  nicht nur zu einer Lageverschiebung der Reflexe, wie dies bei einer Änderung des Zellvolumens durch Interkalation von Na zu erwarten ist, sondern ebenfalls zu einer asymmetrischen Reflexverbreiterung. Diese Reflexverbreiterung vorwiegend *l*-abhängiger Reflexe, die in Abbildung 3.2<sup>1</sup> am Beispiel des (0 0 1)-Reflexes dargestellt ist, hängt damit zusammen, dass für  $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$  eine Verteilung in *x* vorliegt. Diese Verteilung wurde mithilfe der in Kapitel 2.1.5.1 erläuterten Multifraktionenmodelle beschrieben.

Dass eine Verteilung im Na-Gehalt sich insbesondere auf die *c*-Achse auswirkt, liegt in der Struktur begründet. Die Vanadatschichten sind entlang der *c*-Achse gestapelt und werden durch die Interkalation von Na weiter auseinander gedrückt, was bei der Interkalation von einem Na eine Änderung um fast 10% zur Folge hat (siehe Tabelle 3.4). Die prozentualen

**Tabelle 3.4.:** Vergleich der Metrikparameter von  $\alpha$ - $V_2O_5$  und  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  (Pmmn).

Parameter	$\alpha$ - $V_2O_5$	$\alpha'$ - $NaV_2O_5$	Änderung [%]
<i>a</i> [ $\text{\AA}$ ]	11.51313(10)	11.31951(8)	-1.7
<i>b</i> [ $\text{\AA}$ ]	3.56443(3)	3.61310(3)	+1.4
<i>c</i> [ $\text{\AA}$ ]	4.37368(2)	4.80553(3)	+9.9
<i>V</i> [ $\text{\AA}^3$ ]	179.486(3)	196.539(2)	+9.5

<sup>1</sup>Aufgrund der starken Textur des Edukts und des über eine HT-Festkörperreaktion dargestellten  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  wurde die Intensität von jbb066 um den Faktor 10 vergrößert.

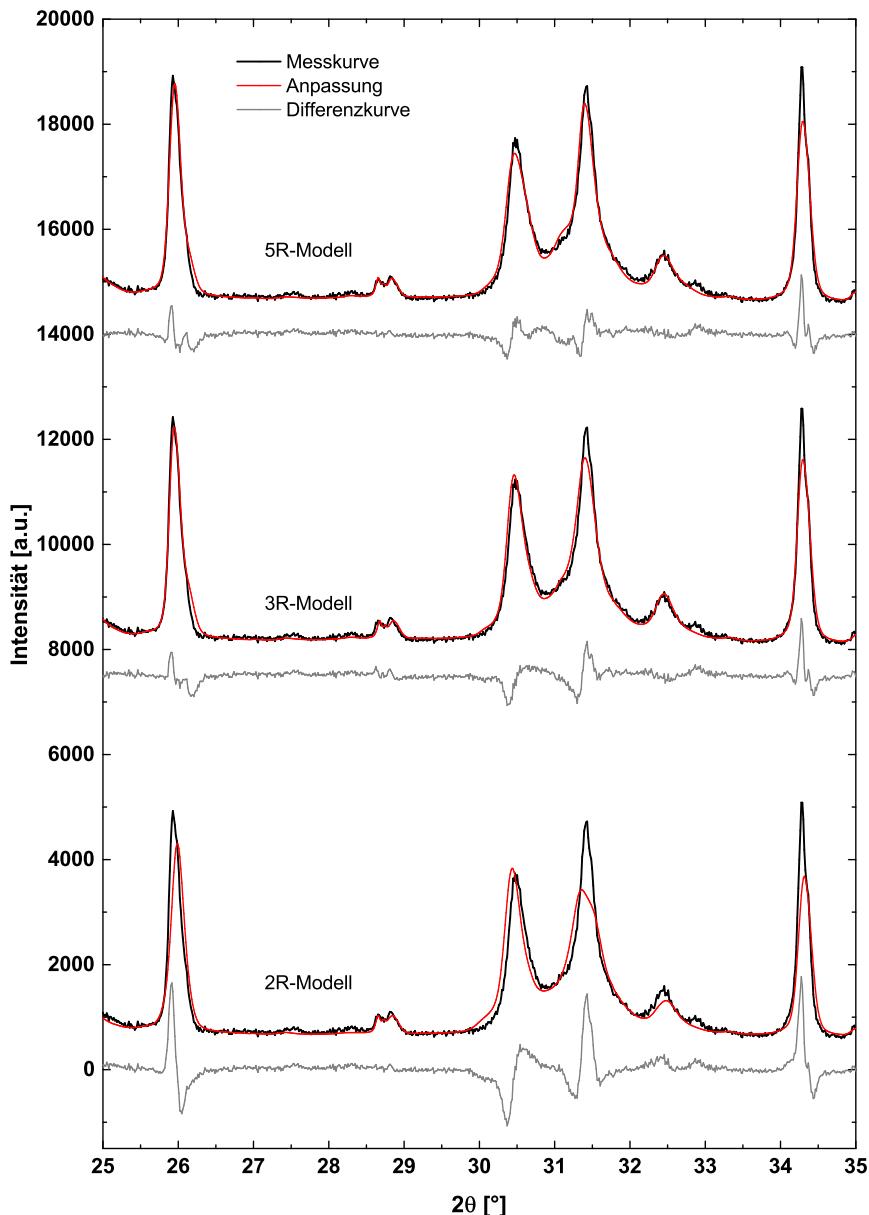


**Abbildung 3.2.:** Vergleich ausgewählter Reflexlagen von  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  mit unterschiedlichem Na-Gehalt.

Änderungen der anderen beiden Achsen sind deutlich geringer, wobei für die  $a$ -Achse sogar eine Verkürzung durch die Interkalation von Na erfolgt.

Für vielen Systeme, wie z. B. für  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  [82], ist ein klassisches Vegard'sches Verhalten zwischen einem Anfangs- und einem Endpunkt (entspricht zwei Referenzen) ausreichend zur Beschreibung der Metrikverläufe. Im Falle des vorliegenden Systems führt dies jedoch zu einer schlechteren Beschreibung der Reflexe als bei einer abschnittsweisen linearen Interpolation, wie dies bei den komplexeren Modellen mit drei (3R) bzw. fünf Referenzen (5R, 5Ra), der Fall ist. Die Metrikparameterverläufe für die Modelle 3R und 5R sind im Anhang in Abbildung A.1 und Abbildung A.2 dargestellt. Auf die Wahl der zusätzlichen Referenzen und die Metrikparameterverläufe bzw. Strukturaspekte von  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  wird im Weiteren noch näher eingegangen, zunächst erfolgt jedoch eine Diskussion der erhaltenen mittleren Na-Gehalte der verschiedenen Ansätze. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch Ausschnitte der Rietveld-Plots des Ansatzes jbb066 mit dem 2R-, 3R- und 5R-Modell dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Fit mit zunehmender Abweichung von einem einfach linearen Modell besser wird.

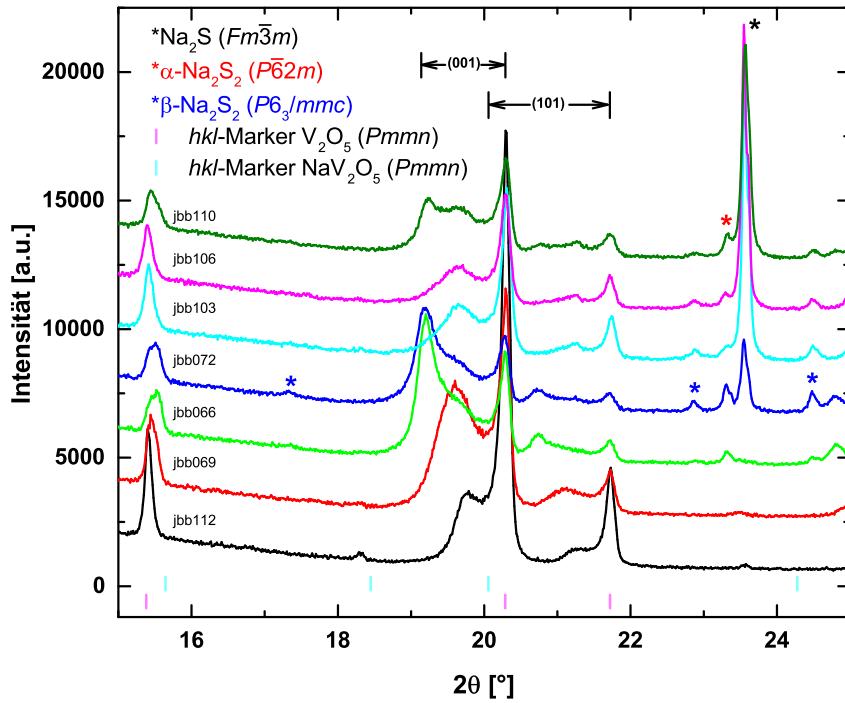
Ein Vergleich der Diffraktogramme der RT-Ansätze unter Verwendung von  $st\text{-}\text{V}_2\text{O}_5$  mit einer Reaktionszeit von 1 d ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Angebot an  $\text{Na}_2\text{S}$  der Na-Gehalt in  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zunächst ansteigt, anschließend jedoch sinkt bzw. stagniert. Die mittels der verschiedenen Modelle bestimmten mittleren Na-Gehalte sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.



**Abbildung 3.3.:** Ausschnitt der Rietveld-Plots des Ansatzes jbb066 gemäß dem 2R-, 3R- und 5R-Modell.

Nachfolgend werden stets die Werte diskutiert, die mit dem 5R-Modell bestimmt wurden, da dieses in den meisten Fällen einen besseren Fit der Diffraktogramme ergab. Selbst bei großen Überschüssen an Sodiierungsreagenz konnte bei RT maximal ein Sodiierungsgrad von etwa 0.48 Na bei einer Reaktionszeit von 1 d bzw. von 0.56 Na bei einer Reaktionszeit von 7 d erzielt werden.

Die ermittelten Na-Gehalte zeigen keine starken Abweichungen zwischen den verschiedenen Modellen. Bei Betrachtung aller bei der Koverfeinerung verwendeten 25 Ansätze weichen die Mittelwerte der Na-Gehalte um weniger als 0.01 voneinander ab. Bei geringen Mengen an Na<sub>2</sub>S scheint die Reaktion noch eher gemäß Gleichung 3.1 abzulaufen, während für höhere Mengen eher die Reaktion gemäß Gleichung 3.2 dominiert.



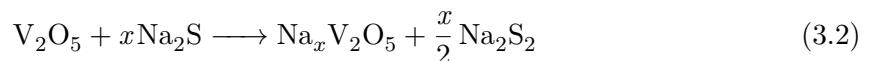
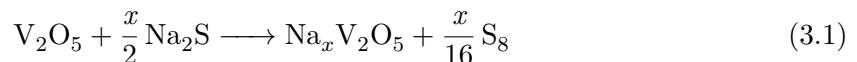
**Abbildung 3.4.:** Ausschnitt ausgewählter Diffraktogramme von RT-Ansätzen (1 d) zur Synthese von  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  inklusive  $hkl$ -Marker von  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Relative Stoffmenge der Zugabe an  $\text{Na}_2\text{S}$  entsprechend dem Ansatz  $\text{V}_2\text{O}_5 + x_{max}/2 \text{Na}_2\text{S}$  mit  $x_{max} = 0.2$  (jbb112),  $x_{max} = 0.5$  (jbb069),  $x_{max} = 1$  (jbb066),  $x_{max} = 2$  (jbb072) und  $x_{max} = 4$  (jbb103, jbb106, jbb110).

**Tabelle 3.5.:** Mittlere Na-Gehalte der Ansätze mit  $st\text{-}\text{V}_2\text{O}_5$  bei RT-Umsetzung für 1 d bzw. 7 d in Abhängigkeit der verwendeten Modelle.

	Probe	$x_{max}^a$	$\bar{x}(2R)^b$	$\bar{x}(3R)^b$	$\bar{x}(5R)^b$	$\bar{x}(5Ra)^b$
1 d	jbb112	0.2	0.122	0.116	0.114	0.116
	jbb069	0.5	0.322	0.315	0.309	0.315
	jbb066	1	0.493	0.486	0.477	0.487
	jbb072	2	0.488	0.481	0.475	0.478
	jbb103	4	0.262	0.235	0.238	0.240
	jbb106	4	0.271	0.241	0.243	0.244
	jbb110	4	0.390	0.375	0.371	0.372
7 d	jbb070	1	0.570	0.561	0.562	0.570
	jbb111	2	0.499	0.487	0.483	0.487

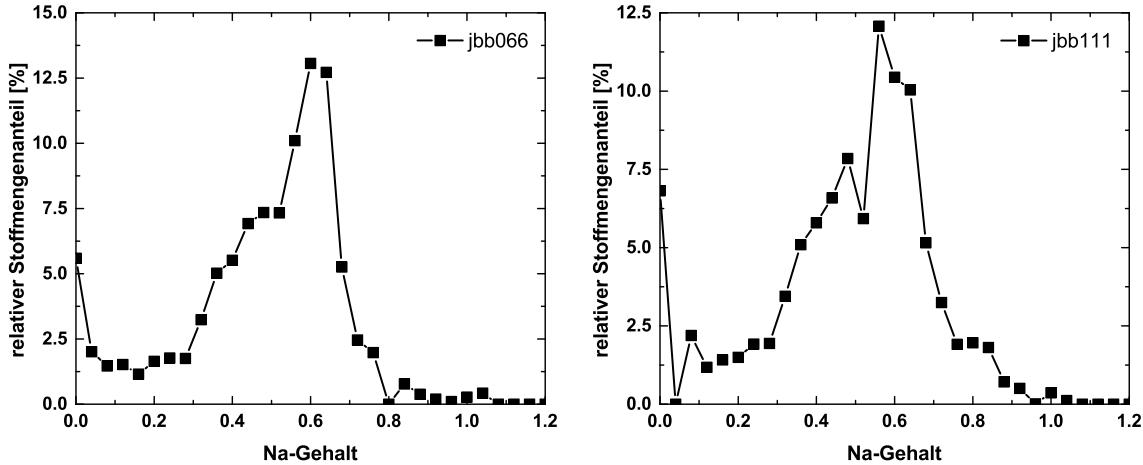
<sup>a</sup>  $x_{max}$ : Maximaler Na-Gehalt, der erzielt werden kann, wenn das  $\text{S}^{2-}$  des eingesetzte  $\text{Na}_2\text{S}$  komplett zu  $\text{S}_8$  oxidiert wird.

<sup>b</sup>  $\bar{x}$ : Mittlerer Na-Gehalt, der sich aus den Phasenanteilen der Fraktionen im Multifraktionenmodell ergibt.



Hierbei ist jedoch nicht klar, ob bei einem starken Überschuss an  $Na_2S$  aufgrund von einer langsamen Interkalationschemie von Na in  $V_2O_5$  der Schwefel in  $Na_2S$  nur von -II auf -I oxidiert wird oder ob bereits entstandener Schwefel mit überschüssigem  $Na_2S$  zu  $Na_2S_2$  abreagiert und somit das Reduktionsvermögen des Sulfides verringert wird. Entsprechend lassen sich neben  $Na_xV_2O_5$  ebenfalls häufig überschüssiges  $Na_2S$ ,  $\alpha$ - $Na_2S_2$  und  $\beta$ - $Na_2S_2$  als Nebenphasen zuordnen oder es treten Fremdreflexe von bisher unidentifizierten Nebenphasen auf, bei denen es sich vermutlich ebenfalls um Polysulfide handelt, da diese bei Ansätzen, die mit EG und EtOH ausgewaschen wurden, nicht auftreten. Es handelt sich jedoch nicht um die in der Literatur beschriebenen Phasen von z. B.  $Na_2S$ ,  $Na_2S_2$  oder  $Na_2S_5$ . Elementarer Schwefel selbst konnte in keinem der hier beschriebenen Kolbenansätze kristallin detektiert werden. Die ausgewaschenen Proben, die kein Polysulfid mehr enthalten und somit keinen dominanten  $H_2S$ -Geruch aufweisen, riechen jedoch schwefelig. Die Produktsuspensionen wiesen häufig eine bläuliche Färbung auf, beim Abkühlen bzw. Absaugen an Luft fand ein Farbwechsel über grün hin zu gelb bis farblos statt. Dieser Farbwechsel ist für Alkalipolysulfide in polaren Lösemitteln in der Literatur bekannt. Die Blaufärbung wird hierbei  $S_3^{•-}$  zugeschrieben [83] und der Farbwechsel auf die Dimerisierung der Radikal anionen zurückgeführt. Die Produkte sind grünlich (geringer Alkaligehalt der Zielphase bzw. auch bei hohem (Poly-)Sulfidgehalt) bis schwarz (polysulfidfreie Proben und hoher Alkaligehalt).

Der um 0.13 höhere Alkaligehalt für einen der Ansätze mit  $x_{max}=4$  (jbb110) ist eventuell auf eine bessere Durchmischung des Ansatz zurückzuführen. Genaueres kann hierzu jedoch nicht gesagt werden, da die ersten beiden Ansätze reproduzierbar einen Alkaligehalt von etwa 0.24 geliefert haben. Auffällig ist darüber hinaus, dass es bei den  $Na_xV_2O_5$ -Phasen neben den Randphasen mit  $x=0$  und  $x=max$  (hiermit ist die Fraktion mit dem höchsten Na-Gehalt gemeint) scheinbar zu einer Bevorzugung von Fraktionen um einen Na-Gehalt von  $x \approx 0.40$  kommt, wie dies bei den Ansätzen jbb066, jbb072 und jbb110 durch ein weiteres, leicht angedeutetes Zwischenmaximum zu erkennen ist. In Abbildung 3.5 sind exemplarisch zwei charakteristische Verteilungskurven am Beispiel der Ansätze jbb066 und jbb111 dargestellt. Eine Reaktionszeiterhöhung bei Verwendung von *st*- $V_2O_5$  führt bereits bei RT dazu, dass sich der Anteil der sodiierten Fraktionen erhöht und die Menge an nicht umgesetztem  $V_2O_5$  sinkt, während gleichzeitig der Gesamtalkaligehalt steigt (jbb066:  $\bar{x}=0.48$  und jbb070:  $\bar{x}=0.56$ ), aber auch hier ist ein Stagnieren des Na-Gehalts bei einem höheren Angebot an  $Na_2S$  zu erkennen. Die Erhöhung der Temperatur von RT auf RF hat einen größeren Effekt. Es kommt nicht mehr zu einer Hemmung der Interkalation. Ein höheres Angebot an  $Na_2S$  führt auch zu einem höheren Alkaligehalt in der Zielphase. Trotz Verwendung von einem Äquivalent an  $Na_2S$  ( $x_{max}=2$ ) wird bei *st*- $V_2O_5$  aber nur  $\bar{x}=0.82$  erzielt (jbb074). Es liegen immer noch geringe Mengen nicht umgesetztes  $V_2O_5$  vor. Die Diffusion von Na ist vermutlich gehemmt, wodurch im Partikelinneren ein Na-armen  $V_2O_5$ -Kern verbleibt, der von einer Na-reichen  $Na_xV_2O_5$ -Hülle umgeben ist. Durch Aktivierung des Eduktes durch Kugelmahlen (*bm*- $V_2O_5$ ) bzw. durch Verwendung von *th*- $V_2O_5$  wird das thermodynamische Gleichgewicht aufgrund der höheren Reaktivität schneller erreicht; es liegen kein signifikanter Anteil einer Fraktion  $Na_xV_2O_5$  mit  $x=0$  mehr vor. Dies gilt jedoch scheinbar nur für  $x_{max}>0.5$ . Ein Vergleich von



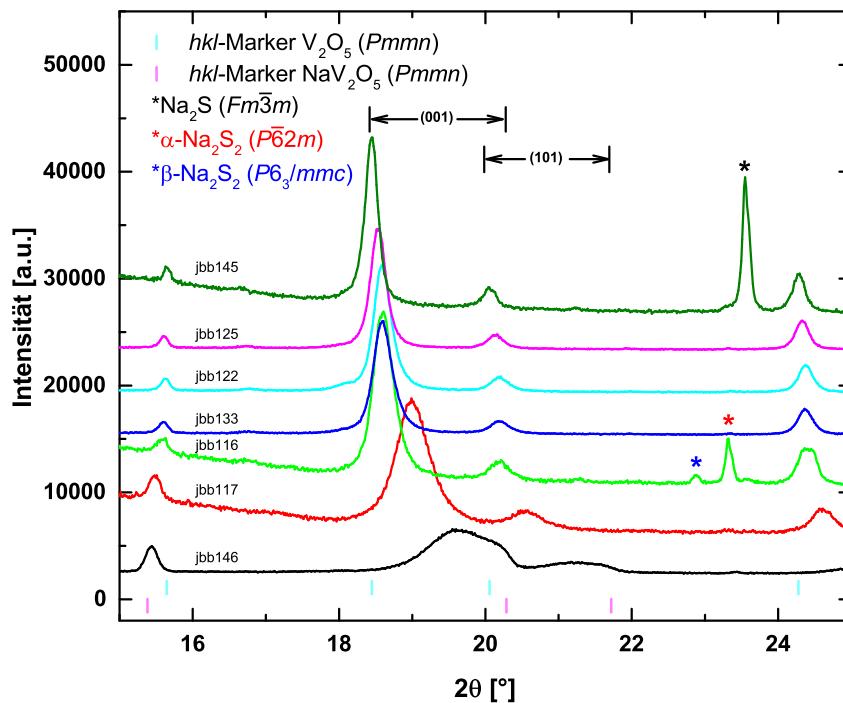
**Abbildung 3.5.:** Verteilungskurven der Ansätze jbb066 ( $x_{max} = 1$ ,  $\bar{x} = 0.477$ ) und jbb111 ( $x_{max} = 2$ ,  $\bar{x} = 0.483$ ).

jbb069 (*st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RT, 1d:  $\bar{x} = 0.31$ ) mit jbb108 (*bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RF, 1d:  $\bar{x} = 0.33$ ) zeigt, dass trotz Erhöhung der Reaktivität durch Temperaturerhöhung und Aktivierung durch Kugelmahlen weder ein signifikanter Unterschied im Gesamtalkaligehalt noch in der Fraktionenverteilung erzielt wird. Die ermittelten Na-Gehalte der durchgeführten RF-Ansätze sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Bei einer Reaktionszeit von 1 d wird mit *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $x_{max} = 2$ ) ein Alkaligehalt von  $\bar{x} \approx 0.84$  erhalten, der mit *st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erst nach längerer Reaktionszeit erzielt wurde (vergleiche jbb084 und jbb074). Bei der Verwendung von *st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegen jedoch teilweise Fraktionen mit höherem Alkaligehalt als bei *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor, dafür jedoch auch etwas nicht sodiertes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Tabelle 3.6.:** Mittlere Na-Gehalte der Ansätze bei Umsetzung von unterschiedlich vorbehandeltem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter RF in Abhängigkeit der verwendeten Modelle.

	Probe	$x_{max}$	$\bar{x}$ (2R)	$\bar{x}$ (3R)	$\bar{x}$ (5R)	$\bar{x}$ (5Ra)	Zeit [d]
<i>st</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	jbb073	2	0.651	0.641	0.671	0.675	1
	jbb085	4	0.733	0.713	0.721	0.734	1
	jbb074	2	0.804	0.798	0.822	0.826	7
<i>bm</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	jbb108	0.5	0.347	0.340	0.333	0.337	1
	jbb084	2	0.802	0.810	0.838	0.830	1
	jbb088	4	0.954	0.953	0.956	0.956	1
	jbb098	4	0.974	0.975	0.979	0.979	7
<i>th</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	jbb146	0.5	0.380	0.386	0.383	0.386	1
	jbb146a	0.5	0.405	0.411	0.407	0.412	1
	jbb117	1	0.657	0.669	0.700	0.702	1
	jbb116	2	0.883	0.890	0.908	0.906	1
	jbb122	2	0.914	0.918	0.938	0.939	1
	jbb125	2	0.930	0.933	0.950	0.952	1
	jbb133	2	0.894	0.898	0.922	0.924	1
	jbb145	2+2	0.997	0.997	0.999	0.999	1
	jbb145a	2+2	0.998	0.993	0.992	0.993	1

Am reaktionsfreudigsten ist  $th$ - $V_2O_5$ , das in Sodiierungsversuchen durchweg höhere Na-Gehalte erzielt als die anderen Versuchsreihen. Ausschnitte der Diffraktogramme der Ansätze sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu den RT-Ansätzen mit  $st$ - $V_2O_5$  (siehe Abbildung 3.4) mit Ausnahme von jbb146 keine Fraktion  $Na_xV_2O_5$  mit  $x=0$  vorhanden ist. Für  $x_{max}=2$  wurden im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Ansätze und der Genauigkeit der Modelle Alkaligehalte von  $\bar{x}=0.91$  bis 0.95 erzielt. Der Alkaligehalt kann auch auf 1 erhöht werden, wenn eine bereits über chemische Sodiierung erhaltene Probe (jbb133:  $\bar{x}=0.92$ ) nach Auswaschen der Polysulfide erneut mit  $Na_2S$  umgesetzt wird (jbb145:  $\bar{x}=1.00$ ). Nach Auswaschen der Polysulfide mit EG und EtOH (jbb145a) scheint der Alkaligehalt leicht zu sinken ( $\bar{x}=0.99$ ). Dies könnte jedoch auch in der Genauigkeit des Modells begründet sein. Trotz der Steigerung der Reaktivität des eingesetzten  $V_2O_5$  wird zur Interkalation von einem Na ein Äquivalent  $Na_2S$  statt einem halben Äquivalent benötigt.<sup>2</sup> Das Diffraktogramm des Ansatzes jbb146, der einen Na-Gehalt von  $\bar{x}=0.39$  aufweist, zeigt eine sehr breite Verteilung an unterschiedlichen Fraktionen. Interessanterweise steigt der Alkaligehalt von jbb146 auf jbb146a von  $\bar{x}=0.39$  auf  $\bar{x}=0.41$ . Hierbei wurde das gewaschene Produkt lediglich erneut in  $CH_3CN$  ohne Zugabe von  $Na_2S$  unter RF gerührt, um zu überprüfen, ob eine engere Fraktionenverteilung erzielt werden kann. Dies war nicht wirklich der Fall. Bei einem Unterschied von 0.02 Na kann entweder die Genauigkeit des Modells ursächlich sein oder



**Abbildung 3.6.:** Ausschnitt ausgewählter Diffraktogramme von RF-Ansätzen (1d) mit  $th$ - $V_2O_5$  zur Synthese von  $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$  inklusive  $hkl$ -Marker von  $NaV_2O_5$  und  $V_2O_5$ . Relative Stoffmenge der Zugabe an  $Na_2S$  entsprechend dem Ansatz  $V_2O_5 + \frac{x_{max}}{2} Na_2S$  mit  $x_{max}=0.5$  (jbb146)  $x_{max}=1$  (jbb117),  $x_{max}=2$  (jbb116, jbb133, jbb122, jbb125)  $x_{max}=2+2$  (jbb145).

<sup>2</sup>Dies ist insbesondere in Hinblick auf das nachfolgende Kapitel zu  $\gamma$ - $Na_xV_2O_5$  interessant.

ein unvollständiges Auswaschen des Sodiiierungsreagenz und der Nebenprodukte im ersten Reaktionsschritt. Diese mittlere Zusammensetzung entspricht etwa dem Zwischenmaximum, das unter anderem beim RT-Ansatz mit *st*- $V_2O_5$  jbb066 beobachtet wurde. Diese Fraktion ließ sich folglich durch eine höhere Reaktivität des eingesetzten  $V_2O_5$  nicht isolieren oder auch nur zu einer deutlich geringeren Verteilungsbreite an Na-Gehalt hinführen. Die Bildungsenergien der  $Na_xV_2O_5$ -Phasen um diese Zusammensetzung scheinen recht ähnlich zu sein, weshalb sie hier koexistieren. Dies unterstreicht die Annahme eines Kontinuums zwischen den Randphasen  $V_2O_5$  und  $NaV_2O_5$ , wobei es jedoch eine klare Bevorzugung bestimmter Na-Gehalte zu geben scheint. Diese breitere Verteilung bei Na-Gehalten zwischen  $x = 0.3$  und  $x = 0.4$  deckt sich mit Untersuchungen von Muller-Bouvet *et al.* [84] an elektrochemisch sodiiertem  $\alpha$ - $V_2O_5$ . Muller-Bouvet *et al.* [84] beobachten einen ähnlich welligen Verlauf der *b*-Achse mit zunehmender Na-Interkalation. Für die *a*- und *c*-Achse beobachten diese jedoch ein anderes Verhalten. Bei geringen Na-Gehalten bis etwa 0.3 wird dort keine signifikante Erhöhung der *c*-Achse beobachtet, für Gehalte zwischen 0.4 und 0.8 steigt diese stark an und darüber wächst die Achse langsamer. Für das Sinken der *a*-Achse mit zunehmender Na-Interkalation beobachten sie ein ähnliches Verhalten zur *c*-Achse. Muller-Bouvet *et al.* [84] gehen jedoch auch nicht von einem linearen Anstieg des Zellvolumens für das System  $V_2O_5$ – $NaV_2O_5$  aus. Eine Randbedingung, die in der hier vorliegenden Arbeit mangels ausreichend belastbarer Daten zur Quantifizierung der Na-Gehalte des  $Na_xV_2O_5$  über andere Verfahren getroffen wurde, um ein Fraktionenmodell aufzustellen zu können. Es werden in deren Veröffentlichung ebenfalls keine Aussagen zur Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen getroffen. Es wurden lediglich Metrikparameter für verschiedene Zusammensetzungen dokumentiert, wobei insbesondere die anisotrope Reflexverbreiterung von den mittleren Zusammensetzungen  $Na_{0.3}V_2O_5$  und  $Na_{0.4}V_2O_5$  in Abbildung 4 der angegebenen Publikation nicht ausreichend mit einer normal parametrisierten Phase (isotroper Realbau) beschrieben werden kann.

Aufgrund des Erscheinungsbildes, dass Fraktionen mit einem Na-Gehalt um 0.3 bis 0.4 und 0.5 bis 0.6 häufiger auftreten, wurde aus dem 2R-Modell durch eine zusätzliche Referenz  $Na_{0.50}V_2O_5$  das 3R-Modell erstellt, welches sich, wie in Abbildung A.1 im Anhang zu erkennen ist, insbesondere durch einen Knick im Verlauf der *b*-Achse auszeichnet. Mit dem 5R-Modell wurde dem vermehrten Auftreten von Fraktionen um 0.3 bis 0.4 durch die Implementierung einer Referenz  $Na_{0.33}V_2O_5$  Rechnung getragen, während die zusätzliche Referenz  $Na_{0.80}V_2O_5$  eingeführt wurde, um eine noch höhere Flexibilität der Metrikparameterverläufe zu ermöglichen. Dies führt zu einem Zickzack-Muster, welches insbesondere bei der *a*-Achse stark ausgeprägt ist. Neben dem Modell 5R wurde bei der Koverfeinerung der 25 Ansätze ebenfalls das Modell 5Ra verwendet. Hierbei wurden, wie bereits erwähnt, die Atomlagen der zusätzlichen Referenzen nicht mehr zwischen  $V_2O_5$  und  $NaV_2O_5$  linear interpoliert, sondern die Atomlagen verfeinert. Dies liefert bei der Bestimmung der Na-Gehalte keine starken Unterschiede zum Modell 5R, dennoch wurde aufgrund der Ungenauigkeit der somit bestimmten Atomlagen, für alle weiteren Ansätze in Kapitel 3.1.2.2 nur noch das Modell 5R zur Bestimmung der Na-Gehalte verwendet. Trotzdem sollen die Strukturen der „Referenzen“ nach dem Modell 5Ra hier kurz diskutiert werden. Bei Betrachtung der verfeinerten Atomlagen der Referenzen  $Na_{0.33}V_2O_5$ ,  $Na_{0.50}V_2O_5$

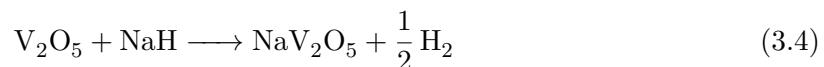
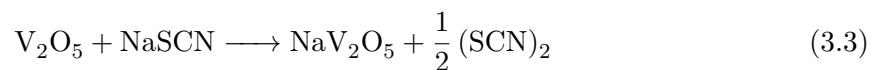
und  $Na_{0.80}V_2O_5$  zeigt sich, dass sich die Koordinationssphäre des Na verändert. Im Falle von  $NaV_2O_5$  wird in der Literatur von einer trigonal prismatischen Umgebung gesprochen. Bei Aufweiten der Koordinationssphäre kann auch ein zweifach überkapptes Prisma angenommen werden, bei dem die Kappen sehr weit entfernt sind. Im Falle der anderen Referenzen wandern die Kappen ( $O_3$ ), wie in Tabelle 3.7 an den Na–O-Bindungsabständen zu erkennen ist, näher auf das Na zu, während die anderen O-Atome weiter weg wandern. Dieses Verhalten beeinflusst zusätzlich die Verkippung der Vanadatschichten. Die Winkel zwischen  $O_3$ – $O_1$ – $O_3$ , wobei es sich um die etwa auf einer Geraden entlang der  $a$ -Achse verlaufenden O-Atome zweier verknüpfter  $VO_5$ -Pyramiden handelt, fluktuieren von  $V_2O_5$  zu  $NaV_2O_5$  zwischen 179.91 Å und 174.16 Å. Hierbei bildet sich quasi das gleiche Zickzack-Muster ab wie der Verlauf der  $a$ -Achse der Fraktionen, die im Anhang A.1 in Abbildung A.2<sup>3</sup> dargestellt ist. Je spitzer der Winkel zwischen diesen Atomen ist, desto stärker wird die Achse gestaucht. Für die  $c$ -Achse hat dies genau den gegenläufigen Effekt, der jedoch aufgrund der geringeren Ausdehnung der Achse nicht so stark ausgeprägt ist. Diese Verkippung der Vanadatschichten ist auch der Grund, weshalb die verkappenden  $O_3$ -Atome näher an das Na koordinieren und die  $O_2$ -Atome weiter weg wandern. Diese scheinbare Verkappung von Na könnte auch nur vorgetäuscht werden. Gegebenenfalls auftretende Übergangszustände oder Ordnungsphänomene (Na *vs.* Defekt) könnten möglicherweise auch eine komplexere Beschreibung der Na-Positionen erfordern, z. B. in Form von split-Positionen. Hierdurch könnte sich auch die Beschreibung der Polyeder, wie die Kappenbildung, verändern. Die Diffraktogramme liefern jedoch nicht genug Informationen, um ein derartiges Modell zu untersuchen.

**Tabelle 3.7.:** Na–O-Bindungsabstände in den  $Na_xV_2O_5$ -Referenzen.

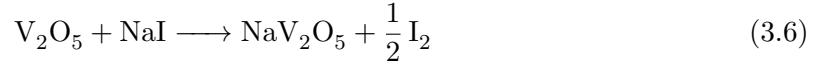
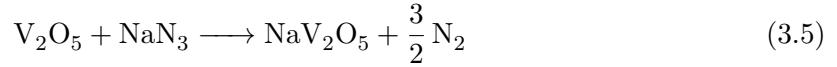
	$NaV_2O_5$	$Na_{0.80}V_2O_5$	$Na_{0.50}V_2O_5$	$Na_{0.33}V_2O_5$
$d(Na1 – O1) \times 2$	2.38	2.54	2.30	2.39
$d(Na1 – O2) \times 4$	2.56	2.65	2.65	2.64
$d(Na1 – O3) \times 2$	2.65	2.61	2.58	2.61

### 3.1.2.2. Sonstige Sodiierungsversuche

Neben den klassischen Reaktionen mit  $Na_2S$  in  $CH_3CN$  wurden ebenfalls Sodiierungsversuche von *st*- $V_2O_5$  mit weiteren potentiellen Sodiierungsreagenzien bei RT durchgeführt.  $NaSCN$ ,  $NaH$ ,  $NaN_3$  und  $NaI$  zeigten bei der Verwendung eines Äquivalents Sodiierungsreagenz unter Annahme der Gleichungen 3.3 bis 3.6 keine signifikante Na-Interkalation in die Wirtsstruktur  $V_2O_5$ :  $\bar{x} \leq 0.009$  im Vergleich zu  $\bar{x} = 0.45$  für den analogen  $Na_2S$ -Ansatz (jbb066).



<sup>3</sup>Der Metrikparameterverlauf der Modelle 5R und 5Ra unterscheidet sich nicht signifikant.

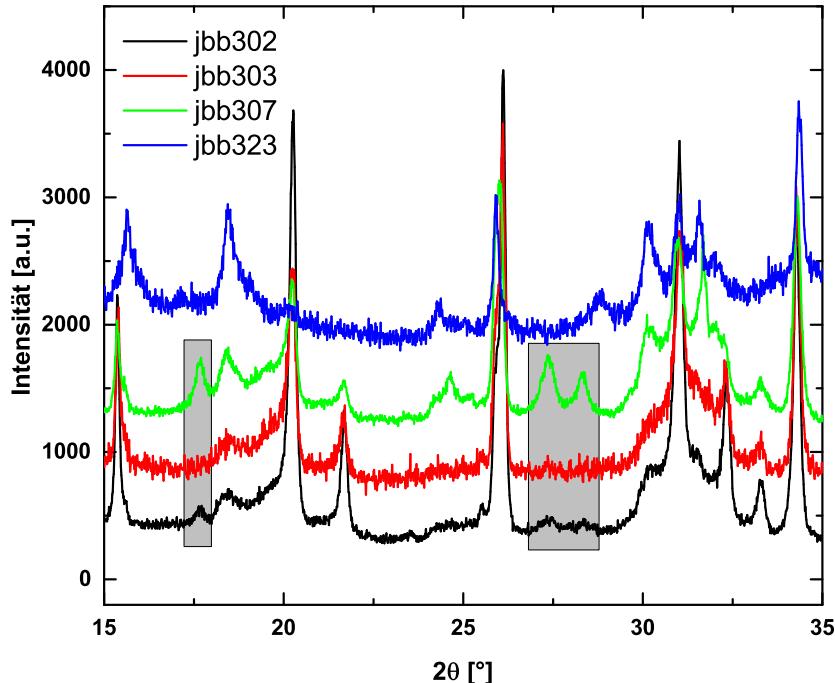


Ein RF-Ansatz mit *th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NaI, das ein bekanntes Sodiierungsreagenz zur Synthese von *t*-NaFePO<sub>4</sub> aus FePO<sub>4</sub> ist [64], lieferte mit  $\bar{x} = 0.101$  einen etwas höheren, aber immer noch sehr niedrigen Sodiierungsgrad trotz Verwendung des reaktiveren *th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aufgrund dieser geringen Sodiierung im Vergleich zum analogen Ansatz mit Na<sub>2</sub>S (jbb117:  $\bar{x} = 0.700$ ) wurde darauf verzichtet, weitere Versuche mit diesen Na-Verbindungen durchzuführen.

Bei der Verwendung von Natriumnaphthalid als Sodiierungsreagenz werden die in Tabelle 3.8 aufgeführten Sodiierungsgrade erhalten. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass aus nicht geklärten Gründen teilweise sehr große Mengen an NaVO<sub>3</sub> als Nebenphase (bis zu 20 Gew.-%) aufgetreten sind. Darüber hinaus war mit steigender NaNaph-Menge ein zunehmender Intensitätseinbruch zu beobachten, wie in Abbildung 3.7<sup>4</sup> zu erkennen ist. Entgegen der Aussagen von Muller-

**Tabelle 3.8.:** Mittlere Na-Gehalte der Ansätze Na<sub>*x*</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit NaNaph.

Probe	<i>x</i> <sub>max</sub>	$\bar{x}$	Temperatur
jbb302	0.7	0.267	RT
jbb303	1	0.344	RT
jbb307	1	0.521	RF
jbb323	2	0.801	RF



**Abbildung 3.7.:** Vergleich der Diffraktogramme der Umsetzungen von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit NaNaph. Die intensivsten Reflexe der Nebenphase NaVO<sub>3</sub> (C2/c) sind grau unterlegt.

Bouvet *et al.* [84], die das System elektrochemisch untersucht haben, kann somit trotz des starken Reduktionsmittels keine Sodiierung der  $\alpha$ - $V_2O_5$ -Wirtsstruktur bzw. von  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  über einen Na-Gehalt von 1 beobachtet werden. Hierbei berichten diese nämlich, dass sich unter annähernder Metrikkonstanz und Strukturerhalt weiterhin Na in  $Na_xV_2O_5$  von  $x=1$  bis etwa  $x=1.6$  interkalieren lässt. Auffällig ist hierbei, dass auch bei Muller-Bouvet *et al.* [84] zu beobachten ist, dass die Diffraktogramme bei höheren Na-Gehalten bei annähernd konstanter Intensität zunehmend verrauschter aussehen. Dies legt nahe, dass irgendeine Art von Normierung der Beugungsdaten stattgefunden hat, ohne das dies im Text erwähnt wurde. Es ist somit möglich, dass diese eigentlich ebenfalls einen starken Intensitätseinbruch bei Interkalation von mehr als einem Na beobachten. Hierbei ist anzunehmen, dass das zusätzliche Na nicht etwa in die ursprüngliche Wirtsstruktur interkaliert wird, sondern eine andere Phase entsteht, die vermutlich die Amorphisierung bedingt. Eine Interkalation von mehr als einem Na in  $\alpha$ - $V_2O_5$  müsste aufgrund der Größe des Na durchaus mit einer stärkeren Metrikänderung einhergehen, da hierbei eine neue Wyckoffposition besetzt werden müsste. Wie in Kapitel 1.2.1 in Abbildung 1.6 zu erkennen ist, gibt die Struktur eigentlich keine weitere Na-Position unter Strukturerhalt her. Es sei hierbei erwähnt, dass mittels des in dieser Arbeit verwendeten Fraktionenmodells zwar durchaus Fraktionen mit einem Na-Gehalt über 1 bei der Anpassung von Proben mit hohem Na-Gehalt wahrgenommen werden, die Ursache hierfür liegt jedoch darin, dass bei Proben, die einen anderen Realbau aufweisen als die Proben in der Koverfeinerung, nämlich Proben, die kleinere Kristallite und mehr Mikroverzerrung aufweisen, die Fraktionen mit höherem Na-Gehalt genutzt werden, um den Realbau zu modulieren. In den Versuchen mit NaNaph kann nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell aufgrund von Feuchtigkeit - trotz des inerten Arbeitens - sich gegebenfalls geringe Mengen NaOH gebildet haben, die die Na-Vanadate zersetzen und somit ebenfalls zur Amorphisierung beitragen.

Neben  $CH_3CN$  wurden ebenfalls andere Lösemittel mit höheren Siedepunkten eingesetzt. Für EGDEE wurde bei der Verwendung eines halben Äquivalentes  $Na_2S$  ein Sodiierungsgrad von  $\bar{x}=0.852$  erhalten. Dieser Sodiierungsgrad ist zwar höher als im Falle des analogen Ansatzes mit  $CH_3CN$  (jbb117:  $\bar{x}=0.700$ ), auch hier wurde jedoch ein Intensitätseinbruch, der auf eine Amorphisierung hindeutet beobachtet. Gleiches wurde bei der Verwendung von DEGDEE beobachtet. Für die Zielstöchiometrien  $Na_xV_2O_5$  mit  $x_{max}=2/3$  bzw.  $x_{max}=2$  wurden Sodiierungsgrade von  $\bar{x}=0.947$  bzw.  $\bar{x}=0.970$  beobachtet. Auffällig ist hierbei neben des erwähnten Intensitätseinbruches, dass  $\bar{x} \geq x_{max}$  für  $x_{max}=2/3$  beobachtet wurde. Dies ist ein Hinweis für eine Amorphisierung von  $V_2O_5$ . Die genaue Ursache hierfür ist nicht bekannt und müsste durch weitere Versuche ergründet werden. Im Falle von EGDEE könnte es damit zusammenhängen, dass das Lösemittel im Vorfeld nicht getrocknet wurde, im Falle von DEGDEE können geringe Wassermengen jedoch keine Begründung sein, da das Lösemittel statisch mit Molsieb getrocknet wurde.

Neben den Umsetzungen über Nacht im Lösemittel wurden ebenfalls tribochemische Umsetzungen mit  $V_2O_5$  und  $Na_2S$  in 10 mL absolutiertem  $CH_3CN$  durch Vermahlen für 2 h in

<sup>4</sup>Um einen korrekten Eindruck des Intensitätseinbruchs zu gewährleisten, wurde die Intensität von jbb303, da es sich hierbei um eine Kurzzeitmessung handelt, um den Faktor 5 erhöht und die Intensität von jbb323, da es sich hierbei um eine Messung im Domprobenträger handelt, um den Faktor 2.5 erhöht.

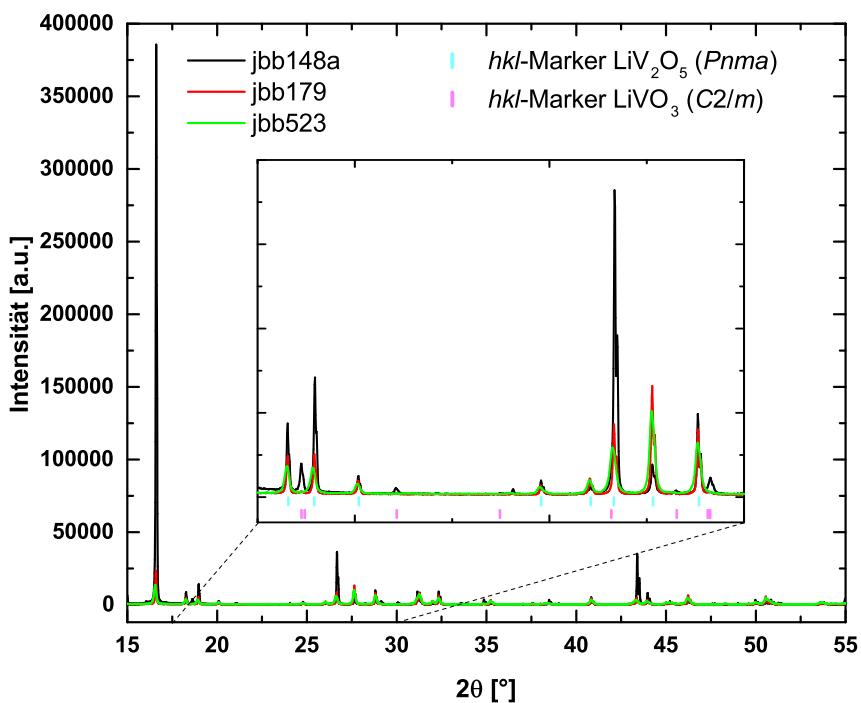
der Kugelmühle durchgeführt. Die erhaltenen Sodiierungsgrade sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Bei der ersten Angabe zu jedem Ansatz handelt es sich um Messpräparate, bei denen direkt nach dem Kugelmahlvorgang geringe Mengen der Probensuspension auf Si-Einkristallträger aufgetropft und nach Verdampfen vermessen wurden. Bei der zweiten Angabe  $\bar{x}_2$  (sofern vorhanden) handelt es sich um eine Standardprobenmessung nach Verdampfen des Lösemittels im Falle von jbb101a und jbb102a und um Messungen der mit EtOH gewaschenen Ansätze im Falle von jbb531a und jbb532a. Es ist zu erkennen, dass allein durch den Mahlvorgang eine Interkalation von Na in die  $V_2O_5$ -Wirtsstruktur stattfindet. Bei geringen  $Na_2S$ -Mengen unter Verwendung von *st*- $V_2O_5$  gilt  $\bar{x} \approx x_{max}/2$ . Bei höheren  $Na_2S$ -Mengen ist selbst bei der Verwendung von *th*- $V_2O_5$  eine Stagnation der Interkalation zu erkennen. Hierbei ist erwähnenswert, dass trotz des Auswaschversuches mit EtOH bei den hohen  $Na_2S$ -Mengen unter anderem größere Mengen an  $Na_8(S_2O_3)_4 \cdot 5 H_2O$  und ein steigender Anteil von unbekannten, vermutlich ebenfalls auf Schwefel basierenden Nebenphasen vorliegen. Bei den geringen  $Na_2S$ -Menge kristallisiert ebenfalls mit der Zeit (jbb101 zu jbb101a etc.) elementarer Schwefel aus, da die Ansätze nicht mit  $CS_2$  gewaschen wurden. Es ist ebenfalls auffällig, dass der Alkaligehalt mit Ausnahme des ersten Ansatzes nach Verdampfen des Lösemittels bzw. nach Auswaschen leicht zunimmt. Dies spricht dafür, dass auch beim Homogenisieren per Hand im Achatmörser, wie dies beispielsweise bei der Probe jbb102a nach dem Verdampfen des Lösemittels geschehen ist, noch eine Reaktion eintritt. Bei den Ansätzen jbb531a und jbb532a wurde der kugelmahlene Ansatz gar etwa 30 min in größeren Mengen EtOH gerührt, um überschüssiges (Poly-)Sulfid auszuwaschen, was scheinbar ebenfalls zu einer weiteren Interkalation führt. Trotz eines großen Angebotes an  $Na_2S$  steigt der Alkaligehalt nicht bis auf  $Na_{\approx 1}V_2O_5$  an, wie dies zumindest bei Kolbenansätzen unter RF mit *th*- $V_2O_5$  möglich ist. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass die Mahlbecher während der tribochemischen Reaktion eventuell nicht luftdicht sind und die Reduktion von größeren Mengen  $V^{5+}$  an Luft nicht möglich ist, weshalb die Festkörpersynthese von  $NaV_2O_5$  auch in Kieselglasampullen durchgeführt wird. Bei Verwendung von *th*- $V_2O_5$  wird mit  $\bar{x} \approx 0.61$  jedoch ein höherer Sodiierungsgrad erhalten als bei den RT-Kolbenansätzen bei gleichem  $x_{max}$  (*st*- $V_2O_5$ , 24 h) mit  $0.24 \lesssim \bar{x} \lesssim 0.37$ . Unter der Annahme, dass die Mahlbecher während des Mahlprozesses luftdicht verschlossen sind, scheint der Energieeintrag durch die höhere Temperatur bei Ansätzen unter RF im Kolben größer zu sein als durch Kugelmahlen. Hierbei wäre jedoch zu untersuchen, ob bei einer Mahldauer von 24 h statt 2 h eventuell höhere Na-Gehalte erzielt werden können.

**Tabelle 3.9.:** Mittlere Na-Gehalte der tribochemischen Ansätze  $Na_xV_2O_5$ .

Probe	$x_{max}$	$\bar{x}$	$\bar{x}_2$	Edukt
jbb101	0.2	0.069	0.056	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb102	0.5	0.269	0.289	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb104	1	0.310	-	<i>st</i> - $V_2O_5$
jbb531	2	0.601	0.660	<i>th</i> - $V_2O_5$
jbb532	4	0.577	0.609	<i>th</i> - $V_2O_5$

### 3.2. $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ und verwandte Verbindungen

Bei der Synthese von  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ausgehend von  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.95, 1$ ) wurden zwei Synthesemethoden für die Li-Verbindung untersucht. Eine klassische Festkörpersynthese (bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) und die Synthese über eine TT-Synthese, bei der zunächst  $\delta\text{-LiV}_2\text{O}_5$  über die Umsetzung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Li}_2\text{S}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter Rückfluss hergestellt wurde, das anschließend bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  umgewandelt wurde. Bei der Festkörpersynthese bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  wird ein stark texturiertes Messpräparat erhalten, während über die TT-Synthese ein weniger texturiertes und feinkristallineres Messpräparat erhalten wird, wie dies in Abbildung 3.8 zu erkennen ist. Bei der höheren Temperatur zur Synthese von  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  wird neben der Zielphase ebenfalls ein hoher Phasenanteil an  $\text{LiVO}_3$  und  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  erhalten. Erneutes Umsetzen vermindert den Anteil von  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  auf unter 1 Gew.-%, es verbleiben jedoch etwa 12 Gew.-%  $\text{LiVO}_3$ . Dies legt den Verdacht nahe, dass das eingesetzte  $\text{V}_2\text{O}_5$  ausgehend von  $\text{V}_2\text{O}_5$  noch nicht vollständig zu  $\text{V}^{3+}$  reduziert war. Bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Zielstöchiometrie von  $\text{Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$  hingegen wird ein weniger stark texturiertes Messpräparat mit weniger als 2 Gew.% Nebenphase ( $\text{LiVO}_3$ ) erhalten. Ein Vergleich der Metrikparameter sowie Kristallitgrößen der eigenen Synthesen mit Literaturdaten von  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  sind in Tabelle 3.10 aufgeführt. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung.



**Abbildung 3.8.:** Ausschnitte der Diffraktrogramme der  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Synthesen bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (schwarz),  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (rot) und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (hellgrün) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  (Pnma, cyan) und  $\text{LiVO}_3$  (C2/m, magenta).

Beide festkörperchemisch dargestellten Li-Verbindungen wurden mehrmals mit Brom in  $\text{CH}_3\text{CN}$  für mehrere Tage umgesetzt, bis eine möglichst vollständige Delithiierung erreicht wurde. Die unvollständige Delithiierung wurde daran festgemacht, dass röntgenographisch

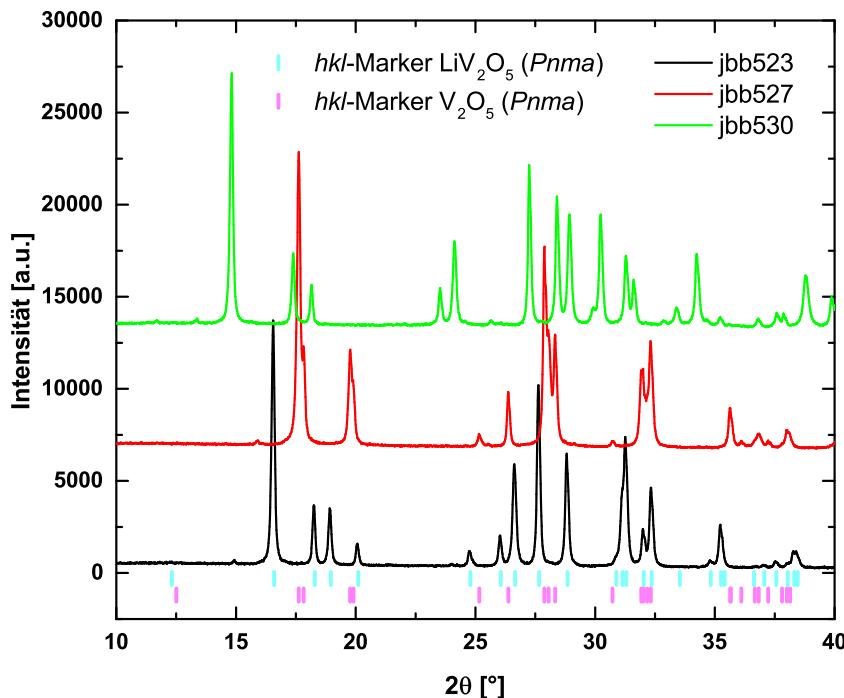
**Tabelle 3.10.:** Verfeinerte Metrikparameter sowie Kristallitgrößen von  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Parameter	jbb148a	jbb179	jbb523	[30]
$a$ [Å]	9.70307(11)	9.69839(4)	9.69355(9)	9.702(5)
$b$ [Å]	3.60725(5)	3.60697(2)	3.60579(4)	3.607(2)
$c$ [Å]	10.66430(6)	10.66966(5)	10.67936(11)	10.664(6)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	373.265(7)	373.244(3)	373.275(6)	373.2
$L_{vol}$ [nm]	758(60)	280(7)	76(1)	—

mehrere Fraktionen  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  angepasst werden konnten, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Bei der Delithiierung des bei niedrigen Temperaturen dargestellten, eher nanokristallinen  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  konnte hingegen nach 18 h eine nahezu vollständige Delithiierung (jbb527) erzielt werden. Dies ist vermutlich auf die geringere Kristallitgröße des Eduktes und somit kürzeren Diffusionswege zurückzuführen. Die Metrikparameter der Produkte im Vergleich zu Literaturdaten sowie die Kristallitgrößen sind in Tabelle 3.11 aufgeführt. Die Metrikparameter zeigen eine gute Übereinstimmung. Einzig das Zellvolumen von jbb527 ist noch etwas höher. Dies zeichnet sich durch eine etwas kleinere  $a$ - und etwas höhere  $c$ -Achse aus, was in Einklang mit der (De-)Interkalation von Li zwischen die entlang der  $c$ -Achse gestapelten Vanadatschichten ist. Bei einer Volumendifferenz von etwa 15 Å<sup>3</sup> zwischen  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  und  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  kann es sich hierbei jedoch nicht um große Mengen Li handeln. Die Kristallitgrößen aller Ansätze sind gesunken. Hierbei zeigt sich die stärkste Verringerung der Kristallitgröße bei den beiden Ansätzen, bei denen die Li-Verbindung über eine HT-Synthese dargestellt wurde, während bei der anderen Synthesemethode durch den Delithiierungsvorgang nur eine geringfügige Erniedrigung der Kristallitgröße von 76(1) nm auf 72(1) nm zu beobachten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es bei dem HT-Material aufgrund der Spannungen durch die Zellvolumenreduktion stärker zum Aufbrechen der Kristallite kommt. Im Falle der TT-Synthese liegt bereits vor dem Delithiierungsvorgang feineres, stärker verzerrtes Material vor, das die Spannungen besser kompensieren kann. Durch die chemische Interkalation von Na mittels NaI oder Na<sub>2</sub>S wurde unabhängig von der Sodiiierungsreagenz eine zu  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  und  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  isotype Verbindung erhalten, wie in Abbildung 3.9 am Beispiel der TT-Syntheseroute zu erkennen ist. Die Metrikparameter der isotypen Na-Verbindungen sind in Tabelle 3.12 im Vergleich zu Literaturdaten aufgeführt. Nach Abschluss der eigenen Experimente zur

**Tabelle 3.11.:** Verfeinerte Metrikparameter sowie Kristallitgrößen von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Parameter	jbb154a	jbb179f	jbb527	[31]
$a$ [Å]	9.95121(36)	9.94682(13)	9.94297(13)	9.9461(3)
$b$ [Å]	3.58501(10)	3.58468(4)	3.58459(5)	3.5852(1)
$c$ [Å]	10.03915(12)	10.04204(13)	10.06033(15)	10.0423(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	358.149(17)	358.060(8)	358.565(9)	358.096
$L_{vol}$ [nm]	213(4)	123(3)	72(1)	—



**Abbildung 3.9.:** Ausschnitt der Diffraktrogramme der  $A_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Synthesen am Beispiel der TT-Synthese inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  (Pnma, cyan) und  $\gamma$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  (Pnma, magenta).

Synthese von  $\gamma'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wurde die elektrochemische Synthese der Verbindung von Renard *et al.* [85, 86] publiziert. Die Metrik variiert nur leicht zwischen den verschiedenen Ansätzen und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Sowohl  $\text{NaI}$  als auch  $\text{Na}_2\text{S}$  sind als Sodiiierungsreagenz von  $\gamma'$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  geeignet. Für den Ansatz jbb156a ergibt sich gemäß AAS ein Na-Gehalt von 0.92. Dies deutet auf einen Na-Unterschuss in der Verbindung hin. Ein leichter Alkaliunterschuss wird durch die in Tabelle 3.13 aufgeführten, gemittelten Bindungsabstände der Produkte der TT-Syntheseroute ebenfalls unterstützt. Dies würde im Vergleich zu den Shannon-Radien dann sowohl für die Li- als auch die Na-haltige Verbindung gelten. Für  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ergeben sich für die beiden Vanadiumpositionen mit 1.879 Å und 1.816 Å V–O-Bindungsabstände, die gut mit den theoretischen Bindungsabständen nach Shannon übereinstimmen. Demnach scheint es sich bei V1 um  $\text{V}^{4+}$  und bei V2 um  $\text{V}^{5+}$  zu handeln. Dies ist in Einklang mit den mittleren Bindungsabständen, die sich gemäß Galy *et al.* [30] ergeben

**Tabelle 3.12.:** Metrikparameter von  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (Pnma) im Vergleich mit Literaturdaten.

Parameter	jbb156a	jbb186	jbb530	[85]
$a$ [Å]	9.7645(3)	9.7677(1)	9.7617(1)	9.7567(5)
$b$ [Å]	3.62805(8)	3.62514(4)	3.62687(4)	3.6264(2)
$c$ [Å]	11.9532(1)	11.9468(1)	11.9435(2)	11.9498(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	423.454(15)	423.026(8)	422.852(9)	422.807(32)
Reagenz	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{NaI}$	$\text{Na}_2\text{S}$	–
Überschuss	–	10 mol-%	10 mol-%	–

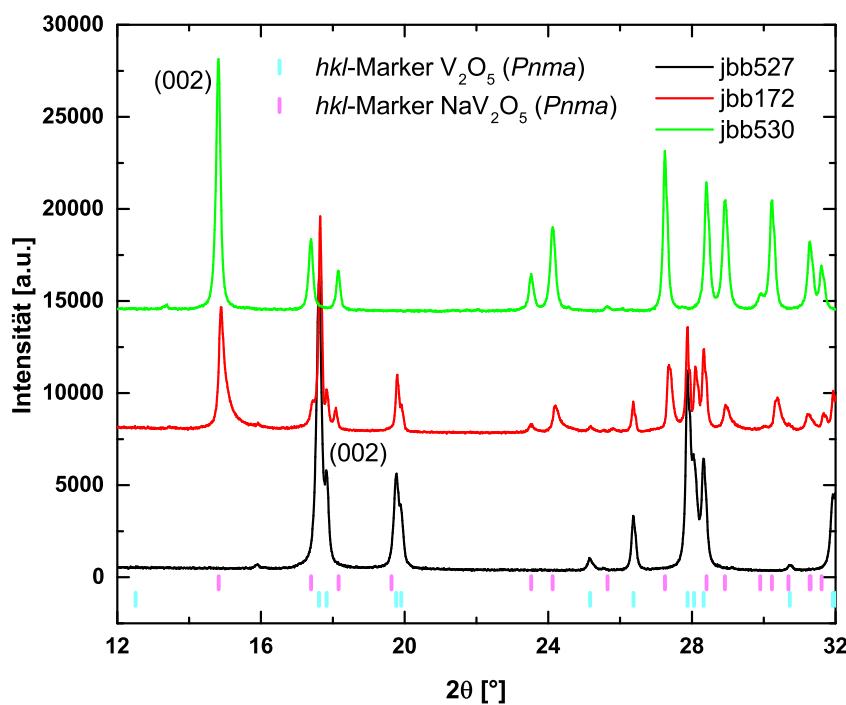
**Tabelle 3.13.:** Ausgewählte mittlere Bindungsabstände in  $\gamma\text{-}A_x\text{V}_2\text{O}_5$  im Vergleich mit Atomabständen nach Shannon.

Ansatz	jbb523	jbb527	jbb530
Verbindung	$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$	$\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$	$\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$
$\bar{d}(\text{V1}-\text{O})$	1.879	1.817	1.861
$\bar{d}(\text{V2}-\text{O})$	1.816	1.824	1.831
$\bar{d}(A-\text{O})$	2.207	—	2.412
Atomabstände nach Shannon [Å]			
$d(\text{V}^{5+}-\text{O})$	$d(\text{V}^{4+}-\text{O})$	$d(\text{Li}-\text{O})$	$d(\text{Na}-\text{O})$
1.82	1.89	2.12	2.38

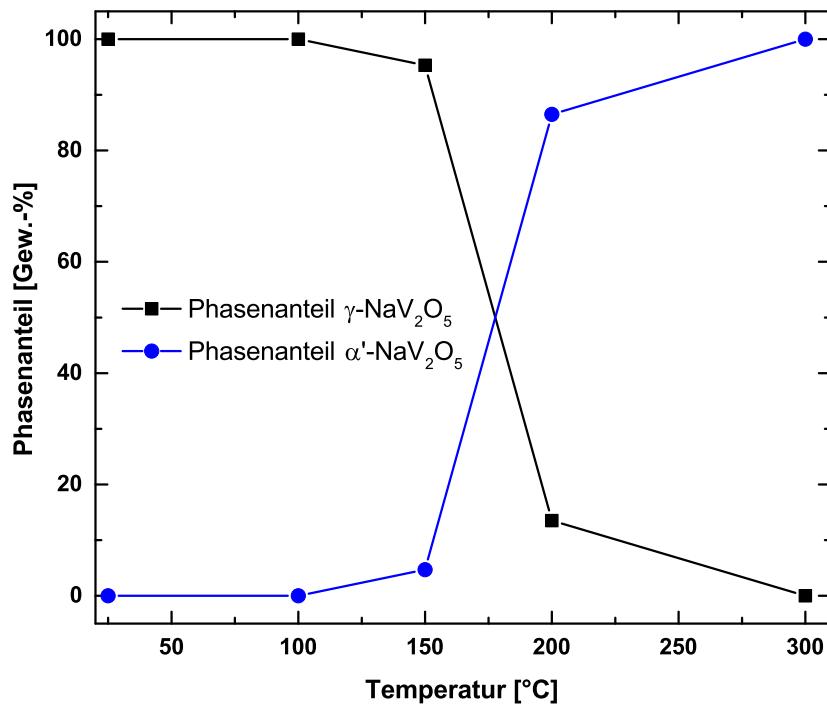
(1.876 Å bzw. 1.826 Å). Durch die chemische Deinterkalation sinkt der Bindungsabstand der V1-Position und es werden mit etwa 1.82 Å Bindungsabstände erhalten, die gut zu  $d(\text{V}^{5+}-\text{O})$  passen. Durch die anschließende Interkalation von Na ergeben sich mit  $\bar{d}(\text{V1}-\text{O}) = 1.861$  Å und  $\bar{d}(\text{V2}-\text{O}) = 1.831$  Å Bindungsabstände, die darauf hindeuten, dass auf beiden Positionen sowohl  $\text{V}^{5+}$  als auch  $\text{V}^{4+}$  vorhanden ist. Die  $A-\text{O}$ -Abstände sind etwas größer als diese nach den Shannon-Radien zu erwarten wären. Die Strukturdaten von  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  (jbb530) sind im Anhang A.5 in Tabelle A.4 aufgeführt. Die Atomlagen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten von Renard *et al.* [85]. Der Na-Gehalt wird zu 0.959(5) verfeinert, womit trotz des geringeren Zellvolumens von jbb530 im Vergleich zu jbb156a ein höherer Na-Gehalt mittels XRD ausgewiesen wird als für jbb156a mittels AAS. Es kann angenommen werden, dass der Na-Gehalt der Verbindung in der Nähe von 1 liegt. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen von elektrochemischen Untersuchungen, wonach laut Renard *et al.* [86] die Verbindung  $\gamma'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  mit einem maximalen Na-Gehalt von  $x = 0.97$  erhalten wird. Hierbei wird jedoch auch für die elektrochemische Sodiierung im Bereich von  $0.7 < x < 0.97$  eine unveränderte Zellmetrik angenommen. Die Glaubwürdigkeit dieser Aussage sollte durch eigene chemische Sodiierungen überprüft werden.

Es wurde ebenfalls ein Sodiierungsversuch von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  mit der Zielstöchiometrie  $\text{Na}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$  durchgeführt. Hierbei wurde das mildere Reduktionsmittel NaI bei RT eingesetzt. In Abbildung 3.10 ist das Diffraktogramm des Ansatzes im Vergleich zu den bereits beschriebenen Ergebnissen der Umsetzungen von über eine TT-Synthese synthetisiertem  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es im Gegensatz zu den Sodiierungsversuchen von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  nicht zur Bildung einer breiten Verteilung von Fraktionen mit einem unterschiedlichen Na-Gehalt kommt. Es ist keine Reflexintensität zwischen dem (0 0 2)-Reflex von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  zu erkennen. Es kommt stattdessen zur Bildung von  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $x \approx 1$ . Der (0 0 2)-Reflex der sodiierten Phase (rote Kurve) zeigt eine leichte Verbreiterung zu größeren Beugungswinkel. Es liegt somit eine leichte Phasenbreite der Verbindung nahe um einen Alkaligehalt von 1 vor. Bereits bei Verwendung von dem im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{S}$  schwächeren Reduktionsmittel NaI und bei einer Umsetzung bei RT wird bevorzugt eine nahezu vollständig sodiierte  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase neben nicht umgesetztem  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  gebildet.

Thermische *in situ*-Untersuchungen in einer Hochtemperaturkammer (HTK) am Diffrakto-



**Abbildung 3.10.:** Ausschnitt der Diffraktrogramme der Syntheseversuche von  $\gamma'/\gamma$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $x=0$  (jbb527),  $x=,0.5,$  (jbb172),  $x=1$  (jbb530) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $\gamma'$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ , cyan) und  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ , magenta). Die Sodiiierung zu jbb172 wurde mit NaI bei RT durchgeführt.



**Abbildung 3.11.:** Phasenanteile von  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  und  $\alpha$ '- $\text{NaV}_2\text{O}_5$  bei der thermischen Behandlung von  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  in der HTK.

meter zeigen, dass  $\gamma$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab etwa 150 °C einer Phasenumwandlung zur thermodynamisch stabilen Modifikation  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unterliegt.  $\gamma'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist somit genau wie  $\gamma$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine metastabile Phase.  $\gamma$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist jedoch kinetisch instabiler als  $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das erst bei etwa 340 °C einen Phasenwechsel zu  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vollzieht [31]. Im Anhang in Abbildung A.5 ist ein Ausschnitt der Diffraktogramme verschiedenener Heizstufen bis 300 °C dargestellt. In Abbildung 3.11 sind die Phasenanteile der  $\gamma$ - bzw.  $\alpha'$ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei 150 °C liegen bereits 4.7 Gew.-%  $\alpha'$ -Phase neben der  $\gamma$ -Phase vor, bei 200 °C stellt die  $\alpha'$ -Phase mit 86.5 Gew.-% bereits die Hauptphase dar, während bei 300 °C nur noch die thermodynamisch stabile Modifikation vorliegt.

### 3.3. Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Über eine Festkörperreaktion bei 550 °C lässt sich Na<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> darstellen. Frühere Untersuchungen im Arbeitskreis haben gezeigt, dass sich durch Variation der Synthesetemperatur oder Eduktzusammensetzung die Zusammensetzung der Phase nur sehr gering verändern lässt. Bei Umsetzung von Na<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> in CH<sub>3</sub>CN unter RF mit NaI oder Na<sub>2</sub>S bzw. bei RT mit einem Überschuss an Br<sub>2</sub> werden jedoch Verbindungen Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit  $x > 0.2$  bzw.  $x < 0.2$  zugänglich. Die Metrikparameter ausgewählter Verbindungen sind in Tabelle 3.14 im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Die Na-Gehalte der eigenen Proben ergeben sich mittels AAS bzw. durch doppelte Linearinterpolation des Zellvolumens von Proben Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $x \approx 0.2, 0.5, 1.1$ ), deren Na-Gehalt mittels AAS<sup>5</sup> überprüft wurde. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Linearinterpolation des Zellvolumens nicht wirklich identisch ist mit der Annahme der

**Tabelle 3.14.:** Verfeinerte Metrikparameter von Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ( $P2_1/m$ ) sowie der mittels AAS bzw. über die Zellvolumina abgeschätzte Na-Gehalt im Vergleich mit Literaturdaten.

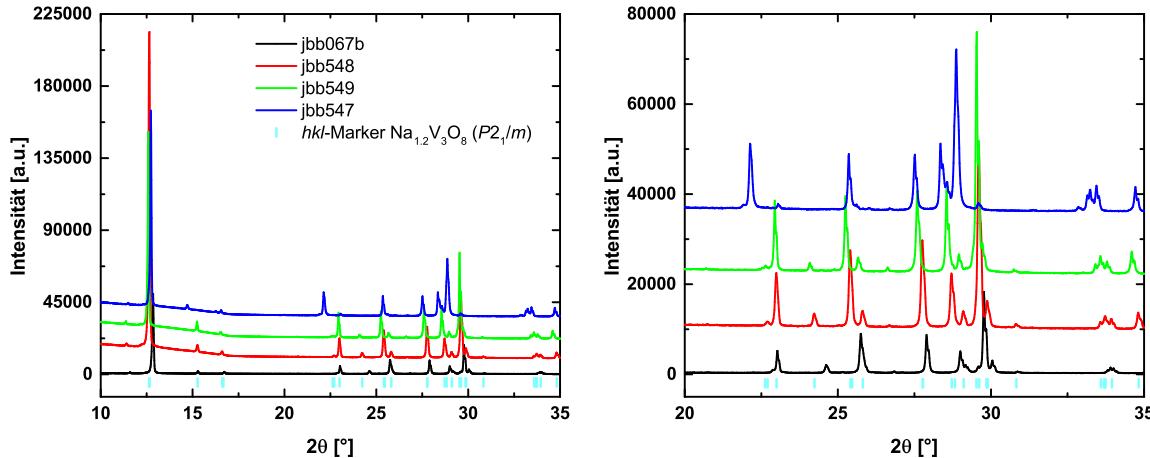
Parameter	[81] <sup>a</sup>	jbb067b	[87]	[81] <sup>a</sup>	jbb548
Na-Gehalt	0.92(1)	0.99	1.164	1.18(5)	1.26
$a$ [Å]	7.37	7.22180(5)	7.318(2)	7.36	7.33903(5)
$b$ [Å]	3.63	3.60160(4)	3.610(1)	3.63	3.61188(3)
$c$ [Å]	12.21	12.15109(8)	12.165(2)	12.20	12.17203(7)
$\beta$ [°]	107.28	107.7608(4)	107.75(2)	107.26	107.7693(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	312.17	300.987(4)	306.1(1)	311.27	307.259(4)
Parameter	[81] <sup>a</sup>	jbb153	jbb549	jbb160	jbb547
Na-Gehalt	1.42(4)	1.48	1.47	2.14	2.11
$a$ [Å]	7.28	7.38654(9)	7.38681(3)	7.30407(7)	7.30401(5)
$b$ [Å]	3.62	3.63612(6)	3.63512(2)	3.65236(8)	3.65293(5)
$c$ [Å]	12.18	12.21822(15)	12.21400(5)	12.6607(2)	12.64370(11)
$\beta$ [°]	106.99	107.8997(7)	107.8984(2)	107.7725(7)	107.7873(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	306.98	312.276(8)	312.096(2)	321.632(9)	321.221(6)

<sup>a</sup> Die Zellvolumina wurden selbst berechnet, da diese in der Publikation nicht angegeben wurden.

<sup>5</sup>Die AAS-Probe Na<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ist hierbei nicht in Tabelle 3.14 aufgeführt. Bei einem Zellvolumen von 306.108(4) Å<sup>3</sup> ergab sich mittels AAS ein Na-Gehalt von 1.21.

Gültigkeit der Vegard'schen Regel, laut der sich die Metrikparameter von kubischen Systemen linear mit der Zusammensetzung verändern. Die Annahme eines ähnlichen Verhaltens des Zellvolumens ist jedoch nahezu gleichbedeutend hiermit.

Ein Vergleich mit Einkristalldaten von  $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$  [87] zeigt eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Pulverdaten von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ . Die Werte von Uchaker *et al.* [81] werden später diskutiert. Ausschnitte der Diffraktogramme ausgewählter Ansätze sind in Abbildung 3.12<sup>6</sup> dargestellt.



**Abbildung 3.12.:** Ausschnitt der Diffraktogramme von  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $x=0$  (schwarz, jbb067b),  $x=0.2$  (rot, jbb548),  $x=0.5$  (hellgrün, jbb549) und  $x=1.0$  (blau, jbb547) inklusive *hkl*-Marker der Phase  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_2\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ , cyan).

Es ist zu erkennen, dass es bei der Interkalation von Na zu einer anisotropen Veränderung der Zellmetrik kommt. Gemäß AAS weist die Probe jbb153 einen Na-Gehalt von 1.48 und die Probe jbb160 einen Na-Gehalt von 2.14 auf. Der Alkaligehalt von jbb160 liegt somit etwas niedriger als gemäß Einwaage (Ansatz  $\text{Na}_{2.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ), wobei auch bei höheren Mengen an  $\text{Na}_2\text{S}$  kein signifikant größeres Zellvolumen und somit auch kein höherer Na-Gehalt erhalten werden konnte. Darüber hinaus ist die unterschiedliche Oxidationskraft von  $\text{NaI}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  zu erkennen. Trotz der gleichen Zielstöchiometrie von  $\text{Na}_{2.2}\text{V}_3\text{O}_8$  wird bei der Verwendung von  $\text{NaI}$  (jbb549) mit  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  ein geringerer Sodierungsgrad erzielt als bei der Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  (jbb160 und jbb547). Die Verbindung  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  lässt sich auch bei der Verwendung von stöchiometrischen Mengen an  $\text{Na}_2\text{S}$  (jbb153) mit einer vergleichbaren Zellmetrik zum  $\text{NaI}$ -Versuch (jbb549) reproduzieren. Ein Vergleich mit den Daten von Uchaker *et al.* [81], bei denen die Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  über eine nasschemische Oxalatroute hergestellt werden, bei der zunächst eine Lösung von  $\text{VOC}_2\text{O}_4$  mit der gewünschten Menge eines Na-Salz versetzt und anschließend kalziniert wird, zeigt eine starke Diskrepanz. Hierbei ist es nach Uchaker *et al.* [81] gemäß Kombination aus XPS und EDX möglich, Verbindungen mit einem Na-Gehalt von bis zu 1.4 darzustellen. Interessanterweise zeigen die beiden von ihnen als Unterschuss- und stöchiometrischer Ansatz bezeichneten Experimente nahezu das gleiche

<sup>6</sup>Der erhöhte Untergrund bei kleineren Winkeln bei den Messungen von jbb545 und jbb549 ist auf die Messmethode zurückzuführen. Die Messungen wurden ohne Schneidblende durchgeführt, um Messungen bis zu einem Winkelbereich von  $150^\circ 2\theta$  zu ermöglichen.

und auch höchste Zellvolumen ( $V = 312 \text{ \AA}^3$ ) im Vergleich zum Überschussansatz ( $V = 307 \text{ \AA}^3$ ). Damit würde sowohl der stöchiometrische Ansatz, der etwa einen Na-Gehalt von 1.2 als auch der Unterschussansatz, der etwa einen Na-Gehalt von 0.9 aufweist, zellvolumentechnisch eher zu dem selbst durchgeführten Ansatz passen, der laut Vergleich mit AAS-Ergebnissen einen Na-Gehalt von 1.5 aufweist. Das Zellvolumen des sogenannten Überschussansatzes passt hingegen eher zu einer stöchiometrischen Verbindung, wobei bei Uchaker *et al.* [81] insbesondere die *a*-Achse sehr niedrig ausfällt. Hier könnte eventuell ein Fehler in der Zuordnung der Proben unterlaufen sein. Röntgenographisch zeigt der Überschussansatz neben der Zielphase klar erkennbar Bannermanit ( $\text{Na}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ ), eine Na-Unterschuss-Phase, mit u. a. zwei scharfen Indikatorreflexen bei etwa  $12^\circ$  und  $26.5^\circ 2\theta$  und der Unterschussansatz eine von Uchaker *et al.* [81] nicht zugeordnete Nebenphase mit Indikatorreflexen bei etwa  $24.5^\circ$  und  $27.2^\circ 2\theta$ , bei der es sich nach Vergleich mit eigenen derartig durchgeführten Experimenten, um  $\text{NaVO}_3$ , eine Na-Überschuss-Phase, handelt. Die Zuordnung müsste somit genau umgekehrt erfolgen. Es besteht somit auch bei einem Vergleich der Zellvolumina der Zielphasen und den EDX-Ergebnissen eine Diskrepanz im angenommenen Na-Gehalt. Dass die gesamte Probe einen Na-Gehalt aufweist, der der Einwaage an Na-Salz entspricht, ist als gegeben anzunehmen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Hauptphase und Zielverbindung diese Stöchiometrie aufweist. In eigenen nasschemischen Experimenten konnte auch kein Zellvolumen der Zielverbindung über etwa  $308 \text{ \AA}^3$  erhalten werden, unabhängig von der Menge des gewählten Na-Überschusses. Hierbei hat sich neben der Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  immer auch die Na-Überschuss-Verbindung  $\text{NaVO}_3$  gebildet. An Luft war es hier nicht möglich, ohne beispielsweise die Gabe eines Reduktionsmittels wie NaI höhere  $\text{V}^{4+}$ -Mengen in der Zielverbindung zu forcieren.

Neben Versuchen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  unter RF wurden ebenfalls Interkalationsversuche mit NaI als Sodierungsreagenz in der Kugelmühle durchgeführt. Hierbei wird, unabhängig davon, ob an Luft über eine tribochemische Reaktion in der Kugelmühle oder inert unter RF in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gearbeitet wird, maximal ein Zellvolumen um  $312 \text{ \AA}^3$  erhalten, was etwa 1.5 Na pro Formeleinheit entspricht. Dies ist, wie bereits erwähnt, in Einklang damit, dass NaI das schwächere und  $\text{Na}_2\text{S}$  das stärkere Reduktionsmittel ist, so dass damit auch ein höherer Na-Gehalt erreicht werden kann. Die Na-Gehalte der Zielphasen stimmen hierbei recht gut mit den Besetzungsichten überein, die mittels Rietveld-Koverfeinerung aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten ermittelt wurden (siehe Tabelle 3.15). Hierbei zeigt sich jedoch, dass für  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  (jbb548) und auch für die Verbindungen mit höheren Na-Gehalten nicht nur die zwei literaturbekannten Na-Positionen (Na1 und Na2) besetzt werden, sondern dass anscheinend auch eine weitere Na-Position (hier als Na3 bezeichnet) angenommen werden kann, die aber nur eine geringe Besetzungsichte aufweist.

Die Neutronenbeugungsdaten wurden an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garchingen von dem dortigen Mitarbeiter Dr. Volodymyr Baran in einem Winkelbereich von  $1^\circ$  bis  $150^\circ 2\theta$  mit einer Schrittweite von  $0.05^\circ$  aufgenommen. Die Messzeit betrug jeweils 4 h. Es wurden jeweils etwa 3 g Probenpulver in zylindrischen Vandadiumprobenträgern mit einem Innendurchmesser von 10 mm vermessen. Die Gerätefunktion

wurde durch Koverfeinerung an Referenzmessungen von Si und  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{17}$  bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung des Forschungsreaktor kann der Literatur entnommen werden [88].

Das Strukturmodell mit der zusätzlichen Na-Position (Na3), die über Differenzfourieranalyse bestimmt wurde, wurde hierbei an jbb160 entwickelt und an jbb547, aufgrund der geringeren Textur des Messpräparates, weiterentwickelt. Die Strukturdaten der Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  sind im Anhang A.2 in Tabelle A.5 bis Tabelle A.8 aufgeführt. Hierbei wurden, wie bereits erwähnt, die Atomlagen über eine Koverfeinerung aus Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten bestimmt.

Bei den neueren Ansätzen (jbb547, jbb548 und jbb549), bei denen eine Probenpräparation mit einer geringeren Textur (siehe Kapitel A.1 Abbildung A.6) als bei den vorherigen Proben gelungen war, dienten daher auch Messungen in einem größeren Winkelbereich (bis zu  $150^\circ 2\theta$ ) und längere Messzeiten (bis zu 8 h) als Ausgangsdaten für die Rietveld-Verfeinerungen. Die niedrig besetzten Na-Positionen sind nicht so sicher, wie die höher besetzten Lagen. Die Messpräparate sind aber immer noch teilweise stark texturiert, was ebenso wie zusätzliche Elektronendichte in Form von weiteren möglichen Na-Positionen zu Intensitätsunterschieden führt. Daher wurde ebenfalls eine Ausgangsverbindung über eine nasschemische Route in Anlehnung an Uchaker *et al.* [81] dargestellt. Diese zeigt bei vergleichbarer Metrik eine ähnlich stark ausgeprägte Textur (Anhang A.1 Abbildung A.6<sup>7</sup>) sowie analog zu den festkörperchemischen Produkten die Besetzung einer dritten Na-Position. Die Teilbesetzung von verschiedenen Lagen scheint energetisch begünstigt zu sein. Das Gleiche ist für  $\text{Li}_{2.7}\text{V}_3\text{O}_8$  zu beobachten. In der Verbindung werden laut Jouanneau *et al.* [40] ebenfalls vier Alkali-Positionen wahrgenommen. Hierbei stellen Li1 und Li2 die analogen Lagen zu den Na-Positionen Na1 und Na2 in dieser Arbeit dar und werden mit 0.69(8) und 1.00(10) besetzt. Die beiden weiteren Li-Positionen sind keine analogen Positionen und werden mit 0.32(11) und 0.20(10) besetzt.<sup>8</sup> Es ist anzunehmen, dass die dort beschriebenen Positionen in der Na-Verbindung nicht eingenommen werden, um den Abstand zwischen den Na-Atomen zu vergrößern.

**Tabelle 3.15.:** Besetzungsdichten der Na-Positionen in  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  im Vergleich mit Literaturdaten.

Parameter	jbb067b	jbb548	jbb549	jbb547	[87]
Na1	0.959(7)	0.866(6)	0.982(4)	0.995(7)	1
Na2	0.039(5)	0.159(5)	0.497(4)	1	0.164(4)
Na3	0.049(6)	0.155(5)	0.058(4)	0.136(7)	–
Na <sub>ges</sub>	1.047	1.18	1.537	2.131	1.164

Von  $\text{NaV}_3\text{O}_8$  bis  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  wird dominant die erste Na-Position besetzt, während für  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  bevorzugt Na2 besetzt wird. Bei  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  wird für niedrige Na-Gehalte ( $x \leq 0.2$ ) nach den vorliegenden Daten Na2 und Na3 etwa gleich stark besetzt. Die Atomabstände  $d(\text{Na2} - \text{Na3})$  von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  nach  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  betragen 1.955(28) Å, 1.836(39) Å bzw. 2.352(6) Å. Die

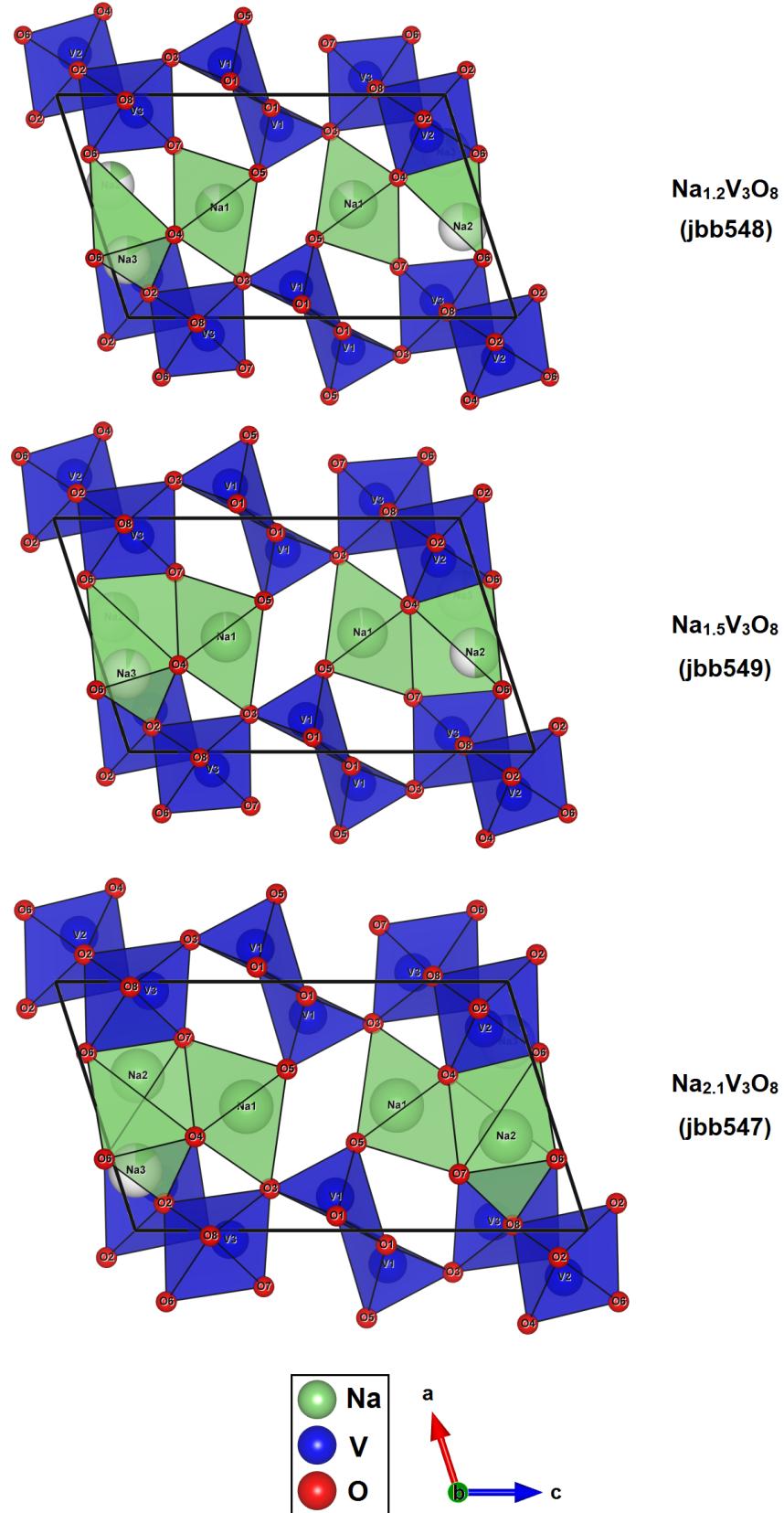
<sup>7</sup>Die Intensität von jbb333d wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 8 erhöht.

<sup>8</sup>Die Besetzungsdichte ergibt laut Jouanneau *et al.* [40] nur 2.2 Li statt 2.7 Li. Die Autoren nehmen an, dass sich die restlichen Li-Atome auf anderen Lagen befinden.

Abstände sind insbesondere im Falle der beiden niedrigen Na-Gehalte sehr kurz und somit nicht glaubwürdig. Der kürzeste Na–O-Abstand  $d(\text{Na}3 – \text{O}2)$  ist in den Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $1.258(19)$  Å,  $1.775(33)$  Å und  $1.223(27)$  Å ebenfalls sehr kurz. Für  $x = 0.2$  konnte daher eine Gitterrelaxation angenommen werden, falls Na3 besetzt wird. Für  $x = 0.5$  scheint Na3 bereits so stark besetzt zu sein, dass eine Gitterrelaxation erschwert ist, während bei  $x = 1.1$  aufgrund des großen Atomabstandes  $d(\text{Na}2 – \text{Na}3)$  angenommen werden kann, dass keine starke Gitterrelaxation mehr notwendig ist, falls benachbarte Positionen Na2 und Na3 besetzt sind. Um diese mögliche Gitterrelaxation bei Besetzung von Na3 näherungsweise zu beschreiben, wurde ein Modell entwickelt, das für einige Atome split-Positionen verwendet. Das Modell ist jedoch selbst unter Einbeziehen der Neutronenbeugungsdaten nicht wirklich zuverlässig und wird daher in der nachfolgenden Diskussion nicht verwendet. Es widerspricht jedoch nicht den nachfolgenden Aussagen und wird daher an späterer Stelle wieder aufgegriffen. Ob dieses Modell tatsächlich die Realität widerspiegelt oder ein Artefakt der Verfeinerung ist, kann am ehesten an künftigen Untersuchungen an Einkristalldaten entschieden werden.

In Abbildung 3.13 sind die Kristallstrukturen der drei Verbindungen  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  mit einer möglichen Polyederwahl für die Na–O- und V–O-Koordination dargestellt. V1 ist unabhängig vom Na-Gehalt quadratisch pyramidal und V2 sowie V3 verzerrt oktaedrisch von O koordiniert. Prinzipiell lassen sich auch alle V als quadratisch pyramidal oder gar als stark verzerrt tetraedrisch koordiniert beschreiben. Die Wahl von quadratisch pyramidaler bzw. oktaedrischer Geometrie für V1 bzw. V2 und V3 hängt damit zusammen, dass das sechste O-Atom bei V1 mit  $2.90$  Å bis  $3.21$  Å wesentlich weiter entfernt ist als bei V2 und V3 mit maximal  $2.53$  Å. Die tetraedrische Koordination darf hier jedoch nicht als Tetraederlücke verstanden werden. Hierbei werden schlicht nur die vier nächsten O-Atome der oktaedrischen Koordinationssphäre als direkte Nachbarn gezählt. Die Wahl von isolierten  $\text{VO}_4^-$ -Tetraedern würde jedoch nicht den schichtartigen Charakter der Verbindungsklasse widerspiegeln. Na1 ist unabhängig vom Gesamtalkaligehalt der Verbindung verzerrt oktaedrisch koordiniert. Na2 lässt sich bei geringen Na-Gehalten als verzerrt tetraedrisch koordiniert beschreiben, bei einem Na-Gehalt über 1.5 kann Na2 mit  $CN = 7$  als einfach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Na3 kann mit  $CN = 5$  als quadratisch pyramidal koordiniert betrachtet werden, wobei im Gegensatz zu V1 das Zentralatom insbesondere bei  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  stark aus dem von O aufgespannten Polyeder ragt. Na3 kann auch als stark verzerrteres Oktaeder beschrieben werden, in dem das gegenüber liegende O-Atom ( $\text{O}6$  von  $\text{V}_3\text{O}_6$ ) mit zur Koordinationssphäre gezählt wird, auch wenn dieses Atom mit über 3 Å recht weit von Na3 entfernt liegt.

In Tabelle 3.16 sind die V–O-Bindungslängen gemäß Rietveld-Verfeinerung sowie die Valenzen der Vanadiumatome aufgeführt, die sich nach der Bindungslängen-Bindungsstärken-Methode ergeben, wie diese beispielsweise von Zachariasen [89] diskutiert wird. Für nähere Details sei hier auf die Publikation sowie die dort erwähnte weiterführende Literatur verwiesen. Darüber hinaus lässt sich laut Schindler *et al.* [90] die Oxidationsstufe von V-Atomen durch die Bindungslängenverteilung abschätzen. Die Bindungen werden hierbei abhängig von der Länge (und Geometrie des Polyeders) in Vanadyl-, äquatoriale und transversale Bindungen eingeteilt. Wie in Tabelle 3.16 zu erkennen ist, ist V1 von  $\text{NaV}_3\text{O}_8$  (jbb067b) bis  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$



**Abbildung 3.13.:** Kristallstrukturen von  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach jbb548 ( $x=0.2$ ), jbb549 ( $x=0.5$ ) und jbb547 ( $x=1.1$ ) nach Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. Die teilweise ausgefüllten grünen Kugeln symbolisieren die Teilbesetzung der Na-Positionen.

**Tabelle 3.16.:** V–O-Bindungsabstände in Å und Valenzen von V sowie den mittleren Valenzen  $\bar{v}_i$  in  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  im Vergleich mit Literaturdaten.  $\bar{v}_1$ : mittlere Valenz gemäß den Valenzen von V1, V2 und V3,  $\bar{v}_2$ : mittlere Valenz bei Deckelung auf  $\text{V}^{5+}$ ,  $\bar{v}_3$ : mittlere Valenz nach chemischer Formel. Die fett gedrucketen Bindungsabstände stellen Vanadylbindungen dar.

Parameter	[87]	jbb067b	jbb548	jbb549	jbb547
$d(\text{V1} - \text{O}5)$	<b>1.624(2)</b>	<b>1.6111(46)</b>	<b>1.6155(33)</b>	<b>1.6291(24)</b>	<b>1.6164(33)</b>
$d(\text{V1} - \text{O}3)$	<b>1.711(2)</b>	<b>1.6904(59)</b>	<b>1.6895(40)</b>	<b>1.6937(30)</b>	1.8322(45)
$d(\text{V1} - \text{O}1) \times 2$	1.894(1)	1.8961(16)	1.8909(11)	1.90283(80)	1.9040(11)
$d(\text{V1} - \text{O}1)$	1.992(2)	1.9867(59)	1.9999(42)	1.9598(30)	1.9640(50)
$d(\text{V1} - \text{O}7)$	2.966(2)	2.9011(42)	3.0084(31)	3.0767(22)	3.2212(34)
Valenz $v(\text{V}1)$	4.96(1)	5.123	5.096	5.018	4.590
$d(\text{V}2 - \text{O}4)$	<b>1.618(2)</b>	<b>1.5926(42)</b>	<b>1.5895(31)</b>	<b>1.6120(23)</b>	<b>1.6584(35)</b>
$d(\text{V}2 - \text{O}6)$	<b>1.732(2)</b>	<b>1.7197(57)</b>	<b>1.7182(40)</b>	<b>1.7215(29)</b>	<b>1.6751(49)</b>
$d(\text{V}2 - \text{O}2) \times 2$	1.889(1)	1.8963(18)	1.8811(12)	1.88690(78)	1.9118(13)
$d(\text{V}2 - \text{O}8)$	2.144(2)	2.1006(66)	2.1615(46)	2.0740(34)	2.0420(49)
$d(\text{V}2 - \text{O}2)$	2.354(2)	2.3430(46)	2.3960(32)	2.4020(23)	2.5262(34)
Valenz $v(\text{V}2)$	4.88(1)	5.091	5.092	5.020	4.863
$d(\text{V}3 - \text{O}7)$	<b>1.599(2)</b>	<b>1.5766(57)</b>	<b>1.5946(40)</b>	<b>1.6033(29)</b>	<b>1.6289(45)</b>
$d(\text{V}3 - \text{O}8) \times 2$	1.874(1)	1.8883(20)	1.8689(12)	1.88778(92)	1.9082(14)
$d(\text{V}3 - \text{O}6)$	1.927(2)	1.9032(44)	1.9748(30)	2.0085(23)	2.4811(38)
$d(\text{V}3 - \text{O}3)$	2.007(2)	2.0200(40)	2.0048(30)	2.0140(22)	1.8189(34)
$d(\text{V}3 - \text{O}2)$	2.232(2)	2.2074(65)	2.2351(44)	2.2064(33)	2.0896(48)
Valenz $v(\text{V}3)$	4.76(1)	4.880	4.725	4.538	4.457
$\bar{v}_1$	4.87	5.03	4.97	4.86	4.64
$\bar{v}_2$	4.87	4.96	4.91	4.85	4.68
$\bar{v}_3$	4.93	5.00	4.93	4.83	4.63

(jbb549) durch zwei kurze und drei längere Bindungen charakterisiert. O7 ist so weit entfernt, dass es effektiv nicht mehr zum Koordinationspolyeder gezählt wird. Nach der Nomenklatur ergibt sich also die Geometrie  $[2+3]\text{V}1$ . Es sei hierbei jedoch erwähnt, dass es sich bei dem Koordinationspolyeder dennoch nicht um eine trigonale Bipyramide, sondern immer noch um eine (verzerrte) quadratische Pyramide handelt. Gemäß Schindler *et al.* [90] sind Vanadylbindungen in  $\text{V}^{4+}\text{O}_n$ - und  $\text{V}^{5+}\text{O}_6$ -Polyedern  $< 1.74$  Å und in  $\text{V}^{5+}\text{O}_5$ -Polyedern  $< 1.76$  Å. Für  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  (jbb547) ergibt sich demnach eine [1+4]-Koordination. Zwei Vanadylbindungen sind nur bei  $\text{V}^{5+}$  möglich, während eine einzige Vanadylbindung für  $\text{V}^{5+}$  oder  $\text{V}^{4+}$  sprechen kann. Die Entwicklung der V1–O-Bindungsabstände bei zunehmendem Na-Gehalt weist somit darauf hin, dass V1 bis einschließlich  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  als rein  $\text{V}^{5+}$  vorliegt, während bei  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  eine teilweise Reduktion zu  $\text{V}^{4+}$  nicht ausgeschlossen ist. Für V2 ergibt sich mit der Koordination  $[2+2+2]\text{V}2$ , dass dieses unabhängig vom Na-Gehalt als  $\text{V}^{5+}$  vorliegt. Bei  $[1+2+1]\text{V}3$  mit nur einer Vanadylbindung scheint es somit, dass insbesondere V3 mit zunehmendem Na-Gehalt die Oxidationsstufe von  $\text{V}^{5+}$  auf  $\text{V}^{4+}$  reduziert. Es ist zu erkennen, dass die Einkristalldaten zu  $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$  [87] hierbei die gleichen Tendenzen zeigen wie  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  (jbb548). Theoretische

Rechnungen von Bacq *et al.* [91] zu  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $x = 0, 0.5, 1$  zeigen die gleichen Tendenzen für die V–O-Bindungsabständen. Einzig für  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_8$  weist V1 dort mit  $^{[2+3]}\text{V}1$  nicht auf eine mögliche Reduktion zu  $\text{V}^{4+}$  hin, was auf den experimentell etwas höheren Na-Gehalt der eigenen Probe zurückzuführen ist, bei dem zwei statt nur ein V zumindest eine teilweise Reduktion zu  $\text{V}^{4+}$  zeigen müssen. Die von Bacq *et al.* [91] berechneten partiellen Bandstrukturen bestätigen die Abschätzung der Oxidationsstufen über die Bindungslängenverteilung.

Neben der Methode von Schindler *et al.* [90] lässt sich, wie bereits erwähnt, die Oxidationsstufe von V ebenfalls mit den bei Zachariasen [89] dokumentierten empirischen Daten abschätzen. Dies wurde beispielsweise von Onoda [87] auf  $\text{Na}_{1.164}\text{V}_3\text{O}_8$  angewendet, der zu dem Entschluss gekommen ist, dass, gemäß der berechneten Valenzen  $v(\text{V}1) = 4.96$ ,  $v(\text{V}2) = 4.88$  und  $v(\text{V}3) = 4.76$ , V1 höchst wahrscheinlich pentavalent und V2 sowie V3 gemischtvalent vorliegen. Die eigenen Daten zeigen dagegen, dass auch bei Na-Gehalten bis 1.5 Na V1 und V2 pentavalent vorliegen. Die Daten (siehe Tabelle 3.16) sind in sich konsistent. Mit zunehmendem Na-Gehalt sinkt die Valenz aller drei V-Positionen, wobei dominant V3 die Oxidationsstufe von  $\text{V}^{5+}$  auf  $\text{V}^{4+}$  reduziert. Dies ist in Einklang mit den über die Bindungslängenverteilung abgeschätzten Oxidationsstufenzuordnung. Einzig für V2 in  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  ergibt sich trotz zweier Vanadylbindungen mit  $v(\text{V}2) = 4.863$  eine Gemischtvalenz, wie diese von Onoda [87] bereits für einen Na-Gehalt  $\leq 1.2$  angenommen wurde. Die mittleren Valenzen  $\bar{v}_1$  (gemittelte Valenzen aus den Valenzen der einzelnen V-Positionen) bzw.  $\bar{v}_2$  (gemittelte Valenzen, die sich aus der Deckelung der Oxidationsstufe von V auf maximal 5.0 ergeben) zeigen hierbei mit zunehmendem Na-Gehalt eine sinkende Tendenz und eine gute Übereinstimmung mit den sich aus den angenommenen Summenformeln ergebenden Valenzen  $\bar{v}_3$ .

Für  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  sind im Anhang in Kapitel A.2 exemplarisch für die hier untersuchten Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  neben den Atomlagen über die Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten (siehe Tabelle A.6) ebenfalls die Atomlagen, die sich aus den reinen Röntgenbeugungsdaten (siehe Tabelle A.9) und aus einer Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten unter Verwendung eines Modells mit einer split-Position für V2 sowie split-Positionen der am  $\text{V}_2\text{O}_6$ -Polyeder beteiligten O-Atome (Ausnahme O4) aufgeführt (siehe Tabelle A.10). Es ist zu erkennen, dass insbesondere die Standardabweichung in den Atomlagen von O bei der Verwendung von reinen Röntgendiffraktionsdaten hin zur Koverfeinerung um den Faktor 1.7 bis 1.8 sinkt. Die hoch besetzte Na-Position Na1 wird ebenfalls etwas besser lokalisiert. Wird das Modell bei der Koverfeinerung nun um split-Positionen erweitert, sinkt die Standardabweichung - zumindest der nicht gesplitteten O-Atome - weiter und die Lokalisation von Na1 wird ebenfalls leicht besser. Die bessere Lokalisation der Atome hängt mit den Streulängen bei Neutronenbeugung zusammen, bei denen mit  $b(\text{V}) = -0.38 \text{ fm}$ ,  $b(\text{O}) = 5.80 \text{ fm}$  und  $b(\text{Na}) = 3.83 \text{ fm}$  vor allem Aussagen über die O- und Na-Positionen gut möglich sind, während in XRD das V die höchste Streukraft hat. Aufgrund zusätzlicher Elektronendichte in der Differenzfouriermappe und den bereits erwähnten, teilweise sehr kurzen, Na3 – Na2- und Na3 – O2-Abständen wurden bei diesem Modell split-Atome für V2, O2, O6 und O8 (hier mit V2b, O2b, O6b und O8b bezeichnet) verfeinert, um somit eine Gitterrelaxation zu ermöglichen. Es sei hier erwähnt, dass auch weitere Atome „Schattenatome“ gezeigt haben

bzw. zusätzliche Elektronendichte zu beobachten war, bei der es sich potentiell um weitere Na-Positionen handelt. Diese konnten jedoch aufgrund der geringer Besetzungsdichte nicht sicher verifiziert werden. Die Besetzungsdichte der split-Atome wurde an die Besetzungsdichte von Na3 gekoppelt und als Beschränkung die Summe der zusammengehörigen split-Atome zu V und O auf 1 gesetzt. Die Gitterrelaxation wird dabei an Na3 und nicht an Na2 gekoppelt, da bei Na2 keine sehr kurzen Na–O-Abstände auftauchen. Wird folglich die Position Na3 von Na besetzt, so kommt es bei Verfeinerungen ohne split-Positionen zu sehr kurze Abständen. Sofern die Position Na3 real ist, muss die lokale Umgebung durch eine Gitterrelaxation „vernünftigere“ Atomabstände ausbilden. Für Na2 existiert kein Druck zur Relaxation, weshalb die Atome nur dann eine Lageverschiebung erfahren, wenn Na3 besetzt wird. Diese Atome lassen sich durch split-Positionen beschreiben, wobei das verschobene Atome (bei gleicher Multizipitität, die hier gegeben ist), genauso häufig auftritt, wie Na3 besetzt wird. Wenn sich O-Atome bewegen, so beeinflusst dies ebenfalls das von diesen Atomen koordinierte V-Atom. Dies konnte hier für V2 berücksichtigt werden. Im Falle von weiter entfernten Atomen kann von einer geringeren Verschiebung ausgegangen werden, die numerisch nicht stabil verfeinert und deshalb unberücksichtigt bleiben kann.

Für  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  werden etwa 12% V2b verfeinert, das sich um  $(-0.05\ 0\ +0.02)$  zu V2 verschoben befindet. Analog ergeben sich für die O-Positionen split-Atome mit der gleichen Besetzung und ähnlichen Verschiebungen. In Tabelle 3.17 sind ausgewählte Bindungsabstände bei Verwendung eines Modells ohne und mit split-Positionen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass durch die Verwendung eines Modells mit split-Positionen die Na3–O-Abstände glaubwürdiger werden. Ohne split-Positionen ist  $d(\text{Na3} - \text{O}2)$  mit etwa 1.26 Å recht kurz, während der Abstand durch die split-Positionen immerhin auf  $d(\text{Na3} - \text{O}2b) \approx 1.58$  Å ansteigt. Nach Modellvorstellung kommt es durch die Interkalation von Na3, in den Elementarzellen, in denen Na3 auftritt, zu einer Verschiebung des  $\text{V}_2\text{O}_6$ -Polyeders zu  $\text{V}_2\text{bO}_4\text{O}b_5$ -Polyeder. Die  $\text{V}_2\text{bO}_4\text{O}b_5$ -Polyeder zeigen zwar teilweise niedrigere, aber immer noch akzeptable, V–O-Abstände. Einzig  $d(\text{V}2b - \text{O}6b)$  ist mit etwa 1.15 Å recht niedrig. Der  $R_{wp}$ -Wert verbessert sich bei der Verwendung des split-Positionen-Modells von 6.17% auf 6.00%. Die Positionen der split-Atome sind dennoch mit Vorsicht zu genießen. Es scheint sich hierbei um ein sehr breites lokales Minimum in der Verfeinerung zu handeln, wodurch auch andere Positionen zu ähnlich guten  $R_{wp}$ -Werten führen. Mit steigendem Na-Gehalt von  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  sinkt die Tendenz zu split-Atomen wieder. Für eine genauere Aussage (u. a. komplexere Modelle) sind weniger texturierte Messpräparate notwendig. Hierbei würde sich theoretisch am ehesten eine Kombination von Einkristalldaten unter Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten anbieten, was für  $x > 0.2$  jedoch eine große Herausforderung darstellt. Insbesondere die Einkristallzucht von großen Einkristallen, wie diese für Neutronenbeugung benötigt werden, ist in diesem System noch nicht erprobt. Bei Einkristalldaten könnten auch Ordnungsphänomene (Modulationen) in teilbesetzten Lagen eher erkannt werden.

In der Literatur [40] wird beschrieben, dass ausgehend von  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  hin zu  $\text{Li}_{2.7}\text{V}_3\text{O}_8$  die V-Polyeder und hin zu  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  die Li- und V-Polyeder zunehmend symmetrischer werden, wobei mit  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  eine Defektvariante des NaCl-Typ vorliegt, bei der alle Li und V in leicht

**Tabelle 3.17.:** Ausgewählte Bindungsabstände von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  ohne und mit Verwendung eines Modells mit split-Positionen.

Parameter	kein split	split
$d(\text{V2} - \text{V2b})$	–	0.520(17)
$d(\text{V2} - \text{O4})$	1.5895(31)	1.5946(32)
$d(\text{V2b} - \text{O4})$	–	1.717(13)
$d(\text{V2} - \text{O6})$	1.7182(40)	1.6969(45)
$d(\text{V2b} - \text{O6b})$	–	1.154(36)
$d(\text{V2} - \text{O2}) \times 2$	1.8811(12)	1.8812(15)
$d(\text{V2b} - \text{O2b}) \times 2$	–	1.8688(97)
$d(\text{V2} - \text{O8})$	2.1615(46)	2.1769(55)
$d(\text{V2b} - \text{O8b})$	–	2.090(39)
$d(\text{V2} - \text{O2})$	2.3960(32)	2.4070(44)
$d(\text{V2b} - \text{O2b})$	–	2.303(36)
$d(\text{Na3} - \text{O2})$	1.258(19)	1.257(25)
$d(\text{Na3} - \text{O2b})$	–	1.581(47)
$d(\text{Na3} - \text{O6}) \times 2$	2.0749(94)	2.031(11)
$d(\text{Na3} - \text{O6b}) \times 2$	–	1.8167(43)
$d(\text{Na3} - \text{O4}) \times 2$	2.468(12)	2.547(15)

verzerrten Oktaederlücken (OL) liegen. Um die Annäherung an die NaCl-Struktur auch für Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  im Vergleich zu den isotyphen Li-Verbindungen zu betrachten, wurden für die nachfolgende Diskussion ausgehend von der Struktur von  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  die Positionen der „idealen“ Oktaederlücken bestimmt. Hierzu wurden die sechs O-Atome zusammengestellt, die jeweils das Oktaeder bilden und deren Schwerpunkt als „ideale“ Kationenposition bzw. Position der Oktaederlücke definiert. Für die analogen Li- und Na-haltigen Verbindungen mit niedrigerem Alkaligehalt konnten auf diese Weise aus dem Schwerpunkt der gleichen O-Atome auch für stärker verzerrte Strukturen die „idealen“ Oktaederlücken berechnet werden, wobei die jeweils sechs O-Atome keineswegs mehr als Oktaeder-ähnlich erkennbar sein müssen. Der Abstand der damit bestimmten *idealen* Kationenpositionen („idealen“ Oktaederlücken der NaCl-Struktur) von den realen Atompositionen und die Ähnlichkeit zum NaCl-Typ kann somit verglichen werden, ungeachtet dessen, welche sechs nächsten O-Nachbarn die Na- oder V-Positionen tatsächlich aufweisen. Die reale Koordinationssphäre eines Alkaliatoms kann so möglicherweise auch einem Oktaeder entsprechen, auch wenn seine Position weit von einer „idealen“ Oktaederlücke entfernt ist, die nach dem hypothetischen Übergang zur NaCl-ähnlichen Struktur des  $\text{Li}_{4.8}\text{V}_3\text{O}_8$  erhalten werden würde. Wie in Tabelle 3.18 zu erkennen ist, liegen die V-Atome der Verbindungen  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  bereits bei geringem Li-Gehalt nahe an den „idealen“ Oktaederlücken. Diese Tendenz wird mit steigendem Li-Gehalt noch verstärkt. Li1 ist zwar, wie in der Literatur beschrieben, oktaedrisch von O koordiniert, liegt jedoch nicht in der Nähe einer Oktaederlücke, wie diese beim Übergang zur verzerrten NaCl-Struktur entstehen würde. Li2 befindet sich schon näher an einer Oktaederlücke und rückt mit zunehmendem Li-Gehalt auch weiter an diese „ideale“ Position heran. Für die weiteren

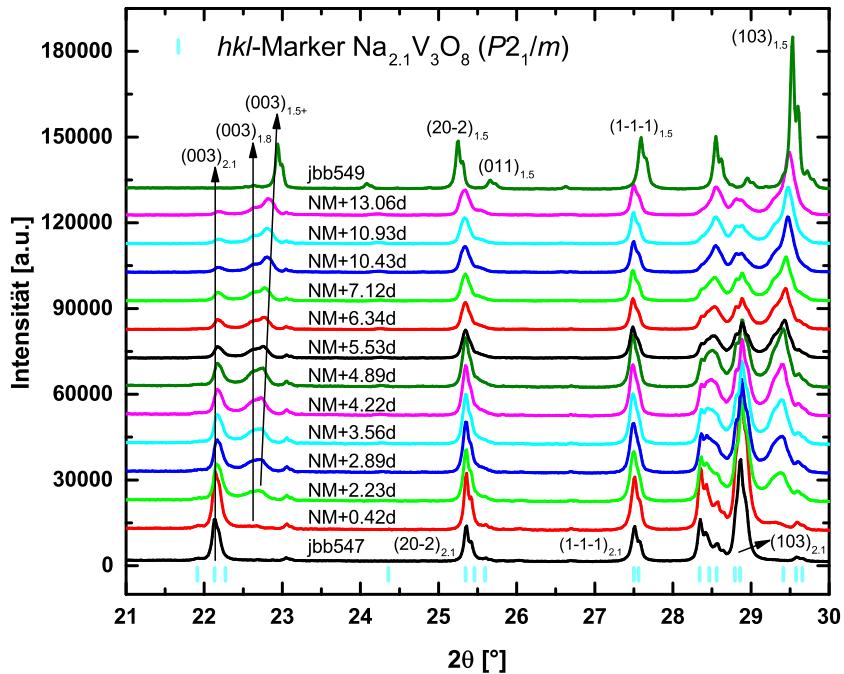
**Tabelle 3.18.:** Abstände in Å der Atomlagen der Kationen von der „idealen“ OL in Verbindungen  $A_{1+x}V_3O_8$ . Die Angaben in Klammern stellen den die „idealen“ OL nach der Nomenklatur der  $Li_{4.8}V_3O_8$ -Struktur dar, zu denen die Kationen wandern, sofern diese nicht sowieso mit der jeweiligen Wyckoffposition übereinstimmen.

$A$	$x$	V1	V2	V3	A1	A2	A3	A4	A5
Li	0.2 [39]	0.55	0.44	0.34	1.36 (Li4OL)	0.62	—	—	—
Li	1.7 [40]	0.65	0.37	0.05	1.43 (Li5OL)	0.55	0.21	0.06 (Li1OL)	—
Li	3.8 [40]	0.22	0.11	0.06	0.15	0.08	0.27	0.36	0.11
Na	0 (jbb067b)	0.55	0.46	0.37	1.38 (Li4OL)	0.93	1.49 (Li4OL)	—	—
Na	0.2 (jbb548)	0.56	0.44	0.35	1.39 (Li4OL)	0.55	1.49 (Li2OL)	—	—
Na	0.5 (jbb549)	0.58	0.42	0.36	1.34 (Li4OL)	0.73	1.32 (Li2OL)	—	—
Na	1.1 (jbb547)	0.61	0.44	0.44	1.32 (Li4OL)	0.95	1.55 (Li2OL)	—	—

Li-Positionen ist zu erkennen, dass diese im Falle von  $Li_{2.7}V_3O_8$  sogar noch näher an der Position der „idealen“ Oktaederlücke lokalisiert sind, als dies für  $Li_{4.8}V_3O_8$  beschrieben wird. Durch den insgesamt niedrigeren Li-Gehalt von  $Li_{2.7}V_3O_8$  ist eine erkennbare Abweichung von der Verzerrungsvariante der NaCl-Struktur möglich.

Für niedrige Na-Gehalte ( $x \leq 0.2$ ) ist eine ähnliche Abweichung der realen Na-Positionen gegenüber den „idealen“ Oktaederlücken wie bei  $Li_{1.2}V_3O_8$  zu beobachten. Lediglich der Abstand von Na2 zur Oktaederlücke ist in  $NaV_3O_8$  wesentlich größer, was vermutlich mit der schlechteren Lokalisation aufgrund der geringen Besetzungsdichte ( $< 0.05$ ) zusammenhängt. Darüber hinaus ist Na3 unabhängig vom Na-Gehalt der Verbindung ebenso wenig durch die O-Atome einer „idealen“ Oktaederlücke der verzerrten NaCl-Struktur koordiniert. Mit zunehmendem Na-Gehalt ( $x > 0.5$ ) sinkt im Gegensatz zu den Li-Verbindungen die Ähnlichkeit zur NaCl-Struktur wieder. Durch den zunehmenden Schichtabstand, aufgrund des wesentlich größeren Na im Vergleich zu Li, wird für große  $x$  der Abstand zwischen Na2 und Na3 [ $d(Na2-Na3) \approx 2.35 \text{ \AA}$  in jbb547] vergrößert, so dass beide Positionen unabhängig voneinander besetzt werden können, während bei kleineren Na-Gehalten ( $x \leq 0.5$ ) eine gleichzeitige Besetzung unwahrscheinlich ist [ $d(Na2-Na3) \leq 2.0 \text{ \AA}$ ] und es eher zu Gitterrelaxationen kommt, je nachdem welche Position besetzt wird. Dies kann durch split-Positionen für O in den Verfeinerungen als Tendenz herausgelesen werden. Bei  $x > 1$  ist die Notwendigkeit für solche split-Positionen nicht mehr gegeben und in der Verfeinerung auch nicht mehr erkennbar. Die O-Atome der split-Positionen laufen eher wieder auf eine gemeinsame Position zu. Das größere Na zeigt für Na2 in  $Na_{2.1}V_3O_8$  darüber hinaus die bereits erwähnte Siebenfachkoordination in Form eines einfach überkappten trigonalen Primas, was ebenso die Annäherung an die NaCl-Struktur für höhere Na-Gehalte verhindert.

Es wurden ebenfalls Untersuchungen zur Alterung von  $Na_{2.1}V_3O_8$  sowie  $Na_{1.5}V_3O_8$  an Luft durchgeführt. Hierzu wurden die Proben einfach an Luft gelagert und in bestimmten zeitlichen Abständen erneut röntgenographisch charakterisiert. In Abbildung 3.14 sind Ausschnitt der Diffraktogramme von unterschiedlich lang gealtertem  $Na_{2.1}V_3O_8$  (jbb547) im Vergleich mit  $Na_{1.5}V_3O_8$  (jbb549) dargestellt. Bereits nach kurzer Lagerungsdauer an Luft beginnt sich die Phase  $Na_{2.1}V_3O_8$  unter Deinterkalation und Bildung weiterer  $Na_{1+x}V_3O_8$ -Fraktionen zu



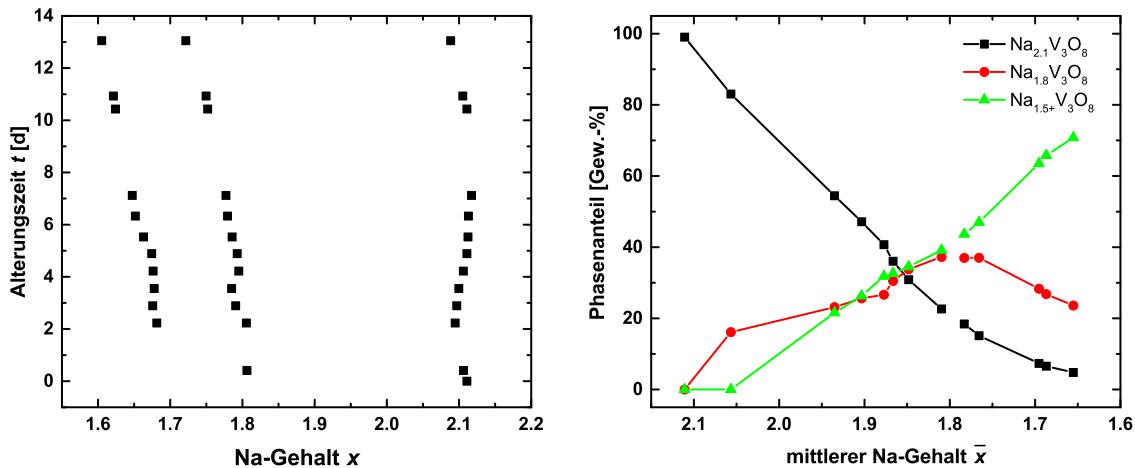
**Abbildung 3.14.:** Ausschnitt der Diffraktogramme von jbb547 nach unterschiedlicher Alterungsdauer an Luft. Bei dem Reflex um  $32^\circ 2\theta$  handelt es sich um geringe Mengen  $\alpha$ -S<sub>8</sub> (< 1 Gew.-%).

zersetzen. Es kommt zur Bildung von  $\text{Na}_{\approx 1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ , das sich ebenfalls nach kurzer Zeit zu  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$  zersetzt. Dies ist beispielsweise an der Intensitätsänderung und Verschiebung des (0 0 3)- sowie (1 0 3)-Reflexes zu höheren Beugungswinkeln zu erkennen. Neben dem (0 0 3)<sub>2.1</sub>-Reflex der Phase  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  ist bereits in der Nachmessung nach 2.23 d (NM+2.23 d) ein zusätzlicher, sehr breiter Hügel bei höheren Beugungswinkeln zu erkennen, der ab etwa 4.22 d Alterung deutlich als Überlagerung zweier Reflexe, nämlich (0 0 3)<sub>1.8</sub> und (0 0 3)<sub>1.5+</sub>, zu erkennen ist. Diese starke Verschiebung des Reflexes hängt damit zusammen, dass sich durch Interkalation bzw. Deinterkalation von Na insbesondere die *c*-Achse durch ein auseinander bzw. zueinander Wandern der Vanadatschichten verändert. Der (2 0 -2)-Reflex wird hingegen mit zunehmender Alterung und somit Deinterkalation von Na zu kleineren Beugungswinkeln verschoben, da die *a*-Achse beim Übergang von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  zu  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  leicht ansteigt. Des Weiteren sei erwähnt, dass im Falle von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  der (2 0 -2)- und (0 1 1)-Reflex noch überlagern, während diese mit sinkendem Na-Gehalt auseinander wandern. Der (1 -1 -1)-Reflex wandert zunächst leicht zu kleineren Beugungswinkeln, während ab einer Alterung von 6.34 d eine Annäherung hin zu (1 -1 -1)<sub>1.5</sub>-Reflex zu erkennen ist. Dies spricht für eine Diskontinuität der Metrik zwischen den entstehenden Phasen.

Die Beugungsdaten der Alterungsreihe wurden mit einem 3-Fraktionenmodell verfeinert. Hierbei wurden aufgrund der begrenzten Datenqualität die Atomlagen der Fraktionen zueinander gleichgesetzt. Die Metrikparameter sowie die vier Realbauparameter und die drei Texturparameter wurden für die einzelnen Fraktionen individuell verfeinert. Im Anhang in Kapitel A.1 in Abbildung A.7 ist exemplarisch ein Ausschnitt des Rietveld-Plots unter

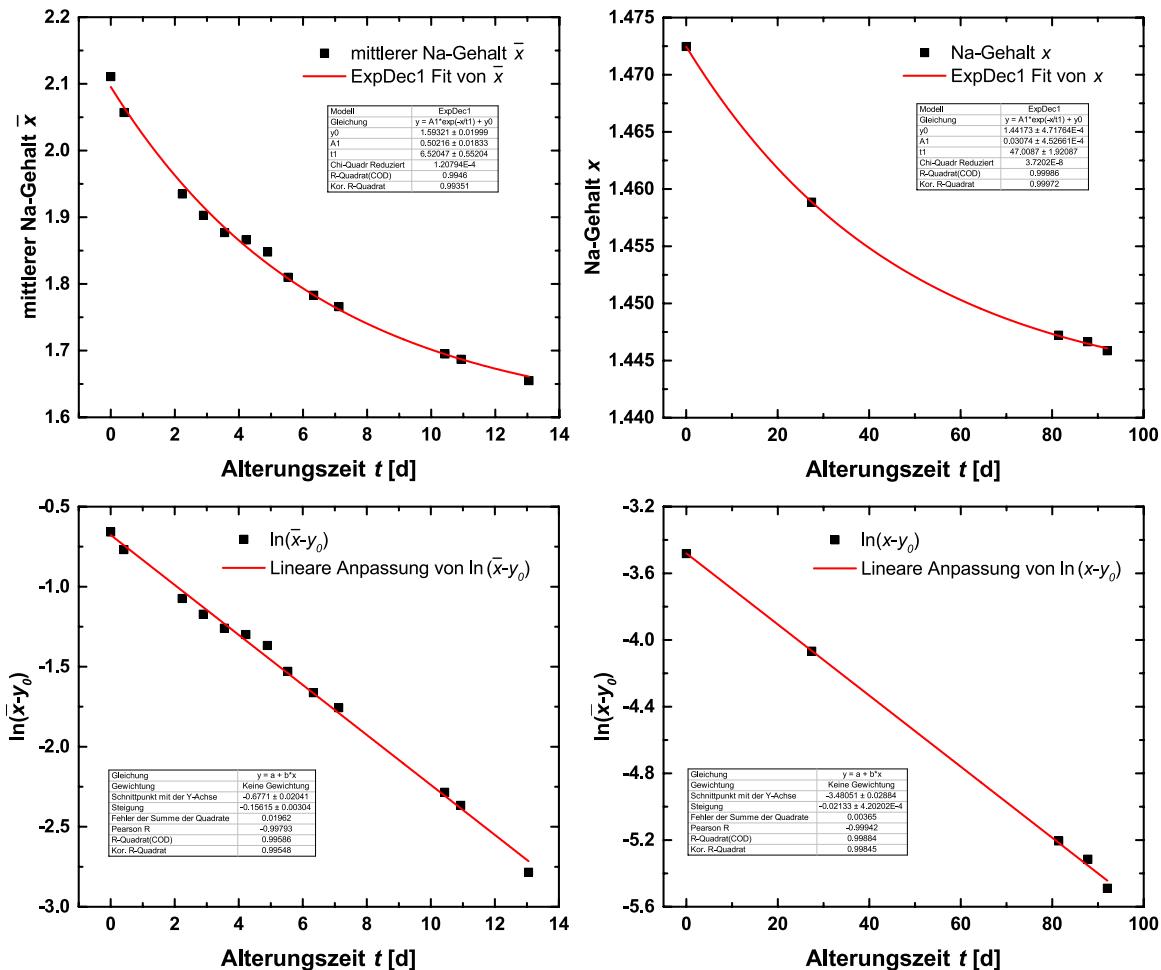
Verwendung von drei Fraktionen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass die Anpassung bereits recht gut ist, wobei eine bessere Anpassung durch mehr als drei Fraktionen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  sowie eine größere Flexibilität in den Atomlagen durch mathematische *constraints* statt Gleichsetzen erzielt werden könnte.

In Abbildung 3.15 ist der Na-Gehalt  $x$  der drei Fraktionen (links), der sich über Linearinterpolation aus dem Zellvolumen ergibt, sowie der Phasenanteil der drei Fraktionen gegen den mittleren Na-Gehalt  $\bar{x}$  aufgetragen (rechts). Es ist zu erkennen, dass der Na-Gehalt der  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion zunächst leicht sinkt, anschließend leicht ansteigt und ab einer Alterungsdauer von etwa 10 d erneut sinkt. Es scheint, dass sich durch die Bildung der  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ - und  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion zunächst der Na-arme Anteil der  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion zersetzt, wodurch es zu einer Anreicherung bzw. stärkeren Ausprägung der Na-reichen  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion kommt, die schlussendlich ebenfalls an Na verarmt. Die  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ - und  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion bilden sich nahezu zeitgleich. Hierbei ist jedoch bei Betrachtung des Phasenanteils der beiden Fraktionen über die Zeit zu beobachten, dass sich die  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion wesentlich schneller aus der  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion bildet als die  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion aus der  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion, weshalb es mit der Zeit zu einer Anreicherung der  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ -Fraktion kommt, wobei der Alkaligehalt der beiden Fraktionen über die Zeit tendenziell abnimmt. Eine detaillierte Betrachtung des Alkaligehaltes der Probe jbb547 ( $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ ) bzw. jbb549 ( $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$ ) über die Zeit ist in Abbildung 3.16 aufgetragen. In beiden Fällen ergibt sich ein näherungsweise exponentieller Zerfall, der bei halblogarithmischer Auftragung ein lineares Verhalten zeigt. Eine Kurvenanpassung ergibt, dass  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  gegen einen Alkaligehalt von 1.59(2) konvergiert, während  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  gegen 1.4417(5) konvergiert. Es ist anzunehmen, dass beide Phasen bei einem längeren Beobachtungszeitraum gegen  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  konvergieren, wobei dabei aufgrund der stark unterschiedlichen „Halbwertszeiten“  $\tau_{1/2}$  und Zerfallskonstanten  $k$  vermutlich keine Reaktion 1. Ordnung vorliegt. Die Zerfallskonstanten sind  $k_{\text{jbb547}} = 0.15(2) \text{ d}^{-1}$  und  $k_{\text{jbb549}} = 0.0213(9) \text{ d}^{-1}$ . Entsprechend ist die „Halbwertszeit“ von  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $\tau_{1/2} = 32.5(13) \text{ d}$  etwa siebenmal so hoch wie die „Halbwertszeit“ von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  mit  $\tau_{1/2} = 4.5(4) \text{ d}$ .



**Abbildung 3.15.:** Änderung des Na-Gehalt  $x$  der Fraktionen  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$  mit zunehmender Alterungsdauer (links) sowie Phasenanteil der drei Fraktionen (rechts).

Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Alterung an Luft noch weitere Effekte, wie beispielsweise die Interkalation von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$ , das Zellvolumen beeinflussen. So zeigt  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  mit zunehmender Alterungsdauer und sinkendem Alkaligehalt eine Erhöhung der  $a$ -Achse. Bei einem Übergang von  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  zu  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  müsste es jedoch, wie in Tabelle 3.14 zu erkennen ist, zu einer Abnahme der  $a$ -Achse kommen. Nach langer Lagerungsdauer ( $> 80$  d) ist ebenfalls röntgenographisch schlecht kristallines  $\text{NaVO}_3$  zu erkennen. Für detailliertere Aussagen könnte das System hier durch Alterung in trockener  $\text{O}_2$ -Atmosphäre oder bei kontrollierter Temperatur und Luftfeuchte untersucht werden.



**Abbildung 3.16.:** Änderung des Alkaligehaltes von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  (links) und  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  (rechts) über die Zeit. Kurvenanpassung der Daten bei nicht-logarithmischer (oben) und halb-logarithmischer Darstellung (unten).

Neben den Versuchen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden vereinzelt noch weitere Experimente durchgeführt. Durch die Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}$  in einem höher siedenden Lösemittel wie DEGDEE mit dem potentiell reaktiveren, nasschemisch dargestellten  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  lässt sich auch kein höherer Sodierungsgrad als  $x \approx 2.1$  erhalten und es kommt zur Bildung einer unbekannten Nebenphase, bei der es sich eventuell um Polysulfid handeln könnte, aber auch um etwas höher Sodiertes mit unbekannter Struktur. Bei der Verwendung eines großen Überschusses an NaNaph in THF (Zielstöchiometrie  $\text{Na}_{4.9}\text{V}_3\text{O}_8$ ) kommt es ähnlich zu den

Synthesever suchen von  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu einer starken Amorphisierung und ebenfalls nicht zu einem höheren Na-Gehalt.

### 3.4. Zusammenfassung und Vergleich zu Vanadat

Es wurden Sodiiierungsversuche von  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\gamma$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Na<sub>1.2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> unternommen. Im System  $\alpha'$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $x = 0, 1$ ) scheint ein Kontinuum zwischen den beiden Randphasen vorzuliegen mit einer klaren Präferenz von bestimmten Zuständen bzw. Na-Gehalten. Hierbei sind insbesondere Zustände mit einem Na-Gehalt um 0.3 bis 0.4 und 0.5 bis 0.6 zu nennen. Es wurde ein Modell mit 31 in  $x$  äquidistanten Fraktionen Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entwickelt, das es erlaubt die Diffraktogramme anzupassen und den mittleren Na-Gehalt der Phasen abzuschätzen. Hierbei hat sich gezeigt, dass keine einfache lineare Beziehung der Gitterparameter zwischen den beiden Randphasen, also dem Anfangspunkt  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dem Endpunkt  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, vorliegt. Es zeigt sich vielmehr ein komplexeres Verhalten, das als eine mehrfach lineare Interpolation der Metrikparameter zwischen diesen Randphasen parametrisiert wurde, um die Diffraktogramme besser zu beschreiben. Unter der Annahme eines einfach linearen Zusammenhangs des Zellvolumens zwischen den beiden Randphasen, jedoch im Rahmen dieser Randbedingung einer Verfeinerung der Gitterparameter der drei dazwischen liegenden „Referenzphasen“, zeigt sich insbesondere in der  $a$ -Achse ein Zickzack-Verlauf, der vermutlich auf eine Veränderung der Verkippung der Vanadatschichten und auf Ordnungsphänomene des Na zurückzuführen ist. Genauere strukturelle Aussagen können hier aufgrund der vorliegenden Daten nicht getroffen werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

Entgegen der Literatur [84], die von einer Interkalation von bis zu 1.6 Na unter Struktur-erhalt ausgeht, gibt es hier jedoch keine Hinweise darauf, dass  $\alpha'$ -Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mehr als 1.0 Na interkalieren kann. Die Struktur lässt hierzu auch eine weitere Na-Position vermissen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das hierzu notwendige höhere Reduktionspotential von Na<sub>2</sub>S nicht aufgebracht werden kann. Versuche mit NaNaph, dessen formales Reduktionsvermögen bei  $-3.0$  V liegt [92], lieferten jedoch auch keine Hinweise auf eine Interkalation von mehr Na unter Struktur-erhalt. Stattdessen kommt es zu einer Amorphisierung, die eventuell auf die Bildung einer anderen Phase oder auf eine Überreduktion zurückzuführen ist, wie diese z. B. bei der Verwendung von Überschüssen an  $n$ -BuLi für (Li)FePO<sub>4</sub> bekannt ist [93]. Der amorphe Anteil könnte dann durchaus auch einen hohen Na-Anteil aufweisen, der für die Probe (nicht Phase) einen Mittelwert von 1.6 Na ergeben könnte. Aus den Angaben bei Muller-Bouvet *et al.* [84] kann jedoch nicht über einen dort gegebenenfalls auftretenden amorphen Anteil geurteilt werden.

In Abbildung 3.17 sind die gemittelten Na-Gehalte der Na<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Phasen der unterschiedlichen Synthesemethoden mit Na<sub>2</sub>S in CH<sub>3</sub>CN zusammengefasst. Es ist eine Steigerung der Reaktivität des verwendeten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von *st*- über *bm*- hin zu *th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie bei Temperaturerhöhung zu beobachten, wobei die steigende Reaktivität von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf einer stärkeren Verzerrung der Kristallite beruht. Zu große Mengen an Na<sub>2</sub>S führen - zumindest bei RT - scheinbar zu einer Hemmung der Reaktion. Die höchste Sodiiierung wird bei Verwendung von *th*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

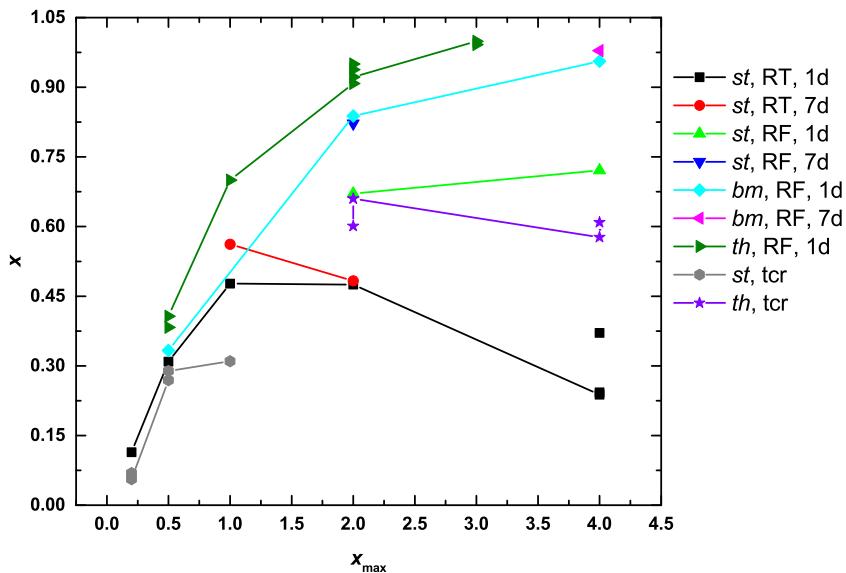


Abbildung 3.17.:  $x_{max}$  gegen  $\bar{x}$  für verschiedene Syntheseversuche von  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ .

erzielt, wobei die erforderliche Menge an  $\text{Na}_2\text{S}$  dafür spricht, dass es nur zu einer Oxidation von  $\text{S}^{2-}$  zu  $\text{S}^-$  kommt bzw. die Reaktion so langsam abläuft, dass bereits gebildeter Schwefel mit noch vorhandenem  $\text{Na}_2\text{S}$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_2$  reagiert. Alternative Sodiierungsreagenzien wie  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaH}$  und  $\text{NaN}_3$  zeigten bei RT (und im Falle von  $\text{NaI}$  unter RF) keine signifikante Sodiierung. Es ist auch eine Interkalation von Na über eine tribochemische Reaktion (tcr) in der Kugelmühle möglich. Wie in Abbildung 3.17 an der violetten Kurve zu erkennen ist, tritt hier jedoch selbst bei der Verwendung von  $th\text{-V}_2\text{O}_5$  eine Stagnation der Interkalation bei sehr großen Überschüssen an  $\text{Na}_2\text{S}$  ein. Darüber hinaus wird auch kein Na-Gehalt von 1 erreicht. Unter der Annahme, dass die Mahlbecher luftdicht sind, spricht dies dafür, dass der Energieeintrag durch den Mahlprozess zumindest bei den kurzen Mahldauern niedriger ist als der Energieeintrag durch Refluxieren bei etwa  $82^\circ\text{C}$  (Siedetemperatur von  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

In dieser Arbeit wird erstmals die chemische Sodiierung von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  beschrieben, die eine zu  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  isotype Na-Verbindung liefert. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Na-Gehalt möglicherweise etwas unter 1 liegt. Interessanterweise erzielt  $\text{NaI}$  bei  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  im Gegensatz zu  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  einen ähnlich hohen Sodiierungsgrad wie  $\text{Na}_2\text{S}$  als Sodiierungsreagenz. Hierbei reichen auch stöchiometrische Mengen aus, statt mindestens die doppelt stöchiometrische Menge an  $\text{Na}_2\text{S}$  wie diese bei  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  notwendig ist, um den gleichen Sodiierungsgrad zu erreichen. Das metastabile  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  ist somit, unabhängig davon, ob es aus der Delithiierung einer grobkristallinen Li-Verbindung aus einer HT-Synthese oder einer feinkristallinen Verbindung aus einer TT-Synthese erhalten wurde, wesentlich reaktiver als  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ . Darüber hinaus wird selbst bei milden Bedingungen (RT,  $\text{NaI}$ , Unterschuss an Sodiierungsreagenz) im Gegensatz zur Sodiierung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  keine Zwischenstufe oder breite Verteilung an Fraktionen mit einem unterschiedlichen Na-Gehalt, sondern ein Gemisch aus einer sehr gering und einer sehr stark sodierten Phase erhalten.  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  ist metastabil und wandelt sich ab etwa  $150^\circ\text{C}$  in die thermodynamisch stabile Modifikation  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$

**Tabelle 3.19.:** Packungsdichte und Zellvolumen sowie deren prozentuale Änderung ausgehend von den alkalifreien Edukten für Verbindungen  $A_xV_2O_5$  mit  $x=0, 1$ .

Verbindung	PD	Änderung PD [%]	Zellvolumen $V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	Änderung $V$ [%]
$\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$	0.595	0.51	373.275	4.10
$\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$	0.592	—	358.565	—
$\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$	0.550	-7.11	422.852	17.93
$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$	0.596	—	179.486	—
$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$	0.592	-0.72	196.539	9.50

um. Ein Vergleich der  $\alpha$ (')- und  $\gamma$ (')-Phasen  $A_xV_2O_5$  mit  $x=0, 1$  in Tabelle 3.19 zeigt, dass die Änderung des Zellvolumens beim Übergang von  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  zu  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  mit 17.83% im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase mit nur 9.50% mit einer fast doppelt so großen Änderung sehr hoch ist. Die große Volumenänderung lässt sich teilweise damit erklären, dass die Vanadatschichten in  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  aufgrund ihrer Verkippung im Vergleich zu den ebenen Vanadatschichten in  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  bei Interkalation von Na weiter auseinander gedrückt werden. Die Volumenänderung ist dennoch recht hoch, was sich ebenfalls in der theoretischen Packungsdichte (PD) widerspiegelt. Die Packungsdichten wurden hierbei unter der Annahme von stöchiometrischen Verbindungen mithilfe der angegebenen Zellvolumina unter Berücksichtigung der Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Shannon-Radien der beteiligten Ionen in entsprechender Oxidationstufe und Koordination bestimmt. Die Packungsdichten für die Verbindungen  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma'\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  sind mit etwa 0.59 jeweils sehr ähnlich. Durch die Interkalation von Na in die  $\alpha$ - bzw. Li in die  $\gamma$ -Phase kommt es zu keiner signifikanten Änderung. Bei der Interkalation von Na in die  $\gamma$ -Phase sinkt die Packungsdichte hingegen relativ um etwa 7.11%. Die starke Änderung von Volumen und Packungsdichte wäre beim Einsatz als Kathodenmaterial zu berücksichtigen.

Bei der Sodiierung von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  kann mit NaI ein Na-Gehalt von 1.5 und mit  $\text{Na}_2\text{S}$  ein Gehalt von 2.1 erreicht werden. Feinkristallineres Material über eine nasschemische Syntheseroute, ein höher siedendes Lösemittel (DEGDEE) oder ein potentiell stärkeres Reduktionsmittel wie NaNaph ermöglichen unter den gewählten Bedingungen keinen höheren Sodiierungsgrad. Auch hier trat analog zur Umsetzung von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  eine teilweise Amorphisierung ein. Im Gegensatz zu  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  ließ sich somit mit  $\text{Na}_2\text{S}$  nichtmals die Hälfte der V-Atome von  $\text{V}^{5+}$  zu  $\text{V}^{4+}$  reduzieren. Für eine höhere oder vollständigere Besetzung der daraus resultierenden zusätzlichen Na-Positionen bzw. die vollständiger Reduktion der V-Atome ist somit ein höheres Reduktionsvermögen notwendig, wie dies z. B. bei  $\text{Na}_2\text{Te}$  gegeben ist [ $E_0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48 \text{ V}$  vs.  $E_0(\text{Te}/\text{Te}^{2-}) = -1.14 \text{ V}$  [94]]. Werden die mit NaI und  $\text{Na}_2\text{S}$  erzielten Sodiierungsgrade mit der in Abbildung 3.18 dargestellten korrigierten Entladekurve in Anlehnung an West *et al.* [17] verglichen, so sollte das Redoxpotential ausreichen, um deutlich höhere Sodiierungsgrade zu erreichen.

Mittels Koverfeinerung von Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten konnte neben den für  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  bekannten beiden Na-Positionen für alle untersuchten Verbindungen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  noch eine dritte Na-Position gefunden werden. Darüber hinaus zeigt sich, dass  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$

und  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  bei inerter Lagerung stabil sind, bei Lagerung an Luft jedoch altern, wobei sich die Verbindung mit dem höheren Na-Gehalt schneller zersetzt. Intermediär tritt hierbei u. a. auch eine Verbindung der ungefähreren Zusammensetzung  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$  auf. Ein Vergleich mit elektrochemischen Untersuchungen von West *et al.* [17], der die Zellspannung gegen die interkalierte Menge an Na dokumentiert, zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, wenn die Skalierung der  $x$ -Achse um 0.2 Na zu höheren Werten korrigiert wird (siehe Abbildung 3.18). Dies gilt unter der Annahme, dass es sich bei dem Edukt, das von West *et al.* [17] über eine Schmelze hergestellt wurde, eher um  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  als  $\text{Na}_{1.0}\text{V}_3\text{O}_8$  handelt. Die Verbindung  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  zeigt beim Entladen zunächst ein Gefälle, das bei etwa 2.5 V in ein Plateau von  $0.6 < x < 0.9$  übergeht. Hierbei scheint die Reduktionskraft von NaI unter Bildung von  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  nur bis kurz vor das Plateau zu reichen. Nach dem Plateau ist ein weiteres Gefälle bis  $x \approx 1.2$  zu beobachten, das in ein zweites Plateau bei 1.5 V übergeht.  $\text{Na}_2\text{S}$  erreicht mit  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  ähnlich wie NaI das Plateau gerade nicht mehr. Das Sodiiierungsreagenz ist somit nicht mehr ausreichend reduktiv, um die Bildung von Na-reicherer Phasen zu ermöglichen. Die Phasen  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  und  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  liegen hierbei mit etwa 1 V ähnlich weit auseinander wie die Standardreduktionspotentiale  $E_0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0.48\text{ V}$  und  $E_0(\text{I}_2/\text{I}^-) = +0.54\text{ V}$ . Bei der Zersetzung von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  kommt es zunächst zur Bildung von  $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$  und anschließend von  $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ , die neben der Ausgangsverbindung koexistieren. Durch die Instabilität gegenüber Luft(feuchtigkeit) (teilweise Oxidation von  $\text{V}^{4+}$  zu  $\text{V}^{5+}$  unter Deinterkalation von Na) wird die Energie aufgebracht, um das Plateau von  $0.6 < x < 0.9$  zu erreichen. Da sich die elektromotorische Kraft innerhalb des Plateaus nur wenig ändert, können beide Fraktionen bzw. Phasen neben noch unzersetztem  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  vorliegen.  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  wurde bei der bisherigen Alterung noch nicht beobachtet.  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  ist zwar ebenfalls nicht inert gegen Lagerung an Luft, jedoch ist die dort vorliegende, bereits geringe  $\text{V}^{4+}$ -Menge nicht

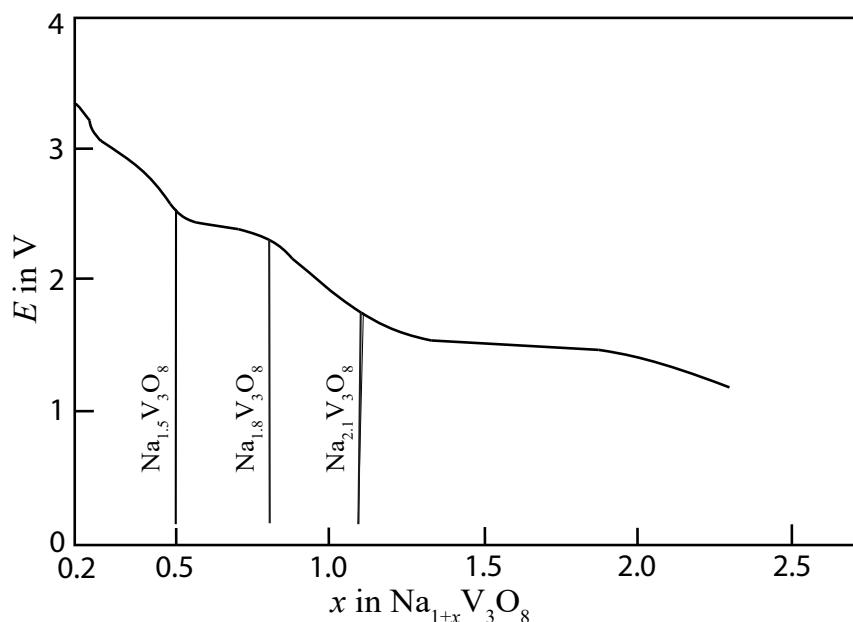


Abbildung 3.18.: Entladekurve von  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  in Anlehnung an Abbildung 3 in [17].

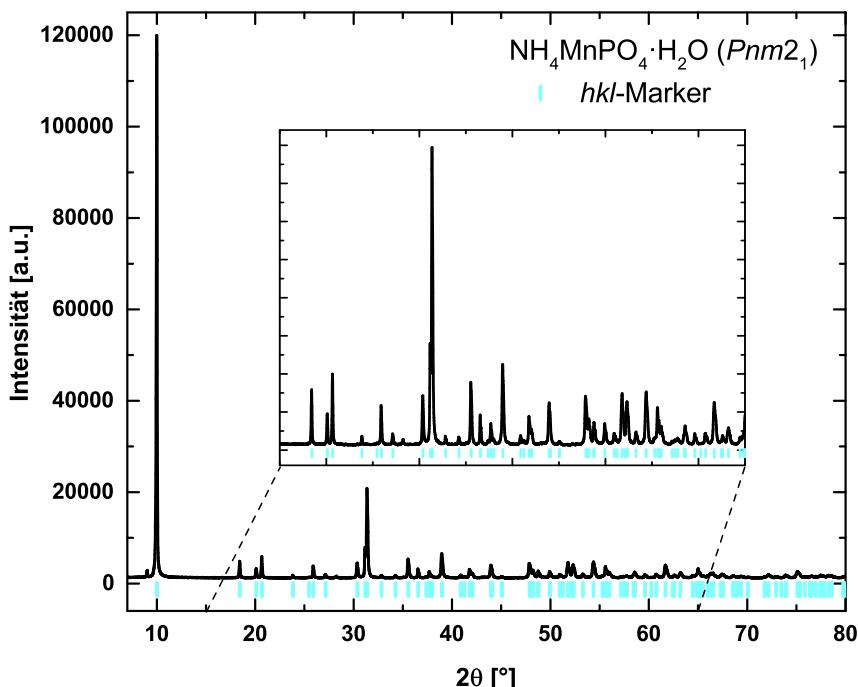
mehr so oxidationsempfindlich wie bei Verbindungen mit einem höheren Na-Gehalt, weshalb die notwendige Energie zum Überbrücken der Steigung der Entladekurve hier durch Luft nicht so gut aufgebracht werden kann. Bei der Synthese der Verbindungen wurde keine Koexistenz von mehreren Phasen beobachtet, da durch Art und Menge des Reduktionsmittels immer der energetisch günstigste Zustand erreicht werden konnte. Ein Vergleich mit der Entladekurve von  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (Abbildung 1 in [17]), die bis zu einem Na-Gehalt von  $x = 1$  nach einem anfänglichen sehr steilen Gefälle im Gegensatz zu  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  nur ein Plateau ohne erkennbare Zwischenstufen aufweist, könnte eine Erklärung dafür sein, weshalb bei der Sodiiierung von  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  eine breite Verteilung von verschiedenen Fraktionen  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  beobachtet wird.

## 4. Ergebnisse und Diskussion — Li- und Na-haltige Übergangsmetallphosphate

### 4.1. $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — Dittmarit-isotype Verbindungen

#### 4.1.1. $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Synthese von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist in Einklang mit der Literatur [59, 60] über eine Fällungsreaktion mit anschließender Alterung möglich, wobei in der vorliegenden Arbeit oft kürzere Reaktionszeiten als in der Literatur verwendet wurden. In Abbildung 4.1 ist exemplarisch das Diffraktogramm eines der durchgeführten Ansätze dargestellt. Die Messpräparate weisen üblicherweise eine starke Textur entlang der (010)-Richtung auf, wodurch der (010)-Reflex bei etwa  $10^\circ 2\theta$  im Vergleich zu den restlichen Reflexen sehr intensiv ist. Das ist durch die plättchenförmige Morphologie bedingt, welche in den rasterelektronenmikroskopischen Bildern zweier ausgewählter Proben im Anhang A.1 in Abbildung A.8 zu erkennen ist. In Tabelle 4.1 sind die Metrikparameter der erhaltenen Produkte  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufgeführt. Es ist



**Abbildung 4.1.:** Ausschnitte des Diffraktogramms eines Ansatzes zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (jbb480,  $Pnm2_1$ ). Bei den nicht zugeordneten Reflexen bei etwa  $9^\circ$  bzw.  $28^\circ 2\theta$  handelt es sich um  $K_\beta$ -Reflexe.

auffällig, dass diese, trotz prinzipiell identisch durchgeführter Synthese, etwas variieren. Die Ursache hierfür könnte eine Variation im H<sub>2</sub>O-Gehalt sein. Eine ähnliche Schwankungsbreite in den Zellvolumina tritt ebenfalls bei einer Mehrfachmessung an einer einmalig präparierten NH<sub>4</sub>CoPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O-Probe auf, wodurch die Faktoren Probeninhomogenität und Einfluss durch geringe Mengen  $M^{3+}$  aufgrund der eher niedrigen Oxidationstendenz von Co ausgeschlossen werden können. Es ist anzunehmen, dass die geringen Temperaturschwankungen im Diffraktometer ausreichen, um eine Variation im H<sub>2</sub>O-Gehalt zu begünstigen. Demnach sind nur die ersten zwei Nachkommastellen der Gitterparameter gut reproduzierbar, welche gut mit den angegebenen Literaturdaten übereinstimmen.

**Tabelle 4.1.:** Verfeinerte Metrikparameter von NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ] <sup>a</sup>
jbb419	5.73269(11)	8.81754(7)	4.91198(9)	248.292(7)
jbb464	5.73156(7)	8.81652(5)	4.91076(6)	248.153(4)
jbb480	5.73187(10)	8.81841(8)	4.91121(8)	248.242(6)
jbb491	5.73380(12)	8.81948(9)	4.91343(10)	248.468(8)
[60]	5.7273	8.8152	4.9058	247.681
[95]	5.731(3)	8.815(4)	4.905(2)	247.79

<sup>a</sup> Im Falle der Literaturdaten wurden die Zellvolumina selbst berechnet, da diese nicht in den Publikationen angegeben wurden.

Die Synthese von NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O lieferte bei der Verwendung eines Verhältnisses von Ascorbinsäure zu Fe (AA:Fe) von 1:10 ein Produkt, dass sich gut mit einer Phase NH<sub>4</sub>FePO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O anpassen ließ, bei der Verwendung eines Verhältnissen von 0.1:10 waren zwei Fraktionen mit unterschiedlicher Zellmetrik und unterschiedlichem Realbau notwendig. Wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, unterscheiden sich diese Fraktionen insbesondere in der Länge der  $b$ -Achse. Es ist nicht sicher, ob das Auftreten dieser Fraktionen durch Fe<sup>3+</sup> bedingt ist. Laut Barrón und Torrent [60] tritt bei NH<sub>4</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O insbesondere bei geringen Partikelgrößen eine unvermeidbare Autoxidation von etwa 5 bis 10% des Fe<sup>2+</sup> beim Trocknen an Luft ein, wobei die Tendenz zur Autoxidation mit sinkender Partikelgröße steigt. Die Trocknung erfolgte bei Barrón und Torrent [60] bei 30 °C, während in der hier vorliegenden Arbeit bei RT ( $\approx$  22 °C) getrocknet wurde. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Proben Fe<sup>3+</sup> enthalten. Barrón und Torrent [60] untersuchten ebenfalls die Alterung der Verbindungen für 10 min bis 168 h bei 100 °C. Hierbei ist die grobe Tendenz zu erkennen, dass mit zunehmender Oxidation von Fe (unter Abgabe von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O), die  $a$ - und  $c$ -Achse leicht sinken, während die  $b$ -Achse stark ansteigt. Es kommt zu einer Erhöhung des Zellvolumens statt zu einer Verringerung, wie dies aufgrund des kleineren Ionenradius von Fe<sup>3+</sup> im Vergleich zu Fe<sup>2+</sup> zu erwarten wäre. Es ist anzunehmen, dass durch die Abgabe von NH<sub>3</sub> die Schichten aufgrund fehlender Van-der-Waals-Wechselwirkungen weiter auseinander rücken. Die Fraktion mit dem höheren Zellvolumen könnte somit Fe<sup>3+</sup>-reicher sein. Die Metrikparameter sind ähnlich zu den Literaturdaten, wobei zumindest Barrón und Torrent [60] ein kleineres Zellvolumen ausweisen. Dies muss jedoch nicht unbedingt für einen allgemein höheren Fe<sup>3+</sup>-Gehalt in den eigenen

**Tabelle 4.2.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	AA:Fe	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
jbb411 <sup>a</sup>	0.1:10	5.65118(58)	8.84979(26)	4.82055(49)	241.084(36)
		5.65880(26)	8.82483(13)	4.82684(22)	241.043(16)
jbb474	1:10	5.66124(6)	8.81927(6)	4.82754(5)	241.029(4)
[60]	—	5.6641	8.8057	4.8264	240.723
[59] <sup>b</sup>	—	5.6656(1)	8.8213(2)	4.8314(1)	241.464

<sup>a</sup> Die Phasenanteile der beiden Fraktionen belaufen sich auf 45.6 Gew.-% [241.084(36) Å<sup>3</sup>] und 54.4 Gew.-% [241.043(16) Å<sup>3</sup>].

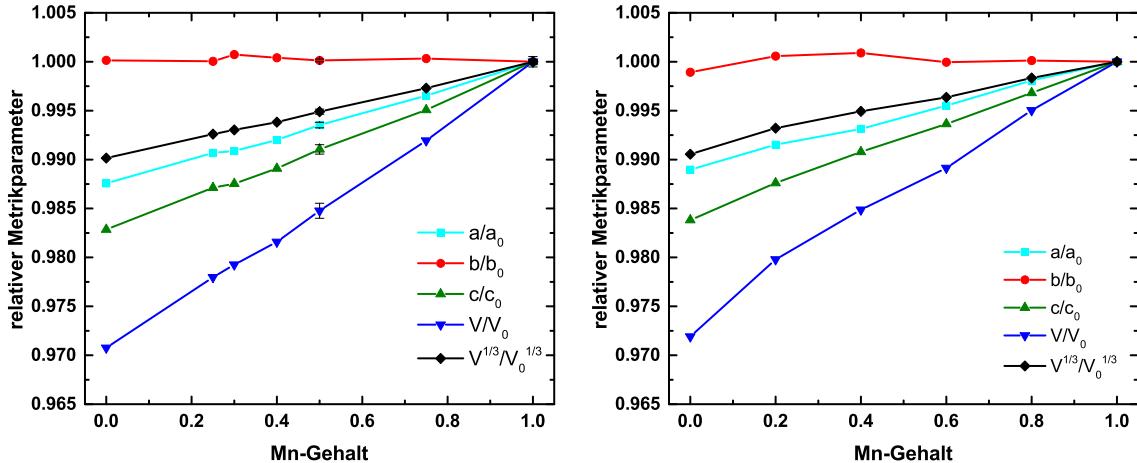
<sup>b</sup> Metrikparameter der deuterierten Verbindung. Zellvolumen selbst berechnet, da nicht ausgewiesen. Zur Verhinderung der Fe-Oxidation wurden die Lösungen von Carling *et al.* [59] mit  $\text{N}_3\text{D}_6\text{SO}_4$  versetzt.

Proben sprechen, da auch bei den Verbindungen  $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $M = \text{Mn}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$  höhere Zellvolumina als in der Literatur beobachtet werden.

Es lassen sich ebenfalls die Mischverbindungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch entsprechende Variation der Eduktverhältnisse erhalten. Im Anhang A.1 in Abbildung A.9 sind ausgewählte Diffraktogramme der Verbindungen dargestellt. Die verfeinerten Metrikparameter der verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Auch hier ist im Falle einer Mehrfachsynthese von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eine Schwankungsbreite im Zellvolumen zu erkennen, unabhängig davon, ob Ascorbinsäure zur Minimierung der Oxidation von Fe während der Synthese im stark basischen Medium verwendet wurde. Diese Schwankungsbreite ist deutlich größer als die Standardabweichungen aus der Rietveld-Verfeinerung, wie sie in Tabelle 4.3 angegeben sind. Ähnlich wie bei den Randverbindungen kann hier entsprechend keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob die Schwankung rein durch den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt, Temperaturschwankungen im Messraum, das Verhältnis von  $M^{2+}:M^{3+}$ , durch eine leichte Variation im Verhältnis Mn:Fe oder durch eine Kombination dieser Faktoren bedingt ist. In Abbildung 4.2 sind die relativen Metrikparameter der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus den eigenen Daten und von aus der Literatur entnommenen Daten dargestellt. Für  $x = 1$  und

**Tabelle 4.3.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ).

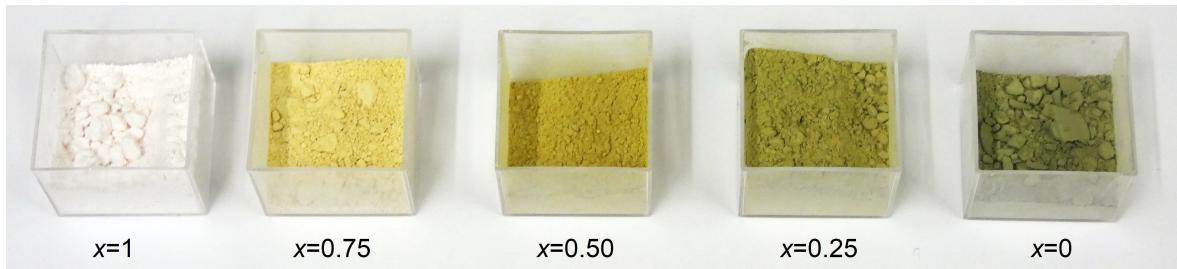
Ansatz	$x$	AA:Fe	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
jbb404	0.75	—	5.71257(11)	8.82090(9)	4.88762(9)	246.287(7)
jbb391	0.5	—	5.69779(14)	8.82056(9)	4.87111(11)	244.811(9)
jbb443	0.5	—	5.69544(13)	8.81778(8)	4.86808(11)	244.481(8)
jbb463	0.5	—	5.69584(14)	8.81973(5)	4.86908(11)	244.602(8)
jbb489	0.5	—	5.69509(7)	8.81768(6)	4.86777(6)	244.447(5)
jbb501	0.5	0.2:10	5.69273(6)	8.82037(11)	4.86405(6)	244.234(5)
jbb505	0.5	0.2:10	5.69546(14)	8.81927(8)	4.86692(11)	244.464(9)
jbb417	0.4	—	5.68669(12)	8.82154(8)	4.85824(10)	243.716(8)
jbb420	0.3	—	5.68022(16)	8.82452(10)	4.85062(13)	243.139(10)
jbb403	0.25	—	5.67911(9)	8.81841(7)	4.84858(7)	242.821(6)



**Abbildung 4.2.:** Relative Metrikparameter der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0 \leq x \leq 1$ . Links: eigene Daten, rechts: aus der Literatur entnommene Daten [60].

$x=0.5$  wurden die Mittelwerte der Ansätze und deren entsprechende Standardabweichung<sup>1</sup> verwendet. Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit einem linearen Vegard'schen Verhalten mit leichten Ausreißern insbesondere der  $b$ -Achse für  $x=0.3$  und  $x=0.4$ . Die Literaturdaten zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei die Abweichungen der  $b$ -Achse von einem idealen Vegard'schen Verhalten hier noch ausgeprägter sind. Neben den klassischen relativen Metrikparametern ist ebenfalls  $V^{1/3}/V_0^{1/3}$  aufgetragen. Es handelt sich hierbei um den relativen pseudokubischen Metrikparameter, der ein isotropes Verhalten der Zellmetrik darstellt. Eine Abweichung von dessen Verhalten stellt folglich ein Maß für die anisotrope Änderung der Metrik dar. Die Anisotropie ist hier bei der  $b$ -Achse am stärksten ausgeprägt, gefolgt von der  $c$ -Achse, während sich die  $a$ -Achse am ehesten isotrop verhält.

In Abbildung 4.3 sind die Farben der Ansätze gezeigt. Die reine Mn-Verbindung zeigt eine leichte Rosafärbung, während die Verbindungen mit zunehmendem Fe-Gehalt von gelb bis grün variieren. Es sei hierbei angemerkt, dass der intensive Gelb- bis Grünstich erst mit der Zeit (Lagerung an Luft) so stark ausgeprägt wird. Frisch synthetisierte Proben  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  weisen noch eine eher beige Färbung auf und  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist eher blassgrün. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Fe-haltigen Proben an Luft



**Abbildung 4.3.:** Farben der Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup>Es wurde jeweils die Standardabweichung einer Stichprobe verwendet:  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  mit  $x_i$ : Messwert,  $\bar{x}$ : Mittelwert der Messwerte,  $n$ : Anzahl der Messwerte.

zunehmend oxidieren. Die Photos entstanden leider erst am Ende dieser Arbeit, während die Proben meist relativ zeitig nach Synthese charakterisiert und in weiterführenden Reaktionsschritten umgesetzt wurden. Der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt, der also scheinbar durch Autoxidation der Proben steigt, wurde somit so niedrig wie möglich gehalten. Für künftige Untersuchungen ist daher jedoch eine inerte Synthese von grobkörnigerem Material, das weniger zu Autoxidation neigt und eine inerte Lagerung der Proben zu empfehlen.

#### 4.1.2. $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lässt sich über die gleiche Syntheseroute in Einklang mit Carling *et al.* [59] darstellen. Darüber hinaus können ebenfalls die Mischverbindungen  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der gleichen Struktur erhalten werden, die nach bisherigem Kenntnisstand in der Literatur noch nicht beschrieben sind. In Abbildung 4.4 sind die Farben der Produkte abgebildet. Diese variieren von der Co-reichen zur Fe-reichen Verbindung von pink nach grün mit braun im Übergangsbereich. Auch hier ist eine Farbvertiefung in Richtung braun erst mit der Zeit zu erkennen. Die Diffraktogramme von ausgewählten Ansätzen sind im Anhang A.1 in Abbildung A.10 dargestellt. Die verfeinerten Metrikparameter der Verbindungen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, schwankt die Zellmetrik bereits bei einer Mehrfachmessung eines Messpräparates  $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Diese Daten sind nicht in Tabelle 4.4 aufgeführt, sondern nur die Erstmessung. Es sei hier lediglich erwähnt,



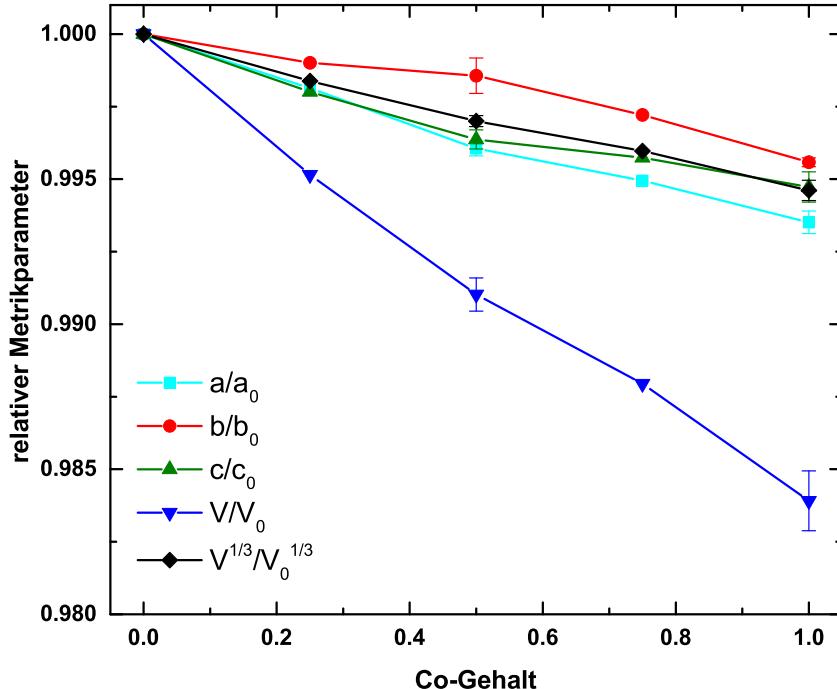
Abbildung 4.4.: Farben der Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**Tabelle 4.4.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	AA:Fe	$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]
[96]	1	-	5.6210(10)	8.7760(10)	4.7970(10)	236.37(8)
jbb355	1	-	5.62697(15)	8.78177(11)	4.80498(13)	237.437(9)
jbb481	1	-	5.62365(7)	8.77934(9)	4.80108(6)	237.038(5)
jbb490	1	-	5.62292(10)	8.7796(10)	4.80032(9)	236.979(7)
jbb432	0.75	-	5.63265(10)	8.79468(11)	4.80696(9)	238.124(7)
jbb393	0.5	-	5.63738(14)	8.81287(14)	4.80859(12)	238.898(9)
jbb444	0.5	-	5.64060(7)	8.80098(7)	4.81159(6)	238.861(5)
jbb499	0.5	0.2:10	5.63812(8)	8.80359(15)	4.80874(7)	238.685(6)
jbb508	0.5	0.2:10	5.63954(11)	8.80893(9)	4.81123(10)	239.014(7)
jbb537	0.25	-	5.65067(8)	8.81049(11)	4.81791(7)	239.860(6)

dass das Zellvolumen bei einer Vierfachmessung an jbb490 im Bereich von  $236.961 \text{ \AA}^3$  bis  $237.210 \text{ \AA}^3$  schwankte. Dies ist eventuell auf eine schwankende Temperatur im Diffraktometer zurückzuführen. Die Abweichungen bei unterschiedlichen Syntheseansätzen zeigen ein ähnliches Ausmaß und könnten die gleiche Ursache haben. Analog zu  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  können die Metrikvariationen für  $x = 0.5$  hier ebenfalls eventuell eher durch den  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt als durch eine Variation im Co:Fe-Verhältnis oder geringe Mengen an  $\text{Fe}^{3+}$  bedingt sein. Die Verwendung von Ascorbinsäure führt auch hier einmal zu einem geringeren und einmal zu einem höheren Zellvolumen als ohne den Zusatz eines Oxidationshemmers. Ein starker Einfluss durch  $\text{Fe}^{3+}$  ist somit eher unwahrscheinlich, jedoch nicht ausgeschlossen.

In Abbildung 4.5 sind die relativen Metrikparameter gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Für  $x = 0$  und  $x = 0.5$  wurden die Mittelwerte inklusive Standardabweichung verwendet. Im Rahmen der Genauigkeit der XRD-Daten zeigt sich insbesondere für die Zusammensetzung mit  $x = 0.5$  eine stärkere Abweichung von einem linearen Vegard'schen Verhalten. Wobei für die  $b$ -Achse scheinbar eine repulsive und für die  $a$ - und  $c$ -Achse eine attraktive Wechselwirkung zu erkennen ist. Es liegt eine geringere Anisotropie der Metrikparameter vor als bei den  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen. Die  $c$ -Achse verhält sich am ehesten so, wie es für ein isotropes Verhalten zu erwarten wäre, während die  $a$ - und  $b$ -Achse eine deutlichere Anisotropie zeigen. Im Gegensatz zu den Mn-haltigen Dittmarit-Verbindungen sinkt hier bei Einbringen des kleineren Kations (Co) nicht die  $c$ -Achse am stärksten, sondern die  $a$ -Achse. Das Verhalten wird also nicht nur durch die Ionengrößen festgelegt, sondern auch durch mögliche elektronische Wechselwirkungen. Die  $c$ -Achse zeigt ebenfalls eine leichte Anisotropie. Diese sinkt zwar mit steigendem Co-Gehalt, jedoch stärker als im isotropen Fall. Neben der



**Abbildung 4.5.:** Relative Metrikparameter der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0 \leq x \leq 1$ .

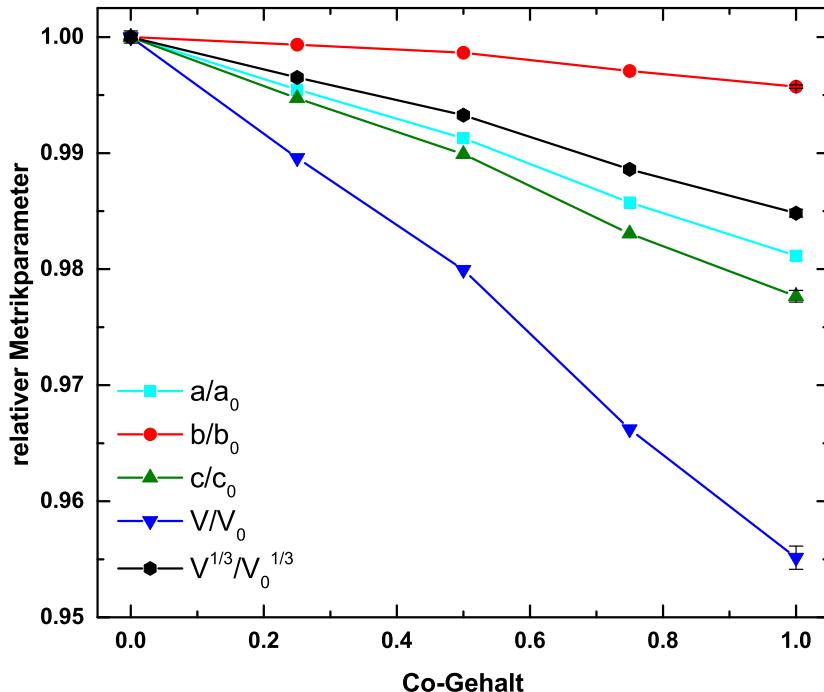
weniger stark ausgeprägten Anisotropie ist auch die Volumenveränderung viel geringer als im Mn-Fe-System, da die Ionenradien von Co und Fe ähnlicher sind.

### 4.1.3. $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Neben den Fe-haltigen Mischverbindungen ließen sich ebenfalls Mischverbindungen der Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in der Dittmarit-Struktur darstellen, die nach bisherigem Kenntnisstand in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Im Anhang A.1 in Abbildung A.11 sind ausgewählte Diffraktogramme der Mischreihe dargestellt. Die verfeinerten Metrikparameter sind in Tabelle 4.5 aufgeführt, soweit diese nicht bereits in vorangegangenen Tabellen enthalten sind. Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen ist, liegt auch hier ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Metrik und Zusammensetzung vor. Hierbei scheint für  $x=0.5$  für alle Metrikparameter eine leicht repulsive Wechselwirkung vorzuliegen. Die  $b$ - und die  $c$ -Achse zeigen hier analog zu den Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die größte Abweichung von einem idealen isotropen Verhalten. Dies scheint somit durch das große Mn bestimmt zu sein. Eine genauere Betrachtung der Daten zeigt, dass sich die anisotropen Änderungen

**Tabelle 4.5.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ).

Ansatz	$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
jjb425	0.75	5.7066(2)	8.8122(1)	4.8859(1)	245.70(1)
jjb406	0.5	5.6825(3)	8.8061(2)	4.8622(2)	243.31(2)
jjb424	0.25	5.6508(1)	8.7922(1)	4.8286(1)	239.899(8)



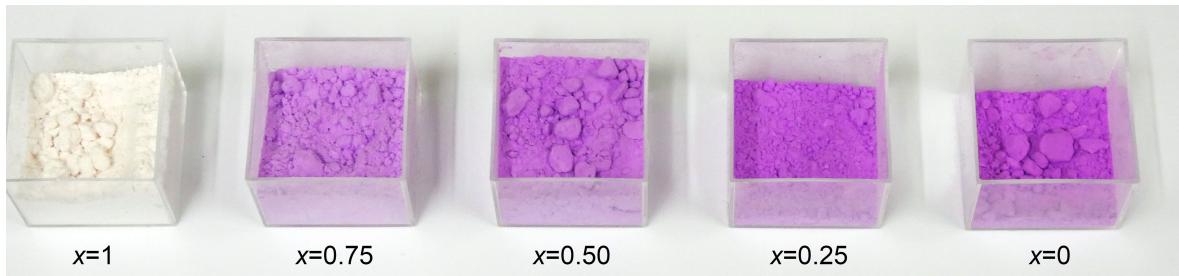
**Abbildung 4.6.:** Relative Metrikparameter der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0 \leq x \leq 1$ .

gen der relativen Metrikparameter der Verbindungen nahezu additiv aus den Änderungen für  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zusammensetzen, wie anhand der prozentualen Abweichung von Anfangs- und Endpunkt der relativen Metrikparameter vom pseudokubischen Metrikparameter in Tabelle 4.6 zu erkennen ist.

**Tabelle 4.6.:** Anisotropie der Endglieder der Dittmarit-Verbindungen am Beispiel der prozentualen Abweichung der relativen Metrikparameter vom pseudokubischen Metrikparameter  $V^{\frac{1}{3}}/V_0^{\frac{1}{3}}$ .

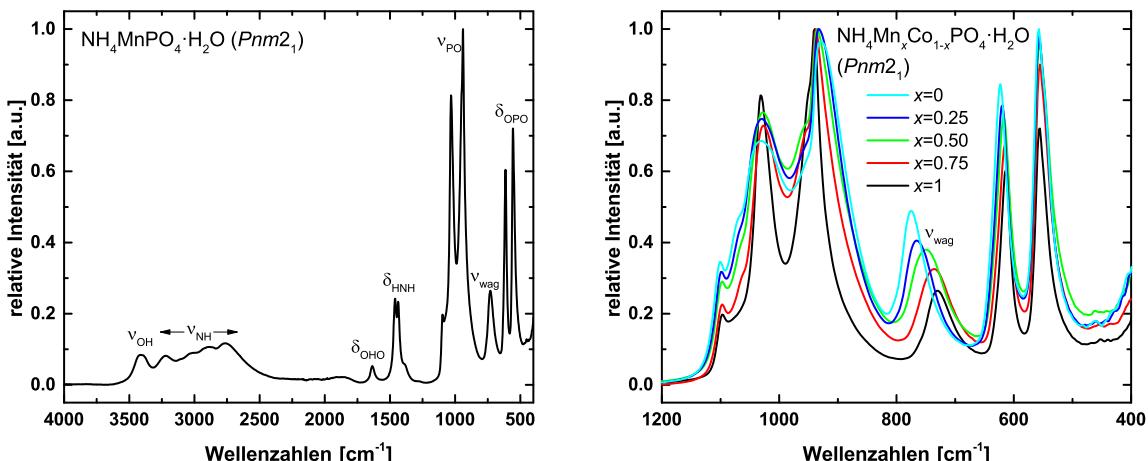
Parameter	$\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}$	$\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$	$\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}$
$a/a_0$	0.26	0.11	0.37
$b/b_0$	-1.01	-0.10	-1.11
$c/c_0$	0.74	-0.01	0.73

Die Farben der Produkte sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Von Mn zu Co ist ein Übergang von blassrosa nach pink mit zunehmender Farbsättigung zu erkennen.



**Abbildung 4.7.:** Farben der Verbindungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

In Abbildung 4.8 ist exemplarisch das FTIR-Spektrum von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von 4000 bis  $400\text{ cm}^{-1}$  inklusive der Schwingungszuordnung sowie ein repräsentativer Ausschnitt der FTIR-Spektren der Mischverbindungen dargestellt. Die Wippschwingung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ( $\nu_{\text{wag}}$ ) bei etwa  $780$  bis  $730\text{ cm}^{-1}$  ist in Einklang mit der Literatur [97] abhängig vom  $d$ -



**Abbildung 4.8.:** Links: FTIR-Spektrum von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  über den gesamten Messbereich. Rechts: Ausschnitt der FTIR-Spektren der Mischreihe  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Übergangsmetall in der Dittmarit-Verbindung. Es ist zu erkennen, dass die Schwingung mit zunehmendem Co-Gehalt einen Blauverschiebung erfährt. Die FTIR-Spektren unterstreichen somit den röntgenographischen Befund, wonach Mischverbindungen in Dittmarit-Struktur erhalten wurden.

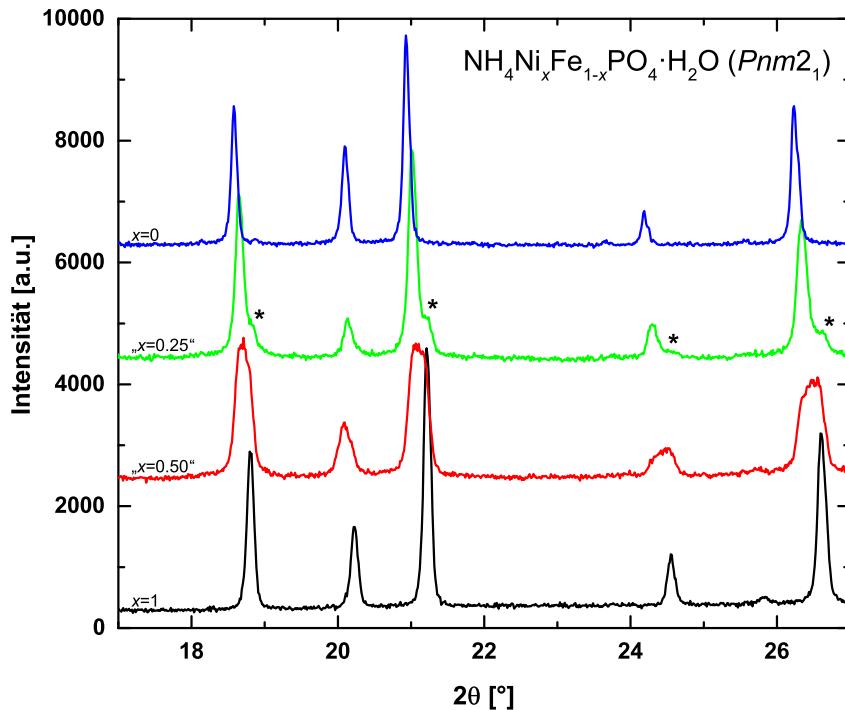
#### 4.1.4. $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lässt sich in Einklang mit der Literatur über eine Fällungsreaktion darstellen. Die Metrikparameter im Vergleich mit Literaturdaten sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Wie bereits bei den vorherigen Verbindungen beobachtet, zeigen die Proben untereinander erkennbare, aber relativ geringe Unterschiede, jedoch größere Abweichungen zu den in der Literatur beschriebenen Daten.

**Tabelle 4.7.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Phase	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
jbb210	5.58135(7)	8.76216(9)	4.75680(5)	232.630(4)
jbb362	5.57841(7)	8.76467(9)	4.75526(6)	232.499(5)
jbb440	5.57805(7)	8.76434(8)	4.75444(6)	232.435(4)
[98]	5.5698(2)	8.7668(2)	4.7460(2)	231.75(1)

Die Syntheseversuche von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  lieferten kein Produkt, dass sich als reine Phase anpassen ließ. In Abbildung 4.9 sind die Diffraktogramme der 18 h-Synthesen im Vergleich mit den Randphasen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es bei dem Ansatz mit  $x = 0.5$  zu einer starken Verbreiterung der Reflexe kommt und dass diese zwischen den Reflexen der Randphasen liegen. Beim Ansatz mit  $x = 0.25$  sind neben der Hauptphase Nebenreflexe zu erkennen, die hier mit Sternchen (\*) markiert wurden. Zur Beschreibung der sehr breiten Reflexe des Ansatzes  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind mindestens drei verschiedene Fraktionen mit Dittmarit-Struktur notwendig. In Tabelle 4.8 sind die Metrikparameter und die über Linearinterpolation aus dem Zellvolumen abgeschätzten  $d$ -Übergangsmetallgehalte der Fraktionen aufgeführt. Es kommt zu einer Aufspaltung in Fraktionen mit unterschiedlichen Fe:Ni-Verhältnissen. Ein Teil der Probe ist ausgesprochen Ni-reich (29 Gew.-%,  $\text{Ni}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}$ ), der andere eher Fe-reich (53 Gew.-%,  $\text{Ni}_{0.31}\text{Fe}_{0.69}$ ), aber mit einer zusätzlichen Fraktion zwischen diesen beiden Randfraktionen (18 Gew.-%,  $\text{Ni}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}$ ). Dies ist eventuell durch die unterschiedlichen Shannon-Radien der beteiligten  $d$ -Elemente bedingt. Ni stellt mit  $r(\text{VII}\text{Ni}^{2+}) = 0.690$  Å das kleinste  $d$ -Übergangsmetall dar, die Differenz zu Fe beträgt 0.090 Å. Damit ergibt sich eine relative Differenz der Ionenradien von  $M$  und  $M'$  in  $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gemäß  $\frac{|r(M)-r(M')|}{\max[r(M), r(M')]} \cdot 100\%$  von 11.5%. Dies scheint im Gegensatz zur Differenz zwischen Mn und Co von 0.085 Å (prozentuale Verkleinerung um 10.2%) auszureichen, dass sich keine homogene Mischphase mehr bildet. Der Versuch durch eine Verminderung der angebotenen Menge an Ni eine Reinphase zu erhalten, war nicht erfolgreich. Auch bei der Zielstöchiometrie von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bilden sich mindestens zwei



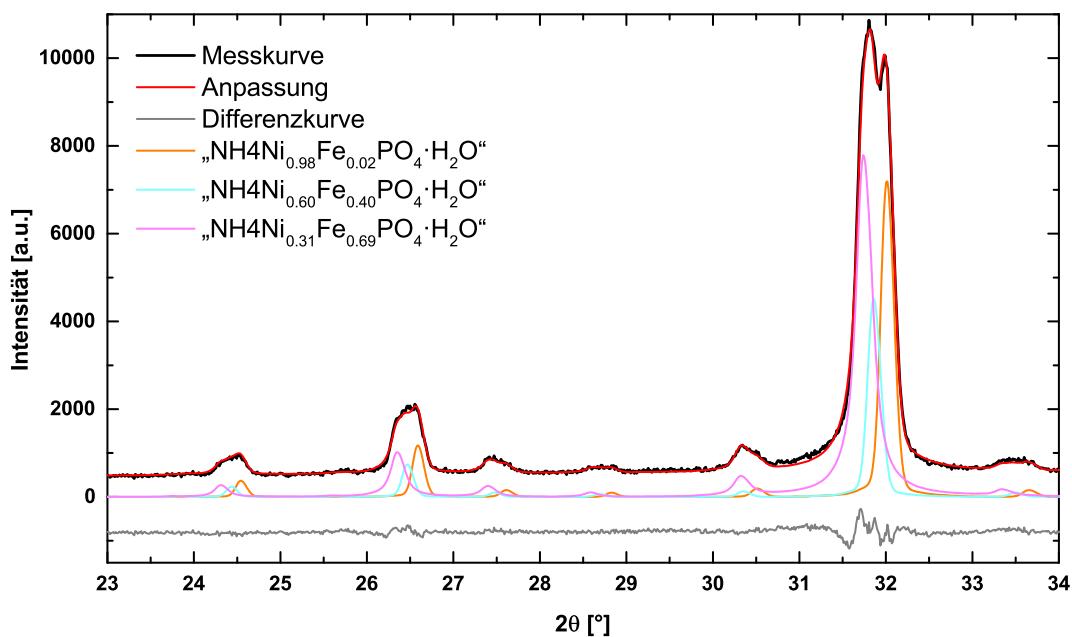
**Abbildung 4.9.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von  $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Pnm2<sub>1</sub>) mit  $x=1$  (jbb440),  $x=0.5$  (jbb421),  $x=0.25$  (jbb536) und  $x=0$  (jbb474).

Fraktionen aus, wobei die Aufspaltung in zwei Fraktionen hier deutlicher zu erkennen ist als beim Syntheseversuch von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Es werden etwa 88 Gew.-% einer Fraktion mit der *d*-Elementzusammensetzung  $\text{Ni}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}$  und 12 Gew.-% einer Fraktion mit der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{0.06}\text{Fe}_{0.94}$  erhalten. Ein Versuch durch eine längere Reaktionszeit (14 d statt 18 h) eine Reinphase durch eine angebotene Stöchiometrie von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten, führte zu keiner signifikanten Veränderung des Phasenverhältnisses. Stattdessen führte die längere Reaktionszeit dazu, dass sich eine  $\text{Fe}^{3+}$ -reiche Nebenphase bilden konnte, wodurch die Fe-reiche Dittmarit-Fraktion zusätzlich an Fe verarmt ist.

In Abbildung 4.10 ist ein Ausschnitt des Rietveld-Plots des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die drei verwendeten Fraktionen

**Tabelle 4.8.:** Verfeinerte Metrikparameter und Zusammensetzung der Fraktionen der Ansätze zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $x=0.5$  und  $x=0.25$ .

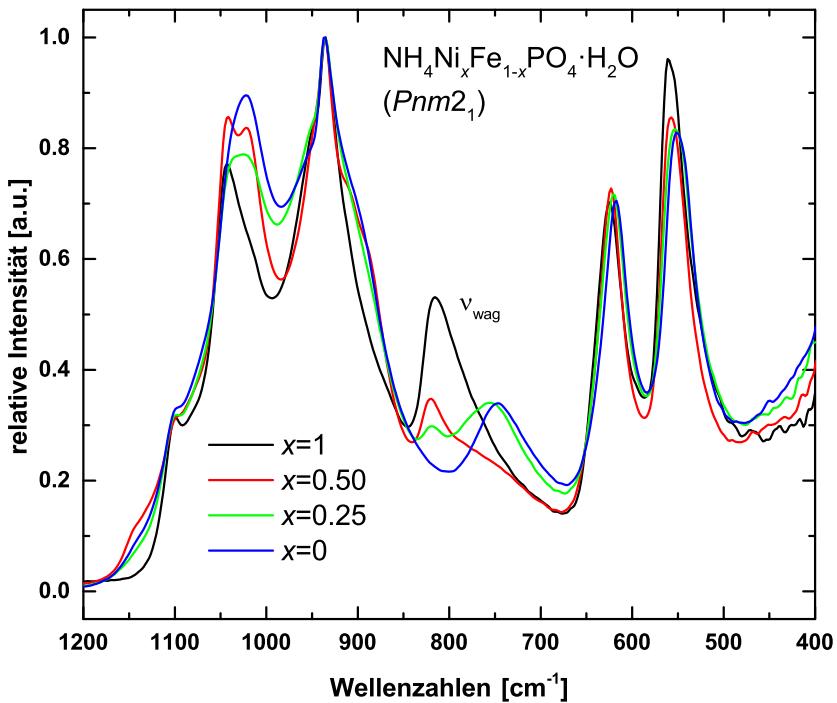
$x$ (Ansatz)	$x$ (Fraktion)	Phasen-		$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
		anteil	[Gew.-%]				
0.5	0.98	28.7	5.5792(2)	8.7723(4)	4.7537(2)	232.657(18)	
	0.60	18.0	5.6039(5)	8.8175(9)	4.7744(5)	235.913(40)	
	0.31	53.4	5.6299(4)	8.8251(4)	4.7985(3)	238.412(24)	
0.25	0.94	11.6	5.5837(6)	8.7710(9)	4.7584(5)	233.042(44)	
	0.18	88.4	5.6448(1)	8.8175(2)	4.8124(10)	239.525(8)	



**Abbildung 4.10.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der Lage der verwendeten Fraktionen (magenta, cyan, orange).

noch nicht ganz ausreichen, um die Reflexform perfekt zu beschreiben. Die Auswahl der Fraktionen stellt somit nur eine Näherung des Zustandes dar.

Neben den Diffraktogrammen wurden ebenfalls FTIR-Spektren der Produkte aufgenommen. Ein Vergleich der Spektren in Abbildung 4.11 zeigt, dass der Ansatz zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zwei Maxima in der Wellenzahlenregion der charakteristischen Wippschwingung  $\nu_{\text{wag}}$  von etwa 850 bis 700  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Das erste Maximum liegt bei der Lage der reinen Ni-Verbindung und das zweite Maximum eines etwas verbreiterten Peaks liegt etwas von der Lage der reinen Fe-Verbindung zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies stimmt mit dem röntgenographischen Befund überein, dass eine fast ausschließlich Ni-haltige Fraktion und eine Fe-reiche Fraktion vorliegen. Das Spektrum des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigt hingegen ein dominantes Maximum an der Stelle von  $\nu_{\text{wag}}$  der reinen Ni-Verbindung und einen sehr breiten Ausläufer zu niedrigeren Wellenzahlen, aber kein Maximum im Fe-reichen Bereich. Hiermit wäre also auch eine Beschreibung der Diffraktogramme mit nur zwei Fraktionen möglich, wobei sich durch Anpassung mit drei Fraktionen die Diffraktogramme besser beschreiben lassen. Eine Beschreibung der Diffraktogramme mit mehr als drei Fraktionen, quasi im Sinne einer kontinuierlichen Zusammensetzungsänderung im Fe-reichen Bereich, stellt eventuell sogar eine passendere Beschreibung dar. Aus den Phasenanteilen der verschiedenen Fraktionen ergeben sich für die beiden Ansätze die Summenformeln  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach obigem Modell für die Rietveld-Verfeinerung. Diese liegen beide recht nah an den angesetzten Zusammensetzungen. Die Abweichungen beruhen auf der Anpassungsgenauigkeit der Fraktionen und möglichen Abweichungen von einem Vegard'schen Verhalten, das hier bei der Berechnung der

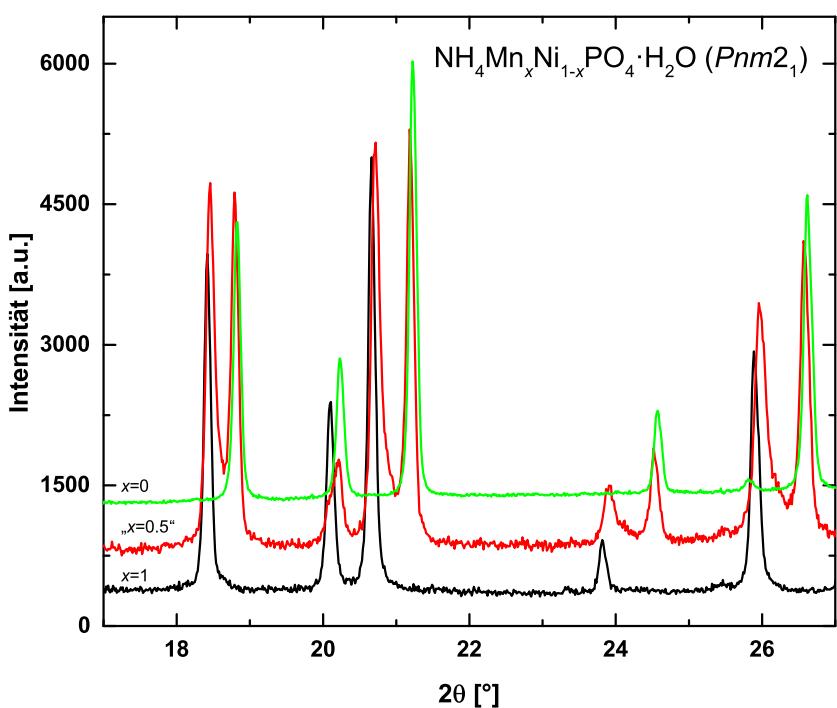


**Abbildung 4.11.:** Ausschnitt der FTIR-Spektren der Ansätze zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

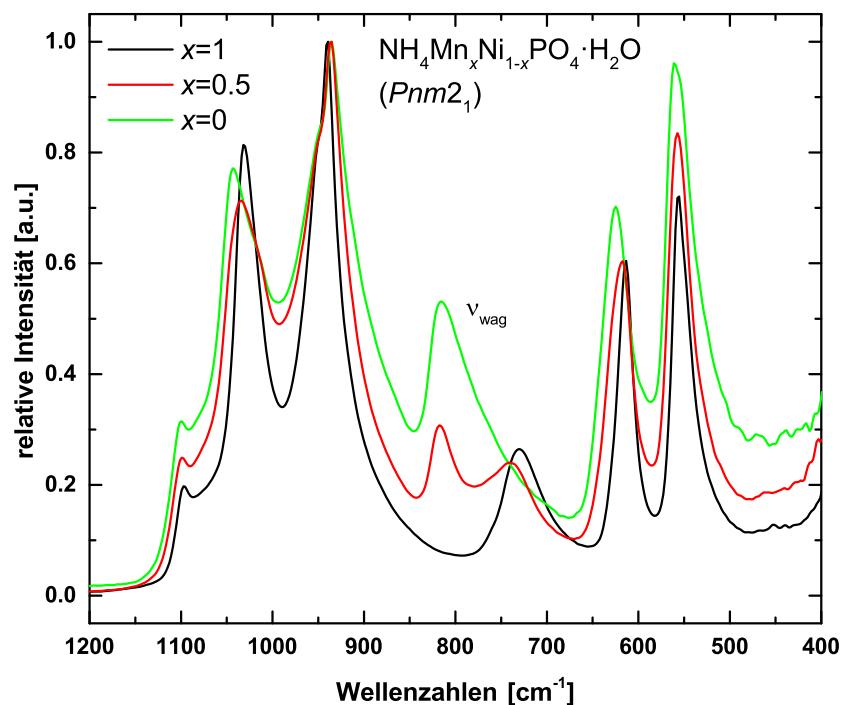
Zusammensetzung aus dem Zellvolumen angenommen wurde.

Beim Syntheseversuch von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte ebenfalls keine phasenreine Verbindung erhalten werden. Wie in Abbildung 4.12<sup>2</sup> zu erkennen ist, setzt sich die Probe aus zwei Fraktionen zusammen, die große Ähnlichkeit zu  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufweisen. Des Weiteren ist ein leichter Ausläufer zwischen den jeweiligen Reflexen der Randverbindungen zu erkennen, der von der Mn-reichen Fraktion ausgeht. Das Diffraktogramm lässt sich entsprechend mit einer Ni-reichen, einer Mn-reichen und einer zwischen diesen Zusammensetzungen liegenden Fraktion anpassen, wobei die Atomlagen der Zwischenfraktion gleich der Mn-reichen Fraktion gesetzt wurden. Die Metrikparameter der Fraktionen und der über Linearinterpolation der Zellvolumina der reinen Randphasen abgeschätzte  $d$ -Elementgehalt sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Aus den Phasenanteile der verschiedenen Fraktionen würde sich eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.46}\text{Ni}_{0.54}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  für die Dittmarit-Verbindung ergeben. Die Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung zeigt die leichte Ungenauigkeit der Abschätzung des  $d$ -Elementgehaltes über Linearinterpolation aus dem Zellvolumen. Die Mutterlauge war beim Aufarbeiten farblos, somit ist nicht davon auszugehen, dass signifikante Mengen der  $d$ -Übergangsmetalle in Lösung verblieben. Prinzipiell ist jedoch zu erkennen, dass das größere Mn [ $r(\text{VI}\text{Mn}^{2+}) = 0.830 \text{ \AA}$ ] eine Interkalation von Ni [ $r(\text{VI}\text{Ni}^{2+}) = 0.690 \text{ \AA}$ ] von etwa 13% erlaubt, während in der Ni-Verbindung nur wenig Mn toleriert wird. Es gibt zwar auch einen Zwischenzustand, der hier mithilfe einer einzelnen Fraktion mit der formellen Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angepasst wurde,

<sup>2</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität von jbb440 um den Faktor 1/5 verringert.



**Abbildung 4.12.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) mit  $x=1$  (jbb480),  $x=0.5$  (jbb422) und  $x=0$  (jbb440).



**Abbildung 4.13.:** Ausschnitt der FTIR-Spektren der Ansätze zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

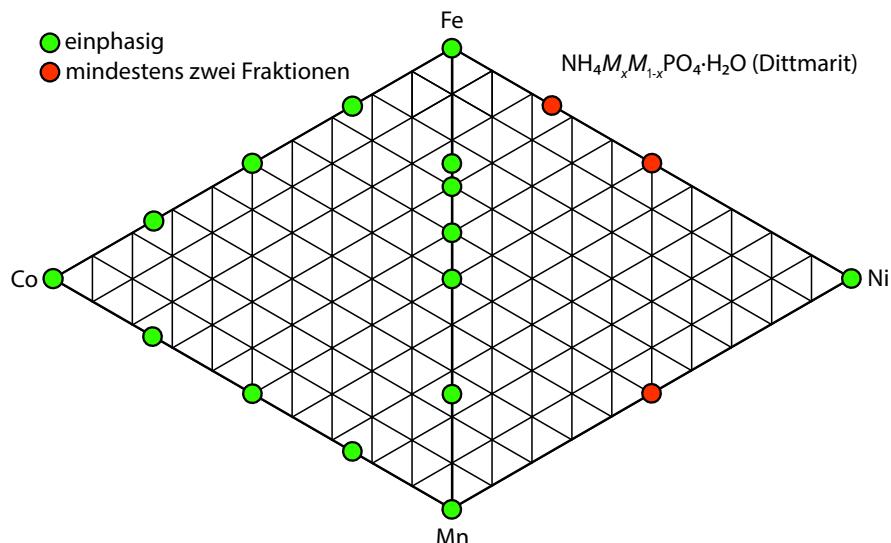
**Tabelle 4.9.:** Verfeinerte Metrikparameter und Zusammensetzung der Fraktionen des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ).

Verhältnis Mn:Ni	Phasen- anteil [Gew.-%]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
0.88:0.12	45.9	5.7122(1)	8.8169(2)	4.89082(12)	246.322(10)
0.55:0.45	8.9	5.6684(7)	8.7798(11)	4.84467(52)	241.107(49)
0.02:0.98	45.2	5.5823(1)	8.7636(2)	4.75851(9)	232.791(8)

dieser ist jedoch nicht wohldefiniert. Dies zeigt sich auch im FTIR-Spektrum in Abbildung 4.13, in dem ein Maximum im Bereich der reinen Ni-Verbindung und ein blauverschobenes Maximum im Bereich der Schwingung der Mn-Verbindung zu erkennen ist, was für eine Ni-Mn-Mischverbindung spricht.

#### 4.1.5. Zusammenfassung und Vergleich Dittmarit

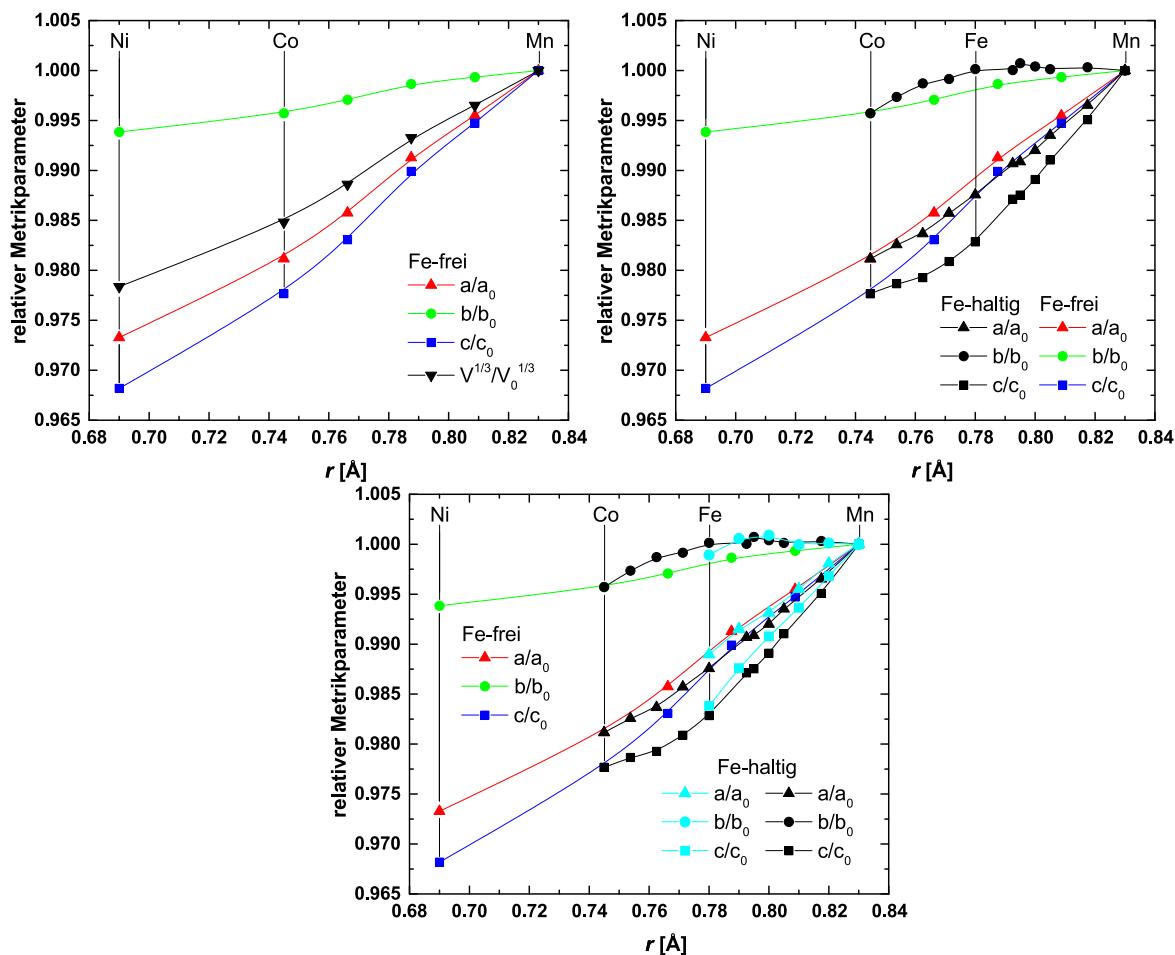
Eine Übersicht der Ergebnisse der Dittmarit-Syntheseversuche ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Für alle untersuchten  $d$ -Elemente (Mn, Fe, Co, Ni) können Proben synthetisiert werden, die nur Phasen im Dittmarit-Typ erkennen lassen. Dies gilt auch für die hier untersuchten Verbindungen, die zwei dieser Elemente beinhalten. Für solche Mischverbindungen  $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird eine recht gut definierte Phase homogener Zusammensetzung erhalten, soweit die Ionenradien der  $d$ -Elemente ähnlich genug sind. Zeigen die Ionenradien größere Unterschiede, so tritt eine Aufspaltung in mindestens zwei Fraktionen auf, die zwar beide vom Dittmarit-Typ sind, jedoch unterschiedliche  $d$ -Übergangsmetallverhältnisse aufweisen. Die Toleranzgrenze scheint bei einer relativen Differenz der Ionenradien von  $M$  und  $M'$  zwischen 10 und 11% zu liegen. Während im Mn-Co-System bei einer relativen Differenz der Ionenradien von 10.2% noch homogene Mischphasen erhalten werden, bilden sich im Ni-Fe-System (11.5%) und Mn-Ni-System (16.9%) mehrere Fraktionen unterschiedlicher



**Abbildung 4.14.:** Übersicht über die Ergebnisse der Dittmarit-Synthesen.

$d$ -Übergangsmetallzusammensetzung aus. Dies ist keineswegs ein Effekt des in beiden Fällen beteiligten Ni, denn für  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden laut Li *et al.* [99] ebenfalls Mischverbindungen ohne Aufspaltung in mehrere Fraktionen erhalten. Von Co zu Ni verkleinert sich der Ionenradius um 7.4% und liegt somit unterhalb der hypothetischen Toleranzgrenze. Interessant ist ebenfalls, dass die XRD- und FTIR-Daten die gleichen Rückschlüsse zulassen. In Systemen ohne Phasenseparation, wie z. B. Co-Mn, zeigen die Diffraktogramme homogene Mischphasen und die FTIR-Spektren lassen keine Aufspaltung in mehrere Signale erkennen, während bei Systemen mit Phasenseparation, wie z.B. Ni-Fe, sowohl röntgenographisch als auch spektroskopisch mehrere Fraktionen/Signale erkennbar sind. Die Fernordnung, die mittels Röntgenbeugung abgebildet wird, spiegelt sich in der Nahordnung wider, die mittels IR abgebildet wird.

In Abbildung 4.15 ist ein Vergleich der relativen Metrikparameter der verschiedenen Fe-haltigen mit den Fe-freien Dittmarit-Reihen dargestellt. Es ist eine deutliche Anisotropie

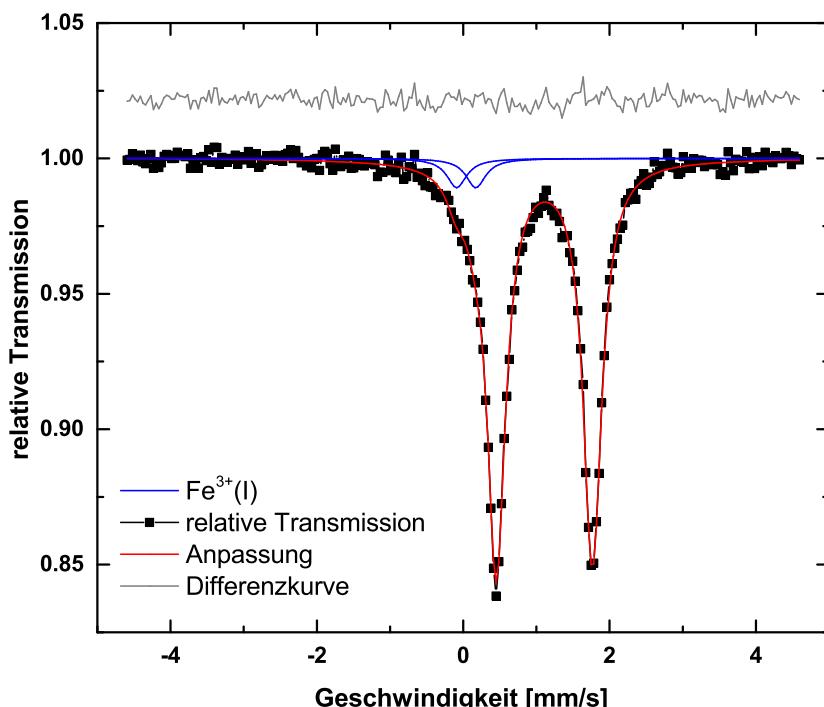


**Abbildung 4.15.:** Oben: Vergleich der relativen Metrikparameter der Fe-haltigen Dittmarit-Reihen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit den Fe-freien Dittmarit-Reihen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rechts) und Anisotropie der realtiven Metrikparameter der Fe-freien Dittmarit-Reihen (links). Unten: Ergänzung der Daten aus der oberen rechten Abbildung um die normierten Literaturdaten von Barrón und Torrent [60] (cyan).

zu erkennen. Die  $b$ - und  $c$ -Achse zeigen die stärkste Abweichung vom pseudokubischen Metrikparameter  $V^{\frac{1}{3}}/V_0^{\frac{1}{3}}$ . Es liegt kein ideales Vegard'sches Verhalten vor. Im Falle der Fe-freien Dittmarit-Verbindungen ist von Co zu Ni hin ein geringerer Abfall der Metrik für die  $a$ - und  $c$ -Achse zu erkennen. Die Zellmetrik sinkt für Ni nicht so stark, wie dies aufgrund der Änderung des Ionenradius zu erwarten wäre. Im Fall der Fe-haltigen Dittmarit-Reihen hingegen ist eine nahezu halbkreisförmige Änderung der Zellmetrik zu erkennen, die ihre Extrema bei der reinen Fe-Verbindung haben. Dieser Effekt ist vermutlich auf die bereits beschriebene schwer vermeidbare Autoxidation von Fe zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Literaturdaten von Barrón und Torrent [60] zu  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zeigt, dass dort zwar die  $a$ - und  $c$ -Achse näher an einem idealen Verhalten liegen, aber auch dort weist die  $b$ -Achse ähnliche Abweichungen wie die eigenen Daten auf. Hierbei wird die  $b$ -Achse laut den Alterungsversuchen von Barrón und Torrent [60] am stärksten durch die Oxidation von Fe unter Abgabe von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verändert. Elektronische Wechselwirkungen der potentiell Jahn-Teller-aktiven *high spin*-Übergangsmetalle  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

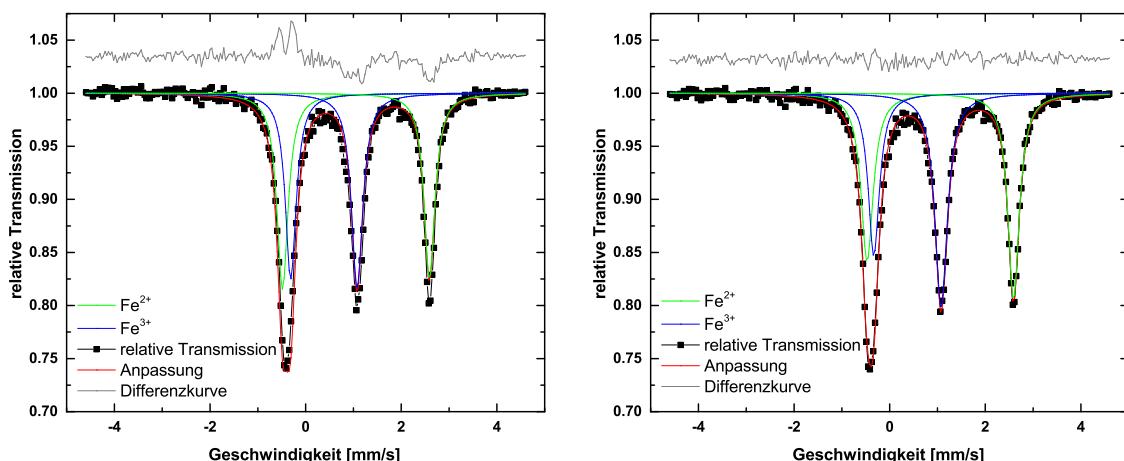
#### 4.1.6. Mößbauerspektroskopie

Nach den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnissen der Fe-haltigen Dittmarit-Verbindungen wurden am Ende dieser Arbeit mößbauerspektroskopische Untersuchungen an einer frisch synthetisierten Probe zur Synthese von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Hierbei zeigt sich, wie in Abbildung 4.16 dargestellt, ein dominantes Dublett mit einer



**Abbildung 4.16.:** Mößbauerspektrum von  $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage des  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (blau).

Isomerieverschiebung  $IS = 1.222(1) \text{ mm/s}$  und einer Quadrupolaufspaltung  $QS = 1.313(2) \text{ mm/s}$ . Die Werte stimmen gut mit den von Greedan *et al.* [100] publizierten Daten für  $Fe^{2+}$  in  $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$  bei 295 K [ $IS = 1.22(1) \text{ mm/s}$  und  $QS = 1.34(1) \text{ mm/s}$ ] überein. Analog zu Greedan *et al.* [100] wird, erkennbar als Ausläufer am vorderen Peak des Spektrums, ein Anteil an einer  $Fe^{3+}$ -Spezies erhalten. Hierbei wurden jedoch in der genannten Veröffentlichung weder eine Quantifizierung noch die entsprechenden Parameter angegeben. Für die hier vorliegenden Daten ergeben sich  $IS = 0.15(2) \text{ mm/s}$  und  $QS = 0.26(3) \text{ mm/s}$  mit einem Anteil von etwa 7%. Die Werte sind sehr niedrig und mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet als die Fehlerangabe in Klammern, da die Lage des zugehörigen Peaks zum  $Fe^{3+}$ -Dublett mangels Sichtbarkeit erahnt werden musste. Greedan *et al.* [100] gehen davon aus, dass es sich dabei vermutlich um eine nicht in der Dittmarit-Verbindung enthaltene  $Fe^{3+}$ -Verunreinigung handelt. Der Anteil an  $Fe^{3+}$  ist hier und in allen nachfolgenden Fällen vermutlich etwas überschätzt. Die mößbauer-spektroskopische Untersuchung einer Mischung aus 50 Gew.-%  $LiFePO_4$  und 50 Gew.-%  $FePO_4$  (röntgenographisch bestätigt) zeigte, dass es scheinbar immer zu Absorptionseffekten kommt. Diese haben zur Folge, dass starke Linien stärker abgeschwächt werden als schwache Linien, so dass es zu einer Fehlquantifizierung kommt. Wie in Abbildung 4.17 (links) zu erkennen ist, ist bei Verwendung eines Modells, das gleiche Intensitäten (Fläche) für die beiden Linien der Doublets unterstellt, wie dies zu erwarten ist, eine erhebliche Unterbestimmung der beiden nicht überlagerten Peaks des  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Doublets zu erkennen. Wenn hingegen zugelassen wird, dass die zugehörigen Linien eines Doublets unterschiedlich intensiv sein dürfen, wird eine bessere Übereinstimmung zwischen Messung und Anpassung erhalten. Hierbei unterscheiden sich die beiden Linien um etwa 22%. Diese Korrektur führt im vorliegenden Fall nicht zu einem Unterschied in der ausgewiesenen Quantifizierung von  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  von 48%:52%, was recht gut mit dem eingewogenen Verhältnis von  $Fe^{2+}:Fe^{3+}$  von 49%:51% übereinstimmt, da die beiden Doublets ähnlich stark abgeschwächt werden. Im Falle dieser Messung wurden etwa 100 mg Probenpulver verwendet, was einer Flächendichte von Fe von etwa  $21 \text{ mg/cm}^2$  entspricht. Mit sukzessiver Erniedrigung der Einwaage wird der Misfit immer kleiner, aber selbst bei



**Abbildung 4.17.:** Mößbauerspektrum einer 1:1 Mischung von  $LiFePO_4$  und  $FePO_4$  ohne (links) und mit (rechts) Absorptionskorrektur.

etwa einem Fünftel der Einwaage wird immer noch ein Unterschied der Linien von etwa 8% beobachtet. Als Faustregel gelten in der Literatur 5 bis 10 mg/cm<sup>2</sup> als ideale Probenmenge. Hierbei muss jedoch ein Kompromiss zwischen Verminderung der Absorptionseffekte und Signal-zu-Rauschen getroffen werden. Deshalb wurden in dieser Arbeit, wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben, üblicherweise Probenmengen von etwa 100 mg vermessen. Es sei darauf hingewiesen, dass im Falle der weiteren Mößbauerspektren auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde, da die Methode aufgrund fehlender Erfahrung noch nicht ausgereift ist.

## 4.2. $AM_xM'_{1-x}PO_4$ — Olivin-Typ und andere Strukturtypen

### 4.2.1. Allgemeines

Zur Synthese von Na-haltigen Übergangsmetallphosphaten mit Olivin-Struktur, oder genauer Triphylin-Struktur, gibt es, wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, auf chemischem Wege prinzipiell zwei Möglichkeiten: Zum einen die Synthese über die Delithiierung und anschließende Sodiiierung der entsprechenden Li-Verbindung und zum anderen die Synthese aus Dittmarit-analogen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen. Hochtemperatursynthesen führen dagegen zur Bildung von Verbindungen im Maricit-Typ oder in anderen Strukturtypen ( $NaCoPO_4$ ,  $P6_5$ ). In den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 werden entsprechend zunächst die Ergebnisse der Festkörpersynthesen der Li- bzw. Na-haltigen Übergangsmetallphosphate und der Delithiierungs- bzw. Desodiierungsversuche dieser HT-Zwischenprodukte beschrieben. Danach werden in Kapitel 4.2.4 und 4.2.5 die TT-Synthesen zur Synthese feinkristalliner Ausgangsmaterialien und Delithiierungs- bzw. Desodiierungsversuche an ausgewählten TT-Produkte beschrieben.

### 4.2.2. Festkörpersynthese

#### 4.2.2.1. $LiCo_xFe_{1-x}PO_4$

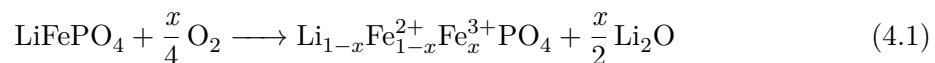
##### $LiFePO_4$

Die Direktsynthese von  $LiFePO_4$  sowie allgemein Fe-haltiger Mischverbindungen aus Verbindungen wie Carbonaten und Oxalaten ermöglicht prinzipiell niedrigere Synthesetemperaturen und somit die Synthese von feinkristallinerem Material als die Synthese über die jeweiligen Phosphate. Hierbei kommt es jedoch abhängig von der gewählten Temperatur zu diversen Nebenphasen ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2P$ ,  $Li_4P_2O_7$ ). Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt. Churikov *et al.* [101] beschreiben am Beispiel der Synthese von  $LiFePO_4$  den Einfluss der Zersetzung von  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  auf die Phasenzusammensetzung des Produktes. Abhängig von Aufheizrate, Heizdauer und Zieltemperatur wird die Bildung von Fe, diversen Eisenoxiden ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  und  $Fe_3O_4$ ) und  $Li_4P_2O_7$  beschrieben. Der Mechanismus ist sehr komplex und hängt ebenfalls von dem eingestellten Inertgasfluss ab, da abhängig davon eine Beteiligung der entstehenden Gase an der Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann. Hohe C-Gehalte und längere Heizdauern bei Temperaturen um 700 °C bis 800 °C begünstigen laut Delacourt *et al.* [102] die Bildung von  $Fe_2P$  durch eine intermediaire Überreduktion von  $Fe^{2+}$  zu Fe. Eine Übersicht über die Ergebnisse der eigenen Synthese von  $LiFePO_4$  ist in Tabelle 4.10 und Tabelle 4.11 gegeben.

**Tabelle 4.10.:** Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der LiFePO<sub>4</sub>-Ansätze (*Pnma*) aus ausgasenden Edukten inklusive Nebenphasenanteil.

Probe	jbb126b	jbb126d	jbb142a	jbb142b	jbb143a	jbb143b
$R_{\text{bragg}} [\%]$	1.57	1.55	1.27	1.45	1.32	1.48
$R_{\text{wp}} [\%]$	6.02	5.88	4.98	5.82	5.87	6.63
$a [\text{\AA}]$	10.3294(1)	10.3278(1)	10.3279(1)	10.3269(1)	10.3268(1)	10.3274(1)
$b [\text{\AA}]$	6.00874(7)	6.00784(7)	6.00755(8)	6.00692(7)	6.00713(8)	6.00718(8)
$c [\text{\AA}]$	4.69416(6)	4.69361(6)	4.69385(7)	4.69350(6)	4.69358(7)	4.69373(7)
$V [\text{\AA}^3]$	291.352(6)	291.228(6)	291.232(7)	291.152(6)	291.162(7)	291.192(7)
$T [\text{^{\circ}C}]$	700	700	600	600	600	600×2
Nebenphase [Gew.-%]						
Fe <sub>2</sub> P	0.6	2.1	—	—	—	—
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	—	1.0	0.8	1.6	—
Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.2	—	—	0.6	1.6	0.9

Es ist zu erkennen, dass in Einklang mit der Literatur bei niedrigen Temperaturen (600 °C) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*Fd*3̄*m*) und Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*P*1̄) und bei höheren Temperaturen (700 °C) Fe<sub>2</sub>P (*P*62̄*m*) bevorzugt als Nebenphasen erhalten werden. Die Metrikparameter der Zielverbindung LiFePO<sub>4</sub> (*Pnma*) befinden sich alle in der gleichen Größenordnung und es werden Zellvolumina um 291.2 Å<sup>3</sup> erhalten. Die Ansätze jbb143a und jbb143b zeigen, dass durch erneutes Umsetzen bei Zieltemperatur der Nebenphasenanteil gesenkt werden kann, sofern noch eine Fe- und eine P-Quelle vorhanden sind. Auffällig ist, dass trotz der Gemischtvalenz Fe(II, III)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> keine Verminderung des Zellvolumens der Zielphase zu beobachten ist. Dies wäre für den Einbau von Fe<sup>3+</sup> und somit gleichzeitig für ein leichtes Li-Defizit gemäß Gleichung 4.1 aufgrund des kleineren Shannon-Radius von Fe<sup>3+</sup> [ $r(\text{VI} \text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ] im Vergleich zu Fe<sup>2+</sup> [ $r(\text{VI} \text{Fe}^{2+}) = 0.780 \text{ \AA}$ ] zu erwarten.



Es ist nicht davon auszugehen, dass signifikante Menge Fe<sup>3+</sup> in der Zielphase enthalten sind. Es lässt sich auch in keinem der Ansätze ein Li-Defizit erkennen. Um den Nebenphasenanteil zu minimieren, auch wenn die Bildung von Fe<sub>2</sub>P in der Literatur oft im Sinne eines Kompositmaterials LiFePO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>P zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials gewünscht wird, wurden die Triphylin-Verbindungen ebenfalls über eine zweistufige Festkörperreaktion aus den entsprechenden Phosphaten dargestellt. Diese Synthesemethode hat den Vorteil, dass mehr Produkt erhalten werden kann als über die Direktsynthese, da keine gasförmigen Nebenprodukte entstehen (Limitierung durch Größe der Pt-Schiffchen und der konstanten Temperaturzone des verwendeten Röhrenofens). Die verfeinerten Metrikparameter sind in Tabelle 4.11 aufgeführt. Die Zellvolumina sind für den Ansatz jbb242, der laut mößbauerspektroskopischen Untersuchungen, wie später noch gezeigt wird, kein Fe<sup>3+</sup> aufweist, und jbb305 wieder sehr ähnlich zu den Ergebnissen der vorherigen Syntheseroute. Einzig das Zellvolumen von jbb430 ist mit 290.6 Å<sup>3</sup> etwas niedriger als bisher. Darüber hinaus enthält der Ansatz

**Tabelle 4.11.:** Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der  $\text{LiFePO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) aus den Metallphosphaten ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) inklusive Nebenphasenanteil.

Probe	jbb242	jbb305	jbb430
$R_{\text{bragg}} [\%]$	2.60	5.93	1.72
$R_{\text{wp}} [\%]$	7.65	10.98	5.99
$a [\text{\AA}]$	10.33035(5)	10.3273(1)	10.31660(4)
$b [\text{\AA}]$	6.00766(3)	6.00685(6)	6.00220(2)
$c [\text{\AA}]$	4.69226(3)	4.69238(6)	4.69237(2)
$V [\text{\AA}^3]$	291.208(3)	291.090(6)	290.562(2)
NP [Gew.-%]	n. v.	n. v.	0.6 $\text{Fe}_2\text{O}_3$

geringe Mengen Hämatit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $R\bar{3}m$ ). Dies hängt damit zusammen, dass  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $P2_1/c$ ) bei der Synthese im Röhrenofen leider nicht phasenrein erhalten wurde. Trotz Spülen des Röhrenofens mit Ar über Nacht und Anbieten einer Opfersubstanz (MnO) in Richtung des Ar-Stroms vor dem eigentlichen Produktansatz wurden aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von Fe bis maximal 10 Gew.-% Nebenphase erhalten. Dabei handelt es sich oft um  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  ( $P\bar{1}$ ) und selten um  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wodurch maximal 4.7 mol-%  $\text{Fe}^{3+}$  durch das Edukt in die Olivin-Synthese eingebracht wurden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Falle des kleineren Zellvolumens geringe Mengen  $\text{Fe}^{3+}$  in der  $\text{LiFePO}_4$ -Phase gemäß Gleichung 4.1 enthalten sind. Beim Ansatz jbb305 kam es zu einer Teilschmelze. Dies lag vermutlich daran, dass das eingesetzte  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  schon länger an Luft gelagert wurde, wodurch es eventuell etwas Feuchtigkeit aufgenommen hat. Daher wurde fortan  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  im Handschuhkasten gelagert und bei den nachfolgenden Olivin-Synthesen die kugelgemahlene Eduktmischung einige Zeit im Trockenschrank gelagert, bevor sie im Röhrenofen getempert wurde. Im Hinblick auf die Synthesen der Mischverbindungen  $AM_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $A = \text{Li, Na}; M = \text{Mn, Co, Ni}$ ) sei darauf hingewiesen, dass bei der Synthese von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  gelegentlich neben der Zielverbindung geringe Mengen  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  und im Fall von  $M_3(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Co, Ni}$ ) geringe Mengen des Pyrophosphates  $M_2\text{P}_2\text{O}_7$  im Produkt nicht immer ausgeschlossen werden konnten. Diese Nebenphasen liegen aber meist mit einem so geringen Anteil vor, dass von der Zielstöchiometrie  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  bzw.  $M_3(\text{PO}_4)_2$  nicht signifikant abgewichen wurde.

Ein Vergleich mit Literaturdaten in Tabelle 4.12 zeigt, dass auch dort für als stöchiometrisch deklariertes  $\text{LiFePO}_4$  eine gewisse Variation in den Metrikparametern zu erkennen ist. Um folglich genauere Aussagen über den Einfluss von  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Zellmetrik treffen zu können, könnte eine Ansatzreihe gemäß Gleichung 4.2 durchgeführt werden. Dies war jedoch nicht Ziel dieser Arbeit.



Gemäß ICP-MS hat die Probe jbb430 eine Li:Fe-Verhältnis von 1.04:1.00. Der etwas höhere Li-Gehalt könnte dafür sprechen, dass entweder eine geringe Menge Li in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interkaliert vorliegt oder - was wahrscheinlicher ist - geringe Mengen einer röntgenographisch nicht

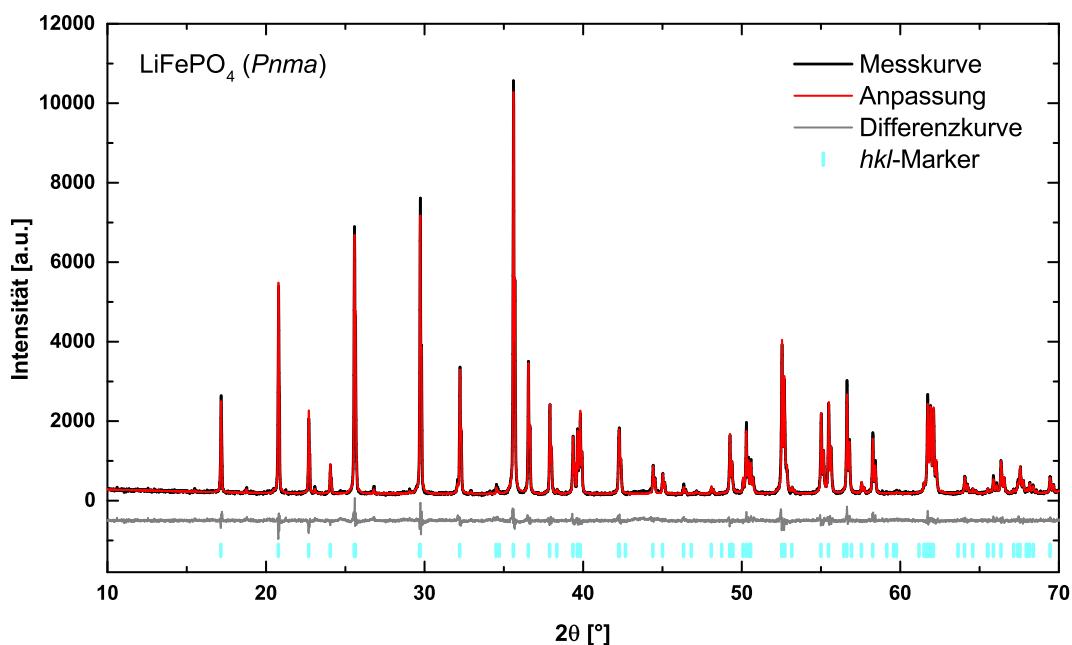
**Tabelle 4.12.:** Metrikparameter von  $\text{LiFePO}_4$  ( $Pnma$ ) nach verschiedenen Literaturdaten.

Quelle	[103]	[5]	[65]	[52]
$a$ [Å]	10.3306(3)	10.334(4)	10.3297(7)	10.227(1)
$b$ [Å]	6.0079(2)	6.008(3)	6.0072(6)	6.0048(7)
$c$ [Å]	4.6917(2)	4.693(1)	4.6905(4)	4.6918(7)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	291.92(2)	291.392(3)	291.06 <sup>a</sup>	288.12(4)

<sup>a</sup> Eine chemische Analyse ergab  $\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.97}\text{PO}_{4.11}$ , was laut den Autoren für geringe Mengen  $\text{Fe}^{3+}$  spricht, auch wenn sie röntgenographisch keine Nebenphase detektieren konnten.

detektierten Li-haltigen Nebenphase vorliegen.

In Abbildung 4.18 ist exemplarisch der Rietveld-Plot des  $\text{LiFePO}_4$ -Ansatzes jbb242 dargestellt. Die zugehörigen verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.11 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M$ –O-Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li}–\text{O}) = 2.16$  Å,  $\bar{d}(\text{Fe}–\text{O}) = 2.14$  Å und  $\bar{d}(\text{P}–\text{O}) = 1.57$  Å stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien überein [ $d(\text{Li}–\text{O}) = 2.14$  Å,  $d(\text{Fe}^{2+}–\text{O}) = 2.16$  Å und  $d(\text{P}–\text{O}) = 1.55$  Å]. Der Ansatz jbb242 wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.17 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe eines einzigen Dubletts mit  $\text{IS} = 1.2248(8)$  mm/s und  $\text{QS} = 2.954(2)$  mm/s angepasst werden. Diese Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten, die für die oktaedrische *high spin* Koordination von  $\text{Fe}^{2+}$  in der Triphylin-Verbindung bekannt sind [ $\text{IS} = 1.222(5)$  mm/s und  $\text{QS} = 2.963(5)$  mm/s [65]]. Es liegt kein Hinweis auf eine  $\text{Fe}^{3+}$ -Verunreinigung vor.



**Abbildung 4.18.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiFePO}_4$ -Ansatzes jbb242: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiFePO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

### **LiCoPO<sub>4</sub>**

Für LiCoPO<sub>4</sub> wurde wegen der geringen Oxidationsempfindlichkeit von Co<sup>2+</sup> die Direktsynthese aus (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und CoCO<sub>3</sub> gewählt. In Tabelle 4.13 sind die Ergebnisse der Synthesen im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Die Werte stimmen recht gut mit den Literaturdaten von Clemens *et al.* [103] überein. Es ist zu erkennen, dass bei tieferen Temperaturen minimal größere Zellvolumina erhalten werden. Die Nebenphasen im Ansatz jbb229 und der daran erkennbare Co-Unterschuss lassen sich damit erklären, dass das zur Synthese verwendete CoCO<sub>3</sub> keine definierte Zusammensetzung hatte. Laut Hersteller handelte es sich um H<sub>2</sub>O-freies CoCO<sub>3</sub>. Die leichte Violettfärbung und das Diffraktogramm, welches lediglich eine amorphe Phase zeigte sowie eine stöchiometrische Umsetzung der Substanz zu LiCoPO<sub>4</sub> mit bis zu 10 Gew.-% Nebenphase, zeigten jedoch, dass dies nicht der Realität entspricht. Einfache Trocknungsversuche führten zu einer teilweisen Zersetzung. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt wurde deshalb empirisch bestimmt. Eine Erhöhung der Carbonatmenge um 5 mol-% führte beim Ansatz jbb229 immer noch zu einem leichten Co-Defizit. Bei Verwendung eines Überschusses von 8.8 mol-% Carbonat konnte mit jbb243 ein phasenreines Produkt erhalten werden. Um auszuschließen, dass das Carbonat an Luft weiter altert, wurde dieses im Handschuhkasten gelagert und bei weiteren Synthesen dort unter Berücksichtigung der empirisch ermittelten Stöchiometrie eingewogen. Unter der Annahme, dass es sich nur um eine H<sub>2</sub>O-Aufnahme und nicht etwa zusätzlich um die Bildung eines basischen Carbonates handelt, ergibt sich eine Zusammensetzung von CoCO<sub>3</sub> · 0.58 H<sub>2</sub>O.

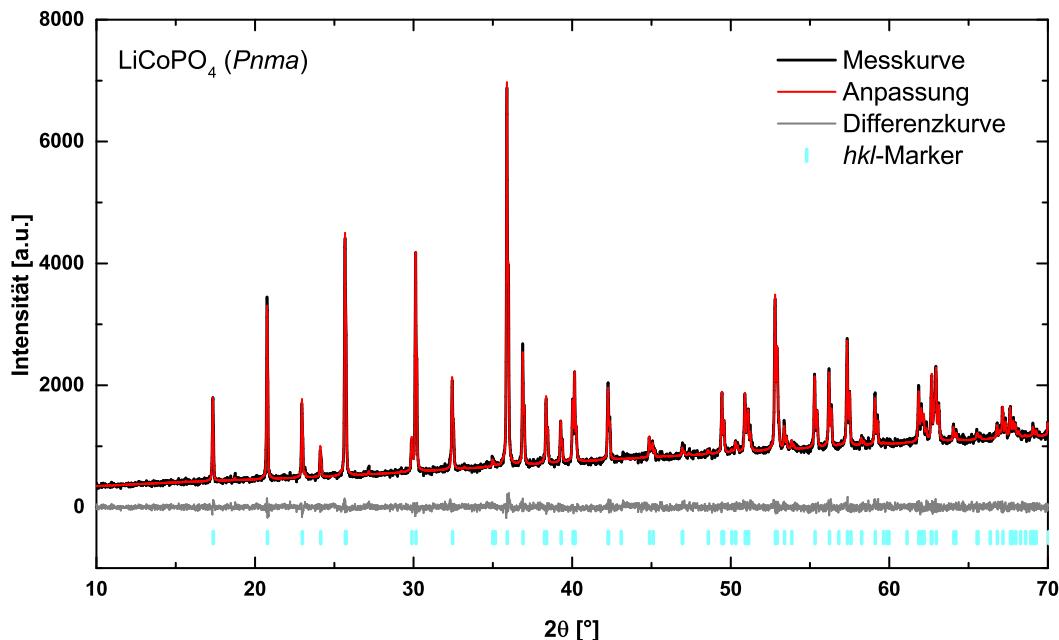
**Tabelle 4.13.:** Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der LiCoPO<sub>4</sub>-Ansätze (*Pnma*).

Probe	jbb229 <sup>a</sup>	jbb243	jbb322	[103]
<i>R</i> <sub>bragg</sub> [%]	0.94	0.81	0.66	k. A.
<i>R</i> <sub>wp</sub> [%]	3.21	3.11	3.30	k. A.
<i>a</i> [Å]	10.20556(8)	10.20697(9)	10.20550(9)	10.2038(4)
<i>b</i> [Å]	5.92243(5)	5.92345(5)	5.92317(5)	5.9228(4)
<i>c</i> [Å]	4.70077(4)	4.70166(4)	4.70115(5)	4.7002(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	284.123(4)	284.265(4)	284.179(4)	284.06(3)
<i>T</i> [°C]	650	650	800	800

<sup>a</sup> Nebenphase: 2.5 Gew.-% Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 1.6 Gew.-% Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Das etwas höhere Zellvolumen der eigenen Verbindungen im Vergleich zur Literatur kann durch eine Nichtstöchiometrie gemäß Li<sub>1-x</sub>Co<sub>1+x/2</sub>PO<sub>4</sub> bedingt sein. Ein Überschuss an Co führt zu einer Dotierung der Li-Lage, was nach Clemens *et al.* [103] bis etwa Li<sub>0.80</sub>Co<sub>1.10</sub>PO<sub>4</sub> möglich ist und eine Volumenzunahme von etwa 1 Å<sup>3</sup> zur Folge hat. Eine derartige Nichtstöchiometrie lässt sich jedoch für keinen der Ansätze verfeinern. Für den Ansatz jbb322 ergibt sich mittels ICP-MS ein Li:Co-Verhältnis von etwa 1:1, genauer die Summenformel Li<sub>1.03</sub>Co<sub>1.02</sub>P(O<sub>4</sub>). Der vermeintlich niedrigere P-Gehalt lässt sich damit erklären, dass bei der Messmethode nicht sichergestellt ist, dass P komplett ionisiert wird und somit ein Unterbefund entstehen kann. In Abbildung 4.19 ist exemplarisch der Rietveld-Plot des LiCoPO<sub>4</sub>-Ansatzes jbb322 dargestellt. Die zugehörigen verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2

in Tabelle A.12 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M$ –O-Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li}–\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Co}–\text{O}) = 2.11 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P}–\text{O}) = 1.57 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien [ $d(\text{Li}–\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Co}–\text{O}) = 2.13 \text{ \AA}$  und  $d(\text{P}–\text{O}) = 1.55 \text{ \AA}$ ] überein.



**Abbildung 4.19.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiCoPO}_4$ -Ansatzes jbb322: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiCoPO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

### $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

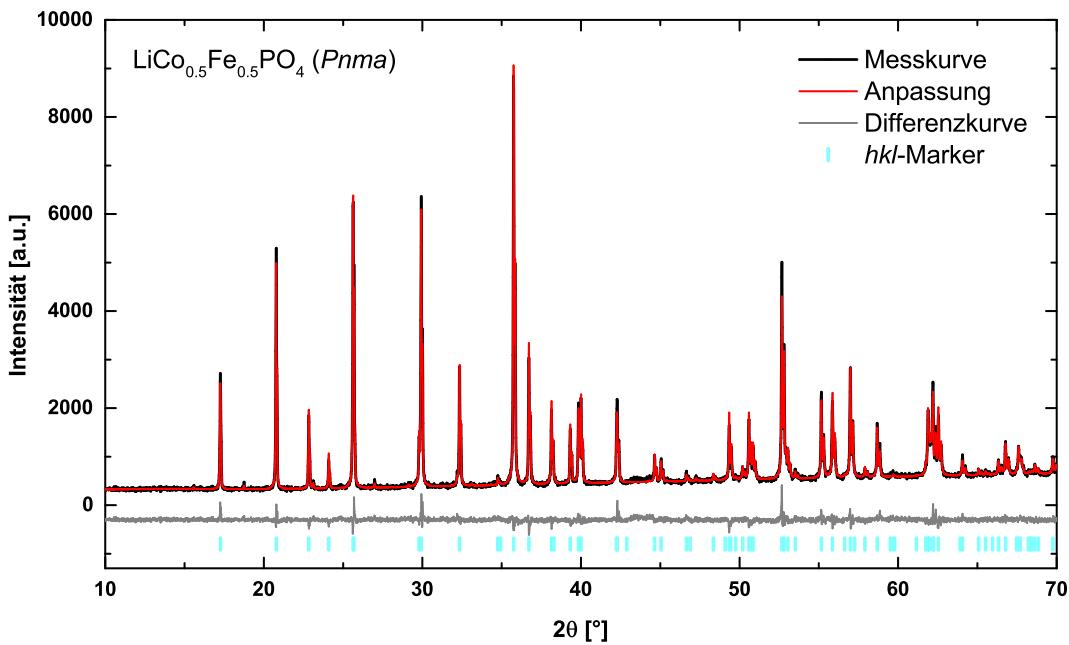
Die Ergebnisse der  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansätze sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Alle Ansätze außer jbb191 liefern phasenreines, pinkfarbenes  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Das Produkt aus der Synthese über Eisenoxalat (jbb191) ließ zwar röntgenographisch kein Phosphid oder Oxid detektieren, die dunklere Färbung im Vergleich zu den Produkten über Synthesen aus Metallphosphaten lässt jedoch darauf schließen, dass diese in geringen Mengen vorhanden sein können. Das insgesamt etwas größere Zellvolumen im Vergleich zu den Synthesen aus den

**Tabelle 4.14.:** Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ).

Probe	jbb191 <sup>a</sup>	jbb257	jbb267	jbb268	jb364a	jbb413a
$R_{\text{bragg}}$ [%]	0.87	1.02	2.02	2.14	0.93	1.23
$R_{\text{wp}}$ [%]	4.46	4.56	4.69	4.88	4.55	3.46
$a$ [\text{\AA}]	10.27024(17)	10.26692(6)	10.26358(9)	10.26516(7)	10.26600(7)	10.26120(5)
$b$ [\text{\AA}]	5.9707(1)	5.96693(4)	5.96560(5)	5.96585(4)	5.96639(4)	5.96447(3)
$c$ [\text{\AA}]	4.69767(9)	4.69697(3)	4.69678(4)	4.69688(3)	4.69674(4)	4.69646(3)
$V$ [\text{\AA}³]	288.060(8)	287.746(3)	287.576(4)	287.638(3)	287.680(4)	287.436(3)
$T$ [°C]	650	800	800	800	800	800

<sup>a</sup> Nebenphase: 2.7 Gew.-%  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Metallphosphaten kann hierbei auf einen höheren Fe- als Co-Gehalt hinweisen. Unter Annahme eines Vegard'schen Verhaltens der Zellvolumina zwischen den Randphasen  $\text{LiFePO}_4$  (jbb242) und  $\text{LiCoPO}_4$  (jbb322) würde sich eine Zusammensetzung von  $\text{LiCo}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{PO}_4$  ergeben. Für die Probe jbb257 ergibt sich nach ICP-MS bei Normierung auf P die chemische Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{0.51}\text{Fe}_{0.51}\text{P(O}_4)$ . Dies stimmt gut mit der Zielvorstellung überein. Auch mößbauerspektroskopisch, wie später noch gezeigt wird, lässt sich kein  $\text{Fe}^{3+}$  für diesen Ansatz nachweisen. Obwohl jbb267 ein etwas kleineres Zellvolumen aufweist, kann die Stöchiometrie nicht stark von der Zielstöchiometrie abweichen, da sich für die in Kapitel 4.2.3.1 beschriebene semi-delithiierte Verbindung (jbb267b) nach ICP-MS eine Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.52}\text{Co}_{0.51}\text{Fe}_{0.52}\text{P(O}_4)$  ergibt. In Abbildung 4.20 ist exemplarisch der Rietveld-Plot des  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb268 dargestellt. Die verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.13 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M-\text{O}$ -Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li}-\text{O}) = 2.16 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}-\text{O}) = 2.11 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P}-\text{O}) = 1.59 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien [ $d(\text{Li}-\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}-\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$  und  $d(\text{P}-\text{O}) = 1.55 \text{ \AA}$ ] überein.



**Abbildung 4.20.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb268: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

Ein Vergleich der Metrikparameter des Ansatzes jbb268 mit Literaturdaten und hypothetischem  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ , das unter Annahme eines Vegard'schen Verhaltens, so wie dies für Triphylin-Verbindungen bekannt ist, aus den beiden Randphasen  $\text{LiFePO}_4$  (jbb242) und  $\text{LiCoPO}_4$  (jbb318) berechnet wurde, ist in Tabelle 4.15 dargestellt. Die Werte von jbb268 stimmen gut mit den aus den Randphasen gemittelten Metrikparametern und mit denen von Strobridge *et al.* [104] überein. Die Werte von Kosova *et al.* [105] sind wesentlich geringer, was eventuell auf die Syntheseart zurückzuführen ist. Die Triphylin-Verbindungen wurden

**Tabelle 4.15.:** Vergleich der Metrikparameter von  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ ).

Probe	jbb268	hypothetisch	[104] <sup>a</sup>	[105]
$a$ [Å]	10.26516(7)	10.26793	10.28	10.2381(2)
$b$ [Å]	5.96585(4)	5.96542	5.97	5.9556(1)
$c$ [Å]	4.69688(3)	4.69671	4.70	4.6878(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	287.639(3)	287.685	288	285.83

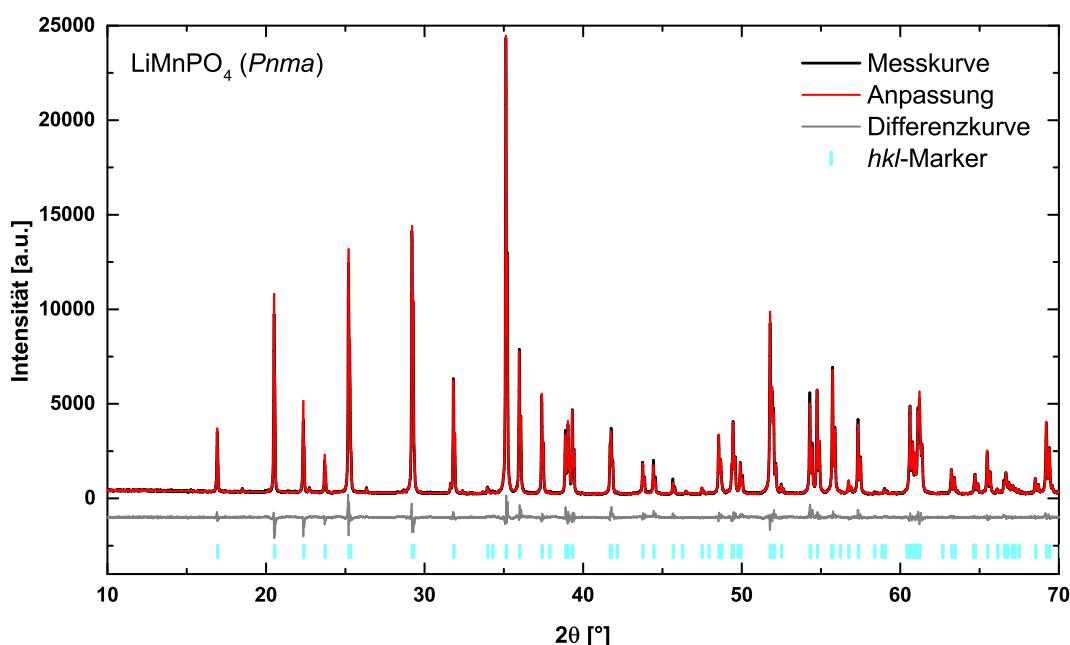
<sup>a</sup> Die Werte wurden aus einer Abbildung in der entsprechenden Publikation abgeschätzt.

dort über eine carbothermische Reduktion aus den jeweiligen dreiwertigen Übergangsmetalloxiden dargestellt. Bereits deren Randphase  $LiCoPO_4$  besitzt mit  $282.29(3)$  Å<sup>3</sup> ein um etwa 2 Å<sup>3</sup> kleineres Zellvolumen als die im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Randphase (jbb322). Der Ansatz jbb257 wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie charakterisiert. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.18 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe eines einzigen Dubletts ( $Fe^{2+}$ ) mit  $IS = 1.2204(9)$  mm/s und  $QS = 2.963(2)$  mm/s angepasst werden und zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten ( $IS = 1.22$  mm/s und  $QS = 2.91$  mm/s [105]). Im Rahmen der Messgenauigkeit liegt somit kein  $Fe^{3+}$  in besagtem Ansatz vor.

#### 4.2.2.2. $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$

##### $LiMnPO_4$

Die Synthese von  $LiMnPO_4$  aus  $MnO$ ,  $Li_2CO_3$  und  $(NH_4)_2HPO_4$  ist an Luft gut möglich. In Abbildung 4.21 ist der Rietveld-Plot des  $LiMnPO_4$ -Ansatzes jbb471 dargestellt. Die verfeiner-

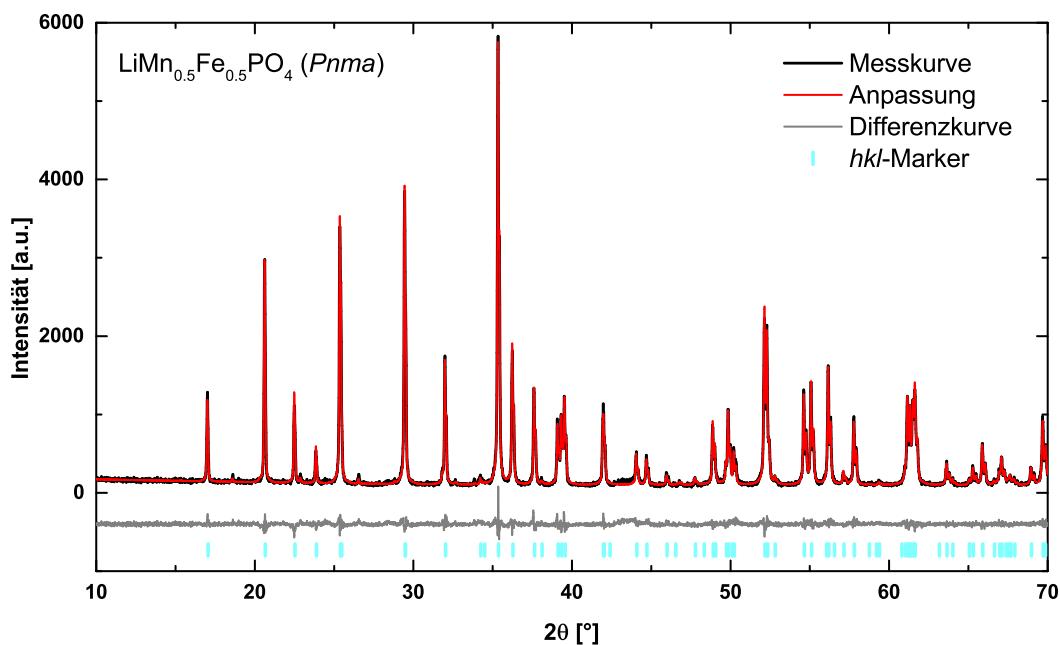


**Abbildung 4.21.:** Rietveld-Plot des  $LiMnPO_4$ -Ansatzes jbb471: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $LiMnPO_4$  ( $Pnma$ , cyan).

ten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.14 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M$ –O-Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li}–\text{O}) = 2.16 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Mn}–\text{O}) = 2.19 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P}–\text{O}) = 1.56 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien [ $d(\text{Li}–\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mn}–\text{O}) = 2.21 \text{ \AA}$  und  $d(\text{P}–\text{O}) = 1.55 \text{ \AA}$ ] überein. Die Metrikparameter des eigenen Ansatzes stimmen mit  $a = 10.44733(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.10378(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.74382(2) \text{ \AA}$  und  $V = 302.505(2) \text{ \AA}^3$  gut mit denen von Clemens *et al.* [106] überein [ $a = 10.4498(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.1048(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.7450(1) \text{ \AA}$  und  $V = 302.70(1) \text{ \AA}^3$ ].

### **$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$**

Die Synthese von  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  aus den entsprechenden Metallphosphaten ist nebenphasenfrei möglich. In Abbildung 4.22 ist der Rietveld-Plot des  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb365a dargestellt. Die verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.15 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M$ –O-Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li}–\text{O}) = 2.16 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}–\text{O}) = 2.17 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P}–\text{O}) = 1.56 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien überein [ $d(\text{Li}–\text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}–\text{O}) = 2.19 \text{ \AA}$  und  $d(\text{P}–\text{O}) = 1.55 \text{ \AA}$ ]. Analog zur Co-haltigen Verbindung  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  stimmen die erhaltenen Metrikparameter, wie in Tabelle 4.16 gezeigt ist, gut mit hypothetischem  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  überein, das sich gemäß Vegard aus den beiden selbst synthetisierten Randphasen ergeben würde. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt analog zu  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  eine etwas stärkere Abweichung, was eventuell auch hier darin begründet liegt, dass bei Drozhzhin *et al.* [107] die Randphase  $\text{LiFePO}_4$  mit  $288.81(4) \text{ \AA}^3$  ein ungewöhnlich kleines Zellvolumen aufweist. Darüber hinaus wird das mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmte Verhältnis von Fe:Mn mit 0.54(2):0.46(2) angegeben.



**Abbildung 4.22.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb365a: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

Da der Shannon-Radius von  $Mn^{2+}$  mit  $r^{(VI)Mn^{2+}} = 0.830 \text{ \AA}$  wesentlich größer ist als der von  $Fe^{2+}$  mit  $r^{(VI)Fe^{2+}} = 0.780 \text{ \AA}$ , führt ein höhere Fe-Anteil zu einer Verringerung des Zellvolumens. Die mittels ICP-MS bestimmte Phasenzusammensetzung der eigenen Probe ergibt bei Normierung auf P die Summenformel  $Li_{0.99}Mn_{0.51}Fe_{0.50}P(O_4)$ . Der Ansatz wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie charakterisiert. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.19 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe eines einzigen Dubletts ( $Fe^{2+}$ ) mit  $IS = 1.2347(9) \text{ mm/s}$  und  $QS = 2.9573(18) \text{ mm/s}$  angepasst werden. Die Daten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten ( $IS = 1.235 \text{ mm/s}$  und  $QS = 2.947 \text{ mm/s}$  [108]). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass eine  $Fe^{3+}$ -freie Verbindung mit der gewünschten Zielstöchiometrie erhalten wurde.

**Tabelle 4.16.:** Vergleich der Metrikparameter von  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ ).

Probe	jbb365a	hypothetisch	[107]
$a [\text{\AA}]$	10.39131(7)	10.3888	10.371(2)
$b [\text{\AA}]$	6.05416(4)	6.0557	6.036(1)
$c [\text{\AA}]$	4.71783(4)	4.7180	4.7108(9)
$V [\text{\AA}^3]$	296.802(4)	296.821	294.92(7)

#### 4.2.2.3. $LiNi_xFe_{1-x}PO_4$

##### $LiNiPO_4$

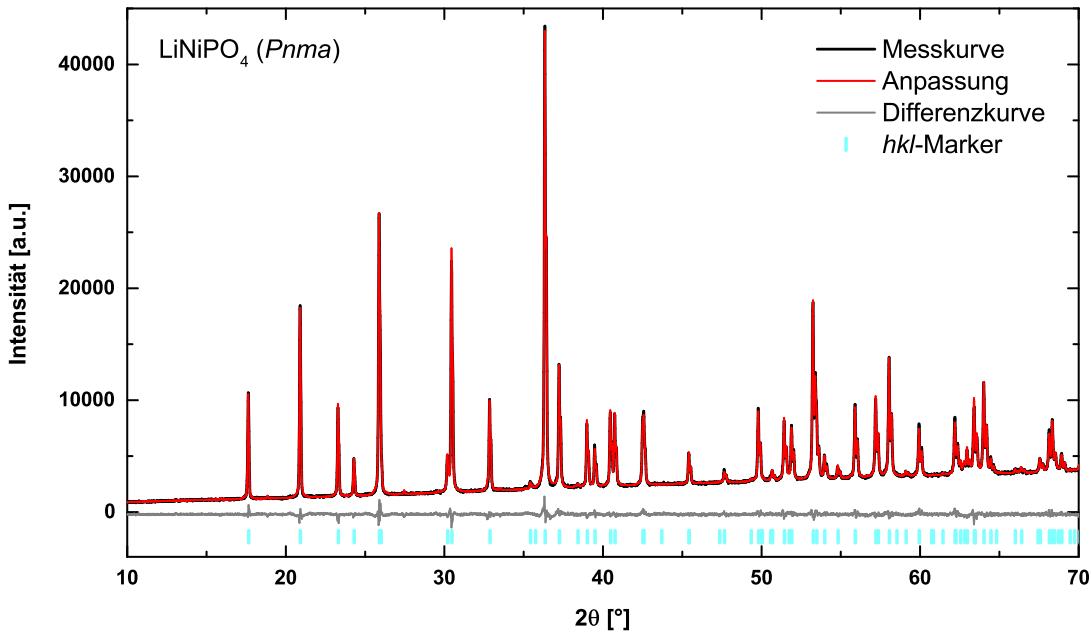
Die Synthese von  $LiNiPO_4$  ist an Luft aus  $Li_2CO_3$ ,  $NiO$  und  $(NH_4)_2HPO_4$  gut möglich, wobei bei  $950^\circ C$  im Vergleich zu  $800^\circ C$  etwas stärker texturierte Messpräparate erhalten werden. In Tabelle 4.17 sind die Metrikparameter der Ansätze im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Die Daten stimmen gut überein.

**Tabelle 4.17.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $LiNiPO_4$  ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Probe	jbb169	jbb181a	jbb321	[103]
$a [\text{\AA}]$	10.04075(5)	10.03814(5)	10.03803(4)	10.0419(3)
$b [\text{\AA}]$	5.86032(3)	5.85959(3)	5.86187(3)	5.8602(2)
$c [\text{\AA}]$	4.68155(3)	4.68063(3)	4.68108(2)	4.6817(2)
$V [\text{\AA}^3]$	275.471(3)	275.312(2)	275.442(2)	275.50(1)
$T [^\circ C]$	950	$950 \times 2$	800	$950 \times 2$
$t [h]$	20	10	10	60

Der Ansatz jbb321 wurde ebenfalls mittels ICP-MS charakterisiert. Bei Normierung auf P ergibt sich hierfür die theoretische Summenformel  $Li_{1.04}Ni_{1.02}P(O_4)$ . Der vermeintlich niedrigere P-Gehalt lässt sich damit erklären, dass bei der Methode nicht sichergestellt ist, dass P komplett ionisiert wird. Somit kann es hierbei zu einem Unterbefund an P kommen. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde eine stöchiometrische Verbindung erhalten.

In Abbildung 4.23 ist exemplarisch der Rietveld-Plot des  $\text{LiNiPO}_4$ -Ansatzes jbb321 dargestellt. Die verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.16 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M\text{-O}$ -Atomabstände  $\bar{d}(\text{Li-O}) = 2.12 \text{ \AA}$ ,  $\bar{d}(\text{Ni-O}) = 2.08 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{P-O}) = 1.57 \text{ \AA}$  stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien überein [ $d(\text{Li-O}) = 2.14 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Ni-O}) = 2.07 \text{ \AA}$  und  $d(\text{P-O}) = 1.55 \text{ \AA}$ ].



**Abbildung 4.23.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiNiPO}_4$ -Ansatzes jbb321: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiNiPO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

### $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

Die Synthese von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  über Eisenoxalat unter Ar im Röhrenofen liefert analog zu den bisherigen Synthesen geringe Mengen Nebenphasen ( $\text{Ni}_3\text{P}$  und  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), während die Synthese über die Metallphosphate ein im Rahmen der Messgenauigkeit phasenreines Produkt liefert. Die Phosphid-Verunreinigung zeigt sich ebenfalls in der Farbe des Produktes. Während die Produkte aus der Metallphosphat-Synthese gelb bis ockerfarben sind, weist das Produkt aus der Oxalat-Synthese eine Grau- bis Schwarzfärbung auf. In Tabelle 4.18 sind die Metrikparameter der Ansätze im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt.

Der Ansatz jbb398 wurde mittels ICP-MS untersucht. Bei Normierung auf P ergibt sich hierfür die theoretische Summenformel  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}(\text{O}_4)$ . Die Stöchiometrie des Ansatzes jbb258 kann jedoch trotz des etwas größeren Zellvolumens nicht sonderlich weit davon entfernt liegen, da das semi-delithiierte Produkt (jbb258a) gemäß ICP-MS eine theoretische Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.51}\text{Ni}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}(\text{O}_4)$  aufweist. Gemäß der elementanalytischen Daten kann davon ausgegangen werden, dass die Wunschstöchiometrie von  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}(\text{O}_4)$  für den Ansatz jbb398 erhalten wurde, wie später gezeigt wird, weist eine mößbauerspektroskopische Untersuchung hingegen auf geringe Menge  $\text{Fe}^{3+}$  hin. Das Zellvolumen des Ansatzes jbb182a ist von allen Ansätzen am größten. Dies lässt sich damit erklären, dass die Triphylin-Phase

**Tabelle 4.18.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $LiNi_xFe_{1-x}PO_4$  (*Pnma*) im Vergleich mit Literaturdaten.

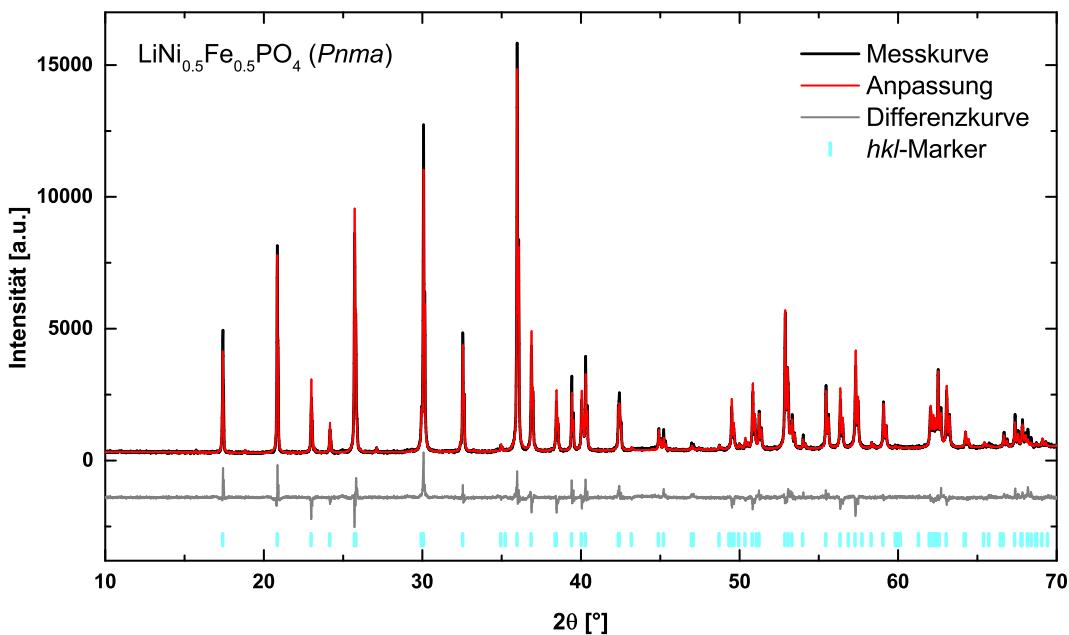
Probe	jbb182a	jbb258	jbb398	[54] <sup>a</sup>	[54] <sup>b</sup>	hypothetisch
$x$	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6	0.5
$a$ [Å]	10.18327(8)	10.17936(7)	10.17220(8)	10.178	10.149	10.18419
$b$ [Å]	5.94203(5)	5.93792(4)	5.93545(5)	5.922	5.877	5.93476
$c$ [Å]	4.68875(4)	4.68750(4)	4.68823(4)	4.663	4.682	4.68667
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	283.713(4)	283.332(4)	283.059(4)	281.06	279.26	283.325
$T$ [°C]	650×2	800	800	650	650	—
$t$ [h]	16	16	16	10	10	—

<sup>a</sup>  $LiNi_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$ /C: 10.213 Å, 5.891 Å, 4.663 Å und 280.55 Å<sup>3</sup>.<sup>b</sup>  $LiNi_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ /C: 10.154 Å, 5.869 Å, 4.681 Å und 278.96 Å<sup>3</sup>.

aufgrund der Bildung von  $Ni_3P$  näher in Richtung Fe-reich wandert und aufgrund des größeren Ionenradius von Fe somit auch das Zellvolumen steigt. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass die Zellvolumina der eigenen Verbindungen zwar in einem ähnlichen Bereich liegen wie die publizierten Daten von  $LiNi_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$  und  $LiNi_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ , diese aber trotz der mittleren Stöchiometrie größer sind. Aufgrund der eigenen elementanalytischen Daten und der guten Übereinstimmung der Metrikparameter mit dem in Tabelle 4.18 aufgeführten hypothetischen  $LiNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ , das sich über Linearinterpolation aus den beiden eigenen Randphasen  $LiFePO_4$  (jbb242) und  $LiNiPO_4$  (jbb321) ergibt, scheinen die eigenen Daten hier vertrauenswürdiger.

In Abbildung 4.24 ist exemplarisch der Rietveld-Plot des  $LiNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ -Ansatzes jbb258 dargestellt. Die verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.17 angegeben. Die mittleren verfeinerten  $M$ –O-Atomabstände  $\bar{d}(Li–O) = 2.17$  Å,  $\bar{d}(Ni_{0.5}Fe_{0.5}–O) = 2.10$  Å und  $\bar{d}(P–O) = 1.57$  Å stimmen gut mit den jeweiligen Summen der Shannon-Radien überein [ $d(Li–O) = 2.14$  Å,  $d(Ni_{0.5}Fe_{0.5}–O) = 2.12$  Å und  $d(P–O) = 1.55$  Å].

Der Ansatz jbb398 wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie charakterisiert. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.20 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe zweier Dubletts angepasst werden. Das erste Dublett mit  $IS = 1.2147(7)$  mm/s und  $QS = 2.990(1)$  mm/s kann  $Fe^{2+}$  auf der 4c-Lage zugeordnet werden und passt gut zu Literaturdaten für Verbindungen  $LiNi_xFe_{1-x}PO_4$  [109] [ $IS = 1.22$  mm/s und  $QS = 2.99$  mm/s ( $x = 0.4$ ) bzw.  $IS = 1.21$  mm/s und  $QS = 3.00$  mm/s ( $x = 0.6$ )]. Das Spektrum setzt sich aus einem weiteren Dublett mit einem Phasenanteil von etwa 5.7% zusammen, das mit  $IS = 0.482(18)$  mm/s und  $QS = 0.739(34)$  mm/s einer  $Fe^{3+}$ -Spezies zugeordnet werden kann. Hierbei handelt es sich vermutlich um  $Fe^{3+}$  auf der 4a-Lage (Li-Position) der Triphylin-Struktur. Ähnliche Werte werden in der Literatur beispielsweise für  $Fe^{3+}$  in scheinbar nichtstöchiometrischem  $LiFePO_4$  ( $IS = 0.43$  mm/s und  $QS = 0.72$  mm/s [110]) und  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $IS = 0.41$  mm/s und  $QS = 0.69$  mm/s [111]) beschrieben. Die wesentlich geringere Quadrupolaufspaltung im Vergleich zu  $Fe^{3+}$  in  $FePO_4$  [ $QS = 1.520(5)$  mm/s [65]] lässt sich damit erklären, dass dieser Wert sehr sensitiv auf die lokale Umgebung/Verzerrung des Fe ist. Nach den Mößbauerdaten würde sich aufgrund des  $Fe^{3+}$ -Anteils eine Verbindung  $Li_{0.97}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ergeben. Ein derartiges Modell



**Abbildung 4.24.:** Rietveld-Plot des  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb258: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ , cyan).

ist weder mit den elementanalytischen Daten, die eine nahezu stöchiometrische Verbindung (99% Li) postulieren, noch mit dem Diffraktogramm, das kein Li-Defizit zulässt, in Deckung bringen. Eine mögliche Begründung liegt darin, dass zum einen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt gegebenenfalls nicht annähernd so hoch und der Li-Gehalt entsprechend nicht ganz so niedrig ist, wie die Mößbauerdaten dies suggerieren. Wie im Laufe von Kapitel 4.3.2 exemplarisch an  $\text{NaFePO}_4$  (jbb454) gezeigt wird, kann die Quantifizierung von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mittels Mößbauerspektroskopie beispielsweise scheinbar aufgrund von Absorptionseffekten durch die verwendete Probenmenge verfälscht werden, wobei der Anteil der Nebenlinien relativ zu hoch ausgewiesen wird. Zum anderen ist Mößbauerspektroskopie äußerst sensitiv auf die lokale Umgebung von Fe, während ein Oxidationsstufenwechsel von  $\text{Fe}^{2+}$  auf  $\text{Fe}^{3+}$  bzw. ein minimales Li-Defizit über Röntgenbeugung aufgrund der geringen Änderung in der Elektronendichte nicht zwangsläufig erfasst werden muss.

#### 4.2.2.4. $m\text{-NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ und $m\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$

Die Synthese von  $m\text{-NaFePO}_4$  und  $m\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  über die jeweiligen Metallphosphate im Röhrenofen unter Ar und von  $m\text{-NaCoPO}_4$  aus ausgasenden Edukten an Luft ist nebenphasenfrei möglich. Die Verbindungen kristallisieren, wie in Abbildung 4.25 zu erkennen ist, alle in der zu  $\text{NaFePO}_4$  isotypen Maricit-Struktur. Die Metrikparameter der Ansätze sind in Tabelle 4.19 aufgeführt. Die Metrik von  $\text{NaFePO}_4$  stimmt gut mit Literaturdaten überein. Das Zellvolumen ist etwas kleiner als das in der Literatur angegebene Zellvolumen, was auf geringe Menge  $\text{Fe}^{3+}$  hindeuten könnte. Ein Vergleich der Daten von  $\text{NaCoPO}_4$  mit Literaturdaten wird nachfolgend gegeben. In Abbildung 4.26 sind die relativen Metrikparameter

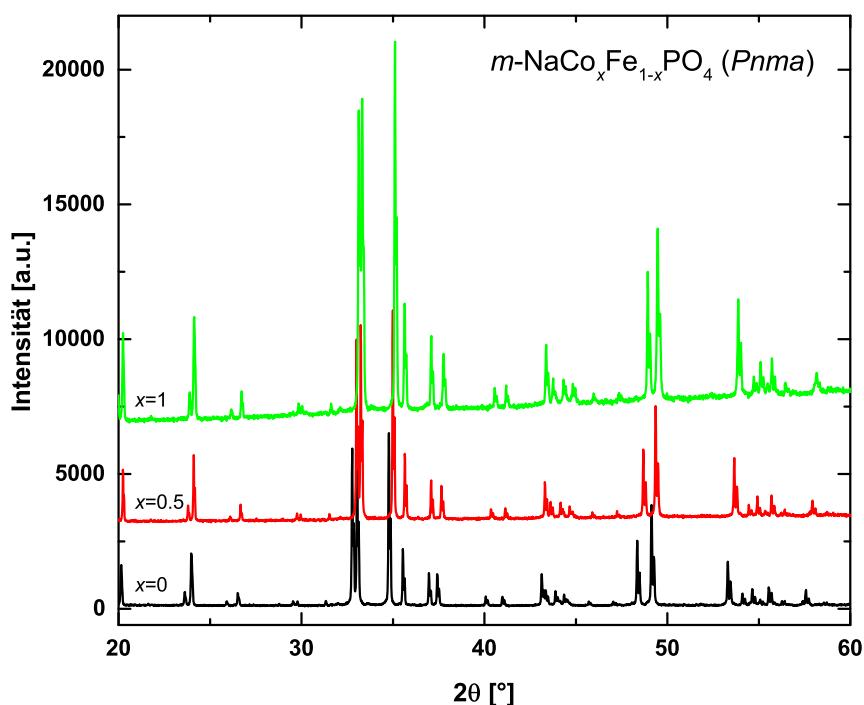


Abbildung 4.25.: Ausschnitt der Diffraktogramme der Verbindungen  $m\text{-NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ .

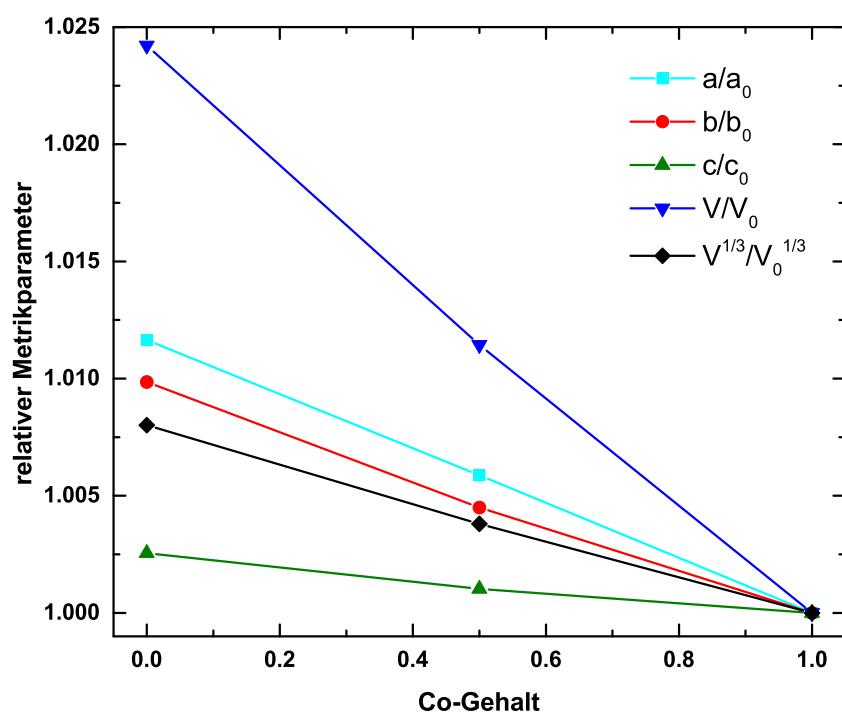


Abbildung 4.26.: Relative Metrikparameter von  $m\text{-NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x.

**Tabelle 4.19.:** Verfeinerte Metrikparameter der  $m\text{-NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	$x$	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$b$ [Å]	$V$ [Å]
[51]	0	8.990	6.862	5.047	311.35
jbb312	0	8.98575(5)	6.86504(3)	5.04262(3)	311.067(3)
jbb319	0.5	8.93455(5)	6.82865(4)	5.03495(3)	307.187(3)
jbb466	1	8.88234(6)	6.79806(4)	5.02979(4)	303.712(4)

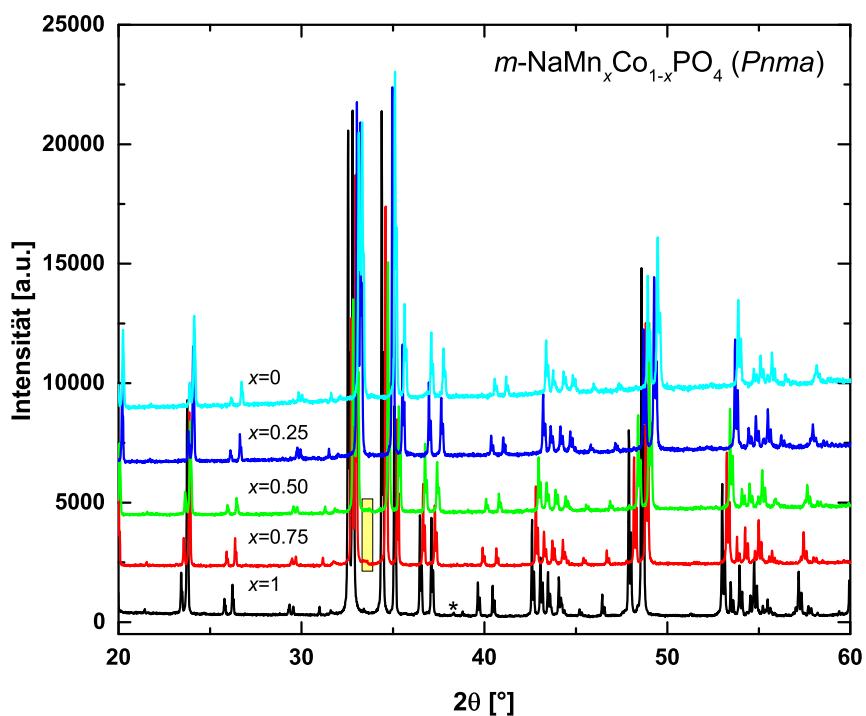
in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Es ist ein annähernd Vegard'sches Verhalten zu erkennen. Die  $c$ -Achse weicht am stärksten von einem isotropen Verhalten ab.

Die Festkörpersynthese der Verbindungen  $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ) in der Maricit-Struktur ist an Luft über stöchiometrische Mengen an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CoCO}_3$  und  $\text{MnO}$  nahezu nebenphasenfrei möglich. Neben der Zielverbindung bilden sich im Falle von  $\text{NaMnPO}_4$  etwa 0.6 Gew.-%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , bei den restlichen Ansätzen bilden sich Verbindungen vom Typ  $\text{Na}_4M_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (mit  $M=\text{Co, Mn}$ ;  $Pn2_1a$ ), deren Phasenanteil sich jedoch durch mehrmaliges Kalzinieren vermindern lässt. Bei den Mn-reichen Ansätzen mit  $x=0.75$  und  $x=0.50$  sind selbst nach dreimaligem Temperiern noch etwa 3.3 bzw. 2.9 Gew.-% der Nebenphase vorhanden. Eine Abschätzung der  $d$ -Elementzusammensetzung unter Annahme eines Vegard'schen Verhaltens der Zellvolumina über die literaturbekannten Randphasen ergab, dass sich diese in einem ähnlichen Verhältnis wie in der Zielstöchiometrie der Maricit-Verbindung befindet. Es ist daher anzunehmen, dass die Stöchiometrie der Maricit-Verbindungen aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung der beiden Verbindungen auch immer noch in etwa der eingewogenen Zielstöchiometrie entspricht. Wie in Abbildung 4.27 zu erkennen ist, kristallisieren alle synthetisierten Verbindungen  $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  in der zu  $\text{NaFePO}_4$  isotypen Maricit-Struktur. Sowohl die Maricit-Verbindung als auch  $\text{Na}_4M_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  bilden über den untersuchten Bereich feste Lösungen. Da die erhaltenen Metrikparameter der Randphasen, die neben den Metrikparametern der festen Lösungen in

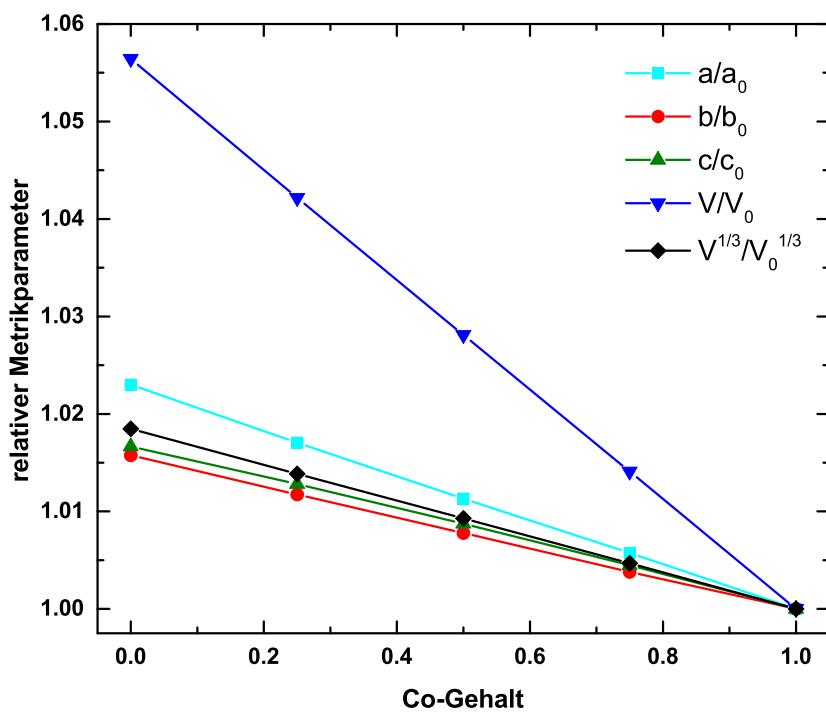
**Tabelle 4.20.:** Verfeinerte Metrikparameter der  $m\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å]
[112] <sup>a</sup>	1	9.0882(1)	6.9041(1)	5.1134(1)	320.84(1)
jbb472b	1	9.08674(4)	6.90524(3)	5.11355(2)	320.855(2)
jbb467b	0.75	9.03380(4)	6.87783(3)	5.09419(2)	316.517(2)
jbb461b	0.50	8.98284(5)	6.85103(4)	5.07375(3)	312.247(3)
jbb462a	0.25	8.93335(5)	6.82387(4)	5.05239(3)	307.993(3)
jbb466	0	8.88234(6)	6.79806(4)	5.02979(4)	303.712(4)
[49]	0	8.871(3)	6.780(3)	5.023(1)	302.1(2)

<sup>a</sup> Die Daten sind in der Aufstellung  $Pmnb$  publiziert. Die Achsen wurden hier zur besseren Vergleichbarkeit vertauscht.



**Abbildung 4.27.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze  $m\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ . Das Sternchen (\*) bzw. der gelb unterlegte Bereich markieren jeweils einen intensiven Nebenphasenreflex von  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $Ia\bar{3}$ ) bzw.  $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $Pn2_1a$ ), die jedoch mit einem  $K_\beta$ -Reflex der Zielphase überlagern.



**Abbildung 4.28.:** Relative Metrikparameter von  $m\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung  $x$ .

Tabelle 4.20 aufgeführt sind, recht gut mit Literaturdaten übereinstimmen, ist nicht davon auszugehen, dass  $Mn^{3+}$  in den Maricit-Verbindungen enthalten ist. Dies würde aufgrund der Shannon-Radien von  $r^{(VI)Mn^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$  und  $r^{(VI)Mn^{2+}} = 0.83 \text{ \AA}$  und einem Na-Verlust zu  $Na_{1-y}Mn_{1-x-y}^{II}Mn_y^{III}Co_x^{II}PO_4$  eher mit einer Verminderung des Zellvolumens einhergehen. Obwohl beide Literaturquellen Metrikparameter aus Einkristalldaten präsentieren, weichen die Parameter von  $NaCoPO_4$  stärker von den eigenen Daten ab. An der Fehlerangabe in Klammern ist zu erkennen, dass die Daten für  $NaCoPO_4$  jedoch auch eine niedrigere Genauigkeit aufweisen. Prinzipiell sind Metrikparameter aus Pulverdaten aufgrund des Geräteaufbaus meist genauer als Metrikparameter aus Einkristalldaten. In Abbildung 4.28 sind die relativen Metrikparameter gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Die Mischverbindungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einem Vegard'schen Verhalten. Die  $a$ -Achse zeigt die stärkste Abweichung von einem idealen isotropen Verhalten, während die  $c$ -Achse sich annähernd isotrop verhält.

Es ist somit zu erkennen, dass Verbindungen mit Maricit-Struktur analog zu Verbindungen mit Triphylin-Struktur feste Lösungen bilden. Die Synthese von  $m\text{-}NaMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}PO_4$  wurde bereits im Jahre 2013 von Minakshi *et al.* [113] publiziert. Diese indizierten die Beugungsdaten jedoch nur mit einer orthorhombischen Zelle und lieferten keine weiteren Strukturdaten. Die Strukturdaten von  $m\text{-}NaCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  und  $m\text{-}NaMn_xCo_{1-x}PO_4$  ( $x = 0.75, 0.50, 0.25$ ) sind im Anhang A.2 in Tabelle A.25 bis Tabelle A.28 angegeben.

### 4.2.3. Dealkaliiierungsversuche von Hochtemperatur-Edukten

#### 4.2.3.1. $Li_yCo_xFe_{1-x}PO_4$

##### $Li_yFePO_4$

Die RT-Delithiierung von  $LiFePO_4$  ist, wie in Kapitel 1.2.2 aufgeführt, in der Literatur mit vielen verschiedenen Reagenzien beschrieben. Einige davon wurden hier reproduziert und die Eignung evaluiert und weitere Reagenzien bzw. Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösemittel (Lsm.) wurden ergänzend getestet (siehe Tabelle 4.21). Neben dem literaturbekannten  $Br_2$  und  $K_2S_2O_8$  eignen sich auch  $Cl_2$  und  $I_2$  als Oxidationsmittel (Oxm.).

Bei ausreichend langer Reaktionszeit und Angebot an Oxidationsmittel eignet sich prinzipiell jedes der getesteten Reagenzien zur Oxidation und Delithiierung von  $LiFePO_4$ . Die Metrikparameter bewegen sich wie schon für das Edukt  $LiFePO_4$  alle in einem ähnlichen Bereich und streuen um etwa  $1 \text{ \AA}^3$ , wie in Tabelle 4.21 zu erkennen ist. Ein Vergleich mit den ebenfalls in Tabelle 4.21 aufgeführten Metrikparameter gemäß Literaturdaten zeigt, dass dort die Streuung ähnlich groß ist.

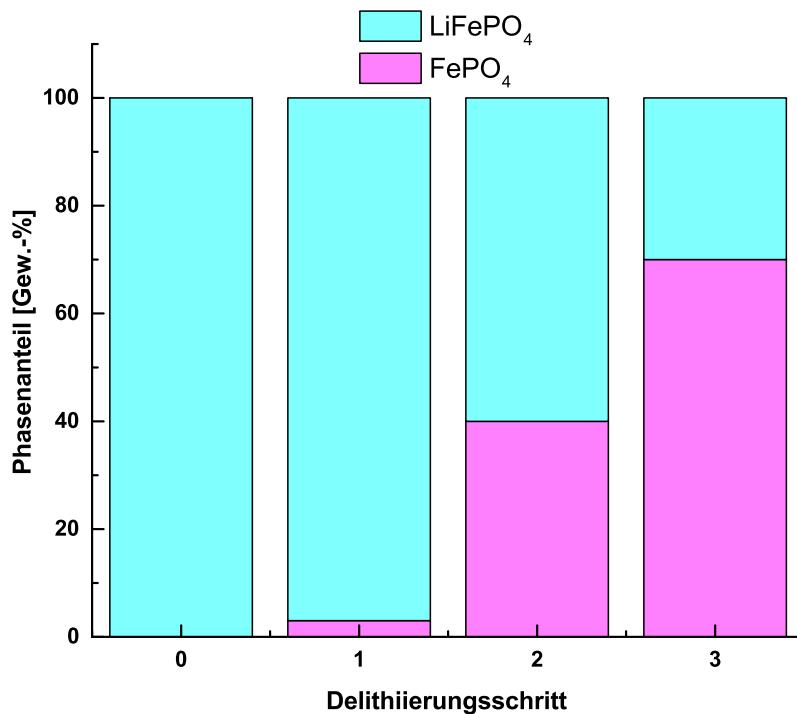
Bei der Annahme einer maximalen Zellvolumenänderung von  $19.3 \text{ \AA}^3$  für die Delithiierung, wie diese von Andersson *et al.* [65], bzw. von  $19.5 \text{ \AA}^3$ , wie diese in der hier vorliegenden Arbeit für die Delithiierung von jbb242 zu jbb242e erhalten wurde, kann unter Annahme eines linearen Verhaltens für  $Li_yFePO_4$  angenommen werden, dass für die höheren Zellvolumina von  $FePO_4$  gilt, dass maximal noch etwa 0.05 Li nach der Delithiierung in der Produktpause

**Tabelle 4.21.:** Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase  $FePO_4$  ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten inklusive Nebenphasenanteil.

Probe	jbb126c	jbb142c	jbb143d	jbb242a	jbb242e
$a$ [Å]	9.8207(2)	9.8249(2)	9.8191(2)	9.8103(4)	9.8148(2)
$b$ [Å]	5.79402(9)	5.7962(1)	5.7939(1)	5.7871(2)	5.78838(8)
$c$ [Å]	4.78347(9)	4.7832(1)	4.7830(1)	4.7826(2)	4.78218(8)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	272.185(9)	272.392(9)	272.11(1)	271.53(2)	271.685(7)
Oxm.	$K_2S_2O_8$	$Br_2$	$K_2S_2O_8$	$K_2S_2O_8$	$I_2$
$T$	RT	RT	RF	RF × 2	RT
Lsm.	$H_2O$	$CH_3CN$	$CH_3CN$	$H_2O$	$CH_3CN$
NP [Gew.-%]	0.7 $Fe_2P$	1.2 $Fe_3O_4$	n. v.	amorphe NP	n. v.
Probe	jbb305d	jbb450	[5]	[65]	[64]
$a$ [Å]	9.8178(2)	9.8219(8)	9.821(1)	9.8142(2)	9.8152(5)
$b$ [Å]	5.7902(1)	5.78997(4)	5.792(1)	5.7893(2)	5.7885(3)
$c$ [Å]	4.7832(1)	4.78344(4)	4.788(1)	4.7820(2)	4.7809(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	271.91(1)	272.026(4)	272.357(2)	271.70	271.593(4)
Oxm.	$Cl_2$	$Br_2$	$NO_2PF_6$	$Br_2$	$NO_2BF_4$
$T$	RT	RT	k. A.	k. A.	RT
Lsm.	$n$ -Hexan	$CH_3CN$	$CH_3CN$	$CH_3CN$	$CH_3CN$
NP [Gew.-%]	30 $LiFePO_4$	0.8 $Fe_2O_3$	k. A.	k. A.	k. A.

vorhanden sind. Eine exemplarische ICP-MS-Messung weist darauf hin, dass der Li-Gehalt möglicherweise um 4% höher liegt als über die Linearinterpolation abgeschätzt.

Erwähnenswert ist auch, dass es bei der Verwendung von  $K_2S_2O_8$  in 80 °C heißem  $H_2O$  zusätzlich zur Bildung einer amorphen Phase kommt. Dies tritt nicht ein, wenn die Reaktion unter RF in  $CH_3CN$  oder bei RT in  $H_2O$  durchgeführt wird.  $Cl_2$  stellt zwar von den Halogenen das stärkste Oxidationsmittel dar, ist jedoch mit einem starken präparativen Aufwand verbunden. Darüber hinaus muss mit einem starken Überschuss gearbeitet werden, da nicht gewährleistet ist, dass durch den Versuchsaufbau das gebildete  $Cl_2$ -Gas vollständig im Lösemittel, in dem das zu oxidierende Edukt dispergiert wird, gelöst wird. Das Gas entweicht bevorzugt über den als Überdruckventil fungierenden Gasblasenzähler, statt sich mit Ar als Trägergas in das Lösemittel einleiten zu lassen. Die Auftragung der Phasenzusammensetzung gegen den Delithiierungsschritt in Abbildung 4.29 zeigt, dass mit erneuter Umsetzung mit  $Cl_2$  auch der Anteil an  $FePO_4$  erhöht werden kann. Im ersten Schritt, in dem das  $Cl_2$ -Gas nur über das Lösemittel geleitet wurde ( $n_{LiFePO_4:n_{Cl_2}} \approx 1:2$ ), wurden nur etwa 3 Gew.-%  $FePO_4$  erhalten, während in den nachfolgenden beiden Schritten, in denen zum einen ein größerer Überschuss an  $Cl_2$ -Gas (2. Schritt:  $n_{LiFePO_4:n_{Cl_2}} \approx 1:12$ , 3. Schritt:  $n_{LiFePO_4:n_{Cl_2}} \approx 1:6$ ) verwendet und zum anderen das Gas direkt in das Lösemittel eingeleitet wurde, erhöht sich der Phasenanteil zunächst auf 40 Gew.-% und anschließend auf 70 Gew.-%. Es ist davon auszugehen, dass durch ein verbessertes Lösen des  $Cl_2$ -Gases eine schnellere und vollständige Delithiierung erfolgen



**Abbildung 4.29.:** Phasenanteile von  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$  ( $y = 0, 1$ ) in Abhängigkeit des Delithiierungsschrittes.

kann. Da  $\text{Br}_2$  immer in einem starken Überschuss ( $n_{\text{Br}_2} \approx 3 \cdot n_{\text{LiFePO}_4}$ ) eingesetzt wurde, während bei  $\text{I}_2$  und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  mit stöchiometrischen Mengen bzw. einem einfachen Überschuss an Oxidationsmittel gearbeitet wurde, können nur relative Aussagen zur Reaktivität getroffen werden. Laut Literatur nimmt, wie in Tabelle 4.22 aufgeführt, das Oxidationsvermögen in der Reihe  $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zu.

Die Verwendung eines einfachen Überschusses an  $\text{I}_2$  führt bei einer Reaktionszeit von 3 d bereits zu einem Produkt, bei dem über 50 Gew.-%  $\text{FePO}_4$  vorliegen. Erneute Umsetzung mit der gleichen Menge  $\text{I}_2$  führt zu einem vollständig delithiierten Produkt. Trotz des deutlich geringeren Redoxpotentials von  $\text{I}_2/\text{I}^-$  im Vergleich zu  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  kann für die reine Fe-Verbindung eine vollständige Delithiierung erzielt werden. Dies ist in Einklang mit dem Redoxpotential von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  in der Triphylin-Verbindung, welches bei etwa 0.5 V liegt. Es ist somit anzunehmen, dass geringere als die eingesetzten Mengen  $\text{Br}_2$  ebenfalls bereits eine vollständige Delithiierung erreichen würden. Dies wurde jedoch nicht getestet, da möglichst in einem Syntheseschritt ein Li-freies Produkt erzielt werden und eine mehrfache Umsetzung mit  $\text{Br}_2$ , wie dies zu Beginn bei  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  erforderlich war, vermieden werden sollte.

Der Ansatz jbb450 wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.21 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe zweier Dubletts angepasst werden. Der Hauptanteil (93.8%) lässt sich mit einem Dublett mit  $\text{IS} = 0.4291(6) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 1.528(2) \text{ mm/s}$  beschreiben. Diese Daten sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von  $\text{FePO}_4$  [ $\text{IS} = 0.424(5) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 1.520(5) \text{ mm/s}$  [65]]. Das zweite Dublett mit einem Anteil von 6.2% mit  $\text{IS} = 0.438(10) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 0.956(27) \text{ mm/s}$

**Tabelle 4.22.:** Standardreduktionspotentiale bekannter Oxidationsmittel [94, 114].

Redoxpaar	Redoxpotential $E^\theta$ [V] <sup>a</sup>
$NO_2^+ / NO_2$	2.1
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	2.01
$Cl_2 / Cl^-$	1.36
$Br_2 / Br^-$	1.09
$I_2 / I^-$	0.54
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	0.5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Die Werte wurden ausgehend von den Literaturdaten auf maximal zwei Nachkommastellen gerundet.

<sup>b</sup> Dies stellt das Potential von  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  im System  $FePO_4 / LiFePO_4$  dar. Die Zellspannung nach Padhi *et al.* [5] gegen  $Li^+ / Li$  ( $E^\theta = -3.0$  V) beträgt 3.5 V.

lässt sich aufgrund der geringen Isomerieverschiebung ebenfalls einer  $Fe^{3+}$ -Spezies zuordnen. Ähnliche Parameter werden von Hamelet *et al.* [110] bei  $LiFePO_4$ , das über den Syntheseprozess (Fällung mit anschließender Kalzination) scheinbar nichtstöchiometrisch erhalten wurde,  $Fe^{3+}$  auf der 4c-Lage (*d*-Übergangsmetall-Lage) zugeschrieben. Die Diffraktogramme zeigen jedoch keinen Anteil an  $LiFePO_4$ , weshalb diese Ursache für das Dublett unwahrscheinlich ist. Li und Shinno [115] beschreiben bei der Untersuchung von natürlichem Purpurit unter anderem drei  $Fe^{3+}$ -Dubletts mit sehr ähnlichen IS-Werten von 0.38(1) mm/s bis 0.42(1) mm/s, aber signifikant unterschiedlichen QS-Werten [0.56(7) mm/s, 0.96(13) mm/s und 1.69(1) mm/s], die alle auf  $Fe^{3+}$  auf der klassischen 4c-Lage zurückgeführt werden. Die unterschiedlichen QS-Werte ergeben sich laut Li und Shinno [115] durch einen NNN-Effekt (*next nearest neighbor*-Effekt). Fe liegt in unterschiedlichen lokalen Umgebungen vor, dadurch dass es im dort vorliegenden Fall zu unterschiedlich vielen Mn benachbart ist.<sup>3</sup> Somit lässt sich das zusätzliche Dublett im Falle von  $FePO_4$  eventuell auch auf eine unterschiedliche lokale Umgebung von Fe zurückführen. Hierbei wird die unterschiedliche lokale Umgebung, die eine unterschiedliche lokale Verzerrung zur Folge hat, nicht durch ein anderes Übergangsmetall, sondern vermutlich durch lokale Defekte verursacht. Dass es aufgrund von Inhomogenitäten, lokalen Verzerrungen bzw. Defekten oder auch Oberflächeneffekten zu einer Fluktuation der Quadrupolaufspaltungen und somit auch zu ungewöhnlich niedrigen Werten – insbesondere für das auf die lokale Umgebung sehr sensitive  $Fe^{3+}$  – kommen kann, ist insbesondere am Beispiel des viel untersuchten  $Li_{1-y}FePO_4$  in der Literatur bekannt [111].

### $Li_yCoPO_4$

Die Delithiierung von  $LiCoPO_4$  mittels  $Br_2$  ( $CH_3CN$ , 60 °C, 7 d) und  $K_2S_2O_8$  ( $CH_3CN$ , RF, 42 h) führt selbst in der Hitze mit längeren Reaktionszeiten nicht zu einer signifikanten Oxidation von Co. Dies ist zumindest für  $Br_2$  in Einklang mit dem tabellierten Redoxpotential (siehe Tabelle 4.22). Das Zellvolumen von  $LiCoPO_4$  sinkt bei der Behandlung mit  $Br_2$  um etwa

<sup>3</sup>In der  $LiFePO_4$ -Struktur ist jedes  $FeO_6$ -Polyeder mit vier weiteren  $FeO_6$ -Polyedern eckenverknüpft.

0.1% (284.269 Å<sup>3</sup> auf 283.998 Å<sup>3</sup>) und steigt bei der Behandlung mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> um etwa 0.04% (284.112 Å<sup>3</sup> auf 284.213 Å<sup>3</sup>), was im Vergleich zu der literaturbekannten Änderung von etwa 7.2% für die vollständige Delithiierung von LiCoPO<sub>4</sub> gemäß Strobridge *et al.* [116] eher im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Laut Amine *et al.* [117] lässt sich elektrochemisch bei 4.8 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li reversibel Li aus der Verbindung extrahieren und wieder interkalieren, was einem Redoxpotential von 1.8 V für Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> in der Verbindung entsprechen würde. Demnach würde das Redoxpotential des Redoxpaars S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> theoretisch zur Oxidation ausreichen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Redoxpotentiale klassischerweise in wässrigen Lösungen für gelöste Ionen und nicht für Feststoffe definiert sind. Eine Umsetzung mit NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> führte vermutlich zu einer teilweisen Delithiierung. Dies wird daher vermutet, weil neben LiCoPO<sub>4</sub> ein amorpher Untergrund vorhanden war und nach Öffnen des Doms und Messen an Luft ein starker Intensitätseinbruch zu beobachten war. Das intermediär entstandene CoPO<sub>4</sub> ist vermutlich amorphisiert, wie dies in der Literatur [118] beschrieben ist.

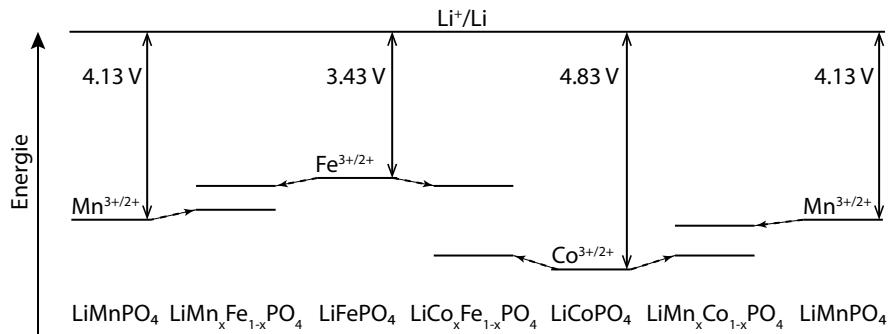
### **Li<sub>y</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>**

Die Ergebnisse der Delithiierungsversuche von LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> sind in Tabelle 4.23 und in den nachfolgenden Abschnitten zusammengefasst. Die Zellvolumina bewegen sich im Bereich von 278 bis 280 Å<sup>3</sup>. Bei einem Zellvolumen von etwa 287.5 Å<sup>3</sup> für LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> entspricht die Volumendifferenz etwa einem semi-delithiierten Produkt Li<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>. Dies ließ sich mit einer exemplarischen ICP-MS-Messung bestätigen. Für den Ansatz jbb267b ergibt sich bei Normierung auf P eine Zusammensetzung von Li<sub>0.52</sub>Co<sub>0.51</sub>Fe<sub>0.52</sub>P(O<sub>4</sub>). In Einklang mit den vorangegangenen Untersuchungen an den reinen Triphylin-Verbindungen führt die Verwendung eines starken Überschusses an Br<sub>2</sub> ( $n_{Br_2} \approx 6 \cdot n_{LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4}$ ) ausschließlich zu einer Oxidation von Fe. Auch ein erneutes Umsetzen einer bereits delithiierten Probe mit der gleichen Menge Br<sub>2</sub> führt zu keiner signifikanten Änderung des Zellvolumens [jbb268a: 280.090(4) Å<sup>3</sup>, jbb268b: 280.070(3) Å<sup>3</sup>]. Bei Umsetzung mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei erhöhten Temperaturen (jbb191b und jbb257b) werden die geringsten Zellvolumina erhalten. Hierbei wurde ein Verhältnis von *d*-Übergangsmetall:K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> von 1:0.55 eingesetzt. Dies ermöglicht theoretisch auch eine vollständige Oxidation von Co, was möglicherweise im Falle von jbb257b in einem geringen Maße eingetreten ist. Das lässt sich im Vergleich zu LiCoPO<sub>4</sub>, das sich mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nicht oxidieren lässt, theoretisch damit erklären, dass es aufgrund der Substitution eines Teils des Co durch Fe zu einem Redoxshift der beteiligten Redoxpaare kommt. Das Potential des Redoxpaars mit der niedrigeren Zellspannung steigt an, wohingegen das Potential des Redoxpaars mit der höheren Zellspannung sinkt, wie dies in Abbildung 4.30 schematisch dargestellt ist. Dieses Phänomen ist bekannt und wurde unter anderem von Muraliganth und Manthiram [119] für Verbindungen LiCo<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>, LiMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> und LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> untersucht und als mögliche Ursachen die Änderung der Kovalenz der M–O-Bindung durch die Änderung der Elektronegativität von *M* bzw. durch die M–O-Bindungslänge diskutiert. Die Substitution von Fe durch das elektronegativere Co senkt durch einen induktiven Effekt die Kovalenz der Fe–O-Bindung, wodurch die Redoxenergie von Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> abgesenkt wird und somit die Zellspannung ansteigt. Die Substitution von Co durch das elektropositivere Fe erhöht

Tabelle 4.23.: Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) mit  $y \approx 0.5$ .

Probe	jbb191b	jbb257b	jbb267b	jbb268b	jbb380	jbb441
Phasenanteil [Gew.-%]	36	64	100 <sup>a</sup>	100	100	100
$R_{\text{Bragg}}$ [%]	1.06	1.02	0.85	1.29	1.58	1.12
$R_{\text{wp}}$ [%]	4.69		4.31	5.09	4.48	4.56
$a$ [Å]	9.98297(97)	10.02935(49)	10.02270(13)	10.02790(7)	10.02634(6)	10.02684(9)
$b$ [Å]	5.86269(40)	5.87433(19)	5.86941(7)	5.87455(4)	5.87358(3)	5.87364(5)
$c$ [Å]	4.76504(47)	4.75779(25)	4.75817(8)	4.75635(4)	4.75578(3)	4.75599(5)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	278.883(43)	280.308(22)	279.911(7)	280.194(4)	280.070(3)	280.099(4)
Oxm.	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 \times 2$	$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2$
	RF	80	RT	RT	RT	RT
Lsm.	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{CN}$
NP [Gew.-%]	n. v.	amorphe NP	n. v.	n. v.	n. v.	n. v.

<sup>a</sup> Die Quantifizierung bezieht sich allein auf die kristalline Phase. Es wurde keine Quantifizierung der amorphen Phase vorgenommen.

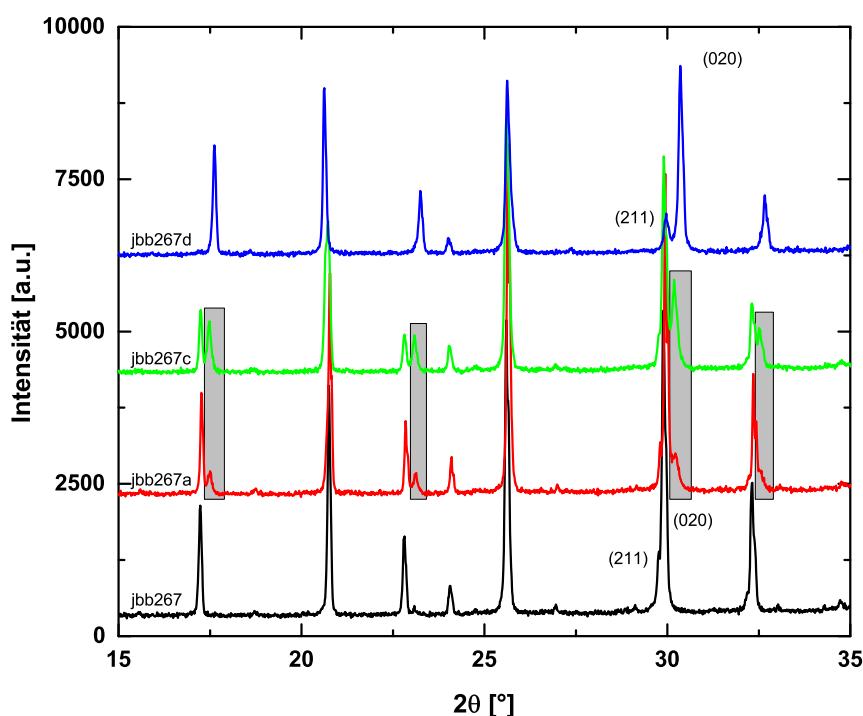


**Abbildung 4.30.:** Lage der Redoxenergien relativ zu  $\text{Li}^+/\text{Li}$  der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{LiM}_x\text{M}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Fe}$ ) und der daraus resultierende Einfluss auf die Zellspannung. Daten und Abbildung in Anlehnung an Abbildung 14 in [119].

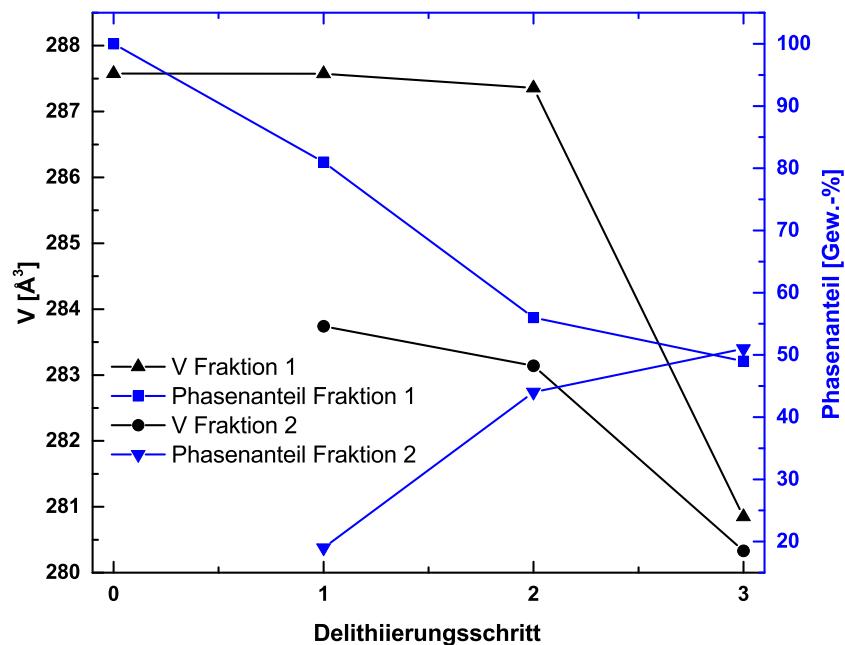
hingegen die Kovalenz der Co–O-Bindung und folglich die Redoxenergie und senkt somit die Zellspannung von  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ . Da dieses Verhalten beobachtet wird, scheint hier die Änderung der Elektronegativität von  $M$  den dominanten Einfluss zu haben. Denn bei der Substitution des kleineren  $\text{Co}^{2+}$  [ $r(\text{VI Co}^{2+}) = 0.745 \text{ \AA}$ ] durch das größere  $\text{Fe}^{2+}$  [ $r(\text{VI Fe}^{2+}) = 0.780 \text{ \AA}$ ] verkürzt sich die Fe–O-Bindung und erhöht somit deren Kovalenz, wodurch wiederum die Redoxenergie von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  angehoben und somit die Zellspannung gesenkt werden würde (und umgekehrt für  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ), was jedoch scheinbar nicht der dominante Effekt ist. Alternativ könnte auch ein etwas höherer Fe- als Co-Gehalt in der Verbindung für das geringere Zellvolumen bei der Delithiierung verantwortlich sein. Dies wäre möglich, wenn die amorphe Phase, die bei der Reaktion entstanden ist, Co-reicher und die kristalline Triphylin-Phase somit  $\text{Fe}^{3+}$ -reicher [ $r(\text{VI Fe}^{2+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ] ist.

Wie in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben, wird für die Probe jbb191 eine theoretische Summenformel von  $\text{LiCo}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}\text{PO}_4$  vermutet. Eine ICP-MS-Messung an der oxidierten Probe jbb191b ergibt bei Normierung auf einen  $d$ -Übergangsmetallgehalt von etwa 1 die Summenformel  $\text{Li}_{0.38}\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.59}\text{P}_{1.05}(\text{O}_4)$ . Das geringere Zellvolumen dort wird somit nicht durch die Oxidation von Co, sondern durch einen höheren Fe-Gehalt verursacht. Hierbei liegt der Fe-Gehalt noch höher als dieser für die nicht delithiierte Verbindung vor der Umsetzung mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  über Vegard abgeschätzt wurde, was eventuell auf die Bildung einer Co-angereicherten amorphen Phase im Delithiierungsprozess zurückzuführen ist. Die geringeren Zellvolumina in Tabelle 4.23 würden sich gemäß Vegard unter Zuhilfenahme der erwähnten Randphasen  $\text{LiMPO}_4$  und  $\text{MPO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ : jbb242e bzw.  $M = \text{Co}$ : [116]) und Einbeziehen des elementanalytisch bestimmten  $d$ -Übergangsmetallgehaltes durch die Verbindungen  $\text{Li}_{0.43}\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.59}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.49}\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.59}\text{PO}_4$  beschreiben lassen. Unter Einbeziehen der Phasenquantifizierung würde dies gewichtet gemittelt mit  $\text{Li}_{0.47}\text{Co}_{0.42}\text{Fe}_{0.59}\text{PO}_4$  röntgenographisch einen etwas höheren Li-Gehalt ausweisen als die elementanalytischen Daten. Mögliche Ursachen hierfür können die Ungenauigkeiten der beiden Methoden sein. Nichtsdestotrotz lässt sich das geringe Zellvolumen auch ohne eine Oxidation von Co erklären.

Die Umsetzung von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  in mehreren Delithiierungsschritten mit verschiedenen Oxidationsreagenzien führt zu den in Abbildung 4.31 dargestellten Diffraktogrammen und den



**Abbildung 4.31.:** Ausschnitt der Diffraktogramme von  $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit zunehmendem Delithiierungsgrad. Die grau unterlegten Bereiche stellen die Hauptreflexe einer teildelithiierten Verbindung  $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $y \approx 0.7$  dar.



**Abbildung 4.32.:** Vergleich der Phasenanteile und Zellvolumina der Fraktionen  $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit zunehmendem Delithiierungsgrad.

daraus ermittelten Phasenzusammensetzungen und Delithiierungsgraden in Abbildung 4.32. Bei Verwendung eines Verhältnisses von *d*-Übergangsmetall:K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 1:0.55 und einer Reaktionszeit von 18 h in H<sub>2</sub>O bei RT kommt es im Gegensatz zum analogen Delithiierungsversuch von LiFePO<sub>4</sub> nur zu einer geringen Delithiierung. Es liegen neben dem nicht abreagierten Edukt LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> etwa 20 Gew.-% einer Fraktion (Reflexe grau unterlegt) mit einem Zellvolumen von 283.74 Å<sup>3</sup> vor. Erneutes Umsetzen des Produktes mit der gleichen Menge K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und Erhöhung der Reaktionszeit auf 47 h erhöht den Anteil der teildelithiierten Fraktion auf etwa 44 Gew.-%. Des Weiteren nimmt das Zellvolumen der Hauptphase leicht ab. Wird dieses Produkt nun mit einem starken Überschuss an I<sub>2</sub> umgesetzt, werden zwei Fraktionen Li<sub>y</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> mit sehr ähnlichen Zellvolumina um etwa 280.5 Å<sup>3</sup> erhalten. Die Notwendigkeit zur Beschreibung mit zwei Fraktionen mit einem sehr ähnlichen Zellvolumen ergibt sich hierbei (sowie beim Ansatz jbb191b) aus einer anisotropen Verbreiterung der Reflexe, die nur mittels unterschiedlicher Zellmetrik (und somit etwas unterschiedlichem Li-Gehalt) beschrieben werden kann. Es handelt sich bei keiner der beiden Fraktionen um das ursprüngliche, nicht delithierte LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, wie eventuell die Intensität des (2 1 1)-Reflexes um 30°2θ suggerieren könnte, sondern um Fraktionen der ungefähren Zusammensetzung Li<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>. Durch die anisotrope Veränderung der Zellmetrik bei Delithiierung überlagern der (2 1 1)- und (0 2 0)-Reflex nicht mehr so stark, wodurch an der Stelle des (0 2 0)-Reflex von LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> nun der (2 1 1)-Reflex von Li<sub>≈0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> liegt. Bei Anwesenheit von Co in der Triphylin-Verbindung kommt es zu zwei Phänomenen. Zum einen kommt es zu einem Redoxshift der M<sup>3+</sup>/M<sup>2+</sup>-Redoxpaare, der bereits erläutert wurde und zum anderen liegt kein reiner Zwei-Phasen-Mechanismus<sup>4</sup> mehr vor, wie dies für die Delithiierung von LiFePO<sub>4</sub> bei Partikeln im Mikrometer- [5, 120] oder auch Nanometerbereich [121] bekannt ist. Das Redoxpotential des Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>-Redoxpaars steigt zwar leicht an, wodurch die Delithiierung langsamer voranschreitet als bei reinem LiFePO<sub>4</sub>, jedoch steigt das Potential nicht so stark an, dass bei ausreichend langem Equilibrieren das relativ schwache Oxidationsmittel I<sub>2</sub> nicht zur Oxidation von Fe ausreicht. Im Gegensatz zur reinen Fe-Verbindung existieren darüber hinaus nicht nur die beiden Randphasen LiFePO<sub>4</sub> und FePO<sub>4</sub> (mit einer gewissen Randlöslichkeit von Li), sondern auch eine Phase Li<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>. Im ersten und zweiten Delithiierungsschritt ist ebenfalls eine Fraktion mit einem Zellvolumen um die 283 Å<sup>3</sup> zu erkennen, die unter Annahme eines linearen Verhaltens der Zellvolumina etwa einem Li-Gehalt von 0.7 entspricht. Dabei könnte es sich um die in aktuellen elektrochemischen Untersuchungen von Strobridge *et al.* [104] postulierte Phase Li<sub>2/3</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> handeln, die scheinbar ab einem Co-Gehalt  $\geq 0.5$  auftritt. Die schwächere Delithiierungswirkung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei RT im Gegensatz zu den Versuchen bei erhöhter Temperatur ist darauf zurückzuführen, dass durch Temperaturerhöhung vermehrt Radikalationen gemäß Gleichung 4.3 gebildet werden, welche die Oxidationskraft der Persulfate erhöhen.



<sup>4</sup>Zwei-Phasen-Mechanismus bedeutet in diesem Fall, dass beispielsweise bei halber Entladung Li<sub>1-δ</sub>FePO<sub>4</sub> und Li<sub>0+δ</sub>FePO<sub>4</sub> im entsprechenden Verhältnis koexistieren und eben keine Verbindung Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub>.

Der Ansatz jbb268b ( $Li_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ ) wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.22 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe zweier Dubletts im Verhältnis 57.6(13):42.4(13) mit  $IS = 0.437(1)$  mm/s und  $QS = 1.240(7)$  mm/s bzw.  $IS = 0.438(2)$  mm/s und  $QS = 0.905(9)$  mm/s angepasst. Aufgrund der geringen Isomerieverschiebung lassen sich beide Dubletts einer  $Fe^{3+}$ -Spezies zuordnen. Es konnte kein  $Fe^{2+}$  detektiert werden, was im Rahmen der Messgenauigkeit für eine vollständige Oxidation von Fe in der Triphylin-Verbindung spricht und einer Verbindung  $Li_yCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $y \leq 0.5$ ) nicht widerspricht. Aufgrund des hohen Anteils der beiden Dublett-Fraktionen ist nicht davon auszugehen, dass es sich bei einem der Dubletts um eine röntgenographisch nicht detektierte Nebenphase handelt. Aus dem Zusammenspiel aus röntgenographischem Befund einer Reinphase, dem elementanalytischen Ergebnis und der Abwesenheit einer  $Fe^{2+}$ -Spezies im Mößbauerspektrum lassen sich ebenfalls zwei Fraktionen mit einem signifikant unterschiedlichen Li-Gehalt ausschließen. Das Auftreten zweier sehr ähnlicher Isomerieverschiebungen und unterschiedlicher Quadrupolaufspaltungen könnte somit ein Hinweis auf den zuvor im Rahmen der Diskussion des Mößbauerspektrums von  $FePO_4$  erwähnten NNN-Effekt sein, sprich eine unterschiedliche lokale Umgebung des Fe in der Triphylin-Verbindung. Jalkanen *et al.* [109] berichten Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen<sup>5</sup> für Verbindungen  $Li_yCo_{0.2}Fe_{0.8}PO_4$  ( $y \approx 0.6$ ; mit 54% Anteil:  $IS = 0.46$  mm/s;  $QS = 1.15$  mm/s) und  $Li_yCo_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$  ( $y \approx 0.8$ ; mit 51% Anteil:  $IS = 0.46$  mm/s;  $QS = 0.88$  mm/s) etwa auf halbem Weg durch das  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ -Redoxpaar nach elektrochemischen *ex situ*-Untersuchungen. Die Werte sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da  $Fe^{3+}$  sehr sensitiv auf die lokale Umgebung und somit auf noch vorhandenes Li bzw. das Übergangsmetallverhältnis reagiert. Die prinzipielle Tendenz, dass auch in der Literatur für Co-haltige, nicht vollständig delithiierte Triphylin-Verbindungen niedrigere Quadrupolaufspaltungen erhalten werden als für  $FePO_4$ , ist jedoch zu erkennen. Die geringeren Isomerieverschiebungen im Falle von  $Li_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  lassen sich vermutlich ähnlich wie im Falle von  $Ni_xFe_{1-x}SiO_4$  [122] auf das geringere Volumen des Koordinationspolyeders und somit die höhere Elektronendichte zurückführen.

#### 4.2.3.2. $Li_yMn_xFe_{1-x}PO_4$

##### $Li_yMnPO_4$

Aus früheren Untersuchungen im Arbeitskreis war bekannt, dass sich festkörperchemisch dargestelltes  $LiMnPO_4$  bei RT mit  $Br_2$  nicht oxidieren lässt. Daher wurden die Delithiierungsversuche der reinen Mn-Verbindung hier mit einem sehr starken Überschuss an  $Br_2$  über 7 d bei 60 °C durchgeführt. Sowohl bei der Verwendung des unbehandelten Eduktes (jbb471) als auch bei der Verwendung des mit 5 mm Achatmahlkugeln kugelgemahlenen Edukts (jbb471a) kommt es nicht zu einer signifikanten Veränderung des Zellvolumens. Es tritt jedoch eine leichte Verfärbung von weiß zu blasspurpur ein, was für geringe Mengen  $Mn^{3+}$  sprechen würde. Im Falle des ersten Versuchs ist jedoch nicht sicher, ob diese Färbung durch geringe Mengen

<sup>5</sup>Es sei hier angemerkt, dass selbstverständlich auch Werte für den  $Fe^{2+}$ -Anteil in der Publikation angegeben sind, da in den Verbindungen entsprechend der Angabe nur etwa 50% des Fe oxidiert wurde. Diese wurden hier aus Relevanzgründen weggelassen.

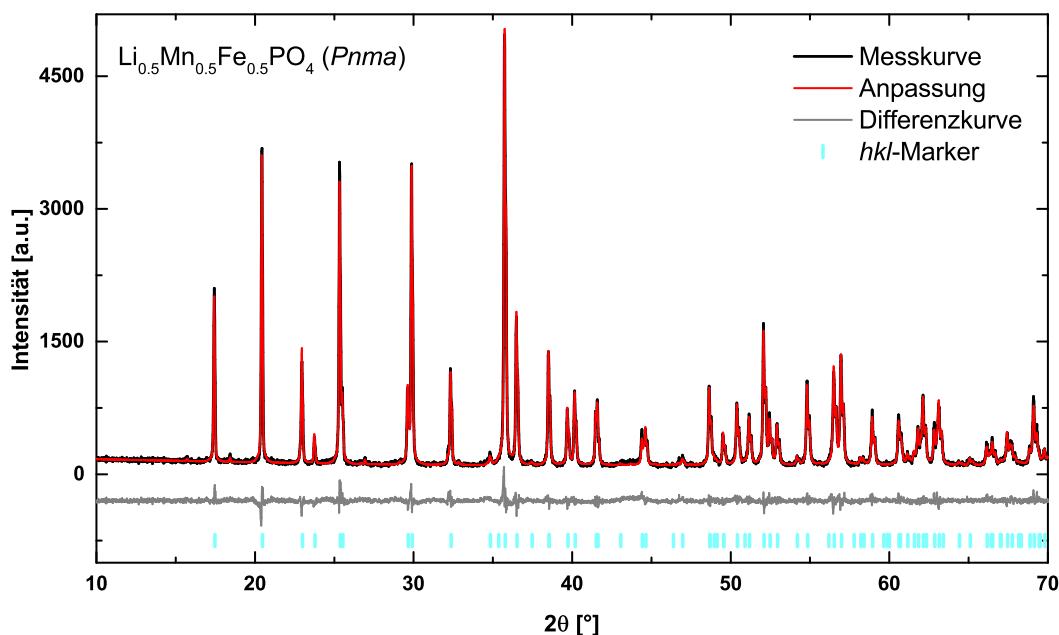
einer nach dem Delithiierungsschritt auftretenden unbekannten Nebenphase bedingt ist. Bei einer Zellspannung von etwa 4.1 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li [123] würde Br<sub>2</sub> mit einem Redoxpotential von 1.1 V theoretisch gerade ausreichen, um Mn zu oxidieren.

### **Li<sub>y</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>**

Durch die Delithiierung von LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub> bei RT (18 h) wurde entsprechend der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts nur die semi-delithiierte Verbindung Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> erhalten. Die Farbe von mittelbraun ohne einen Anteil an purpur lässt darauf schließen, dass auch hier analog zu Li<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> nur Fe oxidiert wurde, wobei dies gemäß später beschriebener Mößbauerspektroskopischer Daten auch vollständig zu Fe<sup>3+</sup> oxidiert zu sein scheint. Die Metrikparameter sind mit  $a = 10.14416(9)$  Å,  $b = 5.96916(5)$  Å,  $c = 4.79507(5)$  Å und  $V = 290.351(5)$  Å<sup>3</sup> etwas kleiner als die von Drozhzhin *et al.* [107] publizierten Parameter [ $a = 10.2143(8)$  Å,  $b = 5.9885(5)$  Å,  $c = 4.7745(5)$  Å und  $V = 292.04(5)$  Å<sup>3</sup>]. Die über ICP-MS ermittelte Zusammensetzung stimmt mit Li<sub>0.51</sub>Mn<sub>0.50</sub>Fe<sub>0.51</sub>P(O<sub>4</sub>) jedoch gut mit der Zielstöchiometrie überein. Die Unterschiede ergeben sich somit vermutlich aus der etwas abweichenden Stöchiometrie, die bei Drozhzhin *et al.* [107] zumindest für das Edukt LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> mittels EDX ein Fe:Mn-Verhältnis von 0.54(2):0.46(2) ergab. Darüber hinaus sind die Metrikparameter der semi-delithiierten Verbindung aus der Literatur nicht mittels Röntgenbeugung, sondern mittels Elektronenbeugung bestimmt worden. Selbst bei einer Erhöhung der Reaktionszeit auf 7 d wird bei RT keine Oxidation von Mn durch Br<sub>2</sub> beobachtet, was sich an der fehlenden purpurnen Färbung und dem Zellvolumen von 290.324(5) Å<sup>3</sup> festmachen lässt.<sup>6</sup>

In Abbildung 4.33 ist der Rietveld-Plot des Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>-Ansatzes jbb382 dargestellt. Die verfeinerten Strukturdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.15 angegeben. Der Ansatz jbb382 wurde ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.23 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe zweier Dubletts mit IS = 0.445(2) mm/s und QS = 1.326(7) mm/s [58.0(12)%] bzw. IS = 0.451(2) mm/s und QS = 0.963(9) mm/s [42.0(12)%] angepasst werden. Auch hier lassen sich wie im Falle von Li<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> beide Dubletts einer Fe<sup>3+</sup>-Spezies in der Triphylin-Verbindung zuordnen, die sich aufgrund der unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen in ihrer lokalen Umgebung unterscheiden. Aufgrund der hellbrauen Farbe der Verbindung in Kombination mit dem elementanalytischen und röntgenographischen Befund und der Abwesenheit von Fe<sup>2+</sup> laut Mößbauerspektroskopie kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> erhalten wurde und die beiden Fe<sup>3+</sup>-Dubletts nicht auf zwei verschiedene Phasen hindeuten. Die Werte sind ähnlich zu dem Fe<sup>3+</sup>-Dublett, das von Perea *et al.* [124] für „Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>“, angegeben wird (IS = 0.43 mm/s und QS = 1.25 mm/s). Die Abweichungen, insbesondere der QS-Werte, beruhen vermutlich darauf, dass die Verbindung bei Perea *et al.* [124] eventuell Li-reicher ist. Aufgrund der übertragenen Ladungsmenge entspricht der mittlere Li-Gehalt der Probe  $\bar{y} = 0.5$ , es liegt jedoch neben „Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>“ ebenfalls bereits Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> vor. Es spricht somit nichts gegen das Vorliegen von Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>

<sup>6</sup>Dies ist in Hinblick auf Kapitel 4.2.5 interessant, in dem die Desodierungsversuche von Produkten aus TT-Synthesen beschrieben werden.



**Abbildung 4.33.:** Rietveld-Plot des  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes jbb382: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (Pnma, cyan).

im eigenen Ansatz, wobei hier eher von einem thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden kann als bei den elektrochemischen Untersuchungen.

#### 4.2.3.3. $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Delithiierungsversuche bei RT durch die Reaktion von  $\text{LiNiPO}_4$  für 18 h mit einem Überschuss an  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in  $\text{H}_2\text{O}$  führen zu keiner Delithiierung, wie dies bei der hohen Redoxenergie von  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  zu erwarten ist. Die Ergebnisse der Delithiierungsversuche von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  sind in Tabelle 4.24 zusammengefasst. Entsprechend der vorherigen Ergebnisse der reinen Ni-Verbindung und der Delithiierungsversuche von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wurde ausschließlich Fe oxidiert und somit maximal die Hälfte der Li-Ionen aus der Struktur entfernt. Für die Ansätze jbb182c und jbb182d wird trotz Verwendung der gleichen Delithiierungsreagenz ein etwas unterschiedliches Ergebnis erzielt, da im Falle von jbb182d lediglich stöchiometrische Mengen Peroxodisulfat zur Oxidation des Fe statt eines Überschusses wie bei jbb182c verwendet wurden. Dies führt dazu, dass verschiedene Fraktionen  $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit unterschiedlichen Li-Gehalten vorliegen. Wie in Abbildung 4.34 zu erkennen ist, liegen bei dem Ansatz jbb182d (rote Kurve) noch geringe Mengen einer Phase vor, die ähnliche Reflexlagen aufweist wie das Edukt  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (grau unterlegt). Den höchsten Phasenanteil (75.5 Gew.-%) macht jedoch eine nahezu semi-delithiierte Fraktion aus (Vergleich rote mit grüner Kurve). Unter Annahme eines Vegard'schen Verhaltens für das Zellvolumen ergibt sich aus den beiden Randphasen  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb182a) und  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb182h), dass die Probe zu 75.5 Gew.-% aus einer Fraktion mit einem Li-Gehalt von 0.97 und zu 16.0 Gew.-% aus einer Fraktion mit einem Li-Gehalt von 0.51

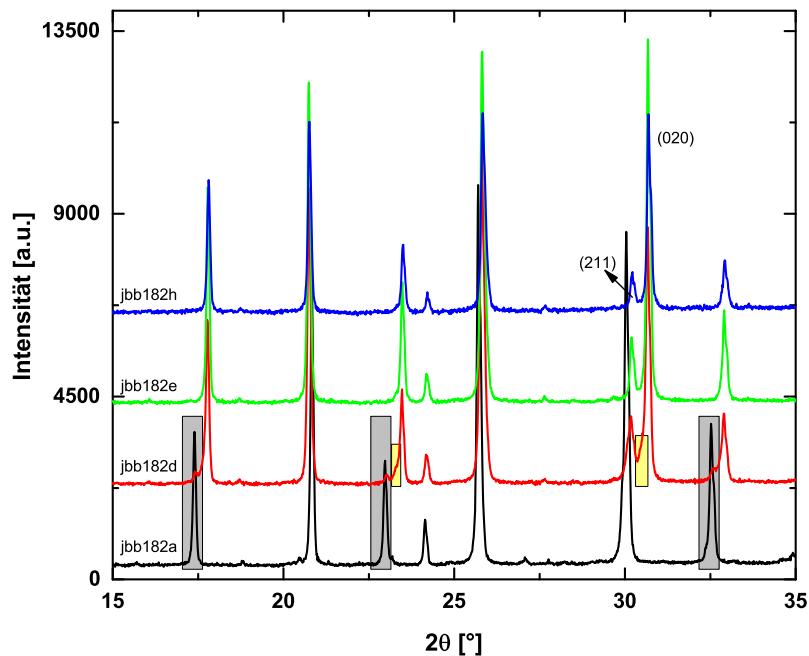
**Tabelle 4.24.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (*Pnma*) mit  $x \approx 0.5$ .

Probe	jbb182c	jbb182d <sup>a</sup>	jbb182e	jbb182h	jbb258a
<i>a</i> [Å]	9.964248(80)	9.96846(13)	9.965847(87)	9.96410(14)	9.968779(82)
<i>b</i> [Å]	5.825267(44)	5.827030(67)	5.825953(48)	5.824812(76)	5.826877(33)
<i>c</i> [Å]	4.738571(43)	4.737672(71)	4.739096(47)	4.738607(78)	4.737415(49)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	275.0476(39)	275.1947(63)	275.1546(43)	275.023(7)	275.1815(39)
Reagenz	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{Br}_2$	$\text{NOBF}_4$	$\text{Br}_2$
Edukt	jbb182a	jbb182a	jbb182d	jbb182e	jbb258a

<sup>a</sup> Die angegebene Zellmetrik entspricht der Metrik der Hautphase mit einem Phasenanteil von 74.5 Gew.-%. Das Diffraktogramm wurde noch mit zwei weiteren Fraktionen  $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  angepasst: 9.5 Gew.-% mit 10.17121(59) Å, 5.93604(34) Å, 4.69066(32) Å, 283.206(30) Å<sup>3</sup> und 16.0 Gew.-% mit 10.02978(87) Å, 5.85629(42) Å, 4.72991(49) Å, 277.822(42) Å<sup>3</sup>.

besteht. Die gelb unterlegten Reflexausläufer der Fraktion mit einem Li-Gehalt nahe 0.5 hin zu der Fraktion mit einem Li-Gehalt von etwa 1 hat den geringsten Phasenanteil und etwas breitere Reflexe. Deren Li-Gehalt liegt mit 0.66 entsprechend zwischen den beiden Randphasen. Eine ähnliche Fraktion mit einem Li-Gehalt von etwa 2/3 wurde bereits im Co-Fe-System vermutet. Die Metrikparameter der Ansätze jbb182c und jbb182h sind sehr ähnlich, weshalb angenommen wird, dass die Verwendung von  $\text{NOBF}_4$  nicht zu einer Oxidation von Ni führt, insbesondere da die Oxidationskraft nach Literaturdaten geringer ist als die von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Es wird eher angenommen, dass bei der erneuten Umsetzung der bereits stark teildelithiierten Probe jbb182d mit  $\text{Br}_2$  trotz starkem Überschuss des Oxidationsmittels nach der Umsetzung noch minimal mehr als 0.5 Li in der Struktur enthalten waren. Das Zellvolumen des Ansatzes jbb258a liegt zwar minimal höher als das von jbb182h, aufgrund einer ICP-MS-Messung kann hierbei jedoch von einer semi-delithiierten Verbindung ausgegangen werden. Bei Normierung auf P ergibt sich die theoretische Summenformel  $\text{Li}_{0.51}\text{Ni}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}(\text{O}_4)$ . Der Volumenunterschied lässt sich eventuell dadurch erklären, dass das Edukt jbb182 aufgrund einer geringen  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Nebenphase etwas um Ni verarmt und somit Fe-reicher ist als das aus den Metallphosphaten erhaltene, nebenphasenfreie Produkt jbb258a.

Die aus der Rietveld-Verfeinerungen erhaltenen Strukturdaten des Ansatzes jbb258a sind im Anhang A.2 in Tabelle A.20 angegeben. Der Ansatz wurde ebenfalls mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.24 dargestellt. Die Daten konnten mithilfe zweier Dubletts mit  $\text{IS} = 0.435(2)$  mm/s und  $\text{QS} = 1.247(11)$  mm/s [48.8(18)%] bzw.  $\text{IS} = 0.438(2)$  mm/s und  $\text{QS} = 0.925(10)$  mm/s [51.2(18)%] angepasst werden. Auch hier lassen sich wie im Falle von  $\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co, Mn}$ ) beide Dubletts einer  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies in der Triphylin-Verbindung zuordnen, die sich vermutlich aufgrund der unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen in ihrer lokalen Umgebung unterscheiden. In Einklang mit den elementanalytischen Daten und dem röntgenographischen Befund liegt demnach  $\text{Fe}^{2+}$ -freies  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  vor und es ist auch hier aufgrund des röntgenographischen Befunds einer Reinphase nicht davon auszugehen, dass die beiden Dubletts zwei verschiedenen Triphylin-Phasen mit unterschiedlichem Li-Gehalt zugeordnet werden können. Jalkanen *et al.* [109] haben neben  $\text{Li}_y\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  auch elektrochemisch teildelithiierte



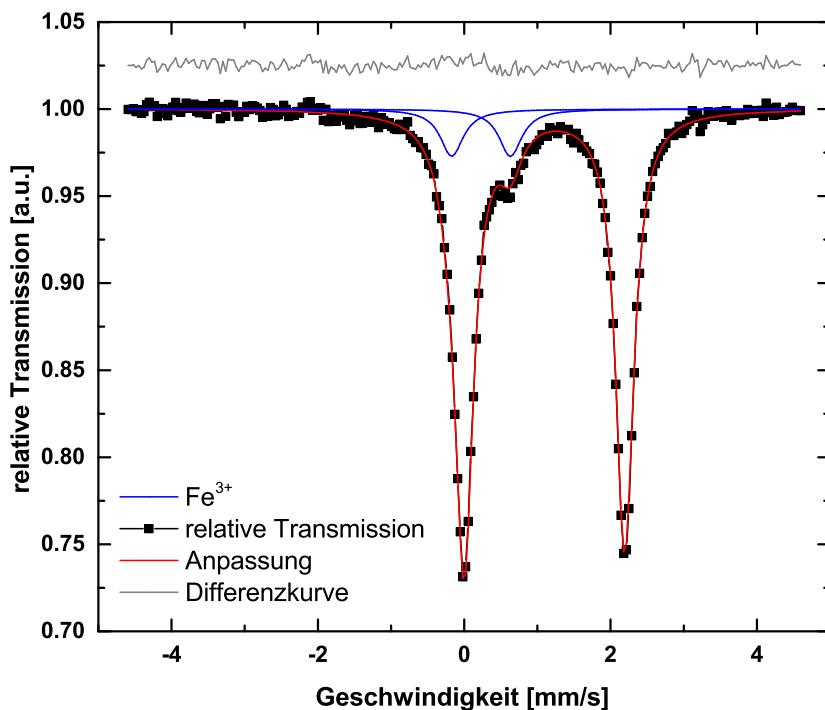
**Abbildung 4.34.:** Ausschnitt der Diffraktogramme von  $Li_yNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  mit zunehmendem Delithiierungsgrad. Ausgewählte Reflexlagen von  $Li_yNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  mit  $x=1$  (grau hinterlegt) bzw.  $x \approx 0.7$  (gelb hinterlegt).

Verbindungen  $Li_yNi_{0.2}Fe_{0.8}PO_4$  [ $y \approx 0.6$ ; mit 60% Anteil: IS = 0.46 mm/s; QS = 1.09 mm/s] und  $Li_yNi_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$  [ $y \approx 0.8$ ; mit 58% Anteil: IS = 0.48 mm/s; QS = 0.89 mm/s] untersucht. Analog zu den Untersuchungen an den Co-haltigen Verbindungen wurden die Ni-haltigen Verbindungen etwa auf halbem Weg durch das  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Redoxpaar untersucht. Auch hier wurden der Relevanz wegen die Daten des ebenfalls vorliegenden  $Fe^{2+}$ -Dubletts weggelassen. Da  $Fe^{3+}$  sehr sensitiv auf die lokale Umgebung und somit auf noch vorhandenes Li bzw. das Verhältnis von Fe:Ni reagiert, weisen die Literaturdaten leicht andere Quadrupolaufspaltungen auf als die eigene Probe. Die geringeren Isomerieverschiebungen im Falle von  $Li_{0.5}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  lassen sich vermutlich wie im Falle von  $Li_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  auf das geringere Volumen des Koordinationspolyeders und somit die höhere Elektronendichte im Vergleich zu den noch  $Fe^{2+}$ -haltigen Triphylin-Verbindungen zurückführen.

#### 4.2.3.4. $m$ -NaFePO<sub>4</sub>

Die festkörperchemisch dargestellte Verbindung  $m$ -NaFePO<sub>4</sub> wurde versucht in mehreren Reaktionsstufen zu desodiiieren. Weder die Umsetzung mit einem Überschuss an Br<sub>2</sub> bei RT für 65 h noch anschließendes Umsetzen mit einem einfachen Überschuss an K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in CH<sub>3</sub>CN unter RF für 83 h (jbb312d) führt zu einer signifikanten Veränderung der Zellmetrik. Die Probe wurde am Ende der Arbeit einer mößbauerspektroskopischen Untersuchung unterzogen. Die Anpassung des Mößbauerspektrums des Ansatzes jbb312d ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Daten wurden mithilfe zweier Dubletts angepasst. Anhand der Isomerieverschiebungen lassen sich eine Fe<sup>2+</sup>-Spezies [88.1(4)% mit IS = 1.2101(7) mm/s und QS = 2.190(1) mm/s] und eine Fe<sup>3+</sup>-Spezies [11.9(4)% mit IS = 0.343(8) mm/s und QS = 0.80(2) mm/s] zuordnen. Nachdem

die Probe mit  $\text{Na}_2\text{S}$  (jbb312f) umgesetzt wurde, ohne dass sich signifikant etwas an der Zellmetrik verändert hat, führte eine erneute mößbauerspektroskopische Untersuchung zu einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt von etwa 7.5(6)%. Hierbei ist davon auszugehen, dass die Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  keinen Einfluss auf den  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt der Probe hatte, sondern dass vielmehr erneut die verwendete Probenmenge beim Vermessen zu einer Fehlquantifizierung führte. Aufgrund der bereits früher beschriebenen Absorptionseffekte dürfte der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt in Wirklichkeit für beide Proben noch niedriger sein. Die Parameter passen gut zu den von Dyar *et al.* [125] publizierten Daten eines natürlichen Minerals mit einer Zusammensetzung von etwa 80% Maricit  $m\text{-NaFePO}_4$  und 20% Vivianit  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Da jedoch in keinem der Fälle eine signifikante Änderung der Zellmetrik eingetreten ist, kann erneut nicht ausgeschlossen werden, dass bereits der Festkörperansatz ohne Desodiierungsversuch in Kapitel 4.2.2.4 Spuren von  $\text{Fe}^{3+}$  enthält.



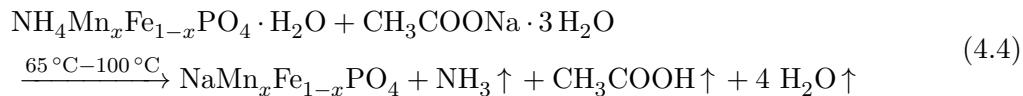
**Abbildung 4.35.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $m\text{-NaFePO}_4$  (jbb312d): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage des  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (blau).

#### 4.2.4. Tieftemperatursyntesen — Schmelzflusssynthese und Hydrothermalsynthese

##### 4.2.4.1. $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

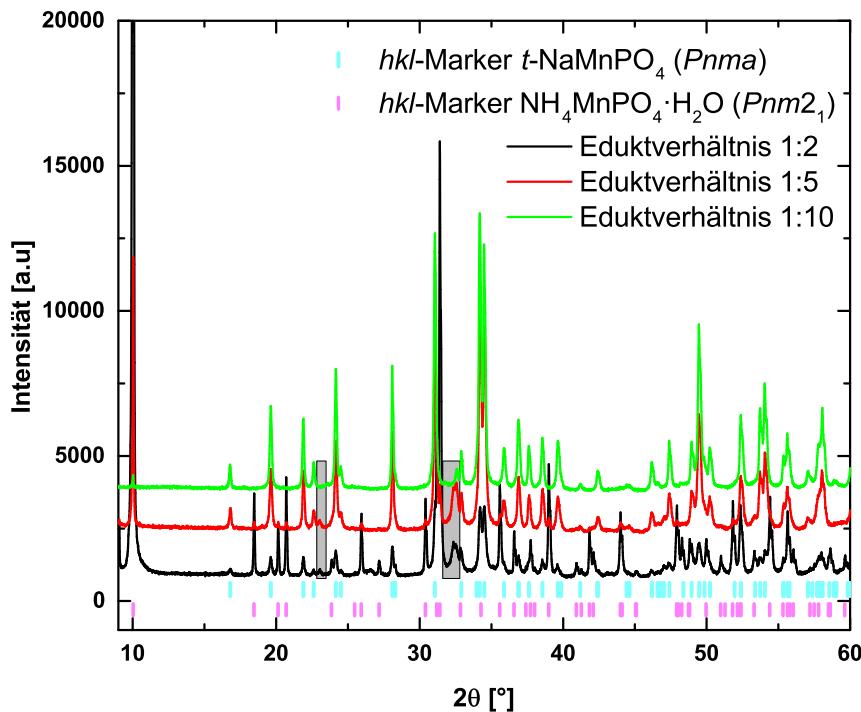
In Anlehnung an die Literatur lassen sich, wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, gemäß Gleichung 4.4 bei der Verwendung eines Überschusses an Acetat für  $x = 1$  und  $x = 0.5$  die entsprechenden Triphylin-Verbindungen darstellen. Ausgehend davon wurden eigene Syntheseversuche

unternommen.



Trotz der niedrigen Synthesetemperaturen ist eine Synthese an Luft, insbesondere im Falle von Fe-haltigen Verbindungen, nicht ohne Oxidation zu  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Nebenphasen möglich. Die Synthesen wurden teilweise in Autoklaven durchgeführt, die im Vorfeld 30 min mit Ar gespült wurden. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um begasbare Autoklaven mit entsprechenden Ventilen, sondern um klassische Autoklaven, die folglich nicht evakuiert werden können. Daher ist nicht gewährleistet, dass  $\text{O}_2$  vollständig aus dem Kopfraum des Reaktionsgefäßes entfernt wurde und dass kein zusätzlicher  $\text{O}_2$  während den längeren Reaktionszeiten in die Autoklaven gelangt ist. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell schon geringe Menge  $\text{Fe}^{3+}$  in den verwendeten Dittmarit-Edukten enthalten waren. Darüber hinaus sind sehr große Überschüsse an  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  notwendig, um eine möglichst vollständige Umsetzung der Dittmarit-isotypen Verbindungen zu erreichen. Dies ist nachfolgend exemplarisch am Beispiel der Synthese von *t*-NaMnPO<sub>4</sub> gezeigt. Syntheseversuche im System NaMn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> bei 90 °C lieferten abhängig vom Mn:Fe-Verhältnis eine Triphylin- oder Maricit-Verbindung als Hauptphase. Als Nebenphasen traten im Fe-reichen Bereich eine unbekannte Phase und eine Verbindung auf, die große Ähnlichkeit mit Na<sub>3</sub>Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (C2/c) aufweist. Im Mn-reichen Bereich trat hingegen eine Verbindung auf, die eine große Ähnlichkeit zu Na<sub>3</sub>MnH(P<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (P1) aufweist. In Abbildung 4.36 ist ein Ausschnitt der Diffraktogramme von drei ausgewählten Ansätzen zur Synthese von *t*-NaMnPO<sub>4</sub> mit einem Eduktverhältnis von NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O von 1:2, 1:5 bzw. 1:10 (Reaktionszeit: 65 h) dargestellt. Es entsteht jeweils ein Phasengemenge aus der Zielverbindung *t*-NaMnPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>MnPO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O und Na<sub>3</sub>MnH(P<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Der Phasenanteil der Dittmarit-isotypen Verbindung sinkt mit zunehmendem Acetatanteil von 64.3 Gew.-% über 5.9 Gew.-% hin zu 0.2 Gew.-%. Auffällig ist, dass der Anteil an Na<sub>3</sub>MnH(P<sub>0.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (grau unterlegt) bei geringen Acetamengen sehr hoch ist (≈ 14 Gew.-% bzw. 19 Gew.-% im Vergleich zu 5.5 Gew.-%). Diese Verbindung ist in den vorliegenden Ansätzen schlecht kristallin, was die Quantifizierung etwas erschwert. Des Weiteren kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich tatsächlich, gemäß der Summenformel, um eine Mn<sup>3+</sup>-Verbindung oder eher um eine Mn<sup>2+</sup>-Verbindung mit der Summenformel Na<sub>3</sub>MnH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> handelt. Durch eine Variation der Reaktionszeit bei einem Eduktverhältnis von 1:10 lässt sich der Anteil dieser Nebenphase nicht stark beeinflussen. Die Metrikparameter der Triphylin-Verbindung inklusive der Phasenzusammensetzung verschiedener Ansätze mit oben genanntem Eduktverhältnis im Vergleich mit Literaturdaten<sup>7</sup> sind in Tabelle 4.25 aufgeführt. Die Metrikparameter sind sehr ähnlich, wobei das Zellvolumen aus der Literatur am niedrigsten ist. Die eigenen Proben zeigen analog zur Literatur ein leichtes *anti site mixing*, wie dies für TT-Synthesen von Triphylin-Verbindungen bekannt

<sup>7</sup>Lee *et al.* [63] geben lediglich einen Temperaturbereich an, in dem die verschiedenen Synthesen durchgeführt wurden. Des Weiteren treffen sie keine Aussage zum Eduktverhältnis, zur Reaktionsdauer oder darüber, ob die Reaktion unter Inertbedingungen oder an Luft durchgeführt wurde.



**Abbildung 4.36.:** Ausschnitt der Diffraktogramme ausgewählter  $\text{NaMnPO}_4$ -Ansätze mit einem Eduktverhältnis von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  von 1:2 (schwarz), 1:5 (rot) und 1:10 (grün) inklusive  $hkl$ -Marker der beiden Hauptphasen  $t\text{-NaMnPO}_4$  ( $Pnma$ ) und  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ). Grau unterlegt: Hauptreflexe von  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  ( $P\bar{1}$ ).

ist. Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass sich die Werte in einem Bereich befinden, der verfeinerungstechnisch nicht wirklich signifikant ist. Beim *anti site mixing* besetzt ein Teil der Alkaliionen neben der  $4a$ -Lage auch die  $4c$ -Lage, entsprechend besetzt ein Teil der  $d$ -Übergangsmetalle neben der  $4c$ -Lage auch die  $4a$ -Lage. Ein Vergleich der Besetzungsdichten der beiden Lagen von ausgewählten Ansätzen mit Literaturdaten ist in Tabelle 4.26 aufgeführt. Das *anti site mixing* ist innerhalb der eigenen Proben ähnlich ausgeprägt, wobei in der Literatur ein eher signifikantes *anti site mixing* zu beobachten ist. Bei den eigenen Verfeinerungen wurden jedoch die vier Besetzungsdichten miteinander verknüpft, so dass die Summe der Metalle (Alkali- und  $d$ -Übergangsmetall) jeweils 1 ergibt, statt wie in der Literatur nur jeweils die Besetzungsdichten einer Lage. Darüber hinaus wurde ein gemeinsamer thermischer Schwingungsfaktor für die Metalle verfeinert, statt wie in der Literatur einer pro Lage, um eine Überparametrisierung zu vermeiden.

In Abbildung 4.37<sup>8</sup> sind die Diffraktogramme ausgewählter Ansätzen zur Synthese von  $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  dargestellt und in Tabelle 4.27 sind die jeweiligen Phasenzusammensetzungen aufgeführt. Bei den bereits erwähnten Nebenphasen  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  bzw.  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  würde es sich bei Vorliegen genau dieser Summenformeln um eine reine  $\text{Fe}^{3+}$ - bzw.  $\text{Mn}^{3+}$ -Verbindung handeln. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die Verbindungen genau in dieser Zusammensetzung auftreten. Im Falle von  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ , dessen nicht mit

<sup>8</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität des Diffraktogramms von jbb451 halbiert.

**Tabelle 4.25.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $t\text{-NaMnPO}_4$  ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten sowie Phasenzusammensetzung der Ansätze.

Ansatz	t [h]	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$b$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]	$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]
jbb436	65	10.5528(1)	6.34764(7)	5.00127(6)	335.010(7)
jbb451	96	10.5519(1)	6.34677(7)	5.00135(5)	334.942(6)
jbb485	168	10.5503(1)	6.34589(8)	5.00005(6)	334.758(7)
[63]	k. A.	10.5578(3)	6.3359(2)	4.9966(2)	334.24(2)
Ansatz	Phasenzusammensetzung [Gew.-%]				
		$\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$	$t\text{-NaMnPO}_4$	$\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
jbb436		6.2	93.4		0.4
jbb451		5.5	94.3		0.2
jbb485		7.7	92.1		0.2

**Tabelle 4.26.:** Besetzungsichten der  $4a$ - und  $4c$ -Lage ausgewählter Ansätze im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	Wyckoff-Lage			
	$4a$		$4c$	
	Na	Mn	Mn	Na
jbb436	0.992(2)	0.008(2)	0.992(2)	0.008(2)
jbb451	0.991(2)	0.009(2)	0.991(2)	0.009(2)
jbb485	0.991(2)	0.009(2)	0.991(2)	0.009(2)
[63]	0.981(4)	0.019(4)	0.021(7)	0.979(7)

anderen Phasen überlagernder Hauptreflex grau unterlegt ist, wird beim reinen Fe-Ansatz ein um etwa 2.3% bzw. 1.7% höheres Zellvolumen erhalten als in der Literatur. Im Falle des  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes wird sogar ein um etwa 5.4% bzw. 4.9% größeres Zellvolumen erhalten. Die unterschiedlichen Prozentzahlen resultieren aus verschiedenen Literaturdaten. Diese werden in Tabelle 4.28 angegeben und nachfolgend diskutiert.

Für die unterschiedlichen Zellvolumina der Verbindung  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  je nach eingesetzter Dittmarit-Verbindung gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen wäre der Einbau von  $\text{NH}_4^+$  möglich, was jedoch nicht überprüft wurde und zum anderen der Einbau von  $\text{Mn}^{2+}$ , welches weniger oxidationsempfindlich und größer als  $\text{Fe}^{3+}$  (und sogar größer als  $\text{Fe}^{2+}$ ) ist. Des Weiteren könnte es sich nicht um  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ , sondern bereits um die Interkalationsverbindung  $\text{Na}_{3+x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  handeln, welche sich durch einen höheren Na-Gehalt und  $\text{Fe}^{2+}$  auszeichnet. All dies würde aufgrund der größeren Ionenradien im Vergleich zu  $\text{Fe}^{3+}$  zu einer Vergrößerung des Zellvolumens führen. Die Interkalation von Na in die Verbindung ist auch nicht abwegig. Es handelt sich hierbei um ein potentielles Kathodenmaterial, das laut Trad *et al.* [126] bis zu 1.8 Na reversibel interkalieren kann. In der Literatur sind, wie in Tabelle 4.28 aufgeführt ist, unterschiedliche Zellmetriken für die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  dokumentiert. Hierbei kann die Begründung in der unterschiedlichen Genauigkeit der Metrikparameterbestimmung zwischen Einkristallen und Pulver liegen. Lajmi *et al.* [127] beschrieben 2002 die Synthese von Einkristallen dieser damals unbekannten

**Tabelle 4.27.:** Phasenzusammensetzung der Ansätze zur Synthese von  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ . Es wurde darauf verzichtet, den Anteil der unbekannten Nebenphase zu quantifizieren.

Ansatz	$x$	$t$ [d]	Phasenzusammensetzung [Gew.-%]					
			T <sup>a</sup>	M	D	Fe-NP	Mn-NP	U-NP
jbb408	0.75	7	92.6	0	1.1	0	6.3	—
jbb392b	0.50	5	89.2	0	1.1	0	9.7	—
jbb448a	0.50	7	66.6	29.0	0.7	3.7	0	—
jbb423	0.40	5	24.2	68.7	1.9	5.2	0	—
jbb407	0.25	7	0	82.6	3.2	14.2	0	+
jbb438	0	7	0	74.7	1.5	23.8	0	+

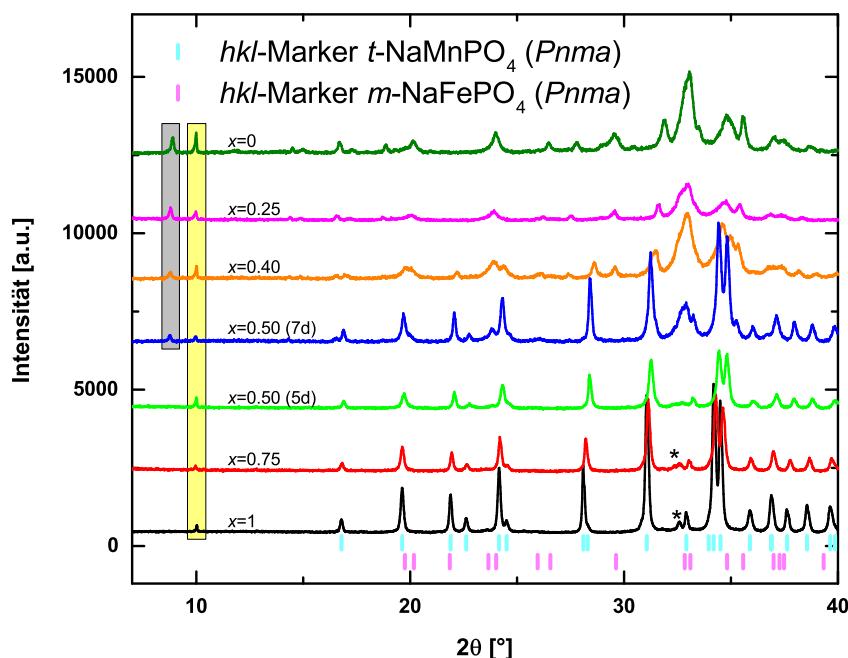
<sup>a</sup> T:  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ , M:  $m\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ , D:  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Fe-NP:  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ , Mn-NP:  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$ , U-NP: unbekannte NP

Verbindung über ein Schmelzreaktion sowie deren Strukturbestimmung, während Trad *et al.* [126] Pulverdaten präsentieren. Die Interkalation von zusätzlichen 1.6 Na und somit ein  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von ungefähr 1:1 führt zu einer Volumenzunahme von 3.5% von etwa  $1330 \text{ \AA}^3$  auf  $1377 \text{ \AA}^3$ . Das Zellvolumen dieser Verbindung im reinen Fe-Ansatz (jbb438) liegt in etwa mittig zwischen diesen beiden Verbindungen. Auffällig ist jedoch die größere *a*-Achse im Vergleich zu  $\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ . Die Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  ist im Anhang A.1 in Abbildung A.12 dargestellt. Entlang der *a*-Achse verlaufen Eisenphosphatschichten, zwischen die Na interkaliert ist.  $\text{NH}_4^+$  würde aufgrund des höheren Ionenradius [ $r(\text{VI}\text{NH}_4^+) = 1.48 \text{ \AA}$  [128]] im Vergleich zu Na [ $r(\text{VI}\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA}$ ] zu einer Vergrößerung dieser Achse beitragen. Ein etwa höheres Zellvolumen und eine wesentlich größere *a*-Achse wird für den Ansatz jbb407 mit einem Mn:Fe-Verhältnis von 0.25:0.75 erhalten. Dies könnte, wie bereits erwähnt, durch den zusätzlichen Einbau des größeren  $\text{Mn}^{2+}$  bedingt sein.

**Tabelle 4.28.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{Na}_{3+x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  ( $C2/c$ ) im Vergleich mit Literaturdaten.

Ansatz	Mn:Fe	$a$ [\text{\AA}]	$b$ [\text{\AA}]	$c$ [\text{\AA}]	$\beta$ [°]	$V$ [\text{\AA}^3]
jbb438	0:1	19.779(3)	6.406(1)	10.681(2)	89.97(5)	1353.3(5)
jbb407	1:3	19.945(4)	6.448(2)	10.724(3)	90.05(7)	1379.3(6)
$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ [127]	0:1	19.601(8)	6.387(1)	10.575(6)	91.81(4)	1323.24
$\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ [126]	0:1	19.649(3)	6.392(1)	10.596(2)	91.776(1)	1330.41(4)
$\text{Na}_{4.6}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ [126]	0:1	19.747(2)	6.508(1)	10.718(1)	91.516(3)	1377.14(5)

Der Indikatorreflex von  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  ist in Abbildung 4.37 mit Sternchen (\*) markiert. Die Phase liegt, wie bereits erwähnt, in den Ansätzen oft schlecht kristallin vor, was auch die Quantifizierung erschwert. Es ist jedoch die Tendenz zu erkennen, dass das Zellvolumen der Verbindung mit zunehmendem Fe-Gehalt des Ansatzes sinkt. Sowohl  $\text{Fe}^{2+}$  als auch  $\text{Fe}^{3+}$  weisen einen kleineren Ionenradius auf als  $\text{Mn}^{2+}$  und würden somit ein kleineres Zellvolumen bedingen. Darüber hinaus sind in den Ansätzen häufig noch geringe Mengen



**Abbildung 4.37.:** Ausschnitt der Diffraktogramme ausgewählter  $NaMn_xFe_{1-x}PO_4$ -Ansätze mit  $x = 1$  (jbb451),  $x = 0.75$  (jbb408),  $x = 0.50$  (jbb392b, jbb448a),  $x = 0.25$  (jbb407) und  $x = 0$  (jbb438) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $m$ - $NaFePO_4$  und  $t$ - $NaMnPO_4$  ( $Pnma$ ). Das Sternchen (\*) markiert den Indikatorreflex von  $Na_3MnH(P_{0.9}O_4)_2$  ( $P\bar{1}$ ), während die Indikatorreflexe von  $NH_4Mn_xFe_{1-x}PO_3 \cdot H_2O$  gelb bzw. von  $Na_3Fe_3(PO_4)_4$  grau unterlegt sind.

des Dittmarit-Eduktes (hier gelb unterlegt) vorhanden, im Fe-reichen Bereich treten auch zusätzlich schwache Fremdreflexe einer nicht identifizierten Nebenphase auf, die hier nicht explizit markiert wurde. Es ist die grobe Tendenz zu erkennen, dass mit steigendem Fe-Gehalt bevorzugt die Maricit- statt der Triphylin-Verbindung erhalten wird. Im Falle des  $NaMn_{0.40}Fe_{0.60}PO_4$ -Ansatzes wurde sowohl die Maricit- als auch die Triphylin-Verbindung erhalten. Eine nähere Untersuchung am Beispiel von  $NaMn_{0.50}Fe_{0.50}PO_4$  zeigt, dass scheinbar auch die Reaktionszeit einen Einfluss auf die Bildung von Maricit bzw. Triphylin hat. Während bei 5 d Reaktionszeit (Abbildung 4.37: jbb392b, hellgrüne Kurve) kein Maricit im Produkt vorhanden ist, zeigt der Ansatz mit 7 d Reaktionszeit (Abbildung 4.37: jbb448a, blaue Kurve) knapp 29 Gew.-% Maricit. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Ansätzen ist ebenfalls, dass hier einmalig von einem Eduktverhältnis von Dittmarit:Acetat für jbb448a von 1:10 auf 1:7.5 abgewichen wurde. Es ist jedoch anzunehmen, dass dies einen geringeren Einfluss auf die Phasenzusammensetzung hat als die Reaktionszeit. Für ein besseres Verständnis der Phasenstabilität sollte das System jedoch detaillierter untersucht werden, wobei auch eine durchgehend inerte Reaktionsführung gewährleistet werden sollte, um Oxidationseinflüsse auszuschließen. Bei den Maricit-Verbindungen handelt es sich um die thermodynamisch stabile Modifikation von Verbindungen  $NaMn_xFe_{1-x}PO_4$ . Das große  $Na^+$  [ $r^{VI}Na^+ = 1.02 \text{ \AA}$ ] destabilisiert im Gegensatz zu  $Li^+$  [ $r^{VI}Li^+ = 0.76 \text{ \AA}$ ] die Triphylin-Struktur. Die Ergebnisse der Salzhydratschmelzen zeigen, dass diese Destabilisierung durch große Ionen wie Mn scheinbar

kompensiert werden kann. Bei keiner der Triphylin-Verbindungen konnte ein *anti site mixing* festgestellt werden.

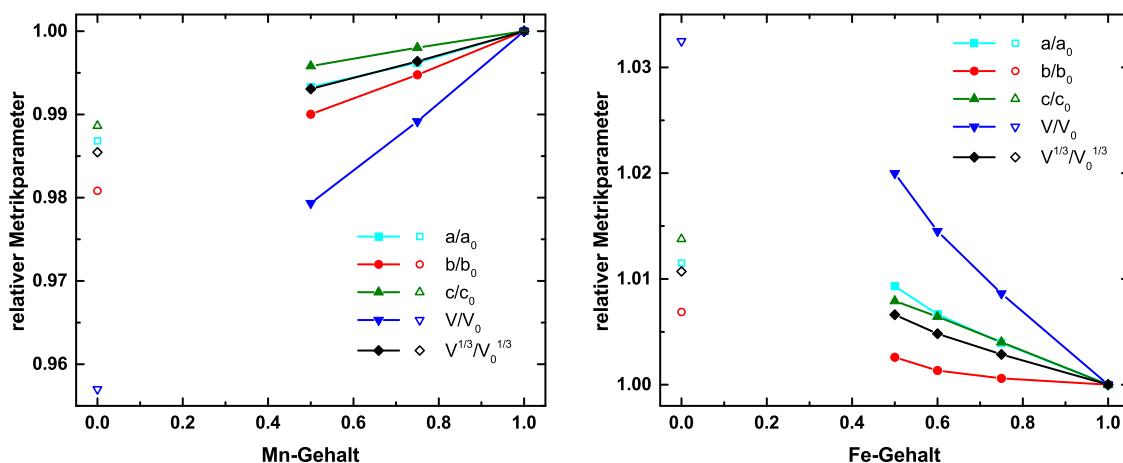
In Tabelle 4.29 sind die Metrikparameter der Triphylin- und Maricit-Verbindungen der Ansätze im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt sowie eine Abschätzung des Übergangsmetallgehaltes  $y$  gemäß Linearinterpolation aus dem Zellvolumen. Das von Lee *et al.* [63] publizierte Zellvolumen für  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ist um etwa  $1\text{ \AA}^3$  größer als für den Ansatz jbb392b. Dies kann eventuell an einem etwas anderen Mn:Fe-Verhältnis liegen. Die Abschätzung des Mn- bzw. Fe-Gehaltes  $y$  der Verbindungen mittels Linearinterpolation des Zellvolumens aus den jeweiligen Randphasen zeigt, dass der Mn-Gehalt der Verbindung mit 0.59 um 0.07 Mn höher liegt als der des eigenen Ansatzes jbb392b. Bei den Ansätzen jbb448a und jbb423 scheint die Maricit-Verbindung jeweils Mn-reicher und die Triphylin-Verbindung Mn-ärmer zu sein, als die Eduktstöchiometrie vorgibt. Da dieser Effekt jedoch am stärksten bei den Phasen ausgeprägt ist, die den jeweils niedrigeren Phasenanteil haben, kann dies auch mit der schlechteren Anpassung der Reflexlagen zusammenhängen. Die beiden Mn-armen Ansätze ( $y \leq 0.25$ ) zeigen eine gute Übereinstimmung des Mn-Gehaltes gemäß Edukt und Linearinterpolation. Auf mögliche weitere Ursachen wird nachfolgend noch eingegangen. Für die über Salzhydratschmelzen unzugänglichen Verbindungen  $t\text{-NaFePO}_4$  und  $m\text{-NaMnPO}_4$  wurden die Zellvolumina der Ansätze jbb147 und jbb472b zur Interpolation verwendet.

**Tabelle 4.29.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $t$ - und  $m\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) synthetisiert aus  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich mit Literaturdaten sowie die aus dem Zellvolumen bestimmte Zusammensetzung  $x$ .

Ansatz	$y$	$x$	Phase	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]
jbb408	0.75	0.75	$t$	10.5128(2)	6.3135(1)	4.9910(1)	331.27(1)
	[63]	0.5		10.4933(3)	6.2960(2)	4.9803(2)	329.03(3)
jbb392b	0.5	0.52	$t$	10.4819(3)	6.2834(2)	4.9799(2)	327.98(2)
	jbb448a	0.47		10.4765(2)	6.2732(1)	4.9799(1)	327.29(1)
		0.62	$m$	9.0673(10)	6.8759(6)	5.0840(5)	316.97(5)
jbb423	0.4	0.23	$t$	10.4407(12)	6.2343(7)	4.9734(6)	323.75(6)
	0.45	$m$	9.0432(9)	6.8673(6)	5.0766(5)	315.27(5)	
jbb407	0.25	0.24	$m$	9.0162(11)	6.8609(7)	5.0635(6)	313.22(6)
jbb438	0	0	$m$	8.9834(4)	6.8581(7)	5.0441(5)	310.76(5)

In Abbildung 4.38 sind die relativen Metrikparameter der Triphylin- und Maricit-Verbindungen ausgewählter Ansätze in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Dittmarit-isotypen Edukte  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dargestellt. Für die Triphylin-Verbindungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit einem Vegard'schen Verhalten. Als  $t\text{-NaFePO}_4$ -Referenz wurde der Ansatz jbb147 (chemische Delithiierung von  $\text{LiFePO}_4$  mit anschließender Sodiiierung mit  $\text{Na}_2\text{S}$ ) verwendet. Die Referenz passt nicht ganz zum Geradenverlauf. Kleinere Abweichungen könnten dadurch bedingt sein, dass das Referenzmaterial nicht so stark nanokristallin ist wie die Produkte aus den Salzhydratschmelzen und damit gegebenenfalls eine niedrigere Defektdichte aufweist. Das Gleiche gilt für die Referenz  $m\text{-NaMnPO}_4$  (jbb472b) in der Maricit-Graphik, die über eine HT-Synthese dargestellt wurde. Die  $a$ -Achse verhält sich nahezu identisch zum

pseudokubischen relativen Metrikparameter, während die  $b$ - und  $c$ -Achse eine ähnlich starke Anisotropie aufweisen. Die Daten der Triphylin-Verbindung des  $NaMn_{0.4}Fe_{0.6}PO_4$ -Ansatzes wurden nicht in die Graphik mit einbezogen, da der Phasenanteil sehr gering ist und die Anpassung durch das Phasengemenge erschwert ist und somit die Verlässlichkeit der Daten sinkt. Im Falle der Maricit-Verbindungen zeigt sich eine etwas stärkere Abweichung von einem Vegard'schen Verhalten. Diese Abweichungen können, wie bereits erwähnt, durch eine Verarmung an Fe und somit eine Anreicherung an Mn bedingt sein. Mit zunehmendem Fe-Gehalt steigt der Nebenphasenanteil von  $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ . Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch die Maricit-Verbindung gewisse Mengen  $Fe^{3+}$  enthält, auch wenn dies eher zu einem geringeren als zu hohen Zellvolumen führen würde. Die  $a$ - und  $c$ -Achse verhalten sich sehr ähnlich und weisen im Bereich der Produkte über die Salzhydratschmelze die geringste Anisotropie auf, während die  $b$ -Achse die stärkste Anisotropie aufweist. Auf die anisotrope Änderung der Metrikparameter in Triphylin-Verbindungen wird in Kapitel 4.4 eingegangen.

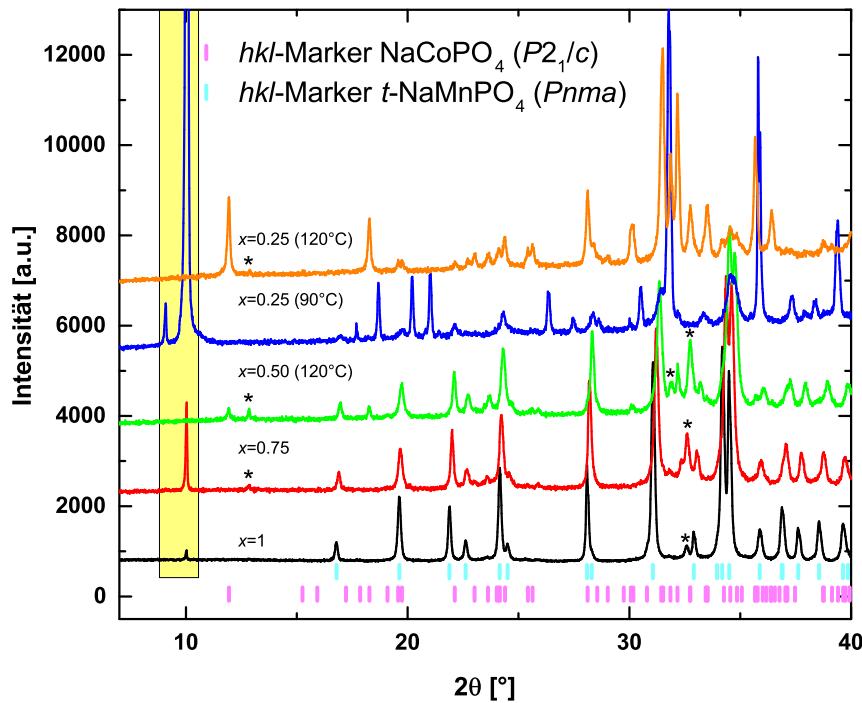


**Abbildung 4.38.:** Relative Metrikparameter der Triphylin- (links) und Maricit-Verbindungen (rechts) der Ansätze  $NaMn_xFe_{1-x}PO_4$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Eduktes  $NH_4Mn_yFe_{1-y}PO_4 \cdot H_2O$ . Die unausgefüllten Symbole stellen Referenzwerte der Verbindung  $t$ - $NaFePO_4$  (jbb147) (links) bzw.  $m$ - $NaMnPO_4$  (jbb472b) (rechts) über einen anderen Syntheseweg dar.

#### 4.2.4.2. $NaMn_xCo_{1-x}PO_4$

Die Syntheseversuche von  $t$ - $NaMn_xCo_{1-x}PO_4$ , ausgehend von den Dittmarit-Verbindungen über eine Salzhydratschmelze bei 90 °C bis 120 °C, lieferten teils starke Phasengemenge, wobei jedoch besonders im Mn-reichen Bereich auch Triphylin-Verbindungen erhalten wurden. In Abbildung 4.39<sup>9</sup> sind ausgewählte Diffraktogramme der Ansätze dargestellt und in Tabelle 4.30 sind die entsprechenden Phasenzusammensetzungen aufgeführt. Wie bereits im Mn-Fe-System wird  $Na_3MnH(P_{0.9}O_4)_2$  als Nebenphase erhalten, jedoch mit wesentlich höheren Phasenanteile. Dies scheint auch unabhängig davon zu sein, ob die Synthese unter inerten Bedingungen im Autoklaven oder an Luft im Tiegel durchgeführt wird. Der Phasenanteil erhöht sich im Falle von jbb416a zu jbb416b nicht signifikant, obwohl im zweiten Syntheseschritt die Reaktion an Luft

<sup>9</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität des Diffraktogramms von jbb451 halbiert.



**Abbildung 4.39.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der  $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ -Ansätze mit  $x = 1$  (jbb451),  $x = 0.75$  (jbb447),  $x = 0.50$  (jbb416b) und  $x = 0.25$  (jbb433, jbb433a) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $\text{NaMPO}_4$  ( $P2_1/c$ ) und  $t\text{-NaMnPO}_4$  ( $Pnma$ ). Der Hauptreflex der Dittmarit-Verbindung ist gelb unterlegt, die intensivsten, möglichst nicht mit anderen Phasen überlagernden Reflexe der Nebenphase  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  sind mit Sternchen (\*) markiert.

durchgeführt wurde. Auch hier sinkt das Zellvolumen dieser Verbindung mit zunehmendem Co-Gehalt des Ansatzes, was eventuell durch einen geringen Einbau von Co in die Phase erklärt werden kann. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass mit zunehmendem Co-Gehalt zum einen höhere Temperaturen notwendig sind, um die Dittmarit-isotype Verbindung umzusetzen (Indikatorreflex gelb unterlegt), zum anderen entsteht neben der Triphylin-Verbindung ( $hkl$ -Marker, cyan) eine monokline  $\text{NaCoPO}_4$ -Verbindung ( $hkl$ -Marker, magenta) bei  $120^\circ\text{C}$  (grüne und orangene Kurve). Diese Verbindung (Einkristalle) wurde erstmals 1997 von Feng *et al.* [47] über eine Hydrothermalsynthese bei  $180^\circ\text{C}$  dargestellt. Bei höheren Temperaturen scheint somit die metastabile monokline  $\text{NaCoPO}_4$ -Phase gegenüber der Triphylin-Verbindung bevorzugt zu sein. Diese monokline Verbindung scheint, wenn überhaupt, nur geringe Mengen Mn zu inkorporieren. Das Zellvolumen in den beiden Ansätzen jbb416b und jbb433a ist sehr ähnlich zum Literaturzellvolumen. Die hohen Nebenphasenanteil der Ansätze lassen darauf schließen, dass die Stöchiometrie der erhaltenen Triphylin-Verbindungen vermutlich nicht mehr mit der Ausgangsstöchiometrie der Dittmarit-Verbindungen übereinstimmen. Die Metrikparameter der Triphylin-Verbindungen und die abgeschätzten Stöchiometrien dieser Verbindungen sind in Tabelle 4.31 aufgeführt.

In Abbildung 4.40 sind die relativen Metrikparameter der Triphylin-Verbindungen für ausgewählte Ansätze in Abhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt. Links sind die Parameter unter Annahme der Stöchiometrie aus den Edukten dargestellt. Das unausgefüllte

**Tabelle 4.30.:** Phasenzusammensetzung der Ansätze zur Synthese von  $t\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  synthetisiert aus  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Reaktionszeit: 7 d).

Ansatz	$y$	Atmosphäre	T [°C]	Phasenzusammensetzung [Gew.-%]			
				T <sup>a</sup>	D	Mn-NP	mono
jbb447	0.75	Luft	90	80.1	1.0	18.8	0
jbb458	0.75	Luft	120	82.5	0	17.5	0
jbb416a	0.50	Ar	90	65.4	13.6	21.0	0
jbb416b	0.50	Luft	120	69.2	0	23.3	7.5
jbb433	0.25	Ar	90	32.1	67.9	0	0
jbb433a	0.25	Luft	120	11.4	0	8.6	80.0

<sup>a</sup> T:  $t\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ , D:  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Mn-NP:  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$ , mono:  $\text{NaCoPO}_4$  ( $P2_1/c$ )

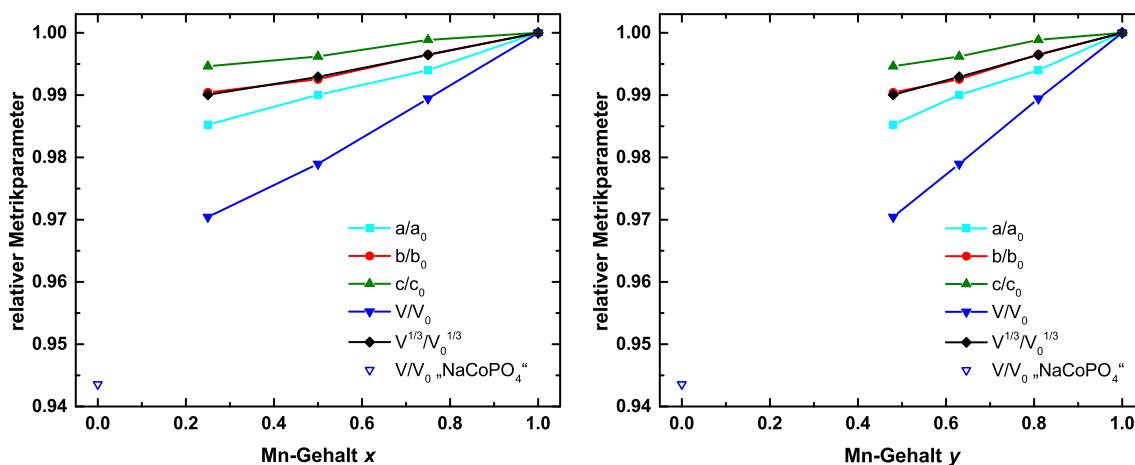
Dreieck stellt hierbei einen Referenzwert für ein potentielles  $t\text{-NaCoPO}_4$  dar. Das Zellvolumen wurde über die Volumenänderung zwischen  $t\text{-NaFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  abgeschätzt und auf das literaturbekannte Zellvolumen von  $\text{CoPO}_4$  addiert, da die oxidierte und reduzierte Spezies der Metallionen die gleichen Radiendifferenzen aufweisen. Unter der Annahme eines Vegard'schen Verhaltens lässt sich aus diesem geschätzten Zellvolumen über die Zellvolumina der Triphylin-Verbindungen in Tabelle 4.31 die Zusammensetzung abschätzen, woraus sich die rechte Graphik in Abbildung 4.40 ergibt. Nach dieser Abschätzung wäre der Mn-Gehalt der Triphylin-Verbindungen durchweg höher als im ursprünglichen Edukt. Dies ist nicht unwahrscheinlich, da im Co-reichen System die monokline  $\text{NaCoPO}_4$ -Phase auftritt, wodurch eine Verarmung an Co eintritt. Im Mn-reichen Bereich wurde bereits nicht ausgeschlossen, dass die Phase  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  aufgrund des geringeren Zellvolumens ebenfalls Co enthält. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell in MeOH lösliche Phasen gebildet wurden, die durch die notwendige Aufreinigung bei den großen Acetatmengen nicht detektiert wurden. Eine Ursache für die Verarmung an Co könnte der kleinere Ionenradius von  $\text{Co}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Fe}^{2+}$  sein. Das kleinere Ion scheint die Triphylin-Struktur stärker zu destabilisieren. Die Verbindung  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  ist nicht isotyp zu Maricit, zeigt jedoch eine große Strukturähnlichkeit. Die zunehmende Ausbildung dieser Phase im Vergleich zu den analogen Versuchen im Mn-Fe-System kann ebenfalls mit dem kleineren Ionenradius von

**Tabelle 4.31.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) synthetisiert aus  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sowie die aus dem Zellvolumen bestimmte Zusammensetzung x.

Ansatz	$y$	$x$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
jbb447	0.75	0.81	10.4884(3)	6.3247(2)	4.9952(1)	331.362(14)
jbb458	0.75	0.80	10.4780(2)	6.3287(1)	4.9940(1)	331.161(12)
jbb416a	0.50	0.63	10.4465(3)	6.2995(2)	4.9819(2)	327.849(20)
jbb416b	0.50	0.58	10.4330(3)	6.2957(2)	4.9777(2)	326.948(17)
jbb433	0.25	0.56	10.4116(18)	6.2949(13)	4.9817(13)	326.50(12)
jbb433a	0.25	0.48	10.3959(17)	6.2857(10)	4.9743(10)	325.043(96)

$\text{Co}^{2+}$  zusammenhängen. Die relativen Metrikparameter der Triphylin-Verbindungen zeigen im untersuchten Bereich ein in etwa lineares Verhalten. Die  $b$ -Achse verhält sich dabei isotrop, während die  $a$ - und  $c$ -Achse eine einander entgegengesetzte Anisotropie zeigen.

Bei den niedrigen Synthesetemperaturen können prinzipiell alle Phasen gebildet werden, die eine ähnliche Aktivierungsenergie haben. Alle zugeordneten Phasen in den Systemen Mn-Fe und Mn-Co (Triphylin, Maricit,  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$ , mono- $\text{NaCoPO}_4$ ) weisen die Strukturelemente  $\text{PO}_4$ -Tetraeder sowie  $\text{NaO}_6$ - und  $\text{MO}_6$ -Oktaeder auf, die sich nur durch unterschiedliche Verknüpfungen auszeichnen. Je nachdem welche Bindungsbrüche und Rekondensationen ausgehend von Dittmarit kinetisch begünstigt sind, können mehrere Phasen entstehen. Darüber hinaus scheinen Co-haltige Dittmarit-Verbindungen höhere (Umsetzungs-)Temperaturen zu benötigen als Fe-haltige Verbindungen. Während mit zunehmendem Co-Gehalt scheinbar bei steigenden Temperaturen (90 °C auf 120 °C) zunächst der Anteil an der Maricit-ähnlichen Verbindung  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  steigt, wird ab einem Co-Gehalt von 0.5 (120 °C) eine monokline  $\text{NaCoPO}_4$ -Verbindung erhalten. Es ist somit von einer Mischung aus kinetischer und thermodynamischer Kontrolle auszugehen. Um genauere Aussagen über die Stabilitäten der verschiedenen Verbindungen treffen zu können, müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

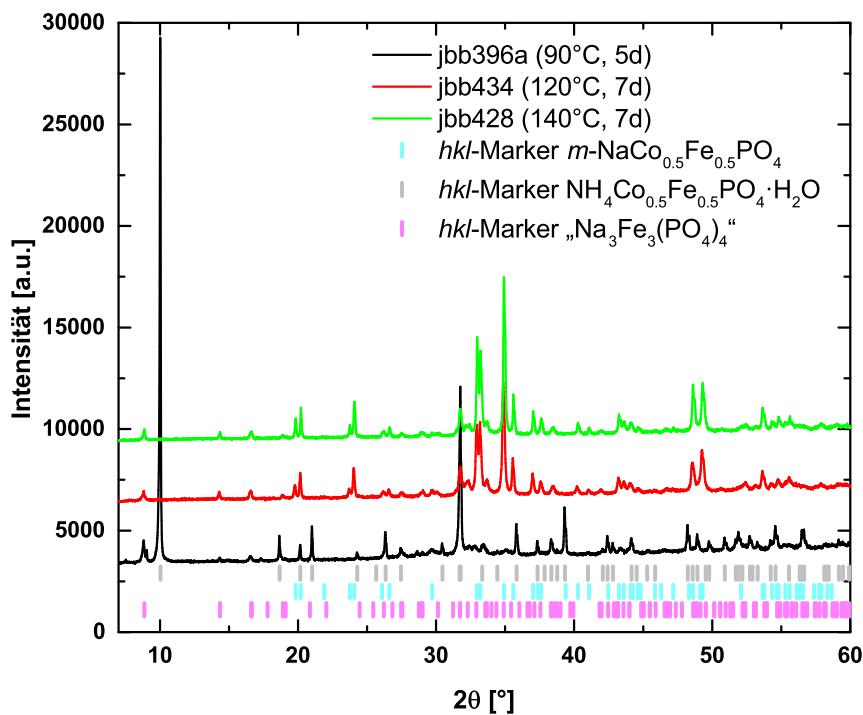


**Abbildung 4.40.:** Relative Metrikparameter der Triphylin-Verbindungen der Synthesevereekte von  $t\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Das unausgefüllte Symbol stellt einen Referenzwert der hypothetischen Verbindung  $t\text{-NaCoPO}_4$  dar. Links: Auftragung mit  $y$  entsprechend der eingesetzten Dittmarit-Verbindung  $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , rechts: Auftragung mit über  $t\text{-NaMPO}_4$ -Referenzvolumen ( $M = \text{Mn, Co}$ ) abgeschätztem  $x$ .

#### 4.2.4.3. $\text{NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Bei den Syntheseversuchen von  $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  über eine Salzhydratschmelze aus der entsprechenden Dittmarit-Verbindung und einem Überschuss von  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Autoklaven analog zu den Versuchen im Mn-Fe-System wurde stets die Maricit-Verbindung und eine Verbindung vom Typ  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  erhalten. Wie aus den vorangegangenen Ergebnissen im Mn-Fe-System hervorgeht, kann auch hier aufgrund des erhöhten Zellvolumens

nicht ausgeschlossen werden, dass auch zweiwertiges Fe oder Co bzw.  $NH_4^+$  in letztgenannter Phase enthalten sind. In Abbildung 4.41 sind Ausschnitte der Diffraktogramme der Ansätze dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei  $90^\circ C$  das Edukt  $NH_4Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4 \cdot H_2O$  dominiert, wobei auch schon geringe Mengen besagter Nebenphase zu erkennen sind. Falls bereits eine Maricit-Verbindung vorliegt, dann nur zu einem sehr geringen Anteil und in schlecht kristallinem Zustand. Analog zum Mn-Co-System ist also zu beobachten, dass die Co-haltigen Dittmarit-Verbindungen höhere Temperaturen zur Umsetzung benötigen. Bei  $140^\circ C$  wird ein Phasengemenge aus Maricit und der oben genannten Nebenphase erhalten. Auch eine Verringerung der Temperatur auf  $120^\circ C$  führt zu keiner signifikanten Änderung der Phasenzusammensetzung und auch nicht zur Bildung einer Triphylin-Verbindung. Es scheint erneut, als würden kleine Ionenradien wie die von Co und Fe die Bildung der Maricit-Verbindung begünstigen. Die Metrikparameter der Maricit-Verbindung und der Nebenphasenanteil von „ $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ “ im Vergleich mit der Zellmetrik aus der HT-Synthese sind in Tabelle 4.32 aufgeführt. Die Metrikparameter sind etwas größer als im Festkörperansatz, womit größere Mengen  $Fe^{3+}$  in der Maricit-Verbindung ausgeschlossen werden können, da dies eher eine Verringerung des Zellvolumens bedingen würde. Das größere Zellvolumen könnte hingegen für einen etwas höheren Fe- als Co-Gehalt sprechen.



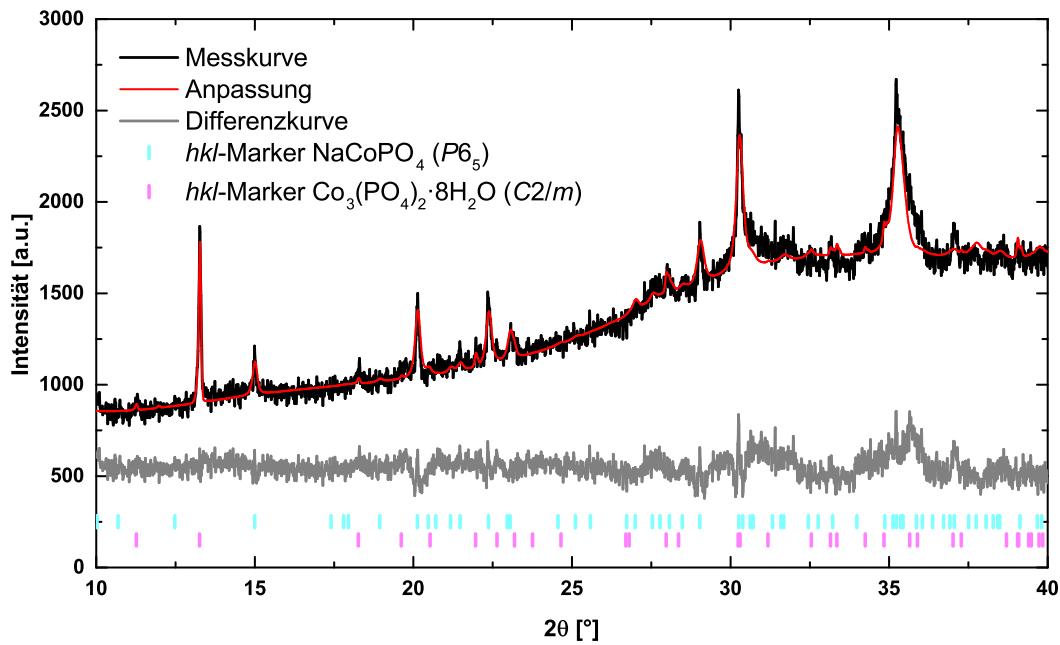
**Abbildung 4.41.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der  $NaCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ -Ansätze bei  $90^\circ C$  (schwarz),  $120^\circ C$  (rot) und  $140^\circ C$  (grün) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $m\text{-}NaCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ , cyan),  $NH_4Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4 \cdot H_2O$  ( $Pmn2_1$ , magenta) und „ $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ “ ( $C2/c$ , grau).

Im Falle von  $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$  wurde erst bei höheren Temperaturen eine Umsetzung erzielt. Bei der Umsetzung bei  $200^\circ C$  für 15 h wurde nach Auswaschen mit EtOH das in Abbildung 4.42 dargestellte Diffraktogramm erhalten. Es ist zu erkennen, dass eine überwiegend stark

**Tabelle 4.32.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $m\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) sowie Nebenphasenanteil von „ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ “.

Ansatz	$T$ [°C]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]	NP [Gew.-%]
jbb434	120	8.95732(24)	6.82678(20)	5.04111(15)	308.262(15)	29.3
jbb428	140	8.95135(16)	6.82852(14)	5.03984(11)	308.057(11)	23.6
jbb319	700	8.93455(5)	6.82865(4)	5.03495(3)	307.187(3)	0

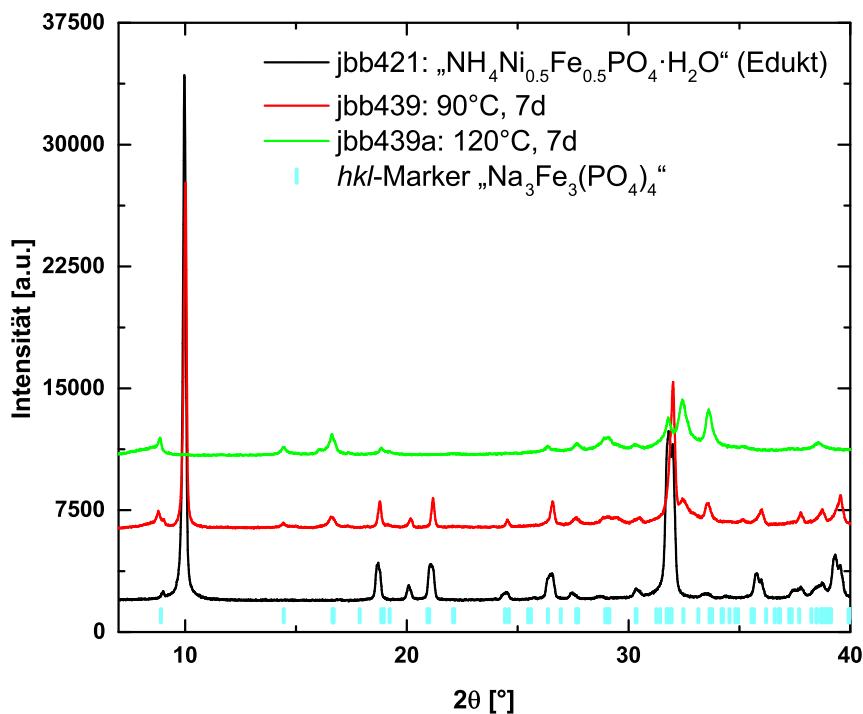
amorphe Probe erhalten wurde. Darüber hinaus wurde weder eine Triphylin- noch eine Maricit-Verbindung erhalten. Stattdessen wurde die bereits aus Kapitel 1.2.2 bekannte metastabile hexagonale  $\text{NaCoPO}_4$ -Verbindung neben geringen Mengen  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Wie im Rietveld-Plot zu erkennen ist, liegt diese schlecht kristallin vor. Die Anpassung kann durch Verfeinern der Atomlagen etwas verbessert werden, aufgrund der Datenqualität wurde hierbei jedoch darauf verzichtet. Versuche, die Verbindung über eine Salzhydratschmelze besser kristallin zu erhalten, waren nicht erfolgreich.



**Abbildung 4.42.:** Rietveld-Plot des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NaCoPO}_4$ : Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und  $hkl$ -Marker von  $\text{NaCoPO}_4$  ( $P6_5$ , cyan) und  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $C2/m$ , magenta).

#### 4.2.4.4. $\text{NaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$

Analog zu den bisherigen Umsetzungen von Dittmarit-Verbindungen mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls das Produkt der nominellen Zusammensetzung  $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (jbb421) im Autoklaven unter Ar umgesetzt, auch wenn dieses, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, aus verschiedenen Dittmarit-Fraktionen zusammengesetzt ist. Wie in Abbildung 4.43 zu erkennen ist, wurde weder eine Triphylin- noch eine Maricit-Verbindung, sondern erneut eine Verbindung erhalten, die große Ähnlichkeiten mit  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  aufweist. Bereits

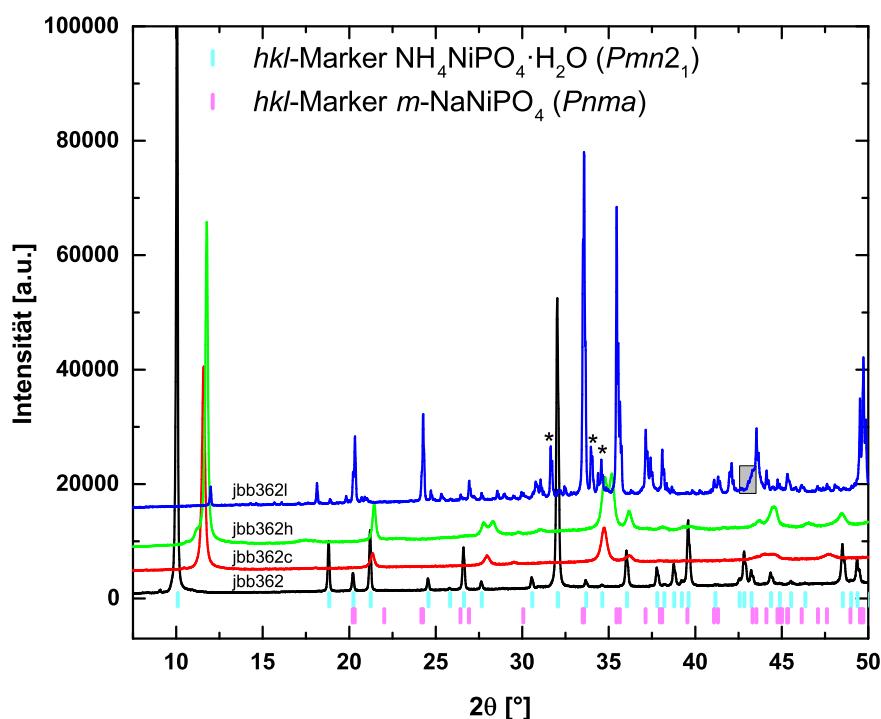


**Abbildung 4.43.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  bei  $90^\circ\text{C}$  (rot),  $120^\circ\text{C}$  (grün) inklusive  $hkl$ -Marker der Phase „ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ “ ( $C2/c$ , cyan). Die schwarze Kurve stellt das Dittmarit-Edukt der Salzhydratschmelze dar.

bei erstmaliger Umsetzung mit einem neunfachen Überschuss  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $90^\circ\text{C}$  sind Andeutungen dieser Phase zu erkennen. Des Weiteren sinkt die Textur und die Phasenbreite der Dittmarit-Verbindung, weshalb die Intensität der nachfolgenden Diffraktogramme stark abnimmt. Bei erneuter Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ\text{C}$  liegt nur noch die sehr schlecht kristalline „ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ “-Phase vor. Wie bisher kann keine genaue Aussage zur tatsächlichen Stöchiometrie dieser Phase getroffen werden. Auch hier ist die Einlagerung von Na neben der Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  nicht ausgeschlossen.

Syntheseversuche von  $\text{NaNiPO}_4$  über eine Salzhydratschmelze aus Dittmarit waren nicht erfolgreich bzw. lieferten bei  $200^\circ\text{C}$  schon Andeutungen des Produktes, das bei der Umsetzung der Dittmarit-Verbindung in DEGDEE mit  $\text{CH}_3\text{COONa}$  unter Rückfluss erhalten wurde. In Abbildung 4.44 sind ausgewählte Synthesestufen dieser Umsetzung inklusive Alterung im Vergleich dargestellt. Bei der Umsetzung der Dittmarit-Verbindung mit einem einfachen Überschuss an wasserfreiem Acetat für 7 d unter Rückfluss ( $\approx 189^\circ\text{C}$ ) wurden noch geringe Mengen Edukt ( $\leq 1\%$ ) beobachtet, weshalb das Produkt erneut mit der gleichen Menge Acetat 5 d unter Rückfluss umgesetzt wurde. Hierbei wurde nach Waschen mit entionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und EtOH ein Produkt erhalten, dass, wie in Abbildung 4.44 (rote Kurve) zu erkennen ist, keine Ähnlichkeit mehr mit dem Edukt aufweist. Das Diffraktogramm lässt sich mit einer monoklinen Zelle mit  $a = 5.158(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 7.609(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 4.9641(6)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.10(3)^\circ$  und  $V = 194.70(11)\text{ \AA}^3$  indizieren. Eine Strukturfindung war bis dato nicht erfolgreich. Es wird vermutet, dass es sich dabei um eine Verbindung des Typs  $\text{NaNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  handelt, wobei es sich jedoch nicht

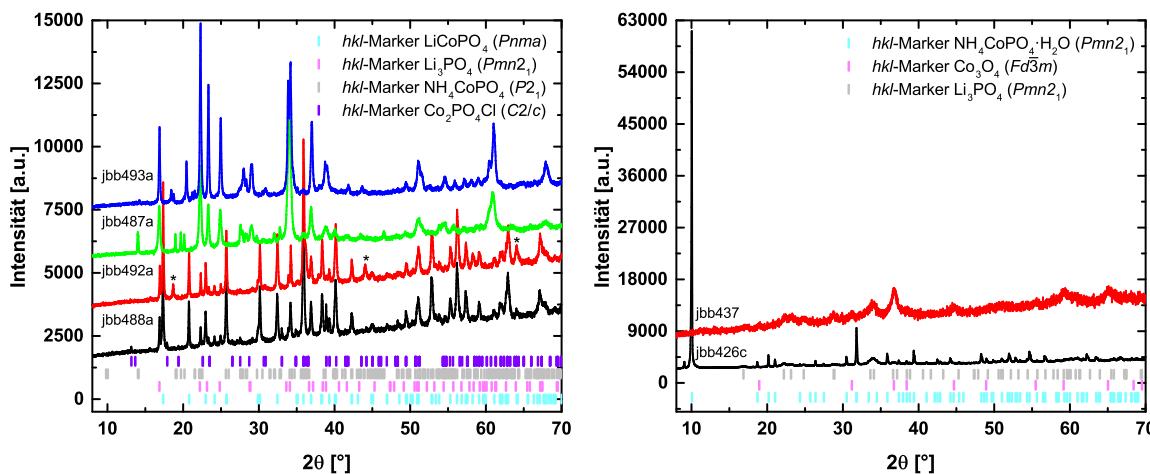
um eine reine Substitutionsvariante der Dittmarit-Verbindung handelt. Bei Betrachtung der gleichen Anzahl an Formeleinheiten liegt die Verbindung mit einem Zellvolumen von etwa  $V = 194 \text{ \AA}^3$  etwa zwischen dem Edukt  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $V \approx 232 \text{ \AA}^3$  und  $m\text{-NaNiPO}_4$  mit  $V \approx 298/2 \text{ \AA}^3 = 149 \text{ \AA}^3$ . Bei thermischer Alterung des Produktes im Trockenschrank bzw. Kammerofen ist zu beobachten, dass es ab  $300^\circ\text{C}$  zu einer mit der Behandlungstemperatur zunehmenden Reflexaufspaltung kommt, die an der Messung nach Temperiern bei  $350^\circ\text{C}$  (jbb362h, grüne Kurve) gut zu erkennen ist. Ab etwa  $500^\circ\text{C}$  tritt eine Phasenumwandlung der monoklinen Verbindung zu einer zunächst schlecht kristallinen Maricit-Verbindung ein. Bei  $700^\circ\text{C}$  (jbb362l, blaue Kurve) liegt eine gut kristalline Maricit-Verbindung mit einem geringen Nebenphasenanteil vor. Bei den Nebenphasen handelt es sich um  $\text{NiO}$  (grau unterlegt) und vermutlich Verbindungen auf Basis von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Die intensivsten Fremdreflexe dieser unbekannten Nebenphase sind mit Sternchen (\*) markiert. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um Zersetzungspprodukte bzw. Hydrate von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  handelt, da zumindest einiger der Fremdreflexe auch bei der Lagerung an Luft von selbst dargestelltem  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  zu beobachten sind. Dieses zersetzt sich schon innerhalb weniger Stunden an Luft in eine Phasengemenge aus diversen, nicht näher bestimmmbaren Verbindungen auf Basis der Elemente Na, P, O und H.



**Abbildung 4.44.:** Ausschnitt der Diffraktogramme des Syntheseversuchs und der Alterung von  $\text{NaNiPO}_4$  im Vergleich mit dem Edukt  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $C2/c$ , cyan) und  $m\text{-NaNiPO}_4$  ( $Pnma$ , magenta). Die intensivsten Fremdreflexe von Nebenphasen, die vermutlich auf Hydratverbindungen oder ähnlichem von  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  beruhen sind Sternchen (\*) markiert. Der grau unterlegte Bereich stellt einen breiten Reflex dar, der vermutlich durch  $\text{NiO}$  bedingt ist.

#### 4.2.4.5. $LiCo_xFe_{1-x}PO_4$

Ausschnitte der Diffraktogramme der Produkte der Umsetzungen der Dittmarit-Verbindung  $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$  mit verschiedenen Li-Quellen sind in Abbildung 4.45<sup>10</sup> dargestellt. Bei der Verwendung einer eutektischen Mischung von LiCl und  $LiNO_3$  (Schmelzpunkt: 270 °C) in Anlehnung an die Synthese von  $LiMnPO_4$  [61] aus  $KMnPO_4 \cdot H_2O$  bei 200 °C und 270 °C konnte nanokristallines  $LiCoPO_4$  erhalten werden, wobei ein Verhältnis von Co:Li von etwa 1:4.4 verwendet wurde. Darüber hinaus wurden bei 200 °C (jbb488a) noch etwa 3.1 Gew.-%  $Co_2PO_4Cl$  ( $C2/c$ ) und 13.0 Gew.-%  $Li_3PO_4$  ( $Pmn2_1$ ) als Nebenphase erhalten. Bei 270 °C (jbb492a) wurden ebenfalls  $Li_3PO_4$  und eine bisher nicht identifizierte Nebenphase erhalten. Das Auftreten von Nebenphasen ist auch bei Koleva *et al.* [61], insbesondere bei der Verwendung von hohen Synthesetemperaturen, großen Überschüssen der Li-Quelle und langen Reaktionszeiten, beschrieben. Eine Verkürzung der Reaktionszeit und ein geringerer Überschuss der Li-Quelle könnten auch hier gegebenenfalls die Nebenphasen minimieren. Dies wurde jedoch nicht getestet. Die Metrikparameter der Triphylin-Phasen sind in Tabelle 4.33 aufgeführt. Die Verwendung einer eutektischen Mischung von LiCl und  $NH_4Cl$  mit einer ähnlichen Schmelztemperatur wie LiCl- $LiNO_3$  liefert bei ähnlichen Bedingungen (Li:Co ≈ 4:1) hingegen keine Triphylin-Phase. Bei 200 °C wird eine Phasengemenge aus 88.4 Gew.-%  $Li_3PO_4$  und 11.6 Gew.-%  $NH_4CoPO_4$  ( $P2_1$ , Strukturdaten ausgehend von  $NH_4ZnPO_4$  angepasst) erhalten, während bei 270 °C ein Phasengemenge aus  $Li_3PO_4$  und schlecht kristallinem  $Li_4P_2O_7$  erhalten wird. Da das Produkt jedoch immer noch die für Co typische Färbung aufweist, ist anzunehmen,



**Abbildung 4.45.:** Ausschnitte der Diffraktogramme der Syntheseversuche von  $LiCoPO_4$  über TT-Reaktionen aus  $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ . Links: Umsetzung mit einer eutektischen Mischung von LiCl und  $LiNO_3$  bei 200 °C (jbb488a, schwarz) und 270 °C (jbb492a, rot) bzw. mit einer eutektischen Mischung von LiCl und  $NH_4Cl$  bei 200 °C (jbb487a, grün) und 270 °C (jbb493a, blau) (Reaktionszeit: 20 h) inklusive  $hkl$ -Marker von  $LiCoPO_4$  ( $Pnma$ , cyan),  $Li_3PO_4$  ( $Pmn2_1$ , magenta),  $NH_4CoPO_4$  ( $P2_1$ , grau) und  $Co_2PO_4Cl$  ( $C2/c$ , violett). Die Sternchen (\*) markieren die intensivsten, nicht überlagernden Reflexe der unbekannten Nebenphase. Rechts: Umsetzung mit  $CH_3COOLi \cdot 2H_2O$  bei 90 °C für 7 d (jbb426c, schwarz) bzw. 200 °C für 65 h (jbb437, rot) inklusive  $hkl$ -Marker von  $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$  ( $Pmn2_1$ , cyan),  $Co_3O_4$  ( $Fd\bar{3}m$ , magenta) und  $Li_3PO_4$  ( $Pmn2_1$ , hellgrau).

<sup>10</sup>Die Intensität von jbb437 wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 20 erhöht.

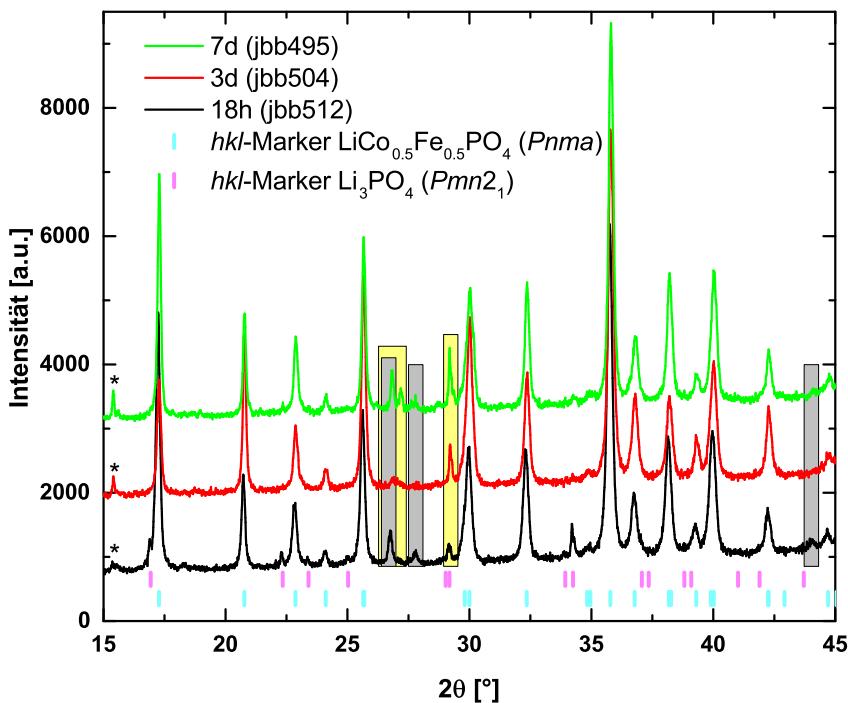
**Tabelle 4.33.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{LiCoPO}_4$  ( $Pnma$ ) bei der Verwendung einer eutektischen Mischung von  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiNO}_3$  im Vergleich mit einem Festkörperansatz.

Ansatz	$T$ [°C]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]
jbb488a	200	10.21152(18)	5.92381(16)	4.70109(13)	284.374(12)
jbb492a	270	10.20758(28)	5.92459(26)	4.70065(22)	284.275(20)
jbb322	800	10.20550(9)	5.92317(5)	4.70115(5)	284.179(4)

dass Co vermutlich als amorphe Phase vorliegt. Die Verwendung einer zusätzlichen  $\text{NH}_4$ -Quelle begünstigt scheinbar die Bildung einer  $\text{NH}_4$ -Verbindung. Diese weist jedoch strukturell keine Ähnlichkeiten mit der Dittmarit- oder der Triphylin-Verbindung auf. So enthält die Struktur  $\text{CoO}_4$ -Tetraeder statt  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder, was für eine rekonstruktive Umordnung spricht. Die Verbindung wurde von Feng *et al.* [129] über eine Solvothermal synthetisiert bei 180 °C dargestellt und als isostrukturell zu  $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4$  beschrieben. In Anlehnung an die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Synthesen von Triphylin-Verbindungen über Salzhydratschmelzen mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde ebenfalls  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Li-Quelle verwendet. Bei einer Umsetzung mit etwa einem neunfachen Überschuss an  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (90 °C, 7 d) ist noch größtenteils das Dittmarit-Edukt zu beobachten (Abbildung 4.45, rechts, schwarze Kurve). Als Nebenphase tritt schlecht kristallines  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  auf. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 200 °C liefert nach 65 h ein Phasengemenge aus  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Lithiumacetat scheint, da es im Gegensatz zu Natriumacetat nicht in seinem eigenen Kristallwasser schmilzt, die Bildung von Triphylin-Verbindungen über eine topotaktische Reaktion nicht zu begünstigen. Bei erhöhten Temperaturen kommt es hingegen sogar zur Oxidation von Co, was bei der gleichen oder höheren Temperatur unter Verwendung von eutektischen Gemischen von  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiNO}_3$  nicht eintritt. Der starke Einbruch der Intensität spricht zusätzlich für eine Amorphisierung der Dittmarit-Verbindung bzw. deren Zersetzungsprodukt, wie diese in der Literatur [60] bei der thermischen Alterung bei moderaten Temperaturen für  $\text{NH}_4\text{Mn}_{x}\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bekannt ist.

Die Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einer eutektischen Mischung von  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiNO}_3$  bei 200 °C (7 d, Co:Li ≈ 1:4.4) liefert ein Phasengemenge aus 17.7 Gew.-%  $\text{LiCoPO}_4$ , 27.7 Gew.-%  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und 54.6 Gew.-%  $\text{Fe}_{2.80}(\text{PO}_4)_{1.98}\text{O}_{0.26}(\text{OH})_{1.82}$ . Es ist nicht sicher, ob die Oxidation aufgrund der langen Reaktionszeit im gegebenenfalls undichten Autoklaven bedingt ist oder weil Nitratschmelzen für ihre oxidative Wirkung bekannt sind.

Eine Alternative zu Schmelzreaktionen sind Hydrothermalreaktionen zur Darstellung von Triphylin-Verbindungen. Die Diffraktogramme der Hydrothermalsynthesen bei 150 °C sind in Abbildung 4.46 dargestellt. In allen Fällen wurde eine Triphylin-Verbindung als Hauptphase erhalten. Darüber hinaus waren ebenfalls bis zu etwa 10 Gew.-% Nebenphase enthalten, wobei der Nebenphasenanteil bei sehr kurzen (18 h) und sehr langen (7 d) Reaktionszeiten am größten ist. Zu den Nebenphasen zählen neben  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  auch  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$  ( $P\bar{1}$ , gelb unterlegt) und  $\text{Fe}_{1.39}\text{PO}_4\text{OH}$  ( $I4_1/amd$ , grau unterlegt), die für eine leichte Oxidation des Fe sprechen. Die genaue Quantifizierung ist erschwert, da die Phasen teilweise stark überlagern, wie in Abbildung 4.46 zu erkennen ist. Darüber hinaus sind die Messpräparate der hydrothermal dargestellten



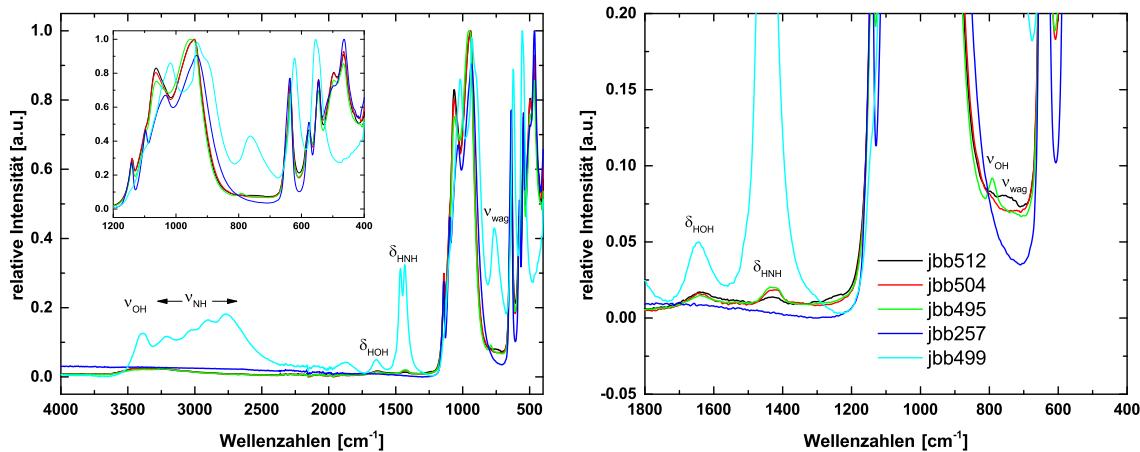
**Abbildung 4.46.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ -Hydrothermalansätze bei einer Reaktionszeit von 18 h (schwarz), 3 d (rot) und 7 d (grün) inklusive der  $hkl$ -Marker der Phasen  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ , cyan) und  $Li_3PO_4$  ( $Pmn2_1$ , magenta). Die intensivsten Reflexe der Nebenphasen  $Fe_{1.39}PO_4OH$  ( $I4_1/amd$ ) bzw.  $LiFePO_4OH$  ( $P\bar{1}$ ) sind grau bzw. gelb unterlegt.

Proben im Gegensatz zu den festkörperchemisch dargestellten Proben relativ stark texturiert (siehe Tabelle 4.34). Dies gilt auch für die Triphylin-Verbindung. Es liegt ebenfalls eine unbekannte Nebenphase vor, deren intensivster Reflex mit Sternchen (\*) markiert ist. Aufgrund der Nebenphasen kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zu einer leichten Verarmung der Triphylin-Verbindung an Fe gekommen ist. Die Metrikparameter der Verbindungen im Vergleich zu einem Festkörperansatz, der laut Elementanalytik etwa die Zielstöchiometrie aufweist, sind in Tabelle 4.34 aufgeführt. Diese zeigen leichte Abweichungen, was eventuell durch eine minimal andere Stöchiometrie bedingt sein kann, aber auch durch unterschiedliche Defektdichten, da Strukturfehler bei geringen Synthesetemperaturen schlechter ausheilen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass geringe Mengen  $OH^-$  nicht nur in den Nebenphasen, sondern ebenfalls in der Triphylin-Verbindung enthalten sind. Aufgrund der OH-haltigen

**Tabelle 4.34.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $t$ - $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ ) der Hydrothermalsynthesen.

Ansatz	$t$	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]	$po$ (1 0 0)
jbb495	7 d	10.25716(20)	5.95001(19)	4.70056(15)	286.876(14)	0.695(2)
jbb504	3 d	10.25850(22)	5.95196(15)	4.69973(13)	286.957(12)	0.879(2)
jbb512	18 h	10.26234(18)	5.95221(17)	4.70099(13)	287.153(13)	0.674(1)
jbb257	16 h	10.26692(6)	5.96693(4)	4.69697(3)	287.746(3)	0.990(2)

Nebenphasen zeigen die FTIR-Spektren der Ansätze in Abbildung 4.47 die charakteristischen, breiten OH-Banden der Valenzschwingungen im Bereich<sup>11</sup> von 3500 bis 3000 cm<sup>-1</sup> sowie der teilweise schwach bis gar nicht ausgeprägten Deformationsschwingung bei etwa 790 cm<sup>-1</sup>, die beispielsweise für LiFePO<sub>4</sub>OH [130] bekannt sind. Darüber hinaus sind ebenfalls schwache Banden im Bereich der NH-Deformationsschwingungen zu erkennen (1700 bis 1400 cm<sup>-1</sup>). Auch hier kann nicht beurteilt werden, ob diese von der unbekannten Nebenphase oder der Triphylin-Verbindung stammen. Ein Vergleich der FTIR-Spektren der hydrothermal synthetisierten Triphylin-Verbindungen mit der Dittmarit-Verbindung zeigt, dass die NH- und OH-Schwingungen eher weniger von nicht umgesetztem Edukt herröhren. Zwar ist auch eine leichte Bande im Bereich der  $\nu_{\text{wag}}$ -Schwingung zu erkennen, es fehlen jedoch die charakteristischen Schwingungen des Phosphates.



**Abbildung 4.47.:** Ausschnitte der FTIR-Spektren von hydrothermal und festkörperchemisch dargestelltem LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> im Vergleich mit NH<sub>4</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O.

Im Anhang A.1 in Abbildung A.13 sind exemplarisch rasterelektronenmikroskopische Bilder von festkörperchemisch und hydrothermal dargestelltem LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> abgebildet. Im Falle der Festkörpersynthese wurden globuläre Teilchen im unteren Mikrometerbereich erhalten, während über die Hydrothermalsynthese deutlich kleinere Kristalle in Form von teils auch verwachsenen nanokristallinen Nadeln bzw. Plättchen erhalten wurden. Es ist nicht auszuschließen, dass die unterschiedlichen Morphologien im Hydrothermalansatz auf die Triphylin-Verbindung und die Nebenphasen zurückzuführen sind.

#### 4.2.5. Dealkalierungsversuche von Tieftemperatur-Edukten

##### Na<sub>y</sub>Mn<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>

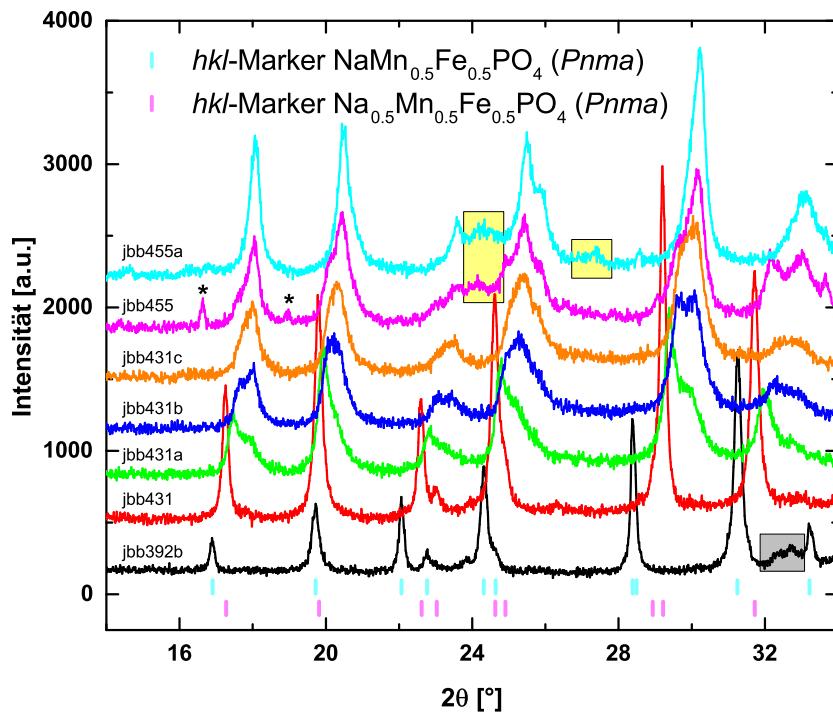
Bei der Umsetzung von Verbindungen  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x = 0.5, 1$ ), welche über eine Salzhydratschmelze hergestellt wurden, mit einem Überschuss an Br<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN bei RT bzw. 60 °C wird mit zunehmendem Energieeintrag und mit zunehmender Reaktionsdauer zunächst eine Oxidation von Fe und schlussendlich auch eine Oxidation von Mn beobachtet. Bei der Umsetzung von  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit einem Überschuss an Br<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN bei RT für 18 h

<sup>11</sup>NH-Valenzschwingungen sind etwa im gleichen Wellenzahlbereich zu erwarten.

(jbb431) wird eine vollständige Oxidation von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  unter Deinterkalation von einem halben Na erzielt. Die Farbe wechselt von beige zu hellbraun. Dies ist in Einklang mit dem in Kapitel 4.2.3.2 beschriebenen Delithiierungsversuch von festkörperchemisch dargestelltem  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . Bei erneuter Umsetzung (jeweils 4 d) bei RT kommt es hier jedoch zu einer zunehmenden Oxidation von  $Mn^{2+}$  zu  $Mn^{3+}$ , was unter anderem an einem Farbumschlag des Produktes von hellbraun zu rotviolett zu erkennen ist. Dies ist im Falle von  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  trotz einer Reaktionszeit von 7 d nicht geschehen, obwohl das Oxidationspotential von  $Br_2$  theoretisch ausreichen würde (siehe Tabelle 4.22). Beim Entladevorgang beobachteten Zhong *et al.* [131] für  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  zwei Plateaus bei etwa 3.47 V und 4.02 V *vs.*  $Li^+/Li$  (−3.0 V). Giner *et al.* [132] beobachteten für  $t\text{-}NaMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  drei Peaks in den Differentialkapazitätskurven bei etwa 2.86 V, 3.05 V und 3.47 V *vs.*  $Na^+/Na$  (−2.7 V). Die niedrigeren Spannungswerte sind hierbei dem  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ -Redoxpaar und die höheren jeweils dem  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ -Redoxpaar zuzuordnen. Neben der Tatsache, dass im Falle der Na-haltigen Verbindung zwei Peaks für Fe zu beobachten sind, die vermutlich auf die intermediäre Bildung von  $Na_{2/3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  zurückzuführen sind, fällt auf, dass die Redoxpotentiale der Na-haltigen Verbindung wesentlich niedriger sind als die der Li-haltigen Verbindung. Mit einem theoretischen Potential von 0.77 V in  $t\text{-}NaMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  im Vergleich zu 1.02 V in  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ist Mn in der Na-haltigen Verbindung leichter oxidierbar. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Dealkalierungsversuche. Es sei hier darauf hingewiesen, dass später in Kapitel 4.3.4 bei der Dealkalierung einer Verbindung der ungefähren Zusammensetzung  $Li_{0.5}Na_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ , welche aus dem HT-Edukt  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  erhalten wurde, bereits eine Hemmung in der Oxidation von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  zu beobachten ist. Es ist also anzunehmen, dass neben dem Alkaliion auch die Kristallitgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Oxidierbarkeit von Mn in den Triphylin-Verbindungen hat. Das über die Salzhydratschmelze erhaltene Produkt ist nanokristallin und weist somit eine höhere reaktive Oberfläche auf als das Produkt aus der Festkörperreaktion. Der Wechsel von Li zu Na, sprich hin zu einem größeren Ion, würde tendenziell bei ähnlich synthetisierten Proben eher die Deinterkalation durch eine langsamere Diffusion erschweren. Die Literatur ist in Bezug hierauf jedoch gespalten. So berichten Vujković und Mentus [133] von einer höheren und Zhu *et al.* [16] von einer geringeren Diffusion von Na im Vergleich zu Li für die reine Fe-Verbindung.

Es wurde ebenfalls der Einfluss durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf etwa 60 °C untersucht (jbb455, jbb455a). Ausschnitte der Diffraktogramme der unterschiedlichen Desodiierungsstufen sind in Abbildung 4.48<sup>12</sup> dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es im ersten Desodiierungsschritt zu einer anisotropen Verschiebung der Reflexe hin zu höheren  $2\theta$ -Werten kommt. Edukt und Produkt (jbb392b und jbb431) weisen recht schmale Reflexe auf und können immer noch mit einer Phase  $Na_yMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $y = 1, 0.5$ ) beschrieben werden. Erneute Umsetzungen mit  $Br_2$  mit längeren Reaktionszeiten führen jeweils zu einer weiteren Verschiebung zu größeren Winkeln. Darüber hinaus verbreitern sich die Reflexe stark. Die Diffraktogramme lassen sich fortan nicht mehr mit nur einer Phase bzw. Fraktion  $Na_yMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  anpassen. Es wurde ein Modell mit zwei Fraktionen verwendet, deren

<sup>12</sup>Die Intensität von jbb392b wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 erhöht.



**Abbildung 4.48.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der unterschiedlichen Desodiierungsstufen von  $\text{Na}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  bei Umsetzung bei RT (jbb431, jbb431a, jbb431b) bzw. bei  $60^\circ\text{C}$  (jbb455, jbb455a). Zum Vergleich ist ebenfalls das Edukt  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  der RT-Desodiierungsreihe (jbb392b, schwarz) dargestellt. Das grau unterlegte Rechteck kennzeichnet die Nebenphase  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  dar. Mit Sternchen (\*) sind die Hauptflexe von  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  markiert. Die gelb unterlegten Rechtecke stellen vermutlich das Reaktionsprodukt der ursprünglichen Nebenphase  $m\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  aus dem Edukt dar.

Atomlagen sowie Metrik- und Realbauparameter für die Kristallitgröße individuell verfeinert wurden. Die Realbauparameter der Verzerrung, die sich primär bei hohen  $2\theta$  auswirken, wurden zueinander gleichgesetzt. Die Metrikparameter der Fraktionen sind im Anhang A.2 in Tabelle A.29 aufgeführt. Selbst nach mehrmaliger Umsetzung bei RT liegen immer noch zwei Fraktionen vor, die sich recht stark in ihrem Na-Gehalt unterscheiden. Bei Zellvolumina von  $291.50\text{ \AA}^3$  und  $278.51\text{ \AA}^3$  liegt auch noch keine vollständige Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$  vor. Drozhzhin *et al.* [107] geben ein Zellvolumen von  $272.48\text{ \AA}^3$  für  $\text{Li}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  an, dessen Li-Besetzungsichte mit  $y = 0.14(11)$  angegeben wird. Bei der Umsetzung bei  $60^\circ\text{C}$  werden in der letzten Stufe schmalere Reflexe erhalten. Die Diffraktogramme lassen sich mit zwei Fraktionen anpassen, die mit  $280.3\text{ \AA}^3$  und  $276.93\text{ \AA}^3$  sehr ähnliche Zellvolumina aufweisen.  $\text{Mn}^{2+}$  lässt sich somit langsamer oxidieren als  $\text{Fe}^{2+}$ , aber bei ausreichend hohem Energieeintrag, ausreichend langer Reaktionsdauer und einem starken Überschuss an Oxidationsreagenz kann  $\text{Mn}$  im Falle dieser nanokristallinen Produkte oxidiert werden.

Eine Übersicht ausgewählter, mittlerer Atomabstände ist in Tabelle 4.35 aufgeführt. Hier werden jedoch nur die Abstände der ersten Desodiierungsreihe und auch nur der Fraktionen mit einem hohen Phasenanteil aufgeführt, da die verfeinerten Atomlagen der anderen Fraktionen aufgrund des geringen Phasenanteils weniger verlässlich sind. Das Gleiche gilt

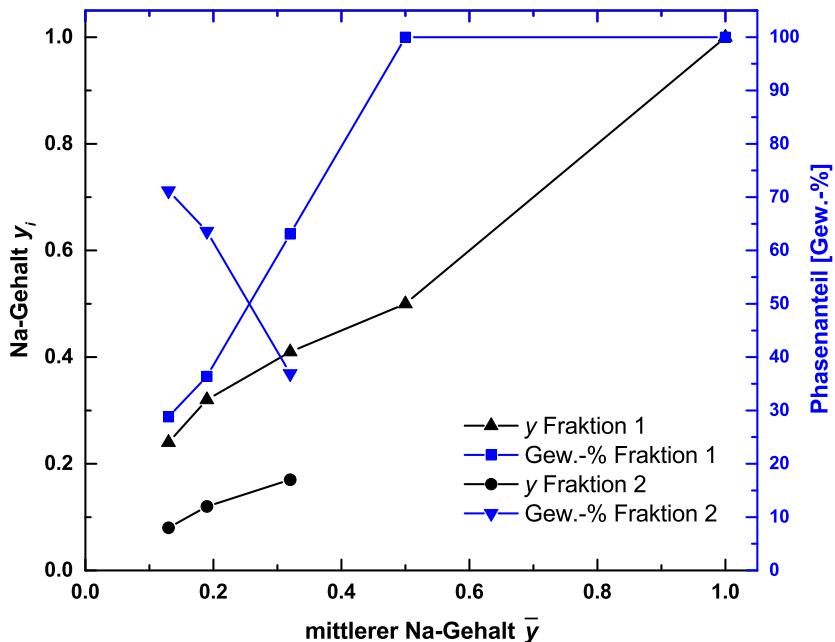
für die Daten der Desodiierungsreihe bei erhöhten Temperaturen. Hier kommt noch hinzu, dass das Edukt, wie in Kapitel 4.2.4.1 beschrieben, einen hohen Nebenphasenanteil aufweist. So stellen die mit Sternchen markierten Reflexe in Abbildung 4.48 die Hauptreflexe von „ $Na_3Fe_3(PO_4)_4$ “ dar, während die gelb unterlegten Bereiche vermutlich die ursprüngliche  $m$ - $Na_yMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ -Nebenphase darstellen. Darüber hinaus ist der Na-Gehalt  $y$  der jeweiligen Verbindung angegeben. Im Falle von jbb392b und jbb431 wurde die Na-Besetzungsdichte, da diese bei Verfeinerung nicht stark vom angenommenen Wert abweicht, fest auf diesem belassen. Bei den nachfolgenden Proben wurde die Besetzungsdichte zwar verfeinert, der angegebene Wert stammt jedoch aus der Linearinterpolation der Zellvolumina von nahezu Li-freiem  $Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [107] und  $Na_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (jbb431). Die verfeinerten Werte waren durchweg niedriger, was vermutlich an der Korrelation der verschiedenen Fraktionen und der Korrelation zwischen thermischem Schwingungsfaktor und Besetzungsdichte liegt. Die mittleren  $M$ –O-Atomabstände, die sich aus der Rietveld-Verfeinerung ergeben, stimmen für jbb392b und jbb431 mit 2.20 Å und 2.13 Å gut mit den Summen der jeweiligen Shannon-Radien von  $r(Mn_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{2+}-O) = 2.19$  Å und  $r(Mn_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{3+}-O) = 2.12$  Å überein. Ähnlich realistische Werte werden für die nachfolgenden Desodiierungsschritte erhalten. Für einen Na-Gehalt von 0.12 (jbb431b) würde sich nach Shannon ein Abstand von 2.05 Å ergeben. Die Abweichung von 0.02 Å liegt noch im Rahmen der Glaubwürdigkeit. Mit abnehmendem Na-Gehalt sinkt der Bindungsabstand  $\bar{d}(Na-O)$  von 2.38 Å auf 2.26 Å, während der kleinste O–O-Abstand tendenziell steigt. Eine sinkende Besetzungsdichte von Na erlaubt im Mittel kürzere Bindungsabstände, während die zunehmende Oxidation der Übergangsmetalle eine leichte Veränderung der  $MO_6$ -Polyeder bedingt. Die Daten sind somit in sich konsistent. In Abbildung 4.49<sup>13</sup> wurde für die RT-Desodiierungsversuche der Na-Gehalt der einzelnen Fraktionen  $y_i$  und der Phasenanteil der einzelnen Fraktionen gegen den mittleren Na-Gehalt  $\bar{y}$  aufgetragen. Die sich ausbildenden Fraktionen zu Beginn der Oxidation von Mn unterscheiden sich recht stark in ihrem Na-Gehalt, mit zunehmender Umsetzung nähert sich der Na-Gehalt jedoch leicht an, wobei der Phasenanteil der Na-ärmeren Fraktion zunehmend steigt. Eine weitere Umsetzung mit  $Br_2$  würde vermutlich zu einer weiteren Annäherung der Fraktionen führen, wie dies bei der Umsetzung bei 60 °C für jbb455a der Fall ist.

**Tabelle 4.35.:** Ausgewählte mittlere Atomabstände der Verbindungen  $t$ - $Na_yMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ .

Parameter	jbb392b	jbb431	jbb431a	jbb431b	jbb431c
$y$	1	0.5	0.41	0.12	0.08
$\bar{d}(Na-O)$	2.38	2.36	2.35	2.27	2.26
$\bar{d}(M-O)$	2.20	2.13	2.11	2.03	2.03
$d_{min}(O-O)$	2.51	2.49	2.49	2.57	2.58

<sup>a</sup> Vergleich mit ausgewählten Bindungsabstände nach Shannon:  $d(Na-O) = 2.40$  Å,  $d(Mn_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{2+}-O) = 2.19$  Å,  $d(Mn_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{3+}-O) = 2.12$  Å,  $d(Mn_{0.5}^{3+}Fe_{0.5}^{3+}-O) = 2.03$  Å.

<sup>13</sup>Der Phasenanteil bezieht sich hier alleine auf die Fraktionen  $Na_yMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . Zur Erinnerung: jbb392b enthält 1.1 Gew.-%  $NH_4Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4 \cdot H_2O$  und 9.7 Gew.-%  $Na_3MnH(P_{0.9}O_4)_2$ .



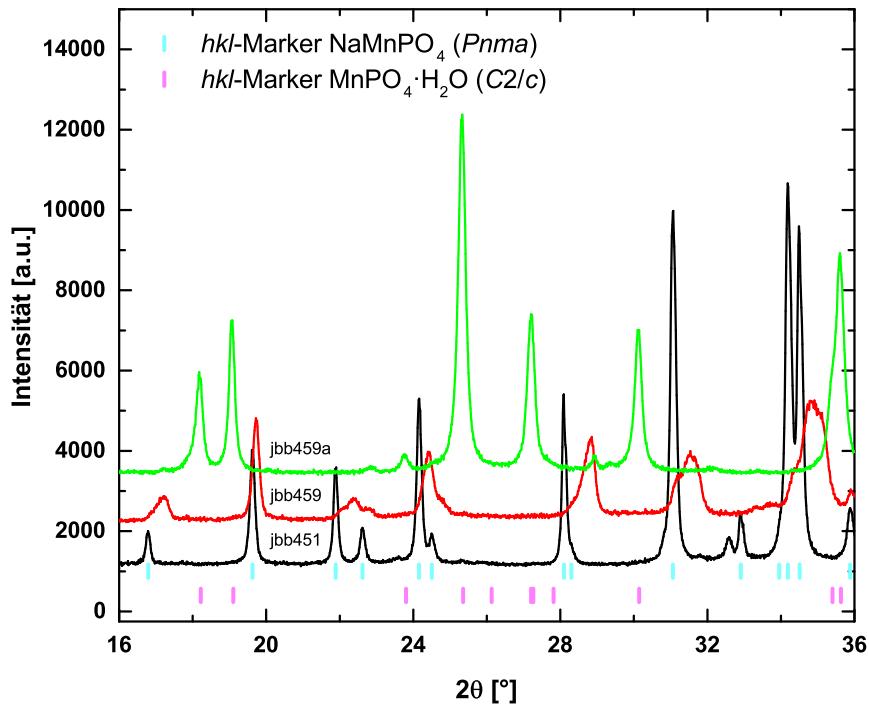
**Abbildung 4.49.:** Desodiierungsgrad von  $t\text{-Na}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  nach mehrmaliger Umsetzung mit  $\text{Br}_2$ : Na-Gehalt  $y_i$  sowie Phasenanteil der einzelnen Fraktionen gegen den mittleren Na-Gehalt  $\bar{y}$ .

Bei der Umsetzung von  $t\text{-NaMnPO}_4$  mit einem Überschuss an  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei RT für 18 h (jbb442a) bzw. bei erneuter Umsetzung unter Verdopplung der ursprünglichen  $\text{Br}_2$ -Menge und einer Erhöhung der Reaktionszeit auf 7 d (jbb442b) kommt es nur zu einer leichten Oxidation des Mn. Bei einer Zellvolumenveränderung von  $335.010(7)\text{ \AA}^3$  über  $333.771(7)\text{ \AA}^3$  hin zu  $332.30(1)\text{ \AA}^3$  wurden maximal 0.05 Na extrahiert, wenn ein Vegard'sches Verhalten zwischen dem Zellvolumen von  $\text{NaMnPO}_4$  und  $\text{MnPO}_4$  ( $272.5\text{ \AA}^3$  [134]) angenommen wird. Wird hingegen mit einem noch höheren Überschuss an  $\text{Br}_2$  bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  für 6 d (jbb459) bzw. erneut für 14 d (jbb459a) desodiiert, wird eine höhere Desodiierung erzielt. In Abbildung 4.50 sind die Diffraktogramme der Desodiierungsversuche bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es bei der erstmaligen Umsetzung zu einer anisotropen Verschiebung der Reflexlagen und zu einer Reflexverbreiterung kommt. Das Diffraktogramm des Ansatzes jbb459 wurde mithilfe von drei Fraktionen  $\text{Na}_y\text{MnPO}_4$  angepasst, bei denen für jede Fraktion eine individuelle Zellmetrik und aufgrund der starken Überlagerung jedoch gemeinsame Atomlagen verfeinert wurden. Für die vier Realbauparameter der Kristallitgröße und der Verzerrung wurde ebenfalls jeweils über alle Fraktionen mit gemeinsamen Parametern verfeinert. Die verfeinerten Gitterparameter und die sich aus einem Vegard'schen Verhalten ergebenden Na-Gehalte sind in Tabelle 4.36 aufgeführt. Aus den Phasenanteilen und den Na-Gehalten der einzelnen Fraktionen ergibt sich eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Na}_{0.79}\text{MnPO}_4$ . Wird diese Probe erneut mit  $\text{Br}_2$  umgesetzt, kommt es zwar zu einer vollständigen Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  zu  $\text{Mn}^{3+}$ , aufgrund der geringen Stabilität von  $\text{MnPO}_4$  in der Triphylin-Struktur und aufgrund einer nicht inerten Arbeitsweise kommt es jedoch zur Bildung von  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $C2/c$ ). Auch hier sind analog zu  $t\text{-AMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}$ ) die Dealkalierungsversuche in Einklang mit der gemäß elektrochemischer Daten

**Tabelle 4.36.:** Verfeinerte Metrikparameter der verschiedenen Fraktionen nach erstmaliger Desodierierung von  $t\text{-NaMnPO}_4$  ( $Pnma$ ) inklusive des aus dem Zellvolumen bestimmten Na-Gehaltes  $y$ .

Probe	Phasen-anteil [Gew.-%]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]	$y$
jbb459	33.8	10.2516(14)	6.18422(62)	4.99931(85)	316.947(76)	0.71
	40.5	10.3582(12)	6.21322(59)	4.99867(69)	321.704(66)	0.79
	25.7	10.5025(16)	6.28162(88)	4.99468(97)	329.511(93)	0.91

leichteren Oxidierbarkeit von Mn in der Na-haltigen Verbindung (4.1 V *vs.* Li $^+$ /Li [123] bzw.  $\approx$  3.4 V *vs.* Na $^+$ /Na [132], was 1.1 V bzw. 0.7 V für Mn $^{3+}$ /Mn $^{2+}$  entspricht). Es sei hierbei jedoch angemerkt, dass insbesondere im Falle der Untersuchungen von Giner *et al.* [132] die Entladekapazitäten von 77 mAh/g bis 115 mAh/g für Verbindungen  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  weit geringer sind als die theoretisch zu erwartenden maximalen Kapazitäten von etwa 155 mAh/g.



**Abbildung 4.50.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Umsetzung von  $t\text{-NaMnPO}_4$  mit Br $_2$  bei 60 °C erstmalig für 6 d (jbb459) und erneut für 14 d (jbb459a) im Vergleich mit dem Edukt (jbb451), inklusive  $hkl$ -Marker von  $t\text{-NaMnPO}_4$  ( $Pnma$ , cyan) und  $MnPO_4 \cdot H_2O$  ( $C2/c$ , magenta).

### $Li_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

Bei der Delithiierung von hydrothermal dargestelltem  $LiCo_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit einem Überschuss an Br $_2$  einmalig für 18 h und erneut für 65 h wurden jeweils etwa semi-delithiierte Verbindungen erhalten. In Tabelle 4.37 sind die Metrikparameter der Triphyllin-Phase der Produkte der Delithiierung aufgeführt, inklusive dem auf einem über eine Festkörperreaktion bei 600 °C

dargestellten Edukt beruhenden Produkt (jbb268b). Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Proben analog zu den hydrothermal synthetisierten Edukten immer noch geringe Mengen an  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$  bzw.  $\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{OH}$  und geringe Mengen einer unbekannten Nebenphase als Fremdphase enthalten. Entsprechend zeigen die delithiierten Produkte zwar ähnliche Metrikparameter wie das delithiierte HT-Produkt, es ist jedoch zu erkennen, dass insbesondere die *b*-Achse etwas größere Abweichungen zeigt. Hierbei kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies auf einen möglichen Einbau von  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  bei der Hydrothermalsynthese der Edukte hinweist. Dies kann nicht eindeutig bestätigt oder ausgeschlossen werden, da aufgrund der identifizierten  $\text{OH}^-$ -haltigen Nebenphasen und der unbekannten (möglicherweise  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{OH}^-$ -haltigen) Nebenphase entsprechende Schwingungen bereits im FTIR-Spektrum des  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes zu erkennen sind (siehe Kapitel 4.2.4.5 Abbildung 4.47). Die Variation der *b*-Achse lässt sich jedenfalls nicht allein durch eine geringe Variation des Übergangsmetallgehaltes aufgrund der Fe-haltigen Nebenphasen erklären.

**Tabelle 4.37.:** Verfeinerte Metrikparameter von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (*Pnma*) aus der Delithiierung von hydrothermal dargestelltem  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ .

Ansatz	<i>t</i> [h]	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
jbb506	18	10.04347(25)	5.86758(16)	4.75212(15)	280.046(14)
jbb506a	65	10.04171(24)	5.86802(16)	4.75291(16)	280.065(14)
jbb514	18	10.04291(26)	5.86724(18)	4.75574(17)	280.228(15)
jbb514a	65	10.03959(25)	5.86659(17)	4.75503(16)	280.062(14)
jbb268b	18×2	10.02634(6)	5.87358(3)	4.75578(3)	280.070(3)

## 4.3. $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{PO}_4$

### 4.3.1. Allgemeines

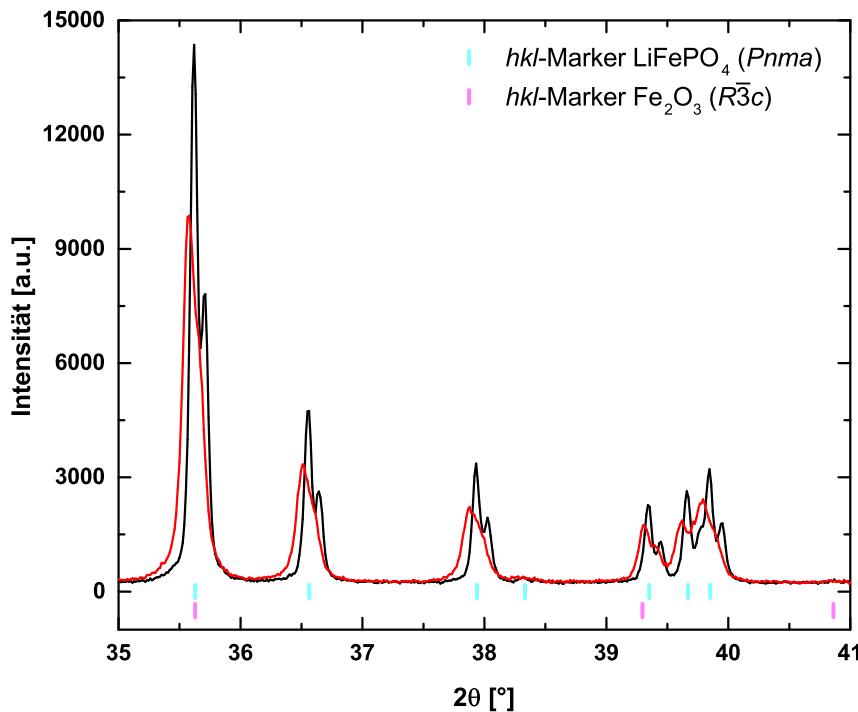
In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der chemischen Dealkaliierung und Sodiierung bzw. Lithiierung der Verbindungen  $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{M}_x\text{M}'_{1-x}\text{PO}_4$  über einen zyklischen Redoxprozess beschrieben. Ein Teil dieser Ergebnisse ist bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden. Der Vollständigkeit halber wird hier jedoch wieder kurz auf die Verbindungen  $\text{Li}_y\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $y=0.5, 1$  eingegangen.

### 4.3.2. AFePO<sub>4</sub>

#### LiFePO<sub>4</sub>

Bei der Relithiierung von FePO<sub>4</sub> wird, wie in Abbildung 4.51 zu erkennen ist, zum einen ein etwas feinkristallineres Produkt (jbb453) erhalten als das ursprünglich festkörperchemisch dargestellte LiFePO<sub>4</sub> (jbb430), zum anderen ist die Zellmetrik mit  $a=10.32416(9)$  Å,  $b=6.00612(5)$  Å,  $c=4.69328(5)$  Å und  $V=291.021(5)$  Å<sup>3</sup> etwas größer als zuvor [ $V_{jbb430}=290.562(2)$  Å<sup>3</sup>]. Die möglicherweise zuvor vorliegenden geringen Mengen Fe<sup>3+</sup> in der Triphylin-Verbindung wurden durch die spätere Umsetzung mit Li<sub>2</sub>S minimiert. Die im Anhang A.1

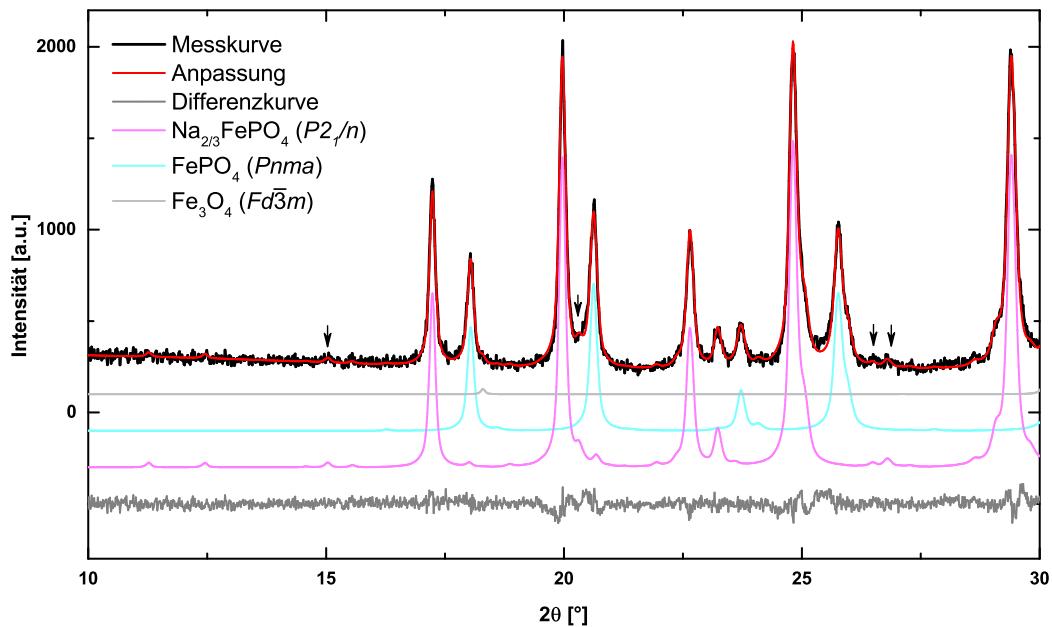
in Abbildung A.14 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Bilder zeigen für jbb453 etwas kleinere Partikelgrößen und eine homogener Partikelgrößenverteilung mit weniger Verwachsungen als für jbb430. Röntgenographisch werden Kristallitgrößen von  $L_{vol} = 178(3)$  nm (jbb430) und  $L_{vol} = 141(2)$  nm (jbb453) erhalten.



**Abbildung 4.51.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der  $LiFePO_4$ -Ansätze über eine Festkörperreaktion (jbb430, schwarz) im Vergleich mit dem Produkt nach chemischer Delithierung und Relithierung (jbb453, grün) inklusive  $hkl$ -Marker der Phasen  $LiFePO_4$  ( $Pnma$ , cyan) und  $Fe_2O_3$  ( $R\bar{3}c$ , magenta).

## NaFePO4

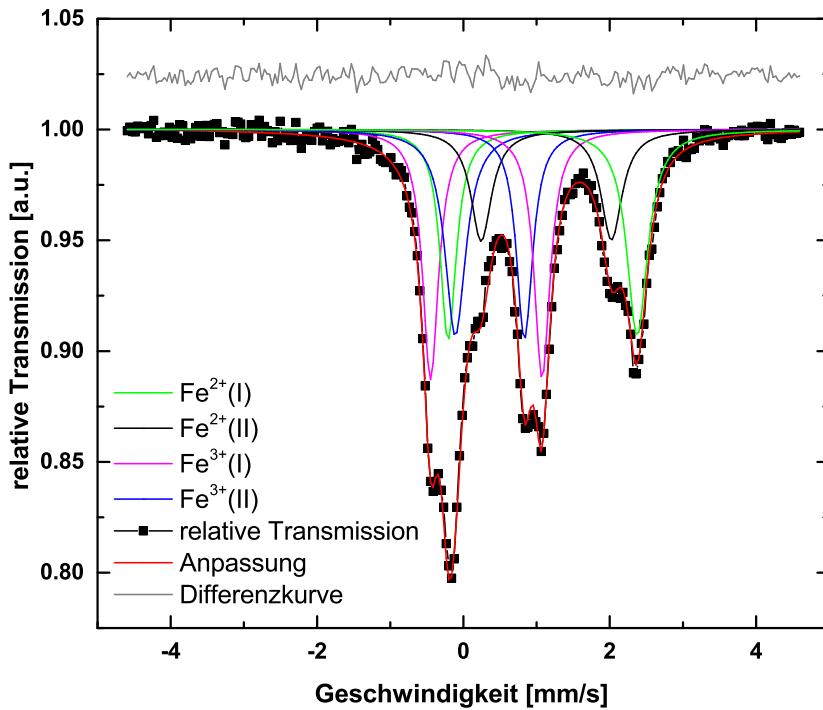
Bei der Umsetzung von  $FePO_4$  mit  $Na_2S$  zur Bildung von  $Na_{0.5}FePO_4$  wird ein Gemenge aus 75.6 Gew.-%  $Na_{2/3}FePO_4$ , 23.2 Gew.-%  $FePO_4$  und 1.2 Gew.-%  $Fe_3O_4$ , die aus dem Edukt stammen, erhalten. Die Existenz von einer Zwischenverbindung bei der elektrochemischen Umsetzung von  $FePO_4$  wurde bereits 2010 von Moreau *et al.* [14] beschrieben. Die Struktur wurde hierbei analog zu  $LiFePO_4$  und  $NaFePO_4$  orthorhombisch verfeinert. Es wurde jedoch auf mögliche Überstrukturreflexe hingewiesen. Lee *et al.* [63] beschreiben das Auftreten der Zwischenverbindung neben  $FePO_4$  bei der chemischen Desodiiierung von  $NaFePO_4$  mit  $NO_2BF_4$ . Die Struktur wurde schließlich 2014 von Boucher *et al.* [135] aufgeklärt. Es handelt sich hierbei um eine dreifache Überstruktur, bei der es zu einer Ladungsordnung zwischen  $Na^+$  und Leerstellen bzw.  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  kommt, wodurch eine monokline Superzelle entsteht. In Abbildung 4.52 ist ein Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $Na_{0.5}FePO_4$ -Ansatzes dargestellt. Die dominantesten Überstruktur-Reflexe, durch die sich das Diffraktogramm von der klassischen orthorhombischen Triphylin-Struktur unterscheidet, sind mit Pfeilen markiert. Die Metrikparameter von  $Na_{2/3}FePO_4$  stimmen mit  $a = 18.2214(5)$  Å,  $b = 4.9297(2)$  Å,  $c = 11.9496(9)$  Å,  $\beta = 120.592(7)^\circ$  und  $V = 923.98(10)$  Å<sup>3</sup> recht gut mit den Literaturdaten von Boucher *et*



**Abbildung 4.52.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $\text{Na}_{0.5}\text{FePO}_4$ -Ansatzes (jbb174): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der verfeinerten Kurven der verwendeten Phasen  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  ( $P2_1/n$ , magenta),  $\text{FePO}_4$  ( $Pnma$ , cyan) und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $Fd\bar{3}m$ , grau). Die Pfeile markieren die intensivsten Überstrukturreflexe von  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ .

al. [135] [ $a = 18.2374(3)$  Å,  $b = 4.9369(1)$  Å,  $c = 11.9609(3)$  Å,  $\beta = 120.722(2)^\circ$ ,  $V = 925.77$  Å<sup>3</sup>] überein. Bei einem Zellvolumen von  $273.13(3)$  Å<sup>3</sup> kann im Falle des hier vorliegenden  $\text{FePO}_4$  nicht ausgeschlossen werden, dass eventuell geringe Mengen Na in die Struktur interkaliert sind. Unter der Annahme eines Vegard'schen Verhaltens des Zellvolumens zwischen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ <sup>14</sup> ergibt sich für den Ansatz unter Einbeziehen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nebenphase ein Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  von 0.50:0.50. Aus der Anpassung des Mößbauerspektrums, das in Abbildung 4.53 abgebildet ist, ergibt sich ein Verhältnis von 0.47:0.53, wobei insgesamt vier Dubletts angepasst wurden. Die aus dem Fit erhaltenen Parameter sind in Tabelle 4.38 im Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Die geringfügige Abweichung der Mößbauerdaten von einem Verhältnis von 0.50:0.50 können zum einen daran liegen, dass es sich bei der Stöchiometrie der monoklinen Triphylin-Verbindung eventuell nicht exakt um  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  handelt. Zum anderen beeinflussen Absorptionseffekte durch höhere Probenmengen, wie bereits in Kapitel 4.1.6 erwähnt, das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ . Näheres hierzu wird nachfolgend am Beispiel der mößbauerspektroskopischen Daten von jbb454 diskutiert. Lu *et al.* [136] charakterisierten ebenfalls einen Ansatz der nominelle Zusammensetzung  $\text{Na}_{0.5}\text{FePO}_4$  mittels Mößbauerspektroskopie. Dort zeigen sich auch geringe Abweichungen vom  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis (0.53:0.47). Die Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen stimmen recht gut überein. Geringfügige Abweichungen lassen sich durch leichte Variationen in der lokalen Umgebung des Fe-Atoms

<sup>14</sup>Es wurde auch nachfolgend eine doppelt lineare Interpolation zwischen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  sowie  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  und  $\text{NaFePO}_4$ , unter Annahme einer orthorhombischen Zelle für  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ , gewählt, da eine einfache Linearinterpolation zwischen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{NaFePO}_4$  das System nicht ausreichend beschreibt. Dies spiegelt sich nicht nur im Zellvolumen, sondern auch in den Metrikparametern wider.



**Abbildung 4.53.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-Na}_{0,5}\text{FePO}_4$  (jbb174): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (hellgrün, schwarz) und der  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (magenta, blau).

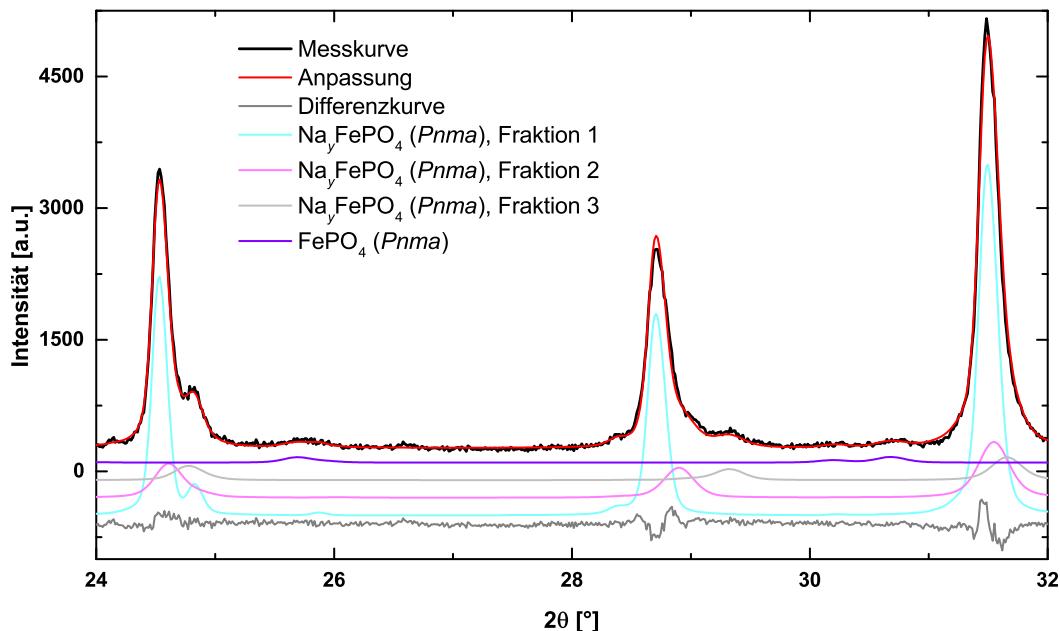
erklären. Die Dubletts von  $\text{Fe}^{2+}(\text{I})$  und  $\text{Fe}^{2+}(\text{II})$  sind der monoklinen Verbindung  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  zuzuordnen. Ein Vergleich mit den Daten von  $\text{LiFePO}_4$  (jbb242, siehe Kapitel 4.2.2.1) und  $\text{NaFePO}_4$  (jbb454, siehe Tabelle 4.40) zeigt, dass im Falle der orthorhombsichen Struktur höhere QS-Werte erhalten werden. Entsprechend sind, aufgrund der mößbauerspektroskopischen Daten von  $\text{FePO}_4$  (jbb450, siehe Kapitel 4.2.3), das Dublett von  $\text{Fe}^{3+}(\text{I})$   $\text{FePO}_4$  und das Dublett von  $\text{Fe}^{3+}(\text{II})$  der monoklinen Verbindung zuzuordnen. Dies stimmt mit der Zuordnung von Lu *et al.* [136] überein. Die stark unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen von  $\text{Fe}^{2+}$  werden dort damit begründet, dass die effektiven Koordinationszahlen unterschiedlich ist und die lokale Umgebung somit variiert. Hierbei wird die niedrigere Aufspaltung der Lage mit

**Tabelle 4.38.:** Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen  $t\text{-Na}_{0,5}\text{FePO}_4$  gemäß eigener und Literaturdaten.

Probe	Dublett	Anteil [%]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Breite [mm/s]
jbb174	$\text{Fe}^{2+}(\text{I})$	30.7(5)	1.245(3)	2.483(6)	0.318(9)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{II})$	16.6(4)	1.246(4)	1.780(10)	
	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	28.5(4)	0.427(2)	1.524(4)	0.243(5)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	24.2(4)	0.426(2)	1.042(5)	
[136]	$\text{Fe}^{2+}(\text{I})$	32.4(8)	1.187(3)	2.666(6)	0.441(8)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{II})$	21.3(1)	1.246(3)	1.728(8)	0.431(13)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{I})$	18.4(2)	0.426(13)	1.545(4)	0.244(6)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{II})$	27.9(2)	0.468(2)	0.961(4)	0.328(6)

niedrigerer Koordinationszahl und höherer Verzerrung zugeordnet.

Bei der Umsetzung von  $\text{FePO}_4$  mit einem 50%-igen Stoffmengenüberschuss von NaI in Anlehnung an Avdeev *et al.* [64] wird zwar ein sodiertes Produkt erhalten, wie in Abbildung 4.54 zu erkennen ist, sind aber mehrere Fraktionen  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  notwendig, um die Diffraktogramme sinnvoll zu beschreiben. Neben den Triphylin-Phasen sind noch etwa 0.4 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, die aus dem Edukt stammen. Bei der Umsetzung mit einem leichten Überschuss an  $\text{Na}_2\text{S}$  hingegen reicht eine Fraktion  $\text{NaFePO}_4$  aus, um die Triphylin-Phase zu beschreiben. In Tabelle 4.39 sind die verfeinerten Metrikparameter der Triphylin-Phasen im Vergleich mit Literaturdaten von  $t\text{-NaFePO}_4$  aufgeführt. Obwohl sowohl Lee *et al.* [63] als auch Avdeev *et al.* [64] eine vollständige Umsetzung von  $\text{FePO}_4$  mit NaI in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei 60 °C beschreiben, konnte im vorliegenden Fall keine vollständige Umsetzung unter Rückfluss erhalten werden.



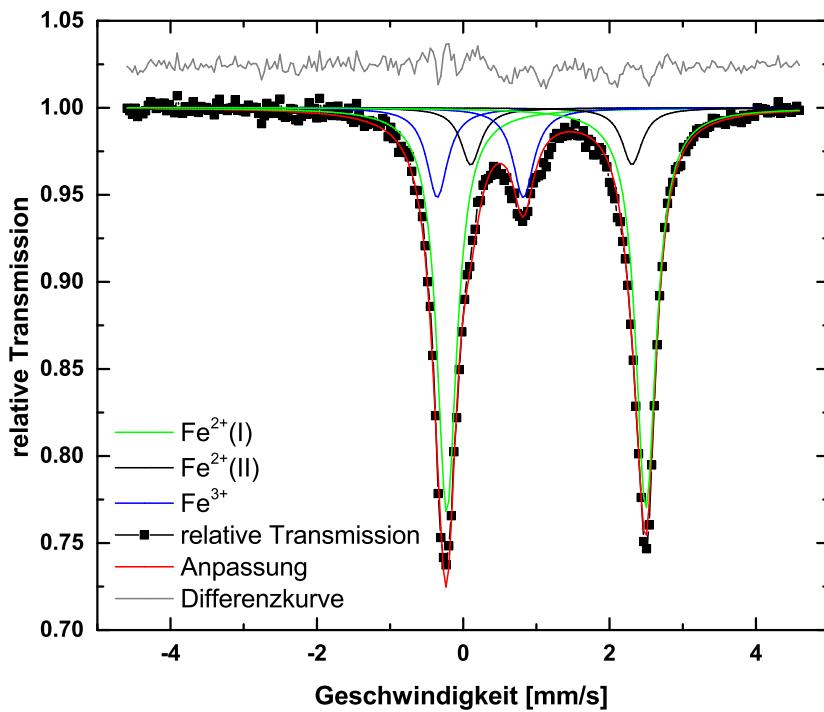
**Abbildung 4.54.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes jbb454: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der verfeinerten Kurven der verwendeten Phasen  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  ( $Pnma$ , cyan, magenta und grau) und  $\text{FePO}_4$  ( $Pnma$ , violett).

Zwar liegt die Reaktionszeit von Avdeev *et al.* [64] doppelt so hoch wie die eigene, es ist jedoch anzunehmen, dass hier erneut die Kristallitgröße einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Triphylin-Verbindung hat. Die Synthese von  $\text{LiFePO}_4$  wurde von Avdeev *et al.* [64] bei 650 °C durchgeführt, während das hier verwendete Edukt (jbb430) für die spätere Reduktion mit NaI bei 800 °C dargestellt wurde. Lu *et al.* [136] berichten davon, dass selbst bei einer Reaktionszeit von 10 d bei 60 °C unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen an NaI weniger als 50% des NaI mit  $\text{FePO}_4$  reagieren. Dort wurde keine Synthesetemperatur des Eduktes  $\text{LiFePO}_4$  angegeben, jedoch eine mittlere Partikelgröße von 200 nm. Im Hinblick darauf, dass  $\text{I}_2$  ein geeignetes Oxidationsmittel für  $\text{LiFePO}_4$  ist, ist es erstaunlich, dass sich NaI als Reduktionsmittel für  $\text{FePO}_4$  eignet. Gemäß den dokumentierten Redoxpotentialen in

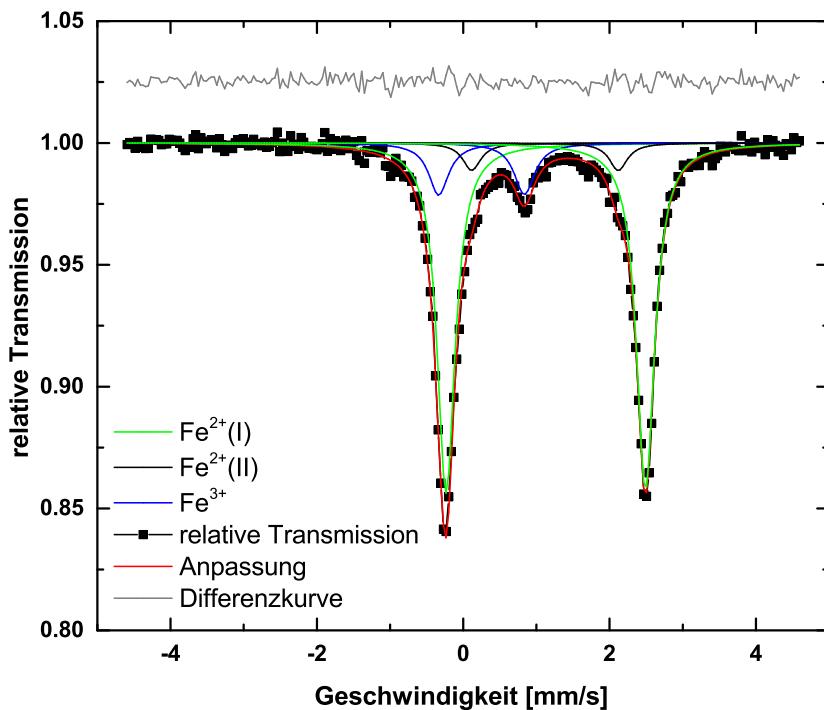
**Tabelle 4.39.:** Verfeinerte Metrikparameter sowie Phasenanteil der Triphylin-Phasen  $Na_yFePO_4$  ( $Pnma$ ) bei der Umsetzung mit NaI (jbb454) bzw. Na<sub>2</sub>S (jbb147).

Ansatz	Phasen-	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å <sup>3</sup> ]
	anteil				
jbb454	[Gew.-%]				
	71.0	10.4044(3)	6.2170(2)	4.9439(1)	319.79(1)
	19.0	10.3855(13)	6.1751(9)	4.9400(8)	316.81(8)
	7.7	10.3445(24)	6.0890(10)	4.9290(13)	310.47(12)
jbb147	1.9	9.8379(58)	5.8263(27)	4.7986(29)	275.05(27)
	96.5	10.4124(2)	6.2236(1)	4.9442(1)	320.39(1)
	[63]	10.4207(5)	6.2167(2)	4.9529(2)	320.86(3)
[64]	100	10.4051(4)	6.2216(2)	4.9486(2)	319.933(9)

Kapitel 4.2.3.1 in Tabelle 4.22 wäre dies theoretisch nicht möglich. Gemäß Nernstgleichung beeinflussen jedoch beispielsweise die Temperatur und die Konzentration von oxidiertem zu reduziertem Spezies das Potential, wodurch bei Verwendung eines Überschusses an NaI die Bildung von  $NaFePO_4$  begünstigt werden kann. Es fällt erneut auf, dass die Metrikparameter in der Literatur sich untereinander leicht unterscheiden. Entsprechend reiht sich die eigene Metrik (jbb147) gut zwischen diesen Werten ein. Selbst bei der höchstvolumigen Fraktion  $Na_yFePO_4$  des Ansatzes jbb454 liegt womöglich ein leichtes Na-Defizit vor. Unter der Annahme eines Vegard'schen Verhaltens bezogen auf das Zellvolumen zwischen den Phasen  $FePO_4$  (jbb242e) und  $Na_{2/3}FePO_4$  (jbb174) bzw.  $Na_{2/3}FePO_4$  und  $NaFePO_4$  (jbb147) ergibt sich für den Ansatz jbb454 die mittlere Zusammensetzung  $Na_{0.92}FePO_4$ . Diese weicht etwas vom spektroskopischen Befund ab. Gemäß Mößbauerspektroskopie ergibt sich aufgrund der Menge an  $Fe^{3+}$  (16.8%) ein Alkaligehalt von etwa 82% (jbb454-ms1). Eine erneute Messung mit einer geringeren Probenmenge (jbb454-ms2) liefert hingegen einen niedrigeren  $Fe^{3+}$ -Gehalt (13.4%) und somit eine mittlere Zusammensetzung von  $Na_{0.87}FePO_4$ . Die Mößbauerspektren der beiden Messungen mit unterschiedlicher Probenmenge sind in Abbildung 4.55 und Abbildung 4.56 dargestellt. Die Unterschiede in der Quantifizierung durch unterschiedliche Probenmengen lässt sich vermutlich auf eine Verfälschung durch Absorption zurückführen. Bei größeren Substanzmengen kommt es zu einer stärkeren Schwächung der Linie mit dem höheren Anteil, was in diesem Falle zu einer Unterbestimmung von  $Fe^{2+}$  und einer Überbestimmung von  $Fe^{3+}$  und zu einem Misfit der Linie führt, die durch die Überlagerung mehrerer Dubletts zustande kommt. Demnach dürfte der wahre Gehalt an  $Fe^{3+}$  noch etwas niedriger als 13% liegen und dem Wert aus der Volumeninterpolation noch näher kommen. An der Differenzkurve (grau) in den beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass der Fit durch die geringere Probenmenge besser wird. Das Spektrum lässt sich mit drei Dubletts anfitten. Die erhaltenen Parameter der zweiten Messung (jbb454-ms2) im Vergleich mit Literaturdaten sind in Tabelle 4.40 aufgeführt. Weitere Einflussfaktoren können Probenalterung (zeitlicher Abstand zwischen röntgenographischer und mößbauerspektroskopischer Charakterisierung) und geringe Mengen  $Fe_2O_3$  (0.44%) darstellen. Der Gehalt von  $Fe_2O_3$  ist jedoch so gering,



**Abbildung 4.55.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NaFePO}_4$  (jbb454-ms1): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (grün, schwarz) und  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



**Abbildung 4.56.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $\text{NaFePO}_4$  (jbb454-ms2) mit geringerer Einwaage: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (grün, schwarz) und  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).

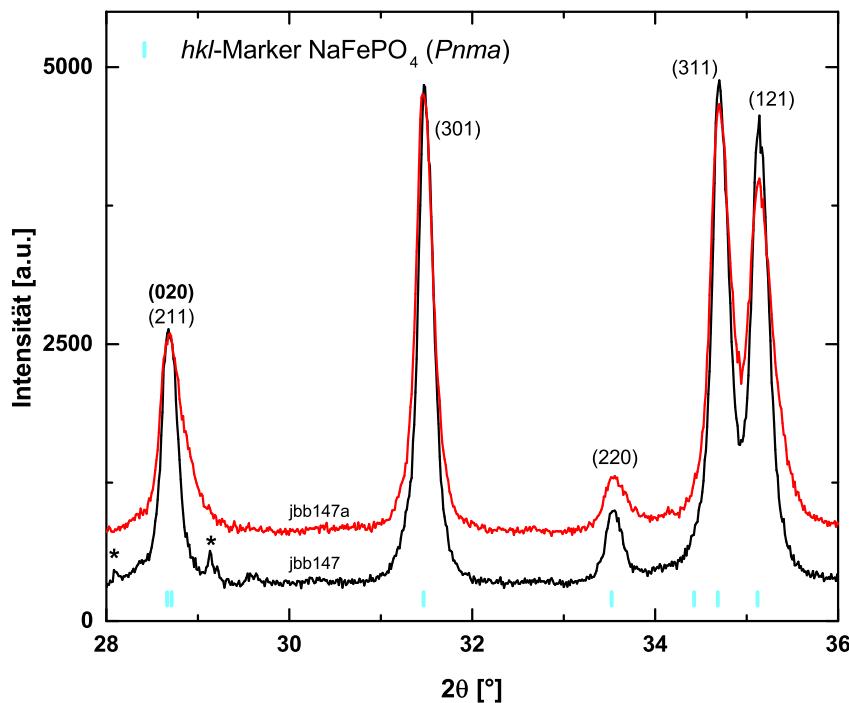
**Tabelle 4.40.:** Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen  $Na_yFePO_4$  gemäß eigener und Literaturdaten.

Probe	Dublett	Anteil [%]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Breite [mm/s]
jbb454	Fe <sup>2+</sup> (I)	80.2(7)	1.241(1)	2.724(3)	0.273(4)
	Fe <sup>2+</sup> (II)	6.3(5)	1.230(14)	2.002(31)	
	Fe <sup>3+</sup>	13.4(6)	0.364(10)	1.171(19)	0.309(25)
[136]	Fe <sup>2+</sup> (I)	93.2(3)	1.2284(5)	2.7494(10)	0.3348(16)

dass eine Diskrepanz von 5 bis 10% im Alkaligehalt nicht kompensiert werden kann, wodurch der Absorptionseinfluss eindeutig überwiegt. Des Weiteren ist natürlich nicht auszuschließen, dass eine Linearinterpolation des Zellvolumens zwischen den bekannten auftretenden Phasen im System  $FePO_4$ – $NaFePO_4$  eventuell nicht ganz der Realität entspricht. Das Dublett  $Fe^{2+}$ (I) zeigt eine hohe Ähnlichkeit zu den Literaturdaten. Dies stellt somit die klassische oktaedrische Koordination von  $Fe^{2+}$  in Triphylin dar. Des Weiteren wird im vorliegenden Fall ein geringer Anteil eines  $Fe^{2+}$ -Dubletts mit einer niedrigeren Quadrupolaufspaltung ( $QS \approx 2.0 \text{ mm/s}$ ) beobachtet. Hierbei handelt es sich entsprechend früherer Diskussionen von Mößbauerparametern wohl um eine stärker verzerrte lokale Umgebung des Fe-Atoms, wobei hier keine Zuordnung zu einer der verwendeten  $Na_yFePO_4$ -Fraktionen in der Rietveld-Verfeinerung gewagt wurde. Die Quadrupolaufspaltung des  $Fe^{3+}$ -Dubletts ist mit  $QS \approx 1.2 \text{ mm/s}$  niedriger als in reinem  $FePO_4$ , was ebenfalls für eine Variation oder Verzerrung der lokalen Umgebung spricht. Es sei hier darauf hingewiesen, dass auch bei Lu *et al.* [136] etwa 7%  $Fe^{3+}$  in der Zielverbindung  $NaFePO_4$  beobachtet werden. Hierzu wurden jedoch in besagter Publikation keine Mößbauerparameter angegeben. Als mögliche Ursache wird das Handhaben der Verbindung an Luft in Analogie zu Untersuchungen an  $LiFePO_4$  genannt, die die Entstehung bzw. Zunahme von  $Fe^{3+}$  durch Luftexposition beschreiben, die ebenfalls röntgenographisch mit einer Zellvolumenreduktion einhergeht [137]. Entsprechend kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch hier eventuell die Handhabung an Luft neben der unvollständigen Umsetzung, die durch die geringen Mengen  $FePO_4$  bestätigt wird, eine Rolle spielt.

Ein Waschversuch des Ansatzes jbb147 mit Ethylenglykol, das sich bei den Vanadaten als geeignetes Lösemittel für Polysulfide erwiesen hat, führt zum Auslaugen von Na aus der Triphylin-Verbindung. Dies ist, wie in Abbildung 4.57 dargestellt, insbesondere an einer Reflexverbreiterung und Asymmetrie von *b*-indizierten Reflexen zu erkennen. Neben geringen Mengen  $Fe_2P$ <sup>15</sup>, die aus dem Edukt resultieren, liegen ebenfalls geringe Mengen  $S_8$  als Nebenphase vor. Im Falle von jbb147 ist noch metastabiler  $\gamma$ - $S_8$  ( $P2/c$ ) zu erkennen, der sich bei der Messung von jbb147a bereits in  $\alpha$ - $S_8$  ( $Fddd$ ) umgewandelt hat. Dies ist in den Ausschnitten der Rietveld-Plots der beiden Ansätze im Anhang A.1 in Abbildung A.15 und Abbildung A.16 zu erkennen. Darüber hinaus ist zu sehen, dass sich jbb147 noch mit einer Phase  $Na_yFePO_4$  beschreiben lässt, wohingegen bei jbb147a nach dem Auswaschen drei Fraktionen notwendig sind. Eine Umsetzung von  $FePO_4$  mit NaBr führt zu keiner signifikanten

<sup>15</sup>Es wurde darauf verzichtet, die geringe Mengen  $Fe_2P$  (<1%) ( $P\bar{6}2m$ ) in den Abbildungen aufzuführen, da sich der Indikatorreflex der Phase jeweils außerhalb des dargestellten Bereiches befindet.



**Abbildung 4.57.:** Ausschnitt der Diffraktogramme des  $\text{NaFePO}_4$ -Ansatzes vor (jbb147, schwarz) und nach Waschen (jbb147a, rot) mit Ethyenglykol inklusive  $hkl$ -Marker der Phase  $\text{NaFePO}_4$  (cyan). Die Sternchen (\*) markieren die Nebenphase  $\gamma$ -S. Bei dem mehrfach indizierten Reflex kommt die Intensität hauptsächlich durch die fett gedruckte Indizierung zustande.

Interkalation von Na. Hier kann also im Gegensatz zu  $\text{I}_2$  und  $\text{NaI}$  durch Verwendung eines Überschusses das Redoxpotential nicht stark genug beeinflusst werden, um eine Reaktion zu ermöglichen. Eine zweimalige Desodiierung des Ansatzes jbb147a mit einem Überschuss an  $\text{Br}_2$  führt zu nahezu Na-freien  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  ( $\bar{y} = 0.02$ ). Die Metrikparameter der verfeinerten Fraktionen und die sich aus der Linearinterpolation des Zellvolumens zwischen  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  ergebenden mittleren Na-Gehalte sind in Tabelle 4.41 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass der mittlere Alkaligehalt nach erneuter Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  weiter sinkt. Na weist somit scheinbar eine langsamere Deinterkalationskinetik auf als Li, wie dies von Zhu *et al.* [16] berichtet wurde.

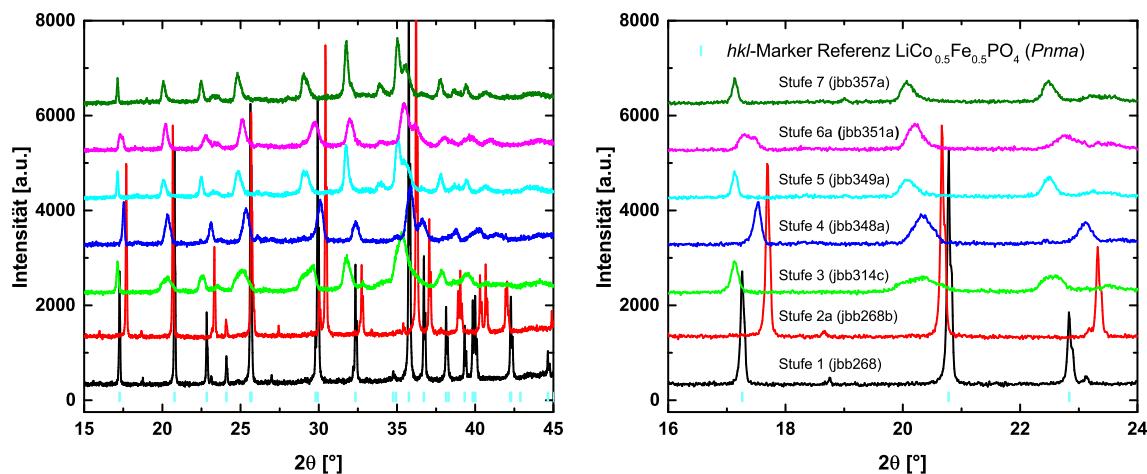
**Tabelle 4.41.:** Metrikparameter sowie mittlerer Na-Gehalt  $\bar{y}$  der Triphylin-Phasen  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  bei einmaliger (jbb291) bzw. zweimaliger Umsetzung (jbb291a) mit  $\text{Br}_2$ .

Ansatz	Phasenanteil [Gew.-%]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$V$ [Å $^3$ ]	$\bar{V}$ [Å $^3$ ]	mittlerer Na-Gehalt $\bar{y}$
jbb291	86.5(3)	9.8199(4)	5.7969(2)	4.7890(2)	272.56(2)	273.29	0.03
	13.5(3)	9.8715(19)	5.8424(11)	4.8196(10)	277.96(10)		
jbb291a	83.7(5)	9.8177(4)	5.7944(2)	4.7857(2)	272.24(2)	272.78	0.02
	16.3(5)	9.8480(15)	5.8299(9)	4.7992(8)	275.54(7)		

### 4.3.3. $Li_{(1-y)z}Na_{y,z}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$

Es wurden mehrere Versuchsreihen zur Synthese von  $t\text{-NaCo}_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ausgehend von  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  über einen zyklischen Redoxprozess, unter der Annahme des in Kapitel 2.3.2.5 in Abbildung 2.3 dargestellten Reaktionsschemas, durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse ist bereits in einer Publikation [138] zusammengefasst. Geringfügige Abweichungen von den veröffentlichten Alkaligehalten ergeben sich durch den Versuch einer besseren Anpassung.

In Abbildung 4.58 sind exemplarisch Ausschnitte der Diffraktogramme ausgewählter Synthesestufen der zweiten Versuchsreihe dargestellt. Zur Erinnerung sei hier erwähnt, dass in der ersten Versuchsreihe in den Sodiierungsstufen nur ein leichter Überschuss an  $Na_2S$  verwendet wurde, während in allen weiteren Versuchsreihen etwa die doppelt stöchiometrische Menge an  $Na_2S$  unter der Annahme der Zwischenstufen in Abbildung 2.3 verwendet wurde. Wie in Abbildung 4.58 zu erkennen ist, wird in den ersten beiden Stufen ein Produkt erhalten, das schmale Reflexe aufweist und sich entsprechend als Linienphase beschreiben lässt, wie dies für die ersten beiden Synthesestufen bereits in Kapitel 4.2.2.1 und Kapitel 4.2.3.1 gezeigt wurde. Beim ersten Sodiierungsschritt (Stufe 3) kommt es zu einer Reflexverbreiterung, die auch in den nachfolgenden Stufen nicht ganz verschwindet. Diese Verbreiterung ist durch das Vorhandensein von Triphylin-Phasen mit einem unterschiedlichen Li:Na-Verhältnis bedingt. Zur Auswertung wurde das in Kapitel 2.1.5.2 beschriebene Multifraktionenmodell mit 121 einzelnen Triphylin-Fraktionen  $Li_{(1-y)z}Na_{y,z}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (mit  $0 \leq y \leq 1$ ;  $0.5 \leq z \leq 1$ ) verwendet, die sich in ihrem Li:Na-Verhältnis und Gesamtalkaligehalt unterscheiden.<sup>16</sup> Das komplexe Modell ist notwendig, da sich die anisotrope Linienverbreiterung einiger Synthesestufen nicht durch eine einzige Phase beschreiben lässt, weder durch die Verwendung eines isotropen Modells noch eines anisotropen Modells für die Mikroverzerrung, wie dies im Programm TOPAS 5.0 mit dem Stephens Modell möglich ist. Darüber hinaus hat das hier vorliegende Modell einen stärkeren chemischen Bezug. Für einen Vergleich der Anpassung der drei Realbaumodelle auf eine der Synthesestufen und der drei verschiedenen Multifraktionenmodelle (11er-, 36er- und



**Abbildung 4.58.:** Ausschnitte der Diffraktogramme der zweiten Versuchsreihe zur Synthese von  $t\text{-NaCo}_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ .

<sup>16</sup>Für weitere Details zum Aufbau des Modells sei hier auf Kapitel 2.1.5.2 verwiesen.

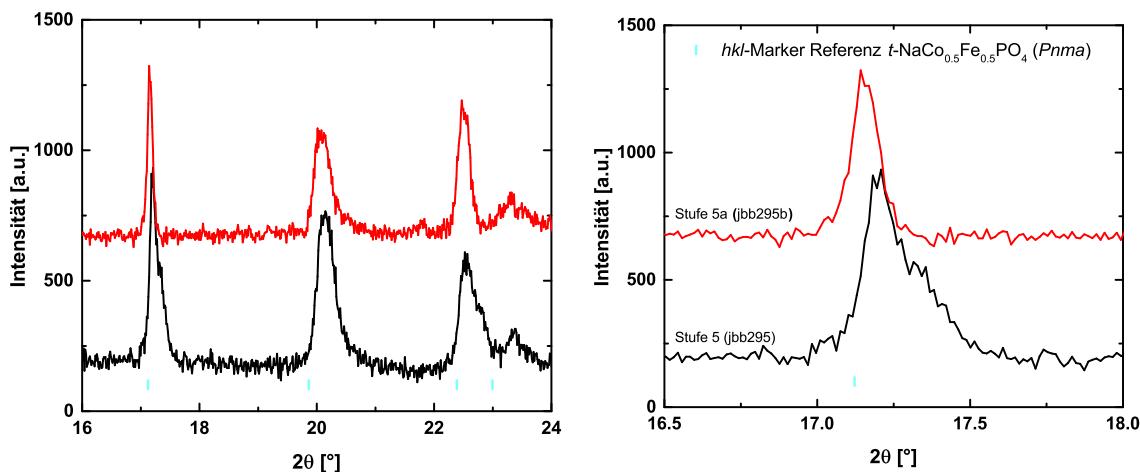
**Tabelle 4.42.:** Alkaligehalte der Triphylin-Phasen  $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  der ersten beiden Versuchsreihen nach dem 121 Fraktionenmodell in Abhängigkeit von der Synthesestufe.

Stufe/Reihe	1	2
1	$\text{Li}_{1.00}$	$\text{Li}_{1.00}$
2	$\text{Li}_{0.50}$	$\text{Li}_{0.50}$
3	$\text{Li}_{0.47}\text{Na}_{0.53}$	$\text{Li}_{0.47}\text{Na}_{0.53}$ <sup>a</sup>
4	$\text{Li}_{0.23}\text{Na}_{0.30}$	$\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.28}$
4a	—	$\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.28}$
5	$\text{Li}_{0.23}\text{Na}_{0.70}$	$\text{Li}_{0.26}\text{Na}_{0.74}$
5a	$\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.76}$	—
6	—	$\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.52}$
6a	—	$\text{Li}_{0.23}\text{Na}_{0.52}$
7	—	$\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.76}$

<sup>a</sup> Ein erneutes Umsetzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung.

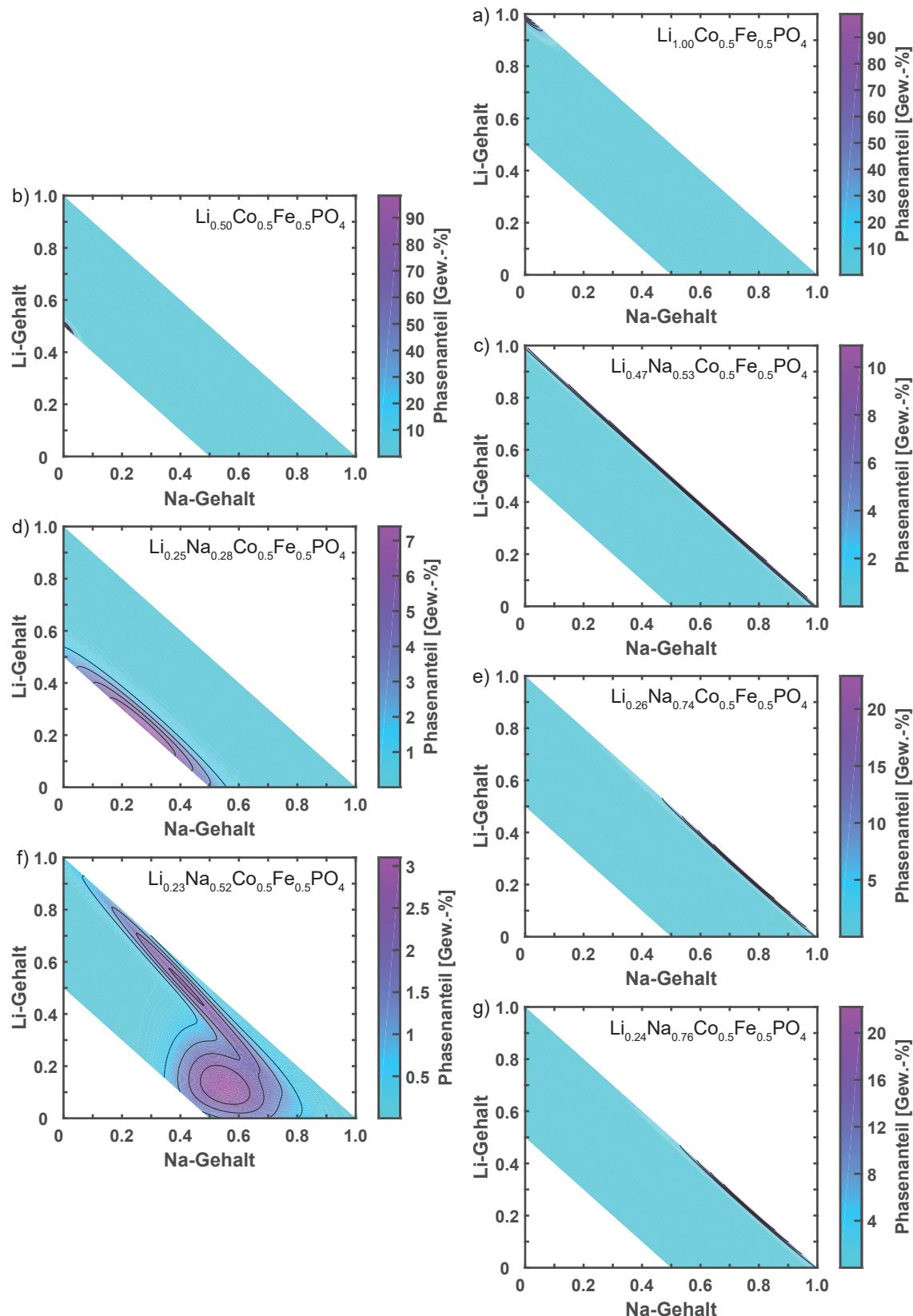
121er-Modell) sei hier auf die Publikation von Bauer *et al.* [138] verwiesen. In Tabelle 4.42 sind die sich aus dem 121-Fraktionenmodell gemäß dem Phasenanteil der einzelnen Fraktionen ergebenden Alkaligehalte der Triphylin-Phasen - sprich die mittleren Alkaligehalte - der verschiedenen Synthesestufen der ersten und zweiten Versuchsreihe zusammengefasst. Die Zusammensetzungen unterscheiden sich insgesamt nicht stark, geringfügige Abweichungen sind gegebenenfalls auf die Genauigkeit des Modells zurückzuführen. Am Auffälligsten ist, dass in der ersten Versuchsreihe im zweiten Sodiierungsschritt (Stufe 5) zunächst eine Triphylin-Phase erhalten wird, die nicht vollständig an Alkali gesättigt ist (Alkaligehalt  $< 1$ ). In Abbildung 4.59 ist ein Ausschnitt der beiden Diffraktogramme dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei jbb295 (Stufe 5, schwarz) der erste abgebildete Reflex zu höheren Beugungswinkeln verschoben ist und dass zusätzlich eine leichte Schulter zu höheren Beugungswinkeln zu erkennen ist (ähnlich wie beim dritten Reflex). Dies entspricht einem Anteil einer Triphylin-Fraktion mit einem kleineren Zellvolumen und somit einem geringeren Alkali- bzw. Na-Gehalt. Diese Ausläufer lassen sich durch das Modell - auch unter Verwendung von zwei bimodalen Gauß-Kurven - nicht hinreichend beschreiben. Es ist somit anzunehmen, dass eine exakte Vegard'sche Interpolation, wie diese im vorliegenden Modell verwendet wird, nicht ganz der Realität entspricht. Es liegen jedoch zu wenige Daten vor, um eine exaktere Beschreibung, beispielsweise durch das Auftreten einer Zwischenstufe  $\text{A}_{2/3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ , zu ermöglichen.<sup>17</sup> Durch erneutes Umsetzen mit einer geringen Menge an  $\text{Na}_2\text{S}$  verschwinden die Reflexausläufer und der Gesamtalkaligehalt kann auf 1 verfeinert werden (Stufe 5a). Aufgrund dieser Teilsodiierung (Stufe 5) wurde in den nachfolgenden Versuchsreihen mit Überschüssen an  $\text{Na}_2\text{S}$  gearbeitet. Eine Ursache für die Teilsodiierung könnte mit einem höheren Redoxpotential der Verbindung  $(\text{Li}, \text{Na})_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  im Vergleich zu  $(\text{Li})_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  zusammenhängen, bei der annähernd stöchiometrische Mengen  $\text{Na}_2\text{S}$  noch zur Bildung einer Phase mit gesättigtem Alkaligehalt ausgereicht haben. In

<sup>17</sup>Zur Erinnerung: Hinweise auf diese nicht einfache Linearität der Metrikparameter zeigen sich beispielsweise im System  $\text{FePO}_4$ – $\text{NaFePO}_4$  (siehe Kapitel 4.3.2).



**Abbildung 4.59.:** Ausschnitte der Diffraktogramme der zweiten (Teil-)Sodiierungsstufe der ersten Versuchsreihe zur Synthese von  $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ : erstmaliges Umsetzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  (schwarz, jbb295), erneutes Umsetzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  (rot, jbb295b) inklusive  $hkl$ -Marker der  $\text{NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Referenz ( $Pnma$ , cyan).

Tabelle 4.42 ist ebenfalls zu erkennen, dass im Falle der Dealkaliierungsschritte durch erneute Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  in den Synthesestufen 4(a) und 6(a) keine signifikante Veränderung der mittleren Zusammensetzung erzielt wurde. Eine genauere Betrachtung der Zusammensetzung der Triphylin-Phase(n) ausgewählter Synthesestufen ist in Abbildung 4.60 am Beispiel der zweiten Versuchsreihe dargestellt. Hierbei wurden die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Parameter der Gauß-Kurven in MATLAB übertragen und durch Interpolation der 121 Fraktionen mit ihren jeweiligen Phasenanteilen ein Konturplot erstellt. Das Modell passt für die ersten beiden Synthesestufen einen Phasenanteil von über 98 Gew.-% für eine einzige Fraktion an, wodurch sich entsprechend die Zusammensetzung  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ergibt. Dies ist in Abbildung 4.60a) entsprechend durch den hohen Phasenanteil (violette Farbverteilung) bei der Zusammensetzung mit einem Li ( $y = 0$ ;  $z = 1$  in  $\text{Li}_{(1-y) \cdot z}\text{Na}_{y \cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ) bzw. in Abbildung 4.60b) mit einem halben Li ( $y = 0$  und  $z = 0.5$ ) dargestellt. Es ist, wie bereits in Kapitel 4.2.3.1 erwähnt, bei den vorliegenden Bedingungen nicht möglich, Co zu oxidieren. Bei der Sodiierung der semi-delithiierten Verbindung  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  kommt es zu besagter Reflexverbreiterung. Wie in Abbildung 4.60c) zu erkennen ist, ergibt sich für die Triphylin-Phasen über das Modell, dass alle Fraktionen an Alkaliionen ( $z = 1$ ) gesättigt sind, diese unterscheiden sich hingegen in ihrem Li:Na-Verhältnis ( $0 \leq y \leq 1$ ). Das Maximum liegt hierbei bei einer Fraktion mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.40}\text{Na}_{0.60}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Für die Triphylin-Verbindung ergibt sich die mittlere Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.46}\text{Na}_{0.54}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Eine Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  liefert, wie in Abbildung 4.60d) dargestellt, eine Verbindung mit der mittleren Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.28}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  anstelle der erwünschten Zielstöchiometrie  $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Es werden nicht nur Li-Ionen, sondern unselektiv Alkaliionen deinterkaliert. Durch erneutes Umsetzen mit  $\text{Br}_2$  wird keine signifikante Änderung der Zusammensetzung erzielt. Im Rahmen der Genauigkeit des Modells kann davon ausgegangen werden, dass Fe vollständig oxidiert und somit insgesamt ein halbes Alkaliion deinterkaliert wurde. Bei der nachfolgenden Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  wird entsprechend keine Li-freie Triphylin-Verbindung



**Abbildung 4.60.:** Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen  $\text{Li}_{(1-y) \cdot z} \text{Na}_{y \cdot z} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$  basierend auf den Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung des 121er-Modells für die a) erste, b) zweite, c) dritte, d) vierte, e) fünfte, f) sechste und g) siebte Synthesestufe.

erhalten, sondern eine der mittleren Zusammensetzung  $Li_{0.26}Na_{0.74}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . Bei dem Versuch durch einen weiteren Redoxzyklus den Na-Gehalt der Verbindung zu erhöhen, wurde im Oxidationsschritt festgestellt, dass trotz zweimaliger Umsetzung mit  $Br_2$ , wie in Abbildung 4.60f) dargestellt, keine vollständige Oxidation des Fe mehr möglich war und scheinbar nahezu selektiv Na deinterkaliert wurde.<sup>18</sup> Gemäß dem Modell ergibt sich eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.23}Na_{0.52}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . Beim zweimaligen Umsetzen mit  $Br_2$  konnte scheinbar der Li-Gehalt von etwa 0.25 auf 0.23 verringert werden. Dementsprechend konnte im darauf folgenden Sodierungsschritt (Stufe 7) keine Triphylin-Verbindung erhalten werden, die sich signifikant von der vorherigen Stufe (5) unterscheidet. Die genaue Ursache für diese Blockade ist nicht bekannt. Es ist möglich, dass das größere Na die Diffusionswege durch die Ausbildung einer Art Schale um eine Li-reichen Kern blockiert und deshalb auch bevorzugt deinterkaliert wird.

Der Einfluss eines Alterungsprozesses auf die Proben wird nachfolgend exemplarisch am Beispiel der dritten Synthesestufe der zweiten Versuchsreihe aufgezeigt (jbb314c). Die Proben des zyklischen Syntheseprozesses enthalten neben den Triphylin-Phasen, sobald ein Sodierungsschritt erfolgt ist, auch häufig Sulfate [ $LiNaSO_4$  ( $P31c$ ), ( $Li, Na$ ) $SO_4$  ( $Cmcm$ ) bzw. ( $Li, Na$ ) $SO_4$  ( $Fddd$ )] oder Sulfit  $Na_2SO_3$  ( $P\bar{3}$ ) und bei inerter Aufarbeitung und Probenmessung (Poly-)Sulfide wie  $Na_2S$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $\alpha$ - $Na_2S_2$ ,  $\beta$ - $Na_2S_2$ . Da die Sulfate auch entstehen, wenn nach einer Inertmessung die überschüssigen Sulfide an Luft mit EtOH ausgewaschen wurden, ist es möglich, dass die kurze Kontaktzeit an Luft oder gegebenenfalls unvollständiges Auswaschen der eventuell in geringen Konzentrationen auch amorph vorliegenden Sulfide ausreicht, um diese bei Lagerung an Luft zu den Sulfaten zu oxidieren. Bei längerem Lagern an Luft (jbb314c+16 mon) kristallisieren diese teilweise (besser) aus und die Triphylin-Phase verändert unter Umständen sogar ihre Zusammensetzung. Das Auswaschen der Sulfate (jbb314d: Behandlung mit entionisiertem  $H_2O$ ,  $CS_2$  und EtOH) sowie das anschließende Lagern an Luft (jbb314d+3 mon) führt scheinbar ebenfalls zu einer Veränderung der Triphylin-Phase, wie nachfolgend gezeigt wird. Die sich aus der Anpassung des Modells ergebenden Li:Na-Verhältnisse und die sich aus der Elementanalytik ergebende Zusammensetzung der ausgewaschenen Probe sind in Tabelle 4.43 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass der Alkaligehalt, der über das Fraktionenmodell ausgewiesen wird, tendenziell leicht sinkt. Jedoch für alle Probenzustände

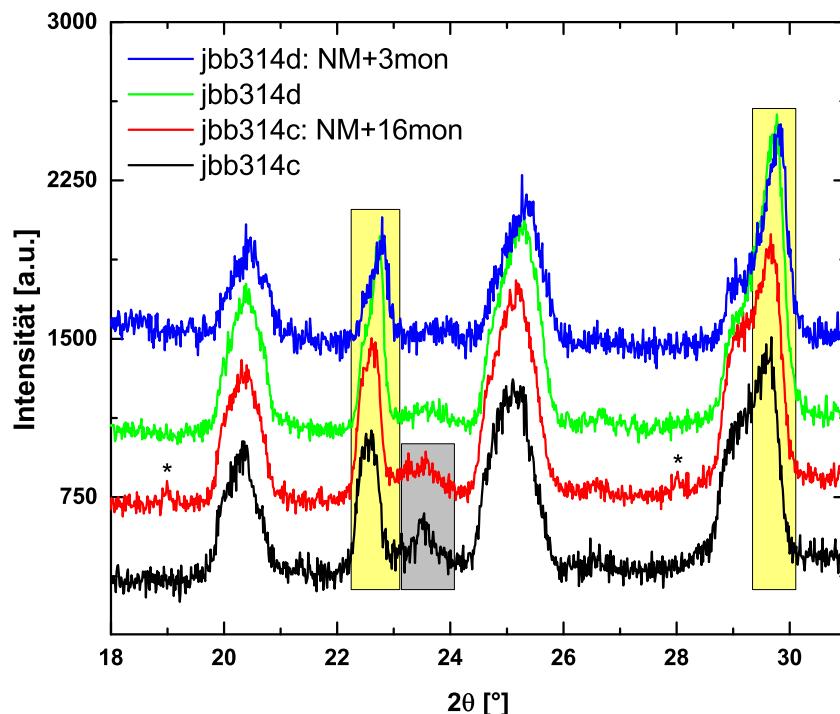
**Tabelle 4.43.:** Alkaligehalte der dritten Synthesestufe der zweiten Synthesereihe nach unterschiedlicher Alterungsdauer.

Ansatz	Li-Gehalt	Na-Gehalt
jbb314c	0.47	0.53
jbb314c: NM+16 mon	0.48	0.52
jbb314d <sup>a</sup>	0.49	0.49
jbb314d: NM+3 mon	0.49	0.48

<sup>a</sup> ICP-MS:  $Li_{0.51}Na_{0.43}Co_{0.5}Fe_{0.5}P_{0.98}(O_4)$ .

<sup>18</sup>Es wurde nicht ausgetestet, ob eine noch längere Oxidationsdauer eventuell zur vollständigen Oxidation des Fe führt.

recht ähnlich ist. Im Gegensatz hierzu steht der elementanalytische Befund bei dem, bei Normierung auf einen Gesamtübergangsmetallgehalt von 1, mit einem Alkaligehalt von 0.94 ein etwas stärkeres Alkalidefizit ausgewiesen wird. Darüber hinaus liefert Mößbauerspektroskopie an der Nachmessung von jbb314d einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt von etwa 13%, was ebenfalls einem Alkaligehalt von 94% entspricht. Diese leichte Diskrepanz zwischen den Methoden lässt sich auf verschiedene Einflussfaktoren zurückführen. Zum einen wurden die Na-haltigen Referenzen des Modells aufgrund von fehlenden Literaturdaten und aufgrund der unselektiven Deinterkalation von Alkaliionen nicht an reinen Na-haltigen Verbindungen bestimmt, sondern an den hier vorliegenden Proben. Somit könnten diese gegebenenfalls bereits  $\text{Fe}^{3+}$  enthalten bzw. ein zu geringes Zellvolumen für  $\text{Na}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $y = 0.5, 1$  ausweisen und somit den Gesamtalkaligehalt überschätzen. Zum anderen stellen die in Abbildung 4.61<sup>19</sup> gelb unterlegten Bereiche der Diffraktogramme der unterschiedlichen Alterungszustände von jbb314c bzw. jbb314d Reflexintensitäten dar, die mithilfe des Fraktionenmodells nicht hinreichend beschrieben werden können. Es ist zu erkennen, dass die Reflexintensität bei etwa  $29^\circ 2\theta$  mit zunehmender Alterung stark zunimmt, während bei etwa  $22^\circ 2\theta$  erst durch die Lagerung an



**Abbildung 4.61.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der dritten Synthesestufe der zweiten Versuchsreihe  $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Messung direkt nach Synthese (jbb314c, schwarz), nach 16-monatiger Alterung an Luft (jbb314c+16 mon, rot), nach Auswaschen der Nebenphasen (jbb314d, hellgrün) und nach erneuter dreimonatiger Alterung an Luft (jbb314d+3 mon, blau). Mit Sternchen (\*) sind die Hauptreflexe der Nebenphase  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Fd}\bar{d}d$ ) markiert. Der grau unterlegte Bereich stellt neben der Triphylin-Phase eventuell auch schlecht kristallines  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $P\bar{3}$ ) bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Cmcm$ ) dar. Die gelb unterlegten Bereiche markieren Reflexe, deren rechte Schulter sich nicht mehr gut mit dem Fraktionenmodell anpassen lassen.

<sup>19</sup>Die Intensität von jbb314c und jbb314d+3 mon wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 erhöht.

Luft eine zusätzliche Reflexintensität entsteht (rote Kurve), die durch den Auswaschvorgang (grüne Kurve) noch verstärkt wird.

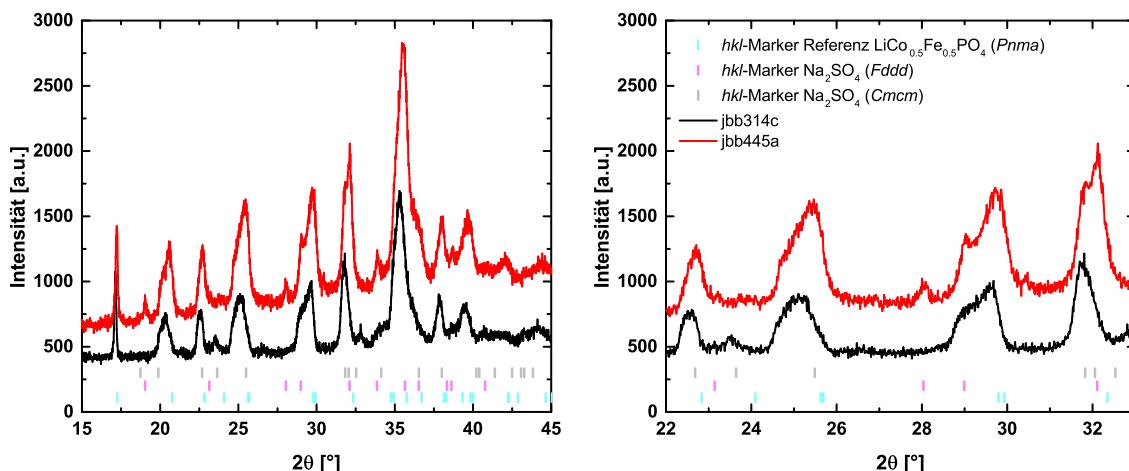
Die Produkte der fünften Synthesestufe der ersten (jbb295d) und zweiten (jbb349b) Versuchsreihe wurden analog mittels ICP-MS und Mößbauerspektroskopie untersucht. Bei Normierung auf einen Gesamtübergangsmetallgehalt von 1 ergeben sich elementanalytisch die mittleren Zusammensetzungen  $Li_{0.33}Na_{1.04}Co_{0.48}Fe_{0.52}P_{1.04}O_4$  und  $Li_{0.29}Na_{0.90}Co_{0.45}Fe_{0.55}P_{1.07}O_4$ , während gemäß Mößbauerspektroskopie ein  $Fe^{3+}$ -Gehalt von 14% bzw. 31% ausgewiesen wird, was einen Alkaligehalt von 93% und 84% bedingen würde. Der hohe elementanalytisch bestimmte Alkaligehalt lässt vermuten, dass trotz des Waschvorganges amorphe Phasen, möglicherweise auch Alkaliphosphate, enthalten sind. Der geringe ausgewiesene Li-Gehalt unterstreicht jedoch die Anreicherung von Na in der Triphylin-Phase. Des Weiteren scheint es zu einer Verarmung an Co zu kommen, hierauf wird später bei der Diskussion der Versuchsreihe mit intermediärem Kugelmahlen der an Alkaliionen gesättigten Triphylin-Verbindungen näher eingegangen. Der Effekt, dass durch Lagerung an Luft Fe in der Triphylin-Verbindung mit der Zeit oxidiert wird, wurde bereits in Kapitel 4.3.2 erwähnt. Da Mößbauerspektroskopie wesentlich sensitiver auf die Anwesenheit von  $Fe^{3+}$  reagiert als Röntgenbeugung, müssten Messungen direkt nach der Synthese und bei Lagerung unter Inertbedingungen durchgeführt werden, um zu bestimmen, ob die großen Mengen  $Fe^{3+}$  allein synthetisch/auswertetechnisch (Fraktionenmodell) bedingt sind oder größtenteils auf die Alterung an Luft bzw. den Auswaschvorgang zurückzuführen sind. Wie in Kapitel 2.1.6 erwähnt, stand die Mößbauerspektroskopie erst gegen Ende der Arbeit und überwiegend zeitlich lange nach der Synthese der Proben zur Verfügung. Die Anpassung der Mößbauerspektren sind im Anhang A.1 in den Abbildungen A.25 (jbb314d), A.26 (jbb295d) und A.27 (jbb349b) dargestellt. Die erhaltenen Parameter der angepassten Dubletts sind in Tabelle 4.44 aufgeführt. Die Isomerieverschiebungen der  $Fe^{2+}$ -Dubletts sind etwas höher und die Quadrupolaufspaltungen etwas niedriger als die in dieser Arbeit beschriebenen Werte für  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (jbb257). Der gleiche Effekt ist beim Übergang von  $NaFePO_4$  zu  $LiFePO_4$  zu beobachten. Bei jbb314d und jbb295d konnte ein zweites  $Fe^{2+}$ -Dublett mit etwas geringerer Quadrupolaufspaltung angepasst werden. Dies ist vermutlich erneut auf eine unterschiedliche lokale Umgebung des Fe zurückzuführen. Im Falle von jbb349b konnte ein derartiges Dublett nicht beobachtet werden. Wie bereits erwähnt, wurde bei allen Proben auch ein charakteristisches Dublett für  $Fe^{3+}$  beobachtet. Die geringen Quadrupolaufspaltungen werden in der Literatur bei (nichtstöchiometrischem/defektreichem)  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [111] und  $LiFePO_4$  [110]  $Fe^{3+}$  auf der Alkaliposition zugeordnet. Ein derartiges „*anti site mixing*“ konnte anhand der Diffraktogramme nicht als signifikant nachgewiesen werden.

Es wurde eine weitere Versuchsreihe unternommen, in der vor jeder Synthesestufe mit einem formellen Alkaligehalt von 1 („ $Li_1$ “, „ $Li_{0.5}Na_{0.5}$ “ sowie „ $Na_1$ “), also somit vor jedem Dealkalierungsschritt, die Probe 2 h kugelmahlen wurde, um die Reaktivität zu erhöhen und gegebenenfalls die Blockade durch die Na-Ionen zu minimieren. Hierbei liefern die ersten beiden Synthesestufen gemäß dem Multifraktionenmodell analog zu den bisherigen Versuchen  $Li_{1.00}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  und  $Li_{0.50}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . In den nachfolgenden Synthesestu-

**Tabelle 4.44.:** Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen  $\text{Li}_{(1-y),z}\text{Na}_{y,z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ .

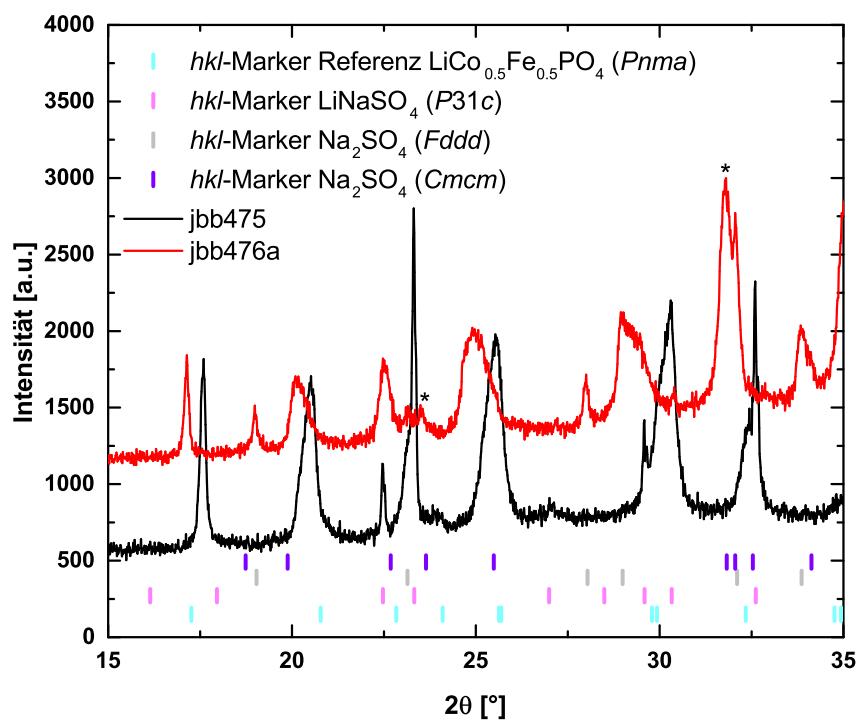
Probe	Dublett	Anteil [%]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	Breite [mm/s]
jbb314d	Fe <sup>2+</sup> (I)	65.0(35)	1.225(1)	2.938(9)	0.248(6)
	Fe <sup>2+</sup> (II)	22.0(37)	1.225(4)	2.721(28)	
	Fe <sup>3+</sup>	13.0(11)	0.479(12)	0.757(21)	0.347(29)
jbb295d	Fe <sup>2+</sup> (I)	44.9(20)	1.229(2)	2.947(8)	0.216(5)
	Fe <sup>2+</sup> (II)	41.1(20)	1.227(2)	2.734(10)	
	Fe <sup>3+</sup>	14.0(9)	0.475(18)	0.685(30)	0.447(44)
jbb349b	Fe <sup>2+</sup>	68.8(5)	1.226(1)	2.853(3)	0.304(4)
	Fe <sup>3+</sup>	31.2(5)	0.416(6)	0.654(10)	0.458(16)

fen werden mit  $\text{Li}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (Stufe 3a),  $\text{Li}_{0.33}\text{Na}_{0.21}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (Stufe 4),  $\text{Li}_{0.38}\text{Na}_{0.62}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (Stufe 5a) und  $\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.32}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (Stufe 6) mit Ausnahme der letzten Stufe Triphylin-Verbindungen mit einem wesentlich höheren Li-Gehalt erzielt. Darüber hinaus wird immer noch unselektiv Alkalimetall deinterkaliert, aber es scheint im Gegensatz zur analogen Stufe in der zweiten Syntheserie bei Stufe 6 auf den ersten Blick nicht zu einer Hemmung der Fe-Oxidation gekommen zu sein. Wie in Abbildung 4.62 zu erkennen ist, weist der Ansatz jbb445a (Stufe 3a) tatsächlich einen höheren Anteil Li-reicher Fraktionen auf als der vergleichbare Ansatz der zweiten Syntheserie jbb314c, was an der höheren Reflexintensität hin zu größeren Beugungswinkeln zu erkennen ist. Das Kugelmahlen von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  führt jedoch nicht dazu, dass eine schmalere Verteilungsbreite der unterschiedlichen Fraktionen erhalten wird. Darüber hinaus ist gut kristallines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu erkennen. Dies ist jedoch in diesem Fall nicht alleine auf den Kugelmahlprozess zurückzuführen, sondern auf die Lagerdauer von etwa sechs Wochen an Luft, bevor die Probe (jbb445) vor



**Abbildung 4.62.:** Ausschnitte der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von  $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ohne intermediäres Kugelmahlen zur Erhöhung der Reaktivität (jbb314c, schwarz) und mit intermediärem Kugelmahlen (jbb445a, rot) inklusive  $hkl$ -Marker ausgewählter Phasen: Referenz  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ , cyan),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Fddd$ , magenta) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Cmcm$ , hellgrau).

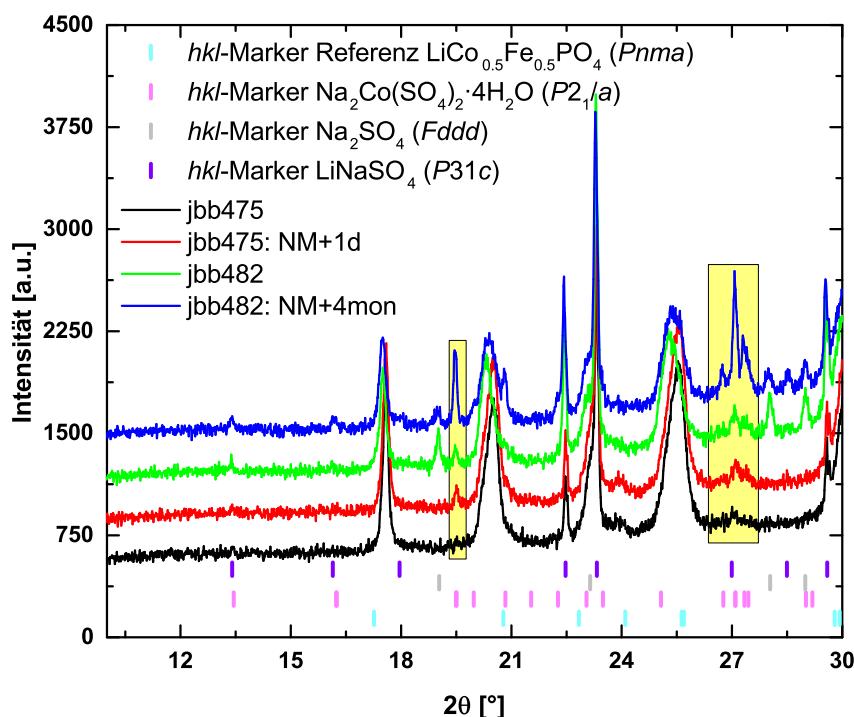
erneuter Umsetzung mit  $Br_2$  kugelmahlen wurde. Vor der sechswöchigen Lagerungsdauer wies der Ansatz noch keine sichtbare Sulfat-Nebenphase auf und die mittlere Zusammensetzung wurde über das Fraktionenmodell zu  $Li_{0.55}Na_{0.45}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  bestimmt. Für die höheren Li-Gehalte der Verbindungen können zwei Mechanismen verantwortlich sein. Zum einen kann der bereits vor der Lagerungsdauer erhöhte Li-Gehalt mit einer amorphen Phase auf Triphylin-Basis und zum anderen mit der Li-Anreicherung der Triphylin-Phase durch Auskristallisieren von  $Na_2SO_4$  zusammenhängen. Die Ausbildung einer amorphen Phase durch einen Kugelmahlprozess sind im Arbeitskreis bekannt. Im hier vorliegenden Fall geschieht dies scheinbar röntgenographisch undetektiert. Die amorphe Triphylin-Phase verarmt während der Umsetzung unter Rückfluss scheinbar an Li und reichert Na an, während bei der kristallinen Phase der umgekehrte Prozess abläuft. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass es bei den späteren Reaktionsstufen eventuell zu einem Ionenaustausch von Na gegen Li durch vorhandenes  $LiNaSO_4$  kommt. Wie in Abbildung 4.63 zu erkennen ist, liegen im Falle von jbb475 (Alkaligehalt  $\approx 0.5$ ) noch große Mengen  $LiNaSO_4$  ( $\approx 12$  Gew.-%) vor, während nach dem Sodierungsschritt (jbb476a) große Mengen Li-freies  $Na_2SO_4$  ( $\approx 18$  Gew.-%) beobachtet werden. Eine Teillöslichkeit der Sulfate in  $CH_3CN$  unter Rückfluss kann nicht ausgeschlossen werden. Bei der zweiten Desodierungsstufe (Stufe 6) sieht es zunächst so aus, als wäre es im Gegensatz zum Ansatz jbb351(a) der zweiten Versuchsreihe nicht zu einer Blockade durch Na gekommen. Es scheint in der Tat zu einer relativ vollständigen Oxidation



**Abbildung 4.63.:** Ausschnitt der Diffraktogramme zur Synthese von  $t\text{-}Na_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (jbb475, schwarz) und  $t\text{-}NaCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (476a, rot) inklusive  $hkl$ -Marker ausgewählter Phasen: Referenz  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $Pnma$ , cyan),  $LiNaSO_4$  ( $P31c$ , magenta),  $Na_2SO_4$  ( $Fddd$ , hellgrau) und  $Na_2SO_4$  ( $Cmcm$ , violett). Die Sternchen (\*) markieren die Hauptreflexe von  $Na_2SO_4$  ( $Cmcm$ ).

von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  gekommen zu sein. Dies legt unter anderem die Farbe des Ansatzes nahe. Während die unvollständige Oxidation von Fe im Ansatz jbb351(a) durch eine mittelgrüne Farbe des Produktes angezeigt wurde, wies der Ansatz jbb482 eher eine ockerfarbene Färbung auf. Das Fraktionenmodell passt mit der bereits erwähnten mittleren Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.32}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  auch in etwa einen Alkaligehalt von 0.5 an. Für eine Nachmessung nach vier Monaten liefert das Fraktionenmodell mit  $\text{Li}_{0.31}\text{Na}_{0.27}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  scheinbar eine mittlere Zusammensetzung, die im Vergleich zu vorher durch ein Li-Anreicherung und eine Na-Verarmung gekennzeichnet ist.

Eine genaue Betrachtung der Diffraktogramme in Abbildung 4.64 und eine elementanalytische Untersuchung des ausgewaschenen, gealterten Ansatzes zeigen jedoch, dass es zu einer Verarmung der Triphylin-Phase an Co durch die Bildung von  $\text{Na}_2\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (gelb unterlegte Bereiche) gekommen ist. Elementanalytisch ergibt sich bei Normierung auf einen Übergangsmetallgehalt von 1 eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.23}\text{Na}_{0.14}\text{Co}_{0.32}\text{Fe}_{0.68}\text{P}(\text{O}_4)$ . Es ist zu erkennen, dass das Fraktionenmodell einen höheren Li-Gehalt ausweist, da nur somit die geringeren Zellvolumina angepasst werden können, die durch die Auslagerung des größeren  $\text{Co}^{2+}$  [ $r^{(\text{VI})\text{Co}^{2+}} = 0.780 \text{ \AA}$ ] und somit die Anreicherung des kleineren  $\text{Fe}^{3+}$  [ $r^{(\text{VI})\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$ ] erhalten werden. Die Co-haltige Nebenphase war bereits bei der Erstmessung des Ansatzes jbb482 (hellgrüne Kurve) neben der großen Menge an Alkalisulfaten zu erkennen und der Anteil ist mit der Lagerungsdauer noch weiter angestiegen (von etwa 3 Gew.-% auf 13 Gew.-%).



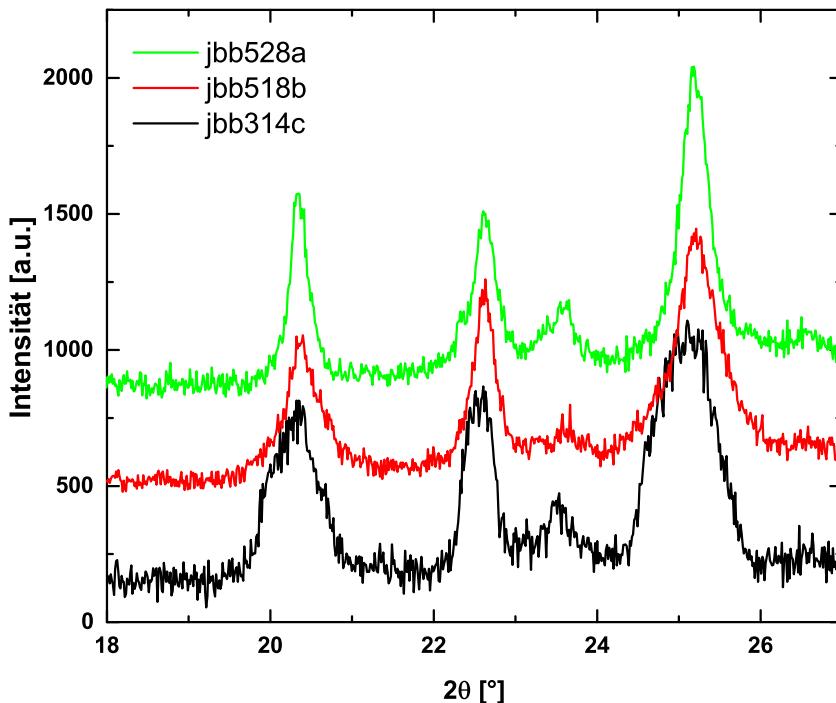
**Abbildung 4.64.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von  $t\text{-Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Synthesestufe 4 mit Nachmessung nach einem Tag (schwarz, rot) und Synthesestufe 6 mit Nachmessung nach vier Monaten (hellgrün, blau), inklusive  $hkl$ -Marker ausgewählter Phasen: Referenz  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ , cyan),  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $P2_1m$ , magenta) und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Fddd$ , hellgrau) und  $\text{LiNaSO}_4$  ( $P31c$ , violett). Die gelb unterlegten Bereiche markieren die Hauptreflexe von  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Bereits bei der ersten Desodierungsstufe konnten bei einer Nachmessung nach einem Tag (rote Kurve, jbb475: NM+1d) geringe Mengen dieser Phase (etwa 2 Gew.-%) beobachtet werden. Die Phase konnte jedoch erst im Nachhinein mithilfe der elementanalytisch bestimmten Verarmung an Co identifiziert werden.

Die Ansätze der Syntheseversuche von  $Na_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  (Stufe 4 und Stufe 6) der ersten beiden Versuchsreihen zeigten bei Messungen nach einem Tag noch kein  $Na_2Co(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Bei einer exemplarischen Nachmessung nach mehreren Monaten an einer der Proben konnte die Phase hingegen nachgewiesen werden. Die Ansätze mit intermediärem Kugelmahlen zeigen mit zunehmender Synthesestufe wesentlich größere Mengen an gut kristallinem Alkalisulfat. Es ist anzunehmen, dass die Reaktivität der offensichtlich teils amorph vorliegenden Polysulide und die Instabilität einer Na-haltigen semi-alkaliierten Phase  $A_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  durch Kugelmahlen gefördert wird. Damit die Triphylin-Stöchiometrie erhalten bleibt, müssten sich bei der Co-Verarmung ebenfalls Alkaliphosphate bilden. Diese liegen vermutlich amorph vor. Bei der Lagerung von Na-haltigen Triphylin-Verbindungen mit einem Alkaligehalt von etwa 1 wird mit der Zeit nur eine Kristallisation von Alkalisulfaten, nicht jedoch von Übergangsmetallsulfaten beobachtet. Es ist anzunehmen, dass eine derartige Instabilität durch die Abwesenheit von Schwefel minimiert werden kann. Bei weiterführenden Versuchen ist es somit essentiell, auf ein vollständiges Auswaschen möglicher Reste an Polysulfid und Schwefel zu achten und die Bildung von Sulfaten, die nur durch Waschen mit  $H_2O$  entfernt werden können, durch Aufarbeiten unter Inertbedingungen (Ausschließen der Anwesenheit von  $O_2$ ) zu vermeiden. Darüber hinaus sollten die Proben inert gelagert werden, da die Autoxidation von Na-freiem  $LiFePO_4$  an Luft auch ohne die Anwesenheit von basischen Verbindungen wie Sulfiden in der Literatur bekannt [137] ist.

Um eine noch höhere Reaktivität der Triphylin-Phase zu erzielen und den Einfluss der Kristallitgröße auf die Reaktivität und die Deinterkalation zu untersuchen, wurde ebenfalls nanokristallines Material aus einer Hydrothermalsynthese dem zyklischen Reaktionszyklus unterworfen. Hierbei ist auffällig, dass bei Anwendung des Fraktionenmodells auf die erste und zweite Synthesestufe nur ein Li-Gehalt von etwa 98% bzw. ein etwas erhöhter Li-Gehalt von etwa 52% ausgewiesen wird. Dies hängt damit zusammen, dass, wie in Kapitel 4.2.4.5 und 4.2.5 beschrieben, vermutlich aufgrund des Einbaus von  $OH^-$  insbesondere die *b*-Achse der Triphylin-Verbindung nicht zu klassisch festkörperchemisch dargestellten und delithiierten Produkten passt. Dies führt dazu, dass im Falle der Synthesestufe  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  auch Fraktionen mit einem geringeren Li-Gehalt und im Falle von  $Li_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  auch Fraktionen mit einem etwas höheren Li-Gehalt einen gewissen Anteil haben. Wie in Abbildung 4.65<sup>20</sup> zu erkennen ist, wird bei der Verwendung von nanokristallinem Ausgangsmaterial im ersten Sodierungsschritt eine geringere Verteilungsbreite (rote und grüne Kurve) erhalten als bei der Verwendung von festkörperchemisch dargestelltem Ausgangsprodukt (schwarze Kurve). Das Fraktionenmodell liefert für beide Ansätze eine ähnliche mittlere Zusammen-

<sup>20</sup>Die Intensität von jbb314c wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 erhöht.

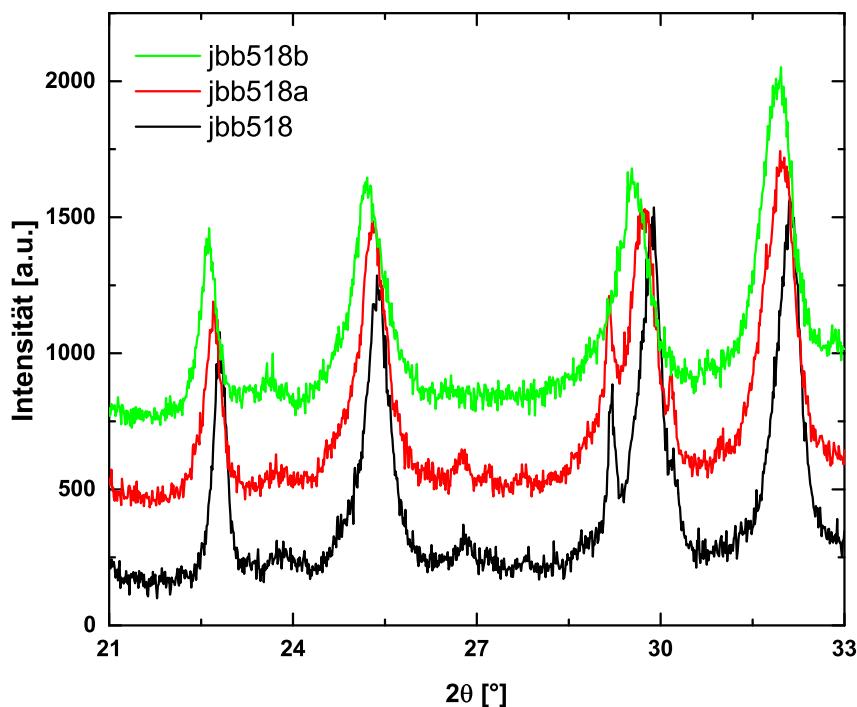


**Abbildung 4.65.:** Vergleich der Diffraktogramme zur Synthese von  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  in Abhängigkeit des eingesetzten Edukts: Verwendung von festkörperchemisch dargestelltem (jbb314c, schwarz) bzw. hydrothermal dargestelltem Ausgangsmaterial (jbb518b+jbb528a, rot+hellgrün).

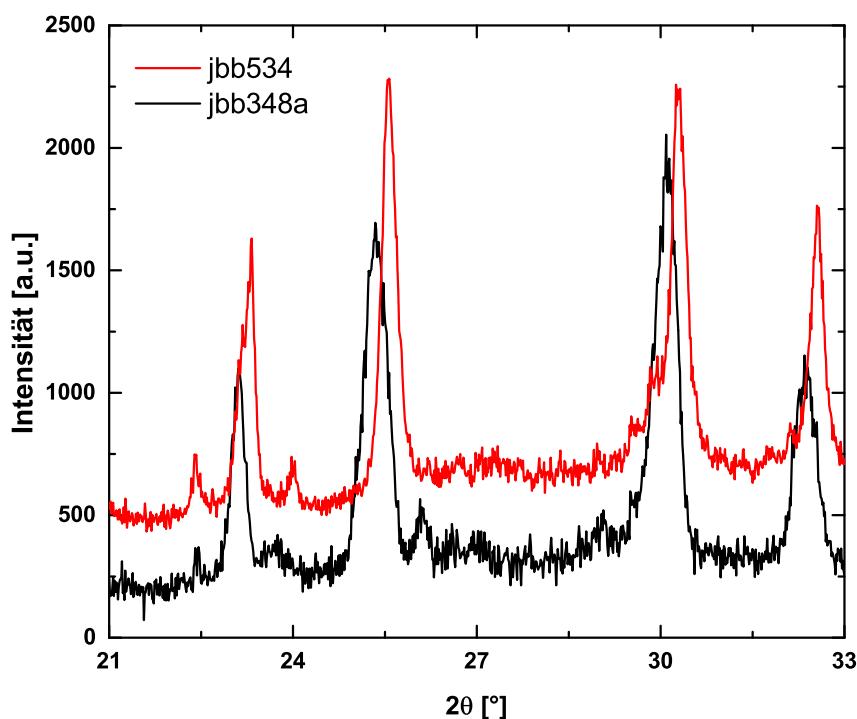
setzung von  $\text{Li}_{0.57}\text{Na}_{0.43}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb518b) und  $\text{Li}_{0.56}\text{Na}_{0.43}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb528a).<sup>21</sup> Ob der erhöhte Li-Gehalt real ist oder mit der möglichen Hydroxideinlagerung und der damit veränderten *b*-Achse zusammenhängt, kann nicht sicher gesagt werden. Es ist ebenfalls unklar, weshalb im Falle von jbb518b im Vergleich zu jbb528a der (111)- und der (301)-Reflex leicht verbreitert sind. Beim Syntheseversuch von  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wurde im Falle von jbb518b das Edukt zweimal mit einem Überschuss an NaI und anschließend mit  $\text{Na}_2\text{S}$  umgesetzt, da mit NaI trotz Verwendung eines steigenden Überschusses (10 mol-% zu etwa 2.5-fachem Überschuss), wie in Abbildung 4.66 zu erkennen ist, keine vollständige Umsetzung erzielt werden konnte. Ebenfalls auffällig ist, dass die unbekannte Nebenphase aus dem Edukt ( $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ) nach der Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  nicht mehr sichtbar ist (hierzu später mehr). Bei der Umsetzung von jbb528a mit  $\text{Br}_2$  wird, statt der erhofften bevorzugten Deinterkalation von Li durch die kürzeren Diffusionswege in der Probe und die geringere Verteilungsbreite im Edukt, eine klare Bevorzugung der Deinterkalation von Na beobachtet, wie in Abbildung 4.67<sup>22</sup> im Vergleich mit der entsprechenden Stufe der zweiten Synthesereihe anhand der Reflexverschiebung zu höheren Beugungswinkeln zu erkennen ist. Es wird eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.08}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erzielt, wodurch bei erneuter Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$

<sup>21</sup>Zur Erinnerung: Gemäß Fraktionenmodell ergab sich für den Ansatz jbb314c eine Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.47}\text{Na}_{0.53}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Bei jbb528 ergab sich nach einmaliger Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  kein signifikant unterschiedliches Ergebnis. Es ist also davon auszugehen, dass es - zumindest im vorliegenden Fall - nicht zu einem Ionenaustausch von Li gegen Na kommt.

<sup>22</sup>Die Intensität von jbb348a wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 erhöht.

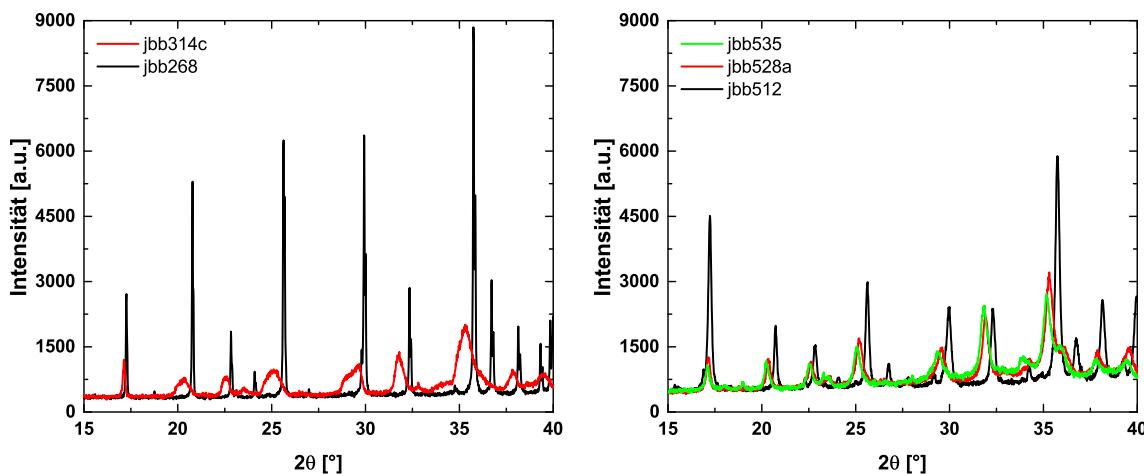


**Abbildung 4.66.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von  $Li_{0.5}Na_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  aus  $Li_{0.5}Na_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  mit steigendem Na-Gehalt durch zweimalige Umsetzung mit NaI (jbb518, schwarz und jbb518a, rot) bzw. Umsetzung mit  $Na_2S$  (jbb518b, hellgrün).



**Abbildung 4.67.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von  $t\text{-}Na_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ausgehend von festkörperchemisch (jbb348a, schwarz) bzw. hydrothermal (jbb534) dargestelltem  $LiCo_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ .

mit  $\text{Li}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  nur ein geringfügig höherer Sodiierungsgrad erhalten werden konnte als bereits in der dritten Synthesestufe. Obwohl die Ansätze gründlich mit EtOH und ebenfalls zur Entfernung von Schwefel mit  $\text{CS}_2$  gewaschen wurden, können röntgenographisch geringe Mengen an Alkalisulfit und -sulfat nicht ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wird ab der ersten Sodiierungsstufe, wie in Abbildung 4.68<sup>23</sup> zu erkennen ist, ein zunehmender amorpher Untergrund beobachtet. Dies ist, wie der Vergleich mit dem Ansatz jbb314c der zweiten Syntheserie deutlich zeigt, bei früheren Ansätzen noch nicht der Fall. Der recht lineare Anstieg des Untergrundes dort ist auf die zunehmende Fluoreszenzstrahlung mit steigenden  $2\theta$  zurückzuführen. Es ist hierbei nicht sicher, wodurch die teilweise Amorphisierung bedingt ist. Zum einen könnte es mit den Nebenphasen aus der Hydrothermalsynthese zusammenhängen, die wie bereits erwähnt wurde, nach der Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  teilweise nicht mehr röntgenographisch detektiert werden. Zum anderen könnte es einen Zusammenhang mit dem Waschschritt mit  $\text{CS}_2$  zu tun haben, welches in allen vorherigen Ansätzen nicht verwendet wurde. Um genauere Aussagen zur Ursache des amorphen Untergrundes bzw. der zunehmenden Amorphisierung treffen zu können, müssten weitere Versuche durchgeführt werden.



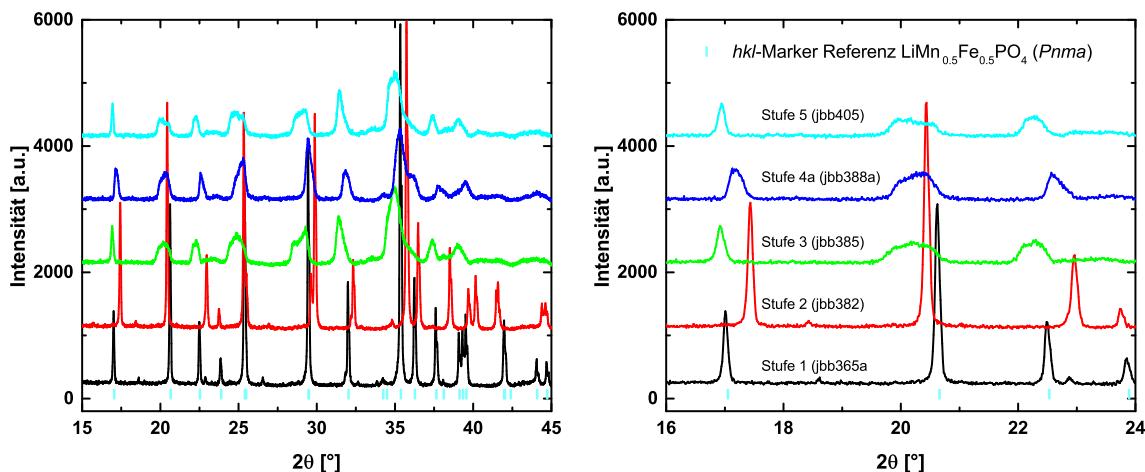
**Abbildung 4.68.:** Vergleich des amorphen Untergrundes verschiedener Synthesestufen  $t\text{-Li}_y\text{Na}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ .

Im Anhang A.1 sind in Abbildung A.30 bis Abbildung A.33 Anpassungen des 121er-Fraktionenmodells an ausgewählten Syntheseschritten dargestellt. Hierbei ist auch eine Abbildung aus der Mn-Fe-Reihe enthalten.

#### 4.3.4. $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

Aufgrund der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe im System  $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wurde in den Reduktionsschritten der Mn-haltigen Versuchsreihe ebenfalls etwa die doppelt stöchiometrische Menge an  $\text{Na}_2\text{S}$  verwendet. Ausschnitte der Diffraktogramme ausgewählter Synthesestufen sind in Abbildung 4.69 dargestellt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in der

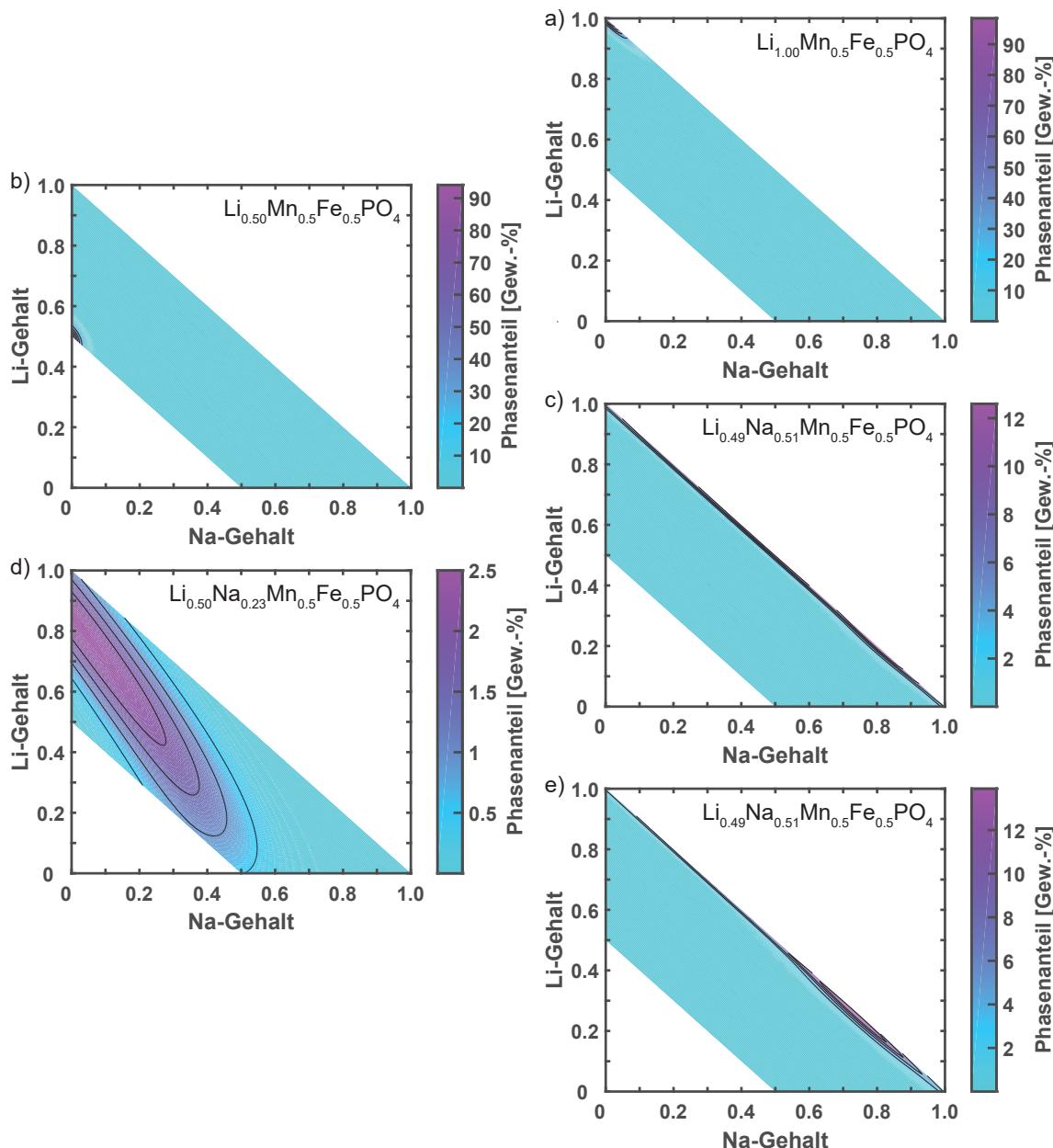
<sup>23</sup>Die Intensität von jbb314c wurde um den Faktor 1.2 vergrößert, um die gleiche Basislinie für den Untergrund zu erhalten.



**Abbildung 4.69.:** Ausschnitte der Diffraktogramme der Versuchsreihe zur Synthese von  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ .

bereits erwähnten Publikation [138] zusammengefasst. Auch hier sind geringfügige Unterschiede zwischen den in der Publikation verwendeten Daten und denen in dieser Arbeit auf Versuche einer besseren Beschreibung der Diffraktogramme zurückzuführen. Analog zu den Co-haltigen Verbindungen ist zu erkennen, dass in allen Synthesestufen triphylinartige Verbindungen  $Li_{(1-y)z}\text{Na}_{y,z}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erhalten wurden, mit scharfen Reflexen in den ersten beiden Synthesestufen und verbreiterten Reflexen in den nachfolgenden Synthesestufen. Auch hier ist die Verbreiterung wieder durch das Vorhandensein von Triphylin-Fraktionen mit einem unterschiedlichen Li:Na-Verhältnis bedingt. In Abbildung 4.70 sind die entsprechenden, mittels MATLAB erstellten, Konturplots ausgewählter Synthesestufen dargestellt. Nach dem 121er-Modell ergeben sich für die ersten beiden Synthesestufen in Einklang mit den Ergebnissen der Anpassung mit einer Fraktion (vergleiche Kapitel 4.2.2.2 und Kapitel 4.2.3.2) mit einem Phasenanteil von über 98% bzw. 94% der jeweiligen Fraktion die Verbindungen  $Li_{1.00}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [ $y=0$ ;  $z=1$ ; Abbildung 4.70a)] und  $Li_{0.50}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [ $y=0$ ;  $z=0.5$ ; Abbildung 4.70b)]. Analog zu den Co-haltigen Verbindungen wurde bei der Sodierung der semi-delithiierten Verbindung ein Produkt erhalten, dessen Diffraktogramm nur mithilfe einer Verteilung an Fraktionen mit einem unterschiedlichen Li:Na-Verhältnis ( $z=1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ) angepasst werden kann. Gemäß dem Modell ergibt sich eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [siehe Abbildung 4.70c)]. Die Aufweitung des Gitters durch das größere  $Mn^{2+}$  im Vergleich zu  $Co^{2+}$  ermöglicht somit keine niedrigere Verteilungsbreite, also scheinbar keine leichtere Diffusion des größeren Na im Gitter. In der nächsten Synthesestufe wurde trotz zweimaliger Umsetzung mit  $Br_2$  für 18 h keine vollständige Oxidation zu  $Fe^{3+}$  erreicht. Wie in Abbildung 4.70d) zu erkennen ist, wurde mit einer sehr großen Verteilungsbreite eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.50}\text{Na}_{0.23}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erzielt. Ursächlich hierfür ist vermutlich die größere Partikelgröße und somit niedrigere Reaktivität der Verbindung. Im Falle von feinkristallinem, über ein Salzhydratschmelze hergestelltem  $NaMn_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ , wie in Kapitel 4.2.5 beschrieben, konnte nach 18 h eine halb desodiierte Verbindung erhalten werden und nach einer noch längeren Reaktionszeit wurde sogar  $Mn^{2+}$  teilweise oxidiert. Somit führt

die Anwesenheit von Na nicht zu einer so starken Veränderung der Redoxenergie, dass eine Desodiiierung mit  $\text{Br}_2$  nicht mehr möglich ist. Im Gegenteil: Elektrochemische Untersuchungen an Li-freiem  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  zeigen sogar geringere Redoxpotentiale [132]. Die über eine TT-Reaktion dargestellte Triphylin-Verbindung weist kleinere Körner und somit kürzere Diffusionswege auf als die über eine Festkörperreaktion dargestellte Eduktverbindung des Synthesekluses. Somit könnte eventuell die Länge der Diffusionswege ein Grund für die scheinbare Passivierung durch Na sein, wie dies bereits im Falle der Co-haltigen Verbindungen diskutiert wurde. Die mögliche Passivierung wird hier dadurch bestärkt, dass in der vierten Synthesestufe eine reine Na-Deinterkalation zu beobachten ist. Entsprechend konnte im nächs-



**Abbildung 4.70.:** Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen  $t$ - $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  basierend auf den Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung des 121er-Modells für die a) erste, b) zweite, c) dritte, d) vierte und e) fünfte Synthesestufe.

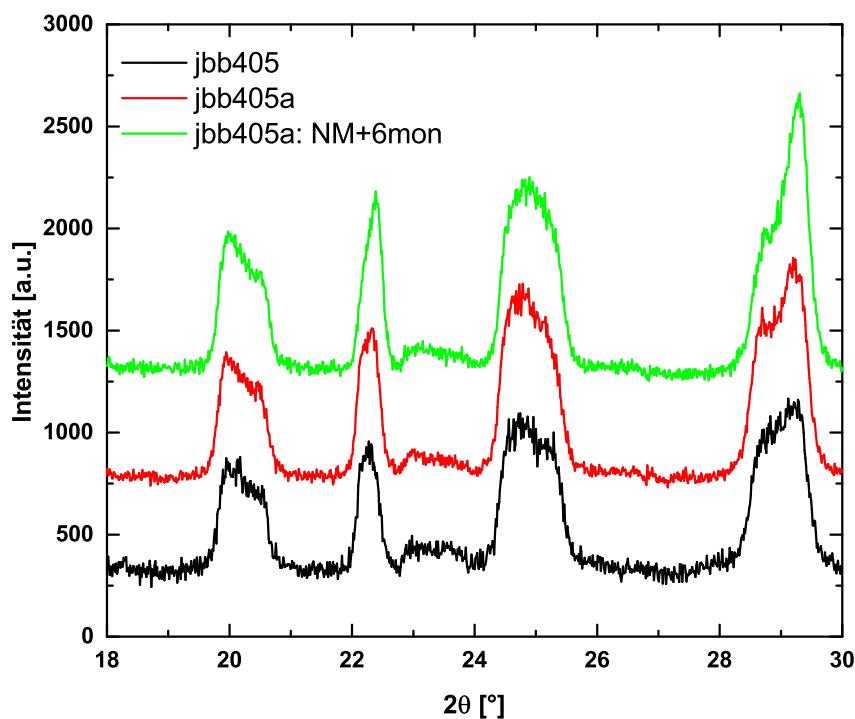
ten Reaktionsschritt (Stufe 5, Sodiierung) der Na-Gehalt gegenüber der dritten Synthesestufe nicht erhöht werden. Wie in Abbildung 4.70e) zu erkennen ist, wurde die gleiche mittlere Zusammensetzung wie in der dritten Synthesestufe erhalten. In der letzten Synthesestufe erfolgt jedoch eine stärkere Ausdifferenzierung in eine Li-reiche und eine Na-reiche Fraktionengruppe.

Die Endstufe des Synthesezykluses wurde ebenfalls mittels ICP-MS untersucht. Da insbesondere nach längerer Lagerung an Luft Alkalisulfate auskristallisieren, wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, wurde die Probe jbb405 entsprechend vor der elementanalytischen Untersuchung mit entionisiertem  $H_2O$ ,  $CS_2$  und  $EtOH$  gewaschen, um entsprechende Nebenphasen möglichst weitgehend zu entfernen. Hierbei ergeben sich bei Normierung<sup>24</sup> auf P bzw. Fe für die ausgewaschene Probe (jbb405a) die Summenformeln  $Li_{0.46}Na_{0.54}Mn_{0.52}Fe_{0.53}PO_4$  bzw.  $Li_{0.44}Na_{0.51}Mn_{0.49}Fe_{0.50}P_{0.95}O_4$ . Gemäß Elementanalytik liegt somit gegebenenfalls ein leichtes Defizit an Alkalimetall vor. An der ausgewaschenen Probe ergibt sich gemäß dem Fraktionenmodell eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.50}Na_{0.49}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ . Diese deutet bereits ein leichtes, aber nicht signifikantes Alkalidefizit im Vergleich zur Ursprungszusammensetzung von  $Li_{0.49}Na_{0.51}Mn_{0.52}Fe_{0.53}PO_4$  an. Beide Methoden liefern somit sehr ähnliche Ergebnisse im Rahmen ihrer Genauigkeit.

Nach einer Lagerung von etwa sechs Monaten an Luft wurde der Ansatz jbb405a ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Anpassung des Spektrums ist im Anhang A.1 in Abbildung A.28 dargestellt. Die Daten wurden mit drei Dubletts angepasst. Anhand der Isomerieverreibungen lassen sich zwei  $Fe^{2+}$ -Spezies [56.7(19)% mit IS = 1.238(1) mm/s und QS = 2.921(8) mm/s bzw. 18.1(21)% mit IS = 1.228(5) mm/s und QS = 2.668(20) mm/s] und eine  $Fe^{3+}$ -Spezies [25.3(11)% mit IS = 0.454(8) mm/s und QS = 0.768(14) mm/s] zuordnen. Die unterschiedlichen Quadrupolaufspaltungen der  $Fe^{2+}$ -Dubletts weisen, wie bereits bei den Na-freien Verbindungen erwähnt, auf eine unterschiedliche lokale Umgebung hin, was nicht auf eine Nebenphase, sondern gerade im Falle der vorliegenden Verbindung auf einen unterschiedlichen elektrischen Feldgradienten aufgrund der Anwesenheit von großen Mengen sowohl von Li als auch von Na in der Triphylin-Verbindung. Hier scheint folglich ein unterschiedlicher Feldgradient durch die Alkalimetalle und nicht aufgrund der Substitution der Hälfte des Fe durch Mn vorzuliegen, da im Falle von  $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  nur ein Dublett für  $Fe^{2+}$  beobachtet wird. Laut Li und Shinno [115] beeinflussen Variationen in der Alkalizusammensetzung der einen Alkali-Lage (dort etwa 65% Li und 35% unbesetzt) im Falle von Ferrisicklerit (dem Oxidationsprodukt des Minerals Triphylin und somit der strukturell identischen Verbindung) auch die lokale Umgebung der Übergangsmetall-Lage. Im Falle des von Li und Shinno [115] untersuchten Triphylins wird eine derartige Beeinflussung lediglich ausgeschlossen, da nur wenige Fremdionen (0.897 Li nach Summenformel) auf der Li-Position sitzen. Die geringe Quadrupolaufspaltung des  $Fe^{3+}$ -Dubletts ist in der Literatur häufig ein Hinweis auf eine Besetzung der Alkaliposition durch  $Fe^{3+}$ . Dies konnte röntgenographisch jedoch nicht bestätigt werden. Aus der Quantifizierung von  $Fe^{3+}$  mittels Mößbauerspektroskopie ergibt sich ein Alkaligehalt von etwa 88%. Die Tendenz eines geringeren Alkaligehaltes ist nach längerer Lagerung an

<sup>24</sup>Die Angabe von unterschiedlichen Normierung basiert darauf, dass im Falle von ICP-MS nicht sicher gesagt werden kann, dass der ganze P ionisiert wird, weshalb es durchaus zu einem Unterbefund an P kommen kann.

Luft (jbb405a+6mon) auch röntgenographisch zu beobachten. So ergibt sich gemäß dem 121er-Modell eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.51}\text{Na}_{0.46}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Die Diskrepanz zwischen den Messmethoden kann verschiedene Ursachen haben. Im Multifraktionenmodell wird der Alkaligehalt mittels vordefinierter Referenzen und einer Linearinterpolation zwischen diesen Referenzen/Randphasen bestimmt. Wenn diese Referenzen (insbesondere die Na-haltige Referenz  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ) aufgrund der Synthese bereits  $\text{Fe}^{3+}$  enthält oder eine leichte Variation des Mn:Fe-Verhältnisses vorliegt (siehe Nebenphasen in Kapitel 4.2.4), führt dies zu einer röntgenographischen Überbestimmung des Alkaligehaltes. Eine Fehlbestimmung ist ebenfalls aufgrund einer möglichen Nichtlinearität der Metrikparameterinterpolation möglich, wie diese z. B. im System  $\text{FePO}_4$ – $\text{NaFePO}_4$  durch das Auftreten der Zwischenstufe  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ , die in einer monoklinen Superzelle kristallisiert, der Fall ist. Darüber hinaus wird durch das Modell die Reflexintensität bei etwa  $29.5^\circ 2\theta$  nicht angepasst. Wie in Abbildung 4.71<sup>25</sup>, welche die Diffraktogramme der Endstufe des Synthesezykluses zu unterschiedlichen Zeitpunkten darstellt, zu erkennen ist, nimmt die Intensität bei etwa  $29.5^\circ 2\theta$  zum mittels Mößbauerspektroskopie charakterisierten Material hin zu. Dies könnte eventuell durch  $\text{Fe}^{3+}$  bedingt sein. Die Datenlage erlaubt leider bisher keine weitere Optimierung des Fraktionenmodells. Es könnte sich ebenfalls um eine bisher unbekannte  $\text{Fe}^{3+}$ -haltige Nebenphase handeln. Anhand eines einzigen Reflexes ist hier die Zuordnung jedoch erschwert. Des Weiteren kann aufgrund der bereits diskutierten Absorptionseffekte der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt mittels Mößbauerspektroskopie



**Abbildung 4.71.:** Ausschnitt der Diffraktogramme zur Synthese von  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Messung direkt nach der Synthese (jbb405, schwarz), Messung der gelagerten und gewaschenen Probe (jbb405a, rot, ICP-Probe) und Messung der Probe nach sechsmonatiger Alterung an Luft (jbb405a+6 mon, hellgrün, MS-Probe).

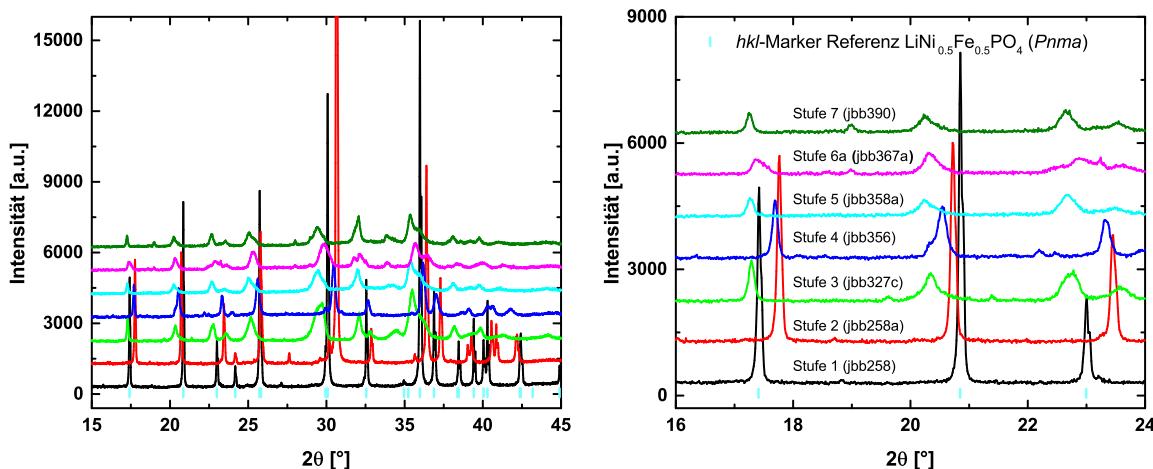
<sup>25</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität von jbb405 um den Faktor 2 erhöht.

überbestimmt sein.

#### 4.3.5. $Li_{(1-y)\cdot z}Na_{y\cdot z}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$

Analog zur Synthese von  $Li_{(1-y)\cdot z}Na_{y\cdot z}Mn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  wurde aufgrund der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe im System  $Li_{(1-y)\cdot z}Na_{y\cdot z}Co_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  auch für den Syntheseversuch von  $t\text{-}NaNi_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  in den Reduktionsschritten etwa die doppelt stöchiometrische Menge an  $Na_2S$  verwendet. Ausschnitte der Diffraktogramme ausgewählter Synthesestufen sind in Abbildung 4.72 dargestellt. Auch hier ist analog zu den Synthesereihen von  $Li_{(1-y)\cdot z}Na_{y\cdot z}M_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  ( $M = Co, Mn$ ) zu erkennen, dass in allen Synthesestufen triphylinartige Verbindungen erhalten wurden. In den ersten beiden Synthesestufen lassen diese sich mit einer Linienphase beschreiben, während die zuvor scharfen Reflexe ab der dritten Synthesestufe stark verbreitert sind und sich nur noch mithilfe des Fraktionenmodells durch Fraktionen mit einem unterschiedlichen Li:Na-Verhältnis ( $z = 1; 0 \leq y \leq 1$ ) beschreiben lassen. Unter der Annahme, dass es nicht zu einer Verarmung eines der beiden  $d$ -Übergangsmetalle kommt, ergeben sich die in Abbildung 4.73 dargestellten Verteilungen der Li- und Na-Gehalte. In den ersten beiden Synthesestufe lassen sich die Diffraktogramme erneut mit über 98% bzw. über 95% Anteil mit einer einzigen Fraktion beschreiben, wodurch sich die mittleren Zusammensetzungen  $Li_{1.00}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [ $y = 0; z = 1$ ; Abbildung 4.73a)] bzw.  $Li_{0.50}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [ $y = 0; z = 0.5$ ; Abbildung 4.73b)] ergeben. Nach zweimaliger Umsetzung des semi-delithiierten Produktes mit  $Na_2S$  ergibt sich ohne signifikante Änderung zur einmaligen Umsetzung eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.45}Na_{0.55}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ , wobei mit 12 Gew.-% das Maximum bei der Fraktion  $Li_{0.40}Na_{0.60}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  liegt. Dies entspricht in etwa der gewünschten Stöchiometrie von  $Li_{0.50}Na_{0.50}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [Abbildung 4.73c)]. Ob die Abweichungen tatsächlich real bedingt sind, beispielsweise durch einen geringfügigen Ionenaustausch von Li gegen Na, oder ob diese durch die nicht exakt determinierbaren Na-Referenzphasen<sup>26</sup> bedingt sind, kann nicht sicher gesagt werden. Nach der anschließenden Dealkalierung wird eine mittlere Zusammensetzung von  $Li_{0.26}Na_{0.24}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  [Abbildung 4.73d)] erhalten, wobei eine recht schmale Verteilungsbreite vorliegt. Es wurde somit analog zur gleichen Synthesestufe im Co-Fe-System, aber abweichend zum Mn-Fe-System,  $Fe^{2+}$  wieder vollständig zu  $Fe^{3+}$  oxidiert, wobei auch hier eine bevorzugte Deinterkalation des zuvor interkalierten Na zu beobachten ist. Bei der nachfolgenden Sodierung wird gemäß Fraktionenmodell die mittlere Zusammensetzung  $Li_{0.35}Na_{0.65}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  erhalten [Abbildung 4.73e)]. Für den erhöhten Li-Gehalt gibt es mehrere mögliche Ursachen. Die Diffraktogramme zeigen zwar kein  $LiNaSO_4$  als Nebenphase, welches als potentielle Li-Quelle einen Ionenaustausch von Na gegen Li in der Triphylin-Verbindung bedingen könnte. Die Daten sind jedoch, im Gegensatz zu den bereits diskutierten Synthesereihen, bei denen nur wenige Tage zwischen Messung und Umsetzung lagen, etwa zwei Wochen vor der Umsetzung vermessen worden. In diesem Zeitraum könnten, nach den neueren Erfahrungen, amorph vorliegende Alkalisulfide nach Oxidation auskristallisiert sein. Es wurden jedoch keine Nachmessungen zu dieser Zeit durchgeführt, da das Phänomen zum damaligen Zeitpunkt noch nicht bekannt war. Darauf hinaus führt eine

<sup>26</sup>Zum Aufbau des Modells sei hier wieder auf Kapitel 2.1.5.2 verwiesen.

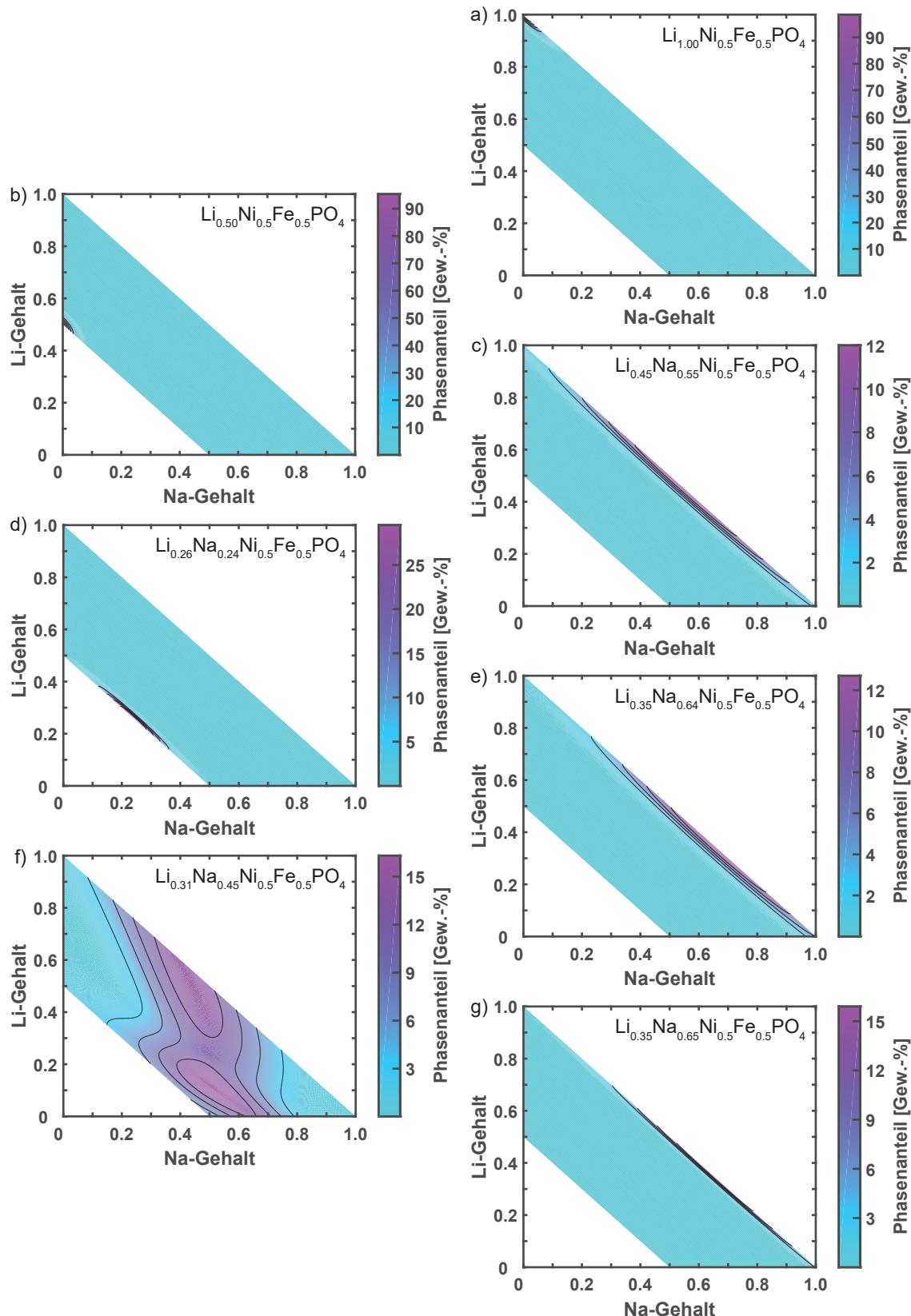


**Abbildung 4.72.:** Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme der Versuchsreihe zur Synthese von  $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ .

Fehlannahme in den Na-Referenzen insbesondere bei hohen Na-Gehalten zu einem größeren Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass es hier wegen der längeren Lagerungsdauer des Ansatzes jbb358a zu einer Verarmung der metastabilen Triphylin-Verbindung  $(\text{Li}, \text{Na})_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  an Ni durch die Bildung von  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  gekommen ist, wie dies insbesondere bei der dritten Synthesereihe von  $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  beobachtet wurde. Dies würde jedoch durch den höheren Anteil an dem größeren  $d$ -Übergangsmetall eher eine Unterbestimmung des kleineren Alkaliions zur Folge haben. Bei geringen Veränderungen des Übergangsmetallverhältnisses ist der Einfluss auf die Alkaligehaltsbestimmung jedoch klein. Insbesondere wenn es nicht, wie im Falle von jbb482, zu einer Aufweitung des Systems auf Alkaligehalte unter 0.5 kommt. In der sechsten Synthesestufe kommt es bei der Dealkalierung, ebenso wie im Falle der analogen Stufe im Co-Fe-System, zu einer Blockade der Oxidation von Fe. Trotz zweimaliger Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  wird nur eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.31}\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [Abbildung 4.73f)] erhalten. Es liegt eine sehr breite Verteilung an unterschiedlichen Li:Na-Verhältnissen vor. Auch hier ist erneut eine bevorzugte Deinterkalation des zuvor interkalierten Na zu erkennen. Dementsprechend konnte im nachfolgenden Sodiiierungsschritt der Na-Gehalt auch nicht signifikant im Vergleich zur fünften Stufe erhöht werden. Es wurde eine mittlere Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [Abbildung 4.73g)] erhalten. Es liegt erneut ein höherer Li-Gehalt vor als im Edukt. Dies lässt sich wieder mit der längeren Lagerungsdauer (etwa drei Wochen) zwischen Messung der sechsten Stufe und Umsetzung zur siebten Stufe und der möglichen Bildung von  $\text{LiNaSO}_4$  erklären.

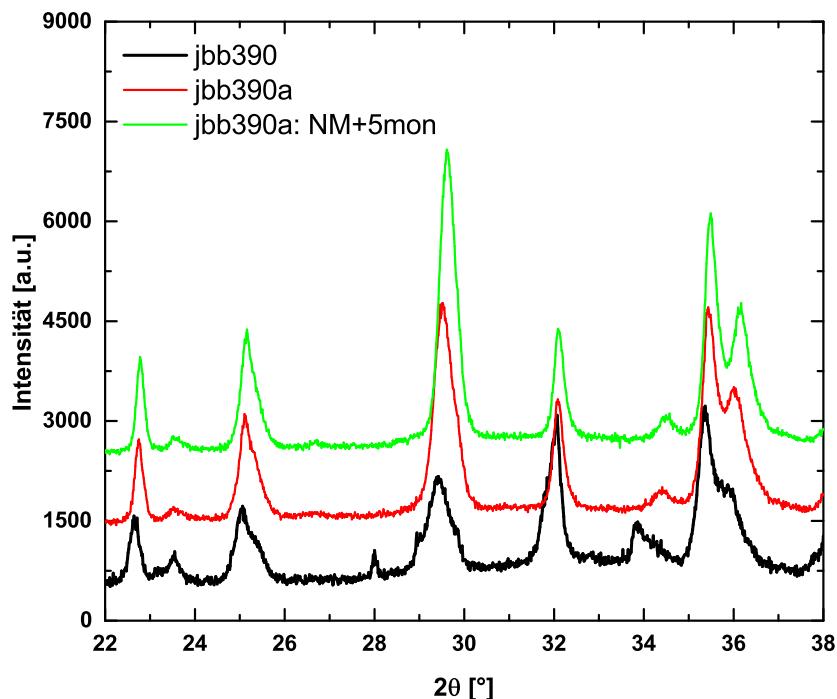
Analog zu den anderen Syntheszyklen wurde hier der Einfluss der Alterung auf die Endstufe untersucht. Nach Auswaschen der Nebenphasen aus dem Ansatz jbb390 wurde die Probe elementanalytisch (jbb390a) und nach einiger Lagerungszeit auch mößbauerspektroskopisch (jbb390a: NM+5 mon) untersucht. Ein Ausschnitt der Diffraktogramme ist in Abbildung 4.74<sup>27</sup> dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen leichte Reflexverschiebungen vor. Elementanalytisch

<sup>27</sup>Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Intensität von jbb390 um den Faktor 2 erhöht.



**Abbildung 4.73.:** Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen  $t$ - $Li_{(1-y).z}Na_{y.z}Ni_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$  basierend auf den Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung des 121er-Modells für die a) erste, b) zweite, c) dritte, d) vierte, e) fünfte, f) sechste und g) siebte Synthesestufe.

ergibt sich für den Ansatz jbb390a bei Normierung auf einen *d*-Übergangsmetallgehalt von 1 die mittlere Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.31}\text{Na}_{0.52}\text{Ni}_{0.40}\text{Fe}_{0.60}\text{P}_{0.93}(\text{O}_4)$ . Nach diesem Befund ist es zu einer Verarmung der Triphylin-Phase an Ni gekommen, obwohl Nickelsulfat röntgenographisch nicht detektiert werden konnte. Des Weiteren liegt ein Alkalidefizit vor. Dies könnte, wie bereits erwähnt, daran liegen, dass die Phase vermutlich erst bei längeren Lagerungsdauern zwischen den Synthesen entstanden ist. Bei der geringen Verarmung hat sich das entstandene Nickelsulfat vermutlich im kochenden  $\text{CH}_3\text{CN}$  während der Reaktion oder im EtOH, das zum Waschen verwendet wurde, gelöst. Es ist anzunehmen, dass es in den beiden Oxidationsschritten (Stufe 4 und Stufe 6) zur Ni-Verarmung gekommen ist. Röntgenographisch ergibt sich eine mittlere Zusammensetzung des Ansatzes jbb390a von  $\text{Li}_{0.39}\text{Na}_{0.58}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Somit zeigt der Ansatz auch röntgenographisch ein leichtes Alkalidefizit, wenn auch nicht so ausgeprägt wie elementanalytisch (88% *vs.* 97%). Des Weiteren zeigt sich erneut ein höherer Li-Gehalt als vor dem Auswaschen, was gegebenenfalls auf einem Ionenaustausch aus dem in dieser Stufe tatsächlich röntgenographisch detektierten  $\text{LiNaSO}_4$  basiert. Mittels Mößbauerspektroskopie wurden 43%  $\text{Fe}^{3+}$  detektiert, was bei Annahme von 0.5 Fe einem Alkaligehalt von 77% entsprechen würde. Röntgenographisch ergibt sich für diesen Alterungszustand wiederum die Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.39}\text{Na}_{0.53}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Ähnlich zu den Ergebnissen des Co-Fe- und Mn-Fe-Systems kommt es auch hier zu einer Alterung der Triphylin-Phase, die in einer Abnahme des Alkaligehalts unter Zunahme des  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehaltes resultiert. Die Diskrepanz zwischen den verschiedenen Methoden basiert demnach vermutlich auf der Ungenauigkeit der Referenzen



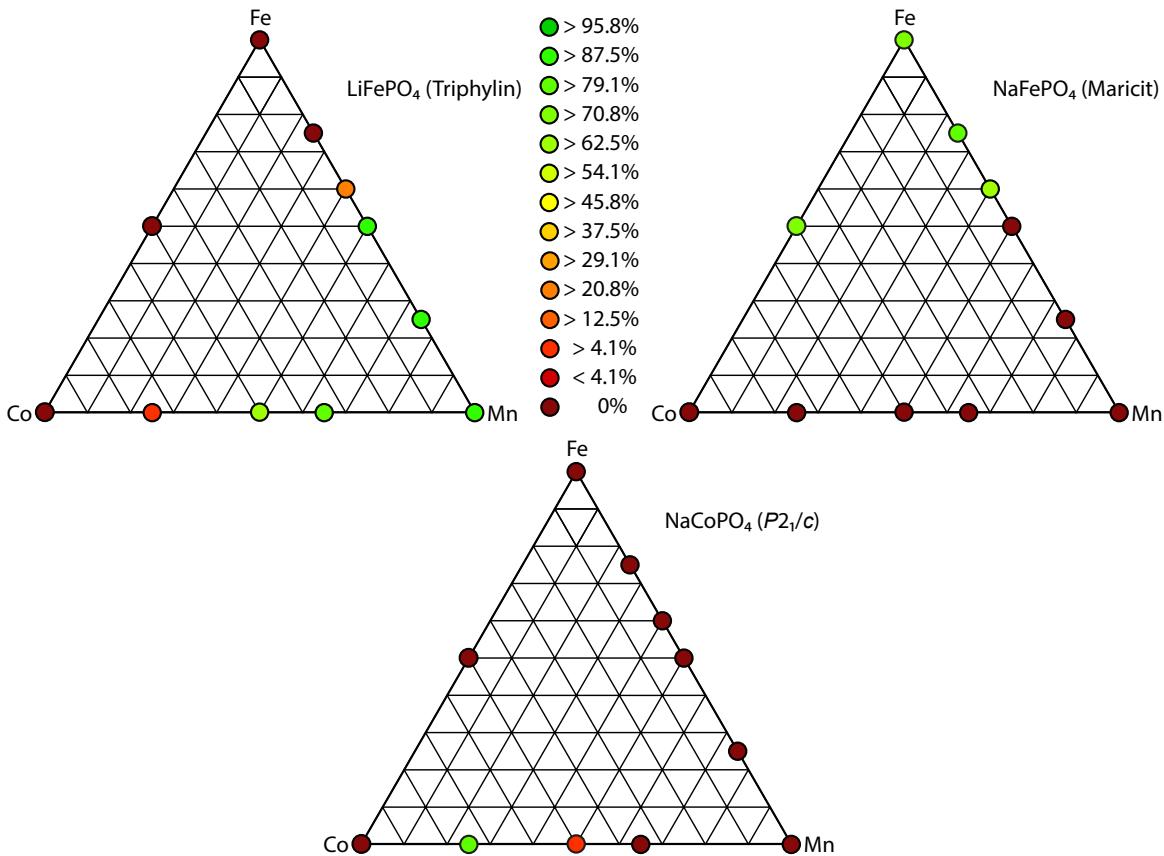
**Abbildung 4.74.:** Ausschnitt der Diffraktogramme zur Synthese von  $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Messung direkt nach der Synthese (jbb390, schwarz), Messung der gelagerten und gewaschenen Probe (jbb390a, rot, ICP-Probe) und Messung der Probe nach fünfmonatiger Alterung an Luft (jbb390a+5 mon, hellgrün, MS-Probe).

$\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ , deren Zellvolumina vermutlich zu hoch sind und somit den  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt der Triphylin-Phasen unterschätzt.

Die Anpassung des Mößbauerspektrums des Ansatzes jbb390a (NM+5 mon) ist im Anhang A.1 in Abbildung A.29 dargestellt. Die Daten wurden mithilfe von drei Dubletts angepasst. Es lassen sich anhand der Isomerieverschiebungen zwei  $\text{Fe}^{2+}$ -Spezies [49.2(10)% mit  $\text{IS} = 1.215(2) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 2.892(6) \text{ mm/s}$  bzw. 4.7(9)% mit  $\text{IS} = 1.140(30) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 2.396(63) \text{ mm/s}$ ] und eine  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies [46.1(9)% mit  $\text{IS} = 0.434(5) \text{ mm/s}$  und  $\text{QS} = 0.726(9) \text{ mm/s}$ ] zuordnen. Die Daten sind ähnlich zu den erhaltenen Parametern des Ansatzes jbb405a. Auch hier lassen sich die beiden  $\text{Fe}^{2+}$ -Dubletts auf eine unterschiedliche lokale Umgebung durch das Ni:Fe- und Li:Na-Verhältnis zurückführen.

## 4.4. Zusammenfassung und Vergleich Olivin-Typ und andere Strukturtypen

Aus den in Kapitel 4.1.5 zusammenfassend diskutierten Verbindungen im Dittmarit-Typ  $\text{NH}_4M_xM'_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnten über Salzhydratschmelzen mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  verschiedene Verbindungen dargestellt werden (siehe Abbildung 4.75). Als Nebenphasen treten im Mn-reichen Bereich die zu Maricit ähnliche Verbindung  $\text{Na}_3\text{MnH}(\text{P}_{0.9}\text{O}_4)_2$  und im Fe-reichen Bereich die Verbindung  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  auf. Für  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dominiert bei Synthesetemperaturen von 90 °C für große  $M$  wie Mn die Triphylin-Struktur, während mit steigendem Fe-Gehalt die Maricit-Struktur bevorzugt wird. Dies ist in Einklang mit Untersuchungen von Engel [139] zur Fällung von  $\text{NaMnPO}_4$  bzw.  $\text{NaFePO}_4$ . Es ist jedoch zu beobachten, dass bei  $x = 0.5$  bei einer Reaktionszeit von 5 d (in Abbildung 4.75 verwendet) lediglich die Triphylin-Verbindung vorliegt, während bei einer Erhöhung der Reaktionszeit auf 7 d sowohl die Triphylin- als auch die Maricit-Verbindung zu beobachten ist. Die Reaktionszeit scheint somit ebenfalls einen Einfluss darauf zu haben, ob sich die bei HT-Prozessen thermodynamisch stabile Maricit-Modifikation oder nur das kinetisch kontrollierte Produkt bildet. Bei Mischverbindungen  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dominiert analog für hohe Mn-Gehalte die Triphylin-Struktur. Abhängig von der Temperatur (90 °C bis 120 °C) werden bei höheren Co-Gehalt ( $\geq 0.5$ ) zusätzlich Verbindungen erhalten, die ähnlich zu monoklinem  $\text{NaCoPO}_4$  sind. Sowohl die Triphylin- als auch die monokline Struktur sind metastabile Tieftemperaturmodifikationen. Bei einem Co-Gehalt von 1 wird hingegen keine der bisher genannten Strukturen erhalten, sondern bei der für die Umsetzung erforderliche Synthesetemperatur von 200 °C wird die für Co thermodynamisch stabile hexagonale HT-Modifikation erhalten, wobei diese sehr schlecht kristallin erhalten wird. Aus  $\text{NH}_4\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird hingegen unabhängig von der Synthesetemperatur die Maricit-Verbindung erhalten. In der Literatur sind lediglich für Co, nicht jedoch für Mn und Fe die hexagonale und monokline  $\text{NaMPO}_4$ -Struktur bekannt. Das Auftreten dieser Verbindungen, in denen das  $d$ -Übergangsmetall statt oktaedrisch wie in der Triphylin- und Maricit-Struktur tetraedrisch bzw. trigonal-bipyramidal koordiniert ist, scheint somit mit der Ionengröße zusammenzuhängen. Das Auftreten von verschiedenen Strukturen bei der Kristallisation aus der Schmelze ist in Einklang mit der



**Abbildung 4.75.:** Phasenanteile der wichtigsten Produkte der Salzhydratschmelzen unter Angabe der Strukturtypen, in denen diese kristallisieren. Die Zusammensetzung entspricht der Stöchiometrie im Edukt und muss nicht zwangsläufig mit der Stöchiometrie im Produkt übereinstimmen. Für weitere Details sei hierbei auf Kapitel 4.2.4 verwiesen.

ostwaldschen Stufenregel, nach der ein System nicht sofort in den energiereichsten Zustand übergehen muss, sondern zunächst ein oder mehrere metastabile Zwischenzustände einnehmen kann. Bei  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird über eine Solvothermalsynthese mit  $\text{CH}_3\text{COONa}$  bei etwa  $189^\circ\text{C}$  ein Produkt erhalten, dass sich monoklin indizieren lässt und vermutlich die Verbindung  $\text{NaNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  darstellt. Die Struktur konnte bisher jedoch noch nicht gelöst werden. Es ist in Hinblick auf die Bildung von Triphylin- und Maricit-Verbindungen die grobe Tendenz zu beobachten, dass durch große  $d$ -Übergangsmetalle wie Mn die Destabilisierung der Triphylin-Struktur durch das im Vergleich zu Li größere Na, schwächer ausgeprägt ist, während kleine Ionen wie Co und Fe stärker destabilisierend wirken. Ausschlaggebend für die Struktur von  $AMXO_4$  scheint jedoch nicht die Größe von  $A$  und  $M$  allein, sondern das Ionenradienverhältnis  $r^{(\text{VI}A^+)} / r^{(\text{VI}M^{2+})}$  bzw.  $r^{(\text{VI}A^+)} / r^{(\text{VI}M^{3+})}$  sowie die Größe von  $X$  zu sein. In Tabelle 4.45 sind ausgewählte Ionenradienverhältnisse aufgeführt. Die weitläufig bekannten Triphylin-Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) weisen Ionenradienverhältnisse von 0.92 bis 1.10 auf, während die entsprechenden Na-haltigen Verbindungen bei einem minimalen Verhältnis von 1.23 beginnen und festkörperchemisch die thermodynamische Maricit-Verbindung liefern. Für  $\text{NaMnPO}_4$  kann bei Tieftemperatursynthesen mit einem Ionenradienverhältnis von 1.23 noch die Triphylin-Verbindung erhalten, während für  $\text{NaFePO}_4$  mit einem höheren

**Tabelle 4.45.:** Ausgewählte Ionenradienverhältnisse  $\frac{r(\text{VI} A^+)}{r(\text{VI} M^{2+})}$  bzw.  $\frac{r(\text{VI} A^+)}{r(\text{VI} M^{3+})}$  in Å.

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>
Tb <sup>3+</sup>	—	1.11	—
Lu <sup>3+</sup>	—	1.18	—
Mn <sup>2+</sup>	0.92	1.23	1.31
Fe <sup>2+</sup>	0.97	1.31	—
Co <sup>2+</sup>	1.02	1.37	—
Ni <sup>2+</sup>	1.10	1.48	—

Verhältnis von 1.31 nur noch die Maricit-Verbindung erhalten wird. Für NaMnAsO<sub>4</sub> [140] wird sogar bei der Kristallisation aus der Schmelze ( $T > 450^\circ\text{C}$ ) die Triphylin-Struktur erhalten. Hier scheint die Destabilisierung der Triphylin-Struktur durch das große Na aufgrund des größeren Arsenates im Vergleich zum Phosphat minimiert zu sein. Über Hydrothermalsynthesen bei 524 °C lassen sich Einkristalle von lanthanoidhaltigen Verbindungen NaMGeO<sub>4</sub> mit Triphylin-Struktur [141] erhalten. Die niedrigen Ionenradienverhältnisse von < 1.23 sowie das große Germanation scheinen hier die Triphylin-Struktur trotz des großen Ionenradius von Na zu ermöglichen. Noch größere A-Ionen wie Ag bilden hingegen trotz des größeren V<sup>5+</sup> die Maricit-Struktur aus (AgMnVO<sub>4</sub> [142]).

Über Festkörpersynthesen ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) lassen sich Verbindungen LiMPO<sub>4</sub> ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) und LiM'<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> ( $M' = \text{Mn, Co, Ni}$ ) in der Triphylin-Struktur erhalten. Hierbei zeigt sich, dass es bei Fe-haltigen Verbindungen leichter ist, nebenphasenfreie und eher Fe<sup>3+</sup>-freie Produkte<sup>28</sup> zu erhalten, wenn statt von ausgasenden Edukten wie FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O von den entsprechenden Alkali- und Übergangsmetallphosphaten ausgegangen wird. Für Na-haltige Verbindungen NaMPO<sub>4</sub> werden in Einklang mit der Literatur für  $M = \text{Mn, Fe, Co}$  Verbindungen in der Maricit-Struktur erhalten. Des Weiteren seien  $m$ -NaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> und  $m$ -NaMn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ) genannt, die nach bisherigem Kenntnisstand in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Wie bereits aus den Ergebnissen der Salzhydratschmelzen ersichtlich, lassen sich somit nicht nur feste Lösungen mit Triphylin-, sondern auch mit Maricit-Struktur darstellen. Minakshi *et al.* [113] berichteten bereits im Jahre 2013 von  $m$ -NaMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>PO<sub>4</sub>. Diese indizierten die Beugungsdaten jedoch nur mit einer orthorhombischen Zelle und lieferten keine weiteren Strukturdaten der Verbindung. Über Tieftemperatursynthesen lassen sich ebenfalls Li-haltige, nanokristalline Triphylin-Verbindungen erhalten, wobei hier der Nebenphasengehalt etwas höher ist als über klassische Festkörperreaktionen. Hier steht noch eine Optimierung der Synthesen aus. Über eutektische Schmelzen der Dittmarit-Verbindung mit LiCl-LiNO<sub>3</sub> lässt sich LiCoPO<sub>4</sub> erhalten, während für NH<sub>4</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O vermutlich aufgrund der oxidativen Wirkung von Nitratschmelzen eine Fe<sup>3+</sup>-haltige Verbindung erhalten wird, die nicht die Triphylin-Struktur aufweist. Über eine Hydrothermalsynthese kann LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> aus der Dittmarit-Verbindung und LiCl erhalten werden.

Es wurden verschiedene Oxidationsversuche der zu Olivin verwandten Verbindungen un-

<sup>28</sup>Sofern das verwendete Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> möglichst Fe<sup>3+</sup>-frei ist.

ternommen. Eine Zusammenstellung der theoretischen Redoxpotentiale der untersuchten Verbindungen ist in Tabelle 4.46 aufgeführt. In Tabelle 4.47 sind die Ergebnisse der Oxidationsversuche zusammengefasst. Die Potentialwerte  $E_{z_1}$  und  $E_{z_2}$  vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  bzw.  $\text{Na}^+/\text{Na}$  sind aus Entladekurven bzw. aus Differentialkapazitätskurven entnommen, wobei im Falle von festen Lösungen die Werte von  $E_{z_1}$  das Übergangsmetall mit dem niedrigeren Potential und die Werte von  $E_{z_2}$  das Übergangsmetall mit dem höheren Potential darstellen. Für nähere Details sei hier auf die in Tabelle 4.46 angegebenen Literaturstellen verwiesen. Die Ursache für die Variabilität der Redoxpotentiale eines Kations in unterschiedlichen Verbindungen wurde schon in Kapitel 4.2.4 und zu Abbildung 4.30 diskutiert.

**Tabelle 4.46.:** Potentiale<sup>a</sup>  $E_{z_i}$  und die sich daraus mit den Standardreduktionspotentialen  $E_\theta$  von  $\text{Li}^+/\text{Li}$  bzw.  $\text{Na}^+/\text{Na}$  ergebenden theoretischen Redoxpotentiale  $E_{t_i}$ .

Verbindung <sup>a</sup>	Kation	$E_{z_1}$ [V]	$E_{t_1}$ [V]	Kation	$E_{z_2}$ [V]	$E_{t_2}$ [V]
$\text{LiNiPO}_4$	Ni	5.0[143]	2.0	—	—	—
$\text{LiCoPO}_4$	Co	4.8[117], 4.90[144]	1.8, 1.90	—	—	—
$\text{LiMnPO}_4$	Mn	4.1[123]	1.1	—	—	—
$\text{LiFePO}_4$	Fe	3.4[16], 3.53[144]	0.4, 0.53	—	—	—
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	Fe	3.47[131]	0.47	Mn	4.02[131]	1.02
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	Fe	3.63[144]	0.63	Co	4.84[144]	1.84
$m\text{-NaFePO}_4$	Fe	$\approx 2.5$ [145]	-0.2	—	—	—
$t\text{-NaFePO}_4$	Fe	2.8 & 2.9[132] 2.6[146]	0.1, 0.2 -0.1	—	—	—
$t\text{-NaMnPO}_4$	Mn	3.4[132]	0.7	—	—	—
$t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	Fe	2.86 & 3.05[132]	0.16, 0.35	Mn	3.47 [132]	0.77

<sup>a</sup> Die Potentialwerte wurden aus Entladekurven bzw. Differentialkapazitätskurven entnommen.

Bei den Werten für  $E_\theta$  in Tabelle 4.47 und später in Tabelle 4.49 handelt es sich um die gerundeten Standardreduktionspotentiale in wässrigen Lösungen für die jeweiligen Redoxpaare der Oxidations- bzw. Reduktionsmittel (z. B.  $\text{I}_2/\text{I}^-$ ) [94] bzw. in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{NOBF}_4$  und  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ) [114]. Diese sind üblicherweise ohne das entsprechende Gegenion tabelliert, weshalb beispielsweise für  $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  bzw. auch für das Oxidationsmittel  $\text{Br}_2$  und das Reduktionsmittel  $\text{NaBr}$  der gleiche Wert angegeben wurde. Ein Vergleich der bekannten Standardreduktionspotentiale der Übergangsmetalle in wässriger Lösung [ $E_\theta(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $E_\theta(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1.54 \text{ V}$  und  $E_\theta(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92 \text{ V}$ ] mit den elektrochemischen Daten zeigt, dass die theoretischen, nach Gleichung 4.5 ableitbaren Redoxpotentiale  $E_{t_i}$  der Triphylin-Verbindungen im Allgemeinen niedriger sind, wobei  $E_\theta(\text{A}^+/\text{A})$  das Standardreduktionspotential des Alkalimetall darstellt, gegen das gemessen wurde, um die Potentialwerte  $E_{z_i}$  zu bestimmen.

$$E_{t_i} = E_{z_i} + E_\theta(\text{A}^+/\text{A}) \text{ mit } i = 1, 2 \quad (4.5)$$

Die Oxidationsversuche zeigen in vielen Reaktionen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Potentialen, die sich aus den elektrochemischen Daten ergeben. Die Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ;  $E_t > 1.09 \text{ V}$ ) lassen sich nicht mit  $\text{Br}_2$  ( $E_\theta = 1.09 \text{ V}$ ) oxidieren. Bei

**Tabelle 4.47.:** Alkaligehalte der über unterschiedliche Oxidationsmittel erhaltenen Olivin-Phasen. Der Farbcode bedeutet, dass die Oxidation erfolgreich (grün), teilweise erfolgreich (orange) bzw. nicht erfolgreich (rot) war.

Verbindung <sup>a</sup>	$E_\theta$ [V]					
	I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NOBF <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>
ssr-LiNiPO <sub>4</sub>	0.54					
ssr-LiCoPO <sub>4</sub>						Li <sub>1</sub>
ssr-LiMnPO <sub>4</sub>						
ssr-LiFePO <sub>4</sub>		Li <sub>0</sub>	Li <sub>0</sub>	Li <sub>0</sub>		Li <sub>0</sub>
ssr-LiNi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>			Li <sub>0.5</sub>		Li <sub>0.5</sub>	Li <sub>0.5</sub>
ssr-LiMn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>			Li <sub>0.5</sub>			
ssr-LiCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>		≈Li <sub>0.5</sub>	Li <sub>0.5</sub>			Li <sub>0.5</sub>
hydro-LiCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>			Li <sub>0.5</sub>			
ssr-m-NaFePO <sub>4</sub>						
ssr-t-NaFePO <sub>4</sub>			Na <sub>0.02</sub>			
ssr-t-NaMnPO <sub>4</sub>				Na <sub>0</sub>		
ms-t-NaMn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>				Na <sub>0.08</sub>		

<sup>a</sup> *ssr*: Festkörperreaktion, *hydro*: Hydrothermalsynthese, *ms*: „molten salt“, Salzhydratschmelze. Die Synthesemethode bezieht sich hierbei auf die Synthese der ursprünglichen Ausgangsverbindung. Zur Synthese von *t*-NaFePO<sub>4</sub> wurde das verwendete LiFePO<sub>4</sub> über eine Festkörperreaktion dargestellt.

LiCoPO<sub>4</sub> kommt es bei der Verwendung von NO<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> zwar scheinbar zu einer Oxidation, es tritt jedoch eine Amorphisierung ein, die in Einklang mit der in der Literatur beschriebenen Instabilität von CoPO<sub>4</sub> ist. Die Oxidationsmittel für LiFePO<sub>4</sub> konnten, neben den bereits in der Literatur bekannten Reagenzien Br<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, um I<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub> ergänzt werden, wobei der Versuchsaufbau bei Einsatz von Cl<sub>2</sub>-Gas noch optimiert werden kann. Die Verwendung von K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei erhöhten Temperaturen in H<sub>2</sub>O führt zu einer teilweisen Amorphisierung. In Einklang mit den Versuchen an Verbindungen LiMPO<sub>4</sub> zeigt Br<sub>2</sub> auch bei den festen Lösungen LiM<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> keine Oxidation des *M*. Es werden nur die semi-delithierten Verbindungen Li<sub>0.5</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> durch die vollständige Oxidation von Fe erhalten, was durch elementanalytische und mößbauerspektroskopische Untersuchungen bestätigt wird. Trotz der Absenkung des Redoxpotentiales auf etwa  $E_{t_1} = 1.02$  V in der festen Lösung LiMn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> ist auch bei Verwendung eines Überschusses an Br<sub>2</sub> ( $E_\theta = 1.09$  V) keine Oxidation von Mn zu erkennen. Die Potentiale scheinen hierfür doch zu nah beieinander zu liegen. So zeigt auch K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, das mit einem Redoxpotential von  $E_\theta = 2.01$  V theoretisch zur Oxidation von Ni und Co in den Triphylin-Verbindungen ausreichen sollte, keine sichtbare Oxidation der Übergangsmetalle in den Verbindungen. Auch die Oxidation von Fe in den Mischverbindungen weist durch das intermediäre Auftreten von Phasen Li<sub>≈2/3</sub>M<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> (*M* = Co, Ni) darauf hin, dass K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> kein so starkes Oxidationsmittel ist, wie das Redoxpotential vermuten lässt. Das Auftreten der Übergangszustände mit einem Li-Gehalt von 2/3 Li gerade auch im Ni-haltigen System ist interessant. Bisher wurde dieser Zwischenzustand von Strobridge *et al.* [104] nur im Co-Fe-

System ab einem Co-Gehalt von 0.5 beobachtet. Für die reine Co-Verbindung  $\text{Li}_{2/3}\text{CoPO}_4$  wurde von Strobridge *et al.* [116] mithilfe von NMR-Daten und theoretischen Rechnungen für die Struktur eine ( $a \times 3b \times c$ )-Superzelle ausgehend von der primitiven Triphylin-Struktur mit einer  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Ordnung entlang der  $b$ -Achse als wahrscheinlich angenommen. Diese Struktur ist nicht identisch zu der von Boucher *et al.* [147] für  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$  bestimmten Struktur. Für weitere Details sei hier auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen. Für weitere Untersuchungen wäre es somit interessant zu überprüfen, ob die Mischverbindungen ein ähnliches Ordnungsprinzip zeigen. Für die gezielte Synthese von  $\text{Li}_{2/3}M_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  sollten zur Delithiierung möglichst stöchiometrische Mengen eines schwachen Oxidationsmittels verwendet werden. Denn obwohl eigentlich zu erwarten wäre, dass sich Fe in der Ni-haltigen Verbindung schwerer oxidieren lässt als in der Co-haltigen Verbindung, ist das Gegenteil zu beobachten (siehe Kapitel 4.2.3.1 und Kapitel 4.2.3.3). Es wäre ebenfalls zu untersuchen, ob diese Phase auch im Mn-Fe-System auftritt. Hier wurde nur eine Umsetzung mit einem Überschuss an Brom durchgeführt, jedoch keine Umsetzung mit dem scheinbar weniger reaktiven  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , das in den anderen Systemen die Beobachtung der Zwischenzustände ermöglichte.

Im Falle von  $\text{I}_2$  lässt sich hingegen trotz des eigentlich zu geringen Redoxpotentiales eine Oxidation von Fe in  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erzielen. Hierbei wird durch die Verwendung eines Überschusses an Oxidationsmittel die Lage des Potentiales scheinbar stark genug beeinflusst. In Tabelle 4.46 ist zu erkennen, dass im Vergleich zu den Li-haltigen Triphylin-Verbindungen, die theoretischen Redoxpotentiale  $E_{t_i}$  der Na-haltigen Verbindungen wesentlich niedriger sind, als der Unterschied zwischen der Lage der Redoxpotentiale von  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und  $\text{Na}^+/\text{Na}$  vermuten ließe. Folglich sollten sich Fe und Mn in den Na-haltigen Verbindungen leichter oxidieren lassen als in den Li-haltigen Verbindungen. Die Oxidationsversuche an  $\text{NaMnPO}_4$  und  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $\text{Br}_2$  bestätigen dies. Na weitet das Gitter scheinbar so weit auf, dass die Struktur lieber im dealkaliierten,  $M^{3+}$ -reichen Zustand vorliegt, als die Li-haltigen Verbindungen. Dass die Stabilität einer Verbindung in einer bestimmten Struktur Oxidationsstufen stabilisieren oder destabilisieren kann, ist bekannt. So ist beispielsweise  $\text{V}^{5+}$  in  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  aufgrund der isolierten  $\text{VO}_4^{3-}$ -Tetraeder ausgesprochen (thermisch) stabil.  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  hingegen zersetzt sich unter Abgabe von  $\text{O}_2$  und Reduktion von  $\text{V}^{5+}$  bei Erhitzen im Vakuum bei bis zu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  über  $\text{VO}_2$  hin zu  $\text{V}_2\text{O}_3$  [148]. Bei  $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  kommt es bei der Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  im Gegensatz zu den Li-haltigen Verbindungen zu einer nahezu vollständigen Oxidation von Mn. Hierfür sind jedoch mehrmalige Umsetzungen und große Überschüsse an  $\text{Br}_2$  notwendig. Wird die Reaktion nicht vollständig inert durchgeführt, so wird jedoch statt des wasserfreien  $\text{MnPO}_4$  die Bildung des Monohydrates beobachtet, das nicht zu Triphylin isotyp ist.

Auch bei der Desodierung von  $t\text{-NaFePO}_4$  wird trotz des geringeren Redoxpotentiales von Fe keine vollständige Desodierung erhalten. Dies lässt sich damit erklären, dass nicht allein das Redoxpotential einen Einfluss auf die Deinterkalation hat, sondern ebenfalls die Diffusion der Ionen. Laut Zhu *et al.* [16] weist Na einen geringeren Diffusionskoeffizienten als Li in den Verbindungen auf.  $m\text{-NaFePO}_4$  zeigt weder mit  $\text{Br}_2$  noch mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  eine Veränderung des Zellvolumens, obwohl gemäß den elektrochemischen Untersuchungen von Kim *et al.* [145] eine Oxidation des Fe möglich sein sollte. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass dies nicht unter

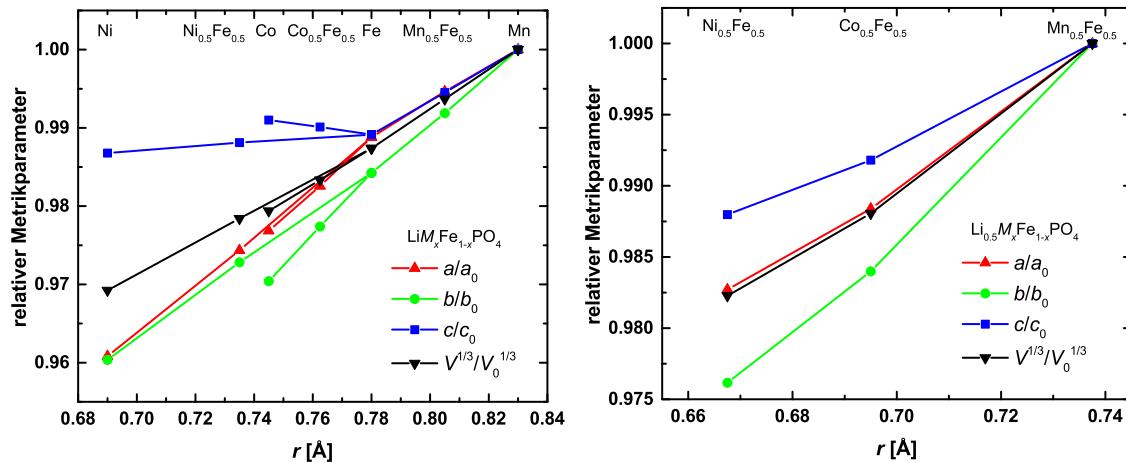
Strukturerhalt geschieht. Es bildet sich kein desodiiertes  $\text{FePO}_4$  mit Maricit-Struktur, sondern die Verbindung amorphisiert beim Zyklisieren. Eine derartige Amorphisierung konnte auf chemischem Wege nicht beobachtet werden. Die chemischen Oxidationsmittel reichen somit scheinbar nicht aus, um eine Phasentransformation zu amorphem  $\text{FePO}_4$  zu forcieren.

Ein Vergleich der Zellvolumendifferenzen zwischen Verbindungen  $\text{Li}_y\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $y=0.5, 1$  in Tabelle 4.48, die nach analytischem und röntgenographischem Befund die Zielstöchiometrie aufweisen, zeigt, dass durch vollständige Oxidation von Fe weniger als die Hälfte der Volumendifferenz als beim Übergang von  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{FePO}_4$  mit  $\Delta V/2 \approx 19.3/2 \text{ \AA}^3 = 9.65 \text{ \AA}^3$  erzielt wird. Mit zunehmender Größe des weiteren  $d$ -Übergangsmetalls wird eine verringernde Änderung des Zellvolumen beobachtet. Prinzipiell wäre anzunehmen, dass besonders  $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  aufgrund der ähnlichen Größe von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  eine größere Volumendifferenz zeigt, wie diese von Strobridge *et al.* [104] bei *in situ* Untersuchungen von elektrochemisch delithiierten Verbindungen beobachtet wird. Mit  $\Delta V \approx 9.2 \text{ \AA}^3$  wird dort eine um  $1.6 \text{ \AA}^3$  höhere Volumendifferenz erzielt als die eigenen Daten zeigen, während das Zellvolumen mit  $y=1$  recht gut übereinstimmt und hier mößbauerspektroskopische und elementanalytische Untersuchungen den Zustand  $y=1$  bzw.  $y=0.5$  bestätigen. Die Diskrepanz in den Zellvolumina kann hier leider nicht abschließend geklärt werden.

**Tabelle 4.48.:** Zellvolumina von  $\text{Li}_y\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $y=0.5, 1$  [ $r(\text{VI}\text{Fe}^{2+}) = 0.780 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{VI}\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$  und  $r(\text{VI}\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$ ].

	$\text{LiM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ / $V [\text{\AA}^3]$	$\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ / $V [\text{\AA}^3]$	$\Delta V [\text{\AA}^3]$	$r(\text{VI}\text{M}^{2+}) [\text{\AA}]$
Mn	296.802(4)	290.351(5)	6.451	0.830
Co	287.638(3)	280.070(3)	7.568	0.745
Ni	283.332(4)	275.182(4)	8.150	0.690

In Abbildung 4.76 sind die relativen Metrikparameter der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) und  $\text{Li}_y\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}; y = 0.5, 1$ ) gegen den (mittleren) Ionenradius des Übergangsmetalls dargestellt. Das Zellvolumen, ähnlich wie der pseudokubische Metrikparameter  $V^{\frac{1}{3}}$ , sowie die  $a$ -Achse der  $\text{Li}_1$ - und  $\text{Li}_{0.5}$ -Verbindungen verhalten sich näherungsweise linear, wobei für die Ni-haltigen Verbindungen analog zu den Ergebnissen der Dittmarit-Verbindungen ein größeres Zellvolumen erhalten wird, als aufgrund des geringen Shannon-Radius zu erwarten wäre. Die  $b$ - und  $c$ -Achse zeigen eine deutliche Anisotropie. Die  $c$ -Achse zeigt eine geringere Veränderung mit dem Ionenradius als die  $b$ -Achse. Hierbei ist auffällig, dass sich das Verhalten der  $c$ -Achse nach der Mischreihe  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  verändert. Die Achse sinkt nicht mehr so stark und darüber hinaus ist für alle Achsen ein etwas anderes Verhalten für Co-haltige Verbindungen zu erkennen. Molenda *et al.* [149] beobachten das gleiche Verhalten, was mit der Steifheit und der Platzierung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder begründet wird. Entlang der  $a$ -Achse kann die Struktur als Schichtstruktur interpretiert werden, bei der Schichten aus  $MO_6$ -Oktaedern mittels  $\text{PO}_4$ -Tetradern und Li-Atomen verknüpft werden. Die Länge der Achse ist somit unabhängig von  $\text{PO}_4$  und ändert sich linear mit der Größe von  $M$ . Die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder können jedoch die Größe der anderen beiden Achsen beeinflussen, da diese mit  $MO_6$ -Oktaedern kanten- bzw. eckenverknüpft sind. Ersetzen von Fe durch kleinere



**Abbildung 4.76.:** Relative Metrikparameter der Verbindungen  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) und  $\text{Li}_y\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Ni}; y = 0.5, 1$ ) in Abhängigkeit vom (mittleren) Ionenradius des Übergangsmetalls.

*d*-Übergangsmetalle würde zu einer zu starken Verringerung der P–O-Bindung führen, was scheinbar durch die geringere Reduktion der *c*-Achse verhindert wird. Das weiter abweichende Verhalten von Co wird auf zusätzliche, nicht nähere bekannte, Wechselwirkungen zurückgeführt [149]. Das Verhalten ist somit vermutlich nicht, wie für die Dittmarit-Verbindungen vermutet, auf  $\text{Fe}^{3+}$  zurückzuführen. Ein hoher  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt kann hier aufgrund der XRD-Daten, insbesondere der *M*–O-Atomabstände, sowie der elementanalytischen und mößbauerspektroskopischen Daten ausgeschlossen werden. Neben  $\text{Fe}^{3+}$  kann auch ein Einfluss durch  $\text{Fe}^{2+}$  in low spin Konfiguration ausgeschlossen werden. Beides würde zu einer Verringerung des Zellvolumens und der Fe–O-Abstände führen. Des Weiteren sollte sich  $\text{Fe}^{2+}$  in low spin Konfiguration in den Mößbauerspektren durch Doublets mit geringen Isomerieverschiebungen zeigen.

Ausgehend von den entsprechenden Li-Verbindungen konnten über einen iterativen, zyklischen Redoxprozess mittels chemischer Dealkalierung und Sodierung Na-haltige Verbindungen des Typs  $t\text{-Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  mit  $M = \text{Mn, Co, Ni}$  dargestellt werden. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde ein Modell mit 121 Fraktionen  $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  mit unterschiedlichem Li- und Na-Gehalt entwickelt und auf die Daten angewandt. Hierbei wurde angenommen, dass das Zellvolumen einem Vegard'schen Verhalten folgt. Das Modell war notwendig, da es durch Oxidation mit  $\text{Br}_2$  nur zur Deinterkalation eines halben Li kommt und die anschließende Sodierung zu einer anisotropen Reflexverbreiterung führt. Diese Reflexverbreiterung lässt sich mit einfacheren Modellen der anisotropen Linienverbreiterung durch Mikroverzerrungen, wie diese beispielsweise durch das Stephens-Modell im Programm TOPAS implementiert ist, nicht ausreichend beschreiben. Durch das eigene Modell können bessere, wenn auch durchaus noch verbesserungswürdige Anpassungen erfolgen. Mithilfe des Modells können die mittleren Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Verbindungen sowie deren Verteilungsfunktion in einer Probe bestimmt werden. Somit konnten gemäß dem Modell Na-angereicherte Triphylin-Phasen der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0.24}\text{Na}_{0.76}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erhalten werden. Elementanalytische

und mößbauerspektroskopische Daten lassen jedoch darauf schließen, dass der Alkaligehalt der Proben eventuell etwas niedriger und der  $\text{Fe}^{3+}$ -Gehalt etwas höher ist, wobei nicht sicher ist, wie viel durch die Lagerung der Proben über einen längeren Zeitraum an Luft bedingt ist. Der Na-Gehalt konnte bisher nicht weiter erhöht werden, da es insbesondere im Falle von  $M = \text{Mn}, \text{Ni}$  zu einer stark bevorzugten Deinterkalation von Na kommt. Da dies sowohl für ein sehr großes ( $M = \text{Mn}$ ) als auch ein sehr kleines ( $M = \text{Ni}$ ) Übergangsmetall zu beobachten ist und im Falle von  $M = \text{Co}$  besonders für nanokristalline Proben zu beobachten ist, scheint nicht die eventuell geringere Reaktivität von grobkristallinem Material die Ursache zu sein. Es ist ebenfalls teilweise eine Blockade der Oxidation von Fe im Dealkaliiierungsschritt zu beobachten. Da dies jedoch nicht bei  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  auftritt, das über eine Salzhydratschmelze dargestellt wurde, kann dies nicht pauschal mit einem eventuell veränderten Redoxpotential durch die Anwesenheit von Na in Zusammenhang gebracht werden. Für ein besseres Verständnis müssen die Systeme jedoch weiter untersucht werden. Eine mögliche Ursache für die bevorzugte Deinterkalation von Na im Vergleich zu Li könnte in der Metastabilität der Na-haltigen Verbindungen liegen. Diese sind weniger stabil als die Li-haltigen Verbindungen, weshalb ein geringerer Energieaufwand zur Deinterkalation von Na notwendig ist bzw. die stabileren, Li-reichen Zustände erhalten bleiben. Durch die Bildung einer Na-reichen Schale um einen Li-reichen Kern würde Na beispielsweise die Diffusionswege für Li blockieren und ebenfalls eine bevorzugte Deinterkalation von Na bedingen. Das Kern-Schale-Modell ist in der Literatur bekannt. So berichten Laffont *et al.* [150], dass mit hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie im Falle von chemisch bzw. elektrochemisch lithiiertem oder teildelithiertem  $\text{Li}_y\text{FePO}_4$  stets eine  $\text{LiFePO}_4$ -Hülle um einen  $\text{FePO}_4$ -Kern beobachtet wird.

Eine Übersicht der für  $\text{FePO}_4$  bzw. im iterativen, zyklischen Redoxprozess verwendeten Reduktionsmittel ist in Tabelle 4.49 aufgeführt.  $\text{Na}_2\text{S}$  als stärkstes dabei einbezogenes Reduktionsmittel ermöglicht bei Verwendung eines Überschusses eine vollständige Oxidation von Fe in den untersuchten Triphylin-Verbindungen zu  $\text{FePO}_4$  bzw.  $\text{Li}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Bei Umsetzung der semi-lithiierten Verbindungen mit  $\text{Na}_2\text{S}$  werden bei Verwendung des festkörperchemischen Eduktes jeweils Verbindungen mit einem etwas höheren Na- als Li-Gehalt erhalten. Dies liegt vermutlich an der begrenzten Genauigkeit des Modells. Für die Mn-haltige Verbindung wird die beste Übereinstimmung mit einer theoretischen Verbindung  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erhalten. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Referenzen, die im Modell verwendet wurden, im Falle von Mn an selbst synthetisierten Verbindungen mit möglichst exakter Zielstöchiometrie bestimmt wurden. Im Falle von nanokristallinem Edukt *hydro*- $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wird hingegen scheinbar ein höherer Li-Gehalt erhalten. Dies ist möglicherweise auf Änderungen der Metrik durch Hydroxyleinbau oder durch eine Anreicherung von Li in der kristallinen Triphylin-Phase durch Anreicherung von Na in einer amorphen Triphylin-artigen Phase bedingt, wie dies im Rahmen der Ergebnisdiskussion für den Redoxzyklus mit intermediärem Kugelmahlen vermutet wurde.

Das schwächere Reduktionsmittel  $\text{NaI}$  eignet sich bedingt auch für die Reduktion von Fe in  $\text{FePO}_4$  oder  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Gemäß Literaturdaten [64, 136] ist anzunehmen, dass bei  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  der Na-Gehalt durch erneutes Umsetzen von 0.92 auf 1 erhöht werden kann.

**Tabelle 4.49.:** Alkaligehalte der über unterschiedliche Reduktionsmittel erhaltenen Olivin-Phasen ausgehend von  $\text{FePO}_4$  und  $\text{Li}_{0.5}M_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . Der Farbcode bedeutet, dass die Reduktion erfolgreich (grün), teilweise erfolgreich (orange) bzw. nicht erfolgreich (rot) war.

Verbindung <sup>a,b</sup>	$E_\theta$ [V]			
	NaBr	NaI	Na <sub>2</sub> S	Li <sub>2</sub> S
	1.09	0.54		–0.48
<i>ssr</i> -FePO <sub>4</sub>			Na <sub>1</sub>	Li <sub>1</sub>
<i>ssr</i> -Li <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>		Na <sub>0.92</sub>		
<i>ssr</i> -Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>			Li <sub>0.45</sub> Na <sub>0.55</sub>	
<i>ssr</i> -Li <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>			Li <sub>0.49</sub> Na <sub>0.51</sub>	
<i>hydro</i> -Li <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub>		Li <sub>0.60</sub> Na <sub>0.37</sub>	Li <sub>0.57</sub> Na <sub>0.43</sub>	

<sup>a</sup> *ssr*: Festkörperreaktion, *hydro*: Hydrothermalsynthese. Die Synthesemethode bezieht sich hierbei auf die Synthese der ursprünglichen Ausgangsverbindung. Zur Synthese von FePO<sub>4</sub> wurde das verwendete LiFePO<sub>4</sub> über eine Festkörperreaktion dargestellt.

Hierbei scheint lediglich eine Hemmung durch das grobkristallinere Edukt vorzuliegen. Im Falle der Co-haltigen Verbindung wurde bereits ein nanokristallines Edukt eingesetzt, das zweimal mit einem starken Überschuss an NaI umgesetzt wurde. Hier scheint NaI nicht mehr reduzierend genug zu sein, um eine vollständige Reduktion von Fe zu ermöglichen. Durch die Substitution von Fe durch Co wird das Redoxpotential von Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> zu stark angehoben. Ebenso wie mit Na<sub>2</sub>S lässt sich ebenfalls mit Li<sub>2</sub>S wieder eine Fe<sup>3+</sup>-freie Triphylin-Verbindung erhalten. NaBr hingegen ist ein zu schwaches Reduktionsmittel, um eine Reduktion von Fe zu ermöglichen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Arbeit wurden kristallographische Untersuchungen zur chemischen Delithiierung bzw. Sodiierung von  $V_2O_5$ -basierten Verbindungen  $\alpha$ - $V_2O_5$ ,  $\gamma$ - $LiV_2O_5$  und  $Na_{1+x}V_3O_8$  und zur Synthese von Na-haltigen Übergangsmetallphosphaten  $AM_xM'_{1-x}PO_4$  durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden sowohl über Festkörpersynthesen bei hohen Temperaturen als auch über Tieftemperatursynthesen (nasschemische Verfahren, Salzhydratschmelzen, Hydrothermalsynthesen, tribochemische Reaktionen, Ionenaustausch) dargestellt.

$\alpha$ - $V_2O_5$  lässt sich mit  $Na_2S$  sodiieren, wobei verschiedene Sodiierungsgrade von  $Na_xV_2O_5$  mit  $x \approx 0.3$  bis  $0.4$ ,  $x \approx 0.5$  bis  $0.6$  und  $x \approx 1$  bevorzugt werden. Zur Auswertung der Beugungsdaten wurde eine Multifraktionenmodell entwickelt, das unter Annahme einer Vegard'schen Veränderung des Zellvolumens zwischen  $\alpha$ - $V_2O_5$  und  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  insbesondere einen Zickzack-Verlauf der  $a$ -Achse zeigt, deren genaue strukturelle Ursache noch geklärt werden muss. Im Gegensatz zu Untersuchungen von elektrochemisch sodiertem  $\alpha$ - $V_2O_5$  [84] weisen die eigenen Experimente nicht darauf hin, dass eine Sodiierung über einen Na-Gehalt von 1 unter Strukturerhalt möglich ist.

Neben  $\alpha$ - $V_2O_5$  wurde erstmals  $\gamma$ - $V_2O_5$  chemisch sodiiert. Das somit erhaltene  $\gamma$ - $NaV_2O_5$  ist isotyp zu  $\gamma$ - $LiV_2O_5$ .  $\gamma$ - $V_2O_5$  zeigte sowohl mit  $NaI$  als auch mit  $Na_2S$  einen ähnlichen Sodiierungsgrad von ungefähr einem Na. Im Gegensatz zu  $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$  konnten durch Verwendung eines Unterschusses an Sodiierungsreagenz keine Zwischenzustände erhalten werden. Bei  $\gamma$ - $NaV_2O_5$  handelt es sich um eine metastabile Verbindung, die nach Untersuchungen in der Hochtemperaturkammer ab etwa  $150^\circ C$  eine irreversible Phasenumwandlung in die thermodynamisch stabile Modifikation  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$  erfährt.

Bei Untersuchungen zur chemischen Sodiierung von  $Na_{1.2}V_3O_8$  zeigt sich unabhängig davon, ob grobkristallines oder feinkristallines Material verwendet wird, maximal eine Verbindung  $Na_{1+x}V_3O_8$  mit  $x \approx 1.1$ . Mit dem schwächeren Reduktionsmittel  $NaI$  wird nur eine Interkation bis maximal  $x \approx 0.5$  Na erzielt. Es zeigt sich hierbei, dass sowohl für  $x \approx 0.5$  als auch für  $x \approx 1.1$  bevorzugt die beiden Na-Positionen besetzt werden wie bereits bei  $Na_{1.2}V_3O_8$ . Im Gegensatz zur Literatur [87] zeigen die eigenen Beugungsdaten bei allen untersuchten Verbindungen  $Na_{1+x}V_3O_8$  sogar eine Teilbesetzung auf einer dritten, bisher in der Literatur nicht beschriebenen Lage. Darüber hinaus existiert scheinbar ebenfalls eine Zwischenstufe  $Na_{\approx 1.8}V_3O_8$ , die bei der Alterung von  $Na_{2.1}V_3O_8$  an Luft beobachtet wurde.

Es wurde erstmals eine systematische Untersuchung zur Synthese von Dittmarit-isotypen Verbindungen  $NH_4M_xM'_{1-x}PO_4 \cdot H_2O$  durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass für eine relative Differenz der Ionenradien von  $M$  und  $M'$  bis  $\approx 10\%$  und  $x$  nicht zu nahe bei 0 oder

1 homogene feste Lösungen erhalten werden, während bei größeren Differenzen eine Aufspaltung in mehrere Fraktionen mit unterschiedlichem *d*-Übergangsmetallverhältnis erfolgt (z. B. für  $M = \text{Ni}$  und  $M' = \text{Fe}$ ). Über Salzhydratschmelzen dieser Dittmarit-Verbindungen mit  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  lassen sich abhängig von den *d*-Übergangsmetallen Verbindungen in Triphylin-Struktur, Maricit-Struktur oder eine monokline bzw. hexagonale Modifikation von  $\text{NaCoPO}_4$  erhalten. Je nach  $M$  und  $M'$  können dabei auch unterschiedliche Nebenphasen auftreten. Hierbei wird in den Systemen  $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  und  $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$  im Mn-reichen Bereich die Triphylin-Struktur und im Fe-reichen Bereich die Maricit-Struktur erhalten. Bei Hochtemperatursynthesen bildet sich dagegen stets die Maricit-Struktur (mit Ausnahme der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{NaCoPO}_4$ , Raumgruppe  $P6_5$ ), wobei Verbindungen im Triphylin-Typ laut Literatur besser als Kathodenmaterial geeignet sind. Im Co-reichen-Bereich ( $x \approx 0.25$ ) dominiert hingegen die monokline Variante von  $\text{NaCoPO}_4$ . Bei der Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Temperaturen um 200 °C wird die thermodynamisch stabile, hexagonale Hochtemperaturmodifikation von  $\text{NaCoPO}_4$  erhalten, während für  $\text{NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  die Maricit-Struktur erhalten wird. Hierbei scheint nicht alleine die Reaktionszeit, sondern auch die Reaktionstemperatur neben dem Übergangsmetallverhältnis einen Einfluss auf die Produktbildung zu haben. Im Falle von  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  wird bei der Erhöhung der Reaktionszeit von 5 d auf 7 d statt der metastabilen Triphylin-Struktur eine Mischung aus Triphylin- und Maricit-Struktur erhalten.

Über eine Solvothermalsynthese von  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Natriumacetat lässt sich ein nanokristallines Produkt erhalten, das sich monoklin indizieren lässt. Die Struktur konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Die Größe der Zelle und das Verhalten bei Temperaturerhöhung lassen vermuten, dass es sich dabei um eine Verbindung  $\text{NaNiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  handeln könnte.

Neben wenigen Untersuchungen zu  $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  [63, 64, 132] sind in der Literatur bisher nach eigenem Kenntnisstand keine Studien zur chemischen oder elektrochemischen Natur Na-haltiger Triphylin-Verbindungen vorhanden. Ausgehend von den festkörperchemisch dargestellten Li-haltigen Verbindungen wurde daher in der hier vorliegenden Arbeit übergreifender über chemische Oxidations- und Reduktionsprozesse mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}$  die Möglichkeit der Synthese von Verbindungen  $t\text{-NaM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  mit  $M = \text{Mn, Co, Ni}$  untersucht. Hierbei konnten über einen zyklischen Prozess nach XRD-Daten die Verbindungen  $t\text{-Li}_{0.49}\text{Na}_{0.51}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $t\text{-Li}_{0.24}\text{Na}_{0.76}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $t\text{-Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  erhalten werden. Zur Auswertung der Beugungsdaten wurde ein Multifraktionenmodell mit 121 Fraktionen unter der Annahme eines Vegard'schen Verhaltens zwischen den Randphasen  $t\text{-Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $t\text{-LiM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ,  $t\text{-Na}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  und  $t\text{-NaM}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  entwickelt und auf die Daten angewandt. Dieses Modell erlaubte durch Fraktionen von Triphylin-Verbindungen mit einem unterschiedlichen Li:Na-Verhältnis die Anpassung der bei der Sodierung von  $t\text{-Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  auftretenden asymmetrischen Linienverbreiterung, die sich nicht mit klassischen Realbaumodellen beschreiben lässt.

Es konnten keine Li-freien Verbindungen erhalten werden, da in den Dealkalierungsschritten nicht ausschließlich Li, sondern bevorzugt Na deinterkaliert wird, wobei diese Tendenz mit steigendem Na-Gehalt zunimmt. Hierfür werden zwei mögliche Ursachen diskutiert. Zum einen

ein Kern-Schale-Modell, nachdem sich eine Na-reiche Schale um einen Li-reichen Kern bildet, der die Diffusionswege für Li blockiert. Zum anderen stellen die Triphylin-Verbindungen mit höherem Na-Gehalt metastabile Verbindungen dar, die aufgrund ihrer geringeren Stabilität beim Dealkalieren bevorzugt wieder die thermodynamisch stabileren, Li-haltigeren Fraktionen bilden.

Durch die Verwendung von nanokristallinem Material konnte im Co-Fe-System eine geringere Reflexverbreiterung der dritten Synthesestufe beobachtet werden, hierbei wurde jedoch scheinbar eine noch stärkere Bevorzugung der Deinterkalation von Na beobachtet. Insbesondere Probenalterung und teilweise ungenaue Referenzen aufgrund derer präparativen Unzugänglichkeit sorgen dafür, dass das Multifaktionenmodell noch Optimierungsbedarf aufweist. Es gibt Hinweise darauf, dass auch Zwischenzustände, wie z.B.  $\text{Na}_{2/3}\text{FePO}_4$ , für ein komplexeres Verhalten der Gitterparameter verantwortlich sind, als mit der linearen Interpolation zwischen den vier Referenzphasen angenommen wurde. Auch die Bildung bzw. Kristallisation von Sulfaten mit steigender Lagerungsdauer bei unvollständigem Auswaschen des verwendeten Reduktionsmittels  $\text{Na}_2\text{S}$  bzw. der Polysulfid-Nebenprodukte stören die Auswertung der Beugungsdaten und elementanalytischer Ergebnisse.

Für künftige, auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauende Experimente ist somit eine inerte Aufarbeitung und Lagerung der Proben, eine geeignete Aufreinigungsmethode, um die Bildung von Sulfaten aus überschüssigem Sulfid bei den Triphylin-Synthesen über einen zyklischen Redoxprozess zu verhindern, sowie die zeitnahe Charakterisierung der Proben mittels XRD, Elementanalytik und Mößbauerspektroskopie auch zur Überprüfung der Qualität der Aufreinigung der Proben ebenso sinnvoll wie ein noch komplexeres Modell mit mehr als vier Referenzphasen.

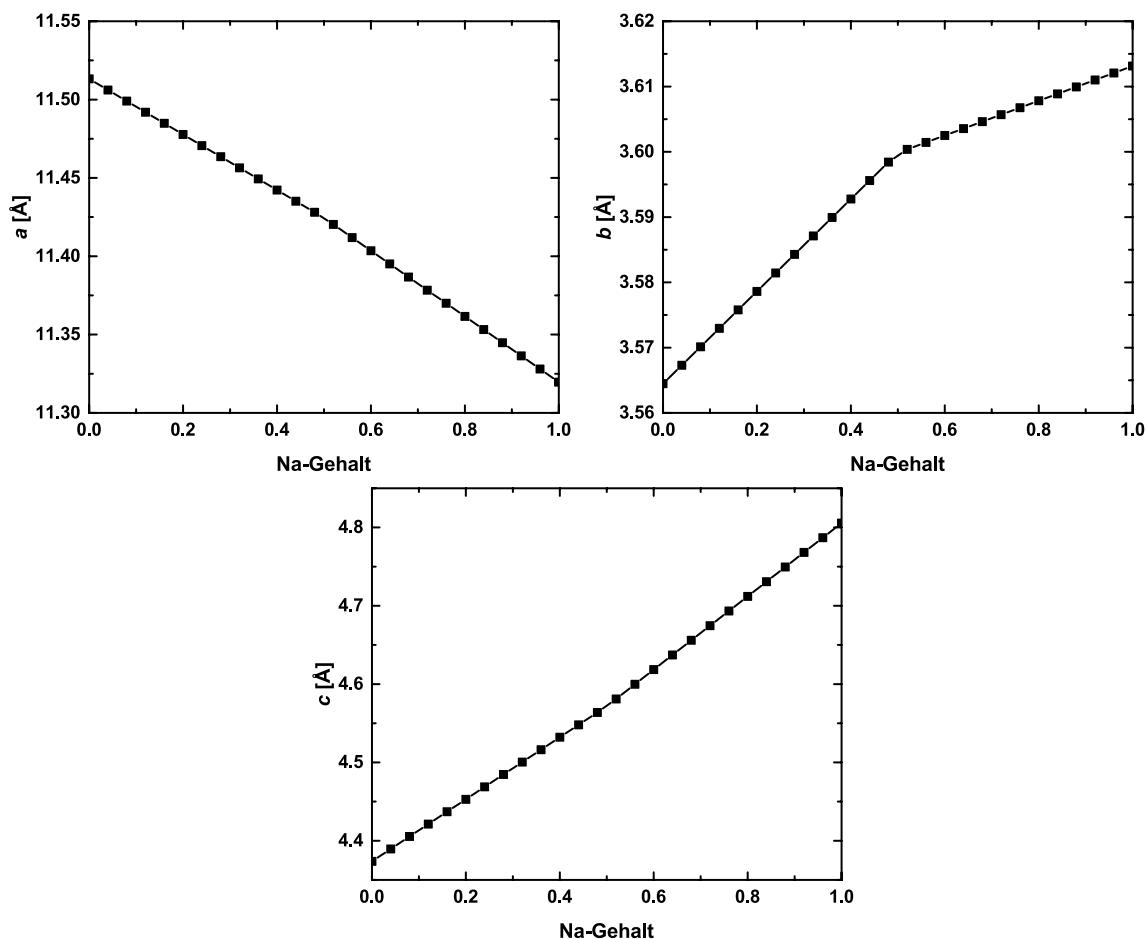
Bei den Untersuchungen zu  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ist die Verwendung von reaktiverem Ausgangsmaterial und eine stärkere Abstufung an unterschiedlichen  $\text{Na}_2\text{S}$ -Mengen zur Abklärung der Strukturveränderungen mit unterschiedlichem  $x$  eine Option. Neben Untersuchungen zum maximalen Alkaligehalt ist auch die Untersuchung von potentiellen Zwischenstufen, die sich auch durch die Bevorzugung bestimmter Fraktionen  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  anzudeuten scheinen, durch die Zugabe substöchiometrischer Mengen an Sodiierungsreagenz anzustreben. Aus der Auswertung mittels der Multifaktionenmodelle deutet sich sowohl im Natriumvanadat- als auch im Triphylin-System eine Nichtlinearität der Metrikparameter an. Dies deutet auf Zwischenzustände mit möglicherweise diskreten  $x$ -Werten hin.

Neben der Untersuchung potentieller Batteriewerkstoffe sind vom kristallographischen Standpunkt aus Syntheseversuche weiterer Dittmarit-Verbindungen interessant, um zu überprüfen, ob an Kombinationen unter Einbeziehen von Erdalkali- oder  $d$ -Übergangselementen mit großen Ionenradiendifferenzen ebenfalls eine Aufspaltung in mehrere Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt.

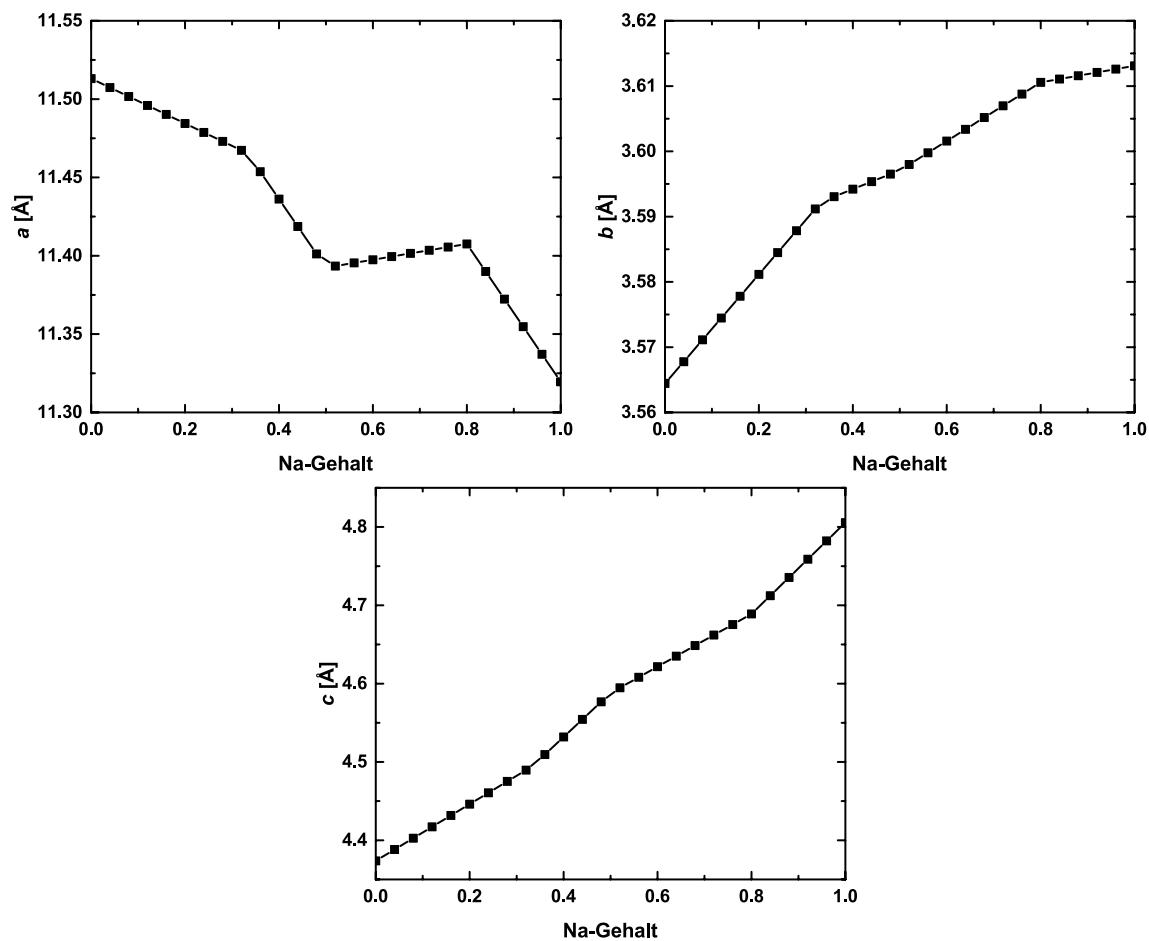


# A. Anhang

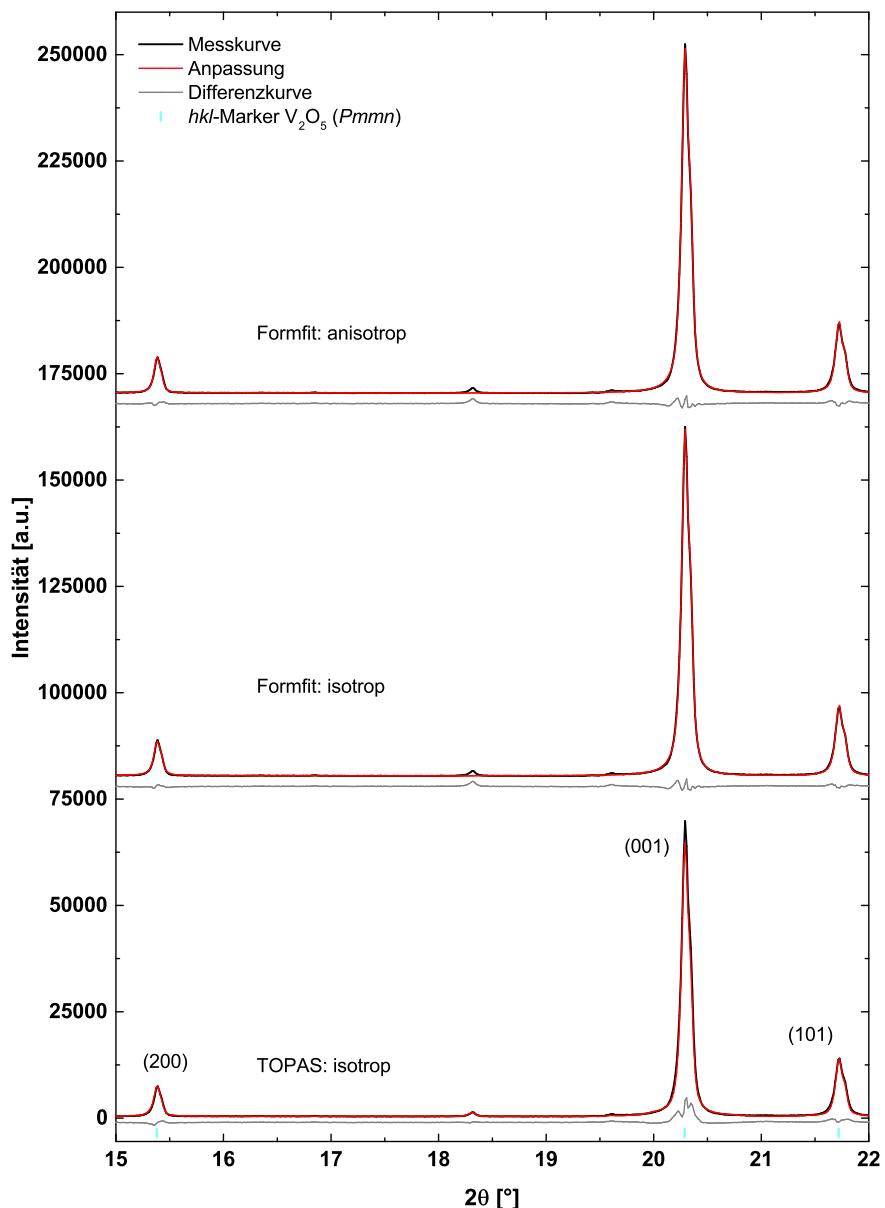
## A.1. Ergänzende Abbildungen



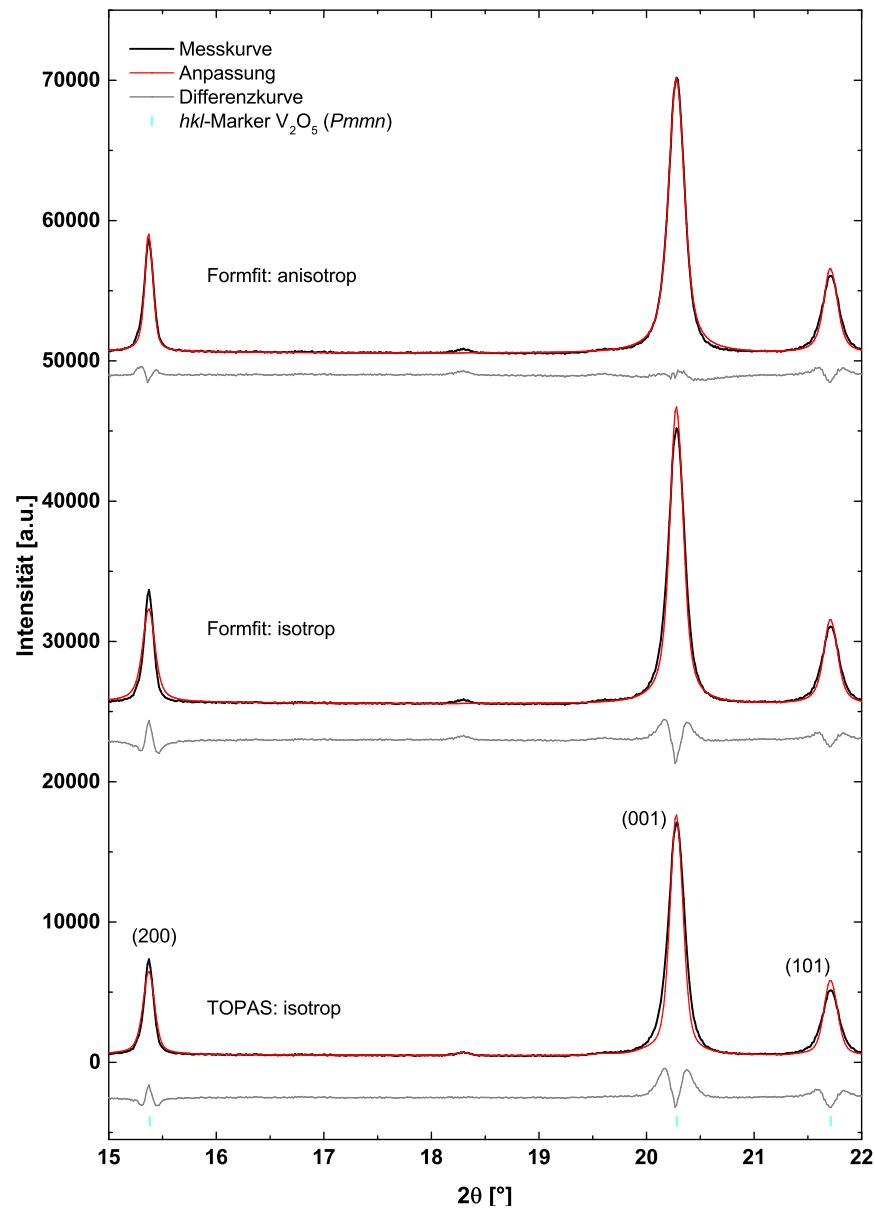
**Abbildung A.1.:** Metrikparameter der Fraktionen gemäß dem Fraktionenmodell mit drei Referenzen  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (mit  $x = 0, 0.50, 1$ ).



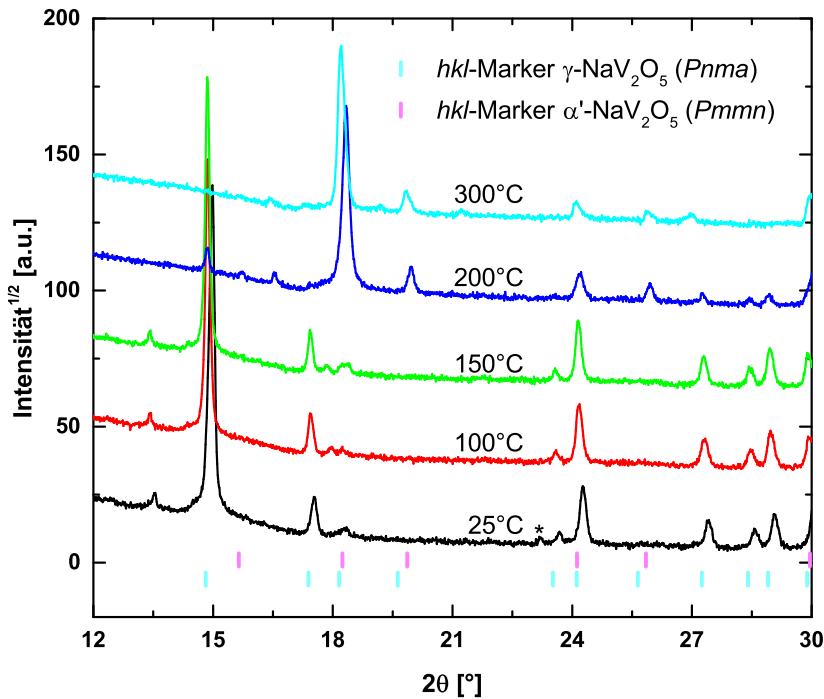
**Abbildung A.2.:** Metrikparameter der Fraktionen gemäß dem Fraktionenmodell mit fünf Referenzen  $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (mit  $x = 0, 0.33, 0.50, 0.80, 1$ ).



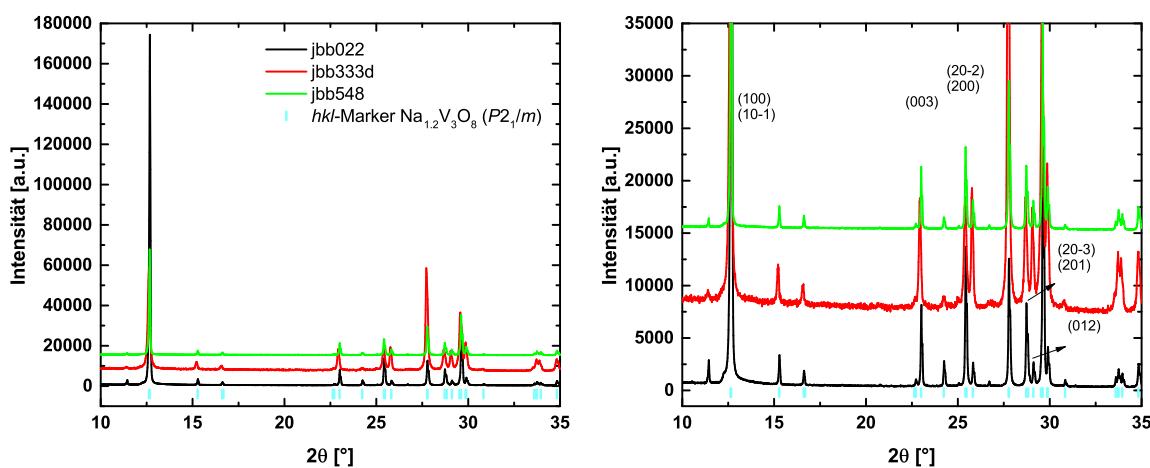
**Abbildung A.3.:** Ausschnitt der Anpassung von *st*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mithilfe eines isotropen und anisotropen Modells der Linienbreite mit den Programmen TOPAS und Formfit.



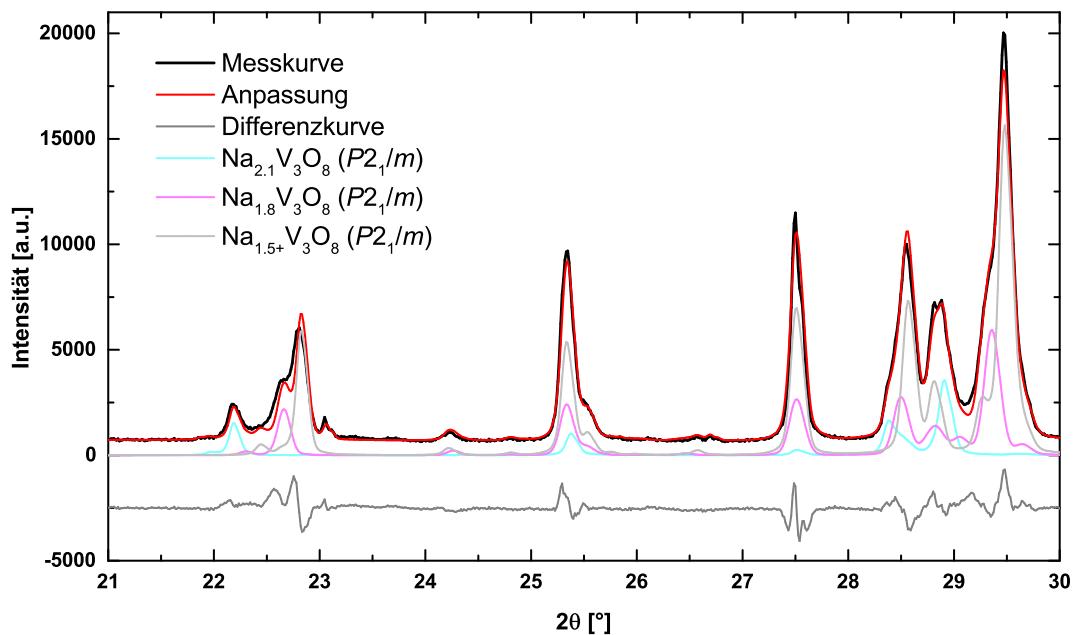
**Abbildung A.4.:** Ausschnitt der Anpassung von *st*- $\text{V}_2\text{O}_5$  mithilfe eines isotropen und anisotropen Modells der Linienbreite mit den Programmen TOPAS und Formfit.



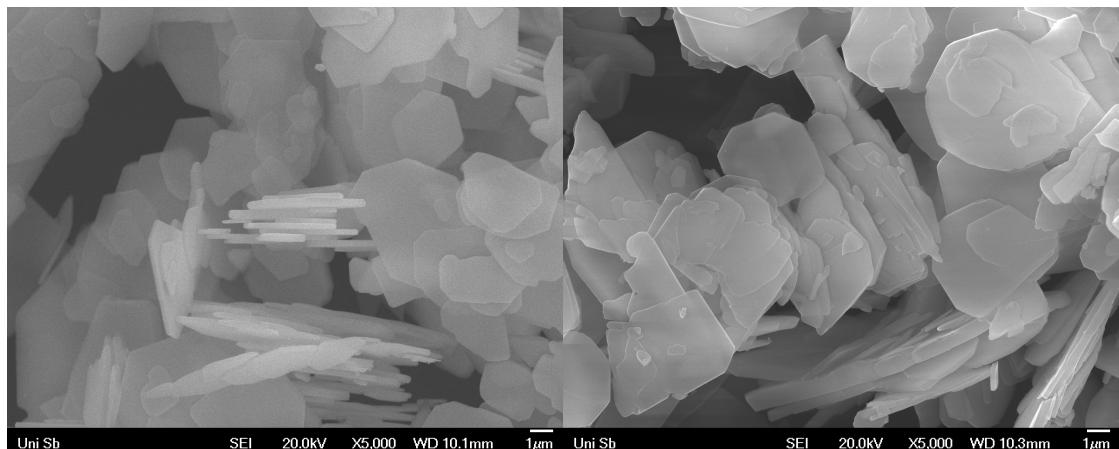
**Abbildung A.5.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Alterung von  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  in der HTK inklusive  $hkl$ -Marker von  $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (cyan) und  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (magenta). Das Sternchen (\*) markiert einen geringen Anteil von  $\alpha$ -S ( $Fd\bar{3}d$ ), der durch Lagern im Trockenschrank entfernt werden kann. Aufgrund der starken Textur des Messpräparates ist die Intensität in der Wurzeldarstellung abgebildet.



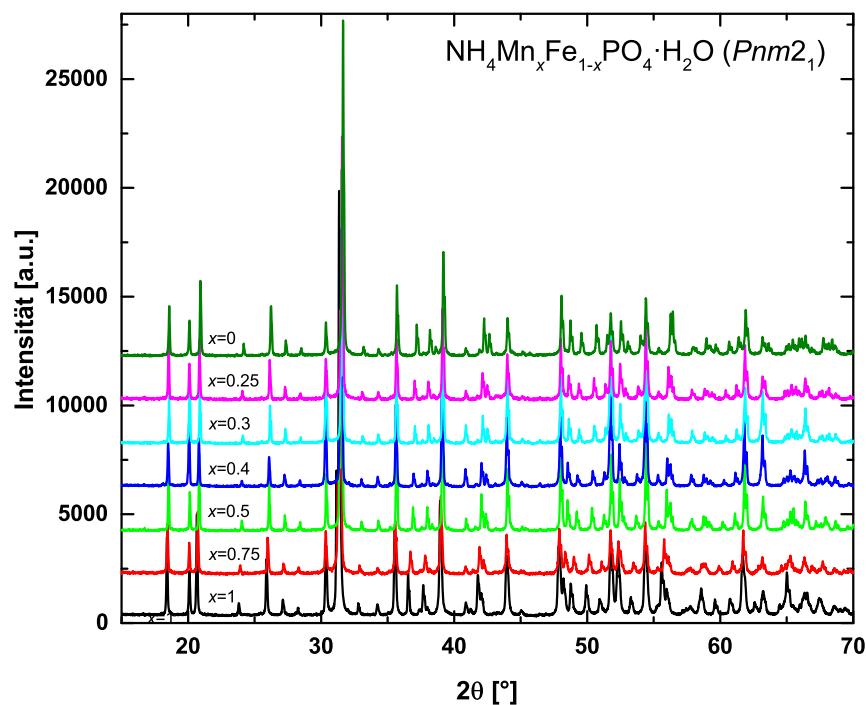
**Abbildung A.6.:** Ausschnitte der Diffraktogramme zur Synthese von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_2\text{O}_8$  über eine Festkörpersynthese (jbb022, jbb548) und über eine nasschemische Route mit anschließendem Kalzinieren (jbb333d).



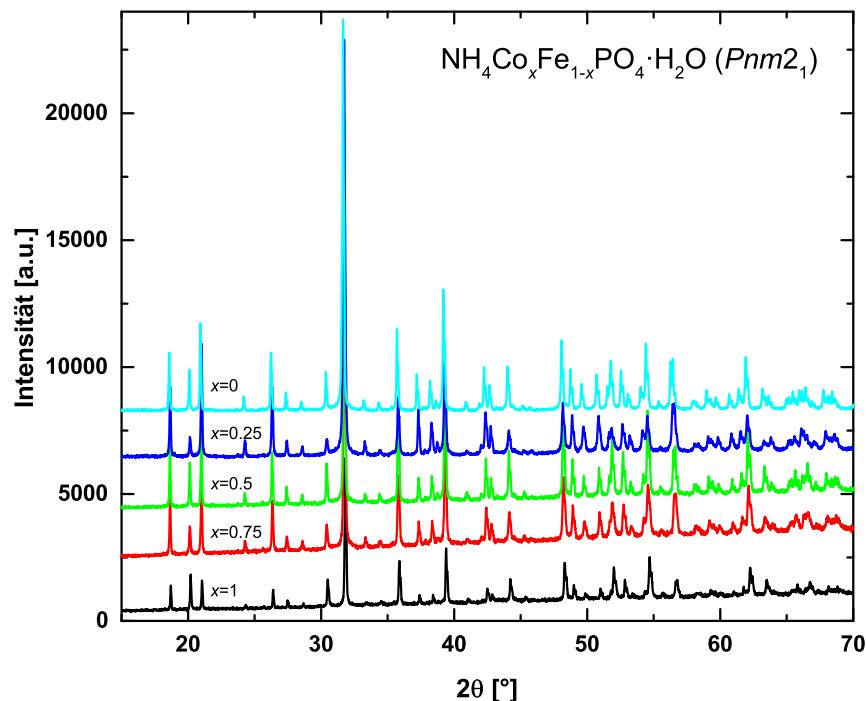
**Abbildung A.7.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Ansatzes jbb547 nach einer Alterung von 10.43 d an Luft: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der verfeinerten Kurven der Phasen  $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 (P2_1/m$ , cyan, magenta und grau).



**Abbildung A.8.:** REM-Abbildungen von  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (links) und  $\text{NH}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rechts) bei 5000-facher Vergrößerung.

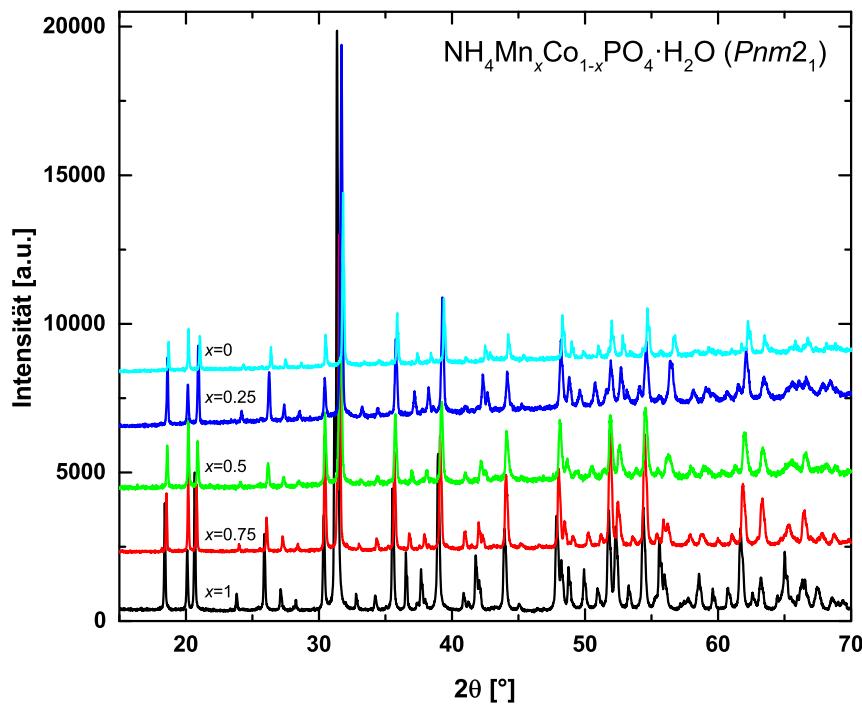


**Abbildung A.9.:** Ausschnitt der Diffraktogramme<sup>1</sup> der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) mit  $x=1$  (jbb480),  $x=0.75$  (jbb404),  $x=0.5$  (jbb489),  $x=0.4$  (jbb417),  $x=0.3$  (jbb420),  $x=0.25$  (jbb403) und  $x=0$  (jbb474).

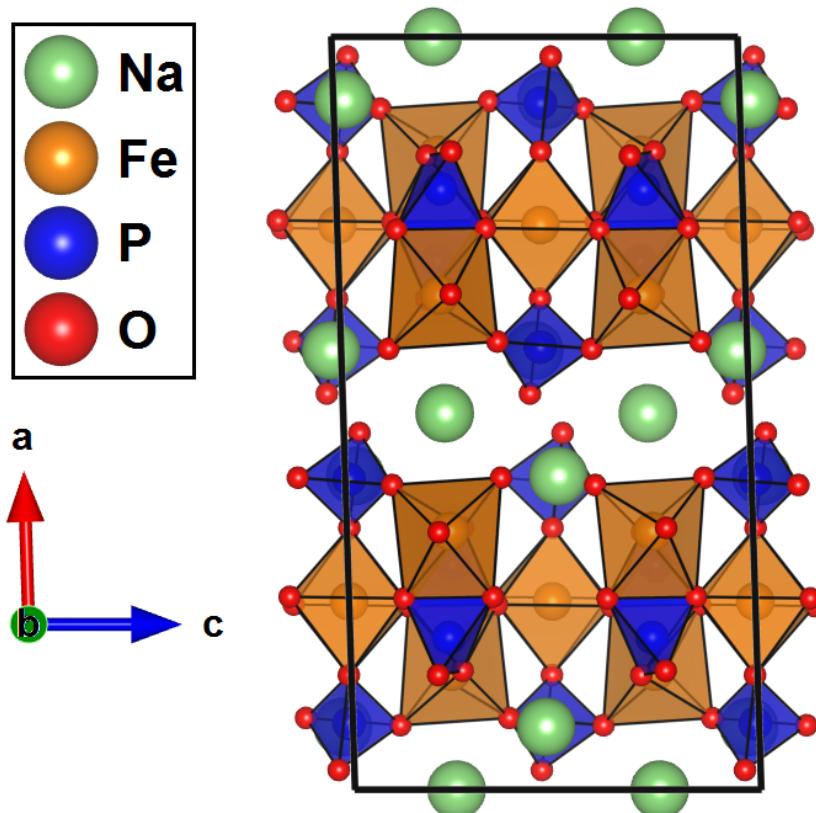


**Abbildung A.10.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) mit  $x=0$  (jbb474),  $x=0.25$  (jbb537),  $x=0.5$  (jbb444),  $x=0.75$  (jbb437) und  $x=1$  (jbb355).

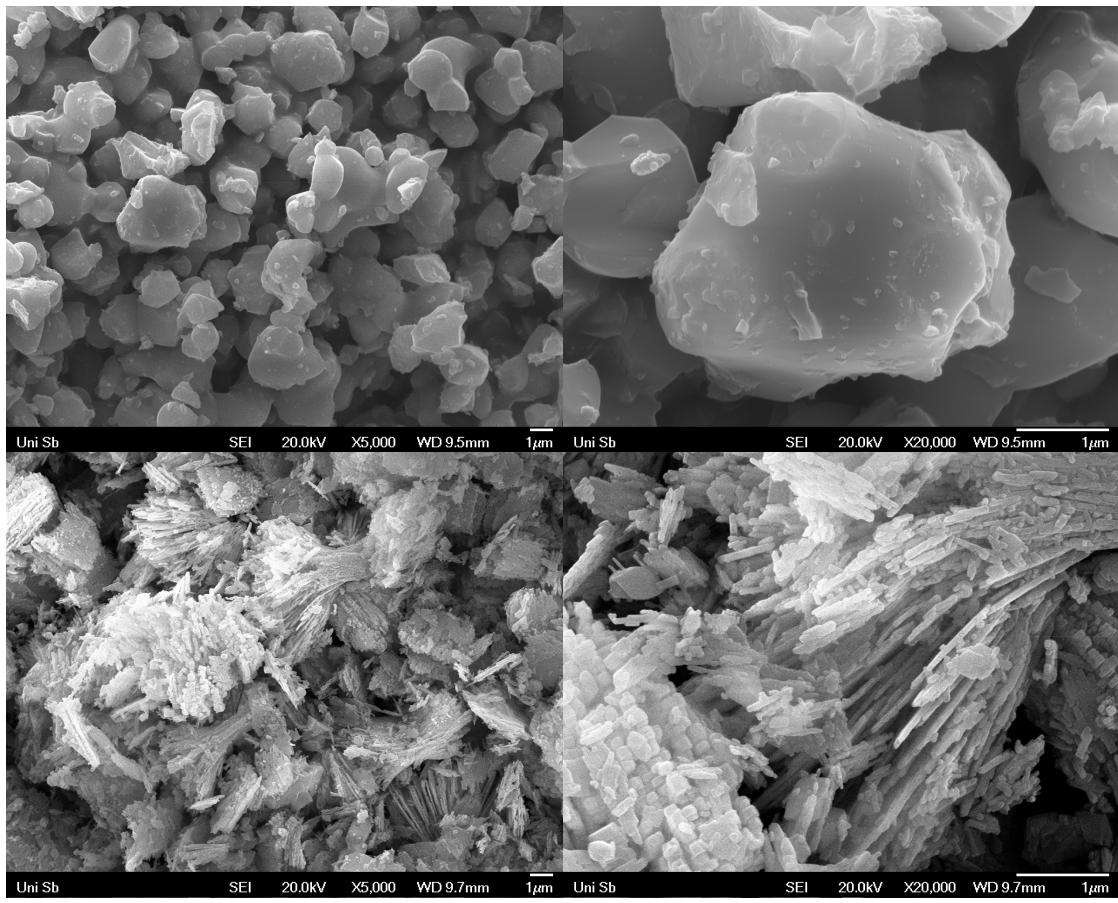
<sup>1</sup>Die Intensität von jbb403 und jbb404 wurde zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 verstärkt. Zu diesem Zeitpunkt war die Röntgenröhre recht stark gealtert und lieferte dementsprechend weniger Intensität.



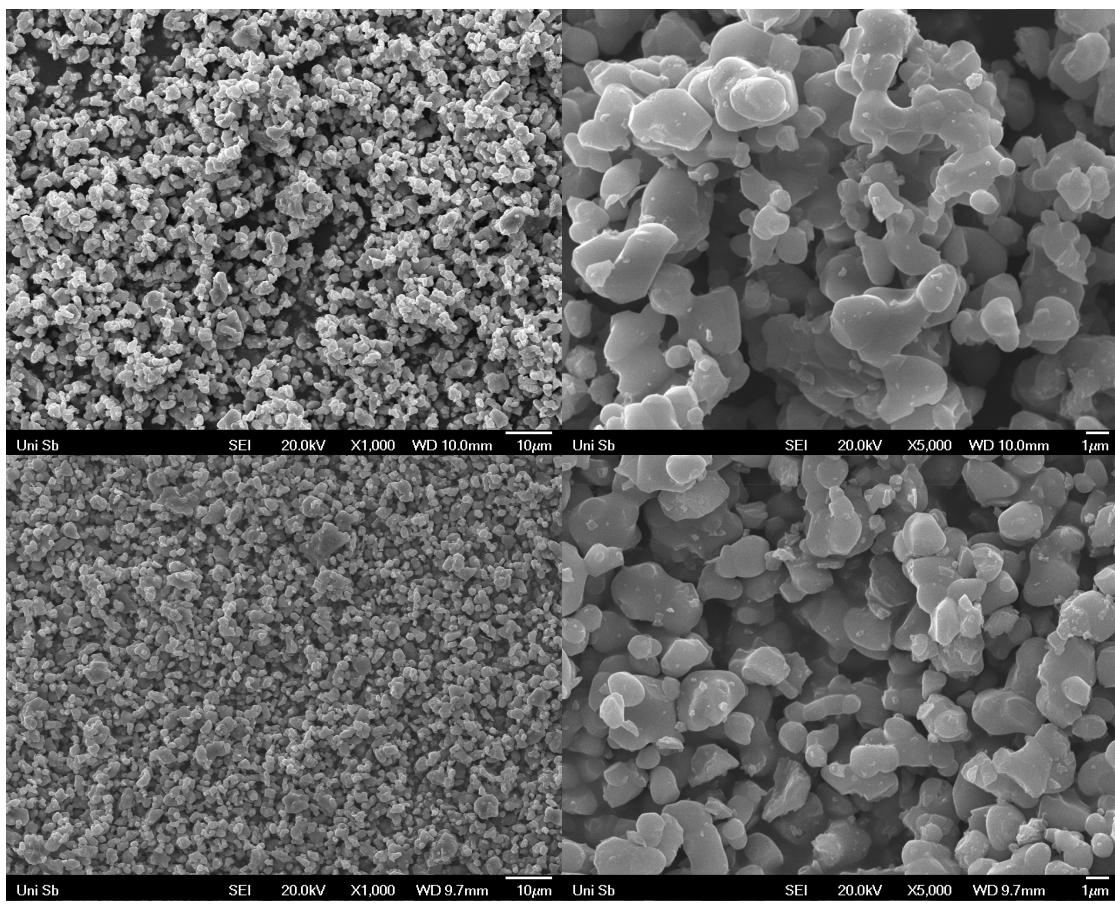
**Abbildung A.11.:** Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze  $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Pnm2_1$ ) mit  $x = 1$  (jbb480),  $x = 0.75$  (jbb425),  $x = 0.5$  (jbb406),  $x = 0.25$  (jbb424) und  $x = 0$  (jbb355).



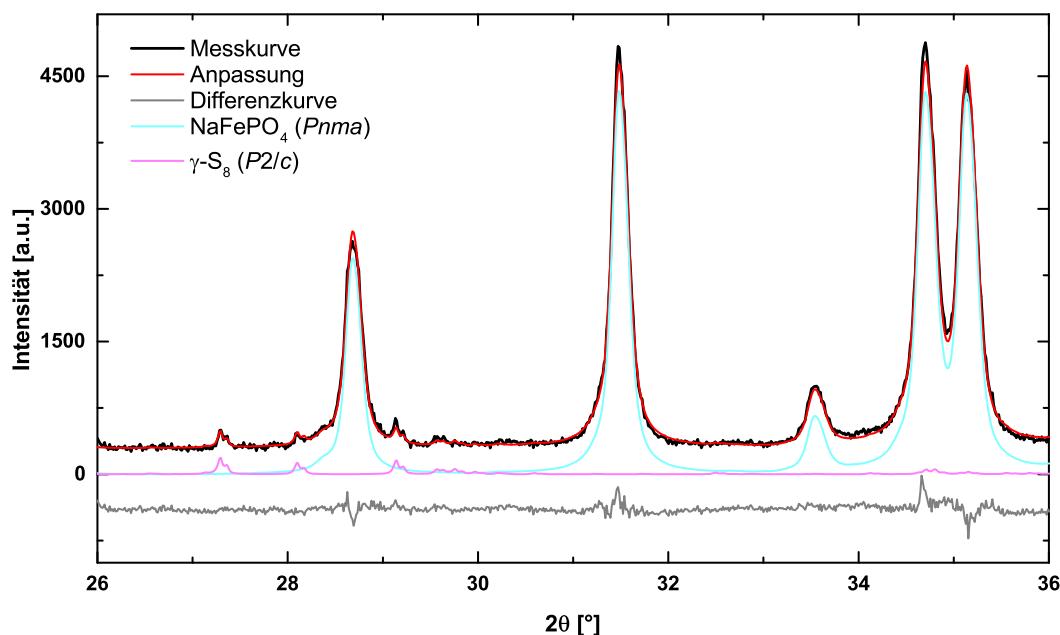
**Abbildung A.12.:** Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$  ( $C2/c$ ) [127].



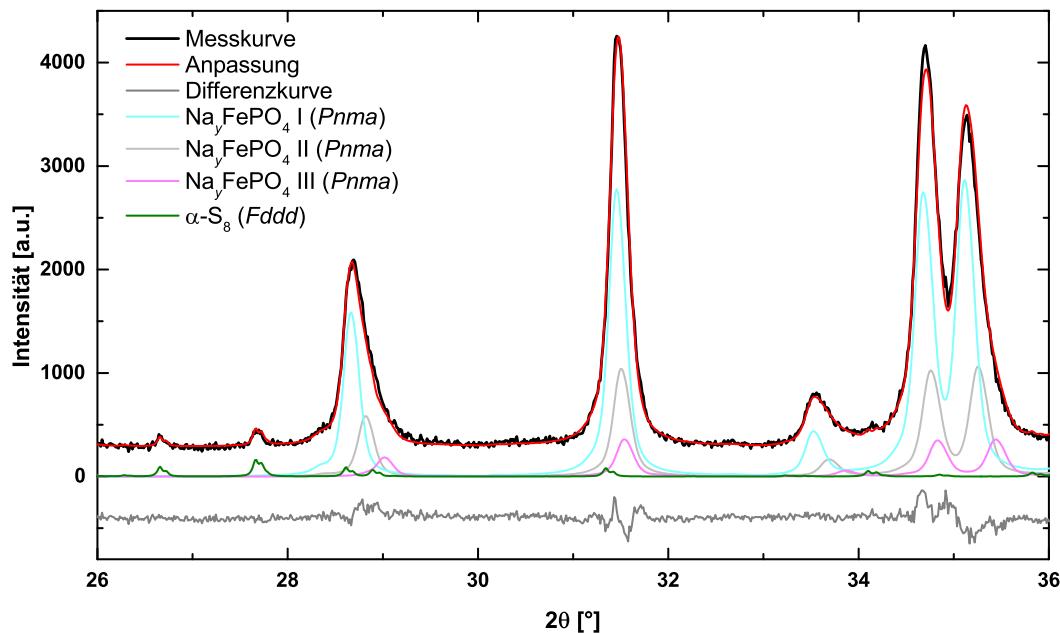
**Abbildung A.13.:** REM-Abbildungen von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ : Festkörperchemisch (jbb257, oben) und hydrothermal dargestelltes Produkt (jbb504, unten) mit 5000-facher (links) und 20000-facher (rechts) Vergrößerung.



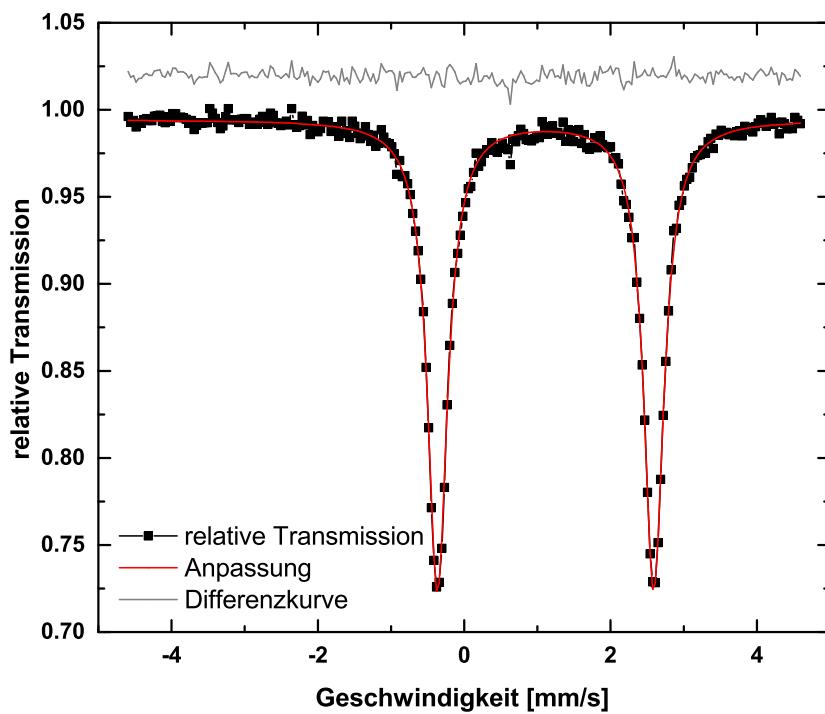
**Abbildung A.14.:** REM-Abbildungen von LiFePO<sub>4</sub>: Festkörperchemisch dargestelltes LiFePO<sub>4</sub> (jbb430, oben) und nach De- und Relithiierung mit Li<sub>2</sub>S erhaltenes LiFePO<sub>4</sub> (jbb453, unten) bei 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.



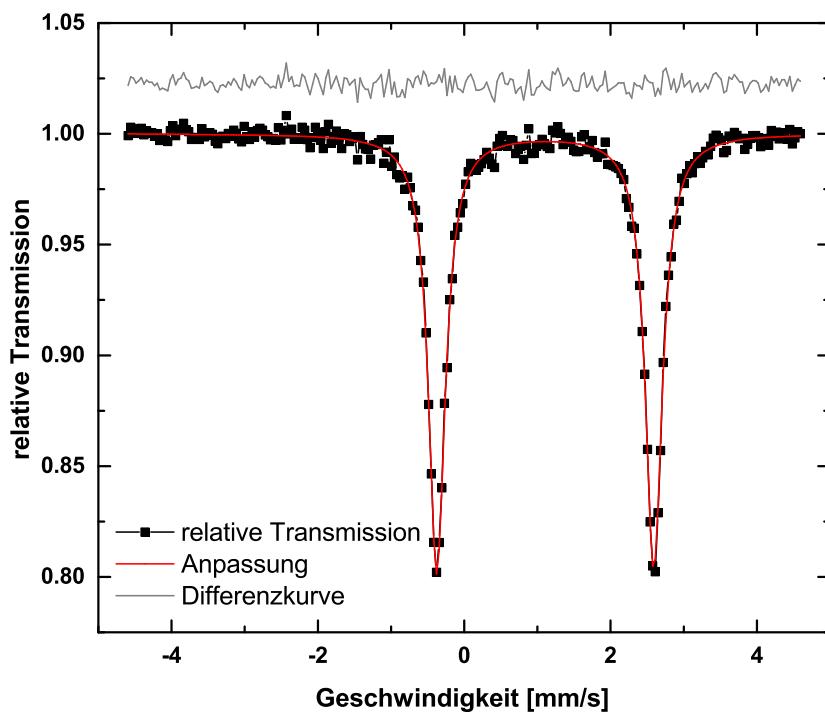
**Abbildung A.15.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes (jbb147): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der verfeinerten Kurven der Phasen  $\text{NaFePO}_4$  ( $Pnma$ , cyan) und  $\gamma\text{-S}_8$  ( $P2/c$ , grau).



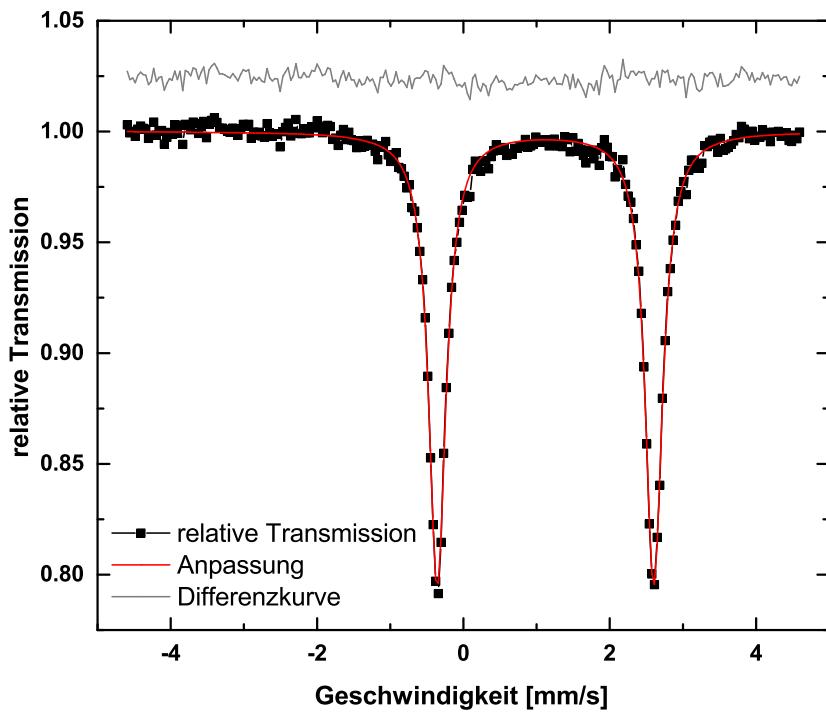
**Abbildung A.16.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes (jbb147a): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) inklusive der verfeinerten Kurven der Phasen  $\text{Na}_y\text{FePO}_4$  ( $Pnma$ , cyan, magenta und grau) und  $\alpha\text{-S}_8$  ( $P2/c$ , dunkelgrün).



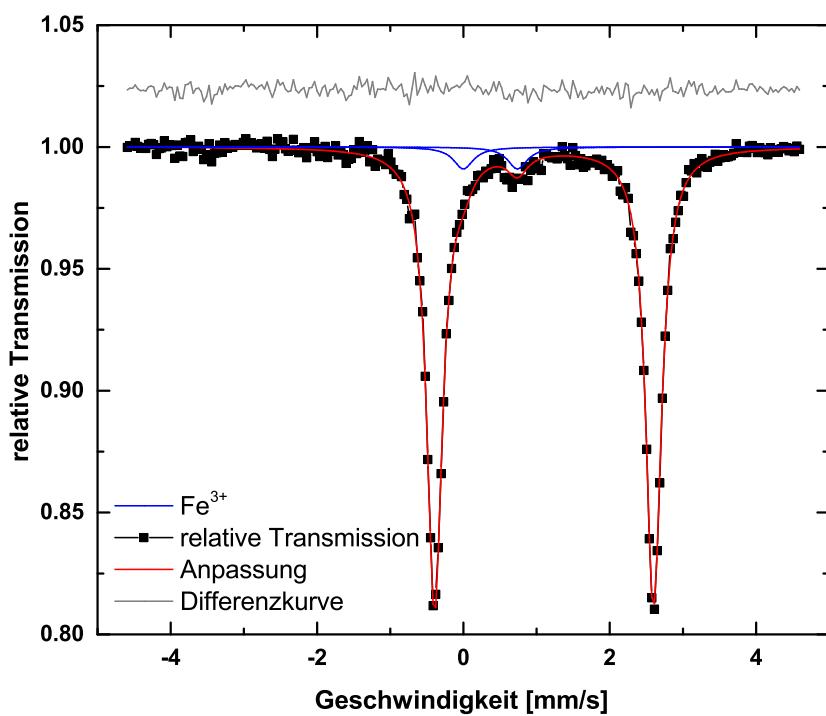
**Abbildung A.17.:** Mößbauerspektrum von  $\text{LiFePO}_4$  (jbb242): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau).



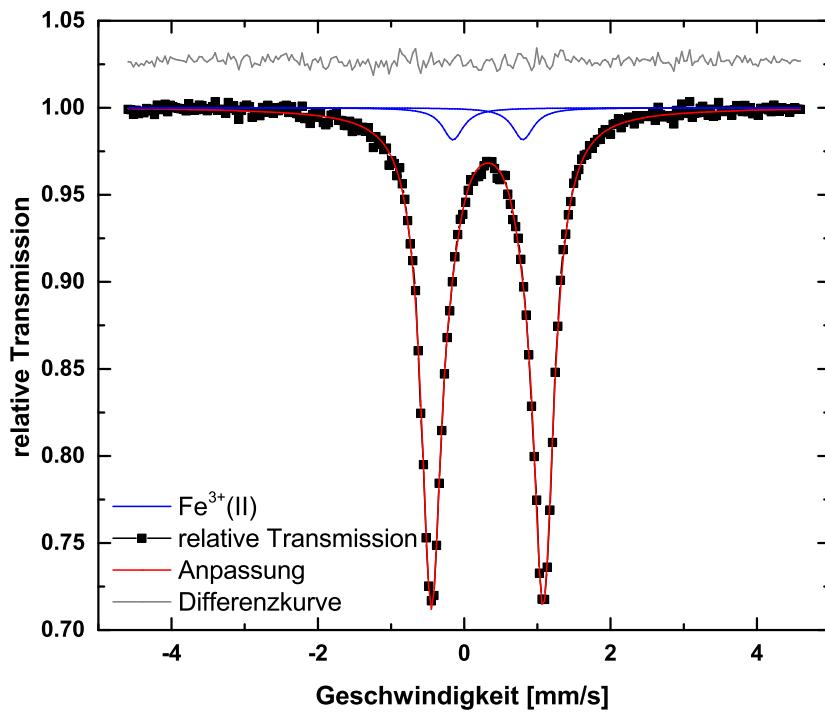
**Abbildung A.18.:** Mößbauerspektrum von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb257): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau).



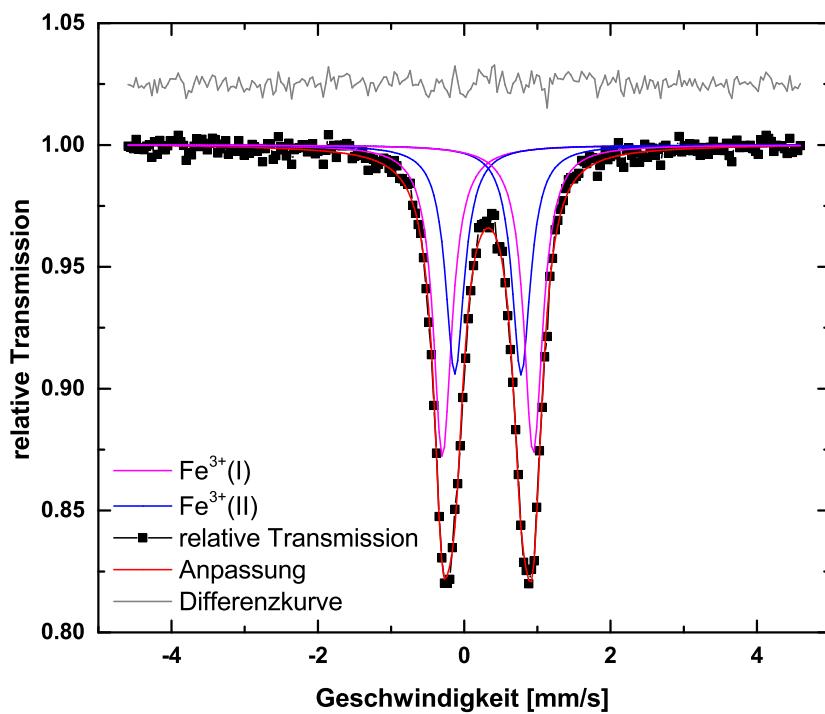
**Abbildung A.19.:** Mößbauerspektrum von  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb365a): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau).



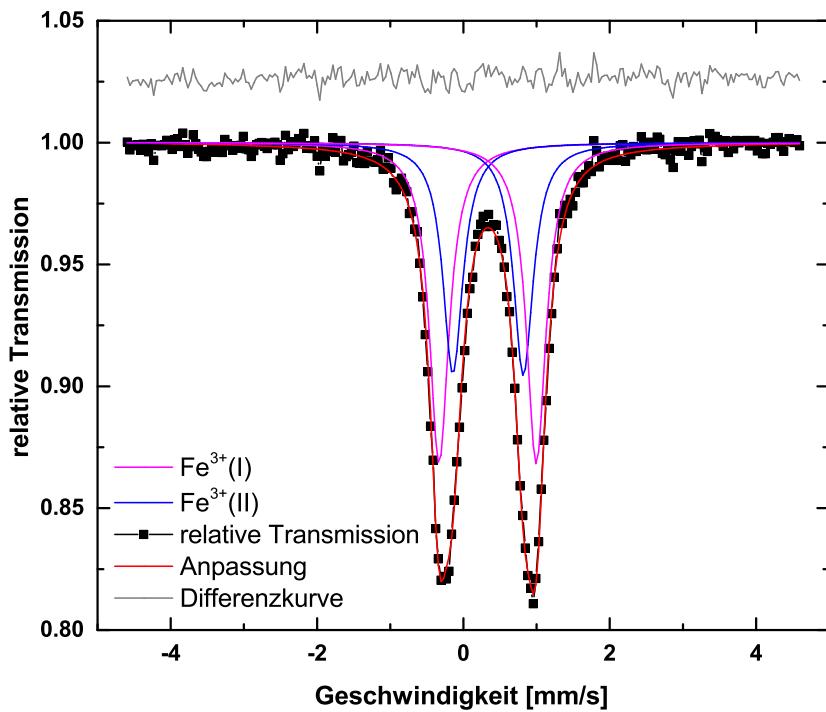
**Abbildung A.20.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb398): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage des  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (blau).



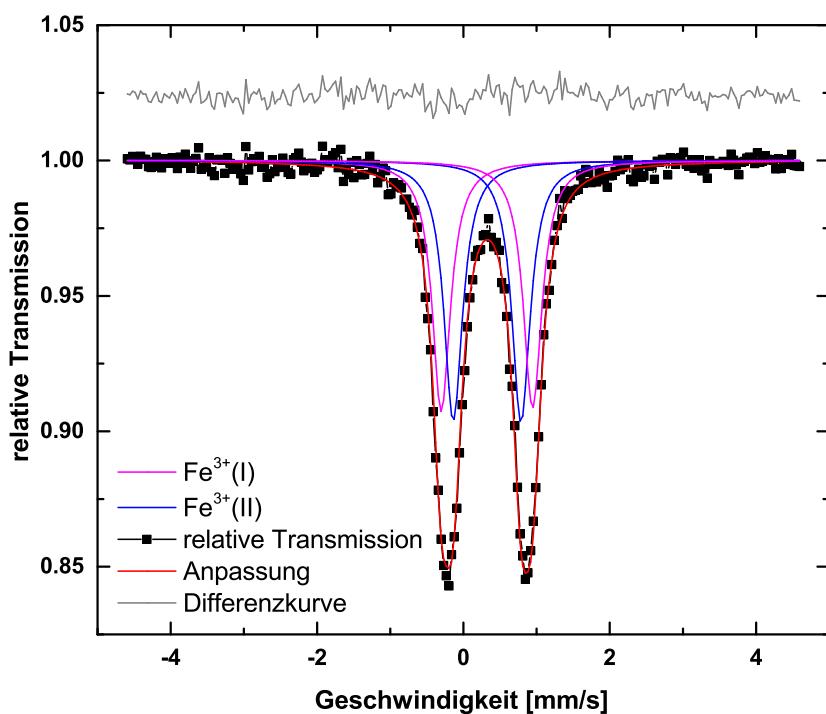
**Abbildung A.21.:** Mößbauerspektrum von  $\text{FePO}_4$  (jbb450): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage des zweiten  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (blau).



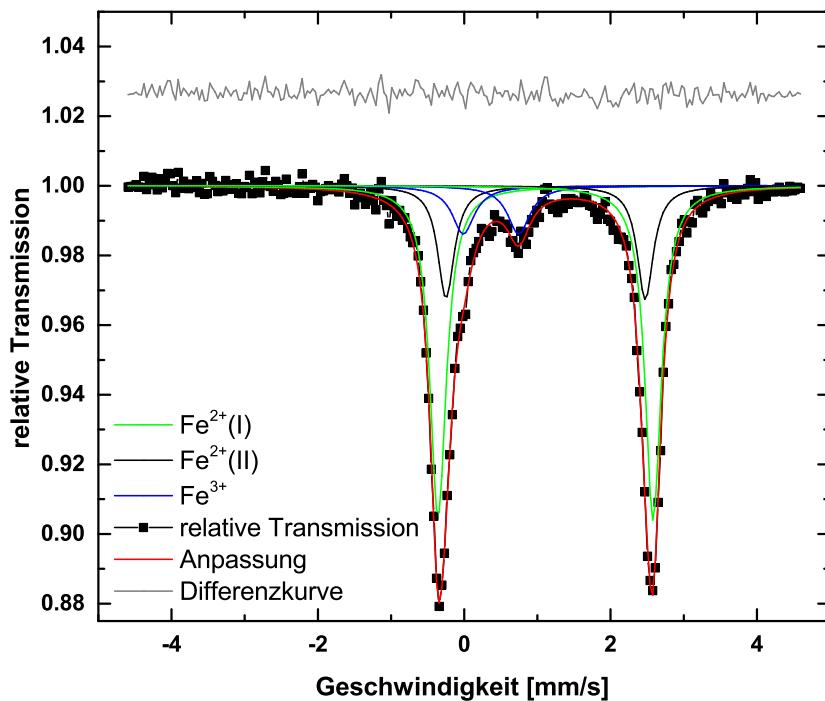
**Abbildung A.22.:** Mößbauerspektrum von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb268b): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{3+}$ -Dubletts (magenta, blau).



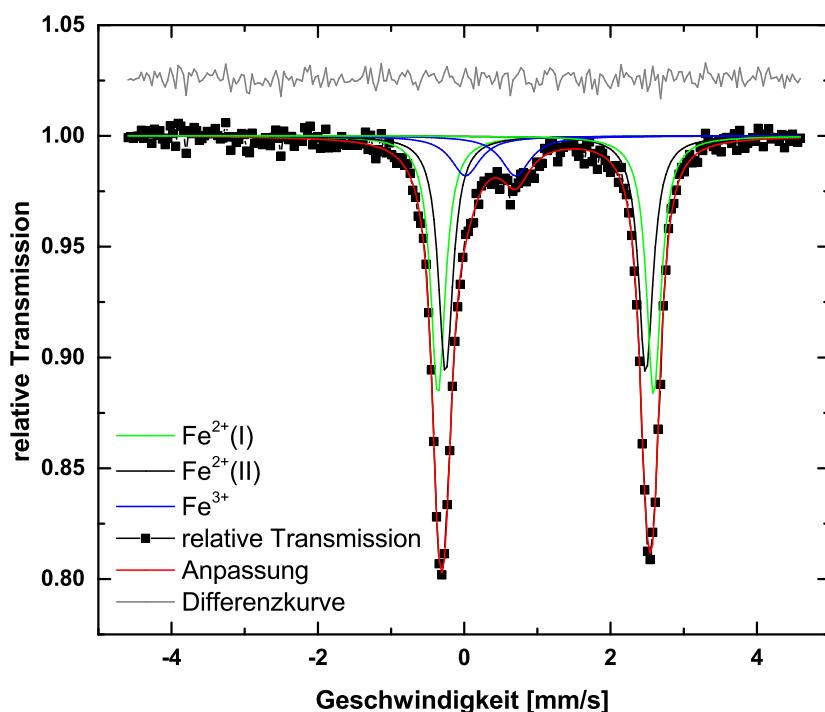
**Abbildung A.23.:** Mößbauerspektrum von  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb382): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (magenta, blau).



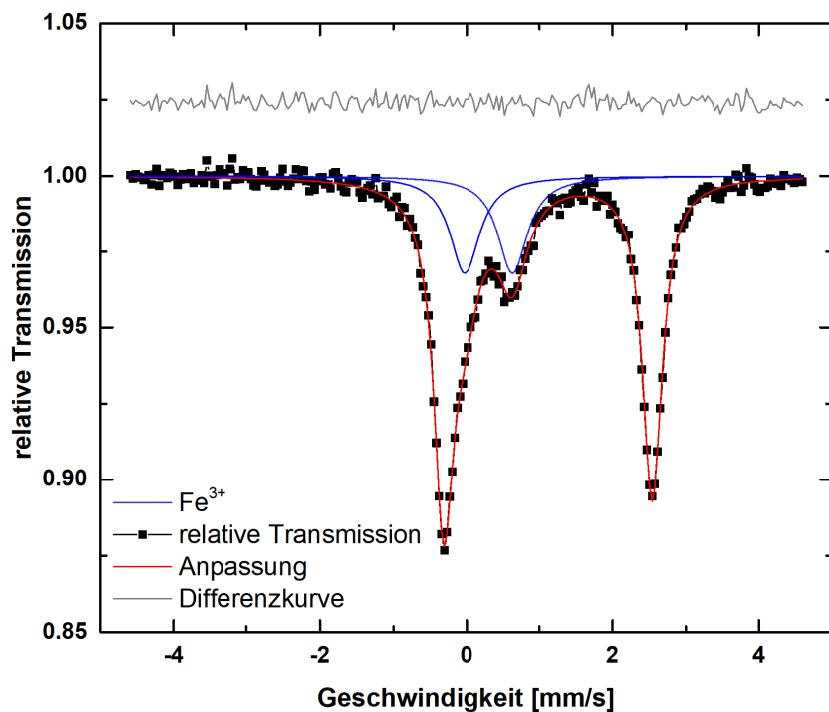
**Abbildung A.24.:** Mößbauerspektrum von  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb258a): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (magenta, blau).



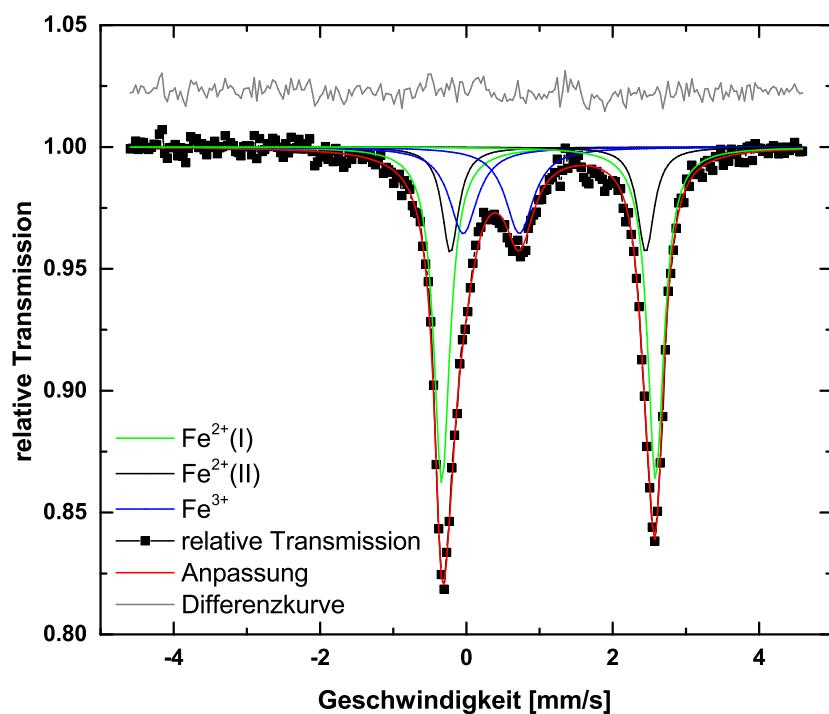
**Abbildung A.25.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb314d): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (hellgrün, schwarz) und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



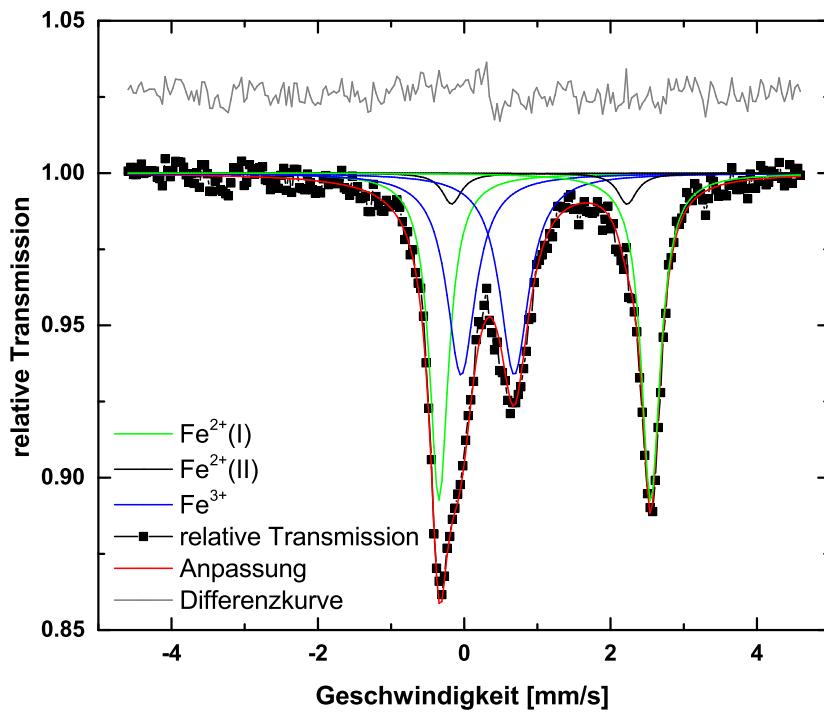
**Abbildung A.26.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb295d): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (hellgrün, schwarz) und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



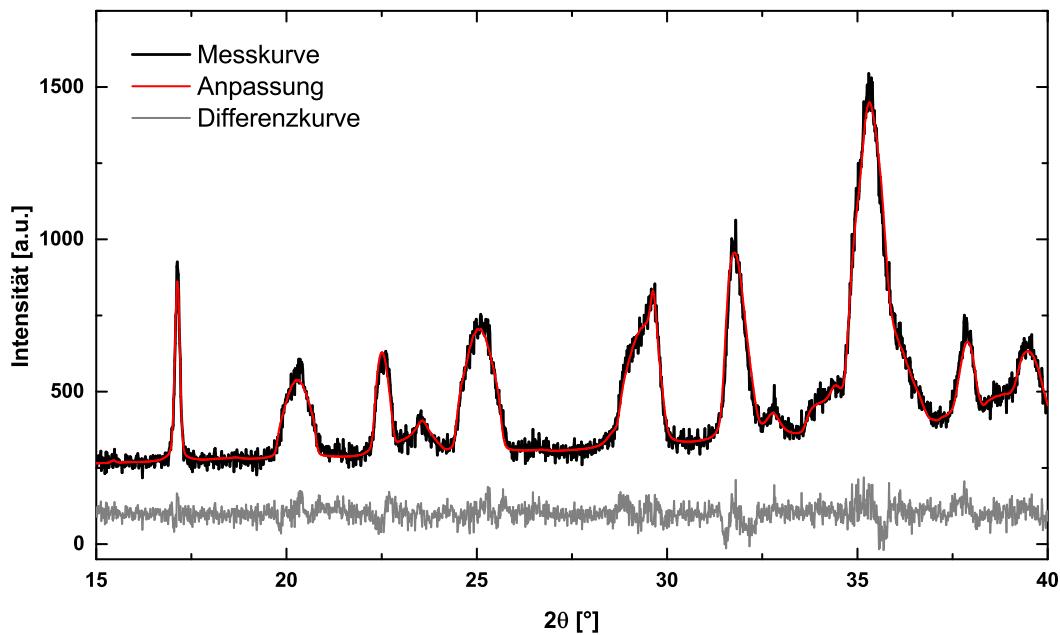
**Abbildung A.27.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-NaCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  (jbb349b): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage des  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



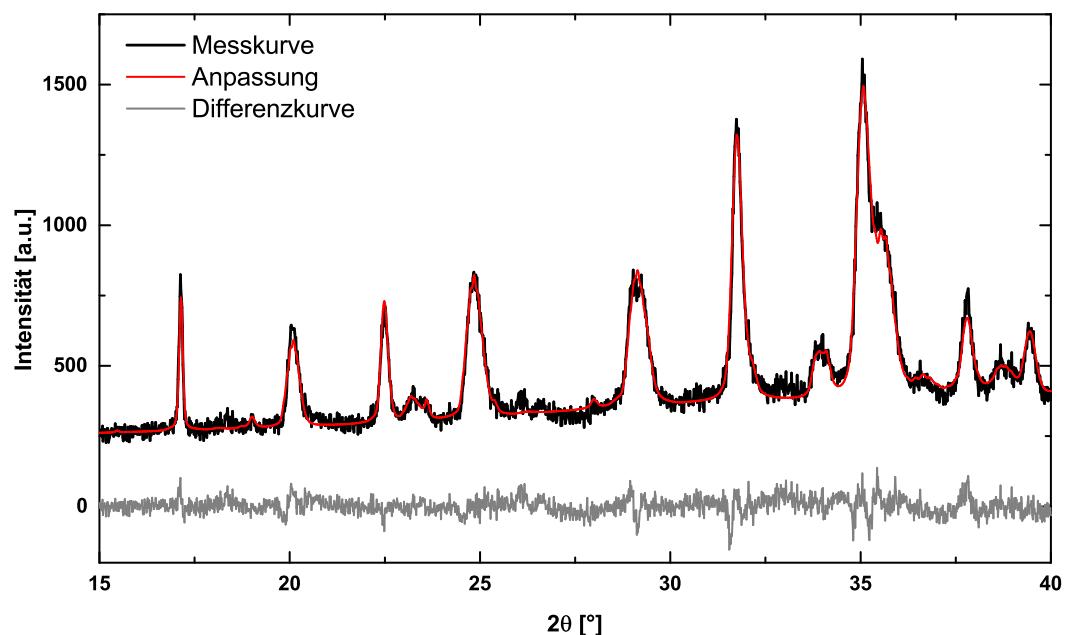
**Abbildung A.28.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-NaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$  (jbb405a): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (hellgrün, schwarz) und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



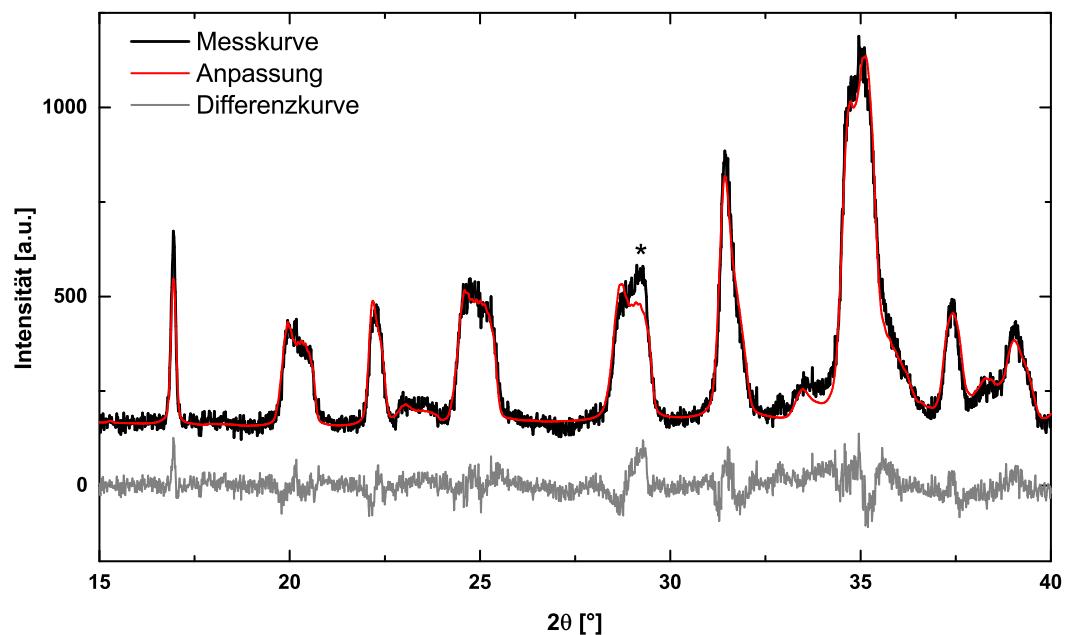
**Abbildung A.29.:** Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von  $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  (jbb390a): Messkurve (schwarz), Anpassung (rot), Differenzkurve (grau) und Lage der  $\text{Fe}^{2+}$ - (hellgrün, schwarz) und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Doublets (blau).



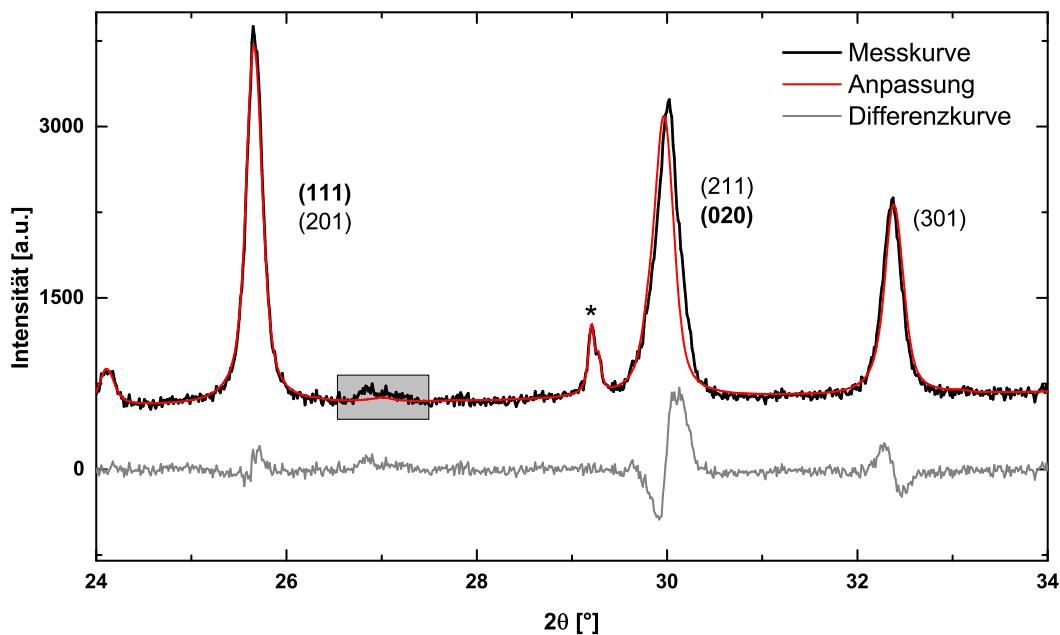
**Abbildung A.30.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb314c) mit dem 121er-Fraktionenmodell: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau). Neben den Triphylin-Faktionen wurden ebenfalls geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Cmcm$ ) und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $P\bar{3}$ ) als Nebenphase angepasst.



**Abbildung A.31.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb349a) mit dem 121er-Fraktionenmodell: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau). Neben den Triphylin-Fraktionen wurden ebenfalls geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $Fddd$ ,  $Cmcm$ ) als Nebenphase angepasst.



**Abbildung A.32.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb405) mit dem 121er-Fraktionenmodell: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau). Das Sternchen (\*) markiert eine Reflexintensität, die mithilfe des Modells nicht beschrieben werden kann.



**Abbildung A.33.:** Ausschnitt des Rietveld-Plots des  $t\text{-Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb504) mit dem 121er-Fraktionenmodell: Messkurve (schwarz), Anpassung (rot) und Differenzkurve (grau). Der Misfit des  $b$ -indizierten Reflexes (0 2 0) ist deutlich zu erkennen. Das Sternchen markiert einen Reflexe, der mithilfe einer Peakphase angepasst wurde und auf den Nebenphasen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$  beruht. Beim grau unterlegten Bereich handelt es sich ebenfalls um nicht angepasste Fremdreflexe durch  $\text{LiFePO}_4\text{OH}$ . Im Fraktionenmodell wurde aufgrund der Vielzahl an Phasen aufgrund der Stabilität der Verfeinerung darauf verzichtet, neben den auf Sulfid- und Sulfat-basierenden Nebenphasen noch weitere Nebenphasen zu implementieren.

## A.2. Tabellenwerke

**Tabelle A.1.:** Synthesetemperaturen und Reaktionszeiten der Ansätze olivinartiger Verbindungen aus ausgasenden Edukten.

Verbindung	$x$	Ansatz	T [°C] <sup>a</sup>	t [h]
LiMnPO <sub>4</sub>	—	jbb471	800	10
LiFePO <sub>4</sub>	—	jbb126b	700	16
	—	jbb126d	700	16
	—	jbb126b	700	16
	—	jbb142a	600	16
	—	jbb142b	600	16
	—	jbb143a	600	16
	—	jbb143b	600 (II)	16
LiCoPO <sub>4</sub>	—	jbb229	650	10
	—	jbb243	650	10
	—	jbb318	650	10
	—	jbb322	800	10
LiNiPO <sub>4</sub>	—	jbb169	950	20
	—	jbb181	950	10
	—	jbb181a	950 (II)	10
LiCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	jbb191	650	16
LiNi <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub>	0.5	jbb182	650	16
	0.5	jbb182a	650(II)	16
NaMn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub>	0	jbb466	700	10
	0.25	jbb462	700	10
	0.25	jbb462a	700(II)	10
	0.5	jbb461	700	10
	0.5	jbb461a	700(II)	10
	0.5	jbb461b	800(III)	10
	0.75	jbb467	700	10
	0.75	jbb467a	800(II)	10
	0.75	jbb467b	800(III)	10
	1	jbb472	700	10
	1	jbb472a	800(II)	10
	1	jbb472b	800(III)	10

<sup>a</sup> Die römischen Zahlen in Klammern geben die Anzahl der erneuten Umsetzungen der Proben an. Dies ist nicht immer aus der Ansatzlaufnummer ersichtlich, da bei Röhrenofenansätzen aus ausgasbaren Vorstufen aufgrund der geringen Größe der Pt-Schiffchen meist nicht die gesamte kugelgemahlene Probe auf einmal umgesetzt werden konnte, so dass ein Buchstabe hinter der Laufnummer nicht immer für eine erneute Umsetzung spricht.

**Tabelle A.2.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $Pmmn$ ) nach Eduktmessung ( $R_{wp} = 10.98\%$ ,  $R_{bragg} = 7.30\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V	4 <i>f</i>	0.10109(9)	3/4	0.61009(16)	1	1.64(2)
O <sup>2-</sup>	2 <i>b</i>	1/4	3/4	0.49471(68)	1	2.89(5)
O <sup>2-</sup>	4 <i>f</i>	0.10450(30)	3/4	0.95873(44)	1	2.89(5)
O <sup>2-</sup>	4 <i>f</i>	0.06962(26)	3/4	0.50466(51)	1	2.89(5)
$a = 11.51313(10) \text{\AA}, b = 3.56443(3) \text{\AA}, c = 4.37368(3) \text{\AA}, V = 179.486(3) \text{\AA}^3$						

**Tabelle A.3.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  ( $Pmmn$ ) nach Ansatz jbb061 ( $R_{wp} = 14.59\%$ ,  $R_{bragg} = 9.52\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V	4 <i>f</i>	0.0970(1)	3/4	0.6082(2)	1	2.31(3)
O <sup>2-</sup>	2 <i>b</i>	1/4	3/4	0.4629(8)	1	3.23(7)
O <sup>2-</sup>	4 <i>f</i>	0.11184(3)	3/4	0.92446(6)	1	3.23(7)
O <sup>2-</sup>	4 <i>f</i>	0.0714(4)	3/4	0.4985(6)	1	3.23(7)
Na <sup>+</sup>	2 <i>a</i>	1/4	1/4	0.1419(5)	1	3.90(9)
$a = 11.31951(8) \text{\AA}, b = 3.61310(3) \text{\AA}, c = 4.80553(3) \text{\AA}, V = 196.539(2) \text{\AA}^3$						

**Tabelle A.4.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb530 ( $R_{wp} = 6.17\%$ ,  $R_{bragg} = 1.96\%$ ).

Atom- sorte	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V <sup>5+</sup>	0.37740(9)	1/4	0.50135(9)	1	0.82(2)
V <sup>5+</sup>	0.06631(12)	1/4	0.58814(9)	1	0.82(2)
O <sup>2-</sup>	0.24436(39)	1/4	0.61691(31)	1	1.49(4)
O <sup>2-</sup>	0.48220(31)	1/4	0.79929(28)	1	1.49(4)
O <sup>2-</sup>	0.28617(36)	1/4	0.39043(27)	1	1.49(4)
O <sup>2-</sup>	0.56854(35)	1/4	0.46050(27)	1	1.49(4)
O <sup>2-</sup>	0.43443(34)	1/4	0.04170(25)	1	1.49(4)
Na <sup>+</sup>	0.16079(19)	1/4	0.22941(16)	0.959(5)	1.23(8)
$a = 9.7617(1) \text{\AA}, b = 3.62687(4) \text{\AA}, c = 11.9435(2) \text{\AA}, V = 422.852(9) \text{\AA}^3$					

**Tabelle A.5.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{Na}_{1.0}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb067b ( $R_{wp} = 8.12\%$ ,  $R_{bragg} = 2.39\%$ ).

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86122(22)	1/4	0.54364(15)	1	1.38(2)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.18816(19)	1/4	0.07947(14)	1	1.38(2)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.08166(18)	1/4	0.81184(13)	1	1.38(2)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.05874(63)	1/4	0.46014(44)	1	1.87(5)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.89672(72)	1/4	0.92679(47)	1	1.87(5)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.83464(59)	1/4	0.67712(44)	1	1.87(5)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.37775(58)	1/4	0.18909(42)	1	1.87(5)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64158(70)	1/4	0.45773(48)	1	1.87(5)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.27023(64)	1/4	0.96066(41)	1	1.87(5)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.22058(58)	1/4	0.73382(44)	1	1.87(5)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.98031(75)	1/4	0.16845(48)	1	1.87(5)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50811(41)	1/4	0.67473(29)	0.959(7)	1.75(11)
Na2	$\text{Na}^+$	0.5416(94)	1/4	0.0650(66)	0.039(5)	1.75(11)
Na3	$\text{Na}^+$	0.7158(77)	1/4	0.9395(57)	0.049(6)	1.75(11)
$a = 7.22180(5) \text{\AA}$ , $b = 3.60160(4) \text{\AA}$ , $c = 12.15109(8) \text{\AA}$						
$\beta = 107.7608(4)^\circ$ , $V = 300.987(4) \text{\AA}^3$						

**Tabelle A.6.:** Strukturparameter von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb548 ( $R_{wp} = 6.17\%$ ) aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten.

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86390(23)	1/4	0.54213(14)	1	1.31(2)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.18352(22)	1/4	0.08060(13)	1	1.31(2)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.07502(20)	1/4	0.80864(13)	1	1.31(2)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.06011(44)	1/4	0.45864(27)	1	1.65(4)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.89037(47)	1/4	0.92459(30)	1	1.65(4)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.83464(45)	1/4	0.67453(27)	1	1.65(4)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.37210(44)	1/4	0.18829(27)	1	1.65(4)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64854(48)	1/4	0.45430(30)	1	1.65(4)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.26677(44)	1/4	0.96309(25)	1	1.65(4)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.22895(42)	1/4	0.74027(28)	1	1.65(4)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.97427(51)	1/4	0.17285(31)	1	1.65(4)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50774(44)	1/4	0.67381(28)	0.866(6)	1.26(8)
Na2	$\text{Na}^+$	0.5927(21)	1/4	0.0635(15)	0.159(5)	1.26(8)
Na3	$\text{Na}^+$	0.7408(22)	1/4	0.9545(15)	0.155(5)	1.26(8)

**Tabelle A.7.:** Strukturparameter von  $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb549 ( $R_{wp} = 4.23\%$ ) aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten.

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86366(12)	$1/4$	0.539642(86)	1	0.654(9)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.17799(11)	$1/4$	0.084472(78)	1	0.654(9)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.07612(11)	$1/4$	0.809867(82)	1	0.654(9)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.06197(33)	$1/4$	0.46371(21)	1	1.39(2)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.89335(35)	$1/4$	0.92276(23)	1	1.39(2)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.83926(32)	$1/4$	0.67306(22)	1	1.39(2)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.37172(31)	$1/4$	0.19111(22)	1	1.39(2)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64650(35)	$1/4$	0.45269(23)	1	1.39(2)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.26427(32)	$1/4$	0.96860(20)	1	1.39(2)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.23281(30)	$1/4$	0.74360(21)	1	1.39(2)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.97426(37)	$1/4$	0.16944(24)	1	1.39(2)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50920(24)	$1/4$	0.66979(18)	0.982(4)	1.42(5)
Na2	$\text{Na}^+$	0.57585(45)	$1/4$	0.06925(34)	0.497(4)	1.42(5)
Na3	$\text{Na}^+$	0.6672(39)	$1/4$	0.9454(30)	0.058(4)	1.42(5)

**Tabelle A.8.:** Strukturparameter von  $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb549 ( $R_{wp} = 6.53\%$ ) aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten.

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86471(20)	$1/4$	0.53429(14)	1	1.15(2)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.18715(19)	$1/4$	0.08515(15)	1	1.15(2)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.03653(23)	$1/4$	0.79802(16)	1	1.15(2)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.05820(55)	$1/4$	0.45529(34)	1	1.43(4)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.89126(52)	$1/4$	0.91705(30)	1	1.43(4)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.83197(49)	$1/4$	0.67230(31)	1	1.43(4)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.37591(46)	$1/4$	0.19861(31)	1	1.43(4)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64830(47)	$1/4$	0.44948(32)	1	1.43(4)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.28667(50)	$1/4$	0.98207(32)	1	1.43(4)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.22632(49)	$1/4$	0.75603(30)	1	1.43(4)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.97799(54)	$1/4$	0.16158(33)	1	1.43(4)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50243(38)	$1/4$	0.66676(30)	0.995(7)	1.80(6)
Na2	$\text{Na}^+$	0.62178(39)	$1/4$	0.11432(30)	1	1.80(6)
Na3	$\text{Na}^+$	0.7587(31)	$1/4$	0.9572(21)	0.136(7)	1.80(6)

**Tabelle A.9.:** Strukturparameter von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb548 ( $R_{wp} = 6.60\%$ ) aus der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten.

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86456(24)	1/4	0.54208(15)	1	1.24(2)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.18270(24)	1/4	0.08011(14)	1	1.24(2)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.07467(21)	1/4	0.80859(14)	1	1.24(2)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.06135(73)	1/4	0.45401(45)	1	1.60(4)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.88917(83)	1/4	0.92050(51)	1	1.60(4)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.82743(71)	1/4	0.66925(49)	1	1.60(4)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.36728(71)	1/4	0.18399(46)	1	1.60(4)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64699(79)	1/4	0.45465(55)	1	1.60(4)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.26575(76)	1/4	0.96725(46)	1	1.60(4)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.23453(67)	1/4	0.74561(47)	1	1.60(4)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.96978(91)	1/4	0.17697(58)	1	1.60(4)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50643(52)	1/4	0.67401(32)	0.845(7)	0.97(10)
Na2	$\text{Na}^+$	0.5928(20)	1/4	0.0692(16)	0.177(6)	0.97(10)
Na3	$\text{Na}^+$	0.7410(23)	1/4	0.9608(16)	0.167(6)	0.97(10)

**Tabelle A.10.:** Strukturparameter von  $\text{Na}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb548 ( $R_{wp} = 6.00\%$ ) aus der Koverfeinerung von Röntgenbeugungs- und Neutronendaten mit Split-Positionen.

Label	Atom- sorte	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
V1	$\text{V}^{5+}$	0.86387(22)	1/4	0.54214(14)	1	1.14(2)
V2	$\text{V}^{5+}$	0.18642(27)	1/4	0.07918(16)	0.882(3)	1.14(2)
V2b	$\text{V}^{5+}$	0.1389(20)	1/4	0.1034(12)	0.118(3)	1.14(2)
V3	$\text{V}^{5+}$	0.07524(19)	1/4	0.80912(13)	1	1.14(2)
O1	$\text{O}^{2-}$	0.06050(43)	1/4	0.45851(25)	1	1.51(4)
O2	$\text{O}^{2-}$	0.88752(63)	1/4	0.92595(45)	0.882(3)	1.51(4)
O2b	$\text{O}^{2-}$	0.9274(46)	1/4	0.9194(34)	0.118(3)	1.51(4)
O3	$\text{O}^{2-}$	0.83474(43)	1/4	0.67457(26)	1	1.51(4)
O4	$\text{O}^{2-}$	0.37330(43)	1/4	0.18873(27)	1	1.51(4)
O5	$\text{O}^{2-}$	0.64960(47)	1/4	0.45392(30)	1	1.51(4)
O6	$\text{O}^{2-}$	0.26764(50)	1/4	0.96275(28)	0.882(3)	1.51(4)
O6b	$\text{O}^{2-}$	0.2313(36)	1/4	0.0418(24)	0.118(3)	1.51(4)
O7	$\text{O}^{2-}$	0.22766(41)	1/4	0.74031(27)	1	1.51(4)
O8	$\text{O}^{2-}$	0.97486(62)	1/4	0.17152(35)	0.882(3)	1.51(4)
O8b	$\text{O}^{2-}$	0.9505(43)	1/4	0.2020(25)	0.118(3)	1.51(4)
Na1	$\text{Na}^+$	0.50905(42)	1/4	0.67361(26)	0.851(7)	1.04(8)
Na2	$\text{Na}^+$	0.5844(22)	1/4	0.0566(16)	0.142(5)	1.04(8)
Na3	$\text{Na}^+$	0.7463(29)	1/4	0.9639(19)	0.118(3)	1.04(8)

**Tabelle A.11.:** Metrik- und Strukturparameter von LiFePO<sub>4</sub> (*Pnma*) nach Ansatz jbb242 ( $R_{wp} = 7.65\%$ ,  $R_{bragg} = 2.60\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	1.01(2)
Fe <sup>2+</sup>	4c	0.28254(7)	1/4	0.97450(19)	1	1.01(2)
P	4c	0.09505(13)	1/4	0.41698(27)	1	0.88(3)
O <sup>2-</sup>	4c	0.09994(31)	1/4	0.74705(61)	1	1.14(4)
O <sup>2-</sup>	4c	0.45491(36)	1/4	0.20576(61)	1	1.14(4)
O <sup>2-</sup>	8d	0.16788(26)	0.04305(37)	0.28334(39)	1	1.14(4)

**Tabelle A.12.:** Metrik- und Strukturparameter von LiCoPO<sub>4</sub> (*Pnma*) nach Ansatz jbb322 ( $R_{wp} = 3.30\%$ ,  $R_{bragg} = 0.66\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	0.50(3)
Co <sup>2+</sup>	4c	0.2787(1)	1/4	0.9793(3)	1	0.50(3)
P	4c	0.0948(2)	1/4	0.4184(4)	1	0.41(5)
O <sup>2-</sup>	4c	0.0992(5)	1/4	0.7451(9)	1	0.89(6)
O <sup>2-</sup>	4c	0.4520(6)	1/4	0.2073(8)	1	0.89(6)
O <sup>2-</sup>	8d	0.1690(4)	0.0426(5)	0.2806(6)	1	0.89(6)

**Tabelle A.13.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb268 ( $R_{wp} = 4.88\%$ ,  $R_{bragg} = 2.14\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	1.04(3)
Co <sup>2+</sup>	4c	0.28090(9)	1/4	0.97727(26)	0.5	1.04(3)
Fe <sup>2+</sup>	4c	0.09543(18)	1/4	0.41403(38)	0.5	1.15(5)
P	4c	0.10084(38)	1/4	0.74682(77)	1	1.14(5)
O <sup>2-</sup>	4c	0.45206(49)	1/4	0.20681(76)	1	1.14(5)
O <sup>2-</sup>	8d	0.17117(36)	0.03774(46)	0.28262(51)	1	1.14(5)

**Tabelle A.14.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{LiMnPO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb471 ( $R_{wp} = 6.33\%$ ,  $R_{bragg} = 2.39\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	0.26(1)
Mn <sup>2+</sup>	4c	0.28188(5)	1/4	0.97139(12)	1	0.26(1)
P	4c	0.09233(8)	1/4	0.40861(17)	1	0.15(2)
O <sup>2-</sup>	4c	0.09758(20)	1/4	0.73350(41)	1	0.27(2)
O <sup>2-</sup>	4c	0.45327(21)	1/4	0.21252(41)	1	0.27(2)
O <sup>2-</sup>	8d	0.16245(16)	0.04730(23)	0.27525(27)	1	0.27(2)

**Tabelle A.15.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb365a ( $R_{wp} = 8.28\%$ ,  $R_{\text{bragg}} = 1.47\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	0.35(2)
Mn <sup>2+</sup>	4c	0.28215(7)	1/4	0.97327(19)	0.5	0.35(2)
Fe <sup>2+</sup>	4c	0.09395(13)	1/4	0.41278(27)	0.5	0.34(3)
P	4c	0.09823(34)	1/4	0.73844(65)	1	0.56(4)
O <sup>2-</sup>	4c	0.45469(37)	1/4	0.20923(66)	1	0.56(4)
O <sup>2-</sup>	8d	0.16510(27)	0.04555(39)	0.27827(43)	1	0.56(4)

**Tabelle A.16.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{LiNiPO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb321 ( $R_{wp} = 2.51\%$ ,  $R_{bragg} = 1.02\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	0.53(2)
Ni <sup>2+</sup>	4c	0.27587(5)	1/4	0.98303(13)	1	0.53(2)
P	4c	0.09460(9)	1/4	0.41647(19)	1	0.37(2)
O <sup>2-</sup>	4c	0.10018(19)	1/4	0.74598(38)	1	0.70(3)
O <sup>2-</sup>	4c	0.44893(23)	1/4	0.20287(38)	1	0.70(3)
O <sup>2-</sup>	8d	0.16758(16)	0.03866(23)	0.27615(27)	1	0.70(3)

**Tabelle A.17.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb258 ( $R_{wp} = 7.40\%$ ,  $R_{bragg} = 4.60\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B<sub>iso</sub></i> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	1	1.20(3)
Ni <sup>2+</sup>	4c	0.27878(9)	1/4	0.97271(25)	0.5	1.20(3)
Fe <sup>2+</sup>	4c	0.09551(19)	1/4	0.41602(40)	0.5	1.20(3)
P	4c	0.09747(40)	1/4	0.74043(83)	1	1.69(5)
O <sup>2-</sup>	4c	0.44192(46)	1/4	0.20815(79)	1	1.72(5)
O <sup>2-</sup>	8d	0.17207(33)	0.04578(45)	0.29245(52)	1	1.72(5)

**Tabelle A.18.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb268b ( $R_{wp} = 4.48\%$ ,  $R_{bragg} = 1.49\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	0.5	0.94(3)
Co <sup>2+</sup>	4c	0.27756(9)	1/4	0.97069(23)	0.5	0.94(3)
Fe <sup>3+</sup>	4c	0.09571(16)	1/4	0.41363(38)	0.5	0.83(4)
P	4c	0.11331(31)	1/4	0.73738(77)	1	1.25(5)
O <sup>2-</sup>	4c	0.44715(41)	1/4	0.17504(68)	1	1.25(5)
O <sup>2-</sup>	8d	0.17115(29)	0.04325(42)	0.27428(50)	1	1.25(5)

**Tabelle A.19.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb382 ( $R_{wp} = 8.47\%$ ,  $R_{bragg} = 1.94\%$ ).

**Tabelle A.20.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb258a ( $R_{wp} = 6.34\%$ ,  $R_{bragg} = 2.68\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Li}^+$	$4a$	0	0	0	0.5	1.02(3)
$\text{Ni}^{2+}$	$4c$	0.27572(9)	$1/4$	0.97216(25)	0.5	1.02(3)
$\text{Fe}^{3+}$	$4c$	0.09536(16)	$1/4$	0.41526(39)	0.5	0.94(4)
P	$4c$	0.11051(35)	$1/4$	0.73762(83)	1	1.38(4)
$\text{O}^{2-}$	$4c$	0.44495(43)	$1/4$	0.17881(74)	1	1.38(4)
$\text{O}^{2-}$	$8d$	0.17078(30)	0.04510(32)	0.26824(52)	1	1.38(4)
$a = 9.96878(8) \text{\AA}$ , $b = 5.82688(3) \text{\AA}$ , $c = 4.73742(5) \text{\AA}$ , $V = 275.182(4) \text{\AA}^3$						

**Tabelle A.21.:** Metrik- und Strukturparameter für  $\text{NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) gemäß eines Ansatzes im zyklischen Redoxprozess. Es konnte keine Probe mit der exakten Stöchiometrie erhalten werden, weshalb die Daten an einer Multifraktionen-Probe bestimmt wurden, dessen Stöchiometrie so nah wie möglich an der Zielstöchiometrie lag.

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Na}^+$	$4a$	0	0	0	1	0.70(6)
$\text{Co}^{2+}$	$4c$	0.2832(2)	$1/4$	0.9848(9)	0.5	0.70(6)
$\text{Fe}^{2+}$	$4c$	0.1112(4)	$1/4$	0.4413(12)	0.5	0.72(11)
P	$4c$	0.1108(13)	$1/4$	0.7392(12)	1	3.96(15)
$\text{O}^{2-}$	$4c$	0.4512(15)	$1/4$	0.1589(22)	1	3.96(15)
$\text{O}^{2-}$	$8d$	0.1756(9)	0.0600(16)	0.2931(17)	1	3.96(15)
$a = 10.3491(7) \text{\AA}$ , $b = 6.1826(6) \text{\AA}$ , $c = 4.9505(6) \text{\AA}$ , $V = 316.75(5) \text{\AA}^3$						

<sup>a</sup> Für die Referenz  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  im Multifraktionenmodell wurden die Atomlagen der Co-Verbindung verwendet und nur die Metrikparameter ersetzt:  $a = 10.2675 \text{\AA}$ ,  $b = 6.1350 \text{\AA}$ ,  $c = 4.9099 \text{\AA}$ ,  $V = 309.28 \text{\AA}^3$ .

**Tabelle A.22.:** Metrik- und Strukturparameter für  $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) gemäß eines Ansatzes im zyklischen Redoxprozess. Es konnte keine Probe mit der exakten Stöchiometrie erhalten werden, weshalb die Daten an einer Multifraktionen-Probe bestimmt wurden, dessen Stöchiometrie so nah wie möglich an der Zielstöchiometrie lag.

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Na}^+$	$4a$	0	0	0	0.5	1.40(9)
$\text{Co}^{2+}$	$4c$	0.2786(2)	$1/4$	0.9842(8)	0.5	
$\text{Fe}^{3+}$	$4c$	0.1001(4)	$1/4$	0.4269(10)	1	0.45(14)
P	$4c$	0.1176(9)	$1/4$	0.7440(19)	1	1.66(14)
$\text{O}^{2-}$	$4c$	0.4501(11)	$1/4$	0.1602(19)	1	1.66(14)
$\text{O}^{2-}$	$8d$	0.1779(8)	0.0373(12)	0.2940(14)	1	1.66(14)

$$a = 10.114(2) \text{\AA}, b = 5.9675(6) \text{\AA}, c = 4.8811(7) \text{\AA}, V = 294.60(7) \text{\AA}^3$$

<sup>a</sup> Für die Referenz  $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  im Multifraktionenmodell wurden die Atomlagen der Co-Verbindung verwendet und nur die Metrikparameter ersetzt:  
 $a = 10.0700 \text{\AA}, b = 5.9087 \text{\AA}, c = 4.8400 \text{\AA}, V = 287.98 \text{\AA}^3$ .

**Tabelle A.23.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb392b ( $R_{wp} = 7.79\%$ ,  $R_{bragg} = 1.64\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Na}^+$	$4a$	0	0	0	1	0.88(4)
$\text{Mn}^{2+}$	$4c$	0.2860(1)	$1/4$	0.9894(4)	0.5	
$\text{Fe}^{2+}$	$4c$	0.1084(2)	$1/4$	0.4410(4)	0.5	0.88(4)
P	$4c$	0.1168(5)	$1/4$	0.7431(9)	1	0.69(6)
$\text{O}^{2-}$	$4c$	0.4653(6)	$1/4$	0.1618(10)	1	1.18(8)
$\text{O}^{2-}$	$8d$	0.1761(4)	0.0539(6)	0.3139(7)	1	1.18(8)

$$a = 10.4820(3) \text{\AA}, b = 6.2834(2) \text{\AA}, c = 4.9799(2) \text{\AA}, V = 327.98(2) \text{\AA}^3$$

**Tabelle A.24.:** Metrik- und Strukturparameter von  $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb431 ( $R_{wp} = 5.81\%$ ,  $R_{bragg} = 1.80\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Na}^+$	$4a$	0	0	0	0.5	1.03(4)
$\text{Mn}^{2+}$	$4c$	0.2828(1)	$1/4$	0.9830(3)	0.5	
$\text{Fe}^{3+}$	$4c$	0.1063(2)	$1/4$	0.4372(4)	0.5	1.03(4)
P	$4c$	0.1207(5)	$1/4$	0.7375(9)	1	1.26(6)
$\text{O}^{2-}$	$4c$	0.4537(6)	$1/4$	0.1553(9)	1	2.10(8)
$\text{O}^{2-}$	$8d$	0.1751(4)	0.0561(6)	0.3004(6)	1	2.10(8)

$$a = 10.2590(3) \text{\AA}, b = 6.1088(2) \text{\AA}, c = 4.9766(2) \text{\AA}, V = 311.88(2) \text{\AA}^3$$

**Tabelle A.25.:** Metrik- und Strukturparameter von  $m\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb319 ( $R_{wp} = 5.01\%$ ,  $R_{bragg} = 1.64\%$ ).

**Tabelle A.26.:** Metrik- und Strukturparameter von  $m\text{-NaMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb467b ( $R_{wp} = 6.45\%$ ,  $R_{bragg} = 4.00\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>SOF</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Na <sup>+</sup>	4 <i>c</i>	0.3504(3)	1/4	0.9709(5)	1	0.54(2)
Mn <sup>2+</sup>	4 <i>a</i>	0	0	0	0.75	
Co <sup>2+</sup>					0.25	0.54(2)
P	4 <i>c</i>	0.1796(2)	1/4	0.4664(4)	1	0.61(4)
O <sup>2-</sup>	8 <i>d</i>	0.1240(3)	0.0694(3)	0.3228(4)	1	0.16(4)
O <sup>2-</sup>	4 <i>c</i>	0.3511(4)	1/4	0.4562(7)	1	0.16(4)
O <sup>2-</sup>	4 <i>c</i>	0.1083(5)	1/4	0.7467(7)	1	0.16(4)

**Tabelle A.27.:** Metrik- und Strukturparameter von  $m\text{-NaMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb461b ( $R_{wp} = 4.57\%$ ,  $R_{bragg} = 2.90\%$ ).

**Tabelle A.28.:** Metrik- und Strukturparameter von  $m\text{-NaMn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{PO}_4$  ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb462a ( $R_{wp} = 3.58\%$ ,  $R_{bragg} = 1.71\%$ ).

Atom- sorte	Wyckoff- position	$x$	$y$	$z$	$SOF$	$B_{iso} [\text{\AA}^2]$
$\text{Na}^+$	4c	0.3512(3)	$1/4$	0.9696(7)	1	0.88(3)
$\text{Mn}^{2+}$	4a	0	0	0	0.25	
$\text{Co}^{2+}$					0.75	0.88(3)
P	4c	0.1787(2)	$1/4$	0.4619(5)	1	1.15(6)
$\text{O}^{2-}$	8d	0.1175(3)	0.0668(4)	0.3136(5)	1	0.74(5)
$\text{O}^{2-}$	4c	0.3497(4)	$1/4$	0.4499(8)	1	0.74(5)
$\text{O}^{2-}$	4c	0.1183(5)	$1/4$	0.7550(8)	1	0.74(5)
$a = 8.93335(6) \text{\AA}$ , $b = 6.82387(4) \text{\AA}$ , $c = 5.05239(3) \text{\AA}$ , $V = 307.992(3) \text{\AA}^3$						

**Tabelle A.29.:** Metrikparameter der verschiedenen Fraktionen der Desodiiierungsstufen von  $\text{NaMn}_{0.50.5}\text{PO}_4$ .

Probe	Phasen- anteil		$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$V [\text{\AA}^3]$
		[Gew.-%] <sup>a</sup>				
jbb392b	89.2	10.4819(3)	6.2834(2)	4.9799(2)	327.98(2)	
jbb431	100	10.2590(3)	6.1088(2)	4.9766(2)	311.88(2)	
jbb431a	63.1	10.1474(11)	6.0687(5)	4.9533(6)	305.03(6)	
	36.9	9.8860(32)	5.9533(16)	4.8568(16)	285.85(15)	
jbb431b	36.4	10.0502(21)	6.0270(10)	4.9167(11)	297.82(11)	
	63.6	9.8351(22)	5.9276(12)	4.8370(11)	281.99(11)	
jbb431c	28.8	9.9721(27)	5.9935(14)	4.8772(15)	291.50(14)	
	71.2	9.7938(18)	5.9060(10)	4.8150(10)	278.51(9)	
jbb455	25.6	9.9709(29)	6.0210(17)	4.8965(16)	293.96(15)	
	61.0	9.7914(15)	5.9084(8)	4.8136(8)	278.48(7)	
jbb455a	37.9	9.8846(45)	5.9592(27)	4.7588(21)	280.31(22)	
	62.1	9.7625(10)	5.8918(6)	4.8146(5)	276.93(5)	

<sup>a</sup> Die Nebenphasen wurden bereits an anderer Stelle erwähnt.

### A.3. Ionenradien

**Tabelle A.30.:** Shannon-Radien [78] verschiedener Ionen.

Ion	CN	Radius $r$ [Å]
$\text{Ag}^+$	VI	1.15
$\text{As}^{5+}$	IV	0.335
$\text{Ge}^{4+}$	IV	0.390
$\text{Li}^+$	VI	0.76
$\text{Lu}^{3+}$	VI	0.861
$\text{Na}^+$	VI	1.02
$\text{P}^{5+}$	IV	0.17
$\text{V}^{4+}$	V	0.53
$\text{V}^{5+}$	V	0.46
$\text{Mn}^{2+}$	VI	0.830
$\text{Fe}^{2+}$	VI	0.780
$\text{Fe}^{3+}$	VI	0.645
$\text{Co}^{2+}$	VI	0.745
$\text{Ni}^{2+}$	VI	0.690
$\text{O}^{2-}$	III	1.360
$\text{O}^{2-}$	IV	1.380
$\text{Tb}^{3+}$	VI	0.923

Für die Übergangsmetalle Mn, Fe und Co wurden die Ionenradien der *high spin*-Zustände verwendet.

## A.4. Verwendete Chemikalien

**Tabelle A.31.:** Liste der verwendeten Chemikalien.

Substanz	Hersteller	Reinheit
<chem>C2H2O4 · 2 H2O</chem>	Merck	p. a.
<chem>C8H8O6</chem>	Riedel de Haën	≥99.7%
<chem>C10H8</chem>	Alfa Aesar	99%
<chem>CoCO3</chem>	Alfa Aesar	99%
<chem>CoCl2 · 6 H2O</chem>	Merck	p. a.
Fe	Merck	p. a.
<chem>FeC2O4 · 2 H2O</chem>	Riedel de Haën	99%+
<chem>FeCl3 · 6 H2O</chem>	Fluka	p. a.
<chem>FeSO4 · 7 H2O</chem>	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	>99%
<chem>I2</chem>	Merck	p. a.
<chem>K2S2O8</chem>	VWR International GmbH	>99.5%
<chem>KMnO4</chem>	Grüssing GmbH	>99%
<chem>Li2CO3</chem>	Merck	p. a.
<chem>Li2C2O4</chem>	Alfa Aesar	99%+
<chem>LiCl</chem>	Merck	>98%
<chem>LiI</chem>	Alfa Aesar	98%+
<chem>Li2S</chem>	abcr GmbH	98%
<chem>LiNO3</chem>	Fluka	p. a.
<chem>LiVO3</chem>	Alfa Aesar	99.9%
<chem>MnCl2 · 4 H2O</chem>	Merck	p. a.
<chem>MnO</chem>	Alfa Aesar	99%
Na	Acros Organics	99.8%
<chem>Na2CO3</chem>	Grüssing GmbH	p. a.
<chem>Na2S · 9 H2O</chem>	Acros Organics	98%+
<chem>NaBr</chem>	Fluka	99%
<chem>NaI · xH2O</chem>	Riedel de Haën	99%
<chem>NaH</chem>	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	95%
<chem>NaNO3</chem>	Merck	p. a.

Fortsetzung siehe nächste Seite

**Tabelle A.31.:** Liste der verwendeten Feinchemikalien (Fortsetzung).

Substanz	Hersteller	Reinheit
NaOOCH <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99%
NaOOCH <sub>3</sub>	Fluka	>99%
NaN <sub>3</sub>	Dynamit Nobel	k. A.
NaSCN	Grüssing GmbH	98%
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Riedel de Haën	p. a.
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Alfa Aesar Merck	98% p. a.
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	Fluka	>98%
NiCO <sub>3</sub> · 2 Ni(OH) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	Merck	p. a.
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alfa Aesar	99.2%
Ende		

**Tabelle A.32.:** Liste der verwendeten Lösemittel.

Substanz	Hersteller	Reinheit
CH <sub>3</sub> CN	VWR International GmbH	99.9%
CS <sub>2</sub>	Acros Organics	99.9%
DEGDEE	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	≥98%
EG	VWR International GmbH	98% technisch
EGDEE	Alfa Aesar	98%
EtOH	Biesterfeld Spezialchemie GmbH	99% <sup>a</sup>
MeOH	Biesterfeld Spezialchemie GmbH	98%
<i>i</i> -PrOH	Biesterfeld Spezialchemie GmbH	97% pract.
<i>n</i> -Hexan	Acros Organics	97% <sup>b</sup>
<i>n</i> -Pentan	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	99% reinst
THF	VWR International GmbH	99% reinst

<sup>a</sup> mit 1% PE vergällt<sup>b</sup> gemäß Hersteller: <50 ppm H<sub>2</sub>O, über Molsieb gelagert

## A.5. Strukturdaten

**Tabelle A.33.:** Übersicht über die in den abgebildeten Rietveld-Verfeinerungen verwendeten Strukturdaten.

Verbindung	Raumgruppe	Datenbank	Nummer	Originalliteratur
<chem>Co3O4</chem>	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	PCD	541442	[151]
<chem>Co2PO4Cl</chem>	<i>C2/c</i>	ICSD	300022	[152]
<chem>Co3(PO4)2 · 8 H2O</chem>	<i>C2/m</i>	ICSD	65687	[153]
<chem>LiFePO4</chem>	<i>Pnma</i>	PCD	1124590	[46]
<chem>LiFePO4OH</chem>	<i>P\bar{1}</i>	ICSD	250117	[154]
<chem>LiNaSO4</chem>	<i>P31c</i>	PCD	1814713	[155]
<chem>Li3PO4</chem>	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	ICSD	10257	[156]
<chem>LiVO3</chem>	<i>C2/c</i>	PCD	1001306	[157]
$\gamma$ - <chem>LiV2O5</chem>	<i>Pnma</i>	PCD	1252600	[30]
<chem>ND4MnPO4 · D2O</chem>	<i>Pmn2</i> <sub>1</sub>	ICSD	81275	[59]
<chem>NH4ZnPO4</chem>	<i>P2</i> <sub>1</sub>	ICSD	85444	[158]
<chem>Fe2O3</chem>	<i>R3c</i>	PCD	541810	[159]
<chem>Fe3O4</chem>	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	PCD	1221360	[160]
<chem>Fe1.39PO4OH</chem>	<i>I4</i> <sub>1</sub> /amd	ICSD	168344	[161]
<chem>Fe2P</chem>	<i>P\bar{6}2m</i>	PCD	1009899	[162]
<chem>Mn2O3</chem>	<i>Ia</i> $\bar{3}$	ICSD	9091	[163]
<chem>MnPO4 · H2O</chem>	<i>C2/c</i>	PCD	1510326	[164]
<chem>NaCoPO4</chem>	<i>P6</i> <sub>5</sub>	ICSD	82753	[49]
<chem>NaCoPO4</chem>	<i>P2</i> <sub>1</sub> /c	ICSD	84709	[47]
<chem>Na2Co(SO4)2 · 4 H2O</chem>	<i>P2</i> <sub>1</sub> /a	ICSD	151454	[165]
<chem>NaFePO4</chem>	<i>Pnma</i>	PCD	1602885	[77]
<chem>Na3Fe3(PO4)4</chem>	<i>C2/c</i>	ICSD	95532	[127]
<chem>Na2/3FePO4</chem>	<i>P2</i> <sub>1</sub> /n	ICSD	194246	[135]
<chem>Na3MnH(P0.9O4)2</chem>	<i>P\bar{1}</i>	ICSD	159096	[166]
<chem>Na4Mn3(PO4)2P2O7</chem>	<i>Pn</i> <sub>2</sub> 1a	ICSD	92836	[167]
<chem>Na2S<sup>a</sup></chem>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	PCD	1910004	[168]
$\alpha$ - <chem>Na2S2</chem>	<i>P\bar{6}2m</i>	PCD	526494	[169]
$\beta$ - <chem>Na2S2</chem>	<i>P6</i> <sub>3</sub> /mmc	PCD	526492	[169]

Fortsetzung siehe nächste Seite

**Tabelle A.33.:** Übersicht über die verwendeten Strukturdaten (Fortsetzung).

Verbindung	Raumgruppe	Datenbank	Nummer	Originalliteratur
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Cmcm</i>	ICSD	76002	[170]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Fddd</i>	ICSD	81506	[171]
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	<i>P\bar{3}</i>	ICSD	4432	[172]
NaVO <sub>3</sub>	<i>C2/c</i>	PCD	1621829	[173]
Na <sub>1.164</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	ICSD	164514	[87]
$\alpha'$ -NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>Pmmn</i>	PCD	1903639	[174]
$\alpha$ -S	<i>Fddd</i>	ICSD	27261	[175]
$\gamma$ -S	<i>P2/c</i>	ICSD	66517	[176]

Ende

<sup>a</sup> Als Ausgangsdaten für Na<sub>2</sub>S wurde die Struktur von CaF<sub>2</sub> verwendet und entsprechend angepasst.

## A.6. Tabellenverzeichnis

1.1.	Übersicht über die wichtigsten Phasen $A_xV_2O_5$ ( $A = Li, Na$ ) . . . . .	9
2.1.	Übersicht über die Parameter in den Multifraktionenmodellen. . . . .	27
2.2.	Übersicht über die NaNaph-Ansätze zur Synthese von $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$ . . . . .	30
2.3.	Übersicht über die tribochemischen Ansätze zur Synthese von $\alpha'$ - $Na_xV_2O_5$ . . . . .	30
3.1.	Verfeinerte Metrikparameter von $\alpha$ - $V_2O_5$ und $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ ( $Pmmn$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	41
3.2.	Realbauanalyse von $st$ - $V_2O_5$ und $th$ - $V_2O_5$ . . . . .	42
3.3.	Realbauanalyse von $st$ - $V_2O_5$ und $th$ - $V_2O_5$ . . . . .	43
3.4.	Vergleich der Metrikparameter von $\alpha$ - $V_2O_5$ und $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ ( $Pmmn$ ). . . . .	43
3.5.	Mittlere Na-Gehalte der Ansätze mit $st$ - $V_2O_5$ bei RT-Umsetzung für 1 d bzw. 7 d in Abhängigkeit der verwendeten Modelle. . . . .	46
3.6.	Mittlere Na-Gehalte der Ansätze bei Umsetzung von unterschiedlich vorbehandeltem $V_2O_5$ unter RF in Abhängigkeit der verwendeten Modelle. . . . .	48
3.7.	Na–O-Bindungsabstände in den $Na_xV_2O_5$ -Referenzen. . . . .	51
3.8.	Mittlere Na-Gehalte der Ansätze $Na_xV_2O_5$ mit NaNaph. . . . .	52
3.9.	Mittlere Na-Gehalte der tribochemischen Ansätze $Na_xV_2O_5$ . . . . .	54
3.10.	Verfeinerte Metrikparameter sowie Kristallitgrößen von $\gamma$ - $Li_xV_2O_5$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	56
3.11.	Verfeinerte Metrikparameter sowie Kristallitgrößen von $\gamma$ - $V_2O_5$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	56
3.12.	Metrikparameter von $\gamma$ - $NaV_2O_5$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	57
3.13.	Ausgewählte mittlere Bindungsabstände in $\gamma$ - $A_xV_2O_5$ im Vergleich mit Atomabständen nach Shannon. . . . .	58
3.14.	Verfeinerte Metrikparameter von $Na_{1+x}V_3O_8$ ( $P2_1/m$ ) sowie der mittels AAS bzw. über die Zellvolumina abgeschätzte Na-Gehalt im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	60
3.15.	Besetzungsichten der Na-Positionen in $Na_{1+x}V_3O_8$ im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	63
3.16.	V–O-Bindungsabstände und Valenzen von V in $Na_{1+x}V_3O_8$ im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	66
3.17.	Ausgewählte Bindungsabstände von $Na_{1,2}V_3O_8$ ohne und mit Verwendung eines Modells mit split-Positionen. . . . .	69
3.18.	Abstände in Å der Atomlagen der Kationen von der „idealen“ OL in Verbindungen $A_{1+x}V_3O_8$ . . . . .	70
3.19.	Packungsdichte und Zellvolumen sowie deren prozentuale Änderung ausgehend von den alkalifreien Edukten für Verbindungen $A_xV_2O_5$ mit $x = 0, 1$ . . . . .	76
4.1.	Verfeinerte Metrikparameter von $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	80

4.2. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	81
4.3. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ). . . . .	81
4.4. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	83
4.5. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ). . . . .	85
4.6. Anisotropie der Dittmarit-Verbindungen. . . . .	86
4.7. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	87
4.8. Verfeinerte Metrikparameter und Zusammensetzung der Fraktionen der Ansätze zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	88
4.9. Verfeinerte Metrikparameter und Zusammensetzung der Fraktionen des Ansatzes zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $Pnm2_1$ ). . . . .	92
4.10. Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der $\text{LiFePO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) aus ausgasenden Edukten inklusive Nebenphasenanteil. . . . .	97
4.11. Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der $\text{LiFePO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) aus den Metallphosphaten inklusive Nebenphasenanteil. . . . .	98
4.12. Metrikparameter von $\text{LiFePO}_4$ ( $Pnma$ ) nach verschiedenen Literaturdaten. .	99
4.13. Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der $\text{LiCoPO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ). .	100
4.14. Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase der $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ).101	
4.15. Vergleich der Metrikparameter von $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ). . . . .	103
4.16. Vergleich der Metrikparameter von $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ). . . . .	105
4.17. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{LiNiPO}_4$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	105
4.18. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	107
4.19. Verfeinerte Metrikparameter der $m\text{-NaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	110
4.20. Verfeinerte Metrikparameter der $m\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ -Ansätze ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	110
4.21. Verfeinerte Metrikparameter der Zielphase $\text{FePO}_4$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten inklusive Nebenphasenanteil. . . . .	113
4.22. Standardreduktionspotentiale bekannter Oxidationsmittel. . . . .	115
4.23. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{Li}_y\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) mit $y \approx 0.5$ . . . .	117
4.24. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) mit $x \approx 0.5$ . . . .	124
4.25. Verfeinerte Metrikparameter von $t\text{-NaMnPO}_4$ ( $Pnma$ ) im Vergleich mit Literaturdaten sowie Phasenzusammensetzung der Ansätze. . . . .	129
4.26. Besetzungsichten der $4a$ - und $4c$ -Lage ausgewählter Ansätze im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	129
4.27. Phasenzusammensetzung der Ansätze zur Synthese von $t\text{-NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ .	130

4.28. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{Na}_{3+x}\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ( $C2/c$ ) im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	130
4.29. Verfeinerte Metrikparameter von $t$ - und $m$ - $\text{NaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) synthetisiert aus $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit Literaturdaten sowie die aus dem Zellvolumen bestimmte Zusammensetzung $x$ . . . . .	132
4.30. Phasenzusammensetzung der Ansätze zur Synthese von $t\text{-NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ synthetisiert aus $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	135
4.31. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{NaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) synthetisiert aus $\text{NH}_4\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie die aus dem Zellvolumen bestimmte Zusammensetzung $x$ . . . . .	135
4.32. Verfeinerte Metrikparameter von $m\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) sowie Nebenphasenanteil von „ $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ “ . . . . .	138
4.33. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{LiCoPO}_4$ ( $Pnma$ ) bei der Verwendung einer eutektischen Mischung von $\text{LiCl}$ und $\text{LiNO}_3$ im Vergleich mit einem Festkörperansatz. . . . .	142
4.34. Verfeinerte Metrikparameter von $t\text{-LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) der Hydrothermalsynthesen. . . . .	143
4.35. Ausgewählte mittlere Atomabstände der Verbindungen $t\text{-Na}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	147
4.36. Verfeinerte Metrikparameter der verschiedenen Fraktionen nach erstmaliger Desodierung von $t\text{-NaMnPO}_4$ ( $Pnma$ ) inklusive des aus dem Zellvolumen bestimmten Na-Gehaltes $y$ . . . . .	149
4.37. Verfeinerte Metrikparameter von $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) aus der Delithierung von hydrothermal dargestelltem $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	150
4.38. Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen $t\text{-Na}_{0.5}\text{FePO}_4$ gemäß eigener und Literaturdaten. . . . .	153
4.39. Verfeinerte Metrikparameter sowie Phasenanteil der Triphylin-Phasen $\text{Na}_y\text{FePO}_4$ ( $Pnma$ ) bei der Umsetzung mit $\text{NaI}$ (jbb454) bzw. $\text{Na}_2\text{S}$ (jbb147). . . . .	155
4.40. Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen $\text{Na}_y\text{FePO}_4$ gemäß eigener und Literaturdaten . . . . .	157
4.41. Verfeinerte Metrikparameter sowie mittlerer Na-Gehalt $\bar{y}$ der Triphylin-Phasen $\text{Na}_y\text{FePO}_4$ bei einmaliger (jbb291) bzw. zweimaliger Umsetzung (jbb291a) mit $\text{Br}_2$ . . . . .	158
4.42. Alkaligehalte der Triphylin-Phasen $\text{Li}_y\text{Na}_{1-y}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ der ersten beiden Versuchsreihen nach dem 121 Fraktionenmodell in Abhängigkeit von der Synthesestufe . . . . .	160
4.43. Alkaligehalte der dritten Synthesestufe der zweiten Synthesereihe nach unterschiedlicher Alterungsdauer. . . . .	163
4.44. Mittels Mößbauerspektroskopie ermittelte Parameter von Ansätzen $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	166
4.45. Ausgewählte Ionenradienverhältnisse in Å. . . . .	183

4.46. Potentiale $E_{z_i}$ und die sich daraus mit den Standardreduktionspotentialen $E_0$ von $\text{Li}^+/\text{Li}$ bzw. $\text{Na}^+/\text{Na}$ ergebenden theoretischen Redoxpotentiale $E_{t_i}$ . . . . .	184	
4.47. Alkaligehalte der über unterschiedliche Oxidationsmittel erhaltenen Olivin-Phasen. . . . .	185	
4.48. Zellvolumina von $\text{Li}_y M_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ mit $y=0.5, 1$ . . . . .	187	
4.49. Alkaligehalte der über unterschiedliche Reduktionsmittel erhaltenen Olivin-Phasen ausgehend von $\text{FePO}_4$ und $\text{Li}_{0.5} M_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ . . . . .	190	
A.1. Synthesetemperaturen und Reaktionszeiten der Ansätze olivinartiger Verbindungen aus ausgasenden Edukten. . . . .		215
A.2. Metrik- und Strukturparameter von $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ( $Pmmn$ ) nach Eduktmessung. .	216	
A.3. Metrik- und Strukturparameter von $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ( $Pmmn$ ) nach Ansatz jbb061. . . . .	216	
A.4. Metrik- und Strukturparameter von $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb530. . . . .	216	
A.5. Metrik- und Strukturparameter von $\text{Na}_{1.0} \text{V}_3 \text{O}_8$ ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb067b. . . . .	217	
A.6. Strukturparameter von $\text{Na}_{1.2} \text{V}_3 \text{O}_8$ ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb548 aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. . . . .	217	
A.7. Strukturparameter von $\text{Na}_{1.5} \text{V}_3 \text{O}_8$ ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb549 aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. . . . .	218	
A.8. Strukturparameter von $\text{Na}_{2.1} \text{V}_3 \text{O}_8$ ( $P2_1/m$ ) nach Ansatz jbb547 aus der Koverfeinerung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. . . . .	218	
A.9. Strukturparameter von $\text{Na}_{1.2} \text{V}_3 \text{O}_8$ nach Ansatz jbb548 aus der Verfeinerung von Röntgenbeugungsdaten. . . . .	219	
A.10. Strukturparameter von $\text{Na}_{1.2} \text{V}_3 \text{O}_8$ nach Ansatz jbb548 aus der Koverfeinerung von Röntgenbeugungs- und daten mit split-Positionen. . . . .	219	
A.11. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiFePO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb242. .	220	
A.12. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiCoPO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb322. .	220	
A.13. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiCo}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb268. . . . .	220	
A.14. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiMnPO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb471. .	221	
A.15. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiMn}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb365a. . . . .	221	
A.16. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiNiPO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb321. .	221	
A.17. Metrik- und Strukturparameter von $\text{LiNi}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb258. . . . .	222	
A.18. Metrik- und Strukturparameter von $\text{Li}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb268b ( $R_{wp} = 4.48\%$ , $R_{bragg} = 1.49\%$ ) . . . . .	222	
A.19. Metrik- und Strukturparameter von $\text{Li}_{0.5} \text{Mn}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{PO}_4$ ( $Pnma$ ) nach Ansatz jbb382. . . . .	222	

A.20. Metrik- und Strukturparameter von $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb258a. . . . .	223
A.21. Metrik- und Strukturparameter für $\text{NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) gemäß eines Ansatzes im zyklischen Redoxprozess. . . . .	223
A.22. Metrik- und Strukturparameter für $\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) gemäß eines Ansatzes im zyklischen Redoxprozess. . . . .	224
A.23. Metrik- und Strukturparameter von $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb392b. . . . .	224
A.24. Metrik- und Strukturparameter von $\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb431. . . . .	224
A.25. Metrik- und Strukturparameter von <i>m</i> - $\text{NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb319. . . . .	225
A.26. Metrik- und Strukturparameter von <i>m</i> - $\text{NaMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb467b. . . . .	225
A.27. Metrik- und Strukturparameter von <i>m</i> - $\text{NaMn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb461b. . . . .	225
A.28. Metrik- und Strukturparameter von <i>m</i> - $\text{NaMn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{PO}_4$ ( <i>Pnma</i> ) nach Ansatz jbb462a. . . . .	226
A.29. Metrikparameter der verschiedenen Fraktionen der Desodiierungsstufen von $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	226
A.30. Shannon-Radien verschiedener Ionen. . . . .	227
A.31. Liste der verwendeten Chemikalien. . . . .	228
A.31. Liste der verwendeten Feinchemikalien. . . . .	229
A.32. Liste der verwendeten Lösemittel. . . . .	229
A.33. Übersicht über die in den abgebildeten Rietveld-Verfeinerungen verwendeten Strukturdaten. . . . .	230
A.33. Übersicht über die verwendeten Strukturdaten . . . . .	231

## A.7. Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer LIB. . . . .	1
1.2. Kristallstruktur von $\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Pmmn</i> ), $\epsilon$ -Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Pmmn</i> ) und $\delta$ -Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Amam</i> ). . . . .	5
1.3. Kristallstruktur von $\gamma'$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und $\gamma$ -LiV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Pnma</i> ). . . . .	7
1.4. Pseudophasendiagramm der Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Phasen. . . . .	8
1.5. Kristallstruktur von $\beta$ -Na <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>A2/m</i> ). . . . .	9
1.6. Kristallstrukturen von $\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und $\alpha'$ -NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( <i>Pmmn</i> ). . . . .	10
1.7. Kristallstruktur von LiV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> und Li <sub>5</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ( <i>P2<sub>1</sub>/m</i> ). . . . .	10
1.8. Kristallstruktur von LiFePO <sub>4</sub> ( <i>Pnma</i> ). . . . .	11
1.9. Kristallstruktur von <i>m</i> -NaFePO <sub>4</sub> ( <i>Pnma</i> ). . . . .	12
1.10. Vergleich der Kristallstrukturen von ND <sub>4</sub> FePO <sub>4</sub> · D <sub>2</sub> O ( <i>Pnm2<sub>1</sub></i> ) und LiFePO <sub>4</sub> ( <i>Pnma</i> ). . . . .	14
1.11. Ursache der Isomerieverschiebung. . . . .	18
1.12. Ungefährte Bereiche der Isomerieverschiebung verschiedener Fe-Verbindungen relativ zu metallischem Fe. . . . .	19
1.13. Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung und deren Einfluss auf das Mößbauerspektrum. . . . .	19
2.1. Verwendeter Domprobenträger für Inertmessungen, inklusive Domöffnungswerkzeug. . . . .	22
2.2. Fraktionen von Li <sub>(1-y)·z</sub> Na <sub>y·z</sub> M <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> (0 ≤ y ≤ 1) mit unterschiedlichem Alkaligehalt, die a) durch das 11er-Modell mit z = 1, b) durch das 11er-Modell mit z = 0.5, c) durch das 36er-Modell und d) durch das 121er-Modell unterstützt werden. . . . .	26
2.3. Hypothetisches Reaktionsschema zur Synthese von <i>t</i> -NaM <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	40
3.1. Vergleich der Diffraktogramme von <i>st</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , <i>bm</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> und <i>th</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	42
3.2. Vergleich ausgewählter Reflexlagen von $\alpha'$ -Na <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	44
3.3. Ausschnitt der Rietveld-Plots des Ansatzes jbb066 gemäß dem 2R-, 3R- und 5R-Modell. . . . .	45
3.4. Ausschnitt ausgewählter Diffraktogramme von RT-Ansätze zur Synthese von $\alpha'$ -Na <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	46
3.5. Verteilungskurven der Ansätze jbb066 und jbb111. . . . .	48
3.6. Ausschnitt ausgewählter Diffraktogramme von RF-Ansätze mit <i>th</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> zur Synthese von $\alpha'$ -Na <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	49
3.7. Vergleich der Diffraktogramme der Umsetzungen von V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit NaNaph. . . . .	52
3.8. Ausschnitte der Diffraktogramme der Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Synthesen bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	55
3.9. Ausschnitt der Diffraktogramme der A <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Synthesen am Beispiel der TT-Synthese. . . . .	57

3.10. Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von $\gamma'/\gamma$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ mit $x = 0$ (jbb527), $x = \text{,,}0.5\text{``}$ (jbb172), $x = 1$ (jbb530) . . . . .	59
3.11. Phasenanteile von $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ und $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ bei der thermischen Behandlung von $\gamma$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ in der HTK. . . . .	59
3.12. Ausschnitt der Diffraktogramme zur Synthese von $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ . . . . .	61
3.13. Kristallstrukturen von $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ( $P2_1/m$ ) mit $x = 0.2, 0.5, 1.1$ . . . . .	65
3.14. Ausschnitt der Diffraktogramme von jbb547 nach unterschiedlicher Alterungsdauer an Luft. . . . .	71
3.15. Änderung des Na-Gehalt $x$ der Fraktionen $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ , $\text{Na}_{1.8}\text{V}_3\text{O}_8$ und $\text{Na}_{1.5+}\text{V}_3\text{O}_8$ mit zunehmender Alterungsdauer (links) sowie Phasenanteil der drei Fraktionen (rechts). . . . .	72
3.16. Änderung des Alkaligehaltes von $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ (links) und $\text{Na}_{1.5}\text{V}_3\text{O}_8$ (rechts) über die Zeit. . . . .	73
3.17. $x_{max}$ gegen $\bar{x}$ für verschiedene Syntheseversuche von $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	75
3.18. Entladekurve von $\alpha'$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ in Anlehnung an Abbildung 3 in [17]. . . . .	77
 4.1. Ausschnitte des Diffraktogramms eines Ansatzes zur Synthese von $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	79
4.2. Relative Metrikparameter der Ansätze $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Vergleich mit Literaturdaten. . . . .	82
4.3. Farben der Verbindungen $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	82
4.4. Farben der Verbindungen $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	83
4.5. Relative Metrikparameter der Ansätze $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	84
4.6. Relative Metrikparameter der Ansätze $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	85
4.7. Farben der Verbindungen $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	86
4.8. FTIR-Spektren der Mischreihe $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	86
4.9. Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	88
4.10. Ausschnitt des Rietveld-Plots des Ansatzes zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	89
4.11. Ausschnitt der FTIR-Spektren der Ansätze zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	90
4.12. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	91
4.13. Ausschnitt der FTIR-Spektren der Ansätze zur Synthese von $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	91
4.14. Übersicht über die Ergebnisse der Dittmarit-Synthesen. . . . .	92
4.15. Vergleich der relativen Metrikparameter der Fe-haltigen und Fe-freien Dittmarit-Reihen. . . . .	93
4.16. Mößbauerspektrum von $\text{NH}_4\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	94
4.17. Mößbauerspektren einer 1:1 Mischung $\text{LiFePO}_4$ und $\text{FePO}_4$ . . . . .	95

---

4.18. Rietveld-Plot des LiFePO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb242. . . . .	99
4.19. Rietveld-Plot des LiCoPO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb322. . . . .	101
4.20. Rietveld-Plot des LiCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb268. . . . .	102
4.21. Rietveld-Plot des LiMnPO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb471. . . . .	103
4.22. Rietveld-Plot des LiMn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb365a. . . . .	104
4.23. Rietveld-Plot des LiNiPO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb321. . . . .	106
4.24. Rietveld-Plot des LiNi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb258. . . . .	108
4.25. Ausschnitt der Diffraktogramme der Verbindungen <i>m</i> -NaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	109
4.26. Relative Metrikparameter von <i>m</i> -NaCo <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung <i>x</i> . . . . .	109
4.27. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze <i>m</i> -NaMn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	111
4.28. Relative Metrikparameter von <i>m</i> -NaMn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung <i>x</i> . . . . .	111
4.29. Phasenanteile von Li <sub>y</sub> FePO <sub>4</sub> ( <i>y</i> =0,1) in Abhängigkeit des Delithiierungsschrittes. . . . .	114
4.30. Lage der Redoxenergien relativ zu Li <sup>+</sup> /Li der Verbindungen LiMPO <sub>4</sub> und LiM <sub>x</sub> M <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> ( <i>M</i> =Mn, Co, Fe) und der daraus resultierende Einfluss auf die Zellspannung. . . . .	118
4.31. Ausschnitt der Diffraktogramme von Li <sub>y</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> mit zunehmendem Delithiierungsgrad. . . . .	119
4.32. Vergleich der Phasenanteile und Zellvolumina der Fraktionen Li <sub>y</sub> Co <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> mit zunehmendem Delithiierungsgrad. . . . .	119
4.33. Rietveld-Plot des Li <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> -Ansatzes jbb382. . . . .	123
4.34. Ausschnitt der Diffraktogramme von Li <sub>y</sub> Ni <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> mit zunehmendem Delithiierungsgrad. . . . .	125
4.35. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von <i>m</i> -NaFePO <sub>4</sub> (jbb312d). .	126
4.36. Ausschnitt der Diffraktogramme ausgewählter NaMnPO <sub>4</sub> -Ansätze. . . . .	128
4.37. Ausschnitt der Diffraktogramme ausgewählter NaMn <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -Ansätze. .	131
4.38. Relative Metrikparameter der Tripyhlin- und Maricit-Verbindungen der Ansätze NaMn <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Eduktes NH <sub>4</sub> Mn <sub>y</sub> Fe <sub>1-y</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O. . . . .	133
4.39. Ausschnitt der Diffraktogramme der NaMn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> -Ansätze. . . . .	134
4.40. Relative Metrikparameter der Tripyhlin-Verbindungen der Syntheseversuche von <i>t</i> -NaMn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> PO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. . . . .	136
4.41. Ausschnitt der Diffraktogramme der NaCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> -Ansätze. . . . .	137
4.42. Rietveld-Plot des Ansatzes zur Synthese von NaCoPO <sub>4</sub> . . . . .	138
4.43. Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von NaNi <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> . .	139
4.44. Ausschnitt der Diffraktogramme des Syntheseversuchs und der Alterung von NaNiPO <sub>4</sub> im Vergleich mit dem Edukt NH <sub>4</sub> NiPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O. . . . .	140
4.45. Ausschnitte der Diffraktogramme der Syntheseversuche von LiCoPO <sub>4</sub> über TT-Reaktionen aus NH <sub>4</sub> CoPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O. . . . .	141

4.46. Ausschnitt der Diffraktogramme von hydrothermal dargestelltem $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	143
4.47. Ausschnitte der FTIR-Spektren von hydrothermal und festkörperchemisch dargestelltem $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ im Vergleich mit $\text{NH}_4\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	144
4.48. Ausschnitt der Diffraktogramme der unterschiedlichen Desodiierungsstufen von $t\text{-Na}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	146
4.49. Desodiierungsgrad von $t\text{-Na}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ nach mehrmaliger Umsetzung mit $\text{Br}_2$ . . . . .	148
4.50. Ausschnitt der Diffraktogramme vor und nach der chemischen Desodiierung von $t\text{-NaMnPO}_4$ mit $\text{Br}_2$ . . . . .	149
4.51. Ausschnitt der Diffraktogramme der $\text{LiFePO}_4$ -Ansätze über eine Festkörperreaktion (jbb430) im Vergleich mit dem Produkt nach chemischer Delithiierung und Relithiierung (jbb453) . . . . .	151
4.52. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $\text{Na}_{0.5}\text{FePO}_4$ -Ansatzes (jbb174) . . . . .	152
4.53. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-Na}_{0.5}\text{FePO}_4$ (jbb174) . .	153
4.54. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes jbb454. . . . .	154
4.55. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $\text{NaFePO}_4$ (jbb454) . . . . .	156
4.56. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $\text{NaFePO}_4$ (jbb454-ms2) mit geringerer Einwaage. . . . .	156
4.57. Ausschnitt der Diffraktogramme des $\text{NaFePO}_4$ -Ansatzes vor (jbb147) und nach Waschen (jbb147a) mit Ethylenglykol. . . . .	158
4.58. Ausschnitte der Diffraktogramme der zweiten Versuchsreihe zu Synthese von $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	159
4.59. Ausschnitte der Diffraktogramme der zweiten (Teil-)Sodiierungsstufe der ersten Versuchsreihe zur Synthese von $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	161
4.60. Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen $\text{Li}_{(1-y)\cdot z}\text{Na}_{y\cdot z}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	162
4.61. Ausschnitt der Diffraktogramme unterschiedlicher Alterungszustände der dritten Synthesestufe der zweiten Versuchsreihe $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	164
4.62. Ausschnitte der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ mit und ohne intermediärem Kugelmahlen. . . . .	166
4.63. Ausschnitt der Diffraktogramme zur Synthese von $t\text{-Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ und $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	167
4.64. Ausschnitt der Diffraktogramme unterschiedlicher Alterungszustände der Ansätze zur Synthese von $t\text{-Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	168
4.65. Vergleich der Diffraktogramme zur Synthese von $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ in Abhängigkeit des eingesetzten Edukts. . . . .	170
4.66. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze zur Synthese von $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ aus nano- $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	171
4.67. Ausschnitt der Diffraktogramme der Syntheseversuche von $t\text{-Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ in Abhängigkeit des eingesetzten Edukts. . . . .	171

4.68. Vergleich des amorphen Untergrundes verschiedener Synthesestufen $t\text{-Li}_y\text{Na}_{1-x}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	172
4.69. Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme der Versuchsreihe zur Synthese von $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	173
4.70. Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen $t\text{-Li}_{(1-y).z}\text{Na}_{y.z}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	174
4.71. Ausschnitt der Diffraktogramme unterschiedlicher Alterungszustände der fünften Synthesestufe zur Synthese von $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	176
4.72. Ausschnitte ausgewählter Diffraktogramme der Versuchsreihe zur Synthese von $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	178
4.73. Verteilung der Li- und Na-Gehalte der Triphylin-Fraktionen $t\text{-Li}_{(1-y).z}\text{Na}_{y.z}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	179
4.74. Ausschnitt der Diffraktogramme unterschiedlicher Alterungszustände der siebten Synthesestufe zur Synthese von $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	180
4.75. Phasenanteile der wichtigsten Produkte der Salzhydratschmelzen unter Angabe der Strukturtypen, in denen diese kristallisieren. . . . .	182
4.76. Relative Metrikparameter der Verbindungen $\text{LiMPO}_4$ ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) und $\text{Li}_yM_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ( $M = \text{Mn, Co, Ni}; y = 0.5, 1$ ) in Abhängigkeit vom (mittleren) Ionenradius des Übergangsmetalls. . . . .	188
A.1. Metrikparameter der Fraktionen gemäß dem Fraktionenmodell mit drei Referenzen $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (mit $x = 0, 0.50, 1$ ). . . . .	195
A.2. Metrikparameter der Fraktionen gemäß dem Fraktionenmodell mit fünf Referenzen $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (mit $x = 0, 0.33, 0.50, 0.80, 1$ ). . . . .	196
A.3. Ausschnitt der Anpassung von $st\text{-V}_2\text{O}_5$ mithilfe eines isotropen und anisotropen Modells der Linienbreite mit den Programmen TOPAS und Formfit. . .	197
A.4. Ausschnitt der Anpassung von $th\text{-V}_2\text{O}_5$ mithilfe eines isotropen und anisotropen Modells der Linienbreite mit den Programmen TOPAS und Formfit. . .	198
A.5. Ausschnitt der Diffraktogramme der Alterung von $\gamma\text{-NaV}_2\text{O}_5$ in der HTK. .	199
A.6. Ausschnitte der Diffraktogramme zur Synthese von $\text{Na}_{1.2}\text{V}_2\text{O}_8$ . . . . .	199
A.7. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $\text{Na}_{2.1}\text{V}_3\text{O}_8$ -Ansatzes jbb547 nach einer Alterung von 10.43 d an Luft. . . . .	200
A.8. REM-Abbildungen von $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . .	200
A.9. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . .	201
A.10. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze $\text{NH}_4\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . .	201
A.11. Ausschnitt der Diffraktogramme der Ansätze $\text{NH}_4\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . .	202
A.12. Kristallstruktur von $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ( $C2/c$ ). . . . .	202
A.13. REM-Abbildungen von festkörperchemisch und hydrothermal dargestelltem $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ . . . . .	203
A.14. REM-Abbildungen von $\text{LiFePO}_4$ nach verschiedenen Synthesemethoden. . .	204
A.15. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes (jbb147). . . . .	205

---

A.16. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-NaFePO}_4$ -Ansatzes (jbb147a) . . . . .	205
A.17. Mößbauerspektrum von $\text{LiFePO}_4$ (jbb242) . . . . .	206
A.18. Mößbauerspektrum von $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb257) . . . . .	206
A.19. Mößbauerspektrum von $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb365a) . . . . .	207
A.20. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb398) . . . . .	207
A.21. Mößbauerspektrum von $\text{FePO}_4$ (jbb450) . . . . .	208
A.22. Mößbauerspektrum von $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb268b) . . . . .	208
A.23. Mößbauerspektrum von $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb382) . . . . .	209
A.24. Mößbauerspektrum von $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb258a) . . . . .	209
A.25. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb314d) . . . . .	210
A.26. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb295d) . . . . .	210
A.27. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb349b) . . . . .	211
A.28. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb405a) . . . . .	211
A.29. Mößbauerspektrum des Ansatzes zur Synthese von $t\text{-NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (jbb390a) . . . . .	212
A.30. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb314c) mit dem 121er-Fraktionenmodell . . . . .	212
A.31. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-NaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb349a) mit dem 121er-Fraktionenmodell . . . . .	213
A.32. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb405) mit dem 121er-Fraktionenmodell . . . . .	213
A.33. Ausschnitt des Rietveld-Plots des $t\text{-Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ -Ansatzes (jbb405) mit dem 121er-Fraktionenmodell . . . . .	214

# Literatur

- [1] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4302.
- [2] K. Mizushima, P. C. Jones, J. B. Wiseman, P. J. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [3] V. S. G. Dina G. Kellerman, Vera V. Karelina, Y. N. Blinovskov, *Chemistry for Sustainable Developement* **2002**, 721–726.
- [4] H.-J. Kweon, J. Park, J. Seo, G. Kim, B. Jung, H. S. Lim, *J. Power Sources* **2004**, *126*, 156–162.
- [5] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188–1194.
- [6] Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, PMID: 12401083, 5778–5786.
- [7] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Solid State Ionics* **1995**, *76*, 15–21.
- [8] K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg, R. Koksbang, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 820–825.
- [9] C. J. Patrissi, C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3176–3180.
- [10] D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2099–2104.
- [11] G. Wang, L. Fu, N. Zhao, L. Yang, Y. Wu, H. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *46*, 295–297.
- [12] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5884–5901.
- [13] V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M. H. Han, T. Rojo, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2312–2337.
- [14] P. Moreau, D. Guyomard, G. J., F. Boucher, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4126–4128.
- [15] S.-M. Oh, S.-T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, Y.-K. Sun, *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 149–152.
- [16] Y. Zhu, Y. Xu, Y. Liu, C. Luo, C. Wang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 780–787.
- [17] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, S. Skaarup, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1128–1131.

- [18] J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, J. Perichon, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 3050–3057.
- [19] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2800–2803.
- [20] J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 229–245.
- [21] V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, P. Novák, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123*, 317–323.
- [22] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 1467–1469.
- [23] C. Satto, P. Sciau, E. Dooryhee, J. Galy, P. Millet, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 103–109.
- [24] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, R. M. Fleming, P. Marsh, R. S. Rot, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 63–71.
- [25] J. Galy, C. Satto, P. Millet, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 129–136.
- [26] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. Cocciantelli, M. Ménétrier, J. Doumerc, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 257–264.
- [27] J. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* **1992**, *50*, 99–105.
- [28] B. Pecquenard, D. Gourier, N. Baffier, *Solid State Ionics* **1995**, *78*, 287–303.
- [29] P. Rozier, J. M. Savariault, J. Galy, *Solid State Ionics* **1997**, *98*, 133–144.
- [30] J. Galy, J. Darriet, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Minér.* **1971**, *8*, 509–522.
- [31] J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 497–502.
- [32] A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 695–701.
- [33] M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, *11*, 4343–4348.
- [34] J.-M. Savariault, J.-L. Parize, D. Ballivet-Tkatchenko, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 1–6.
- [35] P. Millet, J.-Y. Henry, J. Galy, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 276–279.
- [36] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, Y. Matsui, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 130–137.
- [37] A. Meetsma, J. L. d. Boer, A. Damascelli, J. Jegoudez, A. Revcolevschi, T. T. M. Palstra, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1558–1561.
- [38] A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 261–267.
- [39] L. A. d. Picciotto, K. T. Adendorff, D. C. Liles, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **1993**, *62*, 297–307.

- [40] S. Jouanneau, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 22–27.
- [41] S. Jouanneau, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1660–A1667.
- [42] B. Chaloner-Gill, D. R. Shackle, T. N. Andersen, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3575–3578.
- [43] J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics* **1998**, *107*, 145–152.
- [44] J. Kawakita, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics* **1999**, *124*, 21–28.
- [45] A. Pan, J. Liu, J.-G. Zhang, G. Cao, W. Xu, Z. Nie, X. Jie, D. Choi, B. W. Arey, C. Wang, S. Liang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1153–1161.
- [46] M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 411–417.
- [47] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 328–333.
- [48] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen, Q. Gao, R. Xu, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 845–847.
- [49] R. Hammond, J. Barbier, *Acta Cryst.* **1996**, *B52*, 440–449.
- [50] P. P. Prosini, C. Cento, A. Masci, M. Carewska, *Solid State Ionics* **2014**, *263*, 1–8.
- [51] J. N. Bridson, S. E. Quinlan, P. R. Tremaine, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 763–768.
- [52] O. García-Moreno, M. Alvarez-Vega, J. García-Jaca, J. M. Gallardo-Amores, M. L. Sanjuán, U. Amador, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1570–1576.
- [53] A. Nytén, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1327–1330.
- [54] R. Qing, M.-C. Yang, Y. S. Meng, W. Sigmund, *Electrochim. Acta* **2013**, *108*, 827–832.
- [55] A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1153–A1158.
- [56] B. Ellis, W. H. Kan, W. R. M. Makahnouk, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3248–3254.
- [57] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 950–957.
- [58] V. Koleva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 370–377.
- [59] S. G. Carling, P. Day, D. Vissen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3917–3927.
- [60] V. Barrón, J. Torrent, *J. Agric. Food. Chem.* **1994**, *42*, 105–107.
- [61] V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7385–7394.
- [62] T. Boyadzhieva, V. Koleva, R. Stoyanova, *Bulg. Chem. Commun.* **2013**, 208–212.
- [63] K. T. Lee, T. N. Ramesh, F. Nan, G. Botton, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3593–3600.
- [64] M. Avdeev, Z. Mohamed, C. D. Ling, J. Lu, M. Tamaru, A. Yamada, P. Barpanda, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8685–8693.

- [65] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 41–52.
- [66] K. Zaghib, J. Trottier, P. Hovington, F. Brochu, A. Guerfi, A. Mauger, C. Julien, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 9612–9617.
- [67] J. L. Dodd, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A151–A155.
- [68] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1913**, *88*, 428–438.
- [69] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1967**, *22*, 151–152.
- [70] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [71] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 1–25.
- [72] TOPAS V4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2009**.
- [73] TOPAS V5: General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2014**.
- [74] U. Gonser, *Mössbauer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1975**.
- [75] P. Villars, K. Cenzual, Version Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2016/17, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.
- [76] G. Bergerhoff, R. Hundt, R. Sievers, I. D. Brown, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1983**, *23*, 66–69.
- [77] O. Yakubovich, Y. Belokoneva, V. Tsirelson, V. Urusov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4: Geol.* **1992**, *6*, 54–65.
- [78] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [79] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [80] D. B. G. Williams, M. Lawton, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8351–8354.
- [81] E. Uchaker, H. Jin, P. Yi, G. Cao, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7082–7090.
- [82] R. E. Nahory, M. A. Pollack, W. D. J. Jr., R. L. Barns, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 659–661.
- [83] R. Steudel, *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*, 1. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2003**, S. 141.
- [84] D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L. Huynh, M. Le, J. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 586–593.

- [85] M. S. Renard, N. Emery, E. M. Roginskii, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, *J. Solid State Chem.* **2017**, *254*, 62–68.
- [86] M. S. Renard, N. Emery, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta* **2017**, *252*, 4–11.
- [87] M. Onoda, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 8957.
- [88] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2012**, *667*, 32–37.
- [89] W. H. Zachariasen, *Journal of the Less Common Metals* **1978**, *62*, 1–7.
- [90] M. Schindler, F. C. Hawthorne, W. H. Baur, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1248–1259.
- [91] O. L. Bacq, N. Jakse, A. Pasturel, *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 485501.
- [92] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [93] S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 239–244.
- [94] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [95] S. Carling, P. Day, D. Visser, *Solid State Commun.* **1993**, *88*, 135–138.
- [96] O. V. Yakubovich, O. V. Karimova, O. V. Dimitrova, W. Massa, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 151–153.
- [97] V. G. Koleva, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *62*, 1196–1202.
- [98] A. Goñi, J. Rius, M. Insaurt, L. M. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1052–1060.
- [99] Q. Li, Y. Li, H. Peng, X. Cui, M. Zhou, K. Feng, P. Xiao, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 9946–9957.
- [100] J. Greedan, K. Reubenbauer, T. Birchall, M. Ehlert, D. Corbin, M. A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* **1988**, *77*, 376–388.
- [101] A. V. Churikov, A. V. Ivanishchev, A. V. Ushakov, I. M. Gamayunova, I. A. Leenson, *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 1747–1759.
- [102] C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics* **2004**, *173*, 113–118.
- [103] O. Clemens, R. Haberkorn, M. Springborg, H. P. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 173–183.
- [104] F. C. Strobridge, H. Liu, M. Leskes, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. J. Chupas, K. W. Chapman, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3676–3690.
- [105] N. V. Kosova, O. A. Podgornova, E. T. Devyatkina, V. R. Podugolnikov, S. A. Petrov, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20697–20705.

- [106] O. Clemens, M. Bauer, R. Haberkorn, M. Springborg, H. P. Beck, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4717–4724.
- [107] O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson, E. V. Antipov, *Electrochim. Acta* **2016**, *191*, 149–157.
- [108] A. Perea, M. T. Sougrati, C. M. Ionica-Bousquet, B. Fraisse, C. Tessier, L. Aldon, J.-C. Jumas, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2080–2086.
- [109] K. Jalkanen, J. Lindén, M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 404–410.
- [110] S. Hamelet, P. Gibot, M. Casas-Cabanas, D. Bonnin, C. P. Grey, J. Cabana, J.-B. Leriche, J. Rodriguez-Carvajal, M. Courty, S. Levasseur, P. Carlach, M. Van Thournout, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3979–3991.
- [111] R. Amisse, M. T. Sougrati, L. Stievano, C. Davoisne, G. Dražić, B. Budič, R. Dominko, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4261–4273.
- [112] J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1986**, *61*, 379–383.
- [113] M. Minakshi, D. Meyrick, D. Appadoo, *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 3516–3522.
- [114] A. R. Wizansky, P. E. Rauch, F. J. Disalvo, *J. Solid State Chem.* **1989**, *81*, 203–207.
- [115] Z. Li, I. Shinno, *Mineral. J.* **1997**, *19*, 99–107.
- [116] F. C. Strobridge, R. J. Clément, M. Leskes, D. S. Middlemiss, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6193–6205.
- [117] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 178–179.
- [118] J. Wolfenstine, B. Poese, J. Allen, *J. Power Sources* **2004**, *138*, 281–282.
- [119] T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15530–15540.
- [120] J. Wang, Y.-c. K. Chen-Wiegart, J. Wang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4570.
- [121] A. Yamada, H. Koizumi, S.-i. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 357–360.
- [122] H. Annersten, T. Ericsson, A. Filippidis, *Am. Mineral.* **1982**, *67*, 1212–1217.
- [123] G. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A135–A137.
- [124] A. Perea, M. T. Sougrati, C. M. Ionica-Bousquet, B. Fraisse, C. Tessier, L. Aldon, J.-C. Jumas, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9517–9524.
- [125] M. D. Dyar, E. R. Jawin, E. Breves, G. Marchand, M. Nelm, M. D. Lane, S. A. Mertzman, D. L. Bish, J. L. Bishop, *Am. Mineral.* **2014**, *99*, 914–942.
- [126] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, B. Lajmi, M. Ben Amara, C. Delmas, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10034–10044.
- [127] B. Lajmi, M. Hidouri, M. Rzeigui, M. B. Amara, *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 2407–2416.

- [128] V. Sidey, *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 626–633.
- [129] P. Feng, X. Bu, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2497–2504.
- [130] H. Y. Asl, A. Choudhury, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37691–37700.
- [131] Y.-J. Zhong, J.-T. Li, Z.-G. Wu, X.-D. Guo, B.-H. Zhong, S.-G. Sun, *J. Power Sources* **2013**, *234*, 217–222.
- [132] M. Giner, V. Roddatis, C. M. López, P. Kubiak, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A650–A653.
- [133] M. Vujković, S. Mentus, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 184–188.
- [134] Y. Huang, J. Fang, F. Omenya, M. O’Shea, N. A. Chernova, R. Zhang, Q. Wang, N. F. Quackenbush, L. F. J. Piper, D. O. Scanlon, M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12827–12834.
- [135] F. Boucher, J. Gaubicher, M. Cuisinier, D. Guyomard, P. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9144–9157.
- [136] J. Lu, S. C. Chung, S.-i. Nishimura, A. Yamada, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4557–4565.
- [137] J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S.-i. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard, N. Dupré, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A12–A16.
- [138] J. Bauer, R. Haberkorn, G. Kickelbick, *Powder Diffr.* **2017**, *32*, S74–S81.
- [139] G. Engel, *N. Jb. Miner. Abh.* **1976**, *127*, 179–211.
- [140] M. Ulutagay-Kartin, K. M. Etheredge, G. L. Schimek, S.-J. Hwu, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, Special Issue to Honor Professor H. Fritz Franzen, 80–86.
- [141] M. Emirdag-Eanes, M. Krawiec, J. W. Kolis, *J. Chem. Crystallogr.* **2001**, *31*, 281–285.
- [142] H. B. Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3103–3109.
- [143] A. Örnek, M. Z. Kazancioglu, *Scr. Mater.* **2016**, *122*, 45–49.
- [144] D. Wang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 580–583.
- [145] J. Kim, D.-H. Seo, H. Kim, I. Park, J.-K. Yoo, S.-K. Jung, Y.-U. Park, W. A. Goddard III, K. Kang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 540–545.
- [146] Y. Fang, Q. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 17977–17984.
- [147] F. Boucher, N. Bourgeon, K. Delbe, P. Moreau, D. Guyomard, G. Ouvrard, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 1238–1242.
- [148] D. Su, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2002**, *83*, 115–119.
- [149] J. Molenda, A. Kulka, A. Milewska, W. Zajac, K. Świerczek, *Materials* **2013**, *6*, 1656–1687.
- [150] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5520–5529.

- [151] O. Knop, K. I. G. Reid, Sutarno, Y. Nakagawa, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3463–3476.
- [152] A. G. Nord, T. Stefanidis, *Crystal Structure Communications* **1981**, *10*, 1251–1257.
- [153] A. Riou, Y. Cudennec, Y. Gerault, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1412–1413.
- [154] O. V. Yakubovich, V. S. Urusov, *Geochemistry International* **1997**, *35*, 630–638.
- [155] J. Mata, X. Solans, T. Calvet, J. Molera, M. Font-Bardia, *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 5211.
- [156] C. Keffer, A. D. Mighell, F. Mauer, H. E. Swanson, S. Block, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 119–125.
- [157] C. Muller, J.-C. Valmalette, J.-L. Soubeyroux, F. Bouree, J.-R. Gavarri, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 379–389.
- [158] X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Zeolites* **1997**, *19*, 200–208.
- [159] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 35–43.
- [160] V. S. Coker, A. Bell, C. I. Pearce, R. Pattrick, G. van der Laan, J. Lloyd, *Am. Mineral.* **2008**, *93*, 540–547.
- [161] Z. Wang, S. Sun, F. Li, G. Chen, D. Xia, T. Zhao, W. Chu, Z. Wu, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 28–34.
- [162] S. Rundqvist, F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 425–432.
- [163] S. Geller, *Acta Cryst.* **1971**, *B27*, 821–828.
- [164] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3544–3547.
- [165] D. Stoilova, M. Wildner, *J. Mol. Struct.* **2004**, *706*, 57–63.
- [166] S. Ferdov, A. M. L. Lopes, Z. Lin, R. A. S. Ferreira, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 6025–6029.
- [167] F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruiz-Valero, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1334–1340.
- [168] E. A. Zhurova, B. A. Maksimov, V. I. Simonov, B. P. Sobolev, *Crystallography Reports* **1996**, *41*, 413–418.
- [169] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *314*, 12–20.
- [170] A. Niggli, *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 776.
- [171] S. E. Rasmussen, J.-E. Jørgensen, B. Lundtoft, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 42–47.
- [172] L. O. Larsson, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2253–2260.
- [173] A. M. Shaikh, *Ferroelectrics* **1990**, *107*, 219–224.
- [174] H. G. von Schnering, Y. Grin, M. Kaupp, M. Somer, R. K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji, M. Weiden, *Zeitschrift für Kristallographie* **1998**, *213*.
- [175] G. S. Pawley, R. P. Rinaldi, *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 3605–3609.
- [176] A. C. Gallacher, A. A. Pinkerton, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 125–126.