Interkalationsverbindungen von Übergangsmetallschichtoxiden und –telluriden ^{und} elektrochemische Festkörpersynthesen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Timo Sörgel

aus Kempten (Allgäu)

Hauptberichter:Prof. Dr. Dr. h. c. Martin JansenMitberichter:Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der Einreichung:06. April 2006Tag der mündlichen Prüfung:17. August 2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 2006

Inhaltsverzeichnis

1	EINLE	ITUNG	9
2	ALLG	EMEINER TEIL	15
	2.1 A	PPARATUREN UND ARBEITSTECHNIKEN	15
	2.1.1	Schutzgastechnik	15
	2.1.2	Hochdrucksynthesen	15
	2.1.3	Elektrochemische Interkalation/Deinterkalation	18
	2.1.3	.1 Raumtemperaturversuche	
	2.1.3	.2 Hochtemperaturversuche	
	2.1.4	Elektrokristallisation	21
	2.2 A	NALYTISCHE METHODEN, PHYSIKALISCHE MESSUNGEN UND DATENAUSWERTUNG	23
	2.2.1	Strukturanalyse	23
	2.2.1	.1 Pulverdiffraktometrie	
	2.2.1	.2 Einkristalldiffraktometrie	
	2.2.1	.3 Neutronenbeugung	
	2.2.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Mikroanalyse (EDX)	28
	2.2.3	Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM)	28
	2.2.4	Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR)	29
	2.2.5	Elementanalyse mittels ICP-OES	29
	2.2.6	Thermische Analyse (TG/MS, DTA, DSC)	30
	2.2.7	Spezifische Wärmekapazitätsmessung	30
	2.2.8	Magnetische Suszeptibilitätsmessungen	30
	2.2.9	Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	31
	2.2.10	Hall-und Magnetwiderstandsmessung	31
	2.2.11	Ionenleitfähigkeitsmessung	32
	2.2.12	Raman-Messungen	33
	2.3 Q	UANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN	34
	2.3.1	DFT basierte Rechnungen mit der TB-LMTO-ASA-Methode	34
	2.4 E	LEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN	36
	2.4.1	Chemisches und Elektrochemisches Potential	36
	2.4.2	Elektrochemische Zelle	37
	2.4.3	Zusammenhang von E, ΔG , ΔH und ΔS	38
	2.4.4	Interkalation	40
2	SDEZI		12
3	SPEZI	ELLER IEIL	43
	3.1 S	CHICHTVERBINDUNGEN TERNÄRER UND QUATERNÄRER SILBEROXIDE	43
	3.1.1	Einleitung	43
	3.1.2	2 <i>H</i> - <i>A</i> g <i>N</i> i <i>O</i> ₂	45
	3.1.2	.1 Einleitung	45
	3.1.2	.2 Synthese	45

3.1	.2.3	Kristallstrukturanalyse und -beschreibung	46
3.1.2.4		Chemische und physikalische Charakterisierung	
3.1	.2.5	Neutronenbeugung	58
3.1	.2.6	Bandstrukturrechnungen zu 2H-AgNiO2 und 3R-AgNiO2	61
3.1.3	Das	System $AgNi_{1-x}Co_xO_2$ (x = 0,1, 0,2)	66
3.1	.3.1	Synthese	67
3.1	.3.2	Strukturverfeinerung und -beschreibung	68
3.1	.3.3	Chemische und physikalische Charakterisierung	70
3.1.4	Ag_{3}	Ni ₂ O ₄	74
3.1	.4.1	Einleitung	74
3.1	.4.2	Synthese und Produktzusammensetzung	74
3.1	.4.3	Kristallstrukturanalyse	77
3.1	.4.4	Strukturbeschreibung	79
3.1	.4.5	Bandstrukturrechnung	
3.1.5	Ag_{2}	NiO ₂	
3.1	.5.1	Einleitung	
3.1	.5.2	Synthese	
3.1	.5.3	Chemische und physikalische Charaktersierung	
3.1	.5.4	Strukturaufklärung der Jahn-Teller-verzerrten Phase	
3.1	.5.5	Bandstrukturrechnungen	
3.1.6	Ag_2	$Ni_{1-x}Co_xO_2 \ (x = 0.05, \ 0.1)$	
3.1	.6.1	Einleitung	
3.1	.6.2	Synthese	
3.1	.6.3	Strukturverfeinerung und -beschreibung	97
3.1	.6.4	Chemische und physikalische Charakterisierung	
3.1.7	Elek	C at the second seco	
3.1	.7.1	Einleitung	
3.1	.7.2	EMK-Messungen an Ag/Ag ₂ Ni ₁ ₂ Co ₂ O ₂	
3.1	.7.3	Silberinterkalation in 3R-AgNiO ₂ und AgNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂ unter ZVC-Bedingungen	
3.1.8	Die	Systeme $Ag/AgMO_2$ ($M = Fe, Co$)	108
31	81	Finleitung	108
3.1	82	Ionenleitfähiokeitsmessung	109
3.1	83	OCV- und ZVC-Experimente	109
319	Ver	σ beichende Betrachtung von 2H-AgNi O_2 3R-AgNi O_2 AgNi O_2 AgNi O_2 AgNi O_2	Ag_2NiO_2
5.1.9	und	$A_{\alpha}Ni_{\beta} = C_{\alpha} = O_{\beta}$	110
2.1	0 1	$Ag_2(n_0, g_{CO_0}, n_{C_2})$	110
3.1.	.9.1	Interkeletion everbalten	110
2.2	.9.2 Cu Ing		
5.2	CU-INI	ERKALATION IN ZWEIDIMENSIONALE ÜBERGANGSMETALLDITELLURIDE	125
3.2.1	Ube	rblick über zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide	123
3.2.2	Tief	temperatur-Phasenübergang von $TaTe_2$	124
3.2	.2.1	Einleitung	
3.2	.2.2	Synthese	
3.2	.2.3	Kristallstrukturanalyse	
3.2	.2.4	Physikalische Messungen	
3.2	.2.5	DFT-Rechnungen	141

	3.2.2.6	Diskussion	
	3.2.2.7	Schlußfolgerung	
	3.2.3 Inte	erkalationsverbindungen der Ditelluride der fünften Nebengruppe $Cu_x MTe_2$ (M =	= V, Nb,
	Ta)		
	3.2.3.1	Einleitung	
	3.2.3.2	Synthese	
	3.2.3.3	Homogenitätsbereiche von Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta)	
	3.2.3.4	Kristallstrukturverfeinerung an Pulverproben	
	3.2.3.5	Strukturbeschreibung	
	3.2.3.6	Physikalische Messungen	
	3.2.3.7	DFT-Rechnungen, Bandstruktur, DOS und ELF	
	3.2.3.8	Diskussion der Cu-Cu-Abstände	
	3.2.4 Che	emisch transportiertes $Cu_{0,30}NbTe_2$ und $Cu_{0,70}NbTe_2$	
	3.2.4.1	Einleitung	
	3.2.4.2	Synthese	
	3.2.4.3	Strukturanalyse	
	3.2.4.4	Strukturbeschreibung	
	3.2.4.5	Bandstrukturrechnung	
	3.2.5 HR	<i>TEM-Untersuchungen an interkaliertem</i> Cu_xMTe_2 ($M = V, Nb, Ta$)	182
	3.2.5.1	Einleitung	
	3.2.5.2	Experimentelles	
	3.2.5.3	Ergebnisse und Diskussion	
	3.3 ELEKT	ROLYSEN MIT KATHODISCHER AUFLOSUNG VON UBERGANGSMETALL-TELLURIDE	N 191
	3.3.1 Ein	leitung	191
	3.3.2 Exp	perimentelles	192
	3.3.3 Cyc	clovoltammetrie	
	3.3.4 (Ph	$({}_{4}P)2[TeI_{4}] \cdot 2 CH_{3}CN$	
	3.3.4.1	Synthese	
	3.3.4.2	Kristallstrukturanalyse und –beschreibung	
	3.3.5 (Ph	$(A_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$	
	3.3.5.1	Synthese	
	3.3.5.2	Kristallstrukturanalyse und -beschreibung	
4	ZUSAMMI	ENFASSUNG, DISKUSSION UND AUSBLICK	
5	ABSTRAC'	Γ	
6	LITERATI	IRVERZEICHNIS	
7	ANHANG		22>
'	AIIIAIIO.		
	7.1 AG _{1,5} N	NA _{0.5} ZRO ₃	
	7.1.1 Ein	leitung	
	7.1.2 Syn	these	237
	7.1.3 Ch	emische und physikalische Charakterisierung	238
	7.1.4 Stri	ukturverfeinerung und -beschreibung	242
	7.2 Detai	LS ZUR TEMPERATURABHÄNGIGEN KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON TATE2	
	7.3 Abbil	- DUNGSVERZEICHNIS	259

7.4	TABELLENVERZEICHNIS	269
7.5	DANKSAGUNG	277
7.6	LISTE DER PUBLIKATIONEN	279

"One of the fascinations of inorganic chemistry is the existence of a wide variety of relationships among the elements and their properties - relationships that show an encouraging degree of order, but a tantalizing variability and novelty" Ronald Rich, aus dem Vorwort zu "Periodic Correlations", Benjamin Inc., New York, 1965

1 Einleitung

Die organische als auch die anorganische präparative Elektrochemie bietet im Vergleich zu klassischen, chemischen Synthesewegen einen alternativen oder völlig neuen Zugang zu chemischen Produkten. So lassen sich Redoxreaktionen in einem definierten Rahmen durchführen, was unter Verwendung klassischer Methoden seltener der Fall ist. Es können exakte thermodynamische oder kinetische Randbedingungen vorgegeben werden, welche sich unmittelbar auf die Art des gebildeten Reaktionsproduktes auswirken. Die Elektrochemie bedient sich dabei neben der Vorgabe von Potentialen an Elektrodenoberflächen oder der daran auftretenden Stromdichten einer Vielzahl weiterer Parameter, welche einen direkten oder indirekten Einfluss auf die Art der daran ablaufenden Prozesse ausüben. Dies bietet zum einen die Möglichkeit, einen Syntheseweg immer weiter zu optimieren, macht es im Gegenzug jedoch auch schwierig die geeigneten Bedingungen für die Synthese eines gewünschten Produktes zu finden. Dies ist einer der Gründe, weshalb die Elektrochemie in der chemischen Industrie nur auf sehr speziellen Gebieten Anwendung findet. Dabei handelt es sich häufig um die Synthese von Verbindungen, die auf anderem Wege nicht oder nur mit erheblichem Mehraufwand zugänglich sind, wie die Darstellung von elementarem Fluor oder die Schmelzflusselektrolyse von Aluminium. Die Elektrochemie findet auch direkte, kommerzielle Anwendung, wie z. B. in der Akkumulatortechnik. Dieser der Energiespeicherung angehörende Zweig hat eine immense wirtschaftliche Bedeutung, so dass sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen sowohl in der chemischen Industrie als auch in der Grundlagenforschung diesem Thema widmen. Bei der jüngsten Generation von Elektrodenmaterialien handelt es sich um Interkalationsverbindungen von Lithium, welche in sogenannten rocking chair Akkumulatoren zum Einsatz kommen, in denen Interkalationsverbindungen sowohl als Anoden- als auch Kathodenmaterial verwendet werden.

Interkalationsverbindungen lassen sich als Einlagerungsverbindung einer Gastspezies in eine Wirtverbindung auffassen. Entspricht diese Vorstellung dem tatsächlichen Bildungsmechanismus, wird die zugrunde liegende Reaktion häufig als topochemisch bezeichnet. Dies bedeutet, dass sich die Ausgangsstruktur charakterisierenden Gittermatrixelemente bezüglich ihrer relativen, räumlichen Anordnung im Laufe der Reaktion nicht ändern. Historisch leitet sich der Begriff *Interkalation* (aus dem Lateinischen: intercalare = einschieben) vom Einschub zusätzlicher Tage in den Kalender zur Anpassung an das Sonnenjahr ab $^{[1, 2]}$.



Abbildung 1: Schematische Darstellung von Wirtsgittern unterschiedlicher Dimensionalität; 3-dim. Gerüststruktur, 2-dim. Schichtstruktur, 1-dim. Kettenstruktur und 0-dim. Molekülstruktur.

Eine Einteilung der Interkalationsverbindungen erfolgt jeweils nach den Eigenschaften des Gastes und des Wirtes. Beide müssen hinsichtlich ihrer Struktur und elektronischen Eigenschaften gewisse Randbedingungen erfüllen. Zur Einlagerung der Gastspezies müssen im Wirtsgitter Van-der-Waals-Lücken vorhanden sein, welche unterschiedliche Dimensionalitäten aufweisen können (siehe Abbildung 1).

Die elektronischen Eigenschaften des Wirtsgitters bestimmen wiederum die elektronischen Anforderungen an die Gastspezies. Bei diesen kann es sich sowohl um neutrale als auch geladene Atome oder Moleküle handeln.

Man unterscheidet a) Wirtsgitter ($[Z]^{x-}$), die Nichtleiter sind und deren effektive Ladung bei Einlagerungs- und Austauschreaktionen konstant bleibt, so z. B. Zeolithe, Schichtsilicate und Polyphosphate und b) elektronisch leitende Wirtphasen, deren effektive Ladung sich durch die Einlagerung verändern lässt, womit ein weiterer, das Reaktionsgeschehen bestimmender Parameter gegeben ist ^[3, 4].

Im Fall a) handelt es sich um den reinen Austausch von Ionen, häufig beobachtet wird der Kationenaustausch.

 $x A^+ + B^+_x[Z]^{x-} \rightleftharpoons x B^+ + A^+_x[Z]^{x-}$ Austausch am Beispiel von Monokationen (A^+/B^+)

Im Fall b) werden Ladungen sowohl in Form von Kationen oder Anionen als auch Elektronen ausgetauscht. Man spricht in diesem Zusammenhang von reversiblen topotaktischen Redoxreaktionen, welche durch Elektronen/Ionen-Transfer zustande kommen.

 $x A^+ + x e^- + []_x[Z] \rightleftharpoons A_x^+[Z]^{x-}$ Elektronen/Kationen-Transferreaktion

 $x A^{-} + []_{x}[Z] \rightleftharpoons [Z]^{x+}A^{-}_{x} + x e^{-}$ Elektronen/Anionen-Transferreaktion

Elektronen/Kationen-Transferreaktionen sind häufiger anzutreffen als Elektronen/Anionen-Transferreaktionen, da die Anioneneinlagerung aus sterischen und energetischen Gründen meist benachteiligt ist.

Damit topotaktische Reaktionen stattfinden können, müssen eine Reihe struktureller und physikalischer Voraussetzungen erfüllt sein ^[3, 4]:

- Die Wirtsgittermatrix muss kovalente, d. h. räumlich gerichtete Anteile enthalten.
- Es muss ein Verbundsystem von unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung stehen, was strukturchemisch z. B. durch das Vorliegen von Polyederflächenverknüpfung zwischen diesen Leerstellen erfüllt wird.
- Der Festkörper muss im Fall von Elektronen/Ionen-Transferreaktionen energetisch niedrig liegende Bänder aufweisen, wie es z. B. bei einem Metall oder einem Halbleiter mit kleiner Bandlücke der Fall ist.

Dreidimensionale Systeme stellen aufgrund der festen Größe verfügbarer Gitterplätze die stringentesten Anforderungen an die Größe der interkalierbaren Gastionen. Zweidimensionale Systeme erlauben aufgrund ihres schichtartigen Aufbaus und der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen diesen Schichten prinzipiell auch die Interkalation großer Molekülionen, da sich der Schichtabstand während der Interkalation entsprechend anpassen kann. Es können auch zusätzlich zu den Ionen Moleküle, beispielsweise in Form von Hydratwasser, eingelagert werden. Die so entstehenden Phasen weisen dann Polyelektrolytcharakter, d. h. die Fähigkeit zum Kationen- und Solvataustausch, auf. Eindimensionale Systeme zeigen aufgrund der weiter reduzierten Dimensionalität eine noch höhere Anpassungsfähigkeit der Van-der-Waals-Lücken.

Neben der Topologie des Festkörpers spielt auch seine thermische Stabilität eine Rolle in Bezug auf dessen Eignung als Interkalationsmaterial. Für jede topotaktische Redoxreaktion existiert ein optimaler (mittlerer) Temperaturbereich, in welchem die Matrix stabil bleibt und trotzdem genug thermische Energie im System vorhanden ist, um die für die einzelnen Teilschritte benötigten Aktivierungsenergien aufzubringen.

Das Interesse an Interkalationsverbindungen ist neben ihrer potentiellen Anwendung in Akkumulatorsystemen auf weitere Motive zurückzuführen. Aus präparativer Sicht sind mit ihnen Festkörperreaktionen bei Raumtemperatur möglich, welche zur gezielten Darstellung von Verbindungen mit unterschiedlichen elektronen- und ionenleitenden, optischen und magnetischen Eigenschaften dienen können. Durch die vergleichsweise geringen benötigten Temperaturen werden so auch metastabile Verbindungen zugänglich, welche auf andere Weise nicht oder nur schwer zu erhalten sind. Zur Bezeichnung dieser "milden" Synthesewege haben sich im Englischen und Französischen auch die Begriffe *soft chemistry* oder *chimie douce* etabliert^[5]. Die Möglichkeit zur definierten Einstellung der Valenzelektronenkonzentration, also der Redoxzustände einzelner Ionen und der Gesamtzusammensetzung erlaubt die systematische Änderung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern unter Erhaltung der ursprünglichen Gittermatrix. Das bietet die Möglichkeit, Transportphänomene, Phasenumwandlungen und die Erscheinung von Supraleitung^[6] zu untersuchen.

Topotaktische Redoxreaktionen lassen sich zum einen durch Reaktion des Wirtsgitters mit einem (die Gastspezies enthaltenden) Reduktions- oder Oxidationsmittel durchführen. Dabei lässt sich das elektrische Potential in einem System durch die Auswahl eines entsprechenden Redoxpaares aus der elektrochemischen Spannungsreihe und die entsprechende Einstellung der jeweiligen Konzentrationen erreichen. Auf diese Weise ergeben sich jedoch verschiedene praktische Probleme. Das Redoxpotential ändert sich mit dem Fortschreiten der Reaktion, sofern nicht wie bei Elektroden zweiter Art bis zu einem gewissen Grad ein konstantes Potential durch die Kopplung an weitere Gleichgewichte aufrechterhalten wird. Außerdem ist der chemisch zugängliche Potentialbereich beschränkt und die bei der Redoxreaktion entstehende, korrespondierende Redoxspezies bleibt im System erhalten und kann das Produkt verunreinigen.

Zum anderen besteht die Möglichkeit zur räumlichen Trennung der Oxidation und Reduktion in einer elektrochemischen Zelle. Findet dieses Prinzip Anwendung, handelt es sich allgemein um eine Elektrolyse. Die Nachteile des eingeschränkten Potentialbereichs, des sich während einer Reaktion ändernden Potentials und das Vorhandensein von potentiellen Verunreinigungen lassen sich hierbei durch die Einbeziehung eines externen Stromkreises mit einer entsprechenden Steuerungseinheit unterbinden. Es kann damit sowohl eine definierte Potentialdifferenz als auch eine definierte Stromstärke vorgegeben werden (näheres in Kapitel 2.1.3).

Ziel dieser Arbeit war eine Gegenüberstellung von klassischen festkörperchemischen und elektrochemischen Synthesemethoden. Im Mittelpunkt standen hierbei Interkalationsverbindungen der Münzmetalle, ausgehend von delafossitartigen Wirtverbindungen AgMO₂ (M = Ni, Co)^[7] und Übergangsmetallditelluriden MTe₂ (M = V, Nb, Ta).

Im Unterschied zu den Alkalimetallen weisen die Münzmetallionen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration auf, mit der attraktive d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen dieser Ionen untereinander verbunden sind ^[8, 9]. Daraus leitet sich eine Perspektive zum Aufbau nanound mesoskopischer Schichtsysteme aus Münzmetallionen in zweidimensionalen Van-der-Waals-Lücken potentieller Wirtverbindungen ab. Ausgehend von der bereits bekannten, subvalenten Silberverbindung Ag₂NiO₂, wurden im Delafossit-Typ AMO₂ (A = einwertiges Kation, M = dreiwertiges Übergangsmetall) ^[10] kristallisierende Schichtverbindungen mit A = Ag auf die Möglichkeit der Interkalation weiterer Silberschichten untersucht. Die Voraussetzungen an die entsprechenden Wirtsgitter wurden ermittelt, was auch durch Untersuchungen an Delafossiten mit Mischbesetzung auf den Oktaederplätzen erfolgte. Daneben wurde der Rahmen untersuchter, potentiell geeigneter Wirtverbindungen auf die Chalkogenide, im Speziellen auf schichtartige Telluride ausgeweitet. Die durch die Interkalation veränderten, elektronischen Eigenschaften wurden durch Bandstrukturrechnungen untersucht.

Desweiteren wurden in dieser Arbeit elektrolytisch neue Verbindungen durch die kathodische Auflösung von Übergangsmetalltelluriden erhalten. Diese Methode kommt als Alternative zu klassischen Festkörpersynthesen von Zintl-Anionen in Betracht und wurde außer von Zintl selbst, bislang vor allem von Haushalter et al. untersucht. Durch die langsame Erhöhung der Konzentration der kathodisch in Lösung gehenden Spezies herrschen bei dieser Methode ideale Bedingungen für das Wachstum von Kristallen, welche sich leicht vom restlichen Elektrolyten abtrennen lassen und deren Kristallstruktur durch Röntgenbeugung am Einkristall aufgeklärt werden kann.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Apparaturen und Arbeitstechniken

2.1.1 Schutzgastechnik

Die experimentellen Arbeiten wurden dann unter Ausschluss von Luft vorgenommen, wenn die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff sich im jeweiligen System störend auswirken konnte. Dafür wurde eine Schutzgasanlage für das Arbeiten nach der Schlenktechnik verwendet.

Über den Schutzgasstrang der Anlage steht getrocknetes Argon der Reinheitsstufe 4,6 (*d. h.* 99,9995 % Ar; Air Products, Hattingen) zur Verfügung. Der Vakuumstrang ist über eine Kühlfalle an eine Drehschieberölpumpe angeschlossen (Endtotaldruck $2 \cdot 10^{-4}$ bar; Modell Trivac D8B, Fa. Leybold, Köln). Der Schutzgas- ist eine Gasreinigungsanlage vorgeschaltet, in der das Argon nacheinander über Blaugel, Kaliumhydroxid, Molsieb 300 und Phosphorpentoxid getrocknet und von Kohlendioxid befreit wird. Bevor das Gas in die Anlage eintritt, wird es über einen 973 K heißen Titanschwamm geleitet, um noch verbleibende Spuren an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid zu entfernen.

2.1.2 Hochdrucksynthesen

Die Verwendung von Autoklaven erlaubt das Durchführen von Festkörperreaktionen in Lösungsmitteln und Gasen unter hohem Druck. Im präparativen Teil dieser Arbeit kamen zum einen Sauerstoffhochdruckautoklaven und zum anderen Autoklaven mit einem Teflon-Reaktionsbehälter zum Einsatz.

Die verwendeten, nicht-kommerziellen Sauerstoffhochdruckautoklaven bestehen aus einem druck- und temperaturfesten Cr-Ni-Edelstahl (*ATS 351, Fa. Thyssen*) und wurden in der zentralen Werkstatt der MPI Stuttgart nach einem entsprechenden Bauplan gefertigt. Die einzelnen Bestandteile und den schematischen Aufbau zeigt die Abbildung 2. Das Reaktionsvolumen beträgt 20 ml. Die Reaktionen selbst finden in nicht vollständig verschlossenen Goldampullen statt, die in diesen Reaktionsraum eingebracht werden.



Abbildung 2: Hochdruckautoklav; Einzelteile und schematischer Aufbau; 1. Druckmantel, 2. Druckspindel, 3.Druckstopfen, 4. Druckplatte, 5. Vorspannmutter, 6. Doppelkonus, 7. modifizierte Bridgeman-Dichtung, 8. Kupplung, 9. Dichtstopfen, 10. Verschlussstopfen, 11. Zylinderschraube

Eine sich am unteren Ende der Spindel (2) befindende Bridgeman-Dichtung (7) aus Kupfer verhindert ein Entweichen von Sauerstoff aus dem Reaktionsraum zum Druckstopfen (3) hin. Dieser wird zusätzlich an seinem Gewinde durch Kupferpaste gedichtet. Die Spindel (2) selbst wird nach dem Befüllen mit flüssigem Sauerstoff durch einen Dichtstopfen (9), welcher mittels eines Verschlussstopfens (10) in die Öffnung der Spindel gedrückt wird, verschlossen. Das Einfüllen des flüssigen Sauerstoffs erfolgt über eine spezielle, im Arbeitskreis Jansen entwickelte Vorrichtung. Sie erlaubt das Einkondensieren von Sauerstoff in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten und skalierten Glasfinger. Das für den gewünschten Enddruck erforderliche Volumen an flüssigem Sauerstoff wird aus der nach der Van-der-Waals-Gleichung berechneten, entsprechenden Stoffmenge abgeleitet. Die Einfüllvorrichtung ist durch ein Sicherheitsventil gegen Überdruck gesichert. Über einen Einfüllstutzen, welcher mittels eines Schraubgewindes an die Spindel des Autoklaven angeschlossen wird, strömt nach Entfernen der Stickstoffkühlung am Glasfinger der dort einkondensierte Sauerstoff in den ebenfalls mittels flüssigem Stickstoff

gekühlten Autoklaven über. Dieser wird nach Entfernen des Einfüllstutzens mit Dicht- und Verschlussstopfen verschlossen.

Das Aufheizen der Autoklaven erfolgt in einem elektrischen Widerstandsofen mit Khantaldrahtwicklung. Die maximal anwendbare Temperatur wird durch den Einsatz der Kupferdichtung begrenzt und liegt bei 873 - 973 K. Die Temperatur wird über ein im Ofen auf Höhe des Reaktionsraums befindliches Pt-Rh/Pt-Thermoelement bestimmt. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgt über einen Eurotherm-Regel (Typ 2408), welcher über eine nicht-kommerzielle Software programmiert wird ^[11].

Die verwendeten Autoklaven mit Tefloneinsatz in Abbildung 3 wurden von der zentralen Werkstatt der MPI Stuttgart nach einem eigenen Bauplan gefertigt. Sie eignen sich für Synthesen unter Solvothermalbedingungen. Zur Reaktion werden die Autoklaven in temperaturkontrollierten Wärmeschränken auf Temperaturen bis 473 K erhitzt.



Abbildung 3: Schematischer Aufbau der verwendeten Teflonautoklaven; 1) Stahlkörper, 2) Schraub-deckel, 3) Imbusschraube, 4) Druckplatte, 5) Teflonkörper, 6) Teflondeckel, 7) Reaktionsraum

Die Reaktionsrohre (5) aus Polytetrafluorethylen (PTFE; Handelsname Teflon) mit Verschluss (6) schließen Volumina von 11 bzw. 13 ml ein. Sie werden von einem Edelstahlmantel (1) mit Bodeneinsatz (2) umschlossen. Der Teflondeckel wird zum Verschluss des Reaktionsraumes mit einer Edelstahlplatte (3) angepresst, welche mittels einer Imbusschraube gegen den Autoklavendeckel verspannt wird.

2.1.3 Elektrochemische Interkalation/Deinterkalation

2.1.3.1 Raumtemperaturversuche

Zum Betrieb der elektrochemischen Zellen wurde ein computergesteuerter Multipotentiostat (*Modell MacPile II, Fa. BioLogic, Grenoble*) eingesetzt. Der Potentiostat verfügt über je acht getrennt steuerbare Kanäle zur galvanostatischen und potentiodynamischen Interkalation und Deinterkalation. Die Spezifikationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Multipotentiostaten sind an Computer des Typs Macintosh G 3 angeschlossen. Mit Hilfe der Steuerungssoftware (MacPile A-3.32, BioLogic, Grenoble) lassen sich die gesammelten Daten auswerten bzw. im ASCII-Format exportieren.

Die coulometrischen Titrationen wurden mit Hilfe der GITT-Methode (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) durchgeführt. Dabei werden die Zellen (siehe Abbildung 4) im Wechsel jeweils 5 h mit einem konstanten Strom belastet (0,01 – 0,05 mA) und das offene Zellpotential in einer Relaxationsphase von 3 h gemessen. Die pulverförmigen Edukte werden mit Hilfe eines 10 mm-Presswerkzeugs, welches mit 5 Tonnen (entsprechend einem Druck von 625 MPa) belastet wird, zu einer Arbeitselektrode verpresst.

Тур	Spannung U	Auflösung ∆U	Stromstärke I	Auflösung ∆I
galvanostatisch	Messgröße (– 10 V bis +10 V)	1 mV	konstant (10 μA bis 10 mA)	2,5 μΑ
potentiodynamisch	dynamische Vorgabe gemäß festgelegter Regel (–5 V bis +5 V)	1,25 mV	Messgröße (–50 mA bis +50 mA)	10 μΑ

Tabelle 1: Vergleich der Parameter galvanostatischer und potentiodynamischer Reaktionsführung.



Abbildung 4: Raumtemperatur-Elektrolysezelle; zusammengebaut (oben links), schematischer Aufbau (oben rechts) und Einzelteile (unten); 1. Zellkörper aus PTFE, 2. und 3. Dichtringe aus PTFE, 4. Zelldeckel aus PTFE, 5. Edelstahlstempel, 6. Aluminiumstempel, 7. Edelstahlfeder, 8. Edelstahlblech, 9. Silberblech, 10. Polyolefin-Vlies, 11. Polypropylen-Folie, 12. verpresstes Edukt.

Der Zellkörper (1) (Fa. Bohlender, Lauda-Königshofen) aus chemisch weitgehend inertem Polytetrafluorethylen (PTFE) beinhaltet die beiden je nach Experiment unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (9 und 12), welche durch je zwei Folien aus Polypropylen (11) (Typ 2500, Fa. Celgard, Charlotte) und zwei Lagen eines Vlieses aus Polyolefinen (10) (Typ FS 2108, Fa. Freudenberg, Weinheim) getrennt werden. Das Vlies dient zur Aufnahme des Flüssigelektrolyten, während die beiden Polypropylenfolien einen eventuellen Kurzschluss der Zelle durch Dendritenwachstum verhindern sollen. Als Elektrolyt dient zur Ausnutzung eines größeren Potentialbereichs das in getrocknetem Acetonitril gelöste Leitsalz. Mit Acetonitril kann zersetzungsfrei in einem Potentialbereich bis über 3 V (Potentialfenster) gearbeitet werden. Zur elektrischen Ableitung von den Elektroden dienen ein Edelstahl (5)- bzw. Aluminiumstempel (6). Auf Seiten des Edelstahlstempels ist zur Aufrechterhaltung des elektrischen Kontakts eine Edelstahlfeder (7) vorhanden, welche zum Elektrodenmaterial hin zur besseren Stabilisierung durch eine Edelstahlscheibe (8) getrennt wird. Beide Stempel verfügen über entsprechende Bohrungen für den Anschluss von Bananensteckern. Die Dichtung der Zelle erfolgt über je zwei Dichtringe aus PTFE (2 und 3), welche durch Schraubdeckel (4) aus PTFE angepresst werden.

2.1.3.2 Hochtemperaturversuche

Der bei elektrochemischen Versuchen mit flüssigen Elektrolyten zugängliche Temperaturbereich ist aufgrund der niedrigen Siedepunkte der Lösungsmittel zu hohen Temperaturen hin beschränkt. Mit der Verwendung von Festelektrolyten kann der zugängliche Temperaturbereich erweitert werden. Diese müssen in dem Einsatzbereich eine gute Ionenleitfähigkeit aufweisen, wobei die elektronische Leitfähigkeit vernachlässigbar klein sein muss. Als Festelektrolyt wurde AgI verwendet, welches oberhalb von 419 K in die sehr gut ionenleitende α -Phase übergeht. Dieses wird wie die pulverförmigen Edukte mit Hilfe eines 6 mm-Presswerkzeugs (Pressdruck: 694 MPa) verpresst.

Zum Betrieb der elektrochemischen Hochtemperaturzellen wurde ein computergesteuerter Multipotentiostat mit acht individuellen Kanälen und vier Zusatzkanälen (*Modell VMP*, *Fa. BioLogic, Grenoble, Frankreich*) eingesetzt, welcher über einen Verstärker verfügt. Die Versuche wurden bei der Messung des offenen Zellpotentials teilweise ohne Verstärker durchgeführt. Die zugehörige Steuerungssoftware ^[12] erlaubt die Durchführung unterschiedlicher, elektrochemischer Experimente. In dieser Arbeit wurden die Programme zur galvanostatischen Interkalation und Deinterkalation (GITT), zur Messungen des offenen Zellpotentials (**O**pen Circuit Voltage), zur Kurzschließung der Zelle (**Z**ero Voltage Current), zur Aufprägung konstanter Ströme (Constant Current) und Zellpotentiale (Constant Voltage) und zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen (CVs) verwendet. Die Spezifikationen sind dem Users's Manual der verwendeten Software zu entnehmen ^[12]. Die gesammelten Daten wurden im ASCII-Format exportiert.

Die eigentliche elektrochemische Zelle besteht, wie in Abbildung 5 gezeigt, aus einer Glashülse (1) mit einem Innendurchmesser von 6 mm, in welcher sich die Elektrodenmaterialien, getrennt durch einen Pressling aus Silberiodid (4), befinden. Als Gegenelektrode wird ein Silberblech verwendet. Die Arbeitselektrode wird zum ableitenden Silberstempel (2) hin durch ein Platinblech (6) getrennt, damit Ag⁺-Ionenleitung nur zwischen den Elektroden möglich ist. Diese Anordnung wird in eine Glasvorrichtung eingespannt, welche mit Ableitungen aus Platin und einem Ni-Cr/Ni-Thermoelement zur Bestimmung der Zelltemperatur ausgestattet ist. Die Vorrichtung wird in eine Röhrenofen eingebracht, welcher durch einen externen Eurotherm-Regler

gesteuert wird (*Typ 2416, Eurotherm, Limburg*). Die Zelle kann auch unter Schutzgas betrieben werden, wozu Einsätze mit Schlenk-Hahn zum Einsatz kommen.



Abbildung 5: Für Hochtemperaturversuche verwendete Anordnung mit Röhrenofen (links); Glashalterung mit Zelle, Thermoelement und elektrischen Ableitungen aus Platin (oben); Vergrößerter Ausschnitt der Zellhalterung mit Glasscheiben (unten links); die Silberstempel werden von Platinblechen kontaktiert; Bestandteile der Zelle (unten rechts): 1. Glashülse, 2. Silberstempel, 3. Silberblech, 4. Silberiodid-Pressling, 5. Eduktpressling, 6. Platinblech.

2.1.4 Elektrokristallisation

In dieser Arbeit wurden zur Elektrolyse zwei selbst entwickelte Zelltypen verwendet (Abbildung 6). Die Zellen und Elektrodenhalter wurden von der Glasbläserwerkstatt des MPI FKF in Stuttgart angefertigt.

Zelltyp I verfügt über ein Diaphragma (Keramikfritte, Porengröße 2), welches Kathodenund Anodenraum voneinander trennt. In beide Halbzellräume werden Elektroden eingeführt. Diese bestehen aus Glashülsen (N19-Schliff), in welche Glasrohre eingelassen sind. Als Kontaktierung für die Elektrodenmaterialien werden runde Platinbleche (Durchmesser: 10 mm) verwendet, die horizontal in einer Glashalterung liegen, welche zum Elektrodenraum hin halbseitig in Form eines Schlitzes geöffnet ist. Die Platinbleche sind über einen Platindraht nach außen hin verbunden, der in die innere Glashülse eingeschmolzen ist. Die äußeren Einschmelzstellen werden zusätzlich mit Apiezon Q (*Apiezon Products, Manchester*) abgedichtet. Der Elektrolyt wird über ein Septum, welches an einem seitlich angesetzten Rohr mit Hülse (N14-Schliff) angebracht ist, eingefüllt. Beide Elektrodenräume sind über einen Drei-Wege-Hahn verbunden. Nach außen führt eine Hülsenverbindung (14er Schliff), über die eine Verbindung zur Schlenk-Apparatur hergestellt wird. Beim Zelltyp II wurde auf ein Diaphragma verzichtet, um eine schnellere Diffusion zwischen den Elektroden zu ermöglichen. Die Elektrodenmaterialien werden hier wie beim Zelltyp I über horizontal eingelassene Platinbleche kontaktiert. Kathode und Anode sind direkt übereinander angebracht. Diese Doppelelektrode wird über eine Hülsenverbindung (19er Schliff) in ein Schlenk-Rohr eingelassen, welches über einen seitlich angebrachten Hahn evakuiert und mit Argon geflutet werden kann.

Beide Zelltypen wurden vor dem Einsatz der Elektroden und dem Einfüllen des Elektrolyten mehrmals während des Evakuierens ausgeheizt und abwechselnd mit Argon geflutet.



Abbildung 6: Schematischer Aufbau der beiden verwendeten Zelltypen; Typ I und/oder II: 1) durch ein Septum getrennte Elektrodenräume, 2) Elektrodenhalterung mit in die Schliffkappen eingeschmolzenen Pt-Kontakten, 3) schlitzförmige Öffnung zur Aufnahme der Elektrodenpresslinge,
4) Platinscheibe, 5) Abgriff mit Dreiwege-Hahn zum Anschluß an die Schlenk-Apparatur, 6) seitliches Einfüllrohr mit Septum auf Schliffverbindung.

2.2 Analytische Methoden, physikalische Messungen und Datenauswertung

2.2.1 Strukturanalyse

Die Struktur kristalliner Festkörper kann durch Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenbeugung aufgeklärt werden. In den meisten Fällen ist die Röntgenbeugung als Methode ausreichend, in wenigen Fällen, beispielsweise zur genauen Lokalisierung sehr leichter Atome oder zur Untersuchung von magnetischen Strukturen, greift man zur apparativ wesentlich aufwendigeren Neutronenbeugung.

Man unterscheidet die Röntgenbeugung an Einkristallen und polykristallinen Pulvern. Letzteres dient häufig zur Identifikation von Substanzen, deren Daten bereits in eine Datenbank aufgenommen worden sind ^[13, 14]. Auch auf das Vorhandensein von (kristallinen) Verunreinigungen kann bis zu einem gewissen Mindestanteil (ca. 5 %) geschlossen werden. Mit Hilfe der Rietveld-Methode ist heute aus sehr präzisen Pulveraufnahmen auch eine Strukturaufklärung bzw. -verfeinerung möglich ^[15, 16]. Dies ist insbesondere hilfreich, falls aus präparativen Gründen nur polykristalline Produkte erhalten werden können.

Das Phänomen der Beugung ist zurückzuführen auf die Interferenz von Sekundärstrahlung, welche von durch Primärstrahlung angeregten Zentren ausgeht ^[17]. Weisen diese Streuzentren eine geometrische Fernordnung auf, kann aus dem sich ergebenden Beugungsbild ein Rückschluss auf die räumliche Anordnung dieser Streuzentren gezogen werden.

Eine korrekte Beschreibung erfolgt durch die Laue-Gleichungen ^[18]. Vereinfacht lässt sich die Beugung auf Grundlage der Braggschen Gleichung ^[18] beschreiben.

2.2.1.1 Pulverdiffraktometrie

In den Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden Diffraktometer (*Typ Stadi P, Firma Stoe* & *Cie, Darmstadt und Typ D8, Bruker AXS, Karlsruhe*) mit Debye-Scherrer-Geometrie verwendet ^[18].

Tabelle 2 zeigt die jeweiligen Spezifikationen. Die Messungen werden im Transmissionsmodus durchgeführt. Ein Johannson-Monochromator, bestehend aus einem gebogenen Germaniumeinkristall, dient zur Monochromatisierung der aus der Röntgenröhre austretenden Strahlung, so dass jeweils nur Cu-K α_1 - bzw. Mo-K α -Röntgenstrahlung auf die Probe trifft. Die Biegung dient dabei zur Fokussierung der Strahlung auf den Goniometerkreis. In dessen Mittelpunkt befindet sich die Probe entweder auf einem rotierenden Flächenprobenträger oder in einem rotierenden Markröhrchen. In das Markröhrchen können luftempfindliche Substanzen unter Schutzgas eingeschmolzen werden. Um sicher zu stellen, dass der Strahlengang nur durch die Probe selbst verläuft, werden je nach Probenart und Kapillarendurchmesser unterschiedliche Kollimatoren vor der Probe in den Strahlengang eingebracht. Zur Detektion dient ein ortsempfindlicher Proportionalzähler (*Position Sensitive Detector*). Für Routinemessungen (*in der Regel zwei Ranges mit je 10 Minuten*) wird ein gebogener, für Präzisionsmessungen ein linearer PSD eingesetzt (*in der Regel mehrere Ranges mit je mehreren Stunden*). Zur Korrektur wird Silicium als externer Standard verwendet (a = 5,43088 Å (JCPDS ^[13] Nr. 27-1402).

Tabelle 2: Spezifikationen der bei verschiedenen Wellenlängen verwendeten, ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD).

Röntgenstrahlung	Probenpräparation	Ortsempfindlicher Detektor (PSD)
Stoe IPDS: Cu-K α_1	Markröhrchen/Flächenprobe	image plate (Winkelbereich
$(\lambda = 1,54056 \text{ Å})$		140° ; $\Delta 2\vartheta = 0,1^{\circ}$)
Stoe IPDS: Cu-Kα ₁	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 6°
$(\lambda = 1,54056 \text{ Å})$		$(\Delta 2\vartheta = 0.06^{\circ})$
Bruker D8: Cu-Kα ₁	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 4°
$(\lambda = 1,54056 \text{ Å})$		$(\Delta 2 \vartheta = 0,0001^{\circ})$
Stoe IPDS: Mo-Ka	Markröhrchen/Flächenprobe	Winkelbereich 6°
$(\lambda = 0,70930 \text{ Å})$		$(\Delta 2\vartheta = 0,06^{\circ})$

Die Kalibrierung mit Silicium, die Identifikation bekannter Verbindungen und die Indizierung und Gitterkonstantenbestimmung aus Pulverdiffraktogrammen neuer Verbindungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit dem Softwarepaket *WinXPOW*^[19].

Zur Identifikation und Vergleich mit Pulverdaten wird die *JCPDS*-Datenbank (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore*)^[13] herangezogen. Für Einkristalldaten steht außerdem die *ICSD*-Datenbank zur Verfügung (*Inorganic Crystal Structure Database, FIZ-Karlsruhe*)^[14].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenpulverdiffraktogramme mittels des im Softwarepaket *WinXPow*^[19] integrierten Programms *Index & Refine* indiziert. Es stehen die Algorithmen des Typs *Werner*^[20], *Louër*^[21, 22] und *Visser*^[22] zur Verfügung.

Für eine Verfeinerung der Kristallstruktur aus Pulverdaten hat *Rietveld* in den Jahren 1967 bis 1969 eine nach ihm benannte Profilanpassungsmethode entwickelt ^[15, 16]. Das Verfahren erlaubt eine schrittweise Anpassung eines theoretischen Pulverdiffraktogramms mit bekannten Parametern an das reale Pulverdiffraktogramm. Grundlage für die Verfeinerung der Parameter ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. In jedem Zyklus werden die für die Verfeinerung freigegebenen Parameter schrittweise geändert. Ziel ist dabei die Abweichung des berechneten von dem realen Pulverdiffraktogramm zu minimieren. Die Güte der Profilverfeinerung wird durch die folgenden Faktoren beschrieben:

Profilfaktor:

$$R_{p} = 100 \frac{\sum_{i=1}^{n} |y_{i} - y_{c,i}|}{\sum_{i=1}^{n} y_{i}}$$

Gewichteter Profilfaktor:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} w_{i} |y_{i} - y_{c,i}|^{2}}{\sum_{i=1}^{n} w_{i} y_{i}^{2}} \right]^{1/2}$$

Erwarteter gewichteter Profilfaktor:
$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^{n} w_i y_i^2} \right]$$

Chi:
$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$
, mit $\chi^2 = Goodness of Fit$

Bragg-Faktor:
$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_{h} |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_{h} |I_{obs,h}|}$$

n:	absolute Anzahl an verfeinerten Punkten
<i>y</i> _i :	beobachtete Intensität im Punkt i
<i>Y_{c,i}:</i>	berechnete Intensität im Punkt i
<i>W_i:</i>	Gewichtungsfaktor
<i>p</i> :	Anzahl der verfeinerten Parameter
I _{obs,h} :	beobachtete integrierte Intensität

Werden Gitterkonstanten, Winkel, Untergrundkoeffizienten und Profilparameter verfeinert, so spricht man von einem *LeBail*-Fit ^[23]. In einer *Rietveld*-Verfeinerung werden hingegen zusätzlich der Skalierungsfaktor, die Atompositionen und die Temperatur- und Besetzungsfaktoren mit einbezogen. Die Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm *GSAS* ^[24, 25] durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *Diamond* ^[26] visualisiert.

Röntgenstrahlen können neben einer Röntgenröhren auch aus einem Synchrotron erhalten werden. Hierbei werden elektrisch geladene Teilchen auf einer Kreisbahn beschleunigt, wodurch hochenergetische Strahlung frei wird. Je nach Ausmaß der Beschleunigung weisen die emittierten Photonen unterschiedliche, jedoch immer definierte Wellenlängen auf. Daraus ergibt sich neben der hohen Intensität und der durchstimmbaren Wellenlänge eine hohe Kohärenz und eine geringe Divergenz. Werden mit dieser Strahlung Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, weisen die entsprechenden Diffraktogramme eine höhere Auflösung und ein verringertes Signal/Rausch-Verhältnis auf. Dadurch lassen sich benachbarte Reflexe besser trennen und Reflexe geringer Intensität werden besser sichtbar als dies bei der Verwendung von Laborröntgenquellen der Fall ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben an der Beamline BM16 / ID31 der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) durchgeführt. Ein Si(111)-Doppelmonochromator wurde verwendet. Die Wellenlänge wurde unter Zuhilfenahme eines externen Si-Standards bestimmt. Die gebeugte Strahlung wurde bei einer Schrittweite von $0,002^{\circ}$ von neun Ge(111)-Einkristallen in Kombination mit neun Szintillationszählern detektiert.

2.2.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Für die Intensitätsmessung der an Einkristallen gebeugten Röntgenstrahlung wurde entweder ein Zweikreis-Diffraktometer mit Flächenzähler (Modell IPDS II, Fa. Stoe &

Cie, Darmstadt) oder ein Dreikreis-Diffraktometer (*SMART-APEX CCD, Bruker AXS Inc., Madison*) verwendet. Als Röntgenquellen kamen in beiden Fällen Feinfokusröhren mit Molybdän-Anoden (Mo-K α , $\lambda = 0,71073$ Å) zum Einsatz, deren Strahlung durch einen Graphit-Einkristall monochromatisiert wird.

Die Steuerung des Zweikreis-Diffraktometers und die Datenerfassung erfolgte mit dem Programmpaket *X-AREA*^[27]. Die Datenreduktion wurde mit dem Programm *X-RED*^[28] durchgeführt. Nach einer empirischen Polyeder-Anpassung der Kristalltracht und des - habitus mittels *X-SHAPE*^[29] erfolgte die Absorptionskorrektur mit *X-RED*^[28].

Unter Verwendung des Dreikreis-Diffraktometers wurden die Reflexintensitäten mit dem Unterprogramm *SAINT*^[30] des *SMART*-Softwarepakets^[31] integriert, worauf eine empirische Absorptionskorrektur mit *SADABS*^[32] folgte. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *SHELXS* und die Strukturverfeinerungen mit dem Programm *SHELXL* durchgeführt. Beide Programme sind in das Programmpaket *SHELXTL* integriert^[33, 34].

Tieftemperaturmessungen wurden unter Verwendung eines *Cryostream*-Kühlers (700er Serie, Oxford Cryosystems, Oxford) durchgeführt.

Die Kristallstrukturen wurden mit den Programmen Diamond ^[26] und Atoms ^[35] visualisiert.

2.2.1.3 Neutronenbeugung^[36]

Die eine Röntgenbeugung verwandte Neutronenist der Methode der Strukturuntersuchung, die darauf beruht, dass die von Kernreaktoren gelieferten thermischen Neutronen ähnliche Wellenlängen und vergleichbare Querschnitte für die Streuung an Materie besitzen wie Röntgenstrahlung, weshalb mit ihnen gleichartige Beugungsexperimente zur Strukturerforschung möglich sind. Der Hauptunterschied liegt darin, dass Neutronen zwar wie Photonen elektrisch neutral sind und damit ohne Coulomb-Barriere in die Materie eindringen können, sie jedoch an den Atomkernen und nicht wie die Photonen an den Elektronen in Festkörper gestreut werden. Der Vorteil ist, dass auf diese Weise das Beugungsbild exakt mit den Kernpositionen korreliert und das Ausmaß der Streuung in keinem direkten Zusammenhang zur Ordnungszahl des jeweiligen Atoms steht und unabhängig vom Streuwinkel ist. Damit können auch die Positionen leichter Atomkerne aufgeklärt werden. Die wichtigste Eigenschaft ist jedoch, dass das Neutron aufgrund seines eigenen Spins zwischen Atomen bzw. Ionen unterschiedlichen Spins

differenzieren kann und damit die Aufklärung auch von komplexen magnetischen Überstrukturen möglich wird.

In dieser Arbeit wurden die Neutronenbeugungsexperimente an Pulverproben auf dem General Materials Diffractometer (GEM ^[37, 38]) an der gepulsten Neutronenquelle ISIS des CCLRC Rutherford Appleton Laboratory in England mit der Time-of-flight-Technik durchgeführt.

2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Mikroanalyse (EDX)^[39]

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Rasterelektronmikroskop (REM) handelt es sich um das Modell *XL30 TMP* (*Philips Electron Optics GmbH, Eidhoven*). Zur Mikroanalyse (EDX) dient hierbei ein energiedispersiver *S-UTW-Si(Li)*-Röntgendetektor (*Edax, Taunusstein-Neuhof*). Das zugehörige Programmsystem *Phönix* dient zur Datenverarbeitung und -auswertung.

2.2.3 Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM)

Um die lokale Struktur und Zusammensetzung von mikrokristallinen Proben zu untersuchen, eignet sich die hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM). Hierbei werden sehr dünne Proben (< 100 nm) von einem Elektronenstrahl durchdrungen, der dabei gestreut wird. Aufgrund der sehr geringen Wellenlänge der verwendeten Elektronenstrahlung lassen sich Strukturen bis in den atomaren Bereich auflösen. Zusätzlich zu dem gewonnenen Bild der Probe im Realraum (HRTEM-Bild), liefert die Elektronenbeugung ortsaufgelöste Beugungsbilder (Selected Area Electron Diffraction, SAED), wodurch beispielsweise auf eine vorhandene Überstruktur geschlossen werden kann, die sich in Satellitenreflexen äußert. Eine vollständige Strukturanalyse ist hingegen in den meisten Fällen nicht möglich, da hierzu neben den Reflexlagen eine detaillierte Kenntnis deren Intensitäten nötig ist. Zusätzlich kann die durch den Elektronenbeschuss emittierte Röntgenstrahlung energiedispersiv analysiert werden (EDX), was eine qualitative und eingeschränkt quantitative Analyse der Probenzusammensetzung erlaubt.

In Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop des Typs CM30ST (*Philips, Eindhoven*) mit einer

LaB₆-Elektrode und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Die Bilder wurden mit einer Multiscan-CCD-Kamera aufgenommen. Die EDX-Analysen wurden mit einem Si/Li-EDX-Detektor des Typs Noran Vantage (*Thermo Noran, Middleton*) durchgeführt. Simulierte HRTEM- und SAED-Bilder wurden mit dem EMS-Programmpaket ^[40] erstellt. Fouriertransformationen der HRTEM-Aufnahmen wurden mit der Digital Micrograph-Software ^[41] durchgeführt.

2.2.4 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-Spektroskopie ist ein zur Strukturaufklärung benutztes Verfahren der Hochfrequenzspektroskopie. Sie beruht auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Atomkernen, die einen Kernspin und damit ein magnetisches Moment aufweisen. Befinden sich diese in einem starken Magnetfeld, so können sie je nach Anregung unterschiedliche energetische Niveaus besetzen. Im Fall der Festkörper-NMR-Spektroskopie werden die Proben unter einem Winkel von 54,74° relativ zum Magnetfeld rotiert. Dieses sogenannte MAS (Magic Angle Spinning) ermöglicht die Erzielung scharfer Resonanzlinien.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen ²³Na-Festkörper-NMR- Messungen wurden mit dem NMR-Spektrometer *Avance DSX-400 WB (Bruker, Karlsruhe)* durchgeführt. Die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *XWIN-NMR* ^[42], ihre grafische Aufarbeitung mit dem Programm *XWIN-Plot* ^[43]. Die zweidimensionalen NMR-Spektren wurden mit dem Programm matNMR ^[44] ausgewertet.

2.2.5 Elementanalyse mittels ICP-OES [45]

Die Bestimmung der exakten chemischen Zusammensetzung einer Probe erfolgte durch Elementanalyse mittels der Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). Die Proben wurden chemisch aufgeschlossen und die Lösungen durch im Hochfrequenzfeld ionisiertes Argon, welches Temperaturen von 6000 – 8000 K erreicht, atomisiert und angeregt. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgt durch Analyse des Emissionsspektrums. Die benötigten Probenmengen lagen im Bereich von 5 mg. Es wurden je drei Analysen durchgeführt.

Für diese Arbeit wurden die Optischen Emissionsspektrometer 3580 B (ARL, Lausanne) und Vista-Pro (Varian, Darmstadt), verwendet.

2.2.6 Thermische Analyse (TG/MS, DTA, DSC) ^[46]

Zur thermischen Analyse kam in dieser Arbeit ein Simultan-Thermo-Analysator (*Modell STA 429, Fa. Netzsch, Selb*) mit einem Pt-Rh/Pt-Thermoelement und Korund als Referenzmaterial zum Einsatz. Damit wurden mit Hilfe der Thermo-Gravimetrie (TG) die Zersetzung chemischer Verbindungen unter Schutzgas (Ar) untersucht. Gasförmige Zersetzungsprodukte werden dabei mit einem angeschlossenen Massenspektrometer (MS) detektiert. Simultan wurde standardmäßig eine Differentielle Thermo-Analyse (DTA) durchgeführt, wobei die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem inerten Referenzmaterial in Anhängigkeit der Temperatur des Referenzmaterials gemessen wird. Um thermodynamische Daten wie die Wärmetönung oder die spezifische Wärmekapazität zu ermitteln, wurden DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) in einem Tieftemperatur-Kalorimeter des Typs *Pyris 1 (Perkin Elmer, Wellesley*) durchgeführt. Dabei wird in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmefluss aufgezeichnet, welcher nötig ist, um die Probe und ein inertes Referenzmaterial auf gleicher Temperatur zu halten.

2.2.7 Spezifische Wärmekapazitätsmessung

Die spezifischen Wärmekapazitäten wurden mit der Relaxationsmethode an Einkristallen unter Verwendung eines Kalorimeters (*Physical Property Measurements System, Quantum Design, San Diego*) gemessen. Die Einkristalle wurden zur thermischen Kontaktierung mit einer geringen Menge Vakuumfett (Apiezon N, m \approx 0,3 mg) auf dem Probenträger fixiert. Die Wärmekapazitäten des Probenhalters und des Fetts wurden separat bestimmt und von der gemessenen Gesamt-Wärmekapazität abgezogen.

2.2.8 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen^[47]

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften diente ein SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting QUantum Interferenz Device) des Typs MPMS 7.0 (Quantum Design, San Diego). Die Kühl-Messungen luftunempfindlicher Substanzen wurden in Gelatinekapseln, diejenigen von luftempfindlichen Substanzen in Quarzglaskapillaren (Suprasil, Heraeus, Hanau; Cr < 0,005 ppm, Fe < 0,02 ppm) unter einer He-Atmosphäre durchgeführt. Die Masse der Gelatinekapseln wurde zuvor zur diamagnetischen Korrektur bestimmt. Heizmessungen wurden ebenfalls in unter Helium abgeschmolzenen Suprasil-

Quarzglaskapillaren durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität der Glaskapillaren wurde im Anschluss an die Messung bestimmt und zur Korrektur herangezogen.

Die Proben wurden im Nullfeld (Zero Field Cooling) auf 2 K abgekühlt und wieder auf Raumtemperatur erhitzt, bevor die Messungen durchgeführt wurden.

2.2.9 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Der spezifische elektrische Widerstand wurde sowohl an gepressten Pulverproben als auch an Kristallen bestimmt. Die Messunsicherheiten sind jedoch bei polykristallinen Proben aufgrund der vorhandenen Korngrenzeneffekte größer. Die Messungen an Kristallen erlauben eine richtungsabhängige Bestimmung des elektrischen Widerstands. Nimmt der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmender Temperatur zu, ist also dp/dT > 0, so spricht man von metallischem, andernfalls von halbleitendem Verhalten. Der spezifische Widerstand nimmt dann mit zunehmender Temperatur ab (dp/dT < 0), was auf das Vorhandensein einer Bandlücke schließen lässt. Ist der spezifische Widerstand größer als $10^9 \Omega \cdot cm$, so liegt ein Isolator vor.

Zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands wurden pulverförmige Proben in Form einer runden Scheibe gepresst (Durchmesser: 5 mm, Dicke: ca. 1 mm, Pressdruck 770 MPa). Die Presslinge bzw. Kristalle wurden durch vier ohmsche Kontakte mit Hilfe von Zweikomponenten-Silber-Epoxidharz (*Epo-Tek H20E, Waldbronn*) kontaktiert. Alternativ wurden vier Platindrähte direkt in die Pulverproben eingepresst (Durchmesser: 6 mm, Dicke: ca. 1 mm, Spezialpresswerkzeug, Einpressdrehmoment 12 Nm). Die Messungen erfolgten nach der Van-der-Pauw-Methode^[48].

2.2.10 Hall-und Magnetwiderstandsmessung

Zur Bestimmung des Hall- und Magnetwiderstands wurde eine in der wissenschaftlichen Servicegruppe Chemieservice des MPI FKF selbst gebaute Messanordnung verwendet. Den schematischen Messaufbau zeigt Abbildung 7.



Abbildung 7: Aufbau zur Messung der Hallspannung einer elektrisch leitenden Probe.

2.2.11 Ionenleitfähigkeitsmessung

Ionenleitfähigkeit Die elektronisch nicht leitender Verbindungen wurde an polykristallinen, gepressten Pulverproben (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,3 mm, gepresst MPa) in einem symmetrischen Zellaufbau Ag/Probe/Ag bei 710 durch Impedanzspektroskopie bestimmt. Die Proben wurden in eine Quarzglaszelle ^[49] unter Argon-Atmosphäre überführt. Die temperaturabhängigen Spektren wurden mit einem Novocontrol Alpha-A-4.2-Analysator in Kombination mit dem Impedanzanschluß ZG 4 in einem Zwei-Elektroden-Aufbau im Frequenzbereich von v = 1 Hz - 20 MHz gemessen. Die Daten wurden mit dem WinDeta-Programm^[50] aufgezeichnet. Die Bulk-Leitfähigkeit wurde mit einem nicht linearen Fitverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus dem Impedanz-Spektrum unter Verwendung des WinFit-Programms^[51] ermittelt.

Die ionische Leitfähigkeit elektronisch leitender Proben wurde aus temperaturabhängigen Gleichstrommessungen an Pulverpresslingen (Durchmesser: 6 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/Probe/AgI und einer Zellspannung im Bereich 0,01 - 0,1 V abgeleitet. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Ni-Cr/Ni-Thermoelements aufgezeichnet. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten AgI wurde ebenfalls mit diesem Aufbau bestimmt. Es ergaben sich Leitfähigkeiten von σ (473 K) = 6,4 \cdot 10⁻⁴ $\Omega^{-1} \cdot$ cm⁻¹ und σ (623 K) = 0,19 $\Omega^{-1} \cdot$ cm⁻¹. Da

diese Leitfähigkeit um drei Größenordnungen höher lag als die der mit diesem Aufbau gemessenen Proben, wurde keine Korrektur bezüglich des AgI-Widerstands durchgeführt. Auch die ohmschen Widerstände der Zuleitungen und Kontaktierungen wurden vernachlässigt. Jede Probe wurde im Aufheiz- und Abkühlmodus gemessen. Aus der Auftragung von ln σ über 1/T wurde die Aktivierungsenthalpie durch lineares Fitten in einem geeigneten Temperaturbereich abgeschätzt.

2.2.12 Raman-Messungen^[52-54]

Die Raman- gehört wie die IR-Spektroskopie zu den Schwingungsspektroskopien. Ramanund IR-Spektren liefern häufig komplementäre Bilder des Schwingungsspektrums, da die Raman-Linien bei einer Schwingung die Modulation der Polarisierbarkeit und die IR-Banden die Modulation des Dipolmoments zeigen.

In dieser Arbeit wurde ein FT-Raman-Spektrometer (*Modell Lab Ram, Jobin Yvon, Bensheim*) verwendet. Die Probe wurde in Form eines Pulverpresslings (Durchmesser: 6 mm, Pressdruck 700 MPa) eingesetzt. Als Strahlenquelle diente ein He-Ne-Laser (Anregungswellenlänge 632,817 nm, Leistung 4 mW, bestrahlter Probenbereich 25 μ m-Durchmesser) in Rückstrahlgeometrie. Die gestreute Strahlung wurde mit einem CCD-Detektor (Auflösung $\Delta v = 4$ cm⁻¹) aufgezeichnet.

2.3 Quantenchemische Rechnungen

2.3.1 DFT basierte Rechnungen mit der TB-LMTO-ASA-Methode

Die TB-LMTO-ASA-Methode (Tight Binding - Linear Muffin Tin Orbital - Atomic Spheres Approximation) wurde, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie^[55], von Andersen et al. ^[56] entwickelt. Sie verwendet orts- und energieabhängige, so genannte Muffin-Tin-Orbitale als Basisfunktionen, welche Lösungen der Schrödingergleichung bzw. bei Berücksichtigung skalar relativistischer Effekte der Diracgleichung, in kugelsymmetrischen Potentialen um die jeweiligen Atomkerne sind. Die Energieabhängigkeit wird durch eine Taylor-Entwicklung bis zum linearen Term angenähert, d. h. linearisiert^[57-62]. Die Kohn-Sham-Gleichungen^[63] werden gelöst, indem die Kohn-Sham-Orbitale als Linearkombination der Muffin-Tin-Orbitale angesetzt werden. Zur Beschreibung der Austausch- und Korrelationswechselwirkung stehen verschiedene lokale (Local Density Approximation, LDA) oder gradientenkorrigierte (Generalized Gradient Approximation, GGA) Funktionale zur Verfügung. In dieser Arbeit wurde vor allem das LDA-Funktional von v. Barth und Hedin^[64] verwendet. Aufgrund weiterer Näherungen, wie dem TB-^[65-68] und ASA-Ansatz^[62], lassen sich Systeme mit großen Elementarzellen rechnen, da der komplette Raum mit überlappenden Muffin-Tin-Kugeln aufgefüllt wird. Es müssen so keine ebenen Wellen im interstitiellen Raum formuliert werden. Da ein gewisses Maß an Überlappung im Rahmen der ASA-Korrekturen nicht überschritten werden darf, werden gegebenenfalls zusätzliche Leerkugeln (empty spheres) eingesetzt, welche Atomen mit der Kernladung Null entsprechen.

Aus der so erhaltenen Bandstruktur lassen sich weitere Größen ableiten, die zum physikalischen und chemischen Verständnis der jeweiligen Struktur beitragen. Die Bandstruktur selbst beschreibt im allgemeinen den Verlauf des Energiewertes $\varepsilon(k)$ einer Lösung der Schrödingergleichung, hier der Kohn-Sham-Gleichung, entlang der Verbindungslinien hochsymmetrischer Punkte im reziproken Raum innerhalb der ersten Brillouin-Zone. Die Zustandsdichte (**D**ensity **O**f **S**tates, DOS) stellt die Anzahl der elektronischen Zustände pro Energieeinheit innerhalb der Brillouin-Zone dar. Unter der partiellen DOS (pDOS) versteht man die mit dem Orbitalcharakter einzelner Zustände gewichtete DOS. Um die Bindungssituation zu beschreiben, dienen im Fall der paarweisen Betrachtung von Atomen die COHP (**C**rystal **O**rbital **H**amiltonian **P**opulation)^[69], welche

in Analogie zur COOP (Crystal Orbital Overlap Population) interpretiert werden kann, wobei im letzteren Fall positive COOP-Werte bindenden Beiträgen innerhalb der DOS entsprechen, im Fall der COHP jedoch negative Werte^[70].

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[71] resultiert aus einem Vergleich des Anteils der kinetischen Energiedichte, der auf das Pauli-Prinzip zurückzuführen ist, in einer Verbindung an einem bestimmten Punkt mit einem homogenen Elektronengas derselben Elektronendichte und kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. Hohe ELF-Werte finden sich in Bereichen abgeschlossener Elektronenschalen, kovalenter Bindungen und einsamen Elektronenpaaren. Im Rahmen der topologischen Analyse des skalaren ELF-Feldes, werden Maxima als Attraktoren bezeichnet. η -Lokalisierungsdomänen sind Bereiche, die von der Isofläche mit dem Wert ELF = η eingeschlossen werden. Eine Domäne nennt man irreduzibel, falls sie nur einen Attraktor enthält. Anderenfalls wird sie als reduzibel bezeichnet. Die ELF-Daten wurden in dieser Arbeit mit Hilfe von am MPI-FKF in Stuttgart entwickelten Modulen, basierend auf dem Programm AVS (*Advanced Visual Systems Inc., Waltham*) visualisiert und teilweise mit dem Programm 3ds Max^[72] weiterverarbeitet.

2.4 Elektrochemische Grundlagen

2.4.1 Chemisches und Elektrochemisches Potential

Als chemisches Potential einer i-ten Spezies bezeichnet man die Energie, welche benötigt oder frei wird, wenn 1 mol dieser Spezies aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere einer Mischphase überführt wird. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich dabei nicht, da diese definitionsgemäß unendlich ausgedehnt ist. In der Praxis bezieht sich das chemische Potential daher auf die partielle Ableitung der freien Reaktionsenthalpie dieser Überführung nach der Stoffmenge der i-ten Spezies unter Konstanthaltung aller übrigen Größen. Das chemische Potential wird unter Berücksichtigung variabler Aktivitäten formuliert als

 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$

Gleichgewicht zweier Phasen über eine Phasengrenze liegt dann vor, wenn alle Komponenten, für die die Phasengrenze permeabel ist, in beiden Phasen gleiches chemisches Potential aufweisen. Es treten dann pro Zeiteinheit gleich viele Spezies i von Phase I in Phase II über wie umgekehrt:

 $\mu_i(I) = \mu_i(II)$ für alle i

Das gesamte System, bestehend aus Phase I und II, liegt dann im Energieminimum vor. Handelt es sich um geladene Spezies, ist mit der Semipermeabilität der Phasengrenze im Zuge der Wanderung die Elektroneutralität der beiden Phasen verletzt. Mit dem Durchtritt der geladenen mobilen Spezies baut sich eine Potentialdifferenz zwischen den Phasen I und II auf. Dies führt zu einer elektrostatischen Kraft, die der Wanderung der Spezies entgegenwirkt. Um diesem energetischen Anteil Rechnung zu tragen, führt man das elektrochemische Potential ein, welches die Inneren Potentiale der Phasen, die so genannten Galvanipotentiale, berücksichtigt. Die oben angeführten Überlegungen gelten dann für das elektrochemische Potential, da die chemischen Potentiale nicht mehr angeglichen werden können. Die bestehenden Differenzen der chemischen Potentiale der iten Spezies in beiden Phasen werden durch die elektrostatischen Terme ausgeglichen:
$\mu_{i}(I) + z_{i}F\varphi(I) = \mu_{i}(II) + z_{i}F\varphi(II)$

Das elektrochemische Potential wird definiert als

$$\mu_i^* = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi$$

Die beschriebenen Zusammenhänge gelten für alle denkbaren Phasengrenzen wie fest/fest, fest/flüssig, fest/gasförmig, flüssig/flüssig, flüssig/gasförmig und gasförmig/gasförmig. Eine semipermeable Phasengrenze tritt beispielsweise zwischen zwei sich miteinander im Kontakt befindenden Metallen auf. Während die Elektronen wandern können, bleiben die Metall-Ionenrümpfe stationär. Bei der Phasengrenze Metall/Elektrolyt (fest oder flüssig) wandern hingegen die Metallionen, während die Elektronen im Metall zurückbleiben. Genauso können nur bestimmten Ionen semipermeable Membranen passieren, während andere zurückgehalten werden. Im allgemeinen kommt es bei der Gleichgewichtseinstellung zur Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht (siehe Lehrbücher der Elektrochemie^[73-77]).

2.4.2 Elektrochemische Zelle

Bei einer elektrochemischen Halbzelle ist die relevante Phasengrenze diejenige zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Bei der Kombination zweier Halbzellen über einen gemeinsamen Elektrolyten findet die Gleichgewichtseinstellung an beiden Elektroden über den Elektrolyten statt. Dieser weist im Gleichgewicht an jeder Stelle ein konstantes Galvanipotential auf. Die Differenz der Galvanipotentiale beider Elektroden I und II (ϕ (I) – ϕ (II)) entspricht damit der Differenz der beiden Potentialdifferenzen Elektrode (I bzw. II)/Elektrolyt, also (ϕ (I)– ϕ (Elektrolyt)) – (ϕ (II)– ϕ (Elektrolyt)).

Wird der äußere Stromkreis zwischen beiden Elektroden geschlossen, befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in einer Richtung größer, es findet ein Nettoumsatz an beiden Elektroden statt, der mit einem Stromfluss im äußeren Stromkreis verbunden ist. Die Potentialdifferenz beider Elektroden entspricht jetzt nicht mehr dem offenen Zellpotential, welches im stromlosen Gleichgewichtszustand der EMK gleichzusetzen ist, sondern ist geringer (nicht reversible Reaktionsführung). Die Potentialdifferenz teilt sich auf alle beteiligten Prozesse in der Art auf, dass der Stromfluss für alle Teilschritte gleich groß ist. Jedem einzelnen Teilprozess fällt damit eine gewisse, so genannte Überspannung zu. Bei einem wie im betrachteten Fall freiwillig ablaufenden Prozess können diese Spannungsanteile nicht genutzt werden, weshalb die Zellspannung kleiner ist als die EMK. In einem nicht freiwillig ablaufenden Prozess müssen die Überspannungen zur aufzubringenden EMK des zugrunde liegenden, elektrochemischen Prozesses addiert werden, wodurch die anzulegende Spannung größer als die EMK dieses Prozesses ist. Man unterscheidet beispielsweise Durchtrittsüberspannung, Konzentrationsüberspannung, Diffusionsüberspannung, Kristallisationsüberspannung oder Reaktionsüberspannung (siehe Lehrbücher der Elektrochemie^[73-77]).

2.4.3 Zusammenhang von E, Δ G, Δ H und Δ S

Im Allgemeinen besteht der Zusammenhang

 $E_0 = -\Delta G/zF$.

Daraus folgt die Temperaturabhängigkeit

$$\frac{\partial E_0}{\partial T} = -\frac{1}{zF} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}$$

Unter Annahme konstanten Drucks lässt sich ein Zusammenhang zur Reaktionsentropie herstellen:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{p} = -\Delta S_{p,T}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung kommt damit in dem Term

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S_{p,T}}{zF}$$

zum Ausdruck. Einer mit steigender Temperatur wachsenden Zellspannung entspricht eine positive Reaktionsentropie der zugrunde liegenden Reaktion. Umgekehrtes gilt für eine sinkende Zellspannung.

In Kapitel 3.1.7.2 werden die Ergebnisse der Messungen temperaturabhängiger Zellspannungen für den allgemeinen Zellaufbau Pt/AgMO₂/AgI/Ag diskutiert. Im Idealfall wird hierbei die Zellspannung für diejenige Reaktion gemessen, welche bei geschlossenem äußeren Stromkreis ablaufen würde. Falls jedoch keine Reaktion beobachtet wird, kann das gemessene offene Zellpotential auch auf andere, sich zeitlich ändernde Beiträge zurückgeführt werden.

Bei der Herleitung der Zellspannung über die Differenz der Galvani-Potentiale geht man davon aus, dass sich beide Elektroden mit dem Elektrolyten bezüglich einer mobilen Spezies im Gleichgewicht befinden. Dies gilt nur dann, wenn alle Prozesse schnell und reversibel ablaufen ^[78, 79]. Das Gleichgewicht wird durch den Transfer der geladenen mobilen Spezies, hier der Ag-Ionen, durch die Phasengrenze eingestellt. Dieser Prozess findet solange von der Phase höheren chemischen Potentials in die Phase geringeren chemischen Potentials statt, bis sich über die jeweilige Phasengrenze eine Potentialdifferenz aufgebaut hat, welche der Wanderung entgegen wirkt. Die elektrochemischen Potentiale der mobilen Spezies haben sich dann in beiden Phasen angeglichen. Damit ist die Anzahl der durchtretenden Spezies pro Zeiteinheit in beiden Richtungen gleich, es findet also kein Nettoumsatz mehr statt. Diese einfache Herleitung bedient sich einer Reihe von Annahmen, die in realen Systemen nicht streng gültig sind. Die Zeitskalen der beteiligten Prozesse können sehr unterschiedlich sein. Dies ist vor allen Dingen dann der Fall, wenn die Ionen- und/oder die elektronische Leitfähigkeit der Wirtverbindung schlecht ist. Auch die Annahmen bezüglich des Festelektrolyten sind vereinfacht. So wird davon ausgegangen, dass im gesamten Elektrolyten ein konstantes elektrochemisches Potential der mobilen Spezies herrscht. Diese Annahme ist für einen schnellen Ionenleiter wie AgI gerechtfertigt, jedoch werden Korngrenzeneffekte, welche einer Störung des Gleichgewichts entsprechen, nicht berücksichtigt. Im Idealfall sollte die Oberfläche, und dazu zählen sowohl die äußere als auch die innere Oberfläche, im Vergleich zum Volumen vernachlässigbar klein sein. Falls keine kinetische Hemmung vorliegt, wird der Elektrolyt seine freie Energie dadurch verringern, dass Korngrenzen abgebaut werden. Dieser Abbau wird bei höheren Temperaturen beschleunigt und es lässt sich in endlicher Zeit ein Drift im Zellpotential feststellen. Ein weiterer Punkt ist die Vernachlässigung der Störstellen-Chemie. Auch das Ausheilen solcher Störstellen bzw. deren Bildung trägt zu einem sich zeitlich ändernden Zellpotential bei. Die Art und Weise, wie sich das Gleichgewicht an den Phasengrenzen einstellt, wird zudem durch die Rauhigkeit und eine damit verbundene Ungleichmäßigkeit der Phasengrenze, beeinflusst ^[73]. Ein weiterer spezieller Punkt ist der asymmetrische Aufbau der verwendeten Zellen, was durch die entsprechende Wahl der Materialien bedingt wird. Die zusätzliche Platinscheibe, welche als leitendes und für Ag-Ionen blockendes Material eingesetzt werden muss, führt zu einem zusätzlichen Potentialbeitrag zur Zellspannung, da an dieser Phasengrenze eine Einstellung der elektrochemischen Potentiale der Elektronen stattfindet. Gemessene offene Zellpotentiale müssen demnach im Lichte der angeführten Effekte betrachtet werden.

2.4.4 Interkalation

In den für diese Arbeit relevanten Fällen handelt es sich bei den Elektrodenmaterialien um elementares Silber bzw. Kupfer und eine potentiell interkalierbare Wirtverbindung. Exemplarisch soll im Folgenden die Silberinterkalation diskutiert werden. Die Kupferinterkalation kann analog behandelt werden. Als Elektrolyt kommt AgI zum Einsatz, welches oberhalb 419 K in einen schnellen Ionenleiter übergeht. Es sind zunächst zwei Fälle zu unterscheiden. Es besteht zum einen die Möglichkeit, dass die Interkalation von Silber in den Wirt freiwillig abläuft. Dies müsste in einer entsprechenden Differenz der Elektrodenpotentiale im stromlosen Zustand und in einem entsprechenden Stoffumsatz bei geschlossenem äußerem Stromkreis zum Ausdruck kommen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass Silber nicht freiwillig interkaliert. In diesem Fall sollte eine Potentialdifferenz mit umgekehrtem Vorzeichen im stromlosen Zustand zu beobachten sein, sofern die Einstellung der Elektrodenpotentiale nicht kinetisch gehemmt ist. Aufgrund des gewählten Zellaufbaus sind nur die elektrochemischen Potentiale von Ag⁺ in Ag, AgI und der Wirtverbindung von Bedeutung, da die Phasengrenzen nur für Ag⁺ permeabel sind (die sehr geringe elektronische Leitfähigkeit von AgI wird hierbei vernachlässigt).

Im Fall der nichtfreiwilligen Interkalation kann ein Stromfluss durch Aufprägung einer dafür benötigten Potentialdifferenz zwischen den Elektroden erzwungen werden. Die Silberelektrode löst sich dabei auf und Ag⁺-Ionen wandern in den Elektrolyten und in Richtung der potentiellen Wirtverbindung, während die entsprechende Anzahl an Elektronen durch den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode übergeht. Die Ag-Ionen haben dort zum einen die Möglichkeit, in die Wirtverbindung zu interkalieren, während diese zur Wahrung der Elektroneutralität dieselbe Anzahl an Elektronen aufnimmt. Zum

anderen können die aus dem Elektrolyten stammendem Ag-Ionen die Elektronen jedoch auch direkt unter Abscheidung von elementarem Silber aufnehmen.

Welcher dieser beiden Fälle realisiert wird, hängt von thermodynamischen und kinetischen Aspekten ab. Aus kinetischer Sicht läuft diejenige Reaktion bevorzugt ab, deren Netto-Reaktionsgeschwindigkeit am größten, d. h. die Aktivierungsenergie am geringsten ist. Zur Aufnahme von Silber in eine Wirtverbindung müssen unter anderem die vorhandenen Vander-Waals-Lücken in den meisten Fällen aufgeweitet werden, was mit einem hohen energetischen Aufwand verbunden ist. Die Nukleation von Silber benötigt hingegen eine sehr geringe Aktivierungsenergie, welche mit dem Vorhandensein von Kristallisationkeimen weiter abnimmt. Aus thermodynamischer Sicht ist ausgehend von Silbermetall nur die entsprechende Summe an Überspannungen zu überbrücken, was wiederum von der gewünschten Stromdichte abhängt. Da hier der nichtfreiwillige Fall diskutiert wird, muss für die Interkalation jedoch ein zusätzlicher Potentialbeitrag zur Überbrückung der entsprechenden EMK aufgebracht werden. Thermodynamisch ist damit ebenfalls die Abscheidung elementaren Silbers bevorzugt, sofern dies an der verwendeten Elektrodenoberfläche nicht mit einer entsprechend hohen Überspannung verbunden ist.

Abschließend kann aus den angeführten Überlegungen geschlossen werden, dass in den meisten Fällen eine Interkalation von Silber nur stattfinden kann, wenn diese, ausgehend von elementarem Silber als Silberquelle, freiwillig erfolgt.

Die Verwendung anderer Silberquellen ändert an diesen Zusammenhängen nichts, da die entsprechenden Fälle unter Berücksichtigung der Halbzellpotentialdifferenzen zu Ag⁺/Ag analog diskutiert werden können. Die energetischen Unterschiede beider Reaktionswege (Silberabscheidung und –interkalation) bleiben unberührt.

Aufgrund der mit einer zuverlässigen Bestimmung der EMK verbundenen Schwierigkeiten wurde in Kapitel 3 jedes untersuchte System auch direkt auf seine Interkalationsbereitschaft getestet. Dazu wurde die bereits beschriebene Zellanordnung beibehalten. Das in der Softwaresteuerung des VMP-Multipotentiostaten implementierte Experiment ZVC erlaubt es, die Zelle kurzzuschließen. Der durch den äußeren Stromkreis fließende Strom lässt sich in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnen. Die durch Integration des fließenden Stroms über die Zeit erhaltene Ladungsmenge erlaubt bei Kenntnis der

Stoffmenge der Wirtverbindung eine Aussage über den Interkalationsgrad bzw. die Vollständigkeit der Reaktion.

3 Spezieller Teil

3.1 Schichtverbindungen ternärer und quaternärer Silberoxide

3.1.1 Einleitung

Eine große und technisch bedeutsame Klasse von Schichtverbindungen stellen ternäre Übergangsmetalloxide A_xMO_2 (A = Li, Na, K; M = Übergangsmetall; $0 < x \le 2$) dar, welche für x = 1 im Natriumferrat-Typ (NaFeO₂) mit A in oktaedrischer und für x = 2 mit A in tetraedrischer Koordination durch Sauerstoff kristallisieren [80]. Die größte Aufmerksamkeit genießen dabei die nichtdaltoniden Verbindungen ^[81], welche eine Variabilität bezüglich ihres Alkalimetallionengehalts aufweisen. Im Speziellen sind dies Interkalationsverbindungen von Lithium, da sie sich hervorragend zur elektrischen Energiespeicherung eignen. Aufgrund der geringen Größe und molaren Masse des Li-Ions lassen sich Elektrodenmaterialien mit sehr guten kinetischen Eigenschaften und hoher Energiespeicherdichte herstellen. Dies hängt auch von den Eigenschaften der Wirtverbindung ab, welche im Idealfall ein Übergangsmetallion in einer hohen Oxidationsstufe enthält, womit sich das hohe Standardreduktionspotential der lithiumdefizitären Phase begründet. Die derzeit wichtigste Verbindung dieses Typs ist LiCoO₂. Durch diadochen Ersatz von Co, vor allem durch Ni, wird versucht, die für den Einsatz als Elektrodenmaterial gewünschten Eigenschaften zu optimieren. Umfassende elektrochemische Untersuchungen ergaben, dass wenige dieser Materialien ein zweites Äquivalent an Lithiumionen zu interkalieren vermögen (resultierend in den Verbindungen Li_2MnO_2 ^[82], Li_2NiO_2 ^[83-85], $Li_2Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ ^[86] oder Li_2VSe_2 ^[87]). Daraus resultieren Doppelschichten von Lithiumionen $(Li_2)^{2+}$, welche mit Schichten von MO_2^{2-} entlang der Stapelrichtung abwechseln. Strukturchemisch ist diese Beobachtung jedoch kontraintuitiv, da die dicht gepackten, harten Li⁺-Ionen untereinander aufgrund der durch Tetraeder-Kantenverknüpfung bedingten, kurzen Abstände eine starke repulsive Wechselwirkungen eingehen. Durch die im Vergleich zu Li⁺ großen O^{2–}-Ionen erfolgt allerdings eine gewisse Abschirmung. Die Triebkraft ist in diesen Fällen in der flexiblen Redoxchemie der M-Ionen zu suchen.

Betrachtet man strukturell verwandte Verbindungen, die Silber enthalten, wie z. B. Ag₂NiO₂, so muss für deren Bildung eine gänzlich andere Begründung herangezogen

[88, 89] werden In Analogie den eben beschriebenen zu Alkalimetallinterkalationsverbindungen kann man hier einen formalen Zusammenhang zwischen AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ herstellen. AgNiO₂ kristallisiert im Delafossit-Typ (CuFeO₂)^[7, 90]. Charakteristisch sind dabei kantenverknüpfte MO₆-Oktaeder, zwischen deren Schichten sich linear an O-Ionen gebundene Ag-Ionen befinden. Die entsprechenden Verbindungen bilden häufig unterschiedliche Stapelvarianten aus (Polytypie). In Ag₂NiO₂ wechseln sich $(NiO_2)^-$ -Schichten mit Ag₂⁺-Doppelschichten ab, welche für sich genommen einem Ausschnitt aus elementarem Silber entsprechen und deren hexagonale Netze innerhalb einer Doppelschicht auf Lücke gestapelt sind. Umfassende physikalische Untersuchungen und theoretische Rechnungen zeigen, dass Nickel hier wie in AgNiO₂ in [88, 89] im Gegensatz zu +2 in den Oxidationsstufe +3 vorliegt der Interkalationsverbindungen mit Alkalimetalldoppelschichten wie $\text{Li}_2 \overset{+2}{\text{Ni}} O_2$. Dies führt im Umkehrschluss dazu, dass Silber in der Oxidationsstufe +0,5 vorliegt und folglich subvalent ist. Damit ist Ag₂NiO₂ neben Ag₂F^[91] und Ag₃O^[92] die bislang dritte bekannte Verbindung mit Silberdoppelschichten.

Eine Aufweitung dieser Silbersubstruktur erscheint aus verschiedenen Gründen möglich. Betrachtet man Ag₂NiO₂ formal als Interkalationsverbindung von Silber in den Wirt "NiO₂", so kann Ni mit der Oxidationsstufe +3 noch weiter reduziert werden. Zu dieser Voraussetzung für die Interkalation zusätzlicher Gastspezies gesellt sich der metallische Charakter von Ag₂NiO₂. Es sind damit energetisch niedrig liegende Zustände am Fermi-Niveau vorhanden, welche die mit den Gastspezies übertragenen Elektronen aufnehmen können. Als drittes Argument für die Eignung von Ag₂NiO₂ als Wirtsgitter kommt die Tendenz von Silber hinzu, subvalente Zustände anzunehmen. Es ist eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, in denen Silber in Oxidationsstufen < +1 bis minimal +4/13vorliegt ^[93]. Das Silberteilgitter in Ag₂NiO₂ könnte seinen Reduktionsgrad durch weitere Silberaufnahme steigern. Das System hat die Möglichkeit, Elektronen in Bänder aufzunehmen, die neben Ni- und O- auch Ag-Charakter aufweisen. Die Erfüllung der formalen Kriterien für die Eignung als Wirtverbindung macht Ag₂NiO₂ als solche interessant, weil dadurch eine ganze Reihe von Verbindungen denkbar werden, bei denen nano- oder gar mesoskopische Ag_n^+ - (n = 2, 3, ...), isoliert durch NiO₂⁻-Schichten, vorliegen. Aus quantenmechanischer Sicht sind solche wohlgeordneten mesoskopischen Verbindungen von großem Interesse, da sie sich unter anderem zum Studium von Phänomenen wie dem Quantenconfinement eignen.

Im Folgenden werden zunächst die im Sauerstoffhochdruckautoklaven synthetisierten Verbindungen in den Systemen Ag/Ni/O und Ag/Ni/Co/O vorgestellt. Nachfolgend wird deren elektrochemische Charakterisierung und Darstellung beschrieben und es wird ein Vergleich zwischen beiden Syntheserouten angestellt.

3.1.2 2H-AgNiO₂

3.1.2.1 Einleitung

Die erste Verbindung einer Serie Ag_nNiO_2 (n = 1, 2, 3, ...), $AgNiO_2$, war bislang nur im nach der Ramsdell-Notation ^[94] bezeichneten 3R-Typ bekannt. Sie kristallisiert in der

Raumgruppe R3m und weist drei entlang der c-Achse gestapelte Schichten "AgNiO₂" pro Elementarzelle auf. AgNiO₂ kommt unter den im Delafossit-Typ kristallisierenden, ternären Oxiden AMO₂ mit A = Cu oder Ag die Besonderheit zu, dass es als einziges metallische Leitfähigkeit aufweist ^[95-97]. Das gleichzeitig auftretende Curie-Weiss-Verhalten unterstreicht diese Sonderstellung ^[96, 97] in der Verbindungsklasse der Delafossite. Bei anderen multinären Oxiden wird diese Kombination jedoch durchaus beobachtet ^[98, 99].

Im Delafossit-Typ kristallisierende ternäre Oxide haben eine unterschiedlich stark ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung von Stapelvarianten. So treten AgCrO₂, AgFeO₂ und AgCoO₂ nach der Ramsdell-Notation ^[94] in der 3R- und in der 6H-Form auf ^[100-103]. Von AgFeO₂ ist außerdem der 2H-Typ bekannt ^[104]. Wenig untersucht sind allerdings die thermodynamischen und kinetischen Randbedingungen für die Bildung bestimmter Polytypen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, $AgNiO_2$ polytypenrein in größeren Mengen (m ≈ 30 g) in der bislang unbekannten 2H-Form darzustellen, was eine eingehende Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften ermöglichte und die Voraussetzung für die Aufklärung der Spinstruktur durch Neutronenbeugung bot.

3.1.2.2 Synthese

3R-AgNiO₂ wurde erstmals durch eine Metathesereaktion in wässriger Suspension zwischen KNiO₂ und AgNO₃ zugänglich ^[105]. Als weitere Synthesemöglichkeiten wurde

von der Oxidation eines Copräzipitats von Ni(OH)₂ und Ag₂O mit K₂S₂O₈ oder anderen Oxidationsmitteln ^[106, 107] und einem Ionenaustausch zwischen NaNiO₂ und einer AgNO₃-Schmelze berichtet ^[95-97, 108]. Des weiteren konnte es polytypenrein durch coulometrische Titration aus Ag₂NiO₂ dargestellt werden ^[109].

2H-AgNiO₂ wurde in zwei Schritten synthetisiert. Im ersten Schritt wurden Ag₂O und Ni(OH)₂ aus einer wässrigen Lösung von AgNO₃ (p. a., Merck) und Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (p. a., Merck) im molaren Verhältnis 1 : 1 bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren durch langsames Zutropfen einer 5 M KOH-Lösung (p. a., Roth) co-gefällt. Nach Erreichen von pH = 11 wurde portionsweise K₂S₂O₈ (p. a., Fluka) im 1,5-fachen Überschuss zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde der schwarze Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit verdünnter, wässriger KOH-Lösung gewaschen und im Trockenschrank bei 363 K getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wurde fein vermörsert und drei Wochen unter Rückfluss bei 423 K in gesättigter, wässriger KOH-Lösung rekristallisiert. Das erhaltene Produkt erwies sich als Gemisch von 2H-AgNiO₂ mit geringen Beimengungen an 3R-AgNiO₂.

Um die Kristallinität weiter zu verbessern, wurde dieses Zwischenprodukt in eine Goldampulle überführt, mit wässriger 5 M KOH-Lösung versetzt und im Sauerstoffhochdruckautoklaven bei einem Sauerstoffdruck von 130 MPa und einer Temperatur von 823 K für 50 Stunden rekristallisiert. Das Produkt bestand quantitativ aus polytypenreinem 2H-AgNiO₂. Das Pulver enthielt Einkristalle von ausreichender Größe für die Einkristallstrukturbestimmung.

3.1.2.3 Kristallstrukturanalyse und -beschreibung

Das Röntgenpulverdiffraktogramm wurden mit einem Bruker D8 Diffraktometer (0,3 mm Kapillare, Cu-K α_1 -Strahlung, Ge-Monochromator, PS-Detektor) bei 293 K aufgezeichnet. Die Zellkonstanten wurden durch Profilanalyse nach LeBail ^[23] verfeinert. Außerdem wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt ^[16] (Programm GSAS ^[24, 25], Abbildung 8).



Abbildung 8: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für 2H-AgNiO₂ als Funktion des Beugungswinkels 2O; gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter; die Reflexlagen von 2H-AgNiO₂ sind als senkrechte Striche unter dem Diffraktogramm abgebildet.

Details zur Pulvermessung und der aus der Rietveldverfeinerung erhaltenen Kristallstruktur sind den Tabellen 3 und 4 zu entnehmen.

Summenformel	AgNiO ₂
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)
Zellparameter [Å]	a = b = 2,93653(3) Å
	c = 12,2369(1) Å
Elementarzellvolumen [Å ³]	91,384(1)
Ζ	2
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	7,216
Wellenlänge [Å]	1,54056 (Germanium-Monochromator)
Datenpunkte	5233
Bereich der Datensammlung [°]	$10,00 \le 2\theta \le 100,00$
Parameter	15
R-Werte	
R _p	5,90 %
R _{wp}	9,32 %
χ^2	2,255

Tabelle 3: Experimentelle Details zur Rietveldverfeinerung an 2H-AgNiO₂.

Tabelle 4: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für 2H-AgNiO₂ aus Pulverdaten.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ag	2c	1/3	2/3	1/4	0,0203(7)
Ni	2a	0	0	0	0,0224(9)
0	4f	1/3	2/3	0,0821(5)	0,017(2)

Die Einkristall-Beugungsdaten wurden auf einem Stoe IPDS II Diffraktometer bei 293 K gesammelt (Tabelle 5). Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket *SHELXTL* in der Version *6.10* ^[34]. Die entsprechenden Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 6 bis 7, eine Auswahl an Bindungsabständen und -winkeln in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 5: Experimentelle Details zur Strukturaufklärung von 2H-AgNiO₂ auf Grundlage von Einkristalldaten.

AgNiO ₂
293 K
0,71073 Å
Hexagonal
<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (Nr. 194)
Aus Pulverdaten, siehe Tabelle 4
91,384(2) Å ³
2
$7,216 \text{ g/cm}^3$
$20,562 \text{ mm}^{-1}$
$0,17 \cdot 0,13 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$
3,33 bis 32,47°
$-4 \le h \le 4, -4 \le k \le 4, -18 \le l \le 18$
1094
90 [R(int) = 0,0765]
93,3 %
numerisch ^{a)}
90/0/9
1,096
$R_1 = 4,42 \%, wR_2 = 10,09 \%$
$R_1 = 5,29 \%, wR_2 = 10,31 \%$
$2,743 \text{ und } -1,659 \text{ eÅ}^{-3}$

a) Programm X-SHAPE, Version 2.05, Stoe & Cie GmbH, 2004

Tabelle 6: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für 2H-AgNiO₂ aus Einkristalldaten; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ag	2c	1/3	2/3	1/4	0,013(1)
Ni	2a	0	0	0	0,010(1)
0	4f	1/3	2/3	0,0794(7)	0,014(2)

Tabelle 7: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für 2H-AgNiO₂ aus Einkristalldaten, in der Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ag	0,014(1)	0,014(1)	0,010(1)	0	0	0,007(1)
Ni	0,010(1)	0,010(1)	0,012(1)	0	0	0,005(1)
0	0,017(3)	0,017(3)	0,010(4)	0	0	0,008(1)

Tabelle 8: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für 2H-AgNiO₂ aus Einkristalldaten.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ag-O (2x)	2,088(8)
Ag-Ag (6x)	2,9365(4)
Ni-O (6x)	1,954(4)
Ni-Ni (6x)	2,9365(4)
O-Ag-O (1x)	180,0
O-Ni-O (3x)	180,0(4)
O-Ni-O (6x)	82,6(3)
O-Ni-O (6x)	97,4(3)
Ni-O-Ni (3x)	97,4(3)
Ni-O-Ag (3x)	119,8(2)

Zu NiO₂-Schichten kantenverknüpfte NiO₆-Oktaeder sind entlang der c-Richtung mit wechselnder Orientierung derart gestapelt, dass jeweils nach zwei Schichten eine Wiederholung dieses Musters auftritt. Dazwischen befinden sich die Ag-Ionen, welche von O-Ionen benachbarter Schichten linear koordiniert werden (Abbildung 9). 3R-AgNiO₂ weist im Gegensatz dazu eine Stapelung der NiO₂-Schichten mit einer Periodizität von drei NiO₂-Schichten auf. Die Bindungsabstände und -winkel in 2H-AgNiO₂ (Tabelle 8) unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Abständen und Winkeln in 3R-AgNiO₂ ^[96]. So sind die Ag-O- und Ag-Ag-Bindungen etwas verkürzt (1,6 % und 0,09 %), während die Ni-O-Bindungen etwas verlängert sind (0,7 %). Die Ni-Ionen befinden sich im Zentrum eines winkelverzerrten Oktaeders aus O-Ionen. Alle O-Ionen eines Oktaeders sind äquidistant zum jeweiligen Ni-Ion.



Abbildung 9: Kristallstruktur von 2H-AgNiO₂ mit eingezeichneter Elementarzelle; die Ag-Ionen sind linear, die Ni-Ionen oktaedrisch von O-Ionen koordiniert.

3.1.2.4 Chemische und physikalische Charakterisierung

Die chemische Analyse mittels ICP-OES bestätigt die Zusammensetzung AgNiO₂ (52,86 Gew.-% Ag (ber. 54,33 %), 27,78 Gew.-% Ni (ber. 29,56 %); molares Verhältnis Ag/Ni = 1,03:1).

Zur thermischen Analyse wurde die Probe in einem Korundtiegel mit einer Heizrate von 10 K/min im Ar-Strom erhitzt. Das dunkelgraue 2H-AgNiO₂ zersetzt sich bei einer Temperatur von 745 K (onset DTA) unter Abspaltung von O₂ und Bildung eines Gemenges von Ag und NiO_x.

In der DSC zeigt sich oberhalb RT ein reversibler Übergang. Die Umwandlung im Aufheizexperiment ist exotherm (T = 358 K). Im Abkühlexperiment ist eine leichte Hysterese festzustellen (T = 354 K).



Abbildung 10: DSC von 2H-AgNiO₂ bei T > RT mit einem reversiblen Übergang bei T = 358 K (Aufheizexperiment) bzw. T = 354 K (Abkühlexperiment).

Die bei einer magnetischen Feldstärke von 5 T im Bereich bis 300 K (Gelatinekapsel) gemessene, molare magnetische Suszeptibilität wurde bezüglich des unterliegenden Diamagnetismus korrigiert ^[110]. Die inverse molare magnetische Suszeptibilität weist bei $T_N = 22$ K ein Minimum auf, was auf einen antiferromagnetischen Übergang hindeutet (Abbildung 11). Darüber zeigt die Probe im wesentlichen Curie-Weiss-Verhalten. Im Bereich zwischen 35 und 300 K ergibt sich ein magnetisches Moment von 1,85 μ_B . Der erwartete Spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron (d⁷-Konfiguration von Ni³⁺) liegt mit 1,73 μ_B nur geringfügig niedriger. Die Daten wurden ohne Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteils angepasst, da dieser vernachlässigbar klein ist. Es ergibt sich eine Curie-Konstante von $C_M = 0,427$ cm³/mol und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -107,6$ K. Das Verhalten ist somit ähnlich dem von 3R-AgNiO₂, für das C_M mit 0,46 cm³/mol ^[96] und Θ_p mit –140 K^[97], –105 K ^[96] bzw. –100 K ^[95] angegeben werden.



Abbildung 11: Inverse molare Suszeptibilität von 2H-AgNiO₂ mit einem Minimum bei $T_N = 22 K$ und Curie-Weiss-Verhalten bei $T > T_N$.

Im Bereich bis 723 K wurde die Suszeptibilität in Suprasilglas unter einer He-Atmosphäre in einem Feld von 1 T gemessen. Es zeigte sich in einem ausgedehnten Temperaturbereich um T_S \approx 340 K eine flache Stufe in der inversen Auftragung. Dieser Bereich wurde daraufhin mit einem kleineren Messintervall aufgezeichnet. Unter unveränderter Messgeometrie waren so Messungen bis 400 K möglich. Die Messdaten wurden bezüglich des Magnetismus des leeren Suprasil-Röhrchens und der diamagnetischen Rumpfbeiträge korrigiert ^[111]. Wie in Abbildung 12 gezeigt ist, weist die Kurve im Bereich bis 300 K eine leichte Krümmung auf, so dass im Gegensatz zur Messung bei 5 T zwei lineare Bereiche (T < T_S) angefittet werden können. Zwischen 40 - 120 K erhält man ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,81 \ \mu_B$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -107 \ K$, zwischen 209 -299 K ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,96 \ \mu_B$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -$ 149 K und oberhalb T_S zwischen 370 - 400 K ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,96 \ \mu_B$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -161 \ K$.

Die im Temperaturbereich 320 K < T < 365 K auftretende Stufe in der inversen Suszeptibilität korrespondiert im Fall von 2H-AgNiO₂ nicht wie bei Ag₂NiO₂ mit einem durch die Einkristallröntgenbeugung belegbaren, strukturellen Phasenübergang (siehe Kapitel 3.1.5), da weder bei T = 100 K noch bei T = 400 K im Rahmen der Messgenauigkeit eine Symmetrieänderung im Vergleich zur in Kapitel 3.1.2.3 beschriebenen Struktur gefunden wurde. Während die magnetische Suszeptibilität einen ausgedehnten Übergangsbereich zeigt, lässt sich der Umwandlungspunkt in der DSC präziser auf 358 (Aufheizexperiment) bzw. 354 K (Abkühlexperiment) festsetzen.



Abbildung 12: Inverse magnetische Suszeptibilität von 2H-AgNiO₂ im Temperaturbereich bis 400 K; es sind drei verschiedene Zweige unterschiedlicher Steigung zu erkennen; die jeweiligen Bereiche der linearen Anpassung sind dick markiert, die entsprechenden Geraden zur Ermittlung der Weiss-Konstanten dünn eingezeichnet; der Inset zeigt den stufenartigen Übergang zweier linearer Bereiche.

Die ionische Leitfähigkeit von 2H-AgNiO₂ wurde an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,8 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/2H-AgNiO₂/AgI und einer Zellspannung von 0,1 V gemessen. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung der Widerstände der Zuleitungen und der beiden AgI-Presslinge wurden Ionenleitfähigkeiten von σ (473 K) = 2,5 · 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (625 K) = 4 · 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ gemessen. Aus einem linearen Fit von ln σ über 1/T im Bereich von 455 - 647 K (Aufheizexperiment) errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 9,0 kJ/mol, während sich im Bereich von 583 - 423 K (Abkühlexperiment) eine Aktivierungsenergie von 7,5 kJ/mol ableiten lässt.

Analog wurde die ionische Leitfähigkeit von 3R-AgNiO₂ bestimmt (Durchmesser Pulverpressling: 6 mm, Dicke: 0,7 mm, gepresst bei 710 MPa). Es ergaben sich Leitfähigkeiten von σ (473 K) = 8,9 \cdot 10⁻⁵ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (625 K) = 8,5 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ und eine Aktivierungsenergie von 30 kJ/mol (bestimmt aus dem Abkühlexperiment im Bereich 609 - 427 K).

Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstands wurde an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,8 mm, gepresst bei 710 MPa) nach der Vier-Punkt-Methode durchgeführt. 2H-AgNiO₂ zeigt metallisches Verhalten ($d\rho/dT > 0$) (Abbildung 13). Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur beträgt 2,58 m Ω cm (T = 300 K). Der bei der magnetischen Messung beobachtete Phasenübergang bei T_N äußert sich in einer Stufe des temperaturabhängig aufgetragenen, spezifischen elektrischen Widerstands, deren Wendepunkt bei 16 K liegt. Im Vergleich zu den für 3R-AgNiO₂ publizierten Daten sind signifikante Unterschiede hinsichtlich der Quantität, vor allem aber hinsichtlich des qualitativen Verlaufs des spezifischen Widerstands festzustellen. So zeigt dieser in 3R-AgNiO₂ unterhalb 60 K^[96] bzw. 20 K^[97] einen Anstieg, hingegen ist das Verhalten oberhalb dieser Temperaturen bis 300 K metallisch [96]. Bei Raumtemperatur liegt der angegebene spezifische Widerstand von 3R-AgNiO2 um bis zu eine Größenordnung höher ^[96] als derjenige von 2H-AgNiO₂. Trägt man ρ über T² auf, existieren zwei Bereiche, die linear angefittet werden können. Im Bereich von 13 - 23 K ergibt sich eine Steigung A von 0,261 μΩcm, während im Bereich von 28 - 89 K eine Steigung A von 0,028 μΩcm vorliegt. Bei Zugrundelegung des Modells einer Fermi-Flüssigkeit gilt A ~ $(m^*)^2$, mit m* [112] Ladungsträgermasse Die Ladungsträgermasse effektive nimmt = im antiferromagnetischen Zustand deutlich zu (A (T < T_N) \approx 9 · A (T > T_N)). Aus dem verschiedenen Verhalten unter- und oberhalb von T_N lässt sich ableiten, dass die Streuung der Ladungsträger durch Elektronenkorrelation beeinflusst wird (siehe Diskussion zu Ag₂NiO₂ in Kapitel 3.1.5.3 und ^[112]).



Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von 2H-AgNiO₂ (T < RT), gemessen an einem Pulverpressling; es ist eine Stufe bei T = 16 K zu erkennen; dp/dT ist im gesamten T-Bereich positiv; inset: Auftragung von ρ über T^2 (Heizkurve) und Fit zweier linearer Bereiche ($T < T_N$, $T > T_N$).

Der spezifische elektrische Widerstand oberhalb Raumtemperatur wurde an einem Pulverpressling mit eingepressten Kontakten (Durchmesser: 6 mm, Dicke: ca. 1 mm, Spezialpresswerkzeug, Einpressdrehmoment 12 Nm) gemessen. Er zeigt in einem Temperaturbereich um T_S (325 - 365 K im Abkühlexperiment) einen langsamen Abfall und steigt ab T = 365 K wieder an. In Abbildung 14 ist der im Abkühlexperiment gemessene spezifische Widerstand zu sehen. Bei T = 365 K ist er ca. 5 % kleiner als bei 310 K. Aus einer Extrapolation des spezifischen Widerstands der RT-Phase zu T = 365 K ergibt sich eine Differenz zur Hochtemperaturphase bei 365 K von ca. 9 %.

Für 3R-AgNiO₂ wird von einem Abfallen des spezifischen Widerstands bei T > 300 K berichtet ^[96]. Ob es sich dabei ebenfalls um einen Übergangsbereich in einen zweiten metallischen Zustand handelt, wurde jedoch nicht untersucht.



Abbildung 14: Spezifischer elektrischer Widerstand von 2H-AgNiO₂ bei T > RT mit einem breiten Phasenübergang im Bereich von 325 - 365 K (Abkühlexperiment); die Temperaturabhängigkeit bis 320 K wurde als linear angenommen und der spezifische Widerstand bis 365 K extrapoliert.

Die Frage nach dem Ursprung der metallischen Leitfähigkeit von AgNiO₂ und deren Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration an den Ni³⁺-Zentren wurde auf Grundlage unterschiedlicher Modelle diskutiert. Bislang wurde davon ausgegangen, dass die Leitfähigkeit auf eine Überlappung des σ^* (Ni-O)-Bandes mit dem Ag-4d-Band zurückzuführen ist ^[96, 97]. Die von Wichainchai et al. ^[97] diskutierte und verworfene Annahme, dass Ni³⁺ in einer high-spin-Konfiguration $t_{2g}{}^5e_{g}{}^2$ vorläge, wie es auch für BaLaNiO₄ diskutiert wurde ^[113], lässt sich aufgrund von Bandstrukturrechnungen auf gemischter DFT- und Hartree-Fock-Basis unter Berücksichtigung von Spinpolarisation nicht ausschließen ^[114]. Im Gegenzug kann auch die eine Jahn-Teller-Verzerrung fordernde low-spin-Konfiguration im untersuchten Temperaturbereich nicht ausgeschlossen werden, da die Oktaederwinkel leicht von den idealen Werten abweichen. Allerdings lässt sich am Beispiel von NaNiO₂ zeigen, dass bei vergleichbaren Strukturgegebenheiten der Jahn-Teller-Effekt zu einer drastischen Verzerrung der Oktaeder (Elongation um 13 %) führt

^[115] (siehe dazu Diskussion in Kapitel 3.1.9; zur monoklinen Verzerrung von Ag_2NiO_2 siehe Kapitel 3.1.5.4).

Das Ramanspektrum wurde an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,6 mm, 700 MPa) von 2H-AgNiO₂ mit einem FT-Raman-Spektrometer (*Lab Ram, Jobin Yvon, Bensheim*) aufgenommen.



Abbildung 15: Bei T = 313, 343, 373, 398 und 423 K im Aufheizmodus aufgenommene Ramanspektren von 2H-AgNiO₂.

Bei Raumtemperatur ist das Spektrum charakterisiert durch Banden bei $v_1 = 87 \text{ cm}^{-1}$, $v_2 = 420 \text{ cm}^{-1}$, $v_3 = 588 \text{ cm}^{-1}$, $v_4 = 1373 \text{ cm}^{-1}$ und $v_5 = 1405 \text{ cm}^{-1}$. In Messungen bei Temperaturen von T = 313, 343, 373, 398 und 423 K zeigt sich bei T \geq 398 K (Aufheizexperiment) bzw. T \geq 373 K (Abkühlexperiment) eine Änderung. Es treten neue Banden bei $v_5 = 353 \text{ cm}^{-1}$ und $v_6 = 859 \text{ cm}^{-1}$ auf, während die breite, schwache Bande bei $v_3 = 588 \text{ cm}^{-1}$ (Raumtemperatur) in Form einer breiten Schulter zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist ($v_3 \approx 498 \text{ cm}^{-1}$). Die im Aufheiz- bzw. Abkühlmodus gemessenen Spektren sind in den Abbildungen 15 und 16 dargestellt.



Abbildung 16: Bei T = 373, 343 und 313 K im Abkühlmodus aufgenommene Ramanspektren von 2H-AgNiO₂.

Da sich der Phasenübergang in den Raman-Spektren, nicht jedoch in Beugungsexperimenten äußert (siehe auch Kapitel 3.1.2.5), muss dieser dynamischer Natur sein.

3.1.2.5 Neutronenbeugung

Zur Aufklärung der Tieftemperatur-Spinstruktur von 2H-AgNiO₂ im antiferromagnetischen Zustand wurden Neutronenbeugungsexperimente in einer Kooperation in der Arbeitsgruppe um R. Coldea (Universitäten Oxford und Bristol) durchgeführt ^[116]. Die Aufklärung dieser Struktur ist von großem Interesse, da es sich bei 2H-AgNiO₂ um ein magnetisch frustriertes System handelt. In diesen Systemen ist es unmöglich, dass alle benachbarten Spins zueinander antiparallel ausgerichtet sind ^[117-119]. Es wurden daher bislang unterschiedliche Modelle bezüglich der möglichen Spinordnung diskutiert. Ein experimenteller Nachweis gelang jedoch nur an wenigen Verbindungen. Die Neutronenbeugungsexperimente an Pulverproben von 2H-AgNiO₂ wurden auf dem General Materials Diffractometer (GEM ^[37, 38]) an der gepulsten Neutronenquelle ISIS des CCLRC Rutherford Appleton Laboratory in England mit der Time-of-flight-Technik duchgeführt. Die Neutronenpulverdiffraktogramme wurden temperaturabhängig im Bereich zwischen 5 - 100 K für jeweils ca. 1,5 Stunden aufgenommen (m (2H-AgNiO₂) \approx 8,3 g).

In Abbildung 17 ist das Neutronenpulverdiffraktogramm bei T = 80 K > T_N zu sehen. Es zeigt Reflexlagen in Übereinstimmung mit der RT-Metrik (*P*6₃/*mmc*), die auf Grundlage von Röntgenbeugungsdaten ermittelt wurde. Die Gitterkonstanten betragen a = 2,92967(3) und c = 12,2291(1) Å (R_{Bragg} = 1,96 %, R_F = 1,36 %).



Abbildung 17: Neutronenpulverdiffraktogramm von 2H-AgNiO₂ bei T = 80 K.

Bei weiterem Abkühlen treten zusätzliche Reflexe geringer Intensität bei kleinen Q-Werten auf, welche auf eine magnetische Ordnung zurückzuführen sind (Abbildung 18 a und b). Aus der Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten lässt sich ein Phasenübergang im Bereich um T = 22 K ableiten (Abbildung 18 c). Die bei 5 K aufgenommenen Daten zeigen, dass das Ni-Teilgitter magnetisch geordnet ist mit Momenten auf den Lagen (0, 0, 0) und (0, 0, 1/2). Die Ordnung der beobachteten magnetischen Reflexe lässt sich mit den Vektoren $q_1 = (1/6, 1/6, 0)$ und $q_2 = (1/2, 0, 0)$ beschreiben. Aus der Analyse der Intensitäten zeigt sich, dass die mit den Vektoren q_1 bzw. q_2 beschriebenen Spins jeweils entlang der c-Achse mit magnetischen Momenten von 1,14(4) bzw. 0,57(2) μ_B ordnen ($R_{mag1} = 13,3 \%, R_{mag2} = 9,32 \%$).



Abbildung 18: Neutronenpulverdiffraktogramm von 2H-AgNiO₂ bei 80 K (rot) und 5 K (blau) mit den hkl-Werten der magnetischen Überstruktur (a) und b)); die Peakflächen des (1/6 1/6 0)- und (1/2 0 1)-Reflexes sind in Abhängigkeit der Temperatur in c) dargestellt.

Ein genaues Modell der Spinstruktur kann an dieser Stelle aufgrund ihrer Komplexität noch nicht skizziert werden. Möglicherweise tritt die stärkste antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen übernächsten Ni³⁺-Zentren auf, im Gegensatz zu den normalerweise beobachteten, antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn. Das Wechselspiel zwischen Spin- und Orbitalordnung in einem frustrierten Gitter sollte sich auch in einer strukturellen Verzerrung widerspiegeln. Möglicherweise ist diese jedoch so gering, dass sie mit Hilfe der Einkristallröntgenbeugung und der Neutronen- bzw. Röntgenbeugung an Pulverproben im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht aufgelöst werden konnte.

3.1.2.6 Bandstrukturrechnungen zu 2H-AgNiO₂ und 3R-AgNiO₂

Die Bandstrukturen von 2H-AgNiO₂ und 3R-AgNiO₂, sowie von Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂ (siehe Kapitel 3.1.4.5 und 3.1.5.5) wurden im Rahmen dieser Arbeit auf Grundlage des TB-LMTO-ASA-Codes nicht spinpolarisiert berechnet, da spinpolarisierte Rechnungen nicht konvergierten. Die jeweiligen Ergebnisse sind bezüglicher der Charakteristik der Bandstruktur und der DOS sehr ähnlich zu Ergebnissen von Rechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Polarisation, die von U. Wedig für 3R-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ auf Grundlage eines gemischten Ansatzes aus Hartree-Fock und DFT berechnet wurden ^[120]. Daher wird an dieser Stelle das Ergebnis der an 2H-AgNiO₂ nicht spinpolarisiert durchgeführten Bandstrukturrechnung beschrieben, um dieses in den Kontext zu Bandstrukturen anderen Schichtverbindungen im Ag/Ni/O-System setzen zu können (siehe Kapitel 3.1.9). Die Darstellung der Fatbands für die Ag-5s- und 5p-, Ag-4d-, Ni-3d- und O-2p-Zustände (Abbildung 19) zeigt, dass am Fermi-Niveau Ni-3d- und O-2p-Zustände dominieren. Es sind jedoch auch Beiträge von Ag-5s- und 5p- und Ag-4d-Zuständen zu erkennen. Auffällig ist, dass Ag-4d-Zustände in hohem Maße an energetisch nur knapp unterhalb dem Fermi-Niveau liegenden Bändern beteiligt sind.

Die Zustandsdichte (DOS) der Bandstruktur von 2H-AgNiO₂ (Abbildung 20) bestätigt energetisch relativ hoch liegende Ag-4d-Zustände, welche auch einen endlichen Beitrag zur DOS an der Fermi-Kante liefern. Auch die Beiträge der Ag-5s- und 5p-Zustände am Fermi-Niveau und darunter sind nicht zu vernachlässigen, was bedeutet, dass die Ag-d-Schale nicht vollständig besetzt ist sondern ca. 0,7 Elektronen in die 5s- und 5p-Zustände promoviert sind. Diese wechselwirken mit Ni-3d- und O-2p-Zuständen, welche die größten Beiträge am Fermi-Niveau liefern. Darin kommt zum einen die bindende Ag-O-Wechselwirkung, zum anderen eine Möglichkeit für die Ni³⁺-Zentren zum magnetischen Superaustausch über die Ag-Schichten hinweg zum Ausdruck. Die nicht vollbesetzte Ag-4d-Schale kann für die metallische Leitfähigkeit von AgNiO₂ eine wichtige Rolle spielen (zur detaillierten Diskussion siehe Kapitel 3.1.9).



Abbildung 19: Bandstruktur von 2H-AgNiO₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-, b) Ag-5sund Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände.

Die integrierte DOS (IDOS) an der Fermi-Kante ist zur besseren Veranschaulichung auch in Tabelle 9 wiedergegeben. Es ist zu beachten, dass die Sauerstoffzustände aufgrund des methodenbedingten Downfoldings der s-Zustände nur mit den p-Elektronen angesetzt sind, im Ergebnis jedoch auch s- und d-Basisfunktionen zur Zustandsdichte beitragen^[121].



Abbildung 20: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-5s- und 5p-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur der Verbindung 2H-AgNiO₂.

Atomsorte	IDOS(s) [Zustände/Zelle]	IDOS(p) [Zustände/Zelle]	IDOS(d)
			[Zustände/Zelle]
Ag	0,41	0,29	9,18
Ni	0,39	0,54	8,30
0	0,07	3,91	0,06
Ε	0,25	0,25	0,12
E1	0,16	0,09	-

Tabelle 9: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Atomlagen in 2H-AgNiO₂ für s-, p- und d-Zustände (E, E1 = empty spheres).

Zum Vergleich sei hier die Bandstruktur und die DOS von 3R-AgNiO₂ auf Grundlage ebenfalls nicht spinpolarisierter Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Ansatz beschrieben. In der Fatbanddarstellung ist vor allem bezüglich den Ag-4d-Zuständen (Abbildung 21 d) ein Unterschied zu 2H-AgNiO₂ zu erkennen. Die höchsten Bänder mit

energetisch Ag-4d-Beteiligung liegen deutlich nennenswerter unterhalb der entsprechenden Bänder von 2H-AgNiO₂. Dies spiegelt sich auch in der DOS wider (Abbildung 22). Es liegen wie im Fall von 2H-AgNiO₂ ebenfalls Ag-5s- und Ag-5p-Zustände am Fermi-Niveau vor. Der relative Übertrag von Ag-4d- in Ag-5s- und 5p-Zustände ist sogar ausgeprägter. Absolut befinden sich 0,9 Elektronen in Ag-5s- und 5p-Zuständen. Ag wechselwirkt damit mit den am Fermi-Niveau dominierenden Ni-3d- und O-2p-Zuständen. In Analogie zu 2H-AgNiO₂ lassen sich daraus sowohl bindende Ag-O-Wechselwirkungen und eine Möglichkeit für die Ni3+-Zentren zum magnetischen Superaustausch über die Ag-Schichten hinweg als auch eine mögliche Erklärung für die metallische Leitfähigkeit aufgrund der nicht vollbesetzten Ag-4d-Schale ableiten (zur detaillierten Diskussion siehe Kapitel 3.1.9).

Die integrierte DOS (IDOS) an der Fermi-Kante ist zur besseren Veranschaulichung auch in Tabelle 10 wiedergegeben. Es ist zu beachten, dass die Sauerstoffzustände aufgrund des methodenbedingten Downfoldings der s-Zustände nur mit den p-Elektronen angesetzt sind, im Ergebnis jedoch auch s- und d-Basisfunktionen zur Zustandsdichte beitragen ^[121].

Aussagen bezüglich der möglichen Spinstruktur lassen sich nur aus spinpolarisierten Rechnungen auf Grundlage eines gemischten DFT- und Hartree-Fock-Ansatzes ableiten. Diese liefern für 3R-AgNiO₂ eine HS-Konfiguration an den Ni³⁺-Ionen ^[120]. Die Ni-HS-Konfiguration kann als ein lokalisiertes Loch in den t_{2g}^{5} -Zuständen interpretiert werden, welches für den beobachteten Magnetismus verantwortlich ist. Das halb gefüllte e_{g}^{2} -Band mit seinen zwei delokalisierten Elektronen trägt hingegen zum Pauli-Paramagnetismus bei. Auch wenn ein solches Szenario bereits in der Literatur diskutiert und verworfen wurde ^[97], ist keines der angeführten Argumente dafür ausreichend, eine HS-Konfiguration am Ni³⁺-Zentrum vollständig auszuschließen. Im Gegenteil würde eine HS-Konfiguration eine mögliche Erklärung für die beobachtete metallische Leitfähigkeit von 3R- und 2H-AgNiO₂ darstellen. Wenn die beiden Elektronen im e_{g}^{2} -Zustand in einem Band delokalisiert sind, liefern diese nur temperaturunabhängige Beiträge zur magnetischen Moment steht. Zur Erklärung der Leitfähigkeit bieten sich jedoch auch die nicht vollbesetzten Ag-4d-Zustände an (siehe Diskussion in Kapitel 3.1.9).



Abbildung 21: Bandstruktur von 3R-AgNiO₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-, b) Ag-5sund Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände.



Abbildung 22: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-5s- und 5p-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur der Verbindung 3R-AgNiO₂.

Tabelle 10: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Atomlagen in 3F	}-
$AgNiO_2$ für s-, p- und d-Zustände (E, E1 = empty spheres).	

Atomsorte	IDOS(s) [Zustände/Zelle]	IDOS(p) [Zustände/Zelle]	IDOS(d)
		_	[Zustände/Zelle]
Ag	0,52	0,38	9,26
Ni	0,35	0,49	8,13
0	0,07	3,80	0,05
Ε	0,22	0,22	0,10
E1	0,12	0,04	-
E2	0,07	0,02	-

3.1.3 Das System AgNi_{1-x}Co_xO₂ (x = 0,1,0,2)

Das System AgNi_{1-x}Co_xO₂ wurde untersucht, um die Ursachen für das unterschiedliche Interkalationsverhalten von AgCoO₂ und AgNiO₂ (siehe Kapitel 3.1.8) und die Auswirkungen eines Austauschs von Ni³⁺ gegen Co³⁺ auf die physikalischen Eigenschaften näher zu ergründen. Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von AgNi_{1-x}Co_xO₂ $(0 \le x \le 0,5)$ wurden bereits von Shin et al. bestimmt ^[122]. Die hierzu verwendeten Proben wurden durch Ionenaustausch von Na⁺ gegen Ag⁺ in NaNi_{1-x}Co_xO₂ erhalten (KNO₃/AgNO₃-Schmelze) ^[122]. Mit zunehmendem Co-Gehalt tritt demnach zunächst eine Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit ein. Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands ist bereits für kleine Co-Gehalte nicht mehr metall-typisch. Für x = 0,1 ist eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit festzustellen, während für $x \ge 0,2$ bereits das für Halbleiter typisches Verhalten mit dp/dT < 0 beobachtet wird. Shin et al. legen den Isolatorübergang bei x-Werten größer 0,3 fest. Es wird im Folgenden nur auf die Verbindungen AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ eingegangen, da diese aufgrund ihres Co-Gehalts noch (AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂) bzw. nicht mehr (AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂) ein zweites Äquivalent Silber interkalieren können (siehe Kapitel 3.1.7.3).

3.1.3.1 Synthese

Es wurden eine Reihe von Proben AgNi_{1-x}Co_xO₂ (x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3) im Sauerstoffhochdruckautoklav hergestellt. Hierzu wurde jeweils ein Copräzipitat von Ag-, Ni- und Co-Oxiden im jeweiligen molaren Verhältnis eingesetzt. Die Reaktionsparameter waren für alle Synthesen identisch. Genauer beschrieben seien hier die Darstellungen von AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ und AgNi_{0.8}Co_{0.2}O₂. Diese wurden aus einer wässrigen Lösung der Nitrate (m (AgNO₃, reinst, Roth) = 3,4216 g bzw. 3,4200 g, m (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O, reinst, Riedelde-Haën) = 5,2719 g bzw. 4,6832 g, m (Co(NO₃)₂ · 6 H₂O, p. a., Merck) = 0,5862 g bzw. 1,1719 g) durch Zutropfen einer wässrigen KOH-Lösung (p. a., Roth) gefällt. Der Niederschlag wurde nach mehrstündigem Rühren abzentrifugiert und nach dem Abdekantieren mit verdünnter, wässriger KOH-Lösung aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal wiederholt. Der Niederschlag wurde über Nacht im Trockenschrank bei 373 K getrocknet. Die Reaktionsmischungen wurden jeweils in Au-Ampullen unter Verwendung einer 5 M KOH-Lösung als Mineralisator bei 823 K unter einem Sauerstoffdruck von 65 - 100 MPa für 50 - 80 h erhitzt.

3.1.3.2 Strukturverfeinerung und -beschreibung

Das Pulverdiffraktogramm von $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ wurde auf einem Stoe StadiP Pulverdiffraktometer (CuK α_1 -Strahlung) gemessen und mit einem externen Si-Standard korrigiert. Es zeigt Reflexe des 2H- und 3R-Polytyps. Die Strukturen wurden unter Annahme einer statistischen Verteilung von Ni und Co auf den Oktaederplätzen, ausgehend von den Strukturparametern von 3R- und 2H-AgNiO₂, mit der Rietveld-Methode ^[16] verfeinert (Programm GSAS ^[24, 25], Abbildung 23).

Details zur Messung und zur Kristallstruktur sind den Tabellen 11 - 14 zu entnehmen.



Abbildung 23: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für aus dem Sauerstoffhochdruckautoklav erhaltenes AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ als Funktion des Beugungswinkels 20; gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter; die Reflexlagen von 3R- und 2H-AgCo_{0,1}Ni_{0,9}O₂ sind als senkrechte Striche unter dem Diffraktogramm abgebildet.

Verbindung	2H-AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂	3R-AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m m c</i> (Nr. 194)	$R\bar{3}m(166)$
Elementarzelle [Å]	a = 2,93181(7)	a = 2,93185(3)
	c = 12,2457(6)	c = 18,3681(4)
Elementarzellvolumen [Å ³]	91,156(5)	136,735(3)
Ζ	2	3
Röntgenographische Dichte	7,235	7,235
$[g \cdot cm^{-3}]$		
Wellenlänge [Å]	1,54056 (Germanium-Monoc	hromator)
Datenpunkte	8000	
Bereich der Datensammlung	$9,97 \le 2\theta \le 89,96$	
[°]		
Parameter	19	
R-Werte		
R _p	10,31 %	
R _{wp}	12,25 %	
χ^2	1,554	

Tabelle 11: Daten zur Pulverröntgenbeugung an 2H- und 3R- AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und zur Strukturverfeinerung.

Tabelle 12: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für 2H-AgNi_{0,9} $Co_{0,1}O_2$.

Atom	X	У	Z	Uiso	Besetzung
Ag	1/3	2/3	1⁄4	0,039(1)	1
Ni	0	0	0	0,028(3)	0,9
Со	0	0	0	0,028(3)	0,1
0	1/3	2/3	0,076(1)	0,007(7)	1

Tabelle 13: Bindungsabstände und ausgewähl	e Winkel für 2H-AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ bei T = 298 K.
--------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ni1/Co1-O1 (6x)	1,934(8)
Ag1-O1 (3x)	2,13(2)
Ag1-Ag1 (6x)	2,93181(7)
O1-Ni(1)/Co1-O1 (6x)	81,5(6)
O1-Ni(1)/Co1-O1 (6x)	98,5(6)
O1-Ni(1)/Co1-O1 (1x)	179,972(0)
O1-Ni(1)/Co1-O1 (1x)	179,980(0)
O1-Ni(1)/Co1-O1 (1x)	180,000(0)
Ag1-Ag1-Ag1 (3x)	60,000(1)

Tabelle 14: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für 3	}R-
$AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2.$	

Atom	X	у	Z	Uiso	Besetzung
Ag	0	0	0	0,0265(7)	1
Ni	0	0	0,5	0,024(1)	0,9
Со	0	0	0,5	0,024(1)	0,1
0	0	0	0,1148(5)	0,021(2)	1

Tabelle 15: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für 3R- $AgNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ bei T = 298 K.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ni1/Co1-O1 (6x)	1,942(5)
Ag1-O1 (3x)	2,108(9)
Ag1-Ag1 (6x)	2,93185(3)
O1-Ni1/Co1-O1 (6x)	82,0(3)
O1-Ni1/Co1-O1 (6x)	98,0(3)
O1-Ni1/Co1-O1 (1x)	179,980(0)
O1-Ni1/Co1-O1 (2x)	179,972(0)
Ag1-Ag1-Ag1 (3x)	60,000(1)

Shin et al. finden eine schwache Abhängigkeit der Länge der *c*-Achse vom Co-Gehalt, während die a-Achse stärker variiert. Die *c*-Gitterkonstante von 3R-AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ liegt zwischen derjenigen von 3R-AgNiO₂ (*c* = 18,37 Å^[96]) und AgCoO₂ (*c* = 18,336(2) Å^[10]). Aus einer linearen Extrapolation gemäß der Vegard-Regel ^[123] müsste die *c*-Gitterkonstante von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ 18,367 Å betragen, was gut mit dem aus der Rietveldverfeinerung erhaltenen Wert übereinstimmt. Die Vegard-Regel lässt sich auch auf die *a*-Achse anwenden, wodurch deren stärkere Abhängigkeit vom Co-Gehalt bestätigt wird. Aus *a*(3R-AgNiO₂) = 2,939 Å^[96] und *a*(3R-AgCoO₂) = 2,8729(2) Å^[10] ergibt sich bei linearer Extrapolation für 3R-AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert eine *a*-Gitterkonstante von 2,932 Å.

3.1.3.3 Chemische und physikalische Charakterisierung

Die chemische Analyse mittels ICP-OES bestätigte die Zusammensetzungen AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ (54,19 Gew.-% Ag (ber. 54,3 %), 26,02 Gew.-% Ni (ber. 26,6 %), 3,12 Gew.-% Co (ber. 3,0 %); molares Verhältnis Ag/Ni/Co = 1 : 0,88 : 0,11) und AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ (44,81 Gew.-% Ag (ber. 54,31 %), 19,49 Gew.-% Ni (ber. 23,64 %), 5,17 Gew.-% Co (ber. 5,93 %); molares Verhältnis Ag/Ni/Co = 1 : 0,80 : 0,21).

Die Tieftemperatur-DSC und $-C_p$ zeigten im Bereich von 297 - 96 K keine Auffälligkeiten, die auf einen Phasenübergang hindeuten.

Die ionischen Leitfähigkeiten von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ wurden jeweils an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 1,35 mm bzw. 0,8 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/AgNi_{1-x}Co_xO₂/AgI und einer Zellspannung von 0,1 V gemessen. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung der Widerstände der Zuleitungen und der beiden AgI-Presslinge wurden für AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ Ionenleitfähigkeiten von σ (550 K) = 3,2 \cdot 10⁻⁵ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (625 K) = 2,3 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ und für AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ Ionenleitfähigkeiten von σ (473 K) = 7,84 \cdot 10⁻⁵ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (625 K) = 3,51 \cdot 10⁻³ Ω^{-1} cm⁻¹ gemessen.

Aus einem linearen Fit von ln σ über 1/T im Bereich von 471 - 636 K (Aufheizexperiment) errechnet sich für AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ eine Aktivierungsenergie von 25 kJ/mol. Die Werte für AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ streuen wesentlich stärker. Aus einem entsprechenden Fit im Bereich 556 - 640 K (Aufheizexperiment) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 70 kJ/mol.

Bei RT wurde ein spezifischer elektrischer Widerstand von $\rho_{RT} \approx 9 \cdot 10^{-3} \Omega$ cm gemessen, welcher im Bereich derer schlecht leitender Metalle liegt. Die Temperaturabhängigkeit ist außergewöhnlich. Der spezifische Widerstand durchläuft ein Minimum bei $T_{min} = 60$ K und ein Maximum bei $T_{max} = 186$ K (Abbildung 24). Im unteren und oberen gemessenen Temperaturbereich ist der Verlauf linear. Von diesen Geraden weichen die Messpunkte bei T > 22 K und T < 251 K ab.

Die Probe für x = 0,2 zeigt einen für Halbleiter typischen, temperaturabhängigen Verlauf (Abbildung 25). Auch die Absolutwerte des spezifischen Widerstands liegen im Bereich derer von Halbleitern ($\rho_{RT} \approx 0,05 \ \Omega cm$).



Abbildung 24: Spezifischer elektrischer Widerstand von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ in Abhängigkeit der Temperatur (Aufheizexperiment); drei lineare Bereiche sind durch Linien gekennzeichnet.



Abbildung 25: Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Widerstands von AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ (Abkühlexperiment blau, Aufheizexperiment rot).
Die magnetische Suszeptibilität von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ wurde bis T = 400 K in Suprasilglas unter einer He-Atmosphäre in einem Feld von 1 T gemessen. Die Messdaten wurden bezüglich des Magnetismus des leeren Suprasil-Röhrchens und der diamagnetischen Rumpfbeiträge korrigiert ^[111]. Bei T_N = 21 K zeigt sich ein antiferromagnetischer Phasenübergang. Für T > T_N existieren zwei lineare Curie-Weiss-Bereiche, die über eine flache Stufe in einem ausgedehnten Temperaturbereich um T_S \approx 250 K ineinander übergehen (Abbildung 26). Zwischen 40 - 120 K erhält man ein magnetisches Moment von µ_{eff} = 1,86 µ_B und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -122$ K, zwischen 350 - 400 K ein magnetisches Moment von µ_{eff} = 1,92 µ_B und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -179$ K. Die im Temperaturbereich um T_S = 250 K (170 - 330 K) auftretende Stufe in der inversen Suszeptibilität korrespondiert mit dem Beginn des zweiten linearen Bereichs des temperaturabhängigen spezifischen Widerstands.



Abbildung 26: Inverse magnetische Suszeptibilität von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ im Temperaturbereich bis 400 K; bei T > 21 K sind zwei verschiedene lineare Zweige zu erkennen; die jeweiligen Bereiche der linearen Anpassung sind dick markiert, die entsprechenden Geraden zur Ermittlung der Weiss-Konstanten dünn eingezeichnet.

3.1.4 Ag₃Ni₂O₄

3.1.4.1 Einleitung

Aus der Interkalationschemie von Schichtverbindungen sind einige Beispiele von Wirtverbindungen wie Graphit bekannt, bei denen die Interkalation in mehreren Schritten stattfindet und sich Produkte A_nMX_2 mit z. B. n = 1/3, 1/2, 1 isolieren lassen. Die Strukturaufklärungen dieser Verbindungen zeigen, dass jeweils nur vollbesetzte Lagen der Gastspezies A auftreten, während eine unterschiedliche Anzahl an Zwischenschichten unbesetzt bleibt. Diese Beobachtung wird als *Staging* bezeichnet. Sie kann darauf zurückgeführt werden, dass die Interkalation in der Regel mit einer energetisch ungünstigen Aufweitung der Wirtsgitterschichten und einer Ausdehnung der Elementarzelle entlang der Stapelrichtung verbunden ist. Es ist damit für die betreffenden Systeme günstiger, zunächst weniger Zwischenschichten voll anstelle alle Schichten unterzubesetzen. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei anderen Schichtstrukturen wie den Magnéli-Phasen beobachtet, bei denen durch Reduktion eines Übergangsmetalls Fehlstellen im Sauerstoffteilgitter auftreten, welche aus energetischen Gründen nicht statistisch, sondern geordnet vorliegen ^[124].

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, eine "Stage-2"-Interkalation bei einem Vertreter der Delafossit-Familie durchzuführen. So konnte gezeigt werden, dass 2H-AgNiO₂ unter der Bildung von $Ag_3Ni_2O_4$ in jede zweite Ag-Zwischenschicht ein weiteres Äquivalent Ag aufnimmt.

3.1.4.2 Synthese und Produktzusammensetzung

2H-AgNiO₂ und Ag₂O wurden in unterschiedlichen molaren Verhältnissen im Sauerstoffhochdruckautoklaven unter Verwendung verschiedener Mineralisatoren, Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturprogrammen umgesetzt, wobei stets Produktgemische erhalten wurden. Ein typischer Ansatz sei im Folgenden beschrieben. Ag₂O wurde aus AgNO₃ (reinst, Roth) durch Fällung mit einer wässrigen KOH-Lösung erhalten (hergestellt aus KOH-Plätzchen, p. a., Roth). Der Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 373 K getrocknet. Es wurden 396 mg 2H-AgNiO₂ mit 116 mg Ag₂O innig vermörsert und zusammen mit 1 ml wässriger, 5 M KOH-Lösung in eine Goldampulle überführt. Diese wurde mit einer Rate von 100 K/h im Sauerstoffhochdruckautoklaven auf 823 K erhitzt. Nach einer Haltezeit von 70 h unter einem Sauerstoffdruck von 130 MPa wurde das Reaktionsgemisch mit einer Rate von –100 K/h abgekühlt.

Das Pulverdiffraktogramm des Produktgemisches ist in den Abbildungen 27 - 28 zu sehen. Es beinhaltet neben Reflexen der Phasen $Ag_3Ni_2O_4$, 2H-AgNiO₂ und Ag_2NiO_2 Reflexe einer weiteren Phase, die sich hexagonal mit den Gitterparametern a = 8,798(5) und c = 16,135(5) Å indizieren lassen. Tabelle 16 zeigt die beobachteten und berechneten Reflexlagen.



Abbildung 27: Pulverdiffraktogramm eines aus einer Synthese von " $Ag_3Ni_2O_4$ " erhaltenen Produktgemisches; es sind die Reflexlagen von $Ag_3Ni_2O_4$ (rot), Ag_2NiO_2 (blau), 2H-AgNiO_2 (schwarz) und die Lagen zusätzlicher Reflexe (türkis) markiert.



Abbildung 28: Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms in Abbildung 27 im 2 Θ -Bereich von 33 °75 ° mit Reflexlagen von Ag₃Ni₂O₄ (rot), Ag₂NiO₂ (blau) und 2H-AgNiO₂ (schwarz); die Lagen zusätzlicher Reflexe sind türkis markiert.

D _{beob} .	$2\Theta_{\text{beob.}}$	HKL	I(rel)	I(abs)	FWHM	2 _{Ober.}	D _{ber} .
2,534450	35,3878	106	29,15	516	0,2575	35,367	2,5359
2,343342	38,3820	214	100,00	1772	0,2635	38,373	2,3439
2,293151	39,2561	116	31,29	554	0,2649	39,233	2,2944
2,178665	41,4110	221	7,73	137	0,2679	41,395	2,1795
2,123903	42,5299	222	2,70	48	0,2691	42,567	2,1222
1,947991	46,5859	108	10,69	189	0,2713	46,542	1,9497
1,834755	49,6487	118	1,77	31	0,2708	49,688	1,8334
1,746636	52,3378	320	10,16	180	0,2687	52,291	1,7481
1,629156	56,4351	412	2,39	42	0,2621	56,459	1,6285
1,536160	60,1913	414	5,55	98	0,2517	60,143	1,5373
1,465806	63,4055	0011	44,71	792	0,2389	63,357	1,4668
1,324562	71,1193	1012	11,72	208	0,1849	71,146	1,3241

Tabelle 16: Zusatzreflexe des Diffraktogramms in Abbildung 27; beobachtete und berechnete Reflexlagen für die hexagonale Zelle a = 8,798(5) und c = 16,135(5) Å.

Zu Ag₂NiO₂ bestehen folgende Zusammenhänge:

$$\frac{a'}{a(Ag_2NiO_2)} = 3,01$$
$$\frac{c'}{c(Ag_2NiO_2)} = 0,67$$

Bei dieser Verbindung könnte es sich um den 2H-Polytyp von Ag_2NiO_2 handeln. Weshalb jedoch eine verdreifachte a- bzw. b-Achse vorliegt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

3.1.4.3 Kristallstrukturanalyse

Die Einkristallröntgenbeugungsdaten wurden auf einem *SMART-APEX CCD* Röntgendiffraktometer (*Bruker AXS Inc., Madison*) aufgezeichnet. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm *SAINT*^[30] des *SMART*-Softwarepakets^[31] integriert und es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (*SADABS*^[32]). Die Kristallstruktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem *SHELXTL* Softwarepaket^[33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Details zur Einkristallröntgenbeugung und zur Struktur sind den Tabellen 17 - 20 zu entnehmen.

Summenformel	Ag ₃ Ni ₂ O ₄
Temperatur	298(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₃ <i>/mmc</i> (Nr. 194)
Elementarzelle	a = b = 2,9331(6) Å
	c = 28,313(9) Å
Volumen	210,94(9) Å ³
Ζ	2
röntgenographische Dichte	7,951 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$22,328 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,15 \cdot 0,15 \cdot 0,10 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	1,44 bis 34,91°
Indexgrenzen	$-4 \le h \le 4, -4 \le k \le 4, -44 \le l \le 44$
gemessene Reflexe	2800
unabhängige Reflexe	237 [R(int) = 0.0298]
Vollständigkeit bis theta = 34,91°	92,5 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}

Tabelle 17: Experimentelle Details zur Strukturbestimmung von Ag₃Ni₂O₄.

Schichtverbindungen ternärer und quaternärer Silberoxide

Daten / Restraints / Parameter	237/0/16
Goodness-of-fit an F ²	1,353
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,17 \%, wR_2 = 10,41 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 5,60 \%, wR_2 = 11,74 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$3,560 \text{ und } -3,811 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
der Restelektronendichte	

a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Tabelle 18: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für Ag₃Ni₂O₄; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ag1	2c	1/3	2/3	1/4	0,013(1)
Ag2	4f	1/3	2/3	0,0402(1)	0,016(1)
Ni1	4f	1/3	2/3	0,8580(1)	0,011(1)
01	4f	1/3	2/3	0,1774(5)	0,015(3)
02	4e	0	0	0,8949(5)	0,015(3)

Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für Ag₃Ni₂O₄, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})$].

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ag1	0,014(1)	0,014(1)	0,011(1)	0	0	0,007(1)
Ag2	0,017(1)	0,017(1)	0,013(1)	0	0	0,009(1)
Ni1	0,011(1)	0,011(1)	0,012(1)	0	0	0,005(1)
01	0,018(4)	0,018(4)	0,011(5)	0	0	0,009(2)
02	0,014(4)	0,014(4)	0,018(6)	0	0	0,007(2)

Tabelle 20: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Ag₃Ni₂O₄.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ag1-O1 (2x)	2,06(1)
Ag2-O2 (3x)	2,50(1)
Ag1-Ag1 (6x)	2,9331(6)
Ag2-Ag2 (3x)	2,837(2)
Ag2-Ag2 (6x)	2,9331(6)
Ni1-O1 (3x)	1,967(6)
Ni1-O2 (3x)	1,990(8)
Ni1-Ni1 (6x)	2,9331(6)
O1-Ag1-O1 (1x)	180,0
O1-Ni1-O(1) (3x)	96,4(5)
O1-Ni1-O(2) (6x)	84,3(4)

O1-Ni1-O(2) (3x)	178,9(5)	
O2-Ni1-O(2) (3x)	95,0(5)	
Ni1-O1-Ni1 (3x)	96,4(5)	
Ni1-O2-Ni1 (3x)	95,0(5)	
Ni1-O1-Ag1 (3x)	120,6(4)	
Ni1-O2-Ag2 (6x)	95,6(2)	
Ni1-O2-Ag2 (3x)	164,3(6)	
Ag2-O2-Ag2 (3x)	71,9(4)	
Ag2-Ag2-Ag2 $(3x)$	58,87(3)	
Ag2-Ag2-Ag2 (6x)	60,0	
Ag2-Ag2-Ag2 $(3x)$	62,26(6)	
Ag2-Ag2-Ag2 $(6x)$	90,0	
Ag2-Ag2-Ag2 (6x)	120,0	
Ag2-Ag2-Ag2 (6x)	121,13(3)	
Ag2-Ag2-Ag2 (3x)	180,0	

3.1.4.4 Strukturbeschreibung

Zwischen den $(NiO_2)^-$ -Schichten befinden sich im Wechsel jeweils eine bzw. zwei Silberschichten (Abbildung 29). Geht man von Nickel in der Oxidationsstufe +3 aus, so liegt Silber subvalent in der mittleren Oxidationsstufe +2/3 vor. Aufgrund des gemischten Charakters dieser Verbindung sollte eine Zuteilung der Oxidationsstufen jedoch gemäß $\stackrel{+1}{\operatorname{Ag}} \stackrel{+0.5}{\operatorname{Ag}} \stackrel{+3}{\operatorname{O}} \stackrel{-2}{\operatorname{O}}_{4}$ erfolgen ($\stackrel{+1}{\operatorname{Ag}} \stackrel{+3}{\operatorname{Ni}} \stackrel{-2}{\operatorname{O}} \stackrel{+0.5}{\operatorname{Ag}} \stackrel{+3}{\operatorname{Ni}} \stackrel{-2}{\operatorname{O}}_{2}$). Anhand der Abstände und Winkel ist eine solche Beschreibung auch zulässig, da diese sehr nahe an denen von 2H-AgNiO₂ bzw. Ag₂NiO₂ liegen. So sind die Abstände innerhalb der Ag-Einfachschichten (Ag1) gegenüber denen in 2H-AgNiO₂ etwas verkürzt (0,1 %), während sie in den Ag-Doppelschichten (Ag2) gegenüber denen in Ag₂NiO₂ um 0,3 % (Zwischenschichtabstand) und 0,5 % (innerhalb der beiden Schichten) verlängert sind. Dies ist allerdings darauf zurückzuführen, dass sich die Ag2- und Ag1-Schichten in Ag₃Ni₂O₄ einander anpassen müssen, wodurch die Ag1-Ag1- und Ag2-Ag2-Abstände innerhalb der hexagonalen Ebenen mit 2,9331(6) Å identisch sind.



Abbildung 29: Kristallstruktur von $Ag_3Ni_2O_4$ mit eingezeichneter Elementarzelle; gezeigt sind Ausschnitte aus den entlang der c-Richtung gestapelten NiO_2^- -Schichten, welche zur einen Seite hin von einer Ag_2^+ -, zur anderen Seite hin von einer Ag^+ -Schicht benachbart sind.

Interessanter sind die Unterschiede im Bereich des NiO₂⁻-Teilgitters. Im Gegensatz zu den Strukturen von 2H- bzw. 3R-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ bei RT zeigen die NiO₆-Oktaeder in Ag₃Ni₂O₄ eine Verzerrung, die sich in zum Ni-Oktaederzentrum nicht äquidistanten O-Ionen ausdrückt. Dieser Unterschied ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die NiO₂⁻-Schichten unsymmetrisch von Ag⁺- und Ag₂⁺-Schichten umgeben sind. Die elektronischen Zustände können in diesem Fall nicht als Erklärung für die Verzerrung herangezogen werden, da jeweils drei gleich lange Ni-O-Abstände zu O-Ionen einer Schicht auftreten. Dies ist nicht mit einer Jahn-Teller-Verzerrung zu vereinbaren, da eine Besetzung des d_{z²} -Orbitals mit zwei Elektronen zu zwei längeren und vier kürzeren Abständen führen müsste, was nicht beobachtet wird. Außerdem müssten die zwei längeren Abstände zu O-Ionen unterschiedlicher Sauerstoffschichten vorliegen. Aus der Röntgenbeugung folgt jedoch, dass alle Abstände zu O-Ionen einer Schicht gleich sind. Auch das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital kann energetisch nicht abgesenkt sein, da daraus vier längere Ni-O-Abstände zu je zwei O-Ionen aus unterschiedlichen Schichten folgen würden.

Da es bislang nicht gelungen ist, $Ag_3Ni_2O_4$ phasenrein darzustellen, konnte es nicht auf das Vorliegen von Phasenübergängen hin untersucht werden.

3.1.4.5 Bandstrukturrechnung

Die Bandstruktur von Ag₃Ni₂O₄ wurde nicht spinpolarisiert auf DFT-Basis mit Hilfe des TB-LMTO-ASA-Codes berechnet. Die zwei verschiedenen Atomlagen Ag1 und Ag2 sind sowohl strukturell als auch elektronisch verschieden. Abbildung 30 zeigt die Bandstruktur von Ag₃Ni₂O₄ mit Fatbands für die 5s- und 5p- und die 4d-Zustände jeweils von Ag1 und Ag2. Die Bandstruktur ist jeweils komplexer als von 2H-AgNiO₂ bzw. Ag₂NiO₂ (siehe Kapitel 3.1.2.6 und 3.1.5.5), weil sie charakteristische Merkmale dieser beiden in sich vereint. Am Fermi-Niveau tragen die 5s- und 5p-Zustände von Ag2 mehr als diejenigen von Ag1 bei. Die das Fermi-Niveau kreuzenden Bänder sind jedoch auch hier von Ni-3dund O-2p-Zuständen dominiert (Abbildung 31). Die Ag-4d-Zustände von Ag1 tragen zu Bändern knapp unterhalb des Fermi-Niveaus bei. In diesem Punkt sind Ähnlichkeiten zu 2H-AgNiO₂ vorhanden (siehe Kapitel 3.1.2.6). Die Ag-4d-Zustände von Ag2 tragen jedoch hauptsächlich zu energetisch weiter abgesenkten Bändern bei, was wiederum ähnlich zu Merkmalen der Ag-4d-Zustände von Ag₂NiO₂ ist (siehe Kapitel 3.1.5.5). Zur genaueren Quantifizierung der Beiträge unterschiedlicher Zustände ist die partielle DOS in Abbildung 32 gezeigt. IDOS-Werte einzelner Zustände sind in Tabelle 21 enthalten. Zur genaueren Diskussion siehe Kapitel 3.1.9. Es ist zu beachten, dass die Sauerstoffzustände aufgrund des methodenbedingten Downfoldings der s-Zustände nur mit den p-Elektronen angesetzt sind, im Ergebnis jedoch auch s- und d-Basisfunktionen zur Zustandsdichte beitragen ^[121].



Abbildung 30: Bandstruktur von Ag3Ni2O4 mit Darstellung der Fatbands für a) Ag2-5s- und Ag2-5p-, b) Ag1-5s- und Ag1-5p-, c) Ag2-4d- und d) Ag1-4d-Zustände.

Schichtverbindungen ternärer und quaternärer Silberoxide



Abbildung 31: Bandstruktur von Ag₃Ni₂O₄ mit Darstellung der Fatbands für a) O1-2p-, b) Ni1-3dund c) O2-2p-Zustände.



Abbildung 32: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag1-5s- und 5p-, Ag1-4d-, Ag2-5s- und 5p-, Ag2-4d-, Ni1-3d-, O1-2p- und O2-2p-Zustände in der Bandstruktur der Verbindung $Ag_3Ni_2O_4$.

Tabelle 21: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Atomlagen in $Ag_3Ni_2O_4$ für s-, p- und d-Zustände (E, E1, E2 = empty spheres).

Atomsorte	IDOS(s) [Zustände/Zelle]	IDOS(p) [Zustände/Zelle]	IDOS(d)
			[Zustände/Zelle]
Ag1	0,39	0,26	9,08
Ag2	0,62	0,58	9,68
Ni1	0,37	0,52	8,28
01	0,07	3,91	0,06
02	0,09	3,99	0,05
Ε	0,26	0,26	0,13
E1	0,17	0,10	-
E2	0,19	0,15	-

3.1.5 Ag₂NiO₂

3.1.5.1 Einleitung

Die zweite Verbindung mit ganzzahligem n in der Serie Ag_nNiO_2 ist Ag_2NiO_2 , welche erstmals 2001 von M. Schreyer im Sauerstoffhochdruckautoklaven dargestellt wurde ^[88, 89]. Aus verschiedenen physikalischen und theoretischen Untersuchungen ist abzuleiten, dass es sich hierbei um eine subvalente Verbindung mit Ni in der Oxidationsstufe +3 handelt $(Ag_2 NiO_2)$. Es wurden zwei Phasenübergänge beschrieben. Unterhalb $T_N = 56$ K liegt Ag_2NiO_2 in einem antiferromagnetischen Zustand vor. Der zweite Phasenübergang bei T = 260 K äußert sich in einem veränderten magnetischen Moment. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Ag_2NiO_2 sowohl nach der Sauerstoffhochdruckroute als auch elektrochemisch durch eine Interkalationsreaktion aus $3R-AgNiO_2$ dargestellt (siehe Kapitel 3.1.7.3). Um zu einem besseren Verständnis der Spinstruktur der NiO_2^{-} -Schichten zu gelangen und diese mit denen in $AgNiO_2$ vergleichen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von physikalischen Messungen durchgeführt und die Struktur am Einkristall temperaturabhängig aufgeklärt.

3.1.5.2 Synthese

Es wurden AgNO₃ (m = 6,9918 g, p. a., Merck) und Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O (m = 5,6999 g, p. a., Merck) im molaren Verhältnis 2,10 : 1 in ca. 50 ml H₂O gelöst und unter Rühren langsam mit konzentrierter, wässriger KOH-Lösung (aus Plätzchen, p. a., Roth) gefällt. Nach Erreichen von pH = 11 wurde portionsweise K₂S₂O₈ (m = 5,30 g, p. a., Fluka) im zweifachen molaren Überschuß zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht gerührt. Danach wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Nach Abdekantieren des Zentrifugats wurde der Niederschlag erneut mit wässriger KOH-Lösung aufgeschlämmt und wieder zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Schließlich wurde der abzentrifugierte Niederschlag im Trockenschrank bei 373 K über Nacht getrocknet. Danach wurde er innig vermörsert und zusammen mit wässriger, 5 M KOH-Lösung als Mineralisator in Au-Ampullen überführt. Unter einer Sauerstoffatmosphäre von 80 MPa wurde die Reaktionsmischung 40 h bei 823 K gehalten. Die Aufheizrate betrug 300 K/h, die Abkühlrate –20 K/h.

3.1.5.3 Chemische und physikalische Charaktersierung

Die chemische Analyse mittels ICP-OES bestätigt die Zusammensetzungen Ag₂NiO₂ und den synthesebedingten Ag-Überschuß von 10 % (60,88 Gew.-% Ag (ber. 70,40 %), 15,74 Gew.-% Ni (ber. 19,15 %); molares Verhältnis Ag/Ni = 2,10 : 1,00).

Die ionische Leitfähigkeit von Ag₂NiO₂ wurde an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 0,75 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/Ag₂NiO₂/AgI und einer Zellspannung von 0,1 V gemessen. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung der Widerstände der Zuleitungen und der beiden AgI-Presslinge wurden Ionenleitfähigkeiten von σ (473 K) = 1,5 \cdot 10⁻⁵ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (585 K) = 1,0 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ gemessen. Aus einem linearen Fit von ln σ über 1/T im Bereich von 571 - 466 K (Abkühlexperiment) errechnete sich eine Aktivierungsenergie von 49 kJ/mol.

Die Messung der Wärmekapazität sowie die Neubestimmung des spezifischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität erfolgten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Z. Hiroi (Universität Tokyo)^[112]. Diese Ergebnisse seien hier kurz erwähnt, da sich aus ihnen die Vermutung ableiten lässt, dass der bei T_S = 260 K erfolgte Phasenübergang struktureller Natur ist, was in dieser Arbeit durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Abbildung 33 zeigt die magnetische Suszeptibilität von Ag₂NiO₂ und die inverse Auftragung. Es sind zwei lineare Curie-Weiss-Bereiche zu erkennen ($T_N < T < T_S$ und T_s < T). Der Phasenübergang bei T_S äußert sich in einer Stufe der inversen Suszeptibiliät, über die die beiden linearen Bereiche verbunden sind. Im Bereich $T_N < T <$ T_s liegt ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,98 \mu_B$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_P = -$ 33 K vor, während sich bei $T_s < T$ mit $\mu_{eff} = 1,77 \ \mu_B$ ein geringeres magnetisches Moment und mit $\Theta_P = 10$ K eine positive Weiss-Konstante errechnet. Die Abweichung des magnetischen Moments von einem Spin-only-Wert von 1,73 μ_B für S = 1/2 ist auf eine Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen, die sich in Lande-Faktoren g > 2 ausdrücken. Es resultieren die Werte g = 2,29 ($T_N < T < T_S$) und g = 2,04 ($T_S < T$). In einer sphärischen Ni-Umgebung sollte g = 2 gelten, was ein Hinweis darauf ist, dass bei $T < T_S$ eine strukturelle Verzerrung vorliegt.



Abbildung 33: Magnetische und inverse magnetische Suszeptibilität von Ag₂NiO₂, gemessen bei einem Feld von 1 T; T_N markiert einen antiferromagnetischen, T_S einen strukturellen Phasenübergang, der sich in einer Stufe der reziproken molaren Suszeptibilität zwischen zwei linearen Bereichen äußert.

In Abbildung 34 ist der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Es treten drei verschiedene Steigungen in den Bereichen T < T_N, T_N < T < T_S und T_S < T auf. Die Steigung nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Aus einer Auftragung von ρ über T² (Inset Abbildung 34) resultieren zwei lineare Bereiche, wobei sich für T < T_N und T > T_N jeweils Steigungen von A = 0,033 µΩcm/K² und 0,011 µΩcm/K² ergeben. Daraus lässt sich unter Zugrundelegung des Modells einer Fermi-Flüssigkeit ableiten, dass die effektive Masse der Ladungsträger unterhalb T_N zunimmt (A ~ m*²). Im Vergleich zu 2H-AgNiO₂ (siehe Kapitel 3.1.2.4) ist diese Zunahme allerdings um den Faktor 3 weniger stark ausgeprägt.



Abbildung 34: Spezifischer elektrischer Widerstand von Ag_2NiO_2 in Abhängigkeit von T und T^2 (Bereich um T_N); bei Überschreiten von T_S wird die Steigung kleiner.

Abbildung 35 zeigt die Auftragung der spezifischen Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur. Der antiferromagnetische Phasenübergang bei T_N ist schwach, der Phasenübergang bei T_S deutlich in Form einer Anomalie zu erkennen. Aus der Auftragung von C/T über T² resultiert ein linearer Verlauf (Inset Abbildung 35), woraus sich der Sommerfeldkoeffizient $\gamma = 18,8 \text{ mJ/K}^2$ und die Debye-Temperatur $\Theta_D = 239 \text{ K}$ (aus β) durch die Beziehung C/T = $\gamma + \beta T^2$ ableiten lassen. γ ist in Ag₂NiO₂ im Vergleich zu anderen subvalenten Silberverbindungen stark erhöht. So zeigen Ag₂F und Ag₇O₈NO₃ γ -Werte von 0,62 und 7,26 mJ/K² [125, 126].



Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Ag₂NiO₂; der antiferromagnetische Phasenübergang bei T_N ist schwach, der strukturelle Phasenübergang bei T_S deutlich zu erkennen; der Inset zeigt die Auftragung von C/T (mJ/K²mol) über T² unterhalb T_N .

3.1.5.4 Strukturaufklärung der Jahn-Teller-verzerrten Phase^[120]

Die Einkristalldaten wurden auf einem *SMART-APEX CCD* Röntgendiffraktometer (*Bruker AXS Inc, Madison*) mit graphit-monochromatisierter MoKα-Strahlung aufgezeichnet. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm *SAINT* ^[30] des *SMART*-Softwarepakets ^[31] integriert und es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (*SADABS* ^[32]). Die Kristallstruktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem *SHELXTL* Softwarepaket ^[33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Um eine auftretende, subtile Jahn-Teller-Verzerrung feststellen zu können, wurde die bekannte rhomboedrische Struktur ins Monokline transformiert und als Startmodell für die Strukturverfeinerung verwendet. Die experimentellen Details und die Strukturverfeinerungen

in $R\bar{3}m$ und C2/m sind den Tabellen 22 - 25 zu entnehmen. Tabelle 26 zeigt ausgewählte Abstände und Winkel für die Struktur bei T = 100 K in C2/m.

Ag ₂ NiO ₂	298 K	100 K	298 K	100 K					
	(rhomboedrisch)	(rhomboedrisch)	(monoklin)	(monoklin)					
Molmasse		306,4	5						
$(g \text{ mol}^{-1})$									
Kristallgröße	$0,05 \cdot 0,05 \cdot 0,03$								
(mm ³)									
Raumgruppe	$P\bar{3}m$ (166)	$P\bar{2}m$ (166)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (12)	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (12)					
(Nr.)	K 3 <i>m</i> (100)	K3m (100)							
Zellkonstanten	a = 2,9257(6)	a = 2,9149(4)	a = 5,0674(9)	a = 5,0488(7)					
(Å, °)	c = 24,079(7)	c = 24,092(5)	b = 2,9257(6)	b = 2,9149(4)					
	c/a = 8,230	c/a = 8,265	c = 8,202(2)	c = 8,205(1)					
			$\beta = 101,885(6)$	$\beta = 101,836(4)$					
Volumen ($Å^3$)	178,50(7)/3	177,28(5)/3	118,99(5)/2	118,18(4) / 2					
/ Z									
$\rho_{\text{X-ray}}$ (g/cm ³)	8,553	8,612	8,553	8,612					
Diffraktometer	Bruker AXS Smart	t APEX, MoK <i>a</i> -Stra	hlung, Graphit-M	lonochromator,					
	<i>w</i> -scans								
2θ -Bereich (°)	5,08 < 2 <i>θ</i> < 69,56	5,08 < 2 <i>θ</i> < 69,10	5,08 < 2 <i>θ</i> <	5,08 < 2 <i>θ</i> <					
			69,56	69,10					
hkl-Bereich	$-4 \le h \le 4$	$-4 \le h \le 4$	$-5 \le h \le 8$	$-8 \le h \le 8$					
	$-4 \le k \le 4$	$-4 \le k \le 4$	$-4 \le k \le 4$	$-4 \le k \le 4$					
	$-33 \le l \le 37$	$-37 \le l \le 36$	$-12 \le l \le 12$	$-13 \le l \le 12$					
Gemessene	653 / 0,040	1205 / -	653 / 0,032	1205 / -					
Reflexe / R _{int}									
Unabhängige	131	129	289	287					
Reflexe									
Verfeinerte	9	9	19	19					
Parameter									
R_1 (über alle	0,022 / 0,049	0,025 / 0,054	0,024 / 0,051	0,022 / 0,053					
F_o) / wR_2 (über									
alle F_o^2)									
ΔF_{max} /	1,48 / 2,10	2,74 / 1,94	1,95 / 2,30	2,28 / 1,61					
$\Delta F_{\min} (\text{\AA}^{-3})$									

Tabelle 22: Kristallographische Daten von Ag_2NiO_2 bei 298 und 100 K jeweils in rhomboedrischer und monokliner Metrik.

Tabelle 23: Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{eq} für Ag₂NiO₂ (298 K und 100 K jeweils rhomboedrisch und monoklin).

Ag ₂ NiO ₂	Atom	Lage	X	У	Z	U_{eq} [Å ²]
298 K ($R\bar{3}m$)	Ag	6c	0	0	0,21397(3)	0,0130(2)
	Ni	3a	0	0	0	0,0086(3)
	0	6 <i>c</i>	0	0	0,3762(2)	0,0139(11)
100 K $(R\bar{3}m)$	Ag	6c	0	0	0,21370(3)	0,076(2)
	Ni	3 <i>a</i>	0	0	0	0,070(3)
	0	6 <i>c</i>	0	0	0,3762(3)	0,0120(13)
298 K (C2/m)	Ag	4i	0,7889(5)	0	0,35822(7)	0,0132(2)
	Ni	2a	0	0	0	0,0091(3)

	0	4i	0,3779(68)	0	0,1288(6)	0,0140(14)
100 K (C2/m)	Ag	4i	0,7911(2)	0	0,35887(7)	0,0077(1)
	Ni	2a	0	0	0	0,0072(2)
	0	4i	0,3894(25)	0	0,1267(6)	0,0092(9)

Tabelle 24: Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für Ag₂NiO₂ (298 K und 100 K jeweils rhomboedrisch und monoklin).

Ag ₂ NiO ₂	Atom	<i>U</i> ₁₁	U_{22}	U ₃₃	U_{12}	U_{13}	U_{23}
298 K	Ag	0,0133(2)	U_{11}	0,0124(3)	0,0067(1)	0	0
$D\bar{2}m$	Ni	0,0076(4)	U_{11}	0,0106(8)	0,0038(2)	0	0
кэт	0	0,0148(16)	U_{11}	0,0121(25)	0,0074(8)	0	0
100 K	Ag	0,0072(2)	U_{11}	0,0086(3)	0,0036(1)	0	0
$\overline{D2m}$	Ni	0,0058(4)	U_{11}	0,0093(7)	0,0029(2)	0	0
кэт	0	0,0144(20)	U_{11}	0,0070(25)	0,0072(10)	0	0
298 K	Ag	0,0148(14)	0,0139(12)	0,0128(3)	0	0,0068(15)	0
C2/m	Ni	0,0085(23)	0,0102(23)	0,0110(6)	0	0,0074(23)	0
	0	0,0218(116)	0,0099(97)	0,0128(22)	0	0,0090(108)	0
100 K	Ag	0,0089(6)	0,0064(5)	0,0085(2)	0	0,0037(8)	0
C2/m	Ni	0,0071(12)	0,0052(11)	0,0088(4)	0	0,0002(12)	0
	0	0,0074(43)	0,0101(38)	0,0064(16)	0	-0,0055(34)	0

Tabelle 25: Vergleich der atomaren Abstände (Å) in Ag₂NiO₂

Bindung	298 K ($R\bar{3}m$)	100 K $(R\bar{3}m)$	Multi- plizität	298 K (C2/m)	100 K (C2/m)	Multi- plizität
Ag—O	2,500(4)	2,501(5)	3	2,503(24) 2,497(11)	2,481(7) 2,528(7)	1 2
Ni—O	1,979(3)	1,974(4)	6	1,977(14) 1,988(30)	1,937(7) 2,027(10)	4 2
O—Ag	2,500(4)	2,501(5)	3	2,503(24) 2,497(11)	2,481(7) 2,528(7)	1 2
O—Ni	1,979(3)	1,974(4)	3	1,977(14) 1,988(30)	1,937(7) 2,027(10)	2 1

Tabelle 26: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Ag_2NiO_2 bei T = 100 K in C2/m.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ni-O (4x)	1,937(7)
Ni-O (2x)	2,03(1)
Ni-Ni (6x)	2,9149(4)
Ag-O (1x)	2,481(7)
Ag-O (2x)	2,528(7)
Ag-Ag(1x)	2,795(1)
Ag-Ag(2x)	2,838(1)
Ag-Ag(6x)	2,9149(4)
O-Ni-O(2x)	82,4(5)

O-Ni-O(4x)	85,4(2)
O-Ni-O(4x)	94,6(2)
O-Ni-O(2x)	97,6(5)
O-Ni-O(3x)	180,0
Ni-O-Ni(2x)	94,6(2)
Ni-O-Ni(1x)	97,6(5)
Ni-O-Ag(2x)	93,8(4)
Ni-O-Ag(2x)	95,36(7)
Ni-O-Ag(2x)	97,6(4)
Ni-O-Ag(1x)	161,4(5)
Ni-O-Ag(2x)	163,9(2)
O-Ag-O(1x)	70,4(2)
O-Ag-O (2x)	71,2(1)
Ag-Ag-Ag(2x)	58,11(3)
Ag-Ag-Ag(2x)	59,10(1)
Ag-Ag-Ag(2x)	59,57(3)
Ag-Ag-Ag(4x)	60,000(6)
Ag-Ag-Ag(2x)	60,00(1)
Ag-Ag-Ag(1x)	61,80(3)
Ag-Ag-Ag(2x)	62,33(2)
Ag-Ag-Ag(2x)	89,16(3)
Ag-Ag-Ag(1x)	90,0
Ag-Ag-Ag(1x)	90,000(2)
Ag-Ag-Ag(2x)	90,85(3)
Ag-Ag-Ag(4x)	120,000(6)
Ag-Ag-Ag(2x)	120,00(1)
Ag-Ag-Ag(2x)	120,90(1)
Ag-Ag-Ag(2x)	120,44(3)
Ag-Ag-Ag(2x)	121,89(3)
Ag-Ag-Ag(3x)	179,999(1)

Auffällig ist zunächst bei der Verfeinerung in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ der etwas höhere R-Wert für den bei 100 K gemessenen Datensatz im Vergleich zur Messung bei 298 K (siehe Tabelle 22). In der Raumgruppe C2/m ist die Verfeinerung des Datensatzes bei 298 K schlechter als in der Raumgruppe $R\bar{3}m$, während es bei der Verfeinerung des Datensatzes bei 100 K umgekehrt ist. Beides deutet darauf hin, dass Ag₂NiO₂ bei T > T_S rhomboedrisch und T < T_S monoklin verzerrt vorliegt. Der Phasenübergang, welcher sich in der magnetischen Suszeptibilität, dem spezifischen Widerstand und der Wärmekapazität ausdrückt ist demnach struktureller Natur. Die monokline Verzerrung äußert sich am stärksten in den Ni-O-Abständen und stellt damit eine Jahn-Teller-Verzerrung dar. Beim Vergleich der Ni-O-Bindungsabstände unter- und oberhalb T_s fällt auf, dass der mittlere

Ni-O-Abstand von 1,97 Å bei 100 K ($R\bar{3}m$ und C2/m) aufgesplittet ist in vier kürzere (1,94 Å) und zwei längere Abstände (2,03 Å). Diese Verzerrung wirkt sich auch auf die Ag-O-Abstände aus, welche bei 100 K ebenfalls gesplittet sind. Der mittlere Ag-O-Abstand liegt bei 2,51 Å (C2/m) und resultiert aus einem kürzeren (2,48 Å) und zwei längeren Abständen (2,53 Å).

3.1.5.5 Bandstrukturrechnungen

Die Bandstruktur von Ag₂NiO₂ wurde nicht spinpolarisiert auf DFT-Basis mit Hilfe des TB-LMTO-ASA-Codes berechnet. Abbildung 36 zeigt die Bandstruktur von Ag₂NiO₂ mit Fatbands für die Ag-5s- und 5p-, Ag-4d-, Ni-3d- und O-2p-Zustände. Die Bandstruktur weist in Teilen Merkmale der komplexeren Bandstruktur von Ag₃Ni₂O₄ auf (siehe Kapitel 3.1.4.5), soweit dies die Ag-5s- und 5p- und die Ag-4d-Zustände von Ag2 in Ag₃Ni₂O₄ betrifft. Ag-5s- und 5p-Zustände tragen wie bereits für 2H- bzw. 3R-AgNiO₂ und Ag₃Ni₂O₄ festgestellt, zu den das Fermi-Niveau kreuzenden Bändern bei, die auch hier von Ni-3d- und O-2p-Zuständen dominiert sind (Abbildung 36). Wie in 3R-AgNiO₂ liegen die Bänder mit nennenswerten Beiträgen der Ag-4d-Zustände vergleichsweise tief. Zur genaueren Quantifizierung der Beiträge unterschiedlicher Zustände ist die partielle DOS in Abbildung 37 gezeigt. IDOS-Werte einzelner Zustände sind in Tabelle 27 enthalten. Zur genaueren Diskussion siehe Kapitel 3.1.9. Es ist zu beachten, dass die Sauerstoffzustände aufgrund des methodenbedingten Downfoldings der s-Zustände nur mit den p-Elektronen angesetzt sind, im Ergebnis jedoch auch s- und d-Basisfunktionen zur Zustandsdichte beitragen ^[121].



Schichtverbindungen ternärer und quaternärer Silberoxide

Abbildung 36: Bandstruktur von Ag₂NiO₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-, b) Ag-5s- und Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände.



Abbildung 37: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-5s- und 5p-, Ag-4d-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur von Ag₂NiO₂.

Atomsorte	IDOS(s) [Zustände/Zelle]	IDOS(p) [Zustände/Zelle]	IDOS(d)
			[Zustände/Zelle]
Ag	0,59	0,52	9,62
Ni	0,35	0,49	8,18
0	0,08	3,88	0,05
Е	0,13	0,04	-
E1	0,05	0,01	-
E2	0,04	0,01	-
E3	0,07	0,02	-
E4	0,05	0,01	-

Tabelle 27: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Atomlagen in Ag₂NiO₂ für s-, p- und d-Zustände (E, E1, E2, E3, E4 = empty spheres).

3.1.6 Ag₂Ni_{1-x}Co_xO₂ (x = 0,05, 0,1)

3.1.6.1 Einleitung

Das System $Ag_2Ni_{1-x}Co_xO_2$ wurde untersucht, um die Obergrenze für den Einbau von Co^{3+} als Ersatz für Ni³⁺ über die Sauerstoffhochdruckroute festzustellen. Dies diente unter anderem dazu, einen Vergleich mit der elektrochemischen Interkalation von Ag in Delafossite des Systems AgNi_{1-x}Co_xO₂ anzustellen (siehe Kapitel 3.1.7). Daneben wurden die physikalischen Eigenschaften bestimmt, um eventuelle Auswirkungen auf die beiden in Ag₂NiO₂ beobachteten Phasenübergänge zu untersuchen.

3.1.6.2 Synthese

Es konnten einphasig Proben des Typs $Ag_2Ni_{1-x}Co_xO_2$ mit x = 0,05 und 0,1 im Sauerstoffhochdruckautoklaven hergestellt werden. Hierzu wurde jeweils ein Copräzipitat von Ag-, Ni- und Co-Oxiden im molaren Verhältnis 2,05 : 0,95 : 0,05 bzw. 2,05 : 0,9 : 0,1 eingesetzt. Im Folgenden ist die Synthese der Verbindung Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ beschrieben, die strukturell, chemisch und physikalisch weiter charakterisiert wurde. Aus einer wässrigen Lösung der Nitrate (m (AgNO₃, reinst, Roth) = 7,1854 g entsprechend 5 % Überschuss, m $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O, reinst, Riedel-de-Haën) = 5,2719 g, m (Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O, p. a., Merck)$ = 0,5862 g) wurde unter ständigem Rühren durch Zutropfen einer wässrigen KOH-Lösung (aus Plätzchen, p. a., Roth) ein Copräzipitat gefällt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und abzentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abdekantiert und der Niederschlag wurde erneut mit wässriger KOH-Lösung aufgeschlämmt und abzentrifugiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt zweimal wiederholt. Der gewaschene Niederschlag wurde schließlich über Nacht bei 373 K getrocknet und innig vermörsert. Diese Reaktionsmischung wurde in Au-Ampullen unter Verwendung einer 4 M KOH-Lösung als Mineralisator bei 823 K unter einem Sauerstoffdruck von 166 MPa für 80 h erhitzt. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 100 K/h bzw. -100 K/h.

3.1.6.3 Strukturverfeinerung und -beschreibung

Das Pulverdiffraktogramm von $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ wurde auf einem Stoe StadiP Pulverdiffraktometer (CuK α_1 -Strahlung) gemessen und mit einem externen Si-Standard korrigiert. Die Struktur wurde unter Annahme einer statistischen Verteilung von Ni³⁺ und Co³⁺ auf den Oktaederplätzen, ausgehend von den Strukturparametern von Ag₂NiO₂, mit der Rietveld-Methode ^[16] verfeinert (Programm GSAS ^[24, 25]) (Abbildung 38).

Details zur Messung und zur Kristallstruktur sind den Tabellen 28 - 30 zu entnehmen.



Abbildung 38: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für aus dem Sauerstoffhochdruckautoklaven gewonnenes Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ als Funktion des Beugungswinkels 20; gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter.

Verbindung	$Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}m(166)$
Zellparameter [Å]	a = 2,92213(2)
	c = 24,1573(4)
Elementarzellvolumen [Å ³]	178,640(4)
Ζ	3
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	8,546
Wellenlänge [Å]	1,54056 (Germanium-Monochromator)
Datenpunkte	8030
Bereich der Datensammlung [°]	$7,97 \le 2\theta \le 88,27$
Parameter	17
R-Werte	
R _p	9,38 %
R _{wp}	11,15 %
χ^2	0,8602

Tabelle 28: Daten zur Pulverröntgenbeugung und Strukturverfeinerung an Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂.

Tabelle 29: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{2.}$

Atom	X	У	Z	Uiso	Besetzung
Ag	0	0	0,21406(5)	0,0122(4)	1
Ni	0	0	0	0,01(1)	0,9
Со	0	0	0	0,0(1)	0,1
0	0	0	0,3744(3)	0,010(2)	1

Tabelle 30: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ bei T = 298 K.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ni(1)-O(1) (6x)	1,958(4)
Co(1)-O(1) (6x)	1,958(4)
Ag (1)-O(1) (3x)	2,532(6)
Ag(1)-Ag(1)(6x)	2,92213(2)
Ag(1)-Ag(1)(3x)	2,844(2)
O(1)-Ni(1)-O(1) (6x)	83,5(3)
O(1)-Ni(1)-O(1) (6x)	96,6(3)
O(1)-Ni(1)-O(1) (1x)	179,980(0)
O(1)-Ni(1)-O(1) (2x)	180,000(0)
Ag(1)-Ag(1)-Ag(1) (3x)	61,82(5)

Die für $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ erhaltenen Gitterkonstanten liegen sehr nahe an denjenigen von Ag_2NiO_2 . Wie bei $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ lässt sich eine leichte Verkürzung der *a*-Gitterkonstante

feststellen (vgl. $a(Ag_2NiO_2) = 2,92647(2)$ Å). Die *c*-Gitterkonstante nimmt im Zuge der Substitution jedoch zu (vgl. $c(Ag_2NiO_2) = 24,0888(2)$ Å). Das Gesamtvolumen ist im Rahmen der Messgenauigkeit praktisch identisch (vgl. $V(Ag_2NiO_2) = 178,66(3)$ Å³). Im Vergleich zeigen Ag_2NiO_2 und Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2 nicht den gleichen Trend wie 3R-AgNiO_2 und 3R-AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2. Es lässt sich hier jedoch auch keine Abschätzung nach der Vegard-Regel vornehmen, da Ag_2CoO_2 bislang nicht gefunden wurde. Dass Co³⁺ in die Struktur im Sinne von Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2 eingebaut ist, wird aber durch die verschiedenen Gitterkonstanten, das Fehlen von Fremdreflexen, das unterschiedliche physikalische Verhalten und die Ergebnisse der Interkalationsversuche in Kapitel 3.1.8.3 belegt.

3.1.6.4 Chemische und physikalische Charakterisierung

Die chemische Analyse mittels ICP-OES bestätigt die Zusammensetzung $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ (70,85 Gew.-% Ag (ber. 70,4 %), 16,6 Gew.-% Ni (ber. 17,2 %), 1,9 Gew.-% Co (ber. 1,9 %); molares Verhältnis Ag/Ni/Co = 2 : 0,86 : 0,10).

Die Tieftemperatur-DSC und die spezifische Wärmekapazität zeigen im Bereich von 297 -96 K keine Auffälligkeiten, die auf einen Phasenübergang hindeuten.

Die ionische Leitfähigkeit von Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ wurde an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 1,1 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂/AgI und einer Zellspannung von 0,1 V gemessen. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung der Widerstände der Zuleitungen und der beiden AgI-Presslinge wurden Ionenleitfähigkeiten von σ (475 K) = 2,6 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} ¹cm⁻¹ und σ (550 K) = 7,1 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ gemessen. Aus einem linearen Fit von ln σ über 1/T im Bereich von 429 - 483 K (Aufheizexperiment) errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 12,1 kJ/mol.

Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ lässt sich metallisches Verhalten ableiten (d ρ /dT > 0), wie es auch für Ag₂NiO₂ gefunden wird (Abbildung 39). Quantitativ ist der spezifische Widerstand von Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ($\rho_{RT} \approx 9 \cdot 10^{-4} \Omega$ cm) etwa doppelt so groß wie derjenige von Ag₂NiO₂. Bei T = 37 K ändert sich die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands. Oberhalb T = 37 K wird der Verlauf der Kurve flacher. Trägt man ρ über T² auf, existieren zwei Bereiche, die linear angefittet werden können. Im Bereich von 14 - 37 K ergibt sich eine Steigung A von 0,058 $\mu\Omega$ cm, während im Bereich von 47 - 106 K eine Steigung A von 0,013 $\mu\Omega$ cm vorliegt. Bei Zugrundelegung des Modells einer Fermi-Flüssigkeit gilt A ~ (m*)², mit m* = effektive Ladungsträgermasse ^[112]. Die Ladungsträgermasse nimmt im antiferromagnetischen Zustand deutlich zu (A(T < T_N) \approx 4,5 · A(T > T_N)). Aus dem verschiedenen Verhalten unter- und oberhalb von T_N lässt sich ableiten, dass, wie bei 2H-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂, die Streuung der Ladungsträger durch Elektronenkorrelation beeinflusst wird. Dieser Effekt ist bei Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ um ca. 50 % stärker ausgeprägt als bei Ag₂NiO₂ (vgl. Kapitel 3.1.5.3).



Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ (Abkühlkurve blau, Aufheizkurve rot); inset: Auftragung von ρ über T^2 (Aufheizexperiment) und Fit zweier linearer Bereiche ($T < T_N$, $T > T_N$).

 $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ weist bei T < 35 K antiferromagnetisches Verhalten auf, während bei T > 35 K zwei Curie-Weiss-Bereiche vorliegen, die in der χ^{-1} /T-Auftragung über eine leichte Stufe miteinander verbunden sind (Abbildung 40). Zwischen 51 K und 186 K errechnet sich ein magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 1,80 \mu_B$. Dieses liegt ca. 9 % niedriger als das von Ag_2NiO_2 im entsprechenden Temperatur-Bereich, was im Einklang mit dem um 10 % verringerten Ni³⁺-Anteil steht. Dieser Wert ist trotz der Anwesenheit von 10 % Co³⁺ größer

als der spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron (1,73 μ_B), was sich, wie bei Ag₂NiO₂, auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückführen lässt. Es ergeben sich eine Curie-Konstante von $C_M = 0,4037 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und eine Weiss-Konstante von $\Theta_p = -5 \text{ K}$.

Die beiden Phasenübergänge T_N und T_S ^[112] bleiben auch nach dem teilweisen Ersatz von Ni³⁺ durch Co³⁺ erhalten, jedoch sind beide deutlich zu kleineren Temperaturen hin verschoben. So liegt T_N bei ca. 35 K (vgl. $T_N(Ag_2NiO_2) = 56$ K) und T_S bei ca. 235 K (vgl. $T_S(Ag_2NiO_2) = 260$ K).



Abbildung 40: Inverse magnetische Suszeptibilität von Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O_{2;} es sind ein antiferromagnetischer Phasenübergang bei 35 K und ein weiterer Phasenübergang mit einem Versatz der Curie-Weiss-Geraden bei 240 K zu erkennen.

3.1.7 Elektrochemische Untersuchungen an den Systemen Ag/Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂

3.1.7.1 Einleitung

Das System Ag/3R-AgNiO₂ wurde bereits umfassend über den Deinterkalationszweig von Ag₂NiO₂ untersucht ^[109]. Die aus den Ergebnissen ableitbaren und für diese Arbeit wichtigen Zusammenhänge seien an dieser Stelle kurz zusammengefasst. Die Deinterkalationsexperimente wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen unter Verwendung von AgI als Ag-Ionenleiter durchgeführt. Dabei fand die GITT-Methode (Galvanostatic Intermittant Titration Technique) Anwendung. Die Relaxationszeit betrug in allen Fällen 3 h. Die zugrunde liegende Reaktion Ag₂NiO₂ \rightarrow $AgNiO_2 + Ag^+ + e^-$ verlief demnach nicht unter intermediärer Bildung einer festen Lösung $Ag_{2-x}NiO_2$ (0 < x < 1) sondern unter Bildung eines Zweiphasengemisches 3Rist AgNiO₂/Ag₂NiO₂. Gemäß der Erfahrung die für eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit bei Mehrkomponentensystemen länger als es bei der Bildung einphasiger, fester Lösungen der Fall ist. Deshalb war davon auszugehen, dass die nach einer Relaxationszeit von jeweils 3 h gemessenen offenen Zellpotentiale noch nicht dem thermodynamischen Gleichgewichtszellpotential entsprachen. Dennoch ließ sich aus den erfolgten Experimenten ableiten, dass eine endliche, positive Zellspannung (negative Aufladung der Ag-Elektrode) für eine Zelle des Typs Pt/(1-x Ag₂NiO₂ · x AgNiO₂)/AgI/Ag im thermodynamischen Gleichgewicht existiert. Beobachtungen, dass nach einer Relaxationszeit von 3 h die offene Zellspannung in den RT-Experimenten stets höhere lagen als in den HT-Experimenten, lassen eine negative Reaktionsentropie für die Reaktion AgNiO₂ + Ag \rightarrow Ag₂NiO₂ vermuten. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nur eingeschränkt zulässig, da bei gleicher Reaktionsdauer, jedoch höherer Temperatur, mit einer schnelleren Annäherung des offenen Zellpotentials an die tatsächliche EMK zu rechnen ist.

Um in dieser Arbeit die Interkalationsbereitschaft potentieller Wirtverbindungen zu testen, wurden diese in Pulverform gepresst und in eine Hochtemperaturzelle mit der Anordnung Pt/AgMO₂/AgI/Ag (M = Fe, Co, Ni, Ni/Co) überführt. Gemäß den in Kapitel 2.4.4 zugrunde liegenden Überlegungen zur Thermodynamik sollte bei Verwendung von elementarem Silber als Silberquelle eine entsprechende Interkalationsreaktion freiwillig ablaufen. Dies sollte in einem offenen Zellpotential ungleich Null zum Ausdruck kommen.

Wird die beschriebene Anordnung kurzgeschlossen, läuft im Idealfall die entsprechende chemische Potential Reaktion so lange ab, bis das von Silber in der elementarem Interkalationsverbindung demjenigen Silber entspricht. Durch in temperaturabhängige Messungen der EMK wurden die Reaktionsentropien für die untersuchten Systeme abgeschätzt. Dies erlaubt es, den zur Verfügung stehenden Temperaturbereich einzugrenzen, welcher abgesehen von einer Zersetzung der beteiligten Verbindungen auch von einer negativen Reaktionsentropie der Interkalation nach oben hin beschränkt wird. Entsprechend wurden die untersuchten Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen unter Kurzschlussbedingungen (ZVC) auf eine freiwillige Interkalation hin untersucht.

3.1.7.2 EMK-Messungen an Ag/Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂

Die pulverförmigen Proben von 3R-AgNiO₂, 2H-AgNiO₂, AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ bzw. Ag₂NiO₂ (jeweils ca. 80 mg) und pulverförmiges AgI (ca. 100 mg) wurden verpresst (700 MPa Pressdruck, 6 mm Durchmesser). Die verwendete Ag-Scheibe wurde aus einem zuvor mit feinem Schleifpapier behandelten Ag-Blech (0,1 mm, 99,9 %, Aldrich) ausgestanzt. Die zeitabhängigen EMK-Messungen an Zellen des Aufbaus Pt/Ag_xMO₂/AgI/Ag (x = 1, 2) bei einer Temperatur von 500 K ergaben jeweils endliche Zellpotentiale, welche sich asymptotisch einem Gleichgewichtszellpotential annäherten. Aus dem Vorzeichen der gemessenen Zellspannung konnte auf eine negative Aufladung der Ag- und eine positive Aufladung der Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂-Elektrode geschlossen werden. Tabelle 31 zeigt die gemessenen Zellpotentiale und die bei einem für die allgemeine Reaktion z Ag + Ag_xNi₁₋ yCo_yO₂ \rightarrow Ag_{x+z}Ni_{1-y}Co_yO₂ (x = 1, 2; z = 1, 0,5, ...) angenommen z resultierende, freie Reaktionsenthalpie Δ G (Δ G = -zFE, siehe Kapitel 2.4.3). Außerdem ist angegeben, ob unter Kurzschluss der Zelle (ZVC-Experiment) eine Reaktion beobachtet wurde (siehe auch Kapitel 3.1.7.3).

Da es schwierig war, quantitativ reproduzierbar die Temperaturabhängigkeit der Zellpotentiale für alle untersuchten Verbindungen zu messen, sei an dieser Stelle nur festgestellt, dass die Zellpotentiale mit zunehmender Temperatur abnahmen, woraus zu schließen ist, dass die Reaktionsentropien für die Interkalation negativ sind, wie es auch schon aus dem Vergleich der bei der RT- und HT-Deinterkalation von Ag_2NiO_2 gemessenen, offenen Zellpotentiale geschlossen wurde (siehe Kapitel 3.1.7.1).

System	Zellpotential E	Z	ΔG	Reaktion
	[mV]		[kJ/mol]	unter ZVC
Ag/3R-AgNiO ₂	50	1	-4,8	ja
Ag/2H-AgNiO ₂	55	0,5	-2,7	nein
Ag/AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂	35	1	-3,4	ja
Ag/Ag ₂ NiO ₂	5	1 (?)	-0,5	nein

Tabelle 31: Bei 500 K gemessene Zellpotentiale an einem Aufbau Pt/Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂/Agl/Ag mit Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂ = 3R-AgNiO₂, 2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₂NiO₂.

3.1.7.3 Silberinterkalation in 3R-AgNiO₂ und AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ unter ZVC-Bedingungen

Interkalationsversuche gemäß der Reaktion 3R-AgNiO₂ + Ag \rightarrow Ag₂NiO₂ waren im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich. Im Folgenden sei ein bei 623 K durchgeführtes Experiment beschrieben. Dazu wurden Presslinge (6 mm Durchmesser, 700 MPa Pressdruck) von 3R-AgNiO₂ (55,8 mg) und AgI (126,2 mg) und ein abgeschliffenes und ausgestanztes Ag-Blech (0,1 mm, 99,9 %, Aldrich) unter Verwendung des HT-Zellaufbaus (Kapitel 2.1.3.2) eingesetzt.

Es zeigte sich eine zeitliche Abhängigkeit des durch den äußeren Stromkreis fließenden Stroms (Abbildung 41). Die eingesetzte Stoffmenge an AgNiO₂ von 2,81 \cdot 10⁻⁴ mol entspricht der Stoffmenge an Ag-Ionen die nötig ist, um das vorhandene 3R-AgNiO2 vollständig in Ag₂NiO₂ zu überführen. Die benötigte Gesamtladung beträgt damit 7,5 mAh. Der zeitlich abnehmende Zellstrom wurde integriert, um den Fortschritt der Reaktion zu überprüfen. Die Abnahme ist auf die Bildung der neuen Phase Ag₂NiO₂ zurückzuführen. Die mittlere Länge der Diffusionspfade der Ag-Ionen zur verbleibenden, noch nicht abreagierten AgNiO2-Phase wird mit zunehmendem Reaktionsfortschritt länger, wodurch ein immer höherer Anteil der zugrunde liegenden EMK über einen immer größer werdenden Ohmschen Widerstand abfällt. Abbildung 42 zeigt das Pulverdiffraktogramm derjenigen Probe, für die die Q/t-Kurve in Abbildung 41 aufgenommen wurde. Neben dem entstandenen Ag₂NiO₂ sind noch Reste von AgNiO₂ im Diffraktogramm zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass nur rund 30 % des AgNiO₂ zu Ag₂NiO₂ umgesetzt wurden. Dass der Zellstrom am Ende des Experiments gegen Null ging, lässt sich mit der im Vergleich zu AgI geringen Ag-Ionenleitfähigkeit von 3R-AgNiO2 und Ag2NiO2 erklären (siehe Kapitel 3.1.5.3).



Abbildung 41: ZVC-Experiment mit einer Zellanordnung Pt/AgNiO₂/ Agl/Ag bei 623 K; aufgetragen ist der integrierte Zellstrom $\int_{t=0}^{t} Idt = Q$ über der Zeit t.

Die Reaktion konnte durch intermediäres Vermörsern der entstandenen Ag₂NiO₂/AgNiO₂-Mischung und anschließendes, erneutes Verpressen aufgrund der damit verbundenen Verkürzung der mittleren Ag⁺-Diffusionspfade beschleunigt werden, was zu einem weiteren Ladungstransport führte.

Im Vergleich zu Ag₂NiO₂, welches im Sauerstoffhochdruckautoklaven hergestellt wurde (siehe Kapitel 3.1.5.2), ist die mittels Interkalation erhaltene Ag₂NiO₂-Phase weniger kristallin, was jedoch häufig bei interkalierten Verbindungen zu beobachten ist und möglicherweise auf eine Verringerung der Kristallitgröße zurückzuführen ist.



Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm einer bei 623 K in einem ZVC-Experiment interkalierten AgNiO₂-Probe.

Analog durchgeführte Interkalationsversuche gemäß der Reaktion AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ + Ag \rightarrow Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ waren ebenfalls erfolgreich. Im Folgenden sei ein bei 678 K durchgeführtes Experiment beschrieben. Dazu wurden Presslinge (6 mm Durchmesser, 700 MPa Pressdruck) von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ (42,9 mg) und AgI (74,3 mg) und ein abgeschliffenes und ausgestanztes Ag-Blech (0,1 mm, 99,9 %, Aldrich) unter Verwendung des HT-Zellaufbaus (Kapitel 2.1.3.2) eingesetzt.

Es zeigte sich eine zeitliche Abhängigkeit des durch den äußeren Stromkreis fließenden Stroms (Abbildung 43). Gemäß der eingesetzten Stoffmenge an AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ von 2,16 · 10^{-4} mol muss eine Gesamtladung von 5,8 mAh durch die Zelle fließen, um eine vollständige Umsetzung in Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ zu erreichen. Der zeitlich abnehmende Zellstrom wurde integriert, um den Fortschritt der Reaktion zu überprüfen. Die Abnahme ist auf die Bildung von Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ zurückzuführen. Die transportierte Ladung stieg langsamer als im Fall der Interkalation von 3R-AgNiO₂ an, obwohl die Temperatur um 55 K höher lag. Der Grund für das Absinken ist auch hier in den mit zunehmendem Reaktionsfortschritt länger werdenden Diffusionspfaden der Ag-Ionen zu suchen, wodurch ein immer höherer Anteil der zugrunde liegenden EMK über einen immer größer werdenden Ohmschen Widerstand abfällt. Der langsamere Reaktionsverlauf wird durch die rund 70 % niedrigere Ionenleitfähigkeit von AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ im Vergleich zu 3R-AgNiO₂ und die rund 30% geringere, freie Reaktionsenthalpie bedingt.



Abbildung 43: ZVC-Experiment mit einer Zellanordnung Pt/AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ Agl/Ag bei 678 K; aufgetragen ist der integrierte Zellstrom $\int_{t=0}^{t} Idt = Q$ über der Zeit t.

Abbildung 44 zeigt das Pulverdiffraktogramm derjenigen Probe, für die die Q/t-Kurve in Abbildung 43 aufgenommen wurde. Neben dem entstandenen $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ sind noch Reste von $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ im Pulverdiffraktogramm zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass nur rund 45 % des $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ umgesetzt wurden.

Die Reaktion konnte wie im Fall von Ag₂NiO₂/AgNiO₂ durch intermediäres Vermörsern des Presslings und anschließendes, erneutes Verpressen aufgrund der damit verbundenen Verkürzung der mittleren Ag⁺-Diffusionspfade beschleunigt werden, was zu einem weiteren Ladungstransport führte.

Die Kristallinität der entstandenen Interkalationsverbindung $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ ist auch hier wie im Fall von Ag_2NiO_2 geringer als diejenige des Produkts aus dem Sauerstoffhochdruckautoklaven (siehe Kapitel 3.1.6.2).



Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 678 K nach der ZVC-Methode interkalierten Probe von $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$, daneben ist nicht abreagiertes $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ vorhanden; bei $2\Theta = 23,7^{\circ}$ ist der (002)-Reflex des Festelektrolyten AgI erkennbar.

3.1.8 Die Systeme Ag/AgMO₂ (M = Fe, Co)

3.1.8.1 Einleitung

Aufgrund des häufig sehr ähnlichen, chemischen Verhaltens der Elemente der Eisengruppe (Fe, Co und Ni) ist es nahe liegend, die Delafossite $AgFeO_2$ und $AgCoO_2$ nach Analogien in der Interkalationschemie zu untersuchen. Wie bereits erwähnt liegt der vermutlich größte Unterschied zu $AgNiO_2$ darin, dass die Leitfähigkeit im Bereich derer von Halbleitern und Isolatoren liegt, wie dies auch bei allen anderen Silberdelafossite der Fall ist. Während die Redoxchemie von Nickel und Cobalt sehr ähnlich ist und die
Oxidationsstufe +3 nur im Festkörper beobachtet wird, ist Eisen in der Oxidationsstufe +3 in Gegenwart von Sauerstoff in wässriger Lösung stabil. Rein formal lassen sich jedoch in allen drei Fällen potentielle Verbindungen der Zusammensetzung "Ag₂MO₂" (M = Fe, Co, Ni) formulieren. Die Zuweisung der Oxidationsstufen kann jeweils gemäß $\stackrel{+1}{\text{Ag}}_{2} \stackrel{+2}{\text{MO}}_{2}$ oder $\stackrel{+0.5}{\text{Ag}}_{2} \stackrel{+3}{\text{MO}}_{2}$ erfolgen.

3.1.8.2 Ionenleitfähigkeitsmessung

Die ionischen Leitfähigkeiten von AgFeO₂ und AgCoO₂ wurden jeweils an einem Pulverpressling (Durchmesser: 6 mm, Dicke: 1,1 mm bzw. 0,95 mm, gepresst bei 710 MPa) unter Verwendung eines symmetrischen Aufbaus AgI/AgMO₂/AgI (M = Fe, Co) und einer Zellspannung von 0,1 V gemessen. Die Heizrate betrug 2 K/min. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements aufgezeichnet. Unter Vernachlässigung der Widerstände der Zuleitungen und der beiden AgI-Presslinge wurden für AgFeO₂ Ionenleitfähigkeiten von σ (473 K) = 1,13 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ und σ (625 K) = 2,52 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ bzw. für AgCoO₂ eine Ionenleitfähigkeit von σ (625 K) = 2,25 \cdot 10⁻⁴ Ω^{-1} cm⁻¹ gemessen. Aus einem linearen Fit von ln σ über 1/T im Bereich von 695 \cdot 473 K (Abkühlexperiment) errechnet sich für AgFeO₂ eine Aktivierungsenergie von 13 kJ/mol während sich für AgCoO₂ im Bereich von 538 \cdot 628 K (Aufheizexperiment) eine Aktivierungsenergie von 60 kJ/mol ableitet.

3.1.8.3 OCV- und ZVC-Experimente

Die pulverförmigen Proben von 3R-AgFeO₂ und 3R-AgCoO₂ (jeweils ca. 80 mg) und pulverförmiges AgI (ca. 100 mg) wurden für die OCV- und ZVC-Experimente verpresst (700 MPa Pressdruck, 6 mm Durchmesser). Ag wurde aus einem zuvor mit feinem Schleifpapier behandelten Ag-Blech (0,1 mm, 99,9 %, Aldrich) ausgestanzt.

Die OCV-Experimente ergaben endliche Zellpotentiale, welche jedoch in Abhängigkeit der Zeit größeren Schwankungen unterlagen. Dies ist auf die schlechte elektrische Leitfähigkeit beider Verbindungen zurückzuführen ($\rho \parallel c$ (AgFeO₂) = 2 · 10¹⁰ Ωcm, $\rho_{\perp c}$ (AgFeO₂) = 3 · 10⁷ Ωcm, $\rho_{\perp c}$ (AgCoO₂) = 1,5 · 10⁴ Ωcm ^[127]), weshalb die gemessenen Potentiale für eine Aussage über die Thermodynamik möglicher Zellreaktionen nicht zu verwenden sind.

Als Ergebnis der ZVC-Experimente an den Systemen Ag/AgFeO₂ und Ag/AgCoO₂ lässt sich feststellen, dass unter ZVC-Bedingungen keine freiwillige Interkalation einer weiteren Silberschicht stattfindet. Als Erklärung muss das energetisch zu hoch liegende Leitungsband dienen. Eine Aufnahme von Elektronen ist einerseits ungünstig und andererseits wird die Interkalation durch die schlechte elektronische Leitfähigkeit behindert. Dieser Zusammenhang ist auch aus der sehr gut untersuchten Li-Interkalationschemie bekannt^[128].

3.1.9 Vergleichende Betrachtung von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₃Ni₂O₄, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂

3.1.9.1 Physikalische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit untersuchten, ternären bzw. quaternären Silbernickel- bzw-Silbernickelcobaltoxide sind sowohl aufgrund ihrer physikalischen als auch chemischen Eigenschaften interessant. Die Serie bereits bekannten Verbindungen 3R-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und Ag₂NiO₂ wurde um die neuen Verbindungen 2H-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ergänzt. Dieses nun zur Verfügung stehende breite Spektrum an Substanzen stellt die Grundlage für einen eingehenden Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften dar, welcher auch im Hinblick auf die aktuelle Diskussion um die Spinzustände in den frustrierten magnetischen Spin-1/2-Gittern ^[118] von Lithium- und Natriumnickelaten interessant ist ^[129-140].

An den Verbindungen 2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ konnte gezeigt werden, dass sich neben dem antiferromagnetischen Phasenübergang bei T_N ein weiterer Phasenübergang bei höheren Temperaturen ereignet, der sich in allen Verbindungen in der Auftragung der reziproken Suszeptibilität über der Temperatur in Form eines stufenartigen Verlaufs zwischen zwei Curie-Weiss-Bereichen zeigt.

Im Folgenden werden die verschiedenen, sich aus den magnetischen und elektrischen Messungen ableitenden Größen verglichen. Es wird versucht ein Modell zu skizzieren, welches das physikalische Verhalten erklärt. Dazu werden auch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen auf Grundlage von gemischten Hartree-Fock- und DFT- Ansätzen unter Berücksichtigung von Spinpolarisation und reiner DFT-Rechnungen ohne Spinpolarisation herangezogen.

Einen Überblick über die verschiedenen T_N - und T_S -Übergänge und charakteristischen magnetischen Größen wie die Suszeptibilität, die magnetischen Momente der unterschiedlichen Curie-Weiss-Bereiche, Landé-Faktoren, Curie- und Weiss-Konstanten für die verschiedenen Verbindungen gibt Tabelle 32.

Tabelle 32: Vergleich der sich aus den magnetischen Messungen ableitenden Parameter Néel-Temperatur T_N, Temperatur eines potentiellen strukturellen Phasenübergangs T_S, molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} , effektives magnetisches Moment μ_{eff} , Landé-Faktor g, Curie-Konstante C_M und Weiss-Konstante Θ_P für die Verbindungen 2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂.

Verbindung /	T _N [K] / T _S [K]	χ_{mol} (T _N / T =	μ_{eff}	g	C _M	ΘΡ
Fitbereich [K]		300 K) [10 ⁻³	[µ _B]		[cm ³ /mol]	[K]
		cm ³ /mol]				
2H-AgNiO ₂	22 / 356 (320-365)	3,35 / 1,07				
40 - 120			1,81	2,09	0,4068	-107
209 - 299			1,96	2,27	0,4794	-149
370 - 400			1,96	2,27	0,4792	-161
AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂	21 / 250 (170 - 330)	2,96 / 0,98				
40 - 120			1,86	2,15	0,4344	-122
350 - 400			1,92	2,22	0,4624	-179
Ag_2NiO_2 [112]	56 / 260	5,47 / 1,37				
$T_N < T < T_S$			1,98	2,29	0,49	-33
$T > T_S$			1,77	2,04	0,39	10
$Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$	35 / 235	8,76 / 1,29				
51 - 186			1,80	2,08	0,4038	-5
265 - 325			1,82	2,10	0,4149	-21

Einen Überblick über die mit dem antiferromagnetischen Phasenübergang verbundene Änderung der effektiven Ladungsträgermasse m*, welche sich in der Änderung der Steigung A in einer Auftragung von ρ über T² ausdrückt, gibt Tabelle 33.

Tabelle 33: Vergleich der Steigungen A einer Auftragung ρ über T² für die Verbindungen 2H-AgNiO₂, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ in den Temperaturbereichen T < T_N und T > T_N und deren Verhältnis.

Verbindung	A _{T < T_N} [μΩcm/K ²] (Fitbereich [K])	$A_{T > T_N}$ [μΩcm/K ²] (Fitbereich [K])	$\frac{A_{T < T_N}}{A_{T > T_N}}$
2H-AgNiO ₂	0,261 (13 - 22)	0,028 (28 - 89)	9,3
Ag_2NiO_2 [112]	0,033 (T < 56)	0,011 (T > 56)	3,0
$Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$	0,058 (14 - 37)	0,013 (47 - 106)	4,5

 Ag_2NiO_2 und $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ weisen zwei Phasenübergänge bei T_N und T_S auf. Im Bereich T < T_N liegt ein antiferromagnetischer Zustand vor. Ag₂NiO₂ kristallisiert unterhalb T_S monoklin Jahn-Teller-verzerrt in der Raumgruppe C2/m und ähnelt darin NaNiO₂, welches einen Phasenübergang von hexagonal nach monoklin bei $T_s = 468^{[115]}$ bzw. 480 K vollzieht ^[135]. Im Vergleich zu Ag₂NiO₂ sind T_N und T_S in Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ deutlich zu kleineren Temperaturen verschoben ($\Delta_{T_N} = 21$ K, $\Delta_{T_S} = 25$ K). Die beiden Curie-Weiss-Bereiche unterscheiden sich bei Ag2NiO2 sowohl in der Quantität des effektiven magnetischen Moments als auch der Qualität der Weiss-Konstante, welche für T > T_S als einzige aller für diese Verbindungsklasse bestimmten Weiss-Konstanten positiv ist. Das effektive magnetische Moment im Bereich $T_N < T < T_S$ ist mit $\mu_{eff} = 1,98 \ \mu_B$ das größte, während für $T_S < T$ mit $\mu_{eff} = 1,77 \mu_B$ das kleinste aller Momente vorliegt. Dieses kommt damit dem Spin-only-Wert eines ungepaarten Elektrons von 1,73 µB am nächsten (g-Wert nahe 2). Für Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ unterscheiden sich die beiden Momente mit μ_{eff} = 1,80 $\mu_B~(T_N < T < T_S)$ und 1,82 $\mu_B~(T > T_S)$ nur sehr wenig. Die Suszeptibilität von $Ag_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2$ ist bei T_N größer und bei T = 300 K kleiner als von Ag_2NiO_2 . Ersteres lässt sich dadurch erklären, dass $T_N (Ag_2Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2) < T_N (Ag_2NiO_2)$ ist, letzteres ist auf den verringerten Ni³⁺-Gehalt in Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ zurückzuführen ($\Delta \chi_{mol}(T = 300 \text{ K}) = -6$ %).

Der spezifische elektrische Widerstand von $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ bei RT ist ca. doppelt so groß wie derjenige von Ag_2NiO_2 . Die Änderung der effektiven Ladungsträgermasse von T > T_N zu T < T_N ist in $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ ca. 50 % größer als in Ag_2NiO_2 .

AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ zeigt wie 2H-AgNiO₂ zwei Phasenübergänge T_N und T_S. Bei T < T_N liegt ein antiferromagnetischer Zustand vor. T_N (AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂) ist im Vergleich zu T_N (2H-AgNiO₂) um 1 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei T > T_N existieren zwei Curie-Weiss-Bereiche im Gegensatz zu dreien bei 2H-AgNiO₂. Der Übergang bei T_S in der magnetischen Suszeptibilität ist bei AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ stärker ausgeprägt als bei 2H-AgNiO₂ und liegt um ca. 106 K tiefer. Das effektive magnetische Moment ist im ersten Curie-Weiss-Bereich größer, im zweiten kleiner als in 2H-AgNiO₂, jedoch in beiden Fällen trotz Verdünnung der magnetischen Ni³⁺-Zentren mit 10 % Co³⁺ größer als der Spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron. Die Weiss-Konstanten beider Curie-Weiss-Bereiche sind in AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ negativer ($|\Delta_{T_N < T < T_S}(\Theta_P)| = 15$ K, $|\Delta_{T_S < T}(\Theta_P)| = 18$ K). Die Suszeptibilität der Probe ist sowohl bei T_N als auch bei T = 300 K kleiner als in 2H-AgNiO₂ ($\Delta \chi_{mol}$ (T = 300 K) = -8 %), was auf den verringerten Ni³⁺-Gehalt zurückzuführen ist.

Sowohl für 2H-AgNiO₂ als auch $AgNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ liegt eine komplexe Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands vor. Bei 2H-AgNiO₂ ist die Steigung im Bereich 325 K < T < 365 K negativ, was sich als Übergang zwischen zwei metallischen Phasen interpretieren lässt. Bei AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ zeigen sich im spezifischen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur zwei Übergänge von negativer zu positiver und positiver zu negativer Steigung. Die drei Bereiche verlaufen abschnittsweise linear. Abweichungen treten bei T > 22 K und T < 251 K auf, wodurch ein gewisser Zusammenhang mit T_N und T_S besteht. Im Fall von 2H-AgNiO₂ nimmt die Leitfähigkeit im Zuge des Übergangs zu, im Fall von AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ nimmt sie ab.

Die effektive Ladungsträgermasse konnte für AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ aufgrund des halbleitenden Verhaltens nicht bestimmt werden. Die Änderung der effektiven Ladungsträgermasse von $T > T_N zu T < T_N ist in 2H-AgNiO_2$ ca. doppelt so groß als in Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ und dreimal so groß als in Ag₂NiO₂. Es lässt sich daraus der allgemeine Trend ableiten, dass die Änderung der effektiven Ladungsträgermasse über T_N umso geringer ausfällt, je mehr Ladungsträger sich zwischen den Schichten befinden.

Der Phasenübergang bei T_N liegt im Fall von Ag_2NiO_2 um 34 K höher als in 2H-AgNiO₂. Dies muss auf die Einführung der zweiten Ag-Schicht und die damit verbundenen Änderungen in der elektronischen Struktur zurückgeführt werden. Die Ladungsträger befinden sich in Ag_2NiO_2 hauptsächlich in den Ag_2^+ -Schichten und werden daher durch die magnetische Wechselwirkung zwischen den NiO_2^- -Schichten beeinflusst. Im Gegenzug wird die magnetische Wechselwirkung verstärkt. Der antiferromagnetische Zustand bleibt daher bis 56 K erhalten.

Durch das Einführen von Co^{3+} wird die elektronische Struktur so verändert, dass die Leitfähigkeit in Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ um ca. 50 % geringer ist als in Ag₂NiO₂. Es befinden sich damit vermutlich weniger Ladungsträger zwischen den Schichten. Gleichzeitig sind die magnetischen Spins durch Co³⁺ ausgedünnt. Beides führt zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen den Schichten und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ geht bei einem kleineren T_N in den ersten Curie-Weiss-Bereich über.

Dieser Effekt ist beim Vergleich zwischen 2H-AgNiO₂ und AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ weniger stark ausgeprägt, da zum einen die Leitfähigkeit wesentlich kleiner ist, zum anderen die Ladungsträger nicht zwangsläufig zwischen den Schichten lokalisiert sein müssen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen T_S lassen sich durch Wechselwirkungen in den Schichten erklären. Ag₂NiO₂ zeigt bei $T_S = 260$ K einen Jahn-Teller-Phasenübergang. Bei Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ist dieser Übergang um 25 K zu tieferen Temperaturen verschoben, was sich durch das kollektive Wirken der Spin- und Orbitalordnung in diesen Verbindungen erklären lässt, welches offensichtlich durch den Ersatz von Ni³⁺ gegen Co³⁺ abgeschwächt wird. Während es sich bei Ag₂NiO₂ nachweislich um einen Jahn-Teller-Phasenübergang handelt, welcher sich sowohl in der magnetischen Suszeptibilität als auch der spezifischen Wärmekapazität widerspiegelt, lässt sich bei Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ nur eine Änderung der magnetischen Suszeptibilität beobachten, während die Tieftemperatur-DSC keine Hinweise auf einen Phasenübergang liefert. Da keine Einkristalle zur Verfügung standen, konnte ein Nachweis über das Fehlen eines strukturellen Phasenübergangs jedoch nicht erbracht werden.

2H-AgNiO₂ weist keine sich auf der Zeitskala der Röntgenbeugung bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit zeigende, strukturelle Verzerrung auf. Jedoch ist der Phasenübergang bei T_S sowohl in der inversen magnetischen Suszeptibilität und dem spezifischen elektrischen Widerstand als auch in der DSC sichtbar. AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ zeigt den Phasenübergang hingegen nur in der inversen Suszeptibilität und dem spezifischen elektrischen Widerstand, während die Tieftemperatur-DSC wie bei Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ keine Hinweise auf einen Phasenübergang liefert. Eine strukturelle Natur des Phasenübergangs konnte bei AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ aufgrund des Fehlens von Einkristallen ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, jedoch ist dies aufgrund der fehlenden Wärmetönung unwahrscheinlich. Das Vorhandensein von Co³⁺ in der Struktur hat auch hier den Effekt, dass T_S in AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ um ca. 106 K zu tieferen Temperaturen verschoben ist, was durch die kollektive Spin- und Orbitalordnung bedingt ist.

Im Fall von Ag₃Ni₂O₄ spricht die Art der Verzerrung der NiO₆-Oktaeder mit zweimal drei gleichlangen Abständen, wie sie sich aus der Röntgenstrukturanalyse bei RT ergeben, gegen einen Jahn-Teller-Effekt, da die $d_{x^2-y^2}$ - bzw. d_{z^2} -Orbitale jeweils mit zwei Paaren bzw. einem Paar von O-Ionen unterschiedlichen Abstands interagieren. Die Verzerrung der NiO₆-Oktaeder ist in diesem Fall auf die unterschiedliche geometrische Umgebung mit Ag-Einfachschichten auf der einen und Ag-Doppelschichten auf der anderen Seite zurückzuführen. Die kürzeren Abstände treten zu den O-Ionen auf, welche linear an Ag-Ionen der delafossitartigen Silberschichten koordinieren. Im Gegensatz zu diesen ONi₃AgTetraedern sind die anderen O-Ionen von je drei Ni- und drei Ag-Ionen unter der Ausbildung von ONi₃Ag₃-Oktaedern koordiniert. Mit der höheren Koordinationszahl ist ein geringfügig längerer Ni-O-Abstand verknüpft.

Am bislang besten untersucht sind die Phasenübergänge an Ag₂NiO₂, weshalb diese als erstes diskutiert werden sollen. Die Jahn-Teller-Verzerrung von Ag₂NiO₂, welche auf ein ungepaartes Elektron am Ni d⁷-Zentrum zurückzuführen ist, wird bei $T > T_S$ entweder auf der Zeitskala der Röntgenbeugung ausgemittelt (thermisch angeregte Schwingungen), oder sie ist aufgrund einer Änderung in der elektronischen Struktur aufgehoben. Zwei Effekte müssen berücksichtigt werden, die eine entsprechende Verzerrung bewirken bzw. aufheben oder abschwächen können. Zum einen ist aufgrund der Ni-d⁷-Elektronenkonfiguration eine Jahn-Teller-Verzerrung möglich, welche die Entartung des eg-Niveaus in einem perfekten Oktaeder durch die Besetzung mit nur einem Elektron, wie es bei Ni³⁺ der Fall ist, aufheben kann. Daneben liefert der kollektive Magnetismus dieser interagierenden, ungepaarten Elektronen einen weiteren energetischen Beitrag. Durch Superaustausch über die O-Ionen kommt es zu einem Energiegewinn, dessen Betrag von den Ni-O-Ni-Winkeln abhängt. Je nachdem, ob die Wechselwirkung ferro- oder antiferromagnetischer Natur ist, besteht eine optimale Wechselwirkung bei Winkeln von 90 bzw. 180° [141-146]. Zu diesem energetischen Beitrag, welcher aus einem magnetischen Superaustausch in den Schichten resultiert, addieren sich weitere Beiträge, die auf einen Superaustausch zwischen den Schichten zurückzuführen sind, welcher über die eingelagerten Kationen vermittelt wird. Die Jahn-Teller-Verzerrung wirkt einem optimalen Superaustausch entgegen, womit der maximale Energiegewinn für die jeweilige Verbindung in einem Kompromiss zu sehen ist [112]

Neben der bereits erwähnten Auffälligkeit in der inversen Suszeptibilität bei T_s zeigt sich auch ein Abflachen des Anstiegs des spezifischen Widerstands mit der Temperatur bei T > T_s , was einen Hinweis darauf geben könnte, wie sich die elektronische Struktur von Ag₂NiO₂ im Zuge dieses Phasenübergangs ändert. Es ist ein Szenario denkbar, in dem Ni³⁺ bei T > T_s in Verbindung mit der verschwindenden Jahn-Teller-Verzerrung von einem low-spin- ($t_{2g}^6 e_g^1$) in einen high-spin-Zustand ($t_{2g}^5 e_g^2$) wechselt. Das Loch in den t_{2g} -Zuständen ist lokalisiert und für den beobachteten Magnetismus verantwortlich, während die beiden Elektronen im e_g -Zustand delokalisiert sind und einen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern, was sich in dem Abflachen des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit der Temperatur und dem Shift der Basislinie der inversen magnetischen Suszeptibilität durch die Mobilisierung zusätzlicher Leitungselektronen ausdrücken könnte.

Das Ergebnis von Bandstrukturrechnungen (durchgeführt von U. Wedig) unter Berücksichtigung von Spinpolarisation mit Hartree-Fock- und DFT-Austauschwechselwirkung steht nicht im Widerspruch zu dem Modell, welches einen Übergang gemäß LS-Ni³⁺ ($t_{2g}^{6}e_{g}^{1}$; $T_{N} < T < T_{S}$) \rightarrow HS-Ni³⁺ ($t_{2g}^{5}e_{g}^{2}$; $T_{S} < T$) vorschlägt, da es sowohl LS- als auch HS-Ni³⁺ zulässt. Dies gilt auch für das entsprechende Ergebnis zu 3R-AgNiO₂.

Bei T < T_N sind die NiO₂⁻-Schichten in Ag₂NiO₂ durch antiferromagnetische Wechselwirkung aneinander gekoppelt, was zur Erhöhung der Masse der itineranten Leitungselektronen in den Ag₂⁺-Schichten führt. Die Spinstruktur innerhalb der NiO₂⁻-Schichten bei T < T_N ist möglicherweise ähnlich komplex wie in 2H-AgNiO₂ (siehe Kapitel 3.1.2.5).

Durch die chemisch verschiedene Umgebung verhalten sich die formal identischen NiO_2^- bzw. $Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2^-$ -Schichten in den diskutierten Verbindungen in Abhängigkeit der Stapelvariante und der Anzahl der Silberschichten unterschiedlich, so dass sich das für Ag₂NiO₂ vorgeschlagene Schema nicht automatisch auf alle anderen Verbindungen übertragen lässt.

Die in dieser Arbeit mit nicht spinpolarisierten, quantenchemischen Rechnungen auf DFT-Basis (TB-LMTO-ASA-Ansatz) erhaltenen Zustandsdichten sind sehr ähnlich zu denjenigen, die aus einem spinpolarisierten Ansatz mit gemischtem Hartree-Fock-/DFT-Austausch bei sehr hohem DFT-Anteil erhalten wurden. Um die Bindungsverhältnisse aufzuklären, lassen sich demnach auch Ergebnisse nicht spinpolarisierter Rechnungen (TB-LMTO-ASA-Ansatz) heranziehen. Aus der Analyse der Fatbands in der Bandstruktur und der partiellen DOS, zeigt sich, dass in 2H- bzw. 3R-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂ die d¹⁰-Konfiguration von Silber aufgebrochen ist und sich zwischen 0,65 und 1,2 Elektronen in Ag-5s- und 5p-Zuständen befinden, die mit Ni-3d- und O-2p-Zuständen am Ferminiveau wechselwirken (siehe Tabelle 34 für die integrierten Zustandsdichten IDOS aus nichtspinpolarisierten Rechnungen). Außerdem mischen die tiefsten Ag-5s- und 5p-Zustände in den Valenzbändern ebenfalls mit O-2p-Zuständen. Daraus resultiert eine verhältnismäßig starke Ag-O-Bindung, über die die Ag- mit den NiO₂-Schichten elektronisch koppeln und wodurch auch eine magnetische Kopplung zwischen den NiO₂-Schichten möglich wird. Diese Auffälligkeit in der Bandstruktur unterstreicht die Bedeutung von magnetischem Superaustausch über die Zwischenschichten hinweg. Die Verschiebungen von T_N in den anderen genannten Verbindungen im Vergleich zu Ag₂NiO₂ liefern wichtige Hinweise, die ein solches Szenario stützen (siehe oben).

Der Grund für die metallische Leitfähigkeit von 2H-AgNiO₂ (und 3R-AgNiO₂) ist ebenfalls in den nicht vollbesetzten Ag-4d-Zuständen im Zusammenspiel mit der Spin- und Orbitalordnung in den NiO₂⁻-Schichten zu suchen. Aufgrund einer Änderung der Spin- und Orbitalordnung bei T = T_S nimmt die Leitfähigkeit von 2H-AgNiO₂ bei T > T_S zu, während sie für AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ abnimmt. An Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ist dieser Effekt, der sich in der kleineren Steigung des spezifischen Widerstands bei T > T_S ausdrückt, weniger deutlich zu erkennen, da ein wesentlich größerer Teil an Ladungsträgern in den Ag₂⁺-Schichten vorliegt, deren Verhalten den temperaturabhängigen Verlauf des spezifischen Widerstands dominiert.

Tabelle 34: Integrierte Zustandsdichten IDOS der s-, p- und d-Zustände von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂, wie sie sich aus nicht spinpolarisiert gerechneten DFT-Rechnungen ergeben. Die IDOS sind angegeben in Zuständen/Zelle.

Verbindung	IDOS	IDOS	IDOS	IDOS	IDOS	ΣΙΟΟ	IDOS(s+p)/
	(s)	(p)	(s + p)	(d)	$(\mathbf{s} + \mathbf{p} + \mathbf{d})$	(empty	IDOS(d)
						spheres)	
2H-AgNiO ₂	0,41	0,29	0,70	9,18	9,88	0,87	0,076
3R-AgNiO ₂	0,52	0,38	0,90	9,26	10,16	0,79	0,097
Ag ₃ Ni ₂ O ₄	0,39	0,26	0,65	9,08	9,73	1,26	0,072
Ag-1							
Ag ₃ Ni ₂ O ₄	0,62	0,58	1,20	9,68	10,88		0,124
Ag-2							
Ag ₂ NiO ₂	0,59	0,52	1,11	9,62	10,73	0,43	0,115

3.1.9.2 Interkalationsverhalten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass der Einsatz der beiden Polytypen 2H-AgNiO₂ und 3R-AgNiO₂ zusammen mit Ag_2O bei Reaktionen im Sauerstoffhochdruckautoklaven zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. In der elektrochemischen HT-Zelle interkaliert Silber freiwillig in 3R-AgNiO₂. Dieser Prozess kann durch Anlegen einer gewissen Potentialdifferenz zwischen den Elektroden umgekehrt werden, wobei ausgehend von Ag₂NiO₂ polytypenreines 3R-AgNiO₂ entsteht ^[109]. AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ interkaliert Ag unter Bildung von Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ sowohl im

Sauerstoffhochdruckautoklaven als auch in der elektrochemischen HT-Zelle. Für die elektrochemischen und im Sauerstoffhochdruckautoklaven durchgeführten Experimente ergab sich eine übereinstimmende Grenze dieses Interkalationsvermögens bei einem Co-Gehalt von 0,1 (Untersuchung in Schritten von 0,05). Im Sauerstoffhochdruckautoklaven wurden unter Erhalt derselben Ergebnisse sowohl Copräzipitate der Oxide als auch AgNi₁₋ $_xCo_xO_2/Ag_2O$ -Mischungen (x = 0; 0,05; 0,1) eingesetzt, woraus sich ableitet, dass der Reaktionsmechanismus wahrscheinlich über die Bildung der delafossitartigen anschließende Ag-Interkalation Verbindungen und eine sich verläuft. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei Verwendung von 2H-AgNiO₂/Ag₂O- und 3R-AgNiO₂/Ag₂O-Gemischen stützen diese Vermutung.

Damit eine Interkalation ablaufen kann, muss sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit der Wirtverbindung hoch sein. Deshalb wurden für die verschiedenen Verbindungen sowohl die Elektronen- als auch die Ag-Ionenleitfähigkeiten gemessen. Die Ergebnisse sind zur besseren Übersicht in Tabelle 35 zusammengefasst.

Verbindung	Ionenleitfähigkeit $[\Omega^{-1}cm^{-1}] (T)$	E _A [kJ/mol] (Ionenleitung)	Elektronische Leit- fähigkeit bei RT
			$[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
2H-AgNiO ₂	$4 \cdot 10^{-4} (625 \text{ K})$	8-9	$3,9 \cdot 10^2$
3R-AgNiO ₂	$8,5 \cdot 10^{-4} (625 \text{ K})$	30	$1 \cdot 10^{2}$ [97]
AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂	$2,3 \cdot 10^{-4} (625 \text{ K})$	70	$1,1 \cdot 10^2$
AgNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂	$3,5 \cdot 10^{-3} (625 \text{ K})$	25	24
Ag ₂ NiO ₂	$1,0 \cdot 10^{-4} (585 \text{ K})$	49	$2,5 \cdot 10^{3}$ [112]
$Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$	$7,1 \cdot 10^{-4} (550 \text{ K})$	12 (T < 490 K) bzw.	$1,1 \cdot 10^{3}$
		36 (T > 490 K)	
AgFeO ₂	$2,5 \cdot 10^{-4} (625 \text{ K})$	13	$3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-11}$
AgCoO ₂	2,3 · 10 ⁻⁴ (550 K)	60	$6,7 \cdot 10^{-5}$ [127]

Tabelle 35: Ionen- und elektronische Leitfähigkeiten von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂.

Aus Tabelle 35 wird ersichtlich, dass AgFeO₂ und AgCoO₂ aufgrund ihrer sehr schlechten elektronischen Leitfähigkeiten und AgNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ aufgrund seiner im Vergleich zu AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ um 80 % schlechteren elektronischen Leitfähigkeit nicht als Wirtsgitter geeignet sind. Ag₂NiO₂ hat die geringste aller gemessenen Ionenleitfähigkeiten, jedoch liegt diese immer noch in der Größenordnung derjenigen der anderen untersuchten Verbindungen. Von den sowohl ionisch als auch elektronisch gut leitenden Verbindungen sind 2H-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ die einzigen, die in ZVC-Experimenten keine Interkalation von Ag zeigten. Der Grund hierfür ist vermutlich die geringe freie Reaktionsenthalpie, die mit der jeweiligen Interkalation verknüpft ist und aus Potentialmessungen abgeleitet wurde (siehe Kapitel 3.1.7.2). Aufgrund des über die Autoklavenroute beobachteten Staging-Effekts bei der Interkalation von 2H-AgNiO₂ wurde z = 0,5 gesetzt, woraus sich eine sehr geringe freie Reaktionsenthalpie von 2,7 kJ/mol ableitet. Für eine weitere Ag-Interkalation in Ag₂NiO₂ würde im günstigsten Fall (z = 1) eine freie Reaktionsenthalpie von 0,5 kJ/mol resultieren. Beim Auftreten von Staging (Bildung von Ag_{(2/z)+1}Ni_{1/z}O_{2/z}) würden sich Werte von $\Delta G = z \cdot 0,5$ kJ/mol (z = 1/2, 1/3, ...) ergeben. Diese geringen freien Reaktionsenthalpien sind der Grund, weshalb im Rahmen dieser Arbeit weder in der elektrochemischen Zelle noch über die Autoklavenroute eine weitere Ag-Interkalation in Ag₂NiO₂ beobachtet wurde, obwohl die Ionen- und Elektronenleitfähigkeiten günstig und die freien Reaktionsenthalpien der potentiellen Reaktionen negativ sind.

Während der Interkalation werden Elektronen in energetisch günstige Zustände am Fermi-Niveau aufgenommen. Im Idealfall ist keine Bandlücke vorhanden, was bei einem Material mit einer guten elektronischen Leitfähigkeit der Fall ist (metallisches Verhalten). Werden die partiellen DOS der kristallographisch verschiedenen Ag-Atome in 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂ unter Berücksichtigung der Zähligkeit untersucht, so sind zunächst Unterschiede zwischen den verschiedenen Polytypen von AgNiO₂ zu erkennen. Die Ag-5s- und 5p- bzw. 4d-Zustände von 2H-AgNiO₂ liefern einen deutlichen Beitrag zu den Bändern bei einer Energie von ca. –1,25 eV, während dies bei 3R-AgNiO₂ nicht der Fall ist (Abbildungen 45 - 46). Dieses Muster bleibt für die Ag-5s- und 5p-Zustände der Ag1- und Ag2-Atome in Ag₃Ni₂O₄ erhalten. Bezüglich der Ag-4d-Zustände von Ag₃Ni₂O₄ zeigt diesen Effekt nur Ag1, welches die verbleibenden Ag-Einfachschichten, die keine zweite Ag-Schicht interkaliert haben, bildet.

Die energetische Lage der Bänder mit signifikanten Ag-Beiträgen ist also in 2H-AgNiO₂/Ag₃Ni₂O₄ und 3R-AgNiO₂/Ag₂NiO₂ verschieden, was auch in den unterschiedlichen Raumgruppen $P6_3/mmc$ bzw. $R\bar{3}m$ zum Ausdruck kommt. Diese bleiben im Zuge der topochemisch verlaufenden Interkalationsreaktionen erhalten.



Abbildung 45: Partielle DOS der Ag-s- und Ag-p-Zustände von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂ jeweils normiert auf ein Atom Ag, wie sie aus nicht-spinpolarisierten DFT-Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Code erhalten wurden.



Abbildung 46: Partielle DOS der Ag-d-Zustände von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, Ag₃Ni₂O₄ und Ag₂NiO₂ jeweils normiert auf ein Atom Ag, wie sie aus nicht-spinpolarisierten DFT-Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Code erhalten wurden.

Die Tatsache, dass in 2H-AgNiO₂ nur eine der beiden Ag-Schichten in der Elementarzelle eine weitere Ag-Schicht interkaliert, ist in der elektronischen Struktur von 2H-AgNiO₂ nicht bereits durch elektronisch unterschiedliche Ag-Schichten vorgezeichnet. Dieses wurde überprüft, indem die Struktur in die translationsgleichen Untergruppen $P\bar{6}m2$ (Nr. 187, Ag1(1d), Ag2(1e), Ni1(2g), O1(2h), O2(2i))) und P3m1 (Nr. 156, Ag1(1b), Ag2(1c), Ni1(1a), Ni2(1a), O1(1b), O2(1b), O3(1c), O4(1d)) transformiert wurde. Mit dem TB-LMTO-ASA-Code konnte keine Konvergenz erzielt werden, während in einer Hartree-Fock-Rechnung (Programm Crystal ^[147]) keine elektronischen Unterschiede der Ag-Atome festgestellt werden konnten ^[148].

Als ein Aspekt zur Erklärung des Staging-Phänomens von Ag₃Ni₂O₄ kann eine Veränderung der Bandstruktur des Wirtsgitters durch Interkalation der ersten Schicht herangezogen werden, wie es bei der detaillierten Untersuchung der Interkalationschemie von Graphit gefunden wurde ^[2, 149-152]. Alle anderen mit der Interkalation verbundenen, energetischen Beiträge spielen ebenfalls eine Rolle. Da in dem System 3R-AgNiO₂/Ag₂NiO₂ im Rahmen von Inter- und Deinterkalationsexperimenten keine nichtstöchiometrischen Phasen gefunden wurden ^[109], kann auch im System 2H-AgNiO₂/Ag₃Ni₂O₄ mit der energetisch günstigeren Vollbesetzung weniger Schichten im Vergleich zur Teilbesetzung aller Schichten argumentiert werden. Die unterschiedlichen partiellen Zustandsdichten der Ag-Atome, welche die Ag2⁺-Schichten in Ag3Ni2O4 und Ag₂NiO₂ aufbauen, geben zudem einen Hinweis auf eine symmetriebedingte, unterschiedliche Energie der beiden Systeme. Eine Änderung der Stapelfolge der NiO₂-Schichten, wie sie vermutlich als Nebenreaktion bei hohen Temperaturen im Sauerstoffhochdruckautoklaven abläuft (siehe Kapitel 3.1.4.2), ermöglicht jedoch die Interkalation eines zweiten Ag-Äquivalents in die noch nicht weiter interkalierten Zwischenschichten.

3.2 Cu-Interkalation in zweidimensionale Übergangsmetallditelluride

3.2.1 Überblick über zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide

Zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide MX₂ (layered Transition Metal Dichalcogenides, TMDCs) sind neben den Oxiden der Übergangsmetalle eine weitere wichtige Verbindungsklasse. Rund 2/3der über 60 bekannten Übergangsmetalldichalkogenide sind Schichtverbindungen ^[153]. Diese werden vor allem von den Übergangsmetallen der vierten, fünften, sechsten und siebten Nebengruppe gebildet. Während in MX₂ für M = Ti, Zr, Hf und X = S, Se, Te bzw. M = Tc, Re und X = S, Se nur oktaedrische und für M = Mo, W und X = S, Se nur trigonal prismatische Koordination in den MX₆-Polyedern beobachtet wird, existiert eine komplexe Vielfalt unterschiedlicher Koordinationsgeometrien für M = V, Nb, Ta (siehe Kapitel 3.2.2). Die MTe_2 -Strukturen (M = V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re) sind häufig verzerrt ^[153].

Der zweidimensionale Charakter wird durch schwache X-X-Wechselwirkungen zwischen einzelnen MX₂-Schichten hervorgerufen, die größtenteils elektrostatischer Natur sind. Dieses anisotrope Verhalten macht die Verbindungsklasse für eine Reihe von potentiellen Anwendungen interessant. Wie in Graphit sind die Schichten auch in den MX₂-Verbindungen leicht gegeneinander verschiebbar, woraus z. B. eine Anwendung als [154, 155] Schmiermittel (MoS_2) resultient Aufgrund der Eigenschaft vieler Übergangsmetalle, unterschiedliche Oxidationsstufen ausbilden zu können, wurden die meisten dieser Verbindungen auf ihre Interkalationsfähigkeit hin untersucht. Von großer Bedeutung sind hierbei die Interkalationsverbindungen der Alkalimetalle, da diese potentielle Elektrodenmaterialien darstellen ^[156]. Durch Interkalationen lassen sich auch weitere Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften der Wirtverbindungen gewinnen. Diese Eigenschaften sind häufig komplexer Natur, da neben rein ionischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen auch metallische und gerichtete, kovalente Bindungen auftreten. Letztere werden in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration auch homoatomar zwischen den M-Atomen ausgebildet. Je nach Temperatur werden deshalb häufig unterschiedlich stark ausgeprägte M-M-Wechselwirkungen beobachtet, was mit einer Verzerrung der Kristallstruktur einhergeht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde $TaTe_2$ als Wirtmaterial untersucht. Bei der Charakterisierung wurde ein bislang nicht beobachteter Phasenübergang gefunden, der daraufhin experimentell und theoretisch genauer untersucht wurde.

3.2.2 Tieftemperatur-Phasenübergang von TaTe₂

3.2.2.1 Einleitung

In seinen Verbindungen zeigt Tellur sowohl ionisches, als auch kovalentes und metallisches Bindungsverhalten^[157], was die Grundlage für eine große Diversität an physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Familie der Telluride bildet. Aufgrund der geringen Elektronegativität von Tellur ergeben sich vor allem in Verbindungen mit Übergangsmetallen häufig komplexe elektronische Zustände, die auf den Wettbewerb zwischen dem Übergangsmetall und Tellur um die Valenzelektronen zurückzuführen sind. Als Folge daraus können in beiden Teilgittern verschiedene Typen von homonuklearen Bindungen ausgebildet werden. So gibt es eine Vielzahl von Beispielen, in denen die Te-Te-Abstände unter die Summe der Van-der-Waals-Radien (4,0 Å $^{[157, 158]}$) fallen. Solche strukturellen Eigenschaften wurden für die Ditelluride MTe₂ (M = Ti, V, Nb, Ta) untersucht und mit den Sulfiden und Seleniden in der Serie Ti X_2 (X = S, Se, Te) verglichen ^[158]. Für M = V, Nb, Ta und X = S, Se befinden sich die Metallatome entweder in oktaedrischer (VS₂, VSe₂), trigonal-prismatischer (NbS₂, NbSe₂) oder je nach Temperatur gemischt oktaedrisch/trigonal-prismatischer Umgebung (TaS₂, TaSe₂). Diese Verbindungen kristallisieren in einer Vielzahl von Polytypen, welche sich von der CdI₂-(oktaedrische M-Umgebung) bzw. MoS₂-Struktur (trigonal prismatische M-Umgebung) ableiten. In ihren Hochtemperatur-Modifikationen weisen TaS2 und TaSe2 oktaedrische Koordination auf, während sich beim Abkühlen eine gemischt oktaedrisch-trigonalprismatische Koordination ausbildet. In den beiden bei Raumtemperatur (RT) thermodynamisch stabilen Modifikationen liegt Ta trigonal-prismatisch koordiniert vor [159]

Unter den Ditelluriden der fünften Nebengruppe bildet nur die Hochtemperaturmodifikation von V_{1+x} Te₂ einen nicht verzerrten CdI₂-artigen Polytyp^[160]. Im Gegensatz dazu zeigen die RT-Modifikation von V_{1+x}Te₂ und die bekannten Modifikationen von NbTe2 und TaTe2 eine verzerrte, oktaedrische Koordination des Übergangsmetallatoms. Die MTe₆-Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu zweidimensionalen, gewellten Schichten verküpft [153, 160-162]. Die Verzerrung wird durch die Ausbildung einer Ta-Doppel-Zickzackkette verursacht (engl. ribbon-chain type clustering) ^[158, 162, 163]. Diese sich von den Sulfiden und Seleniden unterscheidenden Eigenschaften haben die Frage nach der Existenz von 1T-TaTe₂ (CdI₂-Typ) aufgeworfen,

welches bislang experimentell nicht beobachtet wurde (zur Polytypen-Nomenklatur nach Ramsdell, siehe ^[94]). Lemoigno et al. haben Rechnungen zur Elektronenstruktur von 1T-TaTe₂ durchgeführt ^[164, 165]. Die Gitterkonstanten wurden durch Extrapolation aus den Strukturdaten von TaS₂ und TaSe₂ abgeleitet, basierend auf der Beobachtung, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Zellkonstanten und den Ionenradien in der Serie TiX₂ (X = S, Se, Te) besteht. Die Rechnungen wurden auf Grundlage der Gitterkonstanten

a = b = 3,692 und c = 6,949 Å in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ durchgeführt. Des weiteren haben Lemoigno et al. ^[164, 165] und Sharma et al. ^[166] die Stabilisierung von Ladungsdichtewellen in 1T-TaS₂, 1T-TaSe₂ und dem hypothetischen 1T-TaTe₂ auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht und die Unterschiede zwischen TaS₂ bzw. TaSe₂ und TaTe₂ einem höheren Ladungsübertrag von Te auf Ta zugeschrieben. Damit ist die Valenzelektronenkonfiguration am Ta-Atom höher als eins, woraus die Ausbildung von Doppel-Zickzackketten im Gegensatz zu Ta-Ta-Hanteln resultiert ^[162, 163]. In der hypothetischen 1T- TaTe₂-Struktur befinden sich antibindende Ta-Te-Zustände am Fermi-Niveau. Dieser Zustand ist energetisch instabil im Vergleich zu der experimentell bekannten, verzerrten RT-Struktur. Die Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP) für eine Ta-Ta-Bindung liegt für die monokline Struktur im Bereich der für TaS₂ und TaSe₂ berechneten Werte, während sie für die hypothetische 1T-TaTe₂-Struktur kleiner ist ^[165].

TaS₂ und TaSe₂ zeigen strukturelle Phasenübergänge bei 550 K bzw. 600 K, die mit einer kleinen Verzerrung verbunden sind. Dies wird auf die Ausbildung inkommensurabler Ladungsdichtewellen (Charge Density Waves, CDWs) unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur zurückgeführt ^[159, 167]. Bei der so genannten lock-in-Temperatur, welche für TaS2 bzw. TaSe2 bei 180 K bzw. 473 K liegt, durchlaufen die Verbindungen einen weiteren strukturellen Phasenübergang in eine kommensurable Phase. $\sqrt{13}a \ge \sqrt{13}a$ -Überstrukturen sind der Beide kommensurablen Phasen 1T-Hochtemperaturmodifikationen. Die entsprechenden CDWs lassen sich mit Hilfe dreier q-Vektoren beschreiben, welche in der a-b-Ebene liegen und einen Winkel von 120° einschließen. Diesbezüglich können auch die RT-Strukturen von NbTe2 und TaTe2, für deren Beschreibung jeweils ein einzelner q-Vektor ausreichend ist, als CDW-verzerrt interpretiert werden. Während NbTe2 bei 0,5 K in einen supraleitenden Zustand übergeht ^[168], wurde für TaTe₂ noch keine Supraleitung beobachtet.

3.2.2.2 Synthese

Die Einkristalle wurden durch chemischen Transport gezüchtet. Dazu wurden 0,8324 g Ta-Pulver (325 mesh, 99,9 %, Aldrich) und 1,1739 g Te-Pulver (Stücke, 99,999 %, Aldrich) innig verrieben und zusammen mit 20 mg I₂ (p. a., Merck) in eine Quarzglasampulle überführt (Länge: 200 mm, Durchmesser: 8 mm). Die Ampulle wurde mit einer Trockeneis/Ethanol-Mischung gekühlt, anschließend evakuiert (3 x 10^{-3} mbar) und abgeschmolzen. Die beiden Enden wurden in einem Zweizonen-Ofen mit einer Rate von 100 K/h erhitzt. TaTe₂ wurde von 873 K nach 773 K transportiert. Nach 28 d wurde die Ampulle aus dem Ofen entfernt und in Eiswasser abgeschreckt. I₂ wurde im Vakuum bei RT entfernt.

Ein Teil der so erhaltenen Kristalle wurde mit gasförmigem Te ins Gleichgewicht gebracht. Dazu wurden die Kristalle in einem Quarzrohr zusammen mit einer am oberen Ende geöffneten, kleineren Kapillare mit Te-Pulver abgeschmolzen, bei 873 K für 200 h erhitzt und anschließend mit einer Rate von –100 K/h abgekühlt.

3.2.2.3 Kristallstrukturanalyse

Die Beugungsdaten wurden temperaturabhängig unter Verwendung eines *Cryostream*-Kühlers (*700er Serie, Oxford Cryosystems, Oxford*) bei 100, 125, 150, 160, 165, 170, 175, 190, 200, 250 und 298 K auf einem *SMART-APEX CCD* Röntgendiffraktometer (*Bruker AXS Inc., Madison*) aufgezeichnet. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm *SAINT* ^[30] des *SMART*-Softwarepakets ^[31] integriert und es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (*SADABS* ^[32]). Die Kristallstruktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit dem *SHELXTL* Softwarepaket ^[33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die experimentellen Details und die Strukturparameter mit ausgewählten Bindungsabständen und –winkeln für die Messungen bei 298 K (RT-TaTe₂) und 150 K (TT-TaTe₂) sind den Tabellen 36 - 40 zu entnehmen. Die entsprechenden Daten zu den Messungen bei anderen Temperaturen sind in Kapitel 7.2 aufgelistet (Tabellen 71 - 100).

Modifikation (Temperatur)	RT-TaTe ₂ (298 K)	TT-TaTe ₂ (150 K)
Kristallabmessungen [mm ³]	$0,30 \cdot 0,$	20 · 0,15
Kristallsystem; Raumgruppe (Nr.)	Monoklin;	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (12)
Elementarzelle [Å, °]	a = 14,784(2)	a = 14,792(1)
	b = 3,6372(4)	b = 10,8829(9)
	c = 9,345(1)	c = 9,3005(7)
	$\beta = 110,926(2)$	$\beta = 110,693(1)$
Volumen [Å ³]; Z	469,38(9); 6	1400,6(2); 18
$\rho_{X-ray} [g \text{ cm}^{-3}]; \mu [\text{mm}^{-1}]$	9,258; 53,075	9,308; 53,361
Diffraktometer	Bruker AXS Smart APE	X, MoKα-Strahlung,
	Graphit-Monochromator,	<i>w</i> -scans
2θ -Bereich [°]	5,6 < 2 <i>θ</i> < 69,7	$4,7 < 2\theta < 69,8$
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 23$	$-23 \le h \le 23$
	$-5 \le k \le 5$	$-17 \le k \le 17$
	$-14 \le l \le 13$	$-14 \le l \le 14$
gemessene Reflexe; <i>R</i> _{int}	3443; 0,048	20939; 0,058
unabhängige Reflexe	1106	3077
Parameter/Restraints	30/0	71/0
R_1 (alle F_o); wR_2 (alle F_o^2)	0,057; 17,29	0,046; 11,68
Extinktion	0,0060(7)	0,00007(1)
$\Delta F_{\text{max}}; \Delta \overline{F_{\text{min}} [\text{\AA}^{-3}]}$	7,14; -6,90	3,86; -3,96

Tabelle 36: Experimentelle Details zur Einkristallstrukturanalyse von $TaTe_2$ bei T = 298 K und 150 K.

Tabelle 37: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 298 K (oben) und 150 K (unten), U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U_{eq}
Ta1	2a	0	0	0	0,022(1)
Ta2	4 <i>i</i>	0,8602(1)	1/2	0,7091(1)	0,015(1)
Te1	4 <i>i</i>	0,0055(1)	0	0,3093(1)	0,015(1)
Te2	4 <i>i</i>	0,8515(1)	1/2	0,989(1)	0,016(1)
Te3	4 <i>i</i>	0,7966(1)	1/2	0,3775(1)	0,015(1)
Ta1A	2a	0	0	0	0,014(1)
Ta1B	4 <i>g</i>	0	0,3073(1)	0	0,014(1)
Ta2A	4 <i>i</i>	0,8623(1)	1/2	0,7086(1)	0,014(1)
Ta2B	8 <i>j</i>	0,8591(1)	0,8381(1)	0,7100(1)	0,014(1)
Te1A	4 <i>i</i>	0,0048(1)	0	0,3106(1)	0,014(1)
Te1B	8 <i>j</i>	0,0060(1)	0,3292(1)	0,3093(1)	0,014(1)
Te2A	4 <i>i</i>	0,8633(1)	1/2	0,9912(1)	0,014(1)
Te2B	8 <i>j</i>	0,8463(1)	0,8382(1)	0,9898(1)	0,014(1)
Te3A	4 <i>i</i>	0,7992(1)	1/2	0,3768(1)	0,014(1)
Te3B	8 <i>j</i>	0,7950(1)	0,8339(1)	0,3772(1)	0,014(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ta1	0,013(1)	0,038(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Ta2	0,014(1)	0,016(1)	0,014(1)	0	0,003(1)	0
Te1	0,015(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te2	0,017(1)	0,014(1)	0,016(1)	0	0,004(1)	0
Te3	0,013(1)	0,014(1)	0,016(1)	0	0,002(1)	0
Ta1A	0,013(1)	0,016(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta1B	0,013(1)	0,015(1)	0,013(1)	0	0,005(1)	0
Ta2A	0,013(1)	0,015(1)	0,014(1)	0	0,004(1)	0
Ta2B	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te1A	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Te1B	0,014(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te2A	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Te2B	0,013(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te3A	0,013(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te3B	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

Tabelle 38 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 298 K (oben) und 150 K (unten), in der Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Tabelle 39: Bindungsabstände (in Å) und ausgewählte Winkel (in $^{\circ}$) für RT-TaTe₂ (T = 298 K).

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ta(1)-Te(2) (4x)	2,8248(7)
Ta(1)-Te(1)(2x)	2,862(1)
Ta(2)-Te(1) (2x)	2,7432(7)
Ta(2)-Te(2) (1x)	2,665(1)
Ta(2)-Te(3) (2x)	2,8273(7)
Ta(2)-Te(3)(1x)	2,899(1)
Ta(1)-Ta(1)(2x)	3,6372(4)
Ta(2)-Ta(2) (2x)	3,6372(4)
Ta(1)-Ta(2) (4x)	3,3103(5)
Ta(2)-Ta(2) (2x)	4,4828(9)
Te(1)-Te(1)(1x)	3,626(2)
Te(1)-Te(1)(2x)	3,6372(4)
Te(1)-Te(2)(2x)	3,547(1)
Te(1)-Te(2)(2x)	4,446(1)
Te(1)-Te(3)(2x)	3,785(1)
Te(1)-Te(3) (2x)	3,828(1)
Te(1)-Te(3)(1x)	4,120(1)
Te(2)-Te(2)(2x)	3,576(2)
Te(2)-Te(2) (2x)	3,6372(4)
Te(2)-Te(2) (1x)	4,323(2)
Te(2)-Te(3) (2x)	3,804(1)
Te(2)-Te(3) (1x)	3,9931(1)

Te(3)-Te(3)(2x)	3,563(2)	
Te(3)-Te(3)(2x)	3,6372(4)	
Te(1)-Ta(1)-Te(1) (1x)	180,0	
Te(2)-Ta(1)-Te(2)(2x)	80,15(3)	
Te(2)-Ta(1)-Te(2)(2x)	99,85(3)	
Te(2)-Ta(1)-Te(2)(2x)	180,00(2)	
Te(1)-Ta(1)-Te(2) (4x)	77,17(2)	
Te(1)-Ta(1)-Te(2) (4x)	102,83(2)	
Te(1)-Ta(2)-Te(1) (1x)	83,05(3)	
Te(1)-Ta(2)-Te(2) (2x)	110,57(3)	
Te(1)-Ta(2)-Te(3)(2x)	84,21(3)	
Te(1)-Ta(2)-Te(3)(2x)	95,37(2)	
Te(1)-Ta(2)-Te(3) (2x)	161,16(3)	
Te(2)-Ta(2)-Te(3)(2x)	87,63(3)	
Te(2)-Ta(2)-Te(3) (1x)	159,76(3)	
Te(3)-Ta(2)-Te(3) (2x)	76,96(3)	
Te(3)-Ta(2)-Te(3) (1x)	80,07(3)	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Ta(2)-Ta(1)-Ta(2) (2x)	66,65(1)	
Ta(2)-Ta(1)-Ta(2) (2x)	113,35(1)	

Tabelle 40: Bindungsabstände (in Å) und ausgewählte Winkel (in $^{\circ}$) für TT-TaTe₂ (T = 150 K).

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ta(1A)-Te(1A) (2x)	2,8644(8)
Ta(1A)-Te(2B) (2x)	2,8510(6)
Ta(1A)-Te(2B) (2x)	2,8511(6)
Ta(1A)-Ta(1B)(2x)	3,3445(6)
Ta(1A)-Ta(2B) (4x)	3,2788(4)
Ta(1B)-Te(1B) (2x)	2,8565(7)
Ta(1B)-Te(2A) (2x)	2,8938(7)
Ta(1B)-Te(2B) (2x)	2,7447(7)
Ta(1B)-Ta(1B) (1x)	4,194(1)
Ta(1B)-Ta(2A) (2x)	3,4624(5)
Ta(1B)-Ta(2B) (2x)	3,1858(5)
Ta(2A)-Te(1B) (2x)	2,7400(7)
Ta(2A)- $Te(2A)(1x)$	2,623(1)
Ta(2A)-Te(3A) (1x)	2,892(1)

Ta(2A)-Te(3B) (2x)	2,8294(7)
$T_{0}(2\Lambda) T_{0}(2D) (2r)$	2 6707(4)
Ta(2A) - Ta(2B) (2X)	3,0797(4)
1a(2A) - 1a(2B)(2X)	4,4097(7)
$\mathbf{T}_{-}(\mathbf{D}) = \mathbf{T}_{-}(1 \mathbf{A}) (1_{-})$	0.7007(7)
1a(2B)-1e(1A)(1X)	2,7520(7)
1a(2B)-1e(1B)(1X)	2,7539(7)
Ta(2B)-Te(2B)(1x)	2,6/52(7)
Ta(2B)-Te(3A)(1x)	2,8105(7)
Ta(2B)-Te(3B)(1x)	2,8365(7)
Ta(2B)-Te(3B)(1x)	2,9000(8)
	4.5212(2)
Ta(2B)-Ta(2B)(1x)	4,5213(8)
Te(1A)-Te(1A)(1x)	3.576(2)
Te(1A)- $Te(1B)(2x)$	3.5827(6)
Te(1A)-Te(2B)(2x)	4 485(1)
Te(1A)-Te(3A)(1x)	4,176(1)
Te(1A)- $Te(3B)(2x)$	3.7938(9)
Te(1A)- $Te(3B)(2x)$	3 8269(9)
	3,0209(9)
Te(1B)-Te(1B) (1x)	3.614(1)
Te(1B)-Te(1B)(1x)	3.718(1)
Te(1B)- $Te(2A)$ (1x)	3,4997(9)
Te(1B)-Te(2A) (1x)	4.339(1)
Te(1B)-Te(2B)(1x)	3.5727(9)
Te(1B)-Te(2B)(1x)	4,4866(9)
Te(1B)- $Te(3A)$ (1x)	3,7870(9)
Te(1B)- $Te(3A)$ (1x)	3.8165(9)
Te(1B)- $Te(3B)$ (1x)	3.8318(9)
Te(1B)- $Te(3B)$ (1x)	4.0946(9)
Te(2A)-Te(2B) (2x)	3,624(1)
Te(2A)-Te(2B) (2x)	3,6885(6)
Te(2A)- $Te(2B)(2x)$	4,5016(1)
Te(2A)-Te(3A) (1x)	4,021(1)
Te(2A)-Te(3B) (2x)	3,8497(9)
	·
Te(2B)-Te(2B) (1x)	3,495(1)
Te(2B)-Te(2B) (1x)	3,523(1)
Te(2B)-Te(2B) (1x)	4,484(1)
Te(2B)-Te(3A) (1x)	3,765(1)
Te(2B)-Te(3B) (1x)	3,8057(9)
Te(2B)-Te(3B) (1x)	3,9355(9)
Te(3A)-Te(3B) (2x)	3,563(1)
Te(3A)- $Te(3B)(2x)$	3,6341(6)

Te(3B)-Te(3B) (1x) 3,616(1) Te(1A)-Ta(1A)-Te(1A) (1x) 180,0 Te(1A)-Ta(1A)-Te(2B) (4x) 76,63(2) Te(1A)-Ta(1A)-Te(2B) (4x) 103,37(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 76,30(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 103,70(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 103,70(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 180,00(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) 170,44(3) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 74,98(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 97,96(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 81,67(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 168,79(2)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
Te(1A)-Ta(1A)-Te(1A) (1x) 180,0 Te(1A)-Ta(1A)-Te(2B) (4x) 76,63(2) Te(1A)-Ta(1A)-Te(2B) (4x) 103,37(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 76,30(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 103,70(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 103,70(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 180,00(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) 170,44(3) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 74,98(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 97,96(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 81,67(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 168,79(2)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
Te(1A)-Ta(1A)-Te(2B) (4x) 103,37(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 76,30(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 103,70(2) Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) 180,00(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) 170,44(3) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 74,98(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) 97,96(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 106,44(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 81,67(2) Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 168,79(2)
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x)76,30(2)Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x)103,70(2)Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x)180,00(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)74,98(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)97,96(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)79,24(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)106,44(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)81,67(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)168,79(2)
Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x)103,70(2)Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x)180,00(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x)170,44(3)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)74,98(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)97,96(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)79,24(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)106,44(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)81,67(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)168,79(2)
Te(2B)-Ta(1A)-Te(2B) (2x) $180,00(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) $170,44(3)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $74,98(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $97,96(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $79,24(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $106,44(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $87,13(3)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $168,79(2)$
Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) $170,44(3)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $74,98(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $97,96(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $79,24(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $106,44(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $168,79(2)$ Te(1P) Te(2A) Te(1P) (1x) $85,42(2)$
Te(1B)-Ta(1B)-Te(1B) (1x) $170,44(3)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $74,98(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $97,96(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $79,24(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $106,44(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $87,13(3)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $168,79(2)$
Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)74,98(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x)97,96(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)79,24(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)106,44(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2A) (1x)87,13(3)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)81,67(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)168,79(2)
Te(1B)-Ta(1B)-Te(2A) (2x) $97,96(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $79,24(2)$ Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $106,44(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2A) (1x) $87,13(3)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $168,79(2)$
Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)79,24(2)Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)106,44(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2A) (1x) $87,13(3)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)168,79(2)Ta(1B) Ta(2A) Ta(1B) (1x)
Te(1B)-Ta(1B)-Te(2B) (2x)106,44(2)Te(2A)-Ta(1B)-Te(2A) (1x) $87,13(3)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $81,67(2)$ Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) $168,79(2)$
Te(2A)-Ta(1B)-Te(2A) (1x) 87,13(3) $Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B)$ (2x) 81,67(2) $Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B)$ (2x) 168,79(2) Ta(1B) Ta(2A) Ta(1B) (1x)
Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 81,67(2) $Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B)$ (2x) 168,79(2) $Te(1B)$ $Te(1B)$ (1x) $S5$ 42(2)
Te(2A)-Ta(1B)-Te(2B) (2x) 168,79(2) Ta(1B) Ta(2A) Ta(1B) (1x) $85.42(2)$
$T_{0}(1\mathbf{P}) T_{0}(2\mathbf{A}) T_{0}(1\mathbf{P}) (1\mathbf{x})$ 95 42(2)
$T_{0}(1P) T_{0}(2A) T_{0}(1P) (1x)$ 95.42(2)
1C(1D) - 1a(2A) - 1C(1D)(1X) 03,43(3)
Te(1B)-Ta(2A)-Te(3A)(2x) 84,47(2)
Te(1B)-Ta(2A)-Te(3B)(2x) 94,63(2)
Te(1B)-Ta(2A)-Te(3B) (2x) 161,39(3)
Te(2A)-Ta(2A)-Te(1B) (2x) 107,97(2)
Te(2A)-Ta(2A)-Te(3A) (1x) 162,71(3)
Te(2A)-Ta(2A)-Te(3B) (2x) 89,75(2)
Te(3B)-Ta(2A)-Te(3A) (2x) 77,03(2)
Te(3B)-Ta(2A)-Te(3B) (1x) 79,43(3)
Te(1A)-Ta(2B)-Te(1B) (1x) 81,53(2)
Te(1A)-Ta(2B)-Te(3A) (1x) 97,75(2)
Te(1A)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 84,62(2)
Te(1A)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 160,50(3)
Te(1B)-Ta(2B)-Te(3A) (1x) 160,89(3)
Te(1B)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 83,75(2)
Te(1B)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 94,17(2)
Te(2B)-Ta(2B)-Te(1A) (1x) 112,04(2)
Te(2B)-Ta(2B)-Te(1B) (1x) 111,45(2)
Te(2B)-Ta(2B)-Te(3A) (1x) 86,63(2)
Te(2B)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 87,28(2)
Te(2B)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 158,37(2)
Te(3A)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 77,19(2)
Te(3A)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 80,11(2)
Te(3B)-Ta(2B)-Te(3B) (1x) 75,98(2)
Ta(2B)-Ta(1A)-Ta(2B) (2x) 65,019(2)

Cu-Interkalation in zweidimensionale Übergangsmetallditelluride

Ta(2B)-Ta(1A)-Ta(2B) (2x)	114,981(2)
Ta(2A)-Ta(1B)-Ta(2A) (1x)	105,453(2)
Ta(2A)-Ta(1B)-Ta(2B) (2x)	67,064(2)
Ta(2B)-Ta(1B)-Ta(2B) (1x)	120,435(2)

Die temperaturabhängigen Einkristall-Strukturanalysen haben einen unerwarteten Gang der Gitterparameter, vor allem der a- und c-Achse und des monoklinen Winkels β , aufgedeckt. Bei 190 K wird eine sehr schwache, vierfache Überstruktur entlang [010] beobachtet (Raumgruppe *C2/c*), welche einer Elementarzelle mit achtfachem Volumen (Raumgruppe *C2/c*, a = 18,659(2), b = 14,525(1), c = 14,754(1), β = 110,878(2)°) entspricht. Aufgrund der sehr schwachen Intensitäten der Satellitenreflexe stimmen die Lageparameter und Bindungslängen im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen überein, die aus einer Verfeinerung auf Grundlage der Elementarzellenmetrik der RT-Struktur erhalten wurden (siehe Kapitel 7.2, Tabellen 77 - 82).



Abbildung 47: Gang der Gitterparameter a, b und β in Abhängigkeit der Temperatur mit eingezeichnetem Phasenübergang bei T_{PT} .

Bei weiterem Abkühlen macht die a-Achse einen Sprung zu größeren Werten, während die c-Achse und der monokline Winkel β stufenartig abfallen (siehe Abbildung 47). Dies ist mit einem leichten Anstieg des Zellvolumens verbunden. Bei T \leq 175 K ist die b-Achse im Vergleich zur RT-Metrik verdreifacht. Die Struktur ist kommensurabel (Raumgruppe

*C*2/*m*). Um den Gang der Gitterkonstanten vergleichen zu können, wurden in Abbildung 48 die b-Achsen der Zellen der dreifachen Überstrukturen durch drei dividiert.



Abbildung 48: Gang des Gitterparameters b und des Volumens V in TaTe₂ in Abhängigkeit der Temperatur; b-Werte bei T < T_{PT} sind durch drei dividiert.

Die RT-Struktur lässt sich als eine Anordnung gewellter TaTe₂-Schichten beschreiben, welche aus kantenverknüpften TaTe₆-Oktaedern aufgebaut sind (Abbildung 49). Ta besetzt zwei verschiedene Wykoff-Positionen. Die Ta1-Atome befinden sich in den Zentren wenig verzerrter Ta(1)Te(1)₂Te(2)₄-Oktaeder, welche entlang der b-Achse aufgereiht sind. Sie bilden den mittleren Strang einer Doppel-Zickzackkette, welcher durch zwei Stränge von Ta2-Atomen komplettiert wird, welche sich in stärker verzerrten Ta(2)Te(1)₂Te(2)₁Te(3)₃-Oktaedern befinden. Alle Abstände zwischen den Strängen bzw. innerhalb der Stränge einer Doppel-Zickzackkette sind gleich und betragen 3,3103(5) Å bzw. 3,6372(4) Å. Die Abstände zwischen den Doppel-Zickzackketten (Ta2-Ta2) betragen 4,4828(9) Å. Die bei 190 K beobachtete, vierfache Überstruktur lässt sich in einer Elementarzelle mit achtfachem Volumen im Vergleich zur RT-Elementarzelle beschreiben. Die Strukturen entsprechen sich im Rahmen der Messenauigkeit.



Abbildung 49: Struktur des hypothetischen 1T- $TaTe_2$ (oben) und Strukturen von RT- $TaTe_2$ (Mitte) und TT- $TaTe_2$ (unten) mit eingezeichneten Elementarzellen (grün); Ta- und Te-Atome sind blau bzw. rot dargestellt; die Kanten der Te₆-Oktaeder sind gelb, die kürzesten Ta-Ta-Abstände rot gezeichnet.

Ab einer Temperatur von 175 K wird eine kommensurable Überstruktur beobachtet, welche von einer weiteren Clusterung der Ta-Atome begleitet wird. Die Ta1-Atome, welche die Wykoff-Position 2a in der RT-Struktur besetzen, splitten in die Ta1A- und Ta1B-Lagen auf, entsprechend den Wykoff-Positionen 2a und 4g der TT-Struktur. Die Ta1B-Atome sind bezüglich ihrer relativen Position in der RT-Struktur auf die Ta1A- Atome entlang der [010]-Richtung zugerückt. Dies hat zur Folge, dass sich in dem mittleren Strang eine Abstandsfolge zweier kurzer Ta1B-Ta1A- bzw. Ta1A-Ta1B-Abstände und einem langen Ta1B-Ta1B-Abstand ergibt. Die kürzesten Ta-Ta-Abstände zwischen dem mittleren und äußeren Strang der Doppel-Zickzackkette betragen d_{Ta1B-Ta2B} = 3,1858(5) Å und d_{Ta1A-Ta2B} = 3,2788(4) Å. Insgesamt liegen innerhalb der Doppel-Zickzackketten sieben verschiedene Abstände vor. Zwischen den Doppel-Zickzackketten existieren zwei verschiedene Abstände (d_{Ta2A-Ta2B} = 4,4697(7) Å und d_{Ta2B-Ta2B} = 4,5213(8) Å). Im Gegensatz zur Ta-, macht sich die Phasenumwandlung in der Te-Teilstruktur nur sehr wenig bemerkbar.

Vergleicht man die Auslenkungsparameter von Ta1 in RT-TaTe₂ und Ta1A/Ta1B in TT-TaTe₂ (T = 150 K), so fällt auf, dass nur diejenigen von Ta1A/Ta1B isotrop sind. In der RT-Modifikation zeigt Ta1 eine ausgeprägte Anisotropie entlang der [010]-Richtung, was in einem im Vergleich zu U₁₁ und U₃₃ mehr als verdoppelten U₂₂-Parameter zum Ausdruck kommt. Beim Abkühlen fällt dieser Wert zunächst für Ta1A (U₁₁ \approx U₂₂ \approx U₃₃ bei T = 175 K) und anschließend für Ta1B (U₁₁ \approx U₂₂ \approx U₃₃ bei T = 160 K).

3.2.2.4 Physikalische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde an einer Probe bestehend aus mehreren, gut ausgebildeten Kristallen (m ≈ 175 mg) bestimmt. Die molaren Suszeptibilitäten wurden bezüglich der diamagnetischen Beiträge der abgeschlossenen Elektronenschalen korrigiert. Dazu wurden die diamagnetischen Inkremente von Ta⁵⁺ und Te²⁻ (Ta⁵⁺: -1,4 \cdot 10⁻⁵ cm³/mol; Te²⁻: -7 \cdot 10⁻⁵ cm³/mol ^[110]) herangezogen, woraus sich ein Gesamtwert von - 1,54 \cdot 10⁻⁴ cm³/mol errechnet.

Die molare magnetische Suszeptibilität ist charakterisiert durch eine Stufe im Bereich des Phasenübergangs (Abbildung 50), wobei sie um ca. 10 % zunimmt (RT-TaTe₂ \rightarrow TT-TaTe₂). Unterhalb des Phasenübergangs steigt die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur weiter an. Der hyperbolische Anstieg bei niedrigsten Temperaturen kann auf die Anwesenheit einer geringen Menge paramagnetischer Verunreinigungen zurückgeführt werden (≈ 150 ppm Spin-1/2-Teilchen). Oberhalb des Phasenübergangs nimmt die Suszeptibilität mit steigender Temperatur um ca. 1% bis zur Raumtemperatur zu.



Abbildung 50: Magnetische Suszeptibilität von TaTe₂; gemessen an einem Ensemble von Kristallen in einem Feld von 1 T.

Die Wärmekapazität wurde an einem Kristall (m ≈ 17 mg) bestimmt, welcher mit *Apiezon* N Vakuumfett befestigt wurde. Die Wärmekapazitäten des verwendeten Fetts ($\approx 0,3$ mg) und des Probenhalters wurden separat bestimmt und zur Korrektur herangezogen.

Die Wärmekapazität C_p zeigt bei niedrigen Temperaturen das typische Debye-Verhalten. Bei hohen Temperaturen nähert sie sich gemäß dem Dulong-Petit-Gesetz einem Wert von ca. 75 J/(mol K) an, was in guter Übereinstimmung mit 9 R (R = molare Gaskonstante) ist. Ein kleiner flacher Peak bei ca. 170 K weist auf den Phasenübergang hin (Abbildung 51).

Die DSC-Messung wurde in der Aufheizphase an einem Ensemble von TaTe₂-Kristallen (m \approx 18 mg) durchgeführt (*Pyris1-Kalorimeter, Perkin Elmer, Wellesley*). Es ist ein kleiner, breiter Peak bei 171,5 K sichtbar (siehe Abbildung 52). Aus der integrierten Peakfläche lässt sich eine Enthalpie für den Phasenübergang von TT-TaTe₂ nach RT-TaTe₂ von $\Delta H_{PT} = 15$ J/mol abschätzen.



Abbildung 51: Spezifische Wärmekapazität C_p eines Kristalls von TaTe₂



Abbildung 52: Tieftemperatur-DSC-Messung an einem Ensemble von TaTe₂-Kristallen (Aufheizexperiment).

Zur Messung des spezifischen Widerstands wurden vier ohmsche Kontakte auf der Basisfläche eines Kristalls (Dicke $\approx 0,1$ mm, laterale Ausdehnung 1-2 mm) unter der Verwendung von Zwei-Komponenten Silber-Epoxidkleber angebracht (*Epo-Tek H20E*, *Polytec, Waldbronn*).

Der TaTe₂-Kristall zeigt metallisches Verhalten mit positivem d ρ /dT (Abbildung 53). Unterhalb ca. 30 K nähert sich der spezifische Widerstand asymptotisch einem Restwiderstand von ca. 250 μ Ω · cm an. Der strukturelle Phasenübergang äußert sich in einer stufenförmigen Anomalie des spezifischen Widerstands bei ca. 170 K. Der Bereich des Phasenübergangs wird mit einer Hysterese von ca. 1 K zwischen der Heiz- und der Kühlkurve durchlaufen. Das Ausmaß der thermischen Hysterese ist für unterschiedliche Kristalle verschieden, während die mittlere Übergangstemperatur bei allen untersuchten Kristallen übereinstimmte.



Abbildung 53: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von TaTe₂; gemessen an einem Einkristall mit Kontaktierung der Basisfläche; der Inset zeigt das mit einer höheren Auflösung gemessene ρ am selben Kristall im Bereich des Phasenübergangs.

Um zu überprüfen, ob der Phasenübergang im Detail mit einer eventuellen Nichtstöchiometrie von TaTe₂ zusammenhängt, wie sie in der Literatur kontrovers diskutiert wurde ^[169-174] und für andere Dichalkogenide häufig beobachtet wird, wurde der spezifische Widerstand auch an einem Kristall gemessen, welcher mit Te-Dampf bei 873 K für 200 h ins Gleichgewicht gebracht wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte, mit Ausnahme der erwähnten, von Kristall zu Kristall unterschiedlich ausgeprägten Hysterese, kein Unterschied in der Qualität des Phasenübergangs festgestellt werden.

Die Messung des elektrischen Widerstands wurde auch im Magnetfeld durchgeführt. Es wurde eine für Messungen des Hallwiderstands übliche Messanordnung verwendet. Der Mess-Strom betrug 10 mA, die Kristalldicke weniger als 0,1 mm. Es zeigte sich, dass bei Temperaturen nahe des Phasenübergangs große Beiträge des Magnetwiderstands gefunden werden, was dazu führt, dass die magnetfeldabhängigen Messungen nicht durch eine wie üblich durchgeführte, quadratische Anpassung beschrieben werden können.

Es wurde der Spannungsabfall U gemessen, der sich aus einem feldunabhängigen ohmschen Anteil und einem magnetfeldabhängigen Anteil zusammensetzt. Um den ohmschen Anteil zu bestimmen wurde die Differenz aus den Messwerten bei +B und –B gebildet, um eventuell nicht lineare Anteile, welche in die Messgrößen bei +B und –B jeweils mit gleichem Vorzeichen und Betrag einfließen, zu eliminieren. Die Differenz der Widerstände ist daher proportional zum Hallwiderstand, was aus folgender Überlegung hervorgeht:

$$U_{\rm H} = A_{\rm H} \frac{\rm IB_z}{\rm d}$$

mit U_{H} = Hallspannung, A_{H} = Hall-Konstante, B_{z} = Magnetfeld in z-Richtung, d = Schichtdicke, I = Stromstärke

Hallwiderstand
$$R_{H} = \frac{U_{H}}{I} = A_{H} \frac{B_{z}}{d}$$

 $R = R_{Ohm} + R_{Hall}$ (bei kleinen Magnetfeldstärken)

$$R(B_z) - R(-B_z) = 2 A_H \frac{B_z}{d}$$

Abbildung 54 zeigt die Differenzauftragung der temperaturabhängig gemessenen Widerstände bei Magnetfeldern von 0,5 T und -0,5 T jeweils für das Aufheiz- und

Abkühlexperiment. Der Kurvenverlauf beinhaltet mehrere Extrempunkte, wobei sich die Differenz der Abkühlkurven in unterschiedlichen Magnetfeldern (blaue Kurve) von derjenigen der Aufheizkurven vor allem durch ein verschiedenes Vorzeichen und leicht unterschiedliche Extrempunkte unterscheidet, was die Hysterese des Phasenübergangs widerspiegelt (

Abbildung 54).



Abbildung 54: Differenzauftragung der Messpunkte jeweils zweier Kühl- und Heizmessungen, welche an einem Kristall von TaTe₂ in Feldern von 0,5 und -0,5 T aufgenommen wurden.

Wird die Differenz der für Aufheiz- und Abkühlphase gemessenen Gesamtwiderstände an einem Kristall in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen (Abbildung 55), so fällt auf, dass das Ausmaß der beobachteten Hysterese abhängig vom äußeren Magnetfeld ist. Die Hysterese ist für die Probe in einem äußeren Magentfeld von 0 T am größten, während für Magnetfelder von 0,5 und –0,5 T kleinere Hysteresen gefunden werden.

Aus der Analyse der Widerstandsmessungen im Magnetfeld ist zu schließen, dass das Hystereseverhalten eines Kristalls am Phasenübergang sowohl von der thermischen als auch der magnetischen Vorbehandlung der Probe abhängt.



Abbildung 55: Differenzauftragung der Gesamtwiderstände, wie sie jeweils in der Aufheiz- und Abkühlphase in unterschiedlichen Magnetfeldern gemessen wurden (B = 0, 0.5, -0.5 T).

3.2.2.5 DFT-Rechnungen

DFT-Rechnungen wurden auf Basis der TT-, RT- und 1T-TaTe₂-Strukturen durchgeführt, um die energetische Stabilität der TT-Modifikation von TaTe2 zu verstehen. Weitere Rechnungen wurden auf Basis der von Brown^[161] veröffentlichten RT-NbTe₂-Struktur durchgeführt, welche dazu in die Metrik der RT-TaTe2-Elementarzelle transformiert wurde. Die Zellkonstanten betragen a = 14,736, b = 3,642, c = 9,375 Å und β = 110,41°. Die Atompositionen sind Nb1(0, 0, 0), Nb2(0,8603, 0,5, 0,7088), Te1(0,0039, 0, 0,3098), Te2(0,8503, 0,5, 0,7088) und Te3(0,797, 0,5, 0,3792). Für die hypothetische 1T-TaTe₂-Struktur wurden die von Lemoigno et al. extrapolierten Strukturdaten verwendet ^[164, 165]. Das TB-LMTO-ASA-Programm^[56] (Tight Binding Linear Muffin Tin Orbital calculations within the Atomic Sphere Approximation) wurde verwendet, wobei die Rechnungen scalar-relativistisch unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung (LDA) [64] Hedin Beschreibung nach v. Barth und zur der Austauschund Korrelationswechselwirkung durchgeführt wurden. Die Radien der Atomsphären und der zusätzlichen leeren Sphären (empty spheres), welche zur Reduktion der Überlappung der Atomsphären eingesetzt werden ^[62], wurden mit Hilfe der Standardprozeduren des Programms ermittelt. Eine mögliche spinpolarisierte DFT-Lösung kann ausgeschlossen werden, da die entsprechende lokale Spindichte(LSD)-Rechnung für TT-TaTe₂ zum Ergebnis der nicht-spinpolarisierten Rechnung konvergierte. Demnach beziehen sich alle hierzu diskutierten Ergebnisse auf die nicht spinpolarisierte Rechnung. Zusätzlich wurde die COHP ^[69] und die ELF ^[71] berechnet.

Die Bandstrukturen von RT-TaTe₂ und TT-TaTe₂ sind mit Fatbands für die Ta1- und Ta2-Zustände (RT-TaTe₂, Abbildung 56 b und d) bzw. die Ta1A/Ta1B- und Ta2A/Ta2B-Zustände (TT-TaTe₂, Abbildung 56 a und c) dargestellt.

Ein signifikanter Unterschied der drei TaTe₂-Modifikationen (TT, RT und 1T) kann in der Bandstruktur am Fermi-Niveau festgestellt werden. Mit der von 1T- über RT- zu TT-TaTe₂ erfolgenden Symmetriereduktion sinkt auch die auf eine Formeleinheit normalisierte DOS an der Fermi-Kante (E_F) (Abbildung 57).

Im Vergleich zu 1T-TaTe₂ ist in RT-TaTe₂ die gesamte Zustandsdichte am Fermi-Niveau von 1,02 Zuständen/(eV Formeleinheit) auf 0,57 Zustände/(eV Formeleinheit) reduziert (– 43 %). Die DOS liegt für TT-TaTe₂ um weitere 19 % tiefer (DOS(E_F) = 0,46 Zustände/(eV Formeleinheit)). Diese Werte befinden im Bereich der CDW-Verzerrungen von TaS₂ (Δ DOS(E_F) = -7,0 %) und TaSe₂ (Δ DOS(E_F) = -26,8 %)^[166].

Vergleicht man die DOS und die bis zum Fermi-Niveau integrierte DOS (IDOS (E_F)) der kristallographisch verschiedenen Ta-Atome von RT-TaTe₂ (Abbildung 58) und TT-TaTe₂ (Abbildung 59), so zeigt sich, dass sich die Aufspaltung der Ta1-Lage (RT-TaTe₂) in Ta1A und Ta1B (TT-TaTe₂) auch in einer unterschiedlichen DOS und IDOS ausdrückt.



Abbildung 56: Bandstruktur von RT-TaTe₂ (b) Ta1, d) Ta2) und TT-TaTe₂ (a) Ta1A und Ta1B, c) Ta2A und Ta2B) mit Fatbands.



Abbildung 57: Vergleich der Zustandsdichten des hypothetischen 1T-TaTe₂ mit denjenigen von RT-TaTe₂ und TT-TaTe₂.



Abbildung 58: DOS und IDOS der beiden kristallographisch verschiedenen Ta-Atome der RT-Modifikation von TaTe₂; die Kurven für Ta1 sind rot, für Ta2 blau dargestellt.


Abbildung 59: DOS und IDOS der vier kristallographisch verschiedenen Ta-Atome der TT-Modifikation von TaTe₂; die Kurven für Ta1A/B sind rot bzw. rot-braun, für Ta2A/B blau bzw. türkis dargestellt.

Sowohl für die RT- als auch die TT-Struktur ist zu bemerken, dass Ta1 bzw. Ta1A/Ta1B eine höhere IDOS an der Fermi-Kante als Ta2 bzw. Ta2A/Ta2B aufweist. Für Ta1 bzw. Ta1A/Ta1B liegt diese entsprechend der integrierten Ladung innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln sogar über fünf. Außerdem sind die IDOS-Werte der sich strukturell entsprechenden Ta-Atome in der TT- generell höher als in der RT-Modifikation. Dies lässt sich als eine verringerte effektive Ladung der Ta-Atome (größerer Reduktionsgrad) in TT-TaTe₂ verstehen. Die relative Zunahme der IDOS von Ta2 nach Ta2A/Ta2B ist mehr als doppelt so groß wie von Tal nach TalA/TalB. Eine solche Interpretation muss jedoch auch den unterschiedlichen Radien der Muffin-Tin-Kugeln in RT- und TT-TaTe2 Rechnung tragen. Tabelle 41 zeigt einen Vergleich der Muffin-Tin-Radien und der entsprechenden IDOS der jeweiligen Ta-Atome. Der mittlere Muffin-Tin-Radius von Ta1A/B ist 1,2 % kürzer als von Ta1, das mittlere Volumen ist damit um 3,5 % kleiner. Für Ta2A/B ergibt sich ein gegenüber Ta2 um 0,6 % verkürzter, mittlerer Radius, was einem um 1,8 % verringerten Volumen entspricht. Da die Änderungen der Volumina der Muffin-Tin-Kugeln und die der darin enthaltenen, aufintegrierten Elektronendichten gegenläufig sind, ist die oben getroffene Aussage, dass die Ta-Atome in TT-TaTe₂ mit einem höheren Reduktionsgrad als in RT-TaTe₂ vorliegen, berechtigt. Die aus der IDOS abgeleitete, stärkere Reduktion von Ta2 \rightarrow Ta2A/B im Vergleich zu Ta1 \rightarrow Ta1A/B wird jedoch dadurch relativiert, dass das mittlere Volumen von Ta2 \rightarrow Ta2A/B weniger stark abnimmt als von Ta1 \rightarrow Ta1A/B.

Tabelle 41: Vergleich der IDOS und Muffin-Tin-Radien der kristallographisch verschiedenen Ta-Atome in RT- und TT-TaTe₂ (gerundete Werte).

Atom	IDOS [Zustände/Atom]	R _{LMTO} [r _{Bohr}]	
RT-Ta1	5,11	3,20	
RT-Ta2	4,20	2,92	
			IDOS _{mittel} [Zustände/Atom]
			(Änderung zu RT)
TT-Ta1A	5,11	3,23	
TT-Ta1B	5,33	3,09	5,22 (+ 2,11 % vs. RT-Ta1)
TT-Ta2A	4,47	2,88	
TT-Ta2B	4,34	2,94	4,41 (+ 4,99 % vs. RT-Ta2)

Während die Bandstruktur die globale elektronische Struktur im reziproken Raum offen legt, erlauben daraus abgeleitete Größen wie die COHP und ELF einen tieferen Einblick in die lokalen Bindungszustände. Die COHP wurde für bestimmte Atompaare berechnet. Für alle untersuchten Bindungen spielen antibindende Beiträge (positive COHP-Werte) keine signifikante Rolle. Damit ist es ausreichend, nur das Integral der COHP bis zum Fermi-Niveau (ICOHP) zu diskutieren. Diese ICOHP-Werte (negative Werte entsprechen einer Bindungssituation) für alle Ta-Ta-Bindungen zwischen nächsten Nachbarn und die kürzesten Ta-Te-Bindungen sind für die RT- und TT-Modifikation in Tabelle 42 gezeigt.

Tabelle 42: Bindungen, Bindungsabstände, –COHP- und –ICOHP-Werte am Fermi-Niveau für RT-TaTe₂ und TT-TaTe₂.

Bindung	Abstand [Å]	-COHP [Bindung ⁻¹]	-ICOHP [eV/Bindung]
RT Ta1-Ta1	3,6372(4)	0,030	0,267
RT Ta1-Ta2	3,3103(5)	0,064	0,630
RT Ta2-Ta2	3,6372(4)	0,028	0,167
RT Ta1-Te2	2,8248(7)	-0,024	2,036
RT Ta2-Te2	2,665(1)	0,025	2,575
TT Ta1A-Ta1B	3,3445(3)	0,027	0,828
TT Ta1A-Ta2B	3,2788(4)	0,062	0,735
TT Ta1B-Ta2B	3,1858(5)	0,052	1,294
TT Ta1B-Ta2A	3,4624(2)	0,008	0,933
TT Ta1B-Ta1B	4,1938(3)	-0,022	0,003
TT Ta2A-Ta2B	3,6797(4)	0,053	0,336
TT Ta2B-Ta2B	3,5243(7)	0,039	0,255
TT Ta2A-Te2A	2,623(1)	-0,064	3,551

TT Ta2B-Te2B	2,6752(7)	0,048	2,702
TT Ta1B-Te2B	2,7447(7)	-0,017	2,676
TT Ta1A-Te2B	2,8511(6)	-0,001	1,833

In der RT-Modifikation bestehen die kürzesten Abstände zwischen Ta1 und Ta2 ($d_{Ta1-Ta2} = 3,3103(5)$ Å). Der entsprechende Wert von –ICOHP_{RT}(Ta1-Ta2) = 0,630 eV/Bindung dient als Referenz zur Beurteilung der Bindungsstärken. Wie bereits für den längeren Ta1-Ta1-Abstand von 3,6372(4) Å vermutet werden kann, liegt die entsprechende –ICOHP_{RT}(Ta1-Ta1) mit 0,267 eV/Bindung wesentlich niedriger. Aufgrund der Aufspaltung der Ta-Positionen in TT-TaTe₂, steigt die Anzahl der unterschiedlichen Abstände innerhalb einer Doppel-Zickzackkette von zwei auf sieben an. Mit Ausnahme des –ICOHP-Wertes für die längste Bindung ($d_{Ta1B-Ta1B} = 4,1938(3)$ Å), welcher 0,003 eV/Bindung beträgt, sind alle – ICOHP-Werte der verbleibenden Ta-Ta-Bindungen nächster Nachbarn höher als der – ICOHP(Ta1-Ta2)-Wert der RT-Modifikation, auch wenn die Abstände länger sind. Eine ausgezeichnete Rolle spielt der sehr hohe –ICOHP-Wert von 1,294 eV/Bindung für Ta1B-Ta2B, was fast dem doppelten Wert von –ICOHP(Ta1-Ta2) entspricht. Die –ICOHP-Werte der Ta-Ta-Bindungen der äußeren Stränge nehmen von der RT- zur TT-Struktur ebenfalls zu, jedoch ist der Absolutbetrag im Vergleich mit den höchsten –ICOHP-Werten der Ta-Ta-Bindungen gering.

Die –ICOHP-Werte der kürzesten Ta-Te-Bindungen der einzelnen Ta-Atome steigen mit sinkendem Abstand sowohl in der RT- als auch der TT-Modifikation. Die –ICOHP-Werte der einzelnen Ta-Te-Bindungen variieren um den Faktor Zwei, auch wenn sich die entsprechenden Bindungslängen nur im Bereich zwischen 2,8511(6) Å (Ta1A-Te2B) und 2,623(1) Å (Ta2A-Te2A) bewegen. Ta1A hat die meisten kurzen Abstände zu Te-Atomen, während Ta2A die längsten Abstände zu benachbarten Te-Atomen aufweist.

Die Zunahme der Bindungsstärke von Ta1B–Ta2B in der TT-Modifikation wird neben den strukturellen Details und den –ICOHP-Werten auch in der Topologie der ELF sichtbar.

Im hypothetischen 1T-TaTe₂ liegen die ELF-Domänen bis hinab zu η -Werten von 0,32 gut separiert vor. Es wird kein Maximum zwischen den einzelnen Atomen sichtbar (Abbildung 60). Die scheinbare direkte Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ta-Strängen in RT-TaTe₂ drückt sich durch einen ELF-Attraktor zwischen Ta1 und Ta2 bei $\eta = 0,40$ aus. Die Domäne dieses Attraktors vereinigt sich jedoch schon bei geringfügig kleineren Werten (η = 0,39) mit denen der Te1- und Te2-Atome (Abbildung 60). Damit kann die entsprechende Ta-Ta-Bindung als eine Mehrzentrenbindung betrachtet werden, die durch benachbarte Te-Atome vermittelt wird.



Abbildung 60: ELF eines Strukturausschnitts (seitlicher Blick auf die von links nach rechts laufenden Doppel-Zickzackketten) der hypothetischen 1T-TaTe₂-Struktur (η = 0,32, oben links) im Vergleich mit der RT-TaTe₂-(η = 0,36, oben rechts) und der TT-TaTe₂-Struktur (η = 0,40, unten; unten rechts: Blick entlang der Doppel-Zickzackkette ([010])).

Die ELF-Topologie der TT-Modifikation ist noch weiter differenziert. Ein erster Bindungsattraktor zeigt sich zwischen Ta1B und Ta2B bei $\eta = 0,49$. Wieder bildet sich eine gemeinsame Domäne mit den benachbarten Te2B-Atomen bei einem geringfügig kleineren Wert von $\eta = 0,48$. Im Gegensatz zur RT-Modifikation wird in TT-TaTe₂ ein weiterer ELF-Attraktor ($\eta = 0,43$) im mittleren Strang zwischen Ta1A und Ta2B gefunden. Die komplexe Domäne bei $\eta = 0,40$ illustriert die Clusterbildung der TT-Modifikation. Sie beinhaltet die zuvor genannten Bindungsattraktoren wie auch die Domänen der Te1B- und Te2B-Atome. Dieser gebildete Cluster kann jedoch nicht als isoliert betrachtet werden. Die Attraktoren auf den restlichen Ta-Ta-Bindungen bleiben auch in der TT-Modifikation erhalten. Die höchsten η -Werte, bei denen entsprechende ELF-Attraktoren existieren sind $\eta = 0,40$ (Ta1B–Ta2A) und $\eta = 0,38$ (Ta1A–Ta2B). Zur visuellen Veranschaulichung sind in Abbildung 61 die relevanten Ta-Ta-Bindungen in RT- und TT-TaTe₂ mit den entsprechenden Bindungsabständen, -ICOHP-Werten und maximalen η -Werten, bei denen ein ELF-Attraktor auf der jeweiligen Bindung existiert, gezeichnet.





Abbildung 61: Vergleich der Ta-Ta-Bindungen in RT- (oben) und TT-TaTe₂ (unten); gezeigt sind jeweils der Abstand in Å, der –ICOHP-Wert in eV/Bindung und der maximale η -Wert (dimensionslos), bei dem ein ELF-Attraktor auf der Bindung vorliegt.

Die Te-Atome, deren ELF-Domänen bei entsprechenden η-Werten mit den Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen zusammenwachsen, sind in Abbildung 62 dargestellt. Die Te-Atome sind paarweise miteinander verbunden. Die Schnittpunkte mit den Ta-Ta-Bindungen liegen im Bereich der ELF-Attraktoren. Alle Ta-Atome dieses Ausschnitts sind mit den sie koordinierenden Te-Atome als Polyederdarstellung in Abbildung 63 gezeigt.



Abbildung 62: Ausschnitt aus einer Ta-Doppel-Zickzackkette von TT-TaTe₂; die Ta- und Te-Atome sind jeweils untereinander verbunden; die Schnittpunkte der Ta-Ta- und Te-Te-Bindungen liegen im Bereich der jeweiligen ELF-Attraktoren.



Abbildung 63: Ausschnitt einer Ta-Doppel-Zickzackkette wie in Abbildung 62 mit allen die Ta-Atome koordinierenden Te-Atomen in Polyederdarstellung.

Die ELF-Domäne von NbTe₂ bei $\eta = 0,33$ sieht der des isotypen RT-TaTe₂ sehr ähnlich. Im Unterschied dazu gibt es jedoch keine η -Werte, bei denen Attraktoren zwischen den einzelnen Nb-Atomen existieren, die nicht mit Te-Domänen verwachsen sind. Neben dem kleineren η -Wert der Lokalisierungsdomäne unterscheidet sich auch die Topologie im Ganzen.

3.2.2.6 Diskussion

Aus Sicht der elektronischen Struktur kann das Auftreten von Ladungsdichtewellen und Überstrukturen durch ein partielles "Nesting"^[70] der Fermi-Fläche der nicht-verzerrten Struktur erklärt werden. RT-TaTe₂ wurde diesbezüglich untersucht^[175], wobei von der Fermi-Fläche der hypothetischen 1T-Struktur ausgegangen wurde. Eine Analyse der TT-Überstruktur auf Grundlage der Fermi-Fläche von RT-TaTe₂ gestaltet sich jedoch schwierig, da die große Zahl an inäquivalenten Atomen zu einer höheren Anzahl an Bändern führt. Damit hängt das Aussehen der Fermi-Fläche empfindlicher von den für die Rechnung verwendeten Parametern ab, als es bei der einfachen unverzerrten Struktur der Fall ist. Auf eine Erklärung des Clusterns auf Grundlage von partiellem Nesting wurde daher verzichtet. Aus den Bandstrukturrechnungen geht jedoch eindeutig hervor, dass der Phasenübergang mit einer Absenkung der DOS am Fermi-Niveau verbunden ist.

Während die Bandstruktur die globale elektronische Struktur im reziproken Raum widerspiegelt, geben daraus abgeleitete Werte wie die ICOHP und die ELF einen Einblick in das lokale Bindungsgeschehen. Beide Werte, welche prinzipiell voneinander unabhängig sind, verdeutlichen die starke Wechselwirkung zwischen Ta1B und Ta2B in TT-TaTe₂. Im Gegensatz zur RT-Modifikation existiert in TT-TaTe₂ ein ELF-Attraktor im mittleren Strang der Doppel-Zickzackkette auf den Ta1A-Ta1B-Bindungen (Abbildung 60). Durch diese Wechselwirkung, welche indirekt von den umgebenden Te-Atomen beeinflusst wird, werden zwei Ta2B-Ta1B-Ta2B-Einheiten über Ta1A-Atome verbunden, woraus sich ein Cluster mit sieben Ta-Atomen ergibt. Der -ICOHP-Wert der Ta1B-Ta1A-Bindung ist vergleichsweise gering, was darauf zurückzuführen ist, dass die COHP nur für ein Paar von Atomen berechnet wird und damit Beiträgen der benachbarten Te-Atome zu einer resultierenden Mehrzentrenbindung nicht Rechnung getragen werden kann. Der zweitkürzeste Abstand im Ta7-Cluster tritt zwischen Ta1A und Ta2B auf. Die entsprechende Bindung weist eine geringe –ICOHP und einen ELF-Attraktor bei $\eta = 0.38$ auf, einem Wert, der kleiner ist als in der RT-Modifikation. Der kurze Ta1A-Ta2B-Abstand ist daher nicht auf elektronische, sondern geometrische Ursachen zurückzuführen. Die unendliche, eindimensionale Ausdehnung der Ketten bleibt jedoch auch in der TT-Modifikation erhalten. Die Ta7-Cluster sind über Bindungen zwischen Ta1B und Ta2A verbunden, was in einem hohen -ICOHP-Wert und einem ELF-Attraktor auf der Ta1B-Ta2A-Bindung zum Ausdruck kommt, der bei $\eta = 0,403$ sichtbar wird. Bei $\eta = 0,397$ vereint sich dieser Attraktor mit den Domänen von Te1B und Te2A. Die Mehrzentrenbindungen setzten sich damit zwischen den Clustern fort.

Resümierend kann aus diesen Beobachtungen geschlossen werden, dass die Elektronen in der TT-Struktur stärker lokalisiert sind, da entsprechende ELF-Attraktoren auf den Bindungen schon bei höheren η -Werten existieren. Zugleich nehmen auch die –ICOHP-Werte für die entsprechenden Bindungen signifikant zu.

Der Phasenübergang äußert sich in Einkristall-Messungen des spezifischen Widerstands und der spezifischen Wärmekapazität, sowie in Messungen der magnetischen Suszeptibilität und DSC-Messungen jeweils an einem Ensemble von Kristallen. Aufgrund der sehr hohen Auflösung der Messung des spezifischen Widerstands, lässt sich eine Hysterese zwischen Abkühl- und Aufheizkurve erkennen, was auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet. Das Ausmaß der Hysterese ist magnetfeldabhängig und von Kristall zu Kristall verschieden. Die Phasenübergangstemperatur ist jedoch in jedem Fall dieselbe. Das Vorliegen unterschiedlicher Stöchiometrien wurde durch Messungen an mit Te-Dampf äquilibrierten Kristallen ausgeschlossen.

Der spezifische Widerstand von TaTe₂ steigt im Bereich des Phasenübergangs an. Dies steht im Widerspruch zu Beobachtungen an anderen Phasen, welche unterhalb eines entsprechenden Phasenübergangs von einer Ladungsdichtewelle verzerrt sind. Solche Verbindungen zeigen beim Durchschreiten des Phasenübergangs von niedrigen zu hohen Temperaturen ein Absinken des spezifischen Widerstands, was als ein Loslösen (engl. *depinning*) der Ladungsdichtewelle vom jeweiligen Gitter interpretiert wird ^[176]. Die in der Ladungsdichtewelle ausgeordneten Elektronen tragen dann kollektiv zur Leitfähigkeit bei. In der magnetischen Suszeptibilität lässt sich unterhalb des Phasenübergangs bei TT-TaTe₂ eine höhere Pauli-Suszuptibilität ($\approx 4 \%$) als bei RT-TaTe₂ oberhalb der Phasenübergangs beobachten. Dies ist ungewöhnlich, da die berechnete DOS für TT- kleiner als für RT-TaTe₂ ist, die DOS mit der Pauli-Suszeptibilität jedoch derart korreliert, dass eine höhere DOS an der Fermikante mit einer höheren Pauli-Suszeptibilität korrespondiert.

3.2.2.7 Schlußfolgerung

Innerhalb der Familie der schichtförmigen Übergangsmetalldichalkogenide (TMDCs) nimmt TaTe₂ aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Ta-Atomen einerseits

und dem Vermögen der Te-Atome andererseits, diese Wechselwirkung zu verstärken, eine Sonderstellung ein. Die damit verbundenen, komplexen Bindungsverhältnisse kommen in der Clusterung der Ta-Atome innerhalb der Doppel-Zickzackketten von TT-TaTe₂ zum Ausdruck.

Die Unterschiede zwischen den physikalischen Eigenschaften von TT- und RT-TaTe₂ im Vergleich zu anderen Verbindungen, die von Ladungsdichtewellen verzerrte Phasen bilden, sind bemerkenswert. Aufgrund des anomal hohen U₂₂-Faktors von Ta1 in RT-TaTe₂ besteht die Möglichkeit, dass bereits die RT-Modifikation eine, wenn im Vergleich zu TT-TaTe₂ auch kleinere Verzerrung der Doppel-Zickzackkette, aufweist, welche auf der Zeitskala der Röntgenbeugung thermisch ausgemittelt ist.

Im Zusammenhang mit dieser Interpretation wäre es von Interesse, NbTe₂ auf einen entprechenden TT-Phasenübergang hin zu untersuchen. Nb zeigt jedoch eine geringere Tendenz, Metall-Metall-Bindung auszubilden, was aus den ELF-Bindungsattraktoren geschlossen werden kann, welche stets mit den Domänen koordinierender Te-Atome verbunden sind. Dies könnte der Grund sein, weshalb ein solcher Phasenübergang bei NbTe₂ möglicherweise nicht existiert. Nur von NbTe₂ ist bislang ein Übergang in eine supraleitende Phase bekannt ^[168], welcher bei TaTe₂ durch die beobachtete Verzerrung unterdrückt werden könnte. Eine genaue Aussage, ob die RT-Modifikation von NbTe₂ nicht ebenfalls anisotrope Auslenkungsparameter der Nb-Atome zeigt, kann jedoch nicht getroffen werden, da bislang nur isotrope Temperaturfaktoren publiziert wurden ^[161].

3.2.3 Interkalationsverbindungen der Ditelluride der fünften Nebengruppe Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta)

3.2.3.1 Einleitung

Die Interkalationschemie der Übergangsmetallditelluride wurde bislang deutlich weniger intensiv untersucht als die der Oxide, Sulfide und Selenide. Dies ist vor allem auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Telluride als potentielle Elektrodenmaterialien im Vergleich zu entsprechenden Sulfiden und Seleniden prinzipiell weniger geeignet sind. So sind die erreichbaren Halbzellenpotentiale kleiner als mit entsprechenden Verbindungen der leichteren Homologen, was vor allem auf die geringere Elektronegativität von Tellur zurückzuführen ist. Dadurch sind ionische Telluride mit Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen, wie sie für die Realisierung großer Halbzellpotentiale benötigt würden, weniger zugänglich. Auch Folge der häufig vorliegenden, als kovalenten Wechselwirkungen, ist die erreichbare Phasenbreite der Interkalationsverbindungen in den meisten Fällen kleiner als bei den entsprechenden Sulfiden und Seleniden. Zusammen mit der höheren molaren Masse ergibt sich eine sehr geringe Energiedichte solcher Elektrodenmaterialien, was sie für kommerzielle Anwendungen prinzipiell ungeeignet erscheinen lässt.

Aus festkörperchemischer Sicht sind die Telluride jedoch aufgrund ihrer komplexen elektronischen Struktur interessant, welche durch Inter- und Deinterkalation von Gastspezies modifiziert werden kann. Dadurch lassen sich viele physikalische Eigenschaften wie die Leitfähigkeit, die Supraleitung, der Magnetismus und das Auftreten damit verbundener Phasenübergänge in Abhängkeit des Interkalationsgrades untersuchen. Diese Eigenschaften hängen empfindlich von der Art der besetzten elektronischen Zustände ab. Die Aufweitung der Schichten durch Interkalation führt teils zu stetigen, teils zu abrupten Änderungen dieser Eigenschaften ^[156, 177]. Bislang wurde ein solches Verhalten meist an Interkalationsverbindungen der Alkalimetalle untersucht ^[178-180]. Diese sind in viele Wirtverbindungen leichter zu interkalieren als die Münzmetalle, da ihre Wechselwirkung hauptsächlich ionischer Natur ist. Die elektronischen Zustände der Interkalationsverbindung sind dabei größtenteils von der Art des Wirts geprägt. Lediglich die Besetzung der Zustände und die Gitterkonstante entlang der Stapelrichtung der Schichten variieren stark. Cu- und Ag-Ionen neigen jedoch dazu, in stärkerem Ausmaß kovalente Bindungen einzugehen, wobei die Tendenz zu Chalkogeniden mit steigender

Ordnungszahl zunimmt. Zurückzuführen ist dies auf das weiche Verhalten der Münzmetallionen (HSAB-Konzept, vgl. dazu ^[181]), die mit ihrer d¹⁰-Konfiguration keine abgeschlossene Edelgasschale aufweisen. Die Wechselwirkung zu den ebenfalls weichen Sulfid-, Selenid- und Telluridionen ist daher größer.

Als einzige Kupferinterkalationsverbindung der Ditelluride der fünften Nebengruppe war bislang Cu_{0,69}NbTe₂ bekannt. Dieses wurde von Tremel et al. in kristalliner Form durch chemischen Transport und Reaktion in einer Kupferpolytelluridschmelze erhalten ^[182]. Analoge Reaktionen mit Tantal führten nicht zum Erfolg ^[182]. Um den Nachteil der leichten Bildung binärer Kupfer- oder Silbertelluride zu umgehen, wurde in dieser Arbeit die Darstellung solcher Verbindungen durch eine topochemische Reaktion der binären Übergangsmetallditelluride mit Kupfer und Silber untersucht. Von den erfolgreichen Cu-Interkalationen wird im Folgenden berichtet. Der Syntheseplanung liegen die Überlegungen zur Thermodynamik der Interkalation aus Kapitel 2.4.4, übertragen auf Cu, zugrunde.

3.2.3.2 Synthese

Die Wirtverbindungen MTe₂ wurden aus den Elementen dargestellt. V (Pulver, < 0,045 mm, 99,7 %, ABCR), Nb (Pulver, < 0,065 mm, 99,9 %, ChemPur) beziehungsweise Ta (Pulver, < 0,042 mm, > 99 %, Merck) wurden mit stöchiometrischen Mengen Te (Stücke, 99,999 %, Aldrich) innig verrieben und in Quarzglasampullen überführt, welche daraufhin im Vakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen wurden. Im Fall von VTe₂ wurde die Mischung über einen Zeitraum von 336 h auf 1123 K erhitzt und anschließend bei 418 K für 96 h getempert. Der Sinterkuchen wurde vermörsert und die Prozedur wiederholt. Die Synthesemischung für NbTe₂ wurde 240 h bei 1223 K erhitzt und anschließend für 48 Stunden bei 993 K belassen. Zur Darstellung von TaTe₂ wurde die Mischung 552 h bei 1273 K erhitzt und für weitere 96 h auf 753 K gehalten.

Alternativ wurden NbTe₂ und TaTe₂ durch chemischen Transport dargestellt ^[183]. Dazu wurden 400 mg des jeweiligen Tellurids mit 14 mg I₂ (p. a., Merck) in eine von einer Trockeneis/Ethanol-Mischung gekühlte Quarzglasampulle überführt (20 cm Länge, 1 cm Durchmesser), welche, evakuiert ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und abgeschmolzen wurde. Die Telluride wurden über einen Zeitraum von 100 h von 1173 K nach 973 K transportiert. Transportiertes und rekristallisiertes Produkt wurde jeweils in beiden Temperaturzonen der Ampullen gefunden. I₂ wurde im Vakuum bei RT absublimiert.

Die Synthese der Interkalationsverbindungen erfolgte in Teflon-Autoklaven. Die Wirtverbindungen VTe₂, NbTe₂ and TaTe₂ wurden dazu in Kontakt mit blanker Cu-Folie (0,127 mm, > 99 %, Aldrich, mit feinem Schleifpapier poliert) gebracht und von einer bei RT gesättigten CuCl(> 97 %, Merck)-Lösung in Acetonitril (> 99,5 %, Merck; über 3 Å-Molekularsieb getrocknet) bedeckt. Der Reaktionsraum des Teflon-Einsatzes wurde mit Ar geflutet, bevor dieser verschlossen wurde. In Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Wirtverbindung wurden die Autoklaven über einen unterschiedlichen Zeitraum (in der Regel 10 – 30 d) auf einer konstanten Temperatur von 413 K gehalten.

Die GITT-Experimente wurden mit Hilfe eines MacPileII-Systems durchgeführt. Als Gegenelektrode diente Cu-Folie (Spezifikationen siehe oben). Als Elektrolyt wurde ebenfalls eine bei RT gesättigte CuCl-Lösung in Acetonitril verwendet. Ca. 150 mg der jeweiligen Interkalationsverbindung wurden in einen 10 mm Pulverpressling, welcher mit 640 MPa belastet wurde, verpresst. Die Zellspannung überschritt in keinem Fall einen Wert von 0,5 V. Damit wurden alle Deinterkalationen im Potentialfenster des Elektrolyten durchgeführt. Die coulometrischen Titrationen erfolgten bei einer Stromdichte von 10 - 40 μ A/cm² mit abwechselnder fünfstündiger Belastungs- und dreistündiger Relaxationsphase.

3.2.3.3 Homogenitätsbereiche von Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta)

Die neuen Interkalationsverbindungen Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta) mit variablem Cu-Gehalt x konnten entweder ausgehend von den Wirtverbindungen durch Interkalation oder den voll interkalierten Verbindungen mit x \approx 1 durch Deinterkalation synthetisiert werden. Die Autoklaven-Route erlaubt die Darstellung größerer Mengen in einer höheren Kristallinität. Wurden die Proben dem Autoklav nach unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen, konnten verschiedene Kupfergehalte für Cu_xVTe₂ bzw. Cu_xTaTe₂ festgestellt werden. Die mit Hilfe der ICP-OES-Methode ermittelten Zusammensetzungen der durch Inter-(Autoklavenroute) bzw. Deinterkalation (GITT) erhaltenen Proben, welche im Folgenden näher charakterisiert werden, sind in Tabelle 43 wiedergegeben.

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen der Zusammensetzungen Cu_xVTe_2 (x = 0,85-0,92), Cu_xNbTe_2 (x = 0,78-1,00) und Cu_xTaTe_2 (x = 0,79-0,95) zeigen keine Fremdreflexe.

Massenprozent	Massenprozent	Massenprozent	Resultierende
w (Cu) [%]	w (M) [%]	w (Te) [%]	Summenformel
15,24	14,30	71,46	$Cu_{0,85}VTe_2$
15,45	14,17	69,08	$Cu_{0,87}VTe_2$
16,05	13,96	68,76	$Cu_{0,92}VTe_2$
12,52	23,54	63,29	Cu _{0,78} NbTe ₂
15,73	22,62	60,70	CuNbTe ₂
9,78	35,13	52,06	Cu _{0,79} TaTe ₂
10,34	35,83	51,38	Cu _{0,82} TaTe ₂
10,72	36,07	51,64	Cu _{0,85} TaTe ₂
11,35	36,19	52,14	Cu _{0,89} TaTe ₂
11,84	35,55	52,39	Cu _{0,95} TaTe ₂

Tabelle 43: Ergebnisse der chemischen Analysen mittels ICP-OES für Proben Cu _x MTe ₂ (M	= V
Nb, Ta) unterschiedlichen Interkalationsgrades und die daraus abgeleitete Summenformel.	

Diese Phasenbreiten wurden durch die U-x-Charakteristiken der Deinterkalationskurven aus den GITT-Experimenten bestätigt. Abbildung 64 zeigt die Zellspannung U und den coulometrisch bestimmten Cu-Gehalt x aufgetragen über der Zeit. Das Ansteigen des offenen Relaxationszellpotentials mit fortlaufendem Deinterkalationsgrad weist auf das Durchlaufen eines Einphasengebiets hin. Dies kann aus der allgemeinen Thermodynamik abgeleitet werden ^[184]. Der plötzliche Abfall der Zellspannung in der Belastungs- und Relaxationsphase ist charakteristisch für eine Zersetzung des Arbeitselektrodenmaterials. Vor diesem Abfall ist ein verlängerter Zeitraum für das Erreichen eines konstanten, offenen Zellpotentials zu beobachten. Gleichzeitig steigt die Differenz des Zellpotentials zwischen der Belastungs- und Relaxationsphase an. Beides sind Hinweise darauf, dass der Bereich einer homogenen Phase in den Systemen Cu_xMTe₂ bereits vor dem Abfall der Zellspannung verlassen wird. Die Homogenitätsbereiche werden damit durch die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie, der Elementanalyse und der GITT-Experimente übereinstimmend belegt.

Die interkalierten Verbindungen Cu_xMTe_2 zersetzen sich bei höheren Temperaturen unter Ausscheidung von Cu und Bildung binärer Phasen, was durch HRTEM-Untersuchungen an einer bei 453 K unter einer Ar-Atmosphäre für 5 d getemperten Probe von CuNbTe₂ belegt werden konnte (siehe Kapitel 3.2.5.3).



Abbildung 64: Zellpotential U und coulometrischer Cu-Gehalt x über der Zeit t, aufgetragen für Deinterkalationen von a) Cu_xVTe_2 , b) Cu_xNbTe_2 and c) Cu_xTaTe_2 unter galvanostatischen Bedingungen (GITT). Die Relaxationsphase hat eine Dauer von 3 h. Die Zellströme von 0,01 mA (a, c) und 0,03 mA (b), entsprechen Stromdichten von 12,7 μ A/cm² und 38,2 μ A/cm².

3.2.3.4 Kristallstrukturverfeinerung an Pulverproben

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von $Cu_{0,85}VTe_2$ und $CuNbTe_2$ wurden auf Zweikreisdiffraktometern des Typs Stoe StadiP ($CuK\alpha_1$ -Strahlung) in Flächengeometrie aufgenommen und mit einem externen Si-Standard korrigiert. Das Synchrotron-Pulverdiffraktogramm von $Cu_{0,89}TaTe_2$ wurde an der Beamline ID31 des ESRF in Flächengeometrie aufgenommen.

Die Strukturen wurden auf der Grundlage von Einkristalldaten ^[182] nach der Rietveld-Methode ^[16, 23] verfeinert (Programm GSAS ^[24, 25]) (Abbildung 65). Details der Messungen und der Strukturen sind den Tabellen 44 - 46 zu entnehmen.

Verbindung	Cu _{0,85} VTe ₂	CuNbTe ₂	Cu _{0,89} TaTe ₂
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/m (11)$	$P 2_1/m (11)$	$P 2_1/m (11)$
Elementarzelle			
<i>a</i> [Å]	6,6713(3)	6,7074(2)	6,64992(8)
<i>b</i> [Å]	3,8689(3)	3,8127(2)	3,72451(6)
<i>c</i> [Å]	7,0693(5)	7,2592(3)	7,31271(6)
β [deg]	107,116(9)	107,011(4)	107,2191(8)
Zellvolumen [Å ³]	174,38(2)	177,52(1)	173,001(4)
Ζ	2	2	2
Röntgenographische Dichte	6,871	7,701	9,509
$[g \cdot cm^{-3}]$			
Wellenlänge [Å]	1,54056	1,54056	0,65
	(Stoe StadiP)	(Stoe StadiP)	(Synchrotron)
Datenpunkte	8393	7294	13749
Bereich der Datensammlung	$5,96 \le 2\theta \le 89,80$	$7 \leq 2\theta \leq 79,92$	$4,002 \leq 2\theta \leq$
[°]			31,494
Parameter	17	17	18
<i>R</i> -Werte			
R _p	4,98 %	4,14 %	6,56 %
R _{wp}	5,88 %	4,97 %	8,79 %
χ^2	0,8636	0,9674	13,54

Tabelle 44: Experimentelle Details der Kristallstrukturbestimmungen von Cu_{0,85}VTe₂, CuNbTe₂ und Cu_{0,89}TaTe₂; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.



Abbildung 65: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für a) Cu_{0,85}VTe₂, b) CuNbTe₂ und c) Cu_{0,89}TaTe₂ (Synchrotron) als Funktion des Beugungswinkels 2Θ. Gezeigt sind die experimentellen Beugungsbilder (Rauten), die besten, angefitteten Rietveld-Profile (Linie) und die Differenzauftragungen zwischen den beobachteten und berechneten Profilen jeweils in einem zweiten Fenster darunter.

Verbindung/	X	У	Z	Uiso	Besetzung
Atom					
Cu _{0,85} VTe ₂					
Cu	0,375(1)	1/4	0,434(1)	0,045(2)	0,85 (nicht verfeinert)
V	0,218(1)	1/4	0,047(2)	0,028(2)	1
Te1	0,992(4)	1/4	0,2742(7)	0,0066(7)	1
Te2	0,5222(5)	1/4	0,8103(7)	0,044(1)	1
CuNbTe ₂					
Cu	0,3868(9)	1/4	0,417(1)	0,025(2)	1
Nb	0,1738(5)	1/4	0,9855(9)	0,013(1)	1
Te1	0,9902(5)	1/4	0,2876(7)	0,011(1)	1
Te2	0,5015(4)	1/4	0,7961(5)	0,018(1)	1
Cu _{0,89} TaTe ₂					
Cu	0,3887(4)	1/4	0,4135(3)	0,045(1)	0,931(3)
Та	0,1826(1)	1/4	0,99280(9)	0,0033(2)	1
Tel	0,0010(2)	1/4	0,2938(1)	0,0024(3)	1
Te2	0,4956(2)	1/4	0,7864(1)	0,0103(4)	1

Tabelle 45: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von $Cu_{0,85}VTe_2$, $CuNbTe_2$ und $Cu_{0,89}TaTe_2$, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Tabelle 46: Ausgesuchte interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in Cu_{0,85}VTe₂, CuNbTe₂ und Cu_{0,89}TaTe₂, Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Verbindung	Cu _{0,85} VTe ₂	CuNbTe ₂	Cu _{0,89} TaTe ₂
Cu-Cu	2,55(1)	2,516(9)	2,480(3)
Cu-Te1	2,471(8)	2,549(5)	2,471(3)
Cu-Te2	2,55(1)	2,634(9)	2,606(2)
Cu-Te2	2,810(6)	2,694(5)	2,620(2)
M-M	3,387(9)	3,067(5)	3,086(1)
M-Te1	2,503(9)	2,738(6)	2,7977(7)
M-Te1	2,997(8)	2,812(5)	2,811(1)
M-Te2	2,597(6)	2,914(5)	2,911(1)
M-Te2	2,989(8)	2,978(4)	2,9341(9)
Te1-Te1	3,707(6)	3,595(8)	3,545(1)
Te2-Te2	3,390(7)	3,526(5)	3,623(1)
Te1-Te2-Te1	117,7(1)	118,38	119,22(3)

3.2.3.5 Strukturbeschreibung

Die isotypen Wirte MTe_2 (M = V, Nb, Ta) sind Schichtverbindungen kantenverknüpfter MTe_6 -Oktaeder, welche aufgrund von M-M-Bindungen verzerrt sind und daher von der

ideal hexagonalen Symmetrie des CdI_2 -Typs abweichen (zur detaillierten Strukturbeschreibung siehe Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.3). Es liegen Doppel-Zickzackketten, bestehend aus drei Strängen von M-Atomen, vor. Durch die Interkalation von Cu werden Elektronen auf die M-Atome übertragen, so dass diese ab dem Erreichen einer kritischen Valenzelektronenkonfiguration (VEK) einen Teil ihrer M-M-Bindungen brechen. Dies hat zur Folge, dass in den interkalierten Verbindungen Cu_xMTe₂ nur noch M-Atome mit je zwei Bindungen in einer einfachen Zickzackkette vorliegen (siehe Abbildung 66).



Abbildung 66: Gewellte, kantenverknüpfte MTe₂-Oktaederschichten und tetraedrische Koordination der interkalierten Cu-Ionen.

Dadurch ändert sich die Wellung der Schichten kantenverknüpfter MTe₆-Oktaeder im Vergleich zu den reinen Wirtverbindungen. Die M-Atome sind aufgrund der Bindungen aus den Schwerpunkten der verzerrten MTe₆-Oktaeder auf die benachbarten M-Atome zugerückt. Die Winkel zwischen Te1-Te2-Te1, welche ein gutes Maß für die Quantifizierung der Verzerrung darstellen, nehmen in der Reihenfolge von Cu_{0,85}VTe₂ über CuNbTe₂ nach Cu_{0,89}TaTe₂ zu (Tabelle 46). Während sich Ta in Cu_{0,89}TaTe₂ beinahe im Schwerpunkt des TaTe1₃Te2₃-Oktaeders befindet, ist Nb in CuNbTe₂ aus dem Schwerpunkt auf die Nb-Atome benachbarter Oktaeder und V in Cu_{0,85}VTe₂ in c-Richtung auf die Te1-Te2-Dreieckfläche zugerückt. Die größte Bandbreite an M-Te-Abständen

besteht für V und Te1, während die M-M-Abstände von $Cu_{0,85}VTe_2$ über $Cu_{0,89}TaTe_2$ nach CuNbTe₂ abnehmen.

Im Zuge der Cu-Interkalation verschieben sich die MTe₂-Schichten gegeneinander und es bilden sich verzerrte Te₄-Tetraeder-Lücken, die die Cu-Ionen aufnehmen (Abbildung 66). Die Tetraeder sind kantenverknüpft, was zu kürzeren Cu-Cu-Abständen (2,48 - 2,55 Å) als in elementarem Kupfer (2,56 Å ^[185]) führt. Zwischen den MTe₆-Oktaedern und CuTe₄-Tetraedern besteht Flächenverknüpfung (Abbildung 67).



Abbildung 67: Ausschnitt zweier verzerrter Oktaeder aufeinanderfolgender MTe₂-Schichten und eingeschlossene CuTe₄-Tetraeder. Benachbarte Tetraeder sind kanten-, die Okta- und Tetraeder flächenverknüpft.

3.2.3.6 Physikalische Messungen

Die spezifischen elektrischen Widerstände wurden an polykristallinen Pulverpresslingen bestimmt (Durchmesser: 5 mm, Dicke: 0,8 mm, gepresst mit 920 MPa). Die untersuchten Proben Cu_{0,85}VTe₂, CuNbTe₂ und Cu_{0,95}TaTe₂ zeigen alle metallisches Verhalten (dp/dT > 0). Die spezifischen elektrischen Widerstände bei RT betragen 3,03 m $\Omega \cdot$ cm (Cu_{0,85}VTe₂, T = 299 K), 1,17 m $\Omega \cdot$ cm (CuNbTe₂, T = 300 K) und 1,56 m $\Omega \cdot$ cm (Cu_{0,95}TaTe₂, T = 299 K) (Abbildung 68).



Abbildung 68: Temperaturabhängigkeiten der spezifischen, elektrischen Widerstände (links) und der molaren magnetischen Suszeptibilitäten (rechts) für a) Cu_xVTe_2 (x = 0.85 bzw. 0.88), b) $CuNbTe_2$ und c) Cu_xTaTe_2 (x = 0.95 bzw. 0.89).

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden an Pulverproben (m $\approx 200 \text{ mg}$) in Gelatine-Kapseln durchgeführt. Die Proben der Zusammensetzungen Cu_{0,88}VTe₂ und CuNbTe₂ zeigen Pauli-Paramagnetismus (Abbildung 68a rechts und b rechts). Die Probe der Zusammensetzung Cu_{0,89}TaTe₂ weist insgesamt diamagnetisches Verhalten auf, da der diamagnetische Anteil den Beitrag des Pauli-Paramagnetismus übersteigt (Abbildung 68c rechts). Zieht man die inkrementellen diamagnetischen Beiträge der Verbindungen $\text{Cu}^{1+}_{0,88}\text{V}^{3+}_{0,88}\text{V}^{4+}_{0,12}\text{Te}^{2-}_{2}$, $\text{Cu}^{1+}\text{Nb}^{3+}\text{Te}^{2-}_{2}$ und $\text{Cu}^{1+}_{0,89}\text{Ta}^{3+}_{0,89}\text{Ta}^{4+}_{0,11}\text{Te}^{2-}_{2}$ in Betracht, so errechnen sich die Pauli-Beiträge (χ_{mol} (Pauli)) zur Gesamtsuszeptibilität zu 1,60 \cdot 10⁻⁴, 1,76 \cdot 10⁻⁴ und 1,84 \cdot 10⁻⁴ cm³/mol ^[111]. Der Anstieg von χ_{mol} bei sehr niedrigen Temperaturen ist auf die Anwesenheit eines geringen Anteils paramagnetischer Verunreinigungen zurückzuführen.

3.2.3.7 DFT-Rechnungen, Bandstruktur, DOS und ELF

Um die Bindungsverhältnisse in den jeweiligen Interkalationsverbindungen zu untersuchen, wurden TB-LMTO-ASA-Rechnungen auf DFT-Basis durchgeführt ^[56]. Die gesamten und partiellen Zustandsdichten (DOS) für Cu-3d, V-3d/Nb-4d/Ta-5d, Te1-5p und Te2-5p wurden berechnet (Abbildung 69). Zur Vereinfachung der Rechnungen wurden die Cu-Lagen vollbesetzt, wodurch die Fermi-Niveaus in Abbildung 69 energetisch über den tatsächlichen Fermi-Niveaus der unterbesetzten Phasen liegen.

Die experimentell beobachteten, metallischen Leitfähigkeiten bestätigen sich durch endliche Zustandsdichten an den bzw. unterhalb der jeweiligen Fermi-Niveaus. Auffällig ist die hohe DOS an der Fermi-Kante in $Cu_{0,85}VTe_2$. Darin liegt der größte Unterschied zu den Charakteristiken in den Zustandsdichten von CuNbTe₂ und Cu_{0,89}TaTe₂. Die 3d-Orbitale können aufgrund ihrer Kompaktheit schlechter miteinander überlappen, wodurch die Energie der V-3d-Zustände höher liegt als diejenige der Nb-4d- und Ta-5d-Zustände. Möglicherweise ist darin auch die beobachtete Unterbesetzung der Cu_xVTe₂-Phasen begründet, durch die das tatsächliche Fermi-Niveau im Vergleich zu demjenigen in Abbildung 69a (Cu-Vollbesetzung) nach links zu kleineren Energien hin verschoben wird, was in erster Näherung zu einer Absenkung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau führt.

Zur Visualisierung von Bindungen wurde außerdem die ELF berechnet. Sie ist für Werte von $\eta = 0,40$ (Cu_{0,89}TaTe₂ und CuNbTe₂) und $\eta = 0,30$ (Cu_{0,85}VTe₂) in den Abbildungen 70 - 72 dargestellt. Die ELF aller drei Verbindungen sind qualitativ ähnlich. Es befinden sich Attraktoren auf den M-M-Bindungen, welche mit Domänen benachbarter Te1-Atome verwachsen sind. Die η -Werte, bei denen erstmals Attraktoren sichtbar werden, nehmen von der Nb- über die Ta- zur V-Verbindung ab. Daraus lässt sich ein entsprechender Gang in den M-M-Bindungsstärken ableiten, der sich auch in den M-M-Bindungslängen widerspiegelt.



Abbildung 69: Auftragung der Gesamt-DOS und der partiellen und integrierten DOS für Cu-3d, V-3d, Nb-4d, Ta-5d, Te1-5p und Te2-5p von a) $Cu_{0,85}VTe_2$, b) $CuNbTe_2$ and c) $Cu_{0,89}TaTe_2$. Zur Vereinfachung basierten die Rechnungen auf einem Cu-Gehalt von x = 1, dem auch die Lage des eingezeichneten Fermi-Niveaus entspricht.



Abbildung 70: ELF von $Cu_{0,85}VTe_2$ für $\eta = 0,3$; die Cu- (türkis), V- (grau), Te1- (rot) und Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden; ELF-Attraktoren auf den V-V-Bindungen sind mit Te1-Domänen verschmolzen.



Abbildung 71: ELF von CuNbTe₂ für η = 0,4; die Cu- (türkis), Nb- (grau), Te1- (rot) und Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden; ELF-Attraktoren auf den Nb-Nb-Bindungen sind mit Te1-Domänen verschmolzen.



Abbildung 72: ELF von $Cu_{0,89}$ TaTe₂ für $\eta = 0,4$; die Cu- (türkis), Ta- (grau), Te1- (rot) und Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden; ELF-Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen sind mit Te1-Domänen verschmolzen.

Diese Abstände sind für CuNbTe₂ und Cu_{0,89}TaTe₂ kürzer als die M-M-Abstände in den entsprechenden Wirtverbindungen (siehe Tabelle 47). In Cu_{0,85}VTe₂ sind die Abstände etwas länger als in VTe₂, was die Sonderstellung von Cu_xVTe₂ unterstreicht. Abbildung 73 zeigt einen Ausschnitt der Ta-Zickzackkette mit den an den Mehrzentrenbindungen beteiligten Te1-Atomen, welche sich ober- und unterhalb der Ebene befinden, in der die Zickzackkette verläuft. Die Ta-Te1-Abstände sind zu ober- und unterhalb liegenden Te1-Atomen verschieden.

Die mittleren M-Te-Abstände liegen im Bereich derer der binären Verbindungen. In CuNbTe₂ beträgt der mittlere Nb-Te1-Abstand 2,775 Å. Er ist damit um 1,5 % kürzer als der derjenige in NbTe₂ (<d_{Nb-Te}> = 2,818 Å ^[161]). In Cu_{0,89}TaTe₂ (<d_{Ta-Te1}> = 2,804 Å) ist er um 0,1 % (<d_{Ta-Te}> (TaTe₂) = 2,801 Å) und in Cu_{0,85}VTe₂ (<d_{V-Te1}> = 2,75 Å) um 1,7 % (<d_{V-Te}> (VTe₂) = 2,704 Å ^[160]) verlängert.

Die Te-Te-Abstände sind in allen drei Verbindungen, mit Ausnahme des Te2-Te2-Abstands in $Cu_{0,85}VTe_2$, länger als die Abstände von 3,49 Å zwischen den Helices der Normaldruck-Modifikation von Tellur (α -Se-Typ).



Abbildung 73: Strukturmotiv von entlang [010] laufenden Ta-Ketten. Ober und unterhalb der Dreieckflächen befinden sich Te1-Atome, welche an Mehrzentrenbindungen mit den Ta-Atomen beteiligt sind.

Tabelle 47: Vergleich der M-M-Abstände (M = V, Nb, Ta) im Element, der Wirtverbindung MTe_2 und der Interkalationsverbindung Cu_xMTe_2 .

M-M	Abstand (Element M) [Å]	Abstand (MTe ₂) [Å]	Abstand (Cu _x MTe ₂) [Å]
V-V	2,621 [186]	3,3157 [161]	3,387(9) (x = 0,85)
Nb-Nb	2,864 ^[187]	3,3296 ^[162]	3,067(5) (x = 1,00)
Ta-Ta	2,863 [188]	3,3103 (Tabelle 39)	3,086(1) (x = 0,89)

3.2.3.8 Diskussion der Cu-Cu-Abstände

Auffällig sind die in allen drei Verbindungen relativ kurzen Cu-Cu-Abstände, die kleiner sind als der Cu-Cu-Abstand in elementarem Kupfer. Die Möglichkeit attraktiver Cu-Cu-Wechselwirkungen, seien es d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen oder kovalente Bindungen subvalenten Kupfers, wurde in der Literatur bislang umfangreich und kontrovers sowohl aus theoretischer ^[8, 9, 189-191], als auch experimenteller Sicht ^[192-196] diskutiert.

Die kurzen Cu-Cu-Abstände in den vorliegenden Verbindungen Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta) sind auf die Kantenverknüpfung der CuTe₄-Tetraeder zurückzuführen. Die ELF zeigt keine Attraktoren zwischen den Cu-Ionen, welche formal eine Zickzackkette bilden. Dass die Cu-Ionen überhaupt diese ungünstige Position einnehmen, lässt sich zum einen auf die Größe der Te-Ionen zurückführen, welche die Cu-Ionen sterisch voneinander abschirmen. Zum anderen tolerieren die Münzmetallionen kurze homoatomare Abstände eher als Alkalimetallionen, was auf attraktive d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen zurückgeführt wird. Diese sind zwar bei Kupfer weniger stark ausgeprägt als bei seinen schwereren Homologen Silber und Gold, jedoch sollte dies wenigstens zum Teil die repulsive Coulomb-Wechselwirkung kompensieren.

3.2.4 Chemisch transportiertes Cu_{0,30}NbTe₂ und Cu_{0,70}NbTe₂

3.2.4.1 Einleitung

Um zu ergründen, weshalb durch Interkalation von Cu in NbTe₂ eine Vollbesetzung der Cu-Lage erreicht werden kann und die von Tremel et al. durch chemischen Transport erhaltene Verbindung Cu_{0,69}NbTe₂ unterbesetzt ist, wurde die interkalierte Verbindung CuNbTe₂ mit I₂ transportiert und die erhaltenen Kristalle wurden strukturell untersucht. Außerdem konnten so die durch HRTEM-Untersuchungen gefundenen, inkommensurablen Überstrukturen von Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta) für den Fall M = Nb mit Einkristalldaten transportierter Phasen verglichen werden (siehe Kapitel 3.2.5.3).

Es wurden Kristalle der Zusammensetzung $Cu_{0,30}NbTe_2$ und $Cu_{0,70}NbTe_2$ in zwei verschiedenen Modifikationen gefunden. Zum einen wurde an $Cu_{0,70}NbTe_2$ die durch Interkalation erhaltene Struktur mit Nb-Einfach-Zickzackketten, wie sie für Einkristalle von $Cu_{0,69}NbTe_2$ beschrieben wurde ^[182], bestätigt, zum anderen wurde eine neue Modifikation $Cu_{0,30}NbTe_2$ gefunden, in welcher die im Nb-Teilgitter von NbTe₂ enthaltenen Nb-Doppel-Zickzackketten erhalten sind.

3.2.4.2 Synthese

Ca. 200 mg der vollbesetzten, über den Interkalationsweg dargestellten Verbindung CuNbTe₂ wurden zusammen mit 20 mg I₂ (p. a., Merck) in eine Quarzglasampulle (20 cm Länge, 1 cm Durchmesser) überführt und über die Gasphase rekristallisiert. Dazu wurde die Ampulle unter Kühlung in einer Trockeneis/Ethanol-Mischung evakuiert ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar), abgeschmolzen und in einem Röhrenofen mit einer Rate von 100 K/h auf 1223 K erhitzt und 100 h bei 1223 K gehalten. Danach wurde mit einer Rate von -100 K/h abgekühlt.

3.2.4.3 Strukturanalyse

wurden unter Verwendung eines SMART-APEX Die Beugungsdaten CCDRöntgendiffraktometers (Bruker AXS Inc., Madison) mit graphit-monochromatisierter MoKa-Strahlung aufgezeichnet. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm SAINT^[30] des SMART-Softwarepakets^[31] integriert und es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur (SADABS^[32]). Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem SHELXTL Softwarepaket [33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die experimentellen Details und die Strukturparameter mit ausgewählten Bindungsabständen und -winkeln für Cu_{0.30}NbTe₂ sind den Tabellen 48 -51, diejenigen für Cu_{0.70}NbTe₂ den Tabellen 52 - 55 zu entnehmen. Die Kristalle von Cu_{0.30}NbTe₂ sind systematische Mehrlinge. Es konnten nur Agglomerate aus sechs Individuen gefunden werden. Da mit der vorhandenen Software nicht alle sechs Individuen berücksichtigt werden konnten, wurden nur die Intensitäten von vier Individuen integriert.

Summenformel	$Cu_{0,30}NbTe_2$
Temperatur	298(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallabmessungen	$0,22 \cdot 0,12 \cdot 0,09 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	<i>a</i> = 19,333(3) Å
	b = 3,670(3) Å
	c = 7,3668(7) Å
	$\beta = 107,127(7)^{\circ}$
Volumen; Z	499,5(5) Å ³ ; 6
röntgenographische Dichte	$7,577 \text{ g/cm}^{3}$
Absorptionskoeffizient	$23,591 \text{ mm}^{-1}$
Anzahl der Individuen	6
Anzahl der integrierten Individuen	4
gemessener Thetabereich	2,20 bis 29,99°
Indexgrenzen	$-26 \le h \le 26, -5 \le k \le 5, -10 \le l \le 10$
gemessene Reflexe; unabhängige Reflexe	7212; 7219 [R(int) = -]
Vollständigkeit bis theta = 29,99°	99,9 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	7219/0/39
Goodness-of-fit an F ²	1,084
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 8,30 \%, wR_2 = 23,77 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 8,50 \%, wR_2 = 24,01 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$10,090 \text{ und } -4,783 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Tabelle 48: Experimentelle Details zur Einkristallröntgenbeugung an Cu_{0,30}NbTe₂.

der Restelektronendichte	
a) SADADS: Varsian 2 10 G. M. Shaldrick Dr	ukar AVS Ing Madison USA (2002)

a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Tabelle 49: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für $Cu_{0,30}$ NbTe₂. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	у	Z	U(eq)	SOF
Cu(1)	4i	0,2163(2)	0	0,4207(4)	0,022(1)	0,444(5)
Nb(1)	4i	0,1426	0	0,9980(1)	0,016(1)	1
Nb(2)	2b	0	1/2	0	0,029(1)	1
Te(1)	4i	0,2494(1)	0	0,7850(1)	0,015(1)	1
Te(2)	4i	0,0770(1)	1/2	0,7257(1)	0,014(1)	1
Te(3)	4i	0,0807(1)	0	0,2783(1)	0,019(1)	1

Tabelle 50: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für Cu_{0,30}NbTe₂, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	0,024(2)	0,031(2)	0,013(1)	0	0,009(1)	0
Nb(1)	0,017(1)	0,019(1)	0,011(1)	0	0,004(1)	0
Nb(2)	0,012(1)	0,068(1)	0,008(1)	0	0,003(1)	0
Te(1)	0,011(1)	0,017(1)	0,018(1)	0	0,005(1)	0
Te(2)	0,011(1)	0,016(1)	0,014(1)	0	0,004(1)	0
Te(3)	0,024(1)	0,016(1)	0,019(1)	0	0,008(1)	0

Tabelle 51: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Cu_{0,30}NbTe₂.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Nb(1)-Te(1)(2x)	2,884(1)
Nb(1)-Te(1)(1x)	2,936(1)
Nb(1)-Te(2)(2x)	2,739(1)
Nb(1)-Te(3)(1x)	2,675(1)
Nb(2)-Te(2)(1x)	2,8414(6)
Nb(2)-Te(2)(1x)	2,8415(6)
Nb(2)-Te(3)(4x)	2,849(1)
Cu(1)-Te(1)(1x)	2,570(3)
Cu(1)-Te(1)(2x)	2,588(2)
Cu(1)-Te(3)(1x)	2,520(3)
Nb(1)-Nb(1) (2x)	3,670(3)
Nb(2)-Nb(1) (4x)	3,316(1)
Nb(2)-Nb(2)(2x)	3,670(3)
Cu(1)-Cu(1)(2x)	2,353(4)
Te(1)-Nb(1)-Te(1) (2x)	77,78(3)

Te(1)-Nb(1)-Te(1)(1x)	79,04(6)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	81,70(3)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(1x)	94,77(5)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(1x)	94,78(5)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	159,38(4)
Te(1)-Nb(1)-Te(3)(2x)	89,30(3)
Te(1)-Nb(1)-Te(3)(1x)	163,16(4)
Te(2)-Nb(1)-Te(2)(1x)	84,13(6)
Te(2)-Nb(1)-Te(3)(2x)	110,43(3)
	· · · · ·
Te(2)-Nb(2)-Te(2)(1x)	180
Te(2)-Nb(2)-Te(3) (4x)	77,22(2)
Te(2)-Nb(2)-Te(3) (4x)	102,78(2)
Te(3)-Nb(2)-Te(3)(2x)	80,18(5)
Te(3)-Nb(2)-Te(3)(2x)	99,82(5)
Te(3)-Nb(2)-Te(3)(2x)	180,00(3)
Nb(2)-Nb(1)-Nb(2) (2x)	67,19(5)
Nb(2)-Nb(1)-Nb(2) (2x)	112,81(5)
Te(1)-Cu(1)-Te(1)(1x)	90,3(1)
Te(1)-Cu(1)-Te(1)(2x)	125,71(8)
Te(1)-Cu(1)-Te(3)(2x)	99,86(8)
Te(1)-Cu(1)-Te(3)(1x)	110,1(1)
Cu(1)-Cu(1)-Cu(1) (1x)	102,5(2)

Tabelle 52: Experimentelle Details zur Einkristallröntgenbeugung an Cu_{0,70}NbTe₂.

Summenformel	Cu _{0,70} NbTe ₂
Temperatur	273(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallabmessungen	$0,61 \cdot 0,18 \cdot 0,12 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	Hexagonal
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Elementarzelle	a = 6,6872(9) Å
	b = 3,7018(5)Å
	c = 7,324(1) Å
	$\beta = 107,270(2)^{\circ}$
Volumen; Z	$ 173,12(4) Å^3; 2$
röntgenographische Dichte	$7,951 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$25,682 \text{ mm}^{-1}$
gemessener Thetabereich	2,91 bis 34,93°
Indexgrenzen	$-10 \le h \le 10, -5 \le k \le 5, -11 \le l \le 11$
gemessene Reflexe; unabhängige Reflexe	2501; 801 [R(int) = 0,0421]
Vollständigkeit bis theta = 34,91°	94,7 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	801 / 0 / 27

Goodness-of-fit an F ²	1,192
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 3,71 \%, wR_2 = 10,47 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 3,74 \%, wR_2 = 10,51 \%$
Größtes Maximum und Minimum	2,480 und $-3,515 \text{ eÅ}^{-3}$
der Restelektronendichte	

a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Tabelle 53: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für $Cu_{0.70}$ NbTe₂. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)	Besetzung
Cu(1)	2e	0,6025(2)	1/4	0,0835(2)	0,019(1)	0,700(5)
Nb(1)	2e	0,8181(1)	1/4	0,5065(1)	0,010(1)	1
Te(1)	2e	0,4984(1)	1/4	0,7091(1)	0,011(1)	1
Te(2)	2e	0,0003(1)	1/4	0,2119(1)	0,012(3)	1

Tabelle 54: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für Cu_{0.70}NbTe₂, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	0,016(1)	0,030(1)	0,011(1)	0	0,003(1)	0
Nb(1)	0,008(1)	0,015(1)	0,008(1)	0	0,003(1)	0
Te(1)	0,009(1)	0,015(1)	0,010(1)	0	0,003(1)	0
Te(2)	0,015(1)	0,012(1)	0,008(1)	0	0,003(1)	0

Tabelle 55: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Cu_{0,70}NbTe₂.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Nb(1)-Te(1)(2x)	2,9004(6)
Nb(1)-Te(1)(1x)	2,9422(8)
Nb(1)-Te(2)(2x)	2,7692(6)
Nb(1)-Te(2)(1x)	2,7750(8)
Nb(1) - Nb(1) (2x)	3,0808(9)
Cu(1)-Te(1)(2x)	2,607(1)
Cu(1)-Te(1)(1x)	2,621(2)
Cu(1)-Te(2) (1x)	2,545(2)
Cu(1)-Cu(1)(2x)	2,410(2)
Te(1)-Nb(1)-Te(1)(2x)	75,67(2)
Te(1)-Nb(1)-Te(1) (1x)	79,31(2)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	81,26(2)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	89,70(2)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	93,82(1)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(2x)	156,89(3)
Te(1)-Nb(1)-Te(2)(1x)	160,85(3)
Te(2)-Nb(1)-Te(2) (1x)	83,89(2)

Te(2)-Nb(1)-Te(2)(2x)	112,49(2)	
Nb(1)-Nb(1)-Nb(1) (1x)	73,85(3)	
Te(1)-Cu(1)-Te(1)(1x)	90,47(5)	
Te(1)-Cu(1)-Te(1)(2x)	125,11(4)	
Te(1)-Cu(1)-Te(2)(2x)	101,99(4)	
Te(1)-Cu(1)-Te(2)(1x)	108,07(6)	
Cu(1)-Cu(1)-Cu(1) (1x)	100,4(1)	

3.2.4.4 Strukturbeschreibung

Für die Verbindungen Cu_xNbTe₂ existieren mindestens zwei verschiedene Modifikationen in Abhängigkeit von x. Alle interkalierten Verbindungen, die einen Homogenitätsbereich von 0,78 \leq x \leq 1 aufweisen, kristallisieren in der Modifikation, wie sie erstmals für die Zusammensetzung Cu_{0,69}NbTe₂ beschrieben ^[182] und auch in dieser Arbeit für Cu_{0,70}NbTe₂ durch Einkristallstrukturanalyse bestätigt wurde. Die Verbindung der Zusammensetzung Cu_{0,30}NbTe₂ kristallisiert jedoch in einer Modifikation, in der das Wirtsgitter durch die Interkalation nur sehr wenig verändert ist. So sind die in NbTe₂ enthaltenen Nb-Doppel-Zickzackketten nicht wie bei größeren Cu-Gehalten zu Einfach-Zickzackketten aufgebrochen. Die gewellten NbTe₂-Schichten sind lediglich derart gegeneinander verschoben, dass sich Lücken bilden, welche mit Cu-Ionen besetzt sind. Um diesen Sachverhalt zu quantifizieren, wird die Verschiebung der Schichten entlang [$\overline{1}$ 00] ($|\Delta a|$) und die Ausdehnung der Struktur senkrecht zu den Schichten ($\Delta \perp_{ab-Ebene}$) im Folgenden berechnet:

$$\left| \Delta a \right| = \left| c_{NbTe_2} \cdot \cos(\beta_{NbTe_2}) - c_{Cu_{0,30}NbTe_2} \cdot \cos(\beta_{Cu_{0,30}NbTe_2}) \right| = 4,4106 \text{ Å}$$

$$\Delta \perp_{ab-Ebene} = c_{Cu_{0,30}NbTe_{2}} \cdot \sin(\beta_{Cu_{0,30}NbTe_{2}}) - c_{NbTe_{2}} \cdot \sin(\beta_{NbTe_{2}}) = 0.36 \text{ \AA}$$

Die Verschiebung entlang [100] beträgt damit ca. ¹/₄ a, während sich die Schichten im Zuge der Interkalation um ca. 5,4 % aufweiten. Diese Aufweitung ist geringer als bei der Interkalation von Li in NbTe₂, wobei nach Interkalation eines Äquivalents Li eine Schichtaufweitung um 0,5 Å beobachtet wird ($\approx 7,5 \%$)^[179].

Das Muster der kantenverknüpften CuTe₄-Tetraeder stimmt mit der bislang bekannten Modifikation überein, jedoch sind die Abstände dieser Stränge untereinander in $Cu_{0,30}NbTe_2$ größer.



Abbildung 74: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu_{0,30}NbTe₂; die Cu-Lage ist voll besetzt gezeichnet; die Nb-Doppel-Zickzackketten sind durch graue Bindungen hervorgehoben.

In Cu_{0.30}NbTe₂ zeigt die Cu-Lage einen Besetzungsfaktor von 0,44. Aus einer Vollbesetzung würde die stöchiometrische Zusammensetzung "Cu_{2/3}NbTe₂" resultieren. Unter Zugrundelegung der Struktur von Cu_{0.30}NbTe₂ würden die Cu-Cu-Abstände nur 2,353(4) Å betragen, was im Vergleich zum Cu-Cu-Abstand in elementarem Cu von 2,56 Å um 8 % verkürzt wäre. Derart kurze Cu-Cu-Abstände sind aus der Literatur jedoch bereits bekannt und deswegen nicht auszuschließen ^[8, 9, 189-197]. Die strukturell begründete Grenze für das Auftreten der Modifikation von Cu_{0,30}NbTe₂ liegt bei einem maximalen Cu-Gehalt von 2/3. Um die tatsächliche Grenze abschätzen zu können, muss als weiterer Aspekt die VEK in Betracht gezogen werden. Wie bereits für TaTe₂ festgestellt wurde ^[162] und es auch für das zumindest bei RT isotype NbTe₂ der Fall ist, würde man für VEK(Nb) = 1 aufgrund einer Nb- d^1 -Konfiguration ein Auftreten von Nb-Nb-Hanteln erwarten. Das beobachtete Clustern in Nb-Doppel-Zickzackketten ist für eher eine Elektronenkonfiguration von d^{4/3} typisch ^[163]. Die VEK(Nb) in Cu_{0.30}NbTe₂ beträgt 1,30 und kommt diesem Wert sehr nahe. Für VEK(Nb) = 2 erwartet man hingegen Einfach-Zickzackketten ^[163], wie sie in Cu_xNbTe_2 für den minimalen Cu-Gehalt von x = 0,69 $(Cu_{0.69}NbTe_2, VEK(Nb) = 1,69)$ und maximalen Cu-Gehalt von x = 1 (CuNbTe_2, VEK(Nb)) = 2) vorliegen. Für beide Arten der Nb-Clusterung werden die zu erwartenden Verknüpfungsmuster bereits bei einer formal um 33 % kleineren VEK(Nb) beobachtet,

was auf die geringe Elektronegativität von Te und den damit erhöhten Elektronenübertrag von Te auf Nb zurückgeführt werden könnte ^[158].

Die Nb-Nb-Abstände in Cu_{0,30}NbTe₂ sind mit 3,316(1) Å geringfügig kürzer als in NbTe₂ (3,3296 Å ^[161]), was jedoch keine Aussage über die Unterschiede in den Bindungsstärken erlaubt. Daher wurden DFT-Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Code in der translationsgleichen Untergruppe $C \ 1 \ m \ 1$ (Nr. 8), welche die Vollbesetzung aller Lagen erlaubt, durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.4.5).

Zum Vergleich können die Alkalimetallinterkalate von NbTe2 herangezogen werden. Im Fall der Li- und Na-Interkalation in NbTe₂ werden nur diskrete Alkalimetallgehalte beobachtet ^[179]. So interkaliert NbTe₂ ohne Zwischenstufen ein ganzes Äquivalent Li, während für die Interkalation von Na die Stöchiometrien Na_{0.60}NbTe₂ und NaNbTe₂ gefunden werden ^[179]. Im Fall von LiNbTe₂ bleiben die Doppel-Zickzack-Ketten von der Interkalation unberührt, während in Na $_{0,60}$ NbTe $_2$ zunächst eine komplexe $\sqrt{27}a \times \sqrt{27}a$ -Überstruktur gefunden wird. NaNbTe₂ kristallisiert unverzerrt hexagonal. Diese bei den Alkalimetallinterkalaten gefundenen, verschiedenen Auswirkungen des Alkalimetallgehalts auf die Verzerrung des Wirtsgitters in Abhängigkeit der Art der Gastspezies wird zum einen auf eine unterschiedliche Aufweitung der Schichtabstände, zum anderen auf verschieden starke, kovalente Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Alkalimetall und Tellur zurückgeführt^[179].

In Analogie führt die Cu-Interkalation zum einen zur Aufweitung der Van-der-Waals-Lücken, was eine Te-Te-Wechselwirkung zwischen den NbTe₂-Schichten reduziert ^[158], zum anderen zu einer Cu-Te-Wechselwirkung, deren kovalenter Charakter aber eher gering ist, da kein ELF-Attraktor zwischen den Cu- und Te-Atomen in CuNbTe₂ gefunden wurde (vgl. Kapitel 3.2.3.7).

Beides hat zur Folge, dass der Elektronenübertrag von Te auf Nb verringert wird und damit dem Effekt des Ladungsübertrags von Cu auf Nb entgegenwirkt. Um die Frage beantworten zu können, ob die Erhöhung der formalen VEK(Nb) von 1 nach 4/3 auch zu einer Erhöhung der effektiven VEK(Nb) und damit einer Erhöhung der Nb-Nb-Bindungsstärken führt, wurde die Bandstruktur von Cu_{0,30}NbTe₂ berechnet und daraus abgeleitete Größen wie die –COHP- und –ICOHP-Werte, die einen Vergleich der Bindungsstärken erlauben, wurden analysiert.

Bezüglich der möglichen Stöchiometrien lässt sich abschließend feststellen, dass ein Auftreten in der Struktur von $Cu_{0,30}NbTe_2$ für Cu-Gehalte von $0 \le x \le 1/3$ und in der Struktur von $Cu_{0,70}NbTe_2$ für Cu-Gehalte von $2/3 \le x \le 1$ zu erwarten ist. Im Zwischenbereich 1/3 < x < 2/3 existieren möglicherweise keine entsprechenden Verbindungen.

3.2.4.5 Bandstrukturrechnung

Die Bandstruktur von $Cu_{0,30}NbTe_2$ wurde auf DFT-Grundlage mit dem TB-LMTO-ASA-Code berechnet (Abbildung 75).



Abbildung 75: Bandstruktur von Cu_{0,30}NbTe₂ in Cm mit Fatbands für a) Nb-4d-, b) Cu-4s- und 4p-, c) Te-5s- und d) Cu-3d-Zustände.

Die Cu-Unterbesetzung wurde durch Transformation der Struktur in die translationsgleiche Untergruppe *Cm* berücksichtigt, wodurch zwei zweizählige Cu-Lagen zur Verfügung stehen, von denen eine voll und eine nicht besetzt wurde. Die resultierende Struktur hat nur jeden zweiten Te₄-Tetraeder entlang den Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern mit Cu besetzt. Obwohl sich die Verbindung richtig in der Raumgruppe *C2/m* mit einer unterbesetzten Cu-Lage und damit statistischer Cu-Besetzung der Tetraeder beschreiben lässt, ist aufgrund der bereits diskutierten, kurzen Cu-Cu-Abstände von 2,353(4) Å bei Besetzung zweier benachbarter Tetraeder die energetisch ungünstigste Situation gegeben, wohingegen bei Besetzung jedes zweiten Tetraeders repulsive Wechselwirkungen minimiert sind. Durch das Herauslöschen einer Cu-Lage unterscheiden sich jedoch die Umgebungen der Nb-Atome der beiden äußeren Nb-Stränge der Doppel-Zickzackkette (Abbildung 76), was sich signifikant auf die Nb-Nb-Bindungen auswirkt (siehe Abbildung 77 und Tabelle 56).



Abbildung 76: Zwei Elementarzellen von Cu_{0,30}NbTe₂ in der Raumgruppe Cm mit zwei unabhängigen Cu-Lagen, wovon eine voll und eine nicht besetzt ist; Blick entlang [010]; gezeigt ist die besetzte Cu-Lage und daraus resultierende unterschiedliche Umgebungen von Nb1 und Nb2, symbolisiert durch Kreise mit Radien gemäß den Abständen zwischen den jeweiligen Nb- und Cu-Strängen.

Wie bereits in Kapitel 3.2.4.4 diskutiert, sind die jeweiligen Nb-Nb-Abstände in NbTe₂ und $Cu_{0,30}NbTe_2$ nur wenig verschieden. Die Bindungsstärke wird jedoch aufgrund der durch die Cu-Interkalation zusätzlich eingeführten Elektronen deutlich verstärkt, was aus der signifikanten Zunahme der –ICOHP-Werte geschlossen werden kann (siehe Abbildung 77).



Abbildung 77: –COHP und –ICOHP von $Cu_{0,30}$ NbTe₂ (a) Nb1-Nb1-, b)Nb1-Nb3-, c) Nb2-Nb2-, d) Nb2-Nb3- und e) Nb3-Nb3-Bindung) und NbTe₂ (f) Nb1-Nb1-, g) Nb1-Nb2- und h) Nb2-Nb2- Bindung).
Es sind zwei Auffälligkeiten festzustellen. Zum einen die sehr starke Zunahme (+ 105 %) des –ICOHP-Werts der Nb_m-Nb_m-Bindungen (Nb3-Nb3), welcher auch um 133 % größer ist als derjenige der Nb_a-Nb_a-Bindungen in den äußeren Strängen von Cu_{0,30}NbTe₂. Der Unterschied in den Nb_m-Nb_m- und Nb_a-Nb_a-Bindungen nimmt damit von NbTe₂ nach Cu_{0,30}NbTe₂ zu. Zum anderen ist dies der elektronische Unterschied von Nb1 und Nb2 in Cu_{0,30}NbTe₂. Die Besetzungen der s-, p- und d-Zustände und die –ICOHP-Werte der Nb_a-Nb_a-Bindungen unterscheiden sich kaum, jedoch ist der Unterschied von –ICOHP(Nb1-Nb3) und –ICOHP(Nb2-Nb3) und damit der jeweiligen Stärken der Nb_a-Nb_m-Bindungen zwischen Nb-Atomen der äußeren und der mittleren Nb-Stränge signifikant. Der zusätzliche Elektronenübertrag von Cu auf Nb überkompensiert demnach die mit der Aufweitung der Schichten verbundene Reduktion des Ladungsübertrags von Te auf Nb. Dass sich nach der Cu-Interkalation mehr Elektronen in Nb-Zuständen aufhalten, ist qualitativ richtig Tabelle 57 zu entnehmen.

Tabelle 56: Vergleich der –ICOHP-Werte am Fermi-Niveau für die Verbindungen $Cu_{0,30}$ NbTe₂ und NbTe₂ jeweils für Bindungen zwischen Nb-Atomen aus den äußeren Strängen (Nb_a) und dem mittleren Strang (Nb_m); die –ICOHP-Werte sind angegeben in eV/Bindung.

Bindung	NbTe ₂	–ICOHP (E _F)	Cu _{0,30} NbTe ₂	-ICOHP (E _F) (Δ zu NbTe ₂)
Nb _a -Nb _m	Nb1-Nb2	0,528	Nb1-Nb3	0,906 (+ 72 %)
			Nb2-Nb3	0,740 (+ 40 %)
Nb _a -Nb _a	Nb2-Nb2	0,151	Nb1-Nb1	0,217 (+ 44 %)
			Nb2-Nb2	0,212 (+ 40 %)
Nb _m -Nb _m	Nb1-Nb1	0,243	Nb3-Nb3	0,499 (+ 105 %)

Tabelle 57: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Nb-Lagen in NbTe₂ und Cu_{0.30}NbTe₂ für s-, p- und d-Zustände. Die IDOS sind angegeben in Zuständen/Zelle.

Atomsorte	IDOS(s)	IDOS(p)	IDOS(d)	IDOS
				(s+p+d)
NbTe ₂				
Nb1 _m	0,518	0,755	3,670	4,943
Nb2 _a	0,392	0,492	3,272	4,156
Cu _{0,30} NbTe ₂				
Nb1 _a	0,397	0,488	3,387	4,272
Nb2 _a	0,389	0,485	3,364	4,238
Nb3 _m	0,522	0,746	3,846	5,114

Zu beachten ist allerdings wie auch bei der Interpretation der –ICOHP-Werte der Ta-Ta-Bindungen in TaTe₂ (siehe Kapitel 3.2.2.5), dass bei der COHP nur Zweizentrenbindungen berücksichtigt werden. Beiträge der koordinierenden Te-Atome können zwar, wie auch bei TaTe₂, nicht vernachlässigt werden, da die wesentlichen Änderungen der Bindungssituation in TaTe₂ im Zuge des TT-Phasenübergangs jedoch auch von der – ICOHP richtig wiedergegeben werden, ist eine Argumentation auf dieser Grundlage auch bei der chemisch und strukturell ähnlichen Interkalationsverbindung Cu_{0,30}NbTe₂ zulässig.

3.2.5 HRTEM-Untersuchungen an interkaliertem Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta)

3.2.5.1 Einleitung

Aufgrund der synthesebedingten Polykristallinität der interkalierten Cu_xMTe_2 -Proben ist eine Strukturlösung bzw. -verfeinerung wie in Kapitel 3.2.3.4 beschrieben nur auf Grundlage von Pulverdaten möglich, was zu einem gemittelten Strukturbild der Probe führt. Einzig die Elektronenbeugung erlaubt es, ein lokales Bild über die Ordnung in einzelnen Kristalliten zu erhalten, da hierbei auf sehr kleine Probenbereiche fokussiert werden kann (Selected Area Electron Diffraction, SAED).

SAED-Untersuchungen an Cu_{0,87}VTe₂, CuNbTe₂ und Cu_{0,89}TaTe₂ zeigten, dass an vielen Stellen der Proben eine nicht kommensurable, ca. 4,2-fache Überstruktur entlang der [010]-Richtung vorliegt. Auch an einzelnen Individuen wurden Bereiche unterschiedlicher Ordnung gefunden. Die entsprechenden HRTEM-Aufnahmen zeichnen sich durch wellenartige Kontraste aus, wobei sich die entsprechenden Wellenberge in unterschiedlicher Richtung "ausbreiten". Ein einfaches Strukturmodell, welches auf der Auslenkung der M-Atome entlang der [010]-Richtung basiert, wurde durch Simulation als ein mögliches Modell zur Erklärung dieser Beobachtung bestätigt.

3.2.5.2 Experimentelles

HRTEM-Untersuchungen wurden mit einem Philips CM 30ST (300 kV, LaB₆-Kathode) Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Die Probe wurde fein vermörsert und in n-Butanol suspendiert. Ein perforiertes Kohlenstoff/Kupfer-Netz diente als Unterlage der Kristallite. Fouriertransformierte (FFTs) der HRTEM-Aufnahmen wurden mit Hilfe der Software Digital Micrograph 2.6.1 (*Gatan*) erstellt. Computersimulationen der HRTEM-Aufnahmen (Multislice-Formalismus) und SAED-Beugungsbilder (in kinematischer Näherung) wurden mit dem EMS-Programmpaket ^[40] (Defokuswert 70 Å, halber Belichtungswinkel: 1,2 mrad) durchgeführt. Alle Aufnahmen wurden mit einer Multiscan CCD-Kamera (*Software Digital Micrograph 3.6.1 (Gatan)*) erstellt. Die Energiedispersive Mikroanalyse (EDX) wurde im Scanning- und Nanoprobe-Modus des CM30ST-Transmissionselektronenmikroskops unter Verwendung eines Si/Li-EDX-Detektors (*Noran, Vantage System*) durchgeführt.

3.2.5.3 Ergebnisse und Diskussion

In der SAED konnten teilweise starke Abweichungen von der gemittelten Struktur beobachtet werden, welche im Rahmen der Untersuchung mit unterschiedlicher Häufigkeit vorkamen.

In den meisten Fällen wurde eine modulierte Struktur mit ausgeprägter Fehlordnung gefunden. Abbildung 78 (CuNbTe₂, Zonenachse [001]) zeigt SAED-Beugungsbilder, welche in verschiedenen Bereichen desselben Mikrokristalls aufgenommen wurden und auf strukturelle Abweichungen hindeuten. Alle untersuchten Proben zeichnen sich durch eine solche Fehlordnung aus. Das Beugungsbild in Abbildung 78 a, rechts, stimmt größtenteils mit den simulierten Beugungsbildern für die gemittelte Struktur überein. Zusätzlich zu den richtig beschriebenen Hauptreflexen sind jedoch systematische, schwache Überstrukturreflexe zu beobachten. In einem benachbarten Bereich desselben Kristalls (Abbildung 78, links) war die Intensität der Zusatzreflexe verstärkt und es zeigte sich das für eine modulierte Struktur typische Beugungsbild, mit breiten Reflexen auf $h \pm 7/4 l$. Der Modulationsvektor ($q \approx (1/4,2) \cdot b^*$) wurde in mehreren Orientierungen an verschiedenen Kristalliten bestimmt. Er zeigt ein schwaches, nicht kommensurables Verhalten. Die Intensität des Reflexes bei kleinerem Beugungswinkel stets höher ist. Die Intensität den Positionen h 1/2 l sind nicht signifikant.

In Ausnahmefällen war die ausgebildete Überstruktur kommensurabel. Die Beugungsbilder in Abbildung 78 b wurden an verschiedenen Kristallen von $Cu_{0,89}TaTe_2$ aufgenommen, wobei signifikante Intensitäten auf den Positionen *h 1/2 l* beobachtet (links, q = 0 1/4 0) wurden.



Abbildung 78: SAED-Beugungsbilder an a) Teilbereichen eines Kristallits von CuNbTe₂, Zonenachse [001], links: mit Satellitenreflexen (Pfeil), rechts: stark abgeschwächte Satellitenintensität; b) verschiedenen Kristalliten von Cu_{0,89}TaTe₂, links: Überstrukturreflexe, rechts: diffuse Streaks der Satellitenreflexe entlang [100]*.

Ebenfalls selten wurde eine eindimensionale Fehlordnung beobachtet. In Abbildung 78 b, rechts, ist die Intensität der Reflexe erneut geschwächt, da diese in Form von Streaks entlang [100]* verschmiert sind. Verkippungsexperimente zeigten, dass die diffuse Intensität strukturierten, diffusen Stäben entlang [100]* entspricht. Damit können die beobachteten Phänomene als Fehlordnung von schichtartigen Strukturmotiven entlang [100] interpretiert werden.

Im Allgemeinen konnten die verschiedenen Ordnungsgrade keinen großen, voneinander getrennten Kristallitbereichen mit scharfen Abgrenzungen zugeordnet werden, da ihre

relative Anordnung im Sinne einer fehlgeordneten Realstruktur zufällig ist. Diese Fehlordnung konnte auch im Realraum mit Hilfe des HRTEM demonstriert werden. Die Aufnahme in Abbildung 79 wurde in der Zonenachse [001] von CuNbTe₂ erstellt. Wie durch Fouriertransformation (FFT) gezeigt werden kann, korrespondieren die häufig beobachteten breiten Wellen (siehe markierte Bereiche) mit starken Satellitenreflexen im Beugungsbild.

Das Ausmaß der Modulation variiert und die FFTs quadratischer Bereiche ohne signifikante Wellenbildung zeigen nur schwache Intensitäten der Satellitenreflexe. Die simulierten HRTEM-Bilder in Abbildung 79 b, links, wurden auf der Basis des gemittelten Strukturmodells berechnet. Im Gegensatz zu den experimentellen HRTEM-Aufnahmen (Abbildung 79 b, Mitte und rechts) zeigen sie keine Anzeichen modulierter Motive. Mit Hilfe des HRTEM ließ sich eine weitere, interessante Eigenschaft der Realstruktur demonstrieren. Wie die FFTs der quadratischen Bereiche der Abbildung 79 b, Mitte und rechts, zeigen, ist die Ausbreitungsrichtung der Modulation nicht festgelegt (Abbildung 79 c).

Festgelegte Orientierungen der Satelliten-Reflexe in den SAED-Beugungsbildern wurden nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass lokale Änderungen der Modulation zufällig und auf nanoskopische Bereiche des Realkristalls beschränkt sind. SAED-Beugungsbilder von Kristalliten mit Beiträgen mehrerer Ausbreitungsrichtungen der Modulation sind durch Streaks der Satelliten-Reflexe gekennzeichnet (Fall der eindimensionalen Fehlordnung).



Abbildung 79: a) HRTEM-Aufnahme an CuNbTe₂, Zonenachse [001], Regionen mit starker Modulation sind markiert; b) links: simulierte Aufnahmen auf Grundlage des gemittelten Strukturmodells (Zonenachse [001], t = 2,2 nm, Defokuswerte 15 und – 25 nm), Mitte und rechts: HRTEM-Aufnahmen zweier verschiedener Modulationsrichtungen; c) FFTs quadratischer Bereiche aus den Abbildungen b Mitte und rechts; die Pfeile markieren die Richtung des Modulationsvektors.

Die EDX-Analysen zeigten keine signifikanten Stöchiometrieänderungen zwischen den unterschiedlich geordneten Bereichen der Kristallite. Eine variable Cu-Unterbesetzung kann damit nicht als Erklärung der Beobachtungen herangezogen werden. Außerdem treten dieselben Effekte sowohl bei den unterbesetzten Verbindungen $Cu_{0,87}VTe_2$ und $Cu_{0,89}TaTe_2$ als auch bei der vollbesetzten Verbindung CuNbTe₂ auf. Deshalb wurde eine Modellierung der Realstruktur auf displazive kommensurable Fälle beschränkt.

Verschiedene Amplituden und Richtungen der Modulation wurden getestet. Modulationen entlang [100] können ausgeschlossen werden, da die simulierten nicht im Einklang mit den beobachteten Beugungsbildern stehen. Im Gegensatz dazu stimmen Modelle auf Grundlage displaziver Komponenten entlang [010] relativ gut mit den experimentellen Daten überein, was den simulierten Beugungsbildern für [001] CuNbTe₂ in Abbildung 80 zu entnehmen ist.

Die HRTEM-Aufnahmen bestehen bei einem Defokuswert von $\Delta f = 0$ nm aus einer Anzahl schwarzer, kreisförmiger Punkte, welche entlang [010] aufgereiht sind. Deren Größe wurde mit Hilfe eines line-Scans untersucht. Es konnten Reihen mit jeweils zwei oder drei unterschiedlichen Objektgrößen gefunden werden. Die Punkte wurden mit den Lücken zwischen übernächsten Nb-Atomen in den a/b-Schichten der Realstruktur korreliert. Es wurde ein Strukturmodell entwickelt, in dem die Größen der Lücken durch unterschiedliche Verschiebungen der Nb-Atome entlang [010] in beiden Strängen der Zickzackkette angepasst werden können. Gemäß Abbildung 81 führen entsprechende Auslenkungen der Größenordnung 0,01 b und 0,015 b in [010]- und [010]-Richtung zu einer fast sinusförmigen Modulation der Bindungenlängen entlang der Nb-Zickzackkette. In den simulierten HRTEM-Bildern (Abbildung 80 b) zeigen sich breite Wellen, die durch die beschriebene Modulation im Modell hervorgerufen werden. Die unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen, wie sie in den HRTEM-Aufnahmen an Realkristalliten zu beobachten sind, können durch eine Verschiebung der modulierten (100)-Schichten gegeneinander entlang [010] simuliert werden, was auch zu einer Änderungen in der Ausrichtung der Satellitenreflexe im Beugungsbild führt. Dies ist schematisch in Abbildung 82 dargestellt.



Abbildung 80: a) simuliertes SAED-Beugungsbild (kinematische Näherung, [001]) für einen displaziv modulierten Kristall; b) Vergleich der experimentellen ([001]) und simulierten (t = 8,8 nm, Defokuswerte –25 und 0 nm) HRTEM-Aufnahmen für CuNbTe₂.



Abbildung 81: Zickzack-Kette von Nb-Atomen und Verschiebungen im Modell; Verschiebungen mit zwei verschiedenen Beträgen und Vorzeichen zusammen mit einer Nullverschiebung ermöglichen fünf verschiedene Kombinationsmöglichkeiten und vier verschiedenen Nb-Nb-Abständen entlang der Kette.



Abbildung 82: Verschiebung der (100)-Schichten im vorgeschlagenen Strukturmodell; dies führt zu der angedeuteten Änderung in der Ausbreitungsrichtung der Wellen im entsprechenden HRTEM-Bild (zur besseren Veranschaulichung sind die Cu- und Te-Atome nicht eingezeichnet).

Das beschriebene einfache Modell, welches die wesentlichen, an der Realprobe gemachten Beobachtungen in SAED und HRTEM in der Simulation richtig wiedergibt, muss aufgrund der Komplexität und des Vorhandenseins verschiedener Ordnungsphänomene in der Realprobe als nur ein mögliches Strukturmodell angesehen werden. Vereinfachend wurde auch auf eine Relaxation der Te- und Cu-Atome verzichtet, da jedes auf diese Weise erhaltene Modell nur als Strukturvorschlag angesehen werden kann und eine Strukturlösung aus Elektronenbeugungsdaten im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der fehlenden Quantifizierbarkeit der Reflexintensitäten nicht möglich war.

3.3 Elektrolysen mit kathodischer Auflösung von Übergangsmetalltelluriden

3.3.1 Einleitung

Elektrolysen lassen sich als Redoxreaktionen auffassen, bei denen die inerten Elektroden als Oxidations-(Elektronenakzeptor) oder Reduktionsmittel (Elektronendonator) fungieren. Damit ist eine Reihe von Vorteilen verbunden. Es können bei Bedarf nahezu beliebige Potentiale vorgeben werden, darunter auch solche, die mit chemischen Oxidations- oder Reduktionsmitteln nicht erreichbar sind. Zum anderen lässt sich über die Stromstärke bzw. Stromdichte eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit einstellen. Bei einer elektrochemisch durchgeführten Reaktion entstehen weniger Neben- und Abfallprodukte, da es keine abreagierten Oxidations- und Reduktionsmittel gibt, die die erwünschten Reaktionsprodukte verunreinigen könnten. Sofern die Darstellung eines gewünschten Produkts über eine Redoxreaktion möglich ist, bietet ein elektrochemischer Reaktionsweg bei entsprechender Reaktionsführung häufig den Vorteil, dass das Produkt in kristalliner Form anfällt. Die Konzentration der erzeugten Spezies im Elektrolyten nimmt bei einer Elektrolyse stetig zu, bis das Löslichkeitsprodukt der Verbindung überschritten und der Ostwald-Miers-Bereich [198] durchschritten ist. Es kommt zur spontanen Keimbildung und die Kristalle können kontrolliert wachsen.

In dieser Arbeit wurde die Absicht verfolgt, die Vorteile der Elektrolyse zu nutzen, um Verbindungen mit Polytellurid-Anionen durch deren kathodische Auflösung von Telluriden herzustellen. Versuche dieser Art wurden erstmals von Warren durchgeführt ^[199]. Elektrochemische Versuche mit anderen Elementen als Tellur gehen auf Zintl zurück ^[200]. Die Elektrolyse stellt eine elegante Alternative zum bisherigen Syntheseweg von Polytelluriden dar. Klassisch werden die Polytelluridanionen in zwei Schritten gewonnen. Zunächst werden Alkali- oder Erdalkalitelluride durch Reaktion der Elemente bei hohen Temperaturen dargestellt. Anschließend werden die Polytelluridanionen mit Lösungsmitteln aus diesen Verbindungen herausgelöst. Aus den erhaltenen Lösungen werden die entstandenen Polytelluridanionen mit geeigneten Gegenkationen kristallisiert (eine Übersicht gibt ^[201]). Haushalter et al. stellten auf elektrochemischem Weg mehrere neue Polytelluridverbindungen dar ^[202-205], wobei u. a. als reines Polytellurid-Anion die Darstellung von Te_{12}^{2-} gelang ^[206]. Außerdem wurden Kristallstrukturen von Verbindungen mit neuen Hauptgruppenmetallpolytellurid-Anionen von Ga^[207], In^[208], As ^[209] und Sb^[210] aufgeklärt. In Verbindung mit Übergangsmetallen waren die Versuche weniger erfolgreich. So konnte als einziges Übergangsmetallpolytellurid-Anion Au₃Te₄^{3–} durch die kathodische Auflösung von AuTe₂ abgefangen werden^[211]. Als Lösungsmittel kam in allen Fällen Ethylendiamin (*en*) zum Einsatz. Dieses Lösungsmittel eignet sich allgemein hervorragend, Zintlanionen aus ihren Alkali- bzw. Erdalkaliverbindungen herauszulösen, so wurde die Kristallisation vieler dieser Verbindungen erst durch den Wechsel von NH₃ zu *en* als Lösungsmittel möglich (vgl.^[212]).

3.3.2 Experimentelles

Alle Experimente wurden galvano- bzw. potentiostatisch mit Zellspannungen von 2 - 4 V Zeitraum von 48 h durchgeführt. Unter Verwendung über einen von Übergangsmetalltelluriden wie CuTe, "AgTe", MnTe₂, ZrTe₅, TaTe₂ konnte die Bildung einer weinroten Spezies an der Kathode beobachtet werden. Verbindungen, die nicht in tellurärmere, binäre Verbindungen abgebaut werden können, wie Cu2Te und Ag2Te, gaben unter denselben Bedingungen keine derartige weinrote Spezies in die Lösung ab. Bei tellurreicheren Verbindungen verblieb als Kathodenrest stets eine tellurärmeres Tellurid. Im Falle von Elektrolysen ausgehend von "AgTe", konnten Einkristalle von Stützit (Ag₇Te₄) aus dem Kathodenrest isoliert werden. Als Anodenmaterial wurden oxidierbare Metalle wie Cu, Ni (Bildung von schwerlöslichem NiI₂ bei Verwendung von Iodiden als Elektrolyte) und Sn, verschiedene Fulvalene (Tetrathiafulvalen TTF, Bis-(ethylendithio)tetrathiafulvalen BEDT-TTF und 4,4'-Diphenyl-tetrathiafulvalen DP-TTF) oder reine Kohlenwasserstoffe wie Pyren, Perylen und Azulen verwendet. Es wurde die Eignung einer Vielzahl von Leitsalzen mit unterschiedlich großen Kationen, die gebildeten Polytelluridanionen abzufangen, untersucht. Die Versuche wurden größtenteils in getrocknetem Acetonitril und weniger häufig in en durchgeführt. Acetonitril hat den Vorteil, dass es sich wesentlich inerter als das stark basische und korrosive en verhält und auch ein größeres Potentialfenster aufweist. Wie gezeigt werden konnte, lassen sich die je nach Konzentration wein- bis schwarzroten Polytelluridanionen auch aus Acetonitril-Lösungen darstellen. Einen Überblick über die durchgeführten Experimente gibt Tabelle 58.

Tabelle 58: Überblick über die durchgeführten Experimente mit den entsprechenden Kombinationen von Kathoden- und Anodenmaterial, Elektrolyt und weitere Zusätze und der jeweiligen Zellspannung; außerdem ist vermerkt, ob die Bildung einer weinroten Polytelluridspezies beobachtet wurde; gs = galvanostatisch.

Kathode	Anode	Elektrolyt	Zellspannung	Weinrot-Färbung
Cu ₂ Te	Cu	E1	gs 0,01 mA (\approx 1,3 V)	nein
	Ni	E4	gs 0,5 mA	-
	Pyren	E11 +	2 - 5 V	nein
		Schwesinger-		
		Salz		
		I		1
Cu7Te5	TTF	E2	$2V \rightarrow 3V \rightarrow 4V$	ab 4V
, ,	Pervlen	E11 +	2 - 5 V	nicht feststellbar
		Schwesinger-		
		Salz		
CuTe	Sn	E1	gs 0.3 mA (≈ 1.25 V)	ia
		21	8 ⁰ 0 , 0 m 1 (1 , 20 1)	J ⁴
АдаТе	Ni	E3	$gs 0.1 \text{ mA} (\approx 0.8 \text{V}) \rightarrow$	nein
			$0.3 \text{ mA} (\approx 1.3 \text{V}) \rightarrow 0.5$	
			$mA \approx 20V$	
			IIII (² 2,0 V)	
АоТе	Cu	E1	$\approx 0.8 \text{ V}$	ia
	Pyren	E2	2V	ja: steigt nach ohen
	Pervlen	E2 F2	2V 2V	ja, storgt naon obon
	Decacyclen	E2 F2	2 V 2 V	ja
	Pervlen	E2 F2	2 V 2 V	ja ia
	TTF	E2 E2	2 V 2V	ja
	TTF	E2 F2	2V 2V	ja ia
	Dervlen	E2 E6	2V	ja
	TTF	E6	2V 2V	ja ja: sinkt nach unten
	TTE	E0 E7	2V 2V	Bildung von Stützit
	111			Einkristall
	Со	E8	2V	ja
	Pyren	E9	2V	ja, aber schwach
	Pyren	E10	2V	ja; schnelle
				Zersetzung
	BED-TTF	E11	2 - 4,5 V	ja; zögerliches
				Einsetzen
	Pyren	E11 +	3 - 5 V	ja, zögerliches
		Schwesinger-		Einsetzen
		Salz		
				1
ZrTe ₅	ZrTe ₅	E1	gs 0,3 mA (≈ 1,5 V)	ja
	Au	E1	3,6 V	ja
	DP-TTF	E2	gs 0,05 mA	ja
	TTF	E4	gs 0,5 mA \rightarrow 1,0 mA	ab 1,5 mA
			\rightarrow 1,5 mA (\approx 2,5 V)	
	TTF	E5	gs 0,5 mA \rightarrow 1,0 mA	nein
			$(\approx 3.3 \text{ V}) \rightarrow 1.5 \text{ mA}$ (\approx	

Elektrolysen mit kathodischer Auflösung von Übergangsmetall-telluriden

			3,7 V)	
	BED-TTF	E5	$2V \rightarrow 3V$	nein
MnTe ₂	MnTe ₂	E1	gs 0,3 mA (≈ 4 V)	ja (zu Beginn)
	Ni	E2	gs 1 mA (≈ 2,6 - 2,9 V)	ja (zu Beginn)
TaTe ₂	Ni	E2	gs 0,5 mA	ja
	TaTe ₂	E3	gs 0,01 - 0,03 mA (≈	ja
			3,95 V)	

 $E1 = 0,1 \text{ M} \text{ n-Bu}_4\text{NPF}_6 \text{ in } CH_3CN$

E 2 = Ph_4PI gesättigt in CH_3CN ; $Ph_{-} = C_6H_{5-}$

E 3= 0,1 M KPF₆ / 0,015 M 18-Krone-6 in CH₃CN

 $E 4 = 0,1 M (n-C_6H_{13})_4 NI in CH_3CN$

E 5 = Me₄NClO₄ ges. (< 0,1 M) in CH₃CN

 $E 6 = 0,1 M (n-C_7H_{15})_4 NI in CH_3 CN$

E 7 = 0,1 M $(n-C_5H_{12})_4$ NI in CH₃CN

 $E 8 = 0,1 M (n-C_3H_7)_4 NI in CH_3CN$

 $E 9 = 0,1 M Ph_4PBr in CH_3CN$

E 10 = 0,1 M Ph₄PCl in CH₃CN

E 11 = Ph₄PI gesättigt in CH₃CN

Schwesinger-Salz =

Tetrakis[tris(dimethylamino)phosphoranylidenamino]phosphoniumchlorid

Bei allen Elektrolysen fanden die Zellen des Typs I und II Anwendung (Abbildung 6). Die Elektrolyte wurden nach erfolgter Elektrolyse über mehrere Tage bis Wochen stehen gelassen. Einkristalle neuer Verbindungen konnten aus Elektrolyten mit Ph₄PI als Leitsalz isoliert werden. Abbildung 83 zeigt das Anfangsstadium einer Elektrolyse in *en* und die Bildung weinroter Polytelluridanionen.



Abbildung 83: Elektrolysezelle des Typs II mit dem Aufbau AgTe(oben)/(Ph₄P)I in Ethylendiamin/TTF(unten); gezeigt ist die Anfangsphase der Elektrolyse; die Bildung einer weinroten Spezies an der Kathode (oben) ist zu erkennen.

3.3.3 Cyclovoltammetrie

Das Herauslösen der weinroten Polytelluridspezies aus AgTe wurde elektrochemisch mit Hilfe der Cyclovoltammetrie verfolgt. Dazu wurde zum einen eine Zelle des Typs I mit dem Aufbau Perylen/(Ph₄PI ges. in *en)/*"AgTe" gewählt, während "AgTe" mit der Gegenelektrode und Perylen mit der Arbeitselektrode verbunden wurde. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 mV/s. Es zeigte sich ein nicht reversibler Reduktionsschritt bei ca. 0,5 V, der mit der Bildung der Polytelluridspezies korreliert.

Zum anderen wurde in einer Zelle des Typs II mit dem Aufbau Perylen/(Ph₄PI ges. in CH₃CN)/"AgTe" ein Cyclovoltammogramm mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen. Dabei zeigt sich ein vergleichbares Maximum bei ca. 0,4 V, während auch im Reduktionszweig eine schwach ausgeprägte Reduktionsstufe bei ca. –2,4 V zu beobachten ist (Abbildung 85). Als Referenz kann der Wert 0,9 V des Standardreduktionspotentials von einfach positiv geladenem Perylen gegen das Redoxpaar I₃-/I₂ in Acetonitril herangezogen werden ^[213].



Abbildung 84: Cyclovoltammogramm, gemessen an einem Zellaufbau Perylen/(Ph₄PI ges. in en)/"AgTe" (Zelltyp I).



Abbildung 85: Cyclovoltammogramm, gemessen an einem Zellaufbau Perylen/(Ph₄PI ges. in CH_3CN)/"AgTe" (Zelltyp II).

3.3.4 $(Ph_4P)2[TeI_4] \cdot 2 CH_3CN$

3.3.4.1 Synthese

 $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN$ wurde aus Elektrolysen unter Verwendung von "AgTe" oder Ta_2Te_3 als Kathoden-, BEDT-TTF (98 %, Sigma-Aldrich) oder Perylen (zur Synthese, Merck) als Anodenmaterial und Ph₄PI in Acetonitril als Elektrolyt bei einer Zellspannung von 2 V isoliert.

"AgTe" wurde aus Ag (2,2903 g, Pulver, 99,9 %, VWR) und Te (2,7092 g, Stücke, 99,999 %, Aldrich) im molaren Verhältnis 1 : 1 in einer Quarzglasampulle dargestellt. Die Edukte wurden zuvor fein vermörsert und unter Vakuum (dynamischer Druck $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ mbar) eingeschmolzen. Die Ampulle wurde in einem Röhrenofen mit einer Rate von 500 K/h auf 1173 K erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und mit einer Rate von –100 K/h abgekühlt.

Ta₂Te₃ wurde aus Ta (973,5 mg, Pulver, < 0,042 mm, > 99 %, Merck) und Te (1,0297 g, Stücke, 99,999 %, Aldrich) im molaren Verhältnis 2 : 3 erhalten. Dazu wurden die Edukte fein vermörsert und unter Vakuum (dynamischer Druck $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ mbar) in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen. Diese wurde in einem Röhrenofen mit einer Rate von 100 K/h auf 623 K erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend weiter mit einer Rate von 100 K/h auf 1223 K erhitzt. Die Ampulle wurde 120 h auf dieser Temperatur gehalten, bevor sie mit –100 K/h abgekühlt wurde.

Als Elektrolyt diente eine gesättigte Lösung von Ph₄PI (99,9 %, Acros) in Acetonitril (> 99,5 %, Merck; über 3 Å-Molekularsieb getrocknet). Die Elektrolysen wurden bei einer Spannung von 2 V über einen Zeitraum von 48 h durchgeführt. Die Kristalle wuchsen im Kathoden- (Zelltyp I) bzw. im gemeinsamen Elektrodenraum (Zelltyp II) in Form von rotschwarzen Quadern.

3.3.4.2 Kristallstrukturanalyse und –beschreibung

Die Beugungsdaten wurden unter Verwendung eines *SMART-APEX CCD* Röntgendiffraktometers (*Bruker AXS Inc., Madison*) mit graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung gesammelt. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm *SAINT* ^[30] des *SMART*-Softwarepakets ^[31] integriert, worauf eine empirische Absorptionskorrektur (*SADABS*^[32]) folgte. Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem *SHELXTL* Softwarepaket^[33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden zunächst nach der Standardprozedur des Programms für sp²- und sp³-hybridisierte C-Atome aufgespührt und für alle an Phenylringe gebundene H-Atome frei verfeinert.

Die experimentellen Details sind Tabelle 59, die Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und ausgewählte Abstände und Winkel den Tabellen 60 - 62 zu entnehmen.Die Temperaturfaktoren der C- und N-Atome der Acetonitrilmoleküle (C1, C2, N1) sind im Vergleich zu den Temperaturfaktoren der anderen C-Atome der Struktur ca. um 200 - 300 % erhöht. Daraus lässt sich eine Fehlordnung der Solvensmoleküle bzw. eine Unterbesetzung der entsprechenden Lagen ableiten.

Summenformel	$(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN$
Temperatur	273(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Elementarzelle	a = 14,636(3) Å
	b = 7,691(2) Å
	c = 22,879(5) Å
	$\beta = 96,401(4)^{\circ}$
Volumen	2559,4(9) Å ³
Ζ	2
röntgenographische Dichte	1,811 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$3,092 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,60 \cdot 0,56 \cdot 0,24 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	1,79 bis 28,09°
Indexgrenzen	$-18 \le h \le 19, -10 \le k \le 10, -30 \le l \le 29$
gemessene Reflexe	21382
unabhängige Reflexe	5968 [R(int) = 0,0353]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	95,8 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	5968 / 0 / 358
Goodness-of-fit an F^2	1,088
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,18 \%, wR_2 = 10,53 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 7,76 \ \%, \ wR_2 = 11,59 \ \%$
Größtes Maximum und Minimum	1,103 und $-0,559 \text{ eÅ}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 59: Experimentelle Details zur Strukturanalyse von $(Ph_4P)_2Tel_4 \cdot 2 CH_3CN$.

a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Atom	Lage	X	y	Z	U(eq)
I(1)	4e	0,6387(1)	0,0039(1)	0,6048(1)	0,056(1)
I(2)	4e	0,3458(1)	0,9863(1)	5753(1)	0,061(1)
Te(1)	2b	0,5	0	0,5	0,042(1)
P(1)	4e	0,9968(1)	0,7900(2)	0,3129(1)	0,037(1)
N(1)	4e	0,1622(6)	0,5501(10)	0,4823(3)	0,108(2)
C(1)	4e	0,2387(7)	0,5332(9)	0,4794(3)	0,080(2)
C(2)	4e	0,3347(6)	0,5121(9)	0,4765(4)	0,093(2)
C(11)	4e	0,9929(3)	0,9106(6)	0,2455(2)	0,038(1)
C(12)	4e	0,761(4)	0,0897(7)	0,2436(3)	0,050(1)
C(13)	4e	0,9717(4)	0,1763(7)	0,1908(3)	0,059(2)
C(14)	4e	0,9822(4)	0,0899(8)	0,1399(3)	0,055(1)
C(15)	4e	0,0001(4)	0,9127(8)	0,1412(3)	0,051(1)
C(16)	4e	0,0059(3)	0,8247(7)	0,1939(2)	0,045(1)
C(21)	4e	0,8957(3)	0,6572(6)	0,3130(2)	0,038(1)
C(22)	4e	0,8536(4)	0,6364(9)	0,3631(3)	0,058(2)
C(23)	4e	0,7793(4)	0,5249(9)	0,3640(3)	0,070(2)
C(24)	4e	0,7496(4)	0,4312(9)	0,3146(3)	0,066(2)
C(25)	4e	0,7919(4)	0,4498(8)	0,2644(3)	0,058(2)
C(26)	4e	0,8641(4)	0,5626(7)	0,2635(3)	0,047(1)
C(31)	4e	0,0945(3)	0,6482(6)	0,3157(2)	0,037(1)
C(32)	4e	0,1771(4)	0,7114(7)	0,3009(3)	0,051(1)
C(33)	4e	0,2529(4)	0,6026(8)	0,3040(3)	0,055(2)
C(34)	4e	0,2457(4)	0,4346(8)	0,3212(3)	0,056(2)
C(35)	4e	0,1642(4)	0,3703(8)	0,3358(3)	0,059(2)
C(36)	4e	0,0880(4)	0,4767(7)	0,3337(3)	0,051(1)
C(41)	4e	0,0054(3)	0,9377(6)	0,3731(2)	0,041(1)
C(42)	4e	0,929(4)	0,0405(7)	0,3825(3)	0,052(1)
C(43)	4e	0,9376(5)	0,1649(8)	0,4264(3)	0,062(2)
C(44)	4e	0,0208(5)	0,1886(9)	0,4591(3)	0,068(2)
C(45)	4e	0,0940(5)	0,0873(9)	0,4514(3)	0,061(2)
C(46)	4e	0,0874(4)	0,9605(7)	0,4088(2)	0,048(1)
H(1)	4e	0,3683	0,5872	0,5048	0,139
H(2)	4e	0,3490	0,5415	0,4378	0,139
H(3)	4e	0,3517	0,3935	0,4851	0,139
H(12)	4e	0,997(4)	0,146(7)	0,280(3)	0,07(2)
H(13)	4e	0,96(3)	0,294(7)	0,191(2)	0,05(2)
H(14)	4e	0,98(4)	0,154(8)	0,108(3)	0,06(2)
H(15)	4e	0,007(4)	0,857(8)	0,107(3)	0,07(2)
H(16)	4e	0,021(3)	0,705(7)	0,196(2)	0,05(2)
H(22)	4e	0,87(4)	0,693(8)	0,396(3)	0,07(2)
H(23)	4e	0,754(5)	0,510(8)	0,401(3)	0,09(2)
H(24)	4e	0,701(4)	0,354(8)	0,315(2)	0,07(2)
H(25)	4e	0,775(4)	0,385(8)	0,233(3)	0,07(2)
H(26)	4e	0,890(3)	0,573(6)	0,229(2)	0,04(1)
H(32)	4e	0,183(3)	0,816(6)	0,290(2)	0,03(1)

Tabelle 60: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN, U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Elektrolysen mit kathodischer Auflösung von Übergangsmetall-telluriden

H(33)	4e	0,304(4)	0,647(7)	0,293(2)	0,06(2)
H(34)	4e	0,293(3)	0,362(6)	0,321(2)	0,04(1)
H(35)	4e	0,156(4)	0,255(9)	0,343(3)	0,09(2)
H(36)	4e	0,031(4)	0,438(7)	0,341(2)	0,05(2)
H(42)	4e	0,881(4)	0,023(6)	0,359(3)	0,05(2)
H(43)	4e	0,887(4)	0,234(7)	0,432(3)	0,07(2)
H(44)	4e	0,021(4)	0,259(9)	0,485(3)	0,09(2)
H(45)	4e	0,144(5)	0,110(9)	0,474(3)	0,09(2)
H(46)	4e	0,135(3)	0,893(6)	0,405(2)	0,04(1)

Tabelle 61: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für (Ph₄P)₂Tel₄ · 2 CH₃CN, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2 h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	0,047(1)	0,058(1)	0,061(1)	0,003(1)	-0,005(1)	-0,004(1)
I(2)	0,049(1)	0,074(1)	0,062(1)	-0,004(1)	0,011(1)	-0,004(1)
Te(1)	0,038(1)	0,035(1)	0,051(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
P(1)	0,032(1)	0,035(1)	0,043(1)	-0,001(1)	0,004(1)	0,000(1)
N(1)	0,105(6)	0,116(6)	0,105(6)	-0,040(4)	0,022(5)	-0,007(5)
C(1)	0,103(6)	0,078(5)	0,058(4)	-0,019(3)	0,014(4)	0,000(4)
C(2)	0,100(6)	0,099(6)	0,080(5)	-0,007(4)	0,014(4)	0,003(5)
C(11)	0,033(2)	0,036(2)	0,045(3)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,002(2)
C(12)	0,059(3)	0,041(3)	0,050(3)	-0,006(3)	0,009(3)	0,001(2)
C(13)	0,073(4)	0,038(3)	0,066(4)	0,009(3)	0,008(3)	0,009(3)
C(14)	0,061(4)	0,051(3)	0,051(4)	0,014(3)	0,005(3)	0,001(3)
C(15)	0,048(3)	0,057(3)	0,048(4)	0,002(3)	0,011(3)	0,001(3)
C(16)	0,045(3)	0,040(3)	0,049(3)	0,002(2)	0,006(2)	0,002(2)
C(21)	0,029(2)	0,041(2)	0,043(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,000(2)
C(22)	0,046(3)	0,077(4)	0,049(4)	0,002(3)	0,003(3)	-0,013(3)
C(23)	0,053(3)	0,101(5)	0,058(4)	0,009(4)	0,018(3)	-0,020(3)
C(24)	0,044(3)	0,071(4)	0,081(5)	0,007(4)	0,003(3)	-0,018(3)
C(25)	0,053(3)	0,057(3)	0,064(4)	-0,013(3)	0,002(3)	-0,011(3)
C(26)	0,040(3)	0,050(3)	0,051(3)	-0,004(2)	0,010(2)	-0,001(2)
C(31)	0,033(2)	0,038(2)	0,040(3)	-0,001(2)	0,003(2)	0,003(2)
C(32)	0,045(3)	0,043(3)	0,067(4)	0,002(3)	0,011(3)	-0,002(2)
C(33)	0,034(3)	0,065(4)	0,068(4)	-0,001(3)	0,014(3)	0,000(3)
C(34)	0,046(3)	0,059(3)	0,062(4)	0,000(3)	0,006(3)	0,021(3)
C(35)	0,060(4)	0,043(3)	0,076(4)	0,006(3)	0,010(3)	0,011(3)
C(36)	0,038(3)	0,054(3)	0,061(4)	0,008(3)	0,011(2)	0,000(2)
C(41)	0,041(3)	0,038(2)	0,043(3)	-0,001(2)	0,007(2)	-0,002(2)
C(42)	0,052(3)	0,055(3)	0,049(3)	-0,006(3)	0,005(3)	0,010(3)
C(43)	0,076(4)	0,053(3)	0,057(4)	-0,008(3)	0,016(3)	0,010(3)
C(44)	0,098(5)	0,051(3)	0,055(4)	-0,014(3)	0,016(4)	-0,016(4)
C(45)	0,066(4)	0,065(4)	0,051(4)	-0,007(3)	0,003(3)	-0,023(3)
C(46)	0,045(3)	0,047(3)	0,052(3)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,007(2)

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Te(1)-I(1)(2x)	2,9637(6)
Te(1)-I(2)(2x)	2,9898(6)
C(11)-P(1) (1x)	1,795(5)
C(21)-P(1) (1x)	1,799(5)
C(31)-P(1) (1x)	1,793(4)
C(41)-P(1) (1x)	1,780(5)
C(1)-N(1)(1x)	1,14(1)
C(1)-C(2)(1x)	1,42(2)
C(11)-C(12) (1x)	1,399(7)
C(12)-C(13) (1x)	1,374(8)
C(13)-C(14) (1x)	1,366(8)
C(14)-C(15)(1x)	1,387(8)
C(15)-C(16)(1x)	1,378(7)
C(16)-C(11)(1x)	1,384(7)
C(21)-C(22)(1x)	1,369(7)
C(22)-C(23)(1x)	1,386(8)
C(23)-C(24)(1x)	1,37(1)
C(24)-C(25)(1x)	1,372(9)
C(25)-C(26)(1x)	1,370(8)
C(26)-C(21)(1x)	1,382(7)
C(31)-C(32)(1x)	1,381(7)
C(32)-C(33)(1x)	1,384(7)
C(33)-C(34)(1x)	1,358(9)
C(34)-C(35)(1x)	1,366(8)
C(35)-C(36)(1x)	1,380(7)
C(36)-C(31)(1x)	1,388(7)
C(41)-C(42)(1x)	1,405(7)
C(42)-C(43)(1x)	1,383(8)
C(43)-C(44)(1x)	1,369(9)
C(44)-C(45)(1x)	1,352(9)
C(45)-C(46)(1x)	1,375(8)
C(46)-C(41)(1x)	1,385(7)
I(1)-Te(1)-I(1) (1x)	180,0
I(1)-Te(1)-I(2)(2x)	88,42(2)
I(1)-Te(1)-I(2)(2x)	91,58(2)
I(2)-Te(1)-I(2) (1x)	180,00(2)
C(11)-P(1)-C(21)(1x)	110,4(2)
C(11)-P(1)-C(31) (1x)	107,1(2)
C(11)-P(1)-C(41) (1x)	109,1(2)
C(21)-P(1)-C(31) (1x)	107,9(2)
C(31)-P(1)-C(41) (1x)	111,9(2)
C(12)-C(11)-P(1) (1x)	121,6(4)
C(16)-C(11)-P(1) (1x)	119,4(4)

Tabelle 62: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $(Ph_4P)_2Tel_4 \cdot 2 CH_3CN$.

Elektrolysen mit kathodischer Auflösung von Übergangsmetall-telluriden

C(22)-C(21)-P(1)(1x)	121,0(4)
C(26)-C(21)-P(1) (1x)	119,8(4)
C(32)-C(31)-P(1) (1x)	119,6(4)
C(36)-C(31)-P(1) (1x)	120,6(4)
C(42)-C(41)-P(1) (1x)	119,3(4)
C(46)-C(41)-P(1) (1x)	121,2(4)
N(1)-C(1)-C(2)(1x)	179,3(9)

Bis(tetraphenylphosphonium)tetraiodotellurat(II)-Acetonitril (1/2), $(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2$ CH₃CN, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur lässt sich als pseudokubisch-innenzentrierte Packung von TeI₄^{2–}-Ionen beschreiben (Abbildung 86).



Abbildung 86: Kristallstruktur von $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN$ mit eingezeichneter Elementarzelle.

Die Te-I-Abstände liegen mit 2,9637(6) - 2,9898(6) Å im Bereich der Abstände, wie sie in anderen Verbindungen mit TeI_4^{2-} -Ionen gefunden werden (vgl. $d_{\text{Te-I}}((\text{Et}_4\text{N})_2\text{TeI}_4) = 2,985(1)$ Å ^[214]; Et- = C₂H₅-). Die I(1)- und I(2)-Atome schließen mit dem Te-Atom jeweils Winkel von 180° ein, während diese I(1)-Te(1)-I(2)-Einheiten gegeneinander leicht

verkippt sind, woraus sich I(1)-Te(1)-I(2)-Winkel von 88,42(2) und 91,58(2)° ergeben. Die Ph_4P^+ -Ionen weisten von einem idealen Teraederwinkel (109,5°) leicht abweichende C-P-C-Winkel im Bereich 107,1 - 111,9° auf.

Te hat in den $\text{TeI}_4^{2^-}$ -Ionen die Oxidationsstufe +2. Da die Kristalle sowohl auf der Kathode als auch auf der Glaswand in größerer Entfernung zur Kathode gefunden wurden, ist es wahrscheinlich, dass die $\text{TeI}_4^{2^-}$ -Ionen durch Reaktion von $\text{Te}_n^{2^-}$ und Γ entstanden sind. Möglicherweise ist dieser Reaktion eine Disproportionierung von Tellur vorgeschaltet.

3.3.5 $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$

3.3.5.1 Synthese

 $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ wurde unter Verwendung von "AgTe" (zur Darstellung siehe Kapitel 3.3.4.1) als Kathoden- und TTF (Aldrich) als Anodenmaterial in Zellen des Typs I erhalten.

Als Elektrolyt wurde eine gesättigte (Ph_4P)I-Lösung (99,9 %, Acros) in Acetonitril (> 99,5 %, Merck; über 3 Å-Molekularsieb getrocknet) verwendet. Es wurde 48 h bei einer Zellspannung von 2 V elektrolysiert. Die Kristalle wuchsen in Form langer, silber-weiß transparenter Nadeln parallel zur Kathodenoberfläche auf.

3.3.5.2 Kristallstrukturanalyse und -beschreibung

Die Beugungsdaten wurden unter Verwendung eines *SMART-APEX CCD* Röntgendiffraktometers (*Bruker AXS Inc., Madison*) mit graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung gesammelt. Die Reflexintensitäten wurden mit dem Unterprogramm *SAINT* ^[30] des *SMART*-Softwarepakets ^[31] integriert, worauf eine empirische Absorptionskorrektur (*SADABS* ^[32]) folgte. Die Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit dem *SHELXTL* Softwarepaket ^[33] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden zunächst nach der Standardprozedur des Programms für sp²- und sp³-hybridisierte C-Atome aufgespührt und für alle an Phenylringe gebundene H-Atome frei verfeinert. Die experimentellen Details für die Messung von $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ sind Tabelle 63, die Atomkoordinaten, anisotropen Auslenkungsparameter und ausgewählte Abstände und Winkel den Tabellen 64 - 66 zu entnehmen.Die Temperaturfaktoren der C- und N-Atome der Acetonitrilmoleküle (C25, C26, N1) sind im Vergleich zu den Temperaturfaktoren der anderen C-Atome der Struktur erhöht. Daraus lässt sich wie im Fall von $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2$ CH₃CN eine Fehlordnung der Solvensmoleküle bzw. eine Unterbesetzung der entsprechenden Lagen ableiten.

Summenformel	$(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Elementarzelle	a = 15,616(2) Å
	b = 7,0424(7) Å
	c = 26,237(3) Å
	$\beta = 91,700(2)^{\circ}$
Volumen	2884,1(5) Å ³
Ζ	4
röntgenographische Dichte	$2,250 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$4,640 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,51 \cdot 0,10 \cdot 0,05 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,61 bis 28,09°
Indexgrenzen	$-19 \le h \le 19, -9 \le k \le 9, -34 \le l \le 34$
gemessene Reflexe	24002
unabhängige Reflexe	6736 [R(int) = 0,0330]
Vollständigkeit bis Theta = 28,09°	95,9 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	6736 / 0 / 380
Goodness-of-fit an F ²	1,192
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 6,57 \%, wR_2 = 15,20 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 7,19 \%$, $wR_2 = 15,60 \%$
Größtes Maximum und Minimum	1,103 und $-0,559 \text{ eÅ}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 63: Experimentelle Details zur Strukturanalyse von $(Ph_4P)[Ag_2l_3] \cdot CH_3CN$.

a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Tabelle 64: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) für	
(Ph ₄ P)[Ag ₂ I ₃] · CH ₃ CN, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tenso	rs

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ag(1)	4e	0,1443(1)	0,5372(1)	0,7854(1)	0,075(1)
Ag(2)	4e	0,1383(1)	0,0384(2)	0,7855(1)	0,086(1)
I(1)	4e	0,2071(1)	0,3019(1)	0,7016(1)	0,049(1)

I(2)	4e	0,0133(1)	0,7781(1)	0,7497(1)	0,063(1)
I(3)	4e	0,1037(1)	0,2899(1)	0,8647(1)	0,061(1)
P(1)	4e	0,7509(1)	0,4727(2)	0,9094(1)	0,033(1)
N(1)	4e	0,4657(9)	0,298(2)	0,9440(6)	0,138(6)
C(1)	4e	0,7321(4)	0,3255(9)	0,9636(2)	0,036(1)
C(2)	4e	0,6654(6)	0,356(2)	0,9951(3)	0,054(2)
C(3)	4e	0,6586(9)	0,246(2)	0,0385(4)	0,080(3)
C(4)	4e	0,7162(8)	0,106(2)	0,0494(4)	0,076(3)
C(5)	4e	0,7829(7)	0,073(2)	0,0177(3)	0,062(2)
C(6)	4e	0,7918(5)	0,181(2)	0,9747(3)	0,051(2)
C(7)	4e	0,7695(4)	0,3190(9)	0,8565(2)	0,036(1)
C(8)	4e	0,8457(5)	0,319(2)	0,8311(3)	0,044(2)
C(9)	4e	0,8572(6)	0,189(2)	0,7915(3)	0,059(2)
C(10)	4e	0,7935(6)	0,067(2)	0,7778(3)	0,057(2)
C(11)	4e	0,7175(6)	0,067(2)	0,8030(3)	0,054(2)
C(12)	4e	0,7049(5)	0,189(2)	0,8422(3)	0,047(2)
C(13)	4e	0,6614(4)	0,6260(9)	0.8963(3)	0.037(1)
C(14)	4e	0,6460(5)	0,772(1)	0,9302(3)	0,047(2)
C(15)	4e	0,5774(5)	0,893(2)	0,9219(3)	0,054(2)
C(16)	4e	0,5247(5)	0,871(2)	0,8792(3)	0,053(2)
C(17)	4e	0,5404(5)	0,729(2)	0,8454(3)	0,053(2)
C(18)	4e	0,6080(5)	0,606(2)	0,8539(3)	0,046(2)
C(19)	4e	0,8424(4)	0,6200(9)	0,9222(3)	0,038(1)
C(20)	4e	0,8875(5)	0,614(2)	0,9689(3)	0,049(2)
C(21)	4e	0,9574(6)	0,730(2)	0,9765(4)	0,064(3)
C(22)	4e	0,9852(5)	0,849(2)	0,9388(4)	0,064(2)
C(23)	4e	0,9402(6)	0,856(2)	0,8926(4)	0,059(2)
C(24)	4e	0,8684(5)	0,742(2)	0,8842(3)	0,051(2)
C(25)	4e	0,4173(7)	0,318(2)	0,9130(5)	0,075(3)
C(26)	4e	0,3530(8)	0,341(2)	0,8744(5)	0,090(3)
H(2)	4e	0,627(5)	0,43(2)	0,987(3)	0,05(2)
H(3)	4e	0,618(8)	0,25(2)	0,054(5)	0,08(4)
H(4)	4e	0,718(6)	0,04(2)	0,074(4)	0,07(3)
H(5)	4e	0,817(7)	0,9(2)	0,026(4)	0,08(3)
H(6)	4e	0,839(7)	0,16(2)	0,954(4)	0,10(4)
H(8)	4e	0,882(4)	0,40(1)	0,839(3)	0,03(2)
H(9)	4e	0,904(6)	0,12(2)	0,778(3)	0,05(2)
H(10)	4e	0,797(5)	0,0(2)	0,752(3)	0,05(2)
H(11)	4e	0,682(6)	0,00(2)	0,792(3)	0,05(2)
H(12)	4e	0,659(6)	0,19(2)	0,859(3)	0,06(3)
H(14)	4e	0,684(6)	0,80(2)	0,958(3)	0,06(2)
H(15)	4e	0,569(5)	0,99(2)	0,942(3)	0,05(2)
H(16)	4e	0,477(6)	0,96(2)	0,873(3)	0,07(3)
H(17)	4e	0,508(5)	0,72(2)	0,818(3)	0,05(2)
H(18)	4e	0,617(5)	0,52(2)	0,833(3)	0,04(2)
H(20)	4e	0,872(5)	0,53(2)	0,991(3)	0,05(2)
H(21)	4e	0,981(8)	0,72(2)	0,000(5)	0,09(4)
H(22)	4e	0,036(6)	0,93(2)	0,945(4)	0,07(3)

			_••	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	A (11	T TI (1)	1 1 1
HIEVTROLUCEN r	nit kathodiceher	Autiocung von	Libergangemetal	L_felluriden
			UTREPAILSSIIRE	
		110000000000000000000000000000000000000	e e e gangeme eau	
		0	0 0	

H(23)	4e	0,958(5)	0,93(2)	0,868(3)	0,04(2)
H(24)	4e	0,840(6)	0,75(2)	0,853(4)	0,07(3)
H(26A)	4e	0,3637	0,2561	0,8467	0,135
H(26B)	4e	0,3538	0,4697	0,8623	0,135
H(26C)	4e	0,2980	0,3136	0,8880	0,135

Tabelle 65: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
I(1)	0,044(1)	0,046(1)	0,056(1)	0,997(1)	0,999(1)	0,000(1)
I(2)	0,051(1)	0,061(1)	0,076(1)	0,998(1)	0,99(1)	0,014(1)
I(3)	0,059(1)	0,059(1)	0,064(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,993(1)
Ag(1)	0,071(1)	0,074(1)	0,079(1)	0,020(1)	0,002(1)	0,012(1)
Ag(2)	0,069(1)	0,096(1)	0,094(1)	0,983(1)	0,991(1)	0,007(1)
P(1)	0,031(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,000(1)	0,001(1)	0,999(1)
N(1)	0,13(2)	0,107(9)	0,17(2)	0,945(9)	0,94(1)	0,055(8)
C (1)	0,038(3)	0,036(3)	0,034(3)	0,001(2)	0,000(2)	0,995(3)
C(2)	0,056(5)	0,048(4)	0,057(5)	0,003(4)	0,019(4)	0,004(4)
C(3)	0,101(9)	0,070(6)	0,073(7)	0,010(5)	0,045(7)	0,996(6)
C(4)	0,13(1)	0,053(5)	0,044(5)	0,018(4)	0,005(5)	0,989(6)
C(5)	0,077(6)	0,053(5)	0,055(5)	0,010(4)	0,983(4)	0,995(4)
C(6)	0,051(4)	0,048(4)	0,054(4)	0,005(3)	0,999(3)	0,002(3)
C(7)	0,037(3)	0,038(3)	0,034(3)	0,999(2)	0,000(2)	0,001(3)
C(8)	0,040(4)	0,048(4)	0,045(4)	0,992(3)	0,999(3)	0,002(3)
C(9)	0,053(5)	0,070(6)	0,054(5)	0,002(4)	0,013(4)	0,012(4)
C(10)	0,079(6)	0,052(4)	0,042(4)	0,992(4)	0,005(4)	0,011(4)
C(11)	0,065(5)	0,041(4)	0,054(4)	0,993(3)	0,996(4)	0,991(4)
C(12)	0,046(4)	0,044(4)	0,052(4)	0,999(3)	0,011(3)	0,996(3)
C(13)	0,033(3)	0,034(3)	0,046(3)	0,003(3)	0,004(3)	0,998(3)
C(14)	0,047(4)	0,043(4)	0,051(4)	0,995(3)	0,996(3)	0,001(3)
C(15)	0,057(5)	0,042(4)	0,065(5)	0,988(4)	0,006(4)	0,006(3)
C(16)	0,039(4)	0,050(4)	0,070(5)	0,006(4)	0,004(3)	0,011(3)
C(17)	0,032(4)	0,071(5)	0,056(5)	0,003(4)	0,991(3)	0,002(3)
C(18)	0,044(4)	0,051(4)	0,043(4)	0,99(3)	0,001(3)	0,004(3)
C(19)	0,032(3)	0,034(3)	0,047(4)	0,997(3)	0,001(3)	0,004(2)
C(20)	0,052(4)	0,047(4)	0,049(4)	0,002(3)	0,994(3)	0,000(3)
C(21)	0,050(5)	0,061(5)	0,081(7)	0,001(5)	0,973(5)	0,997(4)
C(22)	0,043(4)	0,056(5)	0,093(7)	0,998(5)	0,99(4)	0,983(4)
C(23)	0,058(5)	0,052(4)	0,069(5)	0,007(4)	0,005(4)	0,985(4)
C(24)	0,049(4)	0,049(4)	0,056(5)	0,004(3)	0,999(3)	0,99(3)
C(25)	0,065(6)	0,058(5)	0,103(8)	0,984(5)	0,002(6)	0,016(5)
C(26)	0,088(8)	0,081(7)	0,100(8)	0,021(6)	0,987(6)	0,006(6)

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ag(1)-I(1)(1x)	2,945(1)
Ag(1)-I(1) (2x)	2,988(1)
Ag(1)-I(2)(1x)	2,7981(9)
Ag(1)-I(3)(1x)	2,7983(9)
Ag(2)-I(1)(2x)	2,944(1)
Ag(2)-I(1)(1x)	3,095(2)
Ag(2)-I(2) (2x)	2,819(2)
Ag(2)-I(3)(1x)	2,795(2)
P(1)-C(1)	1,791(6)
P(1)-C(7)	1,790(6)
P(1)-C(13)	1,790(7)
P(1)-C(19)	1,791(7)
N(1)-C(25)	1,10(2)
C(1)-C(2)	1,37(1)
C(2)-C(3)	1,39(2)
C(3)-C(4)	1,36(2)
C(4)-C(5)	1,37(2)
C(5)-C(6)	1,37(2)
C(6)-C(1)	1,41(1)
C(7)-C(8)	1,38(1)
C(8)-C(9)	1,40(2)
C(9)-C(10)	1,36(2)
C(10)-C(11)	1,38(2)
C(11)-C(12)	1,36(2)
C(12)-C(7)	1,40(1)
C(13)-C(14)	1,39(1)
C(14)-C(15)	1,38(2)
C(15)-C(16)	1,38(2)
C(16)-C(17)	1,37(2)
C(17)-C(18)	1,38(2)
C(18)-C(13)	1,38(1)
C(19)-C(20)	1,40(1)
C(20)-C(21)	1,38(2)
C(21)-C(22)	1,38(2)
C(22)-C(23)	1,38(2)
C(23)-C(24)	1,39(2)
C(24)-C(19)	1,39(1)
C(25)-C(26)	1,42(2)

Tabelle 66: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$.

Ag(1)-I(1)-Ag(1)	122,74(2)
Ag(1)-I(1)-Ag(2)	71,10(3)
Ag(1)-I(1)-Ag(2)	80,21(3)
Ag(1)-I(2)-Ag(2)	77,89(3)
Ag(2)-I(1)-Ag(1)	83,44(3)
Ag(2)-I(1)-Ag(1)	73,06(3)
Ag(2)-I(1)-Ag(2)	123,93(2)
Ag(2)-I(3)-Ag(1)	77,85(3)
I(1)-Ag(1)-I(1)	99,28(3)
I(1)-Ag(2)-I(1)	96,90(3)
I(2)-Ag(1)-I(1)	110,30(3)
I(2)-Ag(1)-I(1)	102,57(3)
I(2)-Ag(1)-I(3)	116,54(3)
I(2)-Ag(2)-I(1)	103,16(3)
I(2)-Ag(2)-I(1)	113,86(3)
I(3)-Ag(1)-I(1)	106,99(3)
I(3)-Ag(1)-I(1)	119,73(3)
I(3)-Ag(2)-I(1)	103,13(4)
I(3)-Ag(2)-I(1)	116,67(3)
I(3)-Ag(2)-I(2)	120,86(4)
C(1)-P(1)-C(7)	107,4(3)
C(1)-P(1)-C(13)	110,9(3)
C(1)-P(1)-C(19)	109,6(3)
C(7)-P(1)-C(13)	111,1(3)
C(7)-P(1)-C(19)	110,4(3)
C(13)-P(1)-C(19)	107,5(3)
C(2)-C(1)-P(1)	122,3(6)
C(6)-C(1)-P(1)	117,5(5)
C(8)-C(7)-P(1)	122,5(5)
C(12)-C(7)-P(1)	117,9(5)
C(14)-C(13)-P(1)	118,3(5)
C(18)-C(13)-P(1)	122,9(5)
C(20)-C(19)-P(1)	121,7(6)
C(24)-C(19)-P(1)	118,3(5)
N(1)-C(25)-C(26)	178(2)

Die Struktur von (Tetraphenylphosphonium)triiododiargentat(I)-Acetonitril (1/1), (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN, lässt sich als Packung von eindimensionalen, unendlichen Ag₂I₃⁻⁻ Strängen, bestehend aus entlang [010] kantenverknüpften Ag₂I₆-Doppeltetraedern, beschreiben (Abbildungen 87 - 88). Die Stränge entsprechen damit keinem Ausschnitt aus der γ - bzw. β -AgI-Modifikation (Zinkblende- bzw. Wurtzit-Typ; eckenverknüpfte

Tetraeder). I(1) ist an vier Ag-Ionen gebunden, I(2) und I(3) jeweils an zwei. Daher sind die I(1)-Ag-Abstände länger als die I(2)-Ag- bzw. I(3)-Ag-Abstände.



Abbildung 87: Kristallstruktur von $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ mit eingezeichneter Elementarzelle; die zu unendlichen $\stackrel{1}{\infty}$ - $Ag_2I_3^-$ -lonen kantenverknüpften AgI_4 -Tetraeder sind in einem der beiden dargestellten Stränge als Polyeder gezeichnet.



Abbildung 88: Blick entlang der c-Achse auf einen Ausschnitt von $\stackrel{1}{\infty}$ - $Ag_2I_3^-$ -Ionen in $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$; gezeigt sind die thermischen Schwingungsellipsoide (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %).

Die Ag_2I_3 -Stränge sind durch Ph_4P^+ -Kationen und Acetonitril-Solvensmoleküle voneinander getrennt. Jeder Strang ist von sechs weiteren Strängen entsprechend einer pseudohexagonalen Stabpackung benachbart (Abbildung 89).



Abbildung 89: Blick entlang der $\stackrel{1}{\infty}$ - $Ag_2I_3^-$ -Ionen in (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN; jeder Strang ist entsprechend einer pseudohexagonalen Stabpackung von sechs weiteren Strängen benachbart.

Die Abstände liegen im nm-Bereich. Geht man von der Schwerpunktachse der Stränge aus, so haben diese zueinander Abstände von 15,226(2) bis 15,616(3) Å. Wählt man die kürzesten I-I-Abstände zwischen den Strängen, so liegen diese im Bereich von 8,430(1) bis 12,550(1) Å (siehe Abbildung 90). Die erste bekannte Verbindung mit einem $\stackrel{1}{\sim}$ -Ag₂I₃⁻-Ion ist CsAg₂I₃ ^[215-217]. Von den anorganisch-organischen Hybridmaterialien sind bislang nur alkylsubstituierte Ammonium- ^[218-222] und Sulfoniumverbindungen ^[223] bekannt. Aufgrund der Größe der Ph₄P⁺-Ionen sind die $\stackrel{1}{\sim}$ -Ag₂I₃⁻-Stränge in (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN nach allen Seiten am weitesten voneinander entfernt (siehe Abbildung 90). Die kürzesten Abstände der Schwerpunktachsen betragen in (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN ca. 15,2 Å, während sich die kürzesten I-I-Abstände zwischen den Strängen auf ca. 8,4 Å belaufen. In

den beiden Verbindungen mit den bislang größten Kationen, $Et_4NAg_2I_3$ ^[219] bzw. [DodMe₂S]₂Ag₂I₃ ^[223] (Dod = Dodecyl-), liegen die kürzesten Abstände der Schwerpunktachsen bei ca. 11,1 bzw. 9,1 Å, während die kürzesten I-I-Abstände ca. 6,7 bzw. 4,8 Å betragen.



Abbildung 90 Abstände der Schwerpunktachsen der einzelnen $\stackrel{1}{\infty}$ - $Ag_2I_3^-$ -Stränge (schwarz) in (Ph_4P)[Ag_2I_3] · CH_3CN und die kürzesten Abstände zwischen I-Ionen benachbarter Stränge (violett).

Die Bildung von $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ ist aufgrund der hohen Stabilität von AgI zunächst unerwartet. Die bei der elektrochemischen Synthese herrschenden Bedingungen ermöglichen die Bildung einer anionischen Silberiodid-Spezies, da die Konzentration der Ag-Ionen bei der Auflösung von "AgTe" nur sehr langsam zunimmt. Durch den hohen Überschuß an I-Ionen in der gesättigten Ph_4PI-Lösung werden alle an der Kathodenoberfläche gebildeten Ag-Ionen direkt von I-Ionen komplexiert. Aufgrund der unendlichen eindimensionalen Ausdehnung der $\stackrel{1}{\sim}$ -Ag_2I_3⁻-Ionen sind diese im Elektrolyten nicht löslich und fallen mit den ebenfalls in hoher Konzentration vorhandenen Ph_4P^+ -Kationen aus. Diese sind aufgrund ihrer Größe und einfach positiven Ladung gut geeignet, eine pseudo-hexagonal dichte Stabpackung der $\stackrel{1}{\sim}$ -Ag₂I₃⁻-Ionen zu begünstigen.

4 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Interkalationschemie zweier wichtiger Verbindungsklassen untersucht. Zum einen die Silberinterkalationsverbindungen von Nickel- und Nickelcobaltschichtoxiden und zum anderen die Kupferinterkalationsschichtverbindungen von Ditelluriden der fünften Nebengruppe. In beiden Verbindungsklassen wurden physikalisch-chemische Eigenschaften untersucht, die aktuell sowohl in der chemischen als auch physikalischen Festkörperforschung von großem Interesse sind. Experimentelle Untersuchungen wurden durch theoretische Rechnungen ergänzt. Außerdem wurden neue Verbindungen durch kathodische Auflösung von Übergangsmetalltelluriden in selbst entwickelten Elektrolysezellen erhalten und strukturell charakterisiert.

2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₃Ni₃O₄, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Verbindungen 2H-AgNiO₂ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(3) und c = 12,2369(1) Å), Ag₃Ni₂O₄ ($P6_3/mmc$ (Nr. 194), a = b = 2,93653(2) (Nr. 194), a = 1,936 (Nr.

2,9331(6) und c = 28,313(9) Å) und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ($R\bar{3}m$ (Nr. 166), a = b = 2,92213(2) und c = 24,1573(4) Å) synthetisiert. Außerdem wurde die Jahn-Teller-verzerrte TT-Phase von Ag₂NiO₂ strukturell aufgeklärt (*C*2/*m* (Nr. 12), a = 5,0488(7), b = 2,9149(4) und c = 8,205(1) Å, $\beta = 101,836(4)^{\circ}$).

Die Nickelschichtoxide sind aufgrund ihres Magnetismus interessant, da sie in einem trigonalen Gitter einen antiferromagnetischen Phasenübergang zeigen, die Spins der ungepaarten Elektronen an den Ni³⁺-Zentren sich also nicht so anordnen können, dass alle benachbarten Spins antiparallel ausgerichtet sind (frustrierte magnetische Spingitter). Im Rahmen einer Kooperation mit R. Coldea (Universitäten Oxford und Bristol) konnte an einem in dieser Arbeit erstmals hergestellten 2H-Polytyp von AgNiO₂ durch Neutronenbeugung eine magnetische Überstruktur aufgedeckt werden, die sich mit den beiden Vektoren q₁ = (1/6, 1/6, 0) und q₂ = (1/2, 0, 0) beschreiben lässt ^[116]. Es liegen vermutlich antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen übernächsten Ni³⁺-Zentren vor, was ungewöhnlich ist, da dies normalerweise zwischen nächsten Nachbarn beobachtet wird. 2H-AgNiO₂ zeigt den antiferromagnetischen Phasenübergang bei T_N = 22 K, Ag₂NiO₂ bei T_N = 56 K.

Neben dieser Eigenschaft bei tiefen Temperaturen weisen die Silbernickeloxide als eine weitere Besonderheit metallische Leitfähigkeit auf. Bei Ag₂NiO₂ ist dies zum größten Teil auf die Doppelschichten subvalenten Silbers zurückzuführen. Bei dem im Delafossit-Typ kristallisierenden 3R- und 2H-AgNiO₂ mit Ag-Einfachschichten muss das metallische Verhalten in Verbindung mit den NiO₂-Schichten stehen, da alle anderen Ag-Delafossite Halbleiter sind. Die NiO₂⁻-Schichten weisen sowohl in 2H-AgNiO₂ als auch Ag₂NiO₂ über den gesamten untersuchten Temperaturbereich physikalische Eigenschaften auf, die auf eine komplexe Wechselwirkung zwischen Spin- und Orbitalordnung zurückzuführen sind. Daraus resultiert ein zweiter Phasenübergang bei $T_s = 260 \text{ K} (\text{Ag}_2\text{NiO}_2) \text{ bzw. } T_s = 320 - 100 \text{ K}$ 365 K (2H-AgNiO₂). Bei Ag₂NiO₂ handelt es sich um einen Jahn-Teller-Phasenübergang. Unterhalb T_s ist Ag₂NiO₂ monoklin verzerrt (*C*2/*m*). Der Übergang wurde außerdem in der magnetischen Suszeptibilität, im spezifischen elektrischen Widerstand und in der Wärmekapazität nachgewiesen. 2H-AgNiO₂ zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit der Einkristallröntgenbeugung und der Röntgen- bzw. Neutronenbeugung an Pulverproben keine strukturelle Verzerrung, jedoch ist der Phasenübergang in der DSC scharf mit einer Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlexperiment definiert (T = 354 K (Abkühlexperiment), T = 358 K (Aufheizexperiment)). In der inversen magnetischen Suszeptibilität ist ein breiter Phasenübergangsbereich zwischen 320 - 365 K festzustellen. Auch der Übergang im spezifischen Widerstand zwischen zwei Bereichen metallischen Verhaltens ist ausgedehnt. Zwischen 325 K und 365 K ist dp/dT < 0. Die Leitfähigkeit der Phase bei T = 365 K ist höher als bei T = 325 K.

Um die beiden Phasenübergänge in 2H-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ besser zu verstehen, wurde nach Möglichkeiten einer strukturellen Variation gesucht. Dies gelang zum einen durch diadochen Ersatz von Ni³⁺ durch Co³⁺ in den Verbindungen AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂, zum anderen durch Variation der MO₂⁻-Schichtabstände unter Erhalt der Ni-Oxidationsstufe. Letzteres ist nur aufgrund der Besonderheit von Silber möglich, bereitwillig subvalente Zustände anzunehmen. So konnte der mittlere NiO₂-Schichtabstand durch Interkalation eines halben Äquivalents Silber in der neuen Verbindung Ag₃Ni₂O₄ im Vergleich zu 2H-AgNiO₂ um 0,96 Å aufgeweitet werden. Im Fall der Interkalation eines ganzen Äquivalents Silber in 3R-AgNiO₂ konnten die Schichten unter Bildung von Ag₂NiO₂ um 1,91 Å aufgeweitet werden. In dem auf die Verbindungen 2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ (T_N = 21 K, T_S = 250 K), Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ (T_N = 35 K, T_S = 235 K) anwendbaren Modell liegen bei T < T_N NiO₂⁻⁻ bzw. Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂⁻⁻Schichten mit komplexer zweidimensionaler Ordnung vor, die untereinander antiferromagnetisch koppeln. Der Austausch von Ni³⁺ gegen Co³⁺ führt zur Ausdünnung der Spins in der Schichtebene, wodurch die langreichweitige Wechselwirkung in der Ebene und die Nettomagnetisierung einer Schicht abnehmen. Dies hat zur Folge, dass bei gleichem Schichtabstand die Stärke der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Schichten ebenfalls abnimmt. Durch Interkalation eines zweiten Ag-Äquivalents nimmt die Anzahl der Ladungsträger zwischen den Schichten deutlich zu, wodurch das Ausmaß der antiferromagnetischen Kopplung entlang der Stapelrichtung erhöht wird. T_N wird im Zuge der Interkalation größer. Im Gegenzug erhöht sich die Streuung der Ladungsträger durch Elektronenkorrelation, was sich in einer Erhöhung der effektiven Ladungsträgermasse bei T < T_N im Verleich zu T > T_N widerspiegelt.

Bei T = T_S vollzieht sich ein Phasenübergang, der im Fall von Ag₂NiO₂ struktureller Natur ist und sich außerdem in der magnetischen Suszeptibilität, dem spezifischen elektrischen Widerstand und der Wärmekapazität zeigt. Bei den anderen Verbindungen lässt er sich in der magnetischen Suszeptibilität (2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂), dem spezifischen elektrischen Widerstand (2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂), dem und der DSC (2H-AgNiO₂) nachweisen. T_S liegt bei Verbindungen mit nur einer Ag-Schicht höher als bei den entsprechenden Verbindungen mit Ag-Doppelschichten, was sich durch die Verknüpfung der MO₂⁻-Schichten (M = Ni, Ni/Co) über starre O-Ag-O-Einheiten erklären lässt. Durch partiellen Austausch von Ni³⁺ gegen Co³⁺ wird T_S zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Auch dieser Zusammenhang resultiert aus einer langreichweitigen Spin- und Orbitalordnung, welche bei einer Verdünnung der magnetischen Ni³⁺-Zentren durch Co³⁺ abgeschwächt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Verbindungen, welche elektrochemisch durch Interkalation von Silber in eine Delafossit-Struktur erhältlich sind, auch über die Sauerstoffhochdruckautoklavenroute dargestellt werden können. In beiden Fällen liegt die Obergrenze des Co-Gehalts für die zugänglichen Produkte $Ag_2Ni_{1-x}Co_xO_2$ bei x = 0,1. Dies lässt den Rückschluss zu, dass intermediär auch im Autoklaven zunächst eine Verbindung im Delafossit-Typ entsteht, die in einem zweiten Schritt Ag interkaliert. Ein weiterer diesbezüglicher Hinweis resultiert aus der Beobachtung, dass sich $Ag_3Ni_2O_4$ im Autoklav nur bildet, wenn 2H-AgNiO₂ eingesetzt wird. In diesen Reaktionen entsteht zudem Ag₂NiO₂, welches im Fall des Einsatzes von 3R-AgNiO₂ das einzige Produkt ist. Diese Beobachtungen und die Tatsache, dass sowohl 2H-AgNiO₂ und Ag₃Ni₂O₄ als auch 3R-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ jeweils die gleiche Stapelvariante für die NiO₂-Teilstruktur ausbilden (gleiche Raumgruppe), weisen darauf hin, dass der Reaktionsweg zu einem gewissen Grad kinetisch kontrolliert wird. Die Aktivierungsenergien für die Interkalation sind geringer, wenn die Stapelfolge der Schichten dabei nicht geändert wird. Dennoch ist es nicht gelungen, Ag₃Ni₂O₄ bei niedrigen Temperaturen phasenrein darzustellen, da im Sauerstoffhochdruckautoklav durch die Anwesenheit von Mineralisator auch ein Gleichgewicht der Wirtverbindung mit ihren Bestandteilen in Lösung vorliegt.

<u>TaTe₂</u>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Tieftemperaturmodifikation von TaTe₂ entdeckt und aufgeklärt (TT-TaTe₂ (T = 150 K), C2/m (Nr. 12), a = 14,792(1), b = 10,8829(9) und c = 9,3005(7) Å, β = 110,693(1)°, Z = 18). Bei Raumtemperatur ist TaTe₂ mit NbTe₂ isotyp (RT-TaTe₂ (T = 298 K), C2/m (Nr. 12), a = 14,784(2), b = 3,6372(4) und c = 9,345(1) Å, β = $110,926(2)^{\circ}$, Z = 6). Es liegen aufgrund der Ausbildung einer Ta-Doppel-Zickzackkette gewellte Schichten aus kantenverknüpften TaTe₆-Oktaedern vor. Bei T \approx 170 K erfolgt ein Phasenübergang in eine kommensurable Überstruktur mit dreifacher b-Achse. Die Ta-Ta-Abstände innerhalb der Doppel-Zickzackkette, welche bei RT zwischen den äußeren und inneren Ta-Strängen gleich sind, variieren bei T < 170 K aufgrund einer weiteren Verzerrung und Clusterung im Ta-Teilgitter. Durch detaillierte Analyse der DOS, ICOHP und ELF auf Grundlage einer DFT-basierten Bandstrukturrechnung konnte gezeigt werden, dass sich ein Großteil der Ta-Ta-Bindungen im Zuge der Phasenumwandlung verstärkt. Auch der Reduktionsgrad der Ta-Atome nimmt zu. Es bestehen komplexe ELF-Domänen mit Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen, welche mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen sind. Dies deutet auf einen Mehrzentrencharakter der Ta-Ta-Bindungen hin. Es konnten so Ta7-Cluster bestehend aus zwei Dreiergruppen stark gebundener Ta-Atome, die über ein weiteres Ta-Atom in der Mitte miteinander verbunden sind, ermittelt werden. Die Ta7-Cluster sind über Bindungen mit im Vergleich zur RT-Modifikation nahezu unveränderter Stärke entlang der b-Richtung zu unendlichen Strängen verknüpft. Der Phasenübergang zeigt sich in Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des spezifischen elektrischen Widerstands, des Hallwiderstands und der Wärmekapazität. An
einzelnen Individuen wurden übereinstimmende Übergangstemperaturen gefunden, jedoch waren die Hysteresen um den Phasenübergang verschieden. Das Ausmaß der Hysterese hängt von der thermischen Vorbehandlung ab und ändert sich magnetfeldabhängig. Im Zuge einer Neubestimmung der **RT-Struktur** fielen die stark anisotropen Auslenkungsparameter der Ta-Atome im mittleren Strang der Doppel-Zickzackkette auf. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass eine entsprechende Verzerrung, wie sie für die TT-Struktur gefunden wurde, bereits, wenn auch in abgeschwächter Form, bei RT vorliegt und durch thermische Anregung von entsprechenden Gitterschwingungen auf der Zeitskala der Röntgenbeugung ausgemittelt wird. Die ELF einer potentiellen, unverzerrten 1T-Struktur wurde ebenfalls untersucht. Es zeigen sich keine ELF-Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen. Da die Ausbildung von Ta-Ta-Bindungen aufgrund der Elektronenkonfiguration von Ta einen essentiellen Energiegewinn für die Verbindung bedeutet, wurde bislang eine solche Struktur von TaTe₂ experimentell nicht beobachtet. Ein Vergleich der ELF von RT-TaTe₂ mit derjenigen von isotypem NbTe₂ zeigt, dass die Nb-Nb-Bindungen weniger stark sind und Attraktoren auf den Nb-Nb-Bindungen bei allen entsprechenden η-Werten mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen sind. Die Frage, ob NbTe₂ trotz schwächerer Nb-Nb-Bindungen ebenfalls einen TT-Phasenübergang aufweist, ist nicht zuletzt aufgrund der bei NbTe₂ beobachteten Supraleitung ($T_C = 0.5 \text{ K}$ ^[168]) interessant und sollte untersucht werden.

<u> Cu_xVTe_2 (x = 0.85 - 0.92)</u>, Cu_xNbTe_2 (x = 0.30; 0.69; 0.78 - 1.00) und Cu_xTaTe_2 (x = 0.79 - 0.95)

Die Kupferinterkalationsschichtverbindungen von Ditelluriden der fünften Nebengruppe Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta) wurden über einen neu entwickelten Syntheseweg in einer topochemischen Reaktion dargestellt (Cu_{0,85}VTe₂: *P*2₁/*m* (Nr. 11), *a* = 6,6713(3), *b* = 3,8689(3) und *c* = 7,0693(5) Å, β = 107,116(9)°; CuNbTe₂: *P*2₁/*m* (Nr. 11), *a* = 6,7074(2), *b* = 3,8127(2) und *c* = 7,2592(3) Å, β = 107,011(4)°; Cu_{0,89}TaTe₂: *P*2₁/*m* (Nr. 11), *a* = 6,64992(8), *b* = 3,72451(6) und *c* = 7,31271(6) Å, β = 107,2191(8)°). Die neuen Verbindungen Cu_xVTe₂ und Cu_xTaTe₂ sind bislang nur auf diesem Weg zu erhalten, da eine klassische Synthese bei hohen Temperaturen an der thermischen Labilität der Verbindungen scheitert. Cu_xNbTe₂ kann hingegen in diskreten Zusammensetzungen auch durch chemischen Transport dargestellt werden. Bislang war hier einzig Cu_{0,69}NbTe₂ bekannt ^[182]. Durch chemischen Transport der mit Cu vollbesetzten Verbindung CuNbTe₂

wurde zum einen diese Zusammensetzung reproduziert (Cu_{0,70}NbTe₂, *P*2₁/*m* (Nr. 11), *a* = 6,6872(9), *b* = 3,7018(5) und *c* = 7,324(1) Å, β = 107,270(2)°), zum anderen wurde eine neue Verbindung Cu_{0,30}NbTe₂ (*C*2/*m* (Nr. 12), *a* = 19,333(3), *b* = 3,670(3) und *c* = 7,3668(7) Å, β = 107,127(7)°) gefunden. Das Nb-Teilgitter von NbTe₂ besteht aus Nb-Doppel-Zickzackketten die im Zuge der Cu-Interkalation in Cu_{0,30}NbTe₂ nahezu unverändert bleiben, obwohl die VEK von Nb formal von 1 auf 4/3 zunimmt. Doppel-Zickzackketten werden in der Regel erst bei einer VEK(M) von 4/3 gefunden. In NbTe₂ wird das Vorliegen von Doppel-Zickzackketten auf einen partiellen Elektronenübertrag von Te auf Nb zurückgeführt. Nach Transformation der Struktur von Cu_{0,30}NbTe₂ in eine translationsgleiche Untergruppe wurde die Bandstruktur berechnet, auf deren Grundlage die ICOHP analysiert wurde, was einen Vergleich der Nb-Nb-Bindungsstärken in Cu_{0,30}NbTe₂ und NbTe₂ erlaubte. Die Nb-Nb-Bindungen sind demnach in Cu_{0,30}NbTe₂ signifikant stärker als in NbTe₂, obwohl sich dies in den Bindungslängen kaum bemerkbar macht.

Der Cu-Gehalt der interkalierten Verbindungen Cu_xMTe_2 kann elektrochemisch variiert werden. Alle Verbindungen sind metallische Leiter und paramagnetisch. Sie weisen durchweg Cu-Cu-Abstände auf, die kürzer als im Element sind. Durch Analyse der ELF konnte gezeigt werden, dass kovalente Bindungen nur zwischen den M-Atomen vorhanden sind. Die jeweiligen Attraktoren sind jedoch wie in NbTe₂ und TaTe₂ mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen, so dass es sich hier ebenfalls um Mehrzentrenbindungen handelt.

Durch die Cu-Interkalation brechen die Einkristalle in mehrere Domänen auf, wodurch die Strukturen nur mit der Rietveld-Methode auf Grundlage der Einkristallstruktur von Cu_{0,69}NbTe₂ verfeinert werden konnten. HRTEM-Untersuchungen zeigten jedoch, dass in der Mikrostruktur Domänen unterschiedlicher Ordnung vorliegen. Es wurden neben Bereichen, die der gemittelten Struktur entsprechen auch Bereiche mit einer kommensurablen und inkommensurablen Überstruktur entlang der b-Richtung gefunden. In den HRTEM-Aufnahmen weisen die modulierten Bereiche einen wellenartigen Kontrast auf. Die "Ausbreitungsrichtung" dieser Wellen ist variabel und korrespondiert mit der Lage der Satellitenreflexe im Beugungsbild. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen ein wabenartiges Muster aus schwarzen Punkten unterschiedlicher Größe. Diese konnten im Realraum mit den Bereichen zwischen übernächsten Nb-Atomen korreliert werden. Aus einer Vielzahl möglicher Strukturverzerrungen wurde ein einfaches Modell mit einer Auslenkung der Nb-Atome entlang der b- und -b-Richtung mit Beträgen von 0,01 b und

0,015 b, woraus eine nahezu sinusartige Modulation der Nb-Nb-Abstände nächster Nachbarn entlang der Kette resultiert, ausgewählt. Damit lassen sich sowohl in den simulierten Beugungsbildern als auch den simulierten HRTEM-Bildern die wesentlichen Merkmale aus den Experimenten richtig wiedergeben. Durch relative Verschiebung der modulierten (100)-Schichten im Modell entstehen in den Beugungsbildern diffuse Streaks entlang [100] und die Ausbreitungsrichtung der Wellen im HRTEM-Bild ändert sich. Da auf Grundlage der Elektronenbeugung in Ermangelung der Kenntnis exakter Intensitäten keine absolute Strukurlösung möglich ist, wurde auf diese Weise eine plausible, einfache Strukturverzerrung zur Erklärung der Beobachtungen ermittelt.

$(Ph_4P)_2[Tel_4] \cdot 2 CH_3CN und (Ph_4P)[Ag_2l_3] \cdot CH_3CN$

Durch kathodische Auflösung von Übergangsmetalltelluriden konnten im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle der neuen Verbindungen $(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2 CH_3CN$ und $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ synthetisiert werden.

 $(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2$ CH₃CN besteht aus pseudo-kubisch-innenzentriert gepackten, quadratisch-planare TeI₄²⁻-Einheiten, Ph₄P⁺-Kationen und Acetonitril als Kristallsolvens $(P2_1/n \text{ (Nr. 14)}, a = 14,636(3), b = 7,691(2) \text{ und } c = 22,879(5) \text{ Å}, \beta = 96,401(4)^\circ).$

 $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ weist unendliche $Ag_2I_3^-$ -Strängen, bestehend aus entlang [010] kantenverknüpften Ag_2I_6 -Doppeltetraedern, auf. Die $Ag_2I_3^-$ -Stränge sind durch Ph_4P^+ -Kationen und Acetonitril-Solvensmoleküle voneinander getrennt ($P2_1/n$ (Nr. 14), a = 15,616(2), b = 7,0424(7) und c = 26,237(3) Å, $\beta = 91,700(2)^\circ$). Jeder Strang ist in einer pseudohexagonalen Stabpackung von sechs weiteren Strängen benachbart. Die Abstände zwischen den Strängen liegen im nm-Bereich. Von allen bekannten Verbindungen mit $Ag_2I_3^-$ -Ionen weist (Ph_4P)[Ag_2I_3] · CH₃CN die größten Abstände von bis zu 15,616(3) Å auf. Trotz der sehr großen Stabilität von AgI lässt sich die Bildung dieser Verbindung durch die langsame Abgabe von Ag-Ionen in den Elektrolyten erklären, während dieser I-Ionen in einem großen molaren Überschuß bereitstellt. Die Größe der Ph_4P^+ -Ionen und die einfach positive Ladung erlauben die Kristallisation in einer einfachen, pseudohexagonalen Stabpackung.

$\underline{Ag_{1,5}}\underline{Na_{0,5}}ZrO_{3}$

Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ wurde reproduzierbar in Reaktionen zwischen kommerziellem "Na₂ZrO₃" (Na₂ZrO₃ · 0,26 Na₂O) und Ag₂O im Sauerstoffhochdruckautoklaven erhalten. Die zu Ag₂SnO₃ strukturell verwandte Verbindung ist aus Zr_{2/3}Na_{1/3}O₂-Schichten ausgebaut, die entlang der Stapelrichtung über an O-Ionen koordinierende Ag-Ionen verknüpft sind (*P*6₃22 (Nr. 182), a = 5,71941(9) und c = 12,5504(3) Å). Die Na-Ionen sind für die Ausbildung der Struktur essentiell. So konnte auch unter Einsatz von anderen Edukten wie Kaliumzirkonaten kein ternäres Silberzirkonat erhalten werden. Aufgrund des Vorliegens eines zweiten Polytyps, einer Vorzugsorientierung im Pulver und in Ermangelung von Einkristallen, konnte die aus der chemischen Analyse, der TG und aus der Festkörper-NMR abgeleitete Struktur nur unter Verwendung von Bindungslängen-Constraints nach der Rietveldmethode verfeinert werden. Die Verbindung wird im Anhang in Kapitel 7.1 diskutiert.

5 Abstract

In this work the intercalation chemistry of two important classes of compounds has been investigated. On the one hand the silver intercalation compounds of layered nickel- and nickelcobaltoxides and on the other hand the copper intercalation compounds of layered ditellurides of the group Vb. In both classes of compounds, physical and chemical properties have been investigated, which are of great current interest in the field of solid state research. Experiments have been complemented by theoretical calculations. Apart from this, crystals of new compounds have been synthesized from the dissolution of transition metal tellurides at the cathode in self-constructed electrolysis cells.

2H-AgNiO₂, AgNi_{0.9}Co_{0.1}O₂, Ag₃Ni₃O₄, Ag₂NiO₂ and Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂

In the course of this work, the new compounds 2H-AgNiO_2 (*P*6₃/*mmc* (no. 194), a = b = 2.93653(3) and c = 12.2369(1) Å), $Ag_3Ni_2O_4$ (*P*6₃/*mmc* (no. 194), a = b = 2.9331(6) and c

= 28.313(9) Å) and Ag₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O₂ (*R*3*m* (no. 166), a = b = 2.92213(2) and c = 24.1573(4) Å) were synthesized. Furthermore, the structure of the Jahn-Teller distorted low temperature phase of Ag₂NiO₂ was solved (*C*2/*m* (no. 12), a = 5.0488(7), b = 2.9149(4) and c = 8.205(1) Å, $\beta = 101.836(4)^{\circ}$).

The layered nickelates are in the focus of current solid state research, since they are antiferromagnets below a certain temperature with spins on a triangular lattice. Thus, the magnetic spins cannot be ordered in a way such that all nearest-neighbor spins are arranged antiparallel (frustrated triangular magnetic lattices). In a cooperation with R. Coldea (Universities of Oxford and Bristol), important features of the magnetic structure of the newly discovered 2H-AgNiO₂ could be determined by neutron diffraction ^[116]. The magnetic structure orders with the two propagation vectors $q_1 = (1/6, 1/6, 0)$ and $q_2 = (1/2, 0, 0)$. There is probably an antiferromagnetic interaction between next-nearest-neighbor Ni³⁺-centers, which is unusual, as this type of interaction is normally observed between nearest neighbors. 2H-AgNiO₂ and Ag₂NiO₂ show the antiferromagnetic phase transition at $T_N = 22$ K and 56 K, respectively.

Besides these characteristics at very low temperatures, the silvernickelates show another remarkable property, which is their metallic conductivity. In Ag₂NiO₂, this is mainly based

on the subvalent Ag2⁺-sheets. In 3R- and 2H-AgNiO₂, the conductivity must be due to some special aspects of the NiO₂⁻-layers, since all other delafossite-like silveroxides are either semiconductors or insulators. Over the whole temperature range investigated, the NiO₂⁻-layers exhibit a complex interaction between spin and orbital ordering. This is the reason for another phase transition at $T_s = 260$ K for Ag_2NiO_2 and 320 - 365 K for 2H-AgNiO₂, respectively. For Ag₂NiO₂, one observes a sharply defined temperature of a Jahn-Teller type phase transition. Below T_s , Ag_2NiO_2 is monoclinically distorted (C2/m). The phase transition is also reflected in the behaviour of the magnetic susceptibility, the resistivity and the specific heat capacity. Within the accuracy of the single crystal X-ray analysis and the X-ray and neutron diffraction on powder samples, no structural phase transition could be observed for 2H-AgNiO₂, yet the DSC showed a well defined transition temperature of T = 354 K (cooling experiment) and T = 358 K (heating experiment), respectively. In the inverse magnetic susceptibility, there is a broad transition temperature range of 320 – 365 K. This corresponds to the transition range between two metallic regimes, where $d\rho/dT$ is negative between 325 and 365 K. The conductivity at T = 365 K is higher than at 325 K.

To gain a deeper insight into the reasons for the two phase transitions at T_N and T_S , two possibilities for structural variations of these compounds were investigated. In a first attempt, this was achieved by a diadochial substitution of Ni³⁺ by Co³⁺ which resulted in the compounds AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ and the new Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂. In a second step, the MO₂⁻⁻ layer distance was varied by additional Ag intercalation while preserving the Ni(III) oxidation state. This was possible due to the ease with which silver adopts subvalent oxidation states. The average NiO₂-layer distance of 2H-AgNiO₂ was thereby increased by 0.96 Å, revealing the new compound Ag₃Ni₂O₄. By intercalating one equivalent Ag into the layers of 3R-AgNiO₂, they were expanded by 1.91 Å, resulting in Ag₂NiO₂.

In the model for the phase transitions which is valid for 2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ ($T_N = 21 \text{ K}$, $T_S = 250 \text{ K}$), Ag₂NiO₂ and Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ ($T_N = 35 \text{ K}$, $T_S = 235 \text{ K}$), at T < T_N , NiO₂⁻⁻ and Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂⁻⁻layers both show a complex twodimensional spin ordering and couple antiferromagnetically with respect to each other. The exchange of Ni³⁺ for Co³⁺ leads to a dilution of magnetic spins within each layer, whereby the long range ordering in the layers and the net magnetization of the layers decreases. This also causes a weakening of the interlayer antiferromagnetic interaction. By the intercalation of a second equivalent

of Ag, the number of charge carriers between the MO_2 -layers increases, which at the same time causes a larger antiferromagnetic interlayer interaction. T_N increases upon Ag intercalation. The scattering of charge carriers is enlarged by electron correlation, which is reflected by an increased charge carrier mass at $T < T_N$ compared to $T > T_N$.

At $T = T_S$, a further phase transition occurs which is of a Jahn-Teller type in the case of Ag_2NiO_2 and which is manifested also in the magnetic susceptibility, the resistivity and the heat capacity. For the other compounds under investigation, it can be observed in the magnetic susceptibility (2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ and Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂), the resistivity (2H-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂ and Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂) and the DSC (2H-AgNiO₂). T_S is higher for compounds with one single Ag layer than for compounds with Ag double layers. This can be explained by the stiffness of the O-Ag-O unit in the delafossite compounds. The lowering of T_S upon substitution of Ni³⁺ for Co³⁺ is due to the weakening of long range spin and orbital ordering by dilution of the magnetic spins.

In this work it was found that compounds which can be synthesized electrochemically by Ag intercalation into Delafossite structures, can also be obtained via the high oxygen pressure autoclave route. In both cases the maximum Co content of the accessible $Ag_2Ni_{1-x}Co_xO_2$ products is x = 0.1. From this observation it could be deduced that a delafossite compound forms as an intermediary product, which is intercalated by Ag in a second step. Further support for this hypothesis is the fact that $Ag_3Ni_2O_4$ is only found when starting from 2H-AgNiO₂ and similarly pure Ag_2NiO_2 is only found when starting from 3R-AgNiO₂. This is due to the same layer arrangement of 2H-AgNiO₂/Ag_3Ni₂O₄ (*P*6₃/*mmc*)

and 3R-AgNiO₂/Ag₂NiO₂ (R3m), respectively and the lower sum of activation energies which in needed if no shift of the NiO₂-layers is involved. Still it was not possible to synthesize pure Ag₃Ni₂O₄, since in the high oxygen pressure autoclave the solid and its constituents in solution are in equilibrium, and upon recrystallization there is a loss of structural information.

<u>TaTe₂</u>

In this work, a new low-temperature modification of TaTe₂ was found (LT-TaTe₂ (T = 150 K), *C*2/*m* (no. 12), a = 14.792(1), b = 10.8829(9) and c = 9.3005(7) Å, $\beta = 110.693(1)^{\circ}$, Z = 18). At room temperature, TaTe₂ is isotypic with NbTe₂ (RT-TaTe₂ (T = 298 K), *C*2/*m*

(no. 12), a = 14.784(2), b = 3.6372(4) and c = 9.345(1) Å, $\beta = 110.926(2)^{\circ}$, Z = 6). It consists of Ta double zigzag chains, which are responsible for the corrugation of the $TaTe_2$ slabs, formed by edge-connected TaTe₆ octahedra. At T \approx 170 K, a phase transition into a commensurate superstructure with threefold b-axis occurs. The Ta-Ta distances within a double zigzag chain, which are equal between the outer and the inner Ta strings at room temperature, differ for T < 170 K due to a further distortion and clustering in the Ta sublattice. The detailed analysis of the DOS, ICOHP and ELF on the basis of DFT bandstructure calculations revealed a strengthening of most of the Ta-Ta bonds. Also the degree of reduction of the Ta atoms is increased. Complex ELF domains with attractors on the Ta-Ta bonds are found, which are, dependent on the ELF value, intergrown with the domains of some of the Te atoms which are coordinated to the Ta atoms. Therefore the bonds are of multicenter character. Ta₇ clusters with strong bonds can be identified formed by two groups of three strongly bound Ta atoms, which are centered by and connected via another Ta atom. These Ta₇ clusters are aligned along the b-direction connected to further Ta atoms via bonds, which are comparable in strength to the bonds in RT-TaTe₂. The phase transition is visible in the magnetic susceptibility, the resistivity, the Hall resistance and the heat capacity. For different individual crystals, the same transition temperatures were found, yet the degree of hysteresis of the phase transition was different from crystal to crystal. The extent of the hysteresis depends on the magnetic field and on the thermal pretreatment. In the course of a reinvestigation of the RT-TaTe₂ structure, the high anisotropy of the thermal ellipsoids of the Ta atoms in the middle string was remarkable. Therefore it cannot be excluded, that a distortion, similar to the one in the LT structure, is already present at room temperature, even though less pronounced. Due to the thermal excitation of the corresponding lattice vibration, the distortion is expressed solely in the anisotropy of the thermal displacement parameters. The ELF of a potentially undistorted 1T-TaTe₂ structure was also investigated. No ELF attractors show up on the "Ta-Ta bonds". Due to the electronic configuration of Ta, these compounds can decrease their free enthalpy essentially by the formation of Ta-Ta bonds. Thus, an undistorted TaTe₂ has never been observed experimentally. A comparison of the ELF of RT-TaTe₂ and isotypic NbTe₂ revealed that the Nb-Nb bonds in NbTe₂ are weaker than the Ta-Ta bonds in TaTe₂, because attractors on the Nb-Nb bonds are intergrown with Te domains of adjacent Te atoms at any ELF value. The question, whether NbTe₂ undergoes a similar low temperature phase transition is also interesting with respect to the superconductivity of NbTe₂ ($T_C = 0.5 \text{ K}^{[168]}$), which has not been observed for TaTe₂ so far.

<u>Cu_xVTe₂ (x = 0.85 - 0.92)</u>, Cu_xNbTe₂ (x = 0.30; 0.69; 0.78 - 1.00) and Cu_xTaTe₂ (x = 0.79 - 0.95)

The new copper intercalation compounds of the group Vb ditellurides Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta) were synthesized in a topochemical reaction via a new low temperature reaction path (Cu_{0.85}VTe₂: $P2_1/m$ (no. 11), a = 6.6713(3), b = 3.8689(3) and c = 7.0693(5) Å, $\beta =$ $107.116(9)^{\circ}$; CuNbTe₂: $P2_1/m$ (no. 11), a = 6.7074(2), b = 3.8127(2) and c = 7.2592(3) Å, $\beta = 107.011(4)^{\circ}$; Cu_{0.89}TaTe₂: P2₁/m (no. 11), a = 6.64992(8), b = 3.72451(6) and c =7.31271(6) Å, $\beta = 107.2191(8)^{\circ}$). The new compounds Cu_xVTe₂, Cu_xTaTe₂ and CuNbTe₂. are only available via this route, as their thermal lability prevents a synthesis applying classical high temperature methods. Yet, Cu_xNbTe₂ can be obtained via chemical transport reactions in discrete stoichiometries. Up to date, the only known composition has been Cu_{0.69}NbTe₂ ^[182]. Through a chemical transport reaction of CuNbTe₂, this composition could be reproduced (Cu_{0.70}NbTe₂, $P2_1/m$ (no. 11), a = 6.6872(9), b = 3.7018(5) and c =7.324(1) Å, $\beta = 107.270(2)^{\circ}$), but also crystals of the new compound Cu_{0.30}NbTe₂ were found (C2/m (no. 12), a = 19.333(3), b = 3.670(3) and c = 7.3668(7) Å, $\beta = 107.127(7)^{\circ}$). The Nb double zigzag chains, as found in NbTe₂, almost remain unchanged upon intercalation in Cu_{0.30}NbTe₂, while the valence electron concentration (VEC) of Nb increases from 1 to 4/3. Double zigzag chains usually correspond to a VEC of 4/3. In NbTe₂ the formation of double zigzag chains is ascribed to a partial electron transfer from Te to Nb. By a transformation of the structure of Cu_{0.30}NbTe₂ into a translationengleiche subgroup, the bandstructure could be calculated with regard to the right Cu content. The ICOHP of all Nb-Nb bonds were analyzed and compared to the corresponding values in NbTe₂. By the intercalation of 0.30 equivalents of Cu into the NbTe₂ host, the bonds are essentially strengthened, even if this is not reflected in a significant change in bond lengths.

The Cu content of the intercalated phases can be electrochemically adjusted to a certain extent. All compounds are diamagnetic metals (after correction for the diamagnetic core contributions). All of them show Cu-Cu distances which are shorter than in elemental Cu. By analysis of the ELF, it could be shown that covalent bonds are solely present between the M atoms. The respective attractors are intergrown with domains of adjacent Te atoms, thus the bonds are of multicenter character.

The crystals break up into multiple domains upon intercalation. Therefore, the structures could only be refined by the Rietveld method based on the crystal structure of $Cu_{0.69}NbTe_2$.

HRTEM investigations revealed a multi-domain microstructure with different degrees of order. Besides domains with the average structure, others with commensurate and incommensurate superstructures along the b-axis were found. The HRTEM images show modulated regions with a wave-like contrast. The propagation direction of these "waves" is variable and corresponds to the satellite peak position in the diffraction pattern. The HRTEM images show a honeycomb-like pattern with black dots of different sizes. These dots could be correlated to the area between next-nearest neighbors in the double zigzag chain of Nb. From a range of different possible distortions, a simple model was chosen with different displacements of the Nb atoms along the ±b-direction with magnitudes of 0.01 b and 0.015 b, respectively, yielding an almost sinusoidal modulation of the Nb-Nb distances along the chain. The essential features of the HRTEM images and the diffraction patterns could be reproduced in the simulation. By a relative shift of the modulated (100) layers along [010] in a random way, diffuse streaks result in the diffraction pattern along the [100] direction. If the shifts are ordered, the propagation direction in the HRTEM image changes, which explains the observation of variable propagation directions in the experiment. As no definite structure solution has been possible from electron diffraction due to the lack of exact intensities, a feasible simple structure distortion was derived in this way, which is suitable for the explanation of the experimental observations.

$(Ph_4P)_2[Tel_4] \cdot 2 CH_3CN and (Ph_4P)[Ag_2l_3] \cdot CH_3CN$

Single crystals of the new compounds $(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2 CH_3CN$ and $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ were obtained by the cathodic dissolution of transition metal tellurides.

 $(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2 CH_3CN$ consists of pseudo body centered cubic, square-planar TeI_4^{2-} -units, Ph_4P^+ -cations and acetonitrile solvent molecules ($P2_1/n$ (no. 14), a = 14.636(3), b = 7.691(2) and c = 22.879(5) Å, $\beta = 96.401(4)^{\circ}$).

(Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN contains one-dimensional rod-like Ag₂I₃⁻-ions, which consist of edge connected Ag₂I₆-double-tetrahedra (along [010]), Ph₄P⁺-cations and acetonitrile solvent molecules ($P2_1/n$ (no. 14), a = 15.616(2), b = 7.0424(7) and c = 26.237(3) Å, $\beta = 91.700(2)^{\circ}$). Each rod is surrounded by six neighboring rods, forming a pseudo-hexagonal rod packing. The distances between the rods are in the nm-range. Among all known compounds with Ag₂I₃⁻-ions, (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN shows the largest distances of up to 15,616(3) Å. Despite the high stability of AgI, the formation of (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN could be explained by the slow dissolution of Ag-ions into the electrolyte, while there is a

large excess of I-ions. The size of the Ph_4P^+ -cations and the single positive charge support the crystallization in a simple, pseudo-hexagonal rod packing.

$\underline{Ag_{1.5}Na_{0.5}ZrO_3}$

Ag_{1.5}Na_{0.5}ZrO₃ was reproducibly synthesized in reactions between commercially available "Na₂ZrO₃" (Na₂ZrO₃ · 0.26 Na₂O) and Ag₂O in high pressure oxygen autoclaves. The compound is structurally related to Ag₂SnO₃ and consists of Zr_{2/3}Na_{1/3}O₂-layers, which are connected via oxygen-coordinated Ag-ions along the c-axis ($P6_322$ (no. 182), a =5.71941(9) and c = 12.5504(3) Å). The Na-ions are essential for the formation of the structure. Also by the use of potassium zirconate, no ternary silver zirconate was obtained. Due to preferred orientation, the presence of a second polytype and no availability of suitable crystals, the structure and composition, which was derived from chemical analysis, TG and solid state NMR, could only be refined by the Rietveld method using bond length constraints. The compound is discussed in the appendix in chapter 7.1

6 Literaturverzeichnis

- [1] Interkalation, *aus dem Roempp-Chemielexikon*, <u>http://www.roempp.com</u>, Begriff "Interkalation", Dokumentkennung RD-09-00893, **2006**.
- [2] M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry, Academic Press, New York*, **1982**.
- [3] R. Schöllhorn, Angew. Chem. 1980, 92, 1015; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 983.
- [4] R. Schöllhorn, *Physica B & C* **1980**, *99*, 89.
- [5] J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec, *Soft Chemistry Routes to New Materials Chimie Douce, Trans Tech Publications, Switzerland*, **1994**.
- [6] S. Ondono-Castillo, P. Gomez-Romero, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, *Mater. Sci. Forum* **1994**, *193*, 152.
- [7] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, fünfte Auflage, Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [8] M. Jansen, Angew. Chem. 1987, 99, 1136; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987, 26, 1098.
- [9] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [10] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 713.
- [11] D. Trinschek, Reglerverwaltung für Eurotherm-Regel, MPI FKF Stuttgart, 03.99.
- [12] EC-Lab, Version 8.30, BioLogic, Grenoble, 2004.
- [13] JCPDS, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA.
- [14] ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum-Karlsruhe.
- [15] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **1967**, 22, 151.
- [16] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65.
- [17] L. Bergmann, C. Schaefer, H. Niedrig, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik, de Gruyter, Berlin,* **1993**.
- [18] W. Massa, Kristallstrukturbestimmung, Teubner, Stuttgart, 1996.
- [19] Stoe, Win XPow, Version 1.2, Stoe & Cie, Darmstadt, 2001.
- [20] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. 1985, 18, 367.
- [21] A. Boultif, D. Louër, J. Appl. Cryst. 1991, 24, 987.
- [22] J. W. Visser, J. Appl. Cryst. 1969, 2, 89.
- [23] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Mater. Res. Bull. 1988, 23, 447.
- [24] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
- [25] B. H. Toby, *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. 2001, 34, 210.
- [26] Diamond, Version 3.1, Crystal Impact GbR, 2005.
- [27] X-Area, Software for IPDS, Version 1.16, Stoe & Cie, Darmstadt, 2002.
- [28] X-RED, data reduction for STADI4 and IPDS, Version 1.22, Stoe & Cie, Darmstadt, 2001.
- [29] X-SHAPE, crystal optimization for numerical absorption correction, Version 1.06, Stoe & Cie, Darmstadt, **1999**.
- [30] SAINT, 6.45, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2003.
- [31] SMART, 5.630, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1997.
- [32] G. M. Sheldrick, SADABS 2.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2001.
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXTL 6.12, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2000.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, *Program for the Solution of Structures*, *Vers. 6.10*, *Universität Göttingen*, **2000**.
- [35] Atoms, V6.1, Shape Software, Kingsport, 2002.

- [36] *aus dem Roempp-Chemielexikon*, <u>http://www.roempp.com</u>, Begriff "Neutronenbeugung", Dokumentkennung RD-14-00987, **2006**.
- [37] A. C. Hannon, Instrum. Meth. A 2005, 551, 88.
- [38] ISIS, <u>http://www.isis.rl.ac.uk/disordered/gem/gem_home.htm</u>.
- [39] P. F. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenspektroskopie und Mikrobereichsanalyse, Band 444, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim*, **1994**.
- [40] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131.
- [41] DM, Digital Micrograph, Version 3.6.1, Gatan, Pleasanton.
- [42] X-WIN-NMR, Version 2.5, Bruker, Karlsruhe, **1998**.
- [43] XWIN-Plot, Version 2.6.0, Bruker, Karlsruhe, 1998.
- [44] MatNMR ist ein Programmpaket zur NMR/EPR-Datenverarbeitung unter MATLAB und kann frei heruntergeladen werden unter <u>http://matnmr.sourceforge.net</u>.
- [45] D. A. Skoog, J. J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer, Berlin, 1996.
- [46] W. F. Hemminger, G. Höhne, *Methoden der thermischen Analyse, Springer, Berlin,* **1989**.
- [47] H. Lueken, *Magnetochemie*, *Teubner*, *Stuttgart*, **1999**.
- [48] L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts.* **1958**, *13*, 1.
- [49] U. Köhler, Dissertation U. Köhler, Universität Bonn, 1987.
- [50] Novocontrol, *GmbH*, *WinDeta V4.5*, *Hundsangen*, **1995 2003**.
- [51] Novocontrol, GmbH, WinFit V2.9, Hundsangen, 1996.
- [52] *aus dem Roempp-Chemielexikon*, <u>http://www.roempp.com</u>, Begriff "Raman-Spektroskopie", Dokumentkennung RD-18-00218, **2006**.
- [53] B. Schrader, ed., Infrared and Raman Spectroscopy, VCH, Weinheim, 1995.
- [54] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Molekülspektroskopie*, *Oldenbourg Verlag*, *München*, **1999**.
- [55] R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 1989, 61, 689.
- [56] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Tight Binding Linearized Muffin Tin Orbital method* within the Atomic Sphere Approximation, Version 4.7, Stuttgart, **1996**.
- [57] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 1975, 12, 3060.
- [58] O. K. Andersen, *The Electronic Structure of Complex Systems, Plenum, New York,* **1984**.
- [59] O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, *Linearized Band Structure Methods in Electronic Band Structure and its Applications, in: Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin,* **1987**.
- [60] O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, *Electronic Band Structure and its Applications, Springer, Berlin,* **1986**.
- [61] H. L. Skriver, The LMTO Method, Springer, Berlin, 1984.
- [62] O. K. Andersen, A. V. Postnikov, S. Y. Savrasov, The muffin-tin orbital point of view. In: Applications of multiple scattering theory to materials science Vol. 253 (Eds. W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, R. L. Weaver), p. 37-70. Mat. Res. Symp. Proc., Pittsburgh, 1992.
- [63] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [64] U. Von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 1972, 5, 1629.
- [65] O. K. Andersen, O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. 1984, 53, 2571.
- [66] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, *in: Highlights of Condensed-Matter Theory, North-Holland, New York*, **1985**.
- [67] O. K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 1986, 34, 5253.
- [68] H. J. Nowak, O. K. Andersen, T. Fujiwara, O. Jepsen, P. Vargas, *Phys. Rev. B* 1991, 44, 3577.
- [69] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, J. Phys. Chem. 1993, 97, 8617.

- [70] J. K. Burdett, *Chemical bonding in solids, Oxford University Press, New York,* **1995**.
- [71] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187.
- [72] 3ds, Max, V.7.0, Autodesk Inc., San Rafael, 2004.
- [73] P. G. Bruce, Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**.
- [74] P. J. Gellings, H. J. M. e. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Boca Raton,* **1997**.
- [75] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, *3. Auflage*, *Wiley-VCH*, *Weinheim*, **1998**.
- [76] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1952.
- [77] W. Schmickler, Grundlagen der Elektrochemie, Vieweg, Braunschweig, 1996.
- [78] J. Maier, persönliche Mitteilung.
- [79] J. Maier, Festkörper Fehler und Funktion, Teubner, Stuttgart, 2000.
- [80] M. S. Goldsztaub, Bull. Soc. Franc. Min. 1935, 58, 6.
- [81] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de *Gruyter, Berlin*, **1995**, *S.* 1620.
- [82] W. I. F. David, J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, M. Thomas, *Rev. Chim. Mineral.* 1983, 20, 636.
- [83] I. J. Davidson, J. E. Greedan, U. Vonsacken, C. A. Michal, W. R. McKinnon, J. Solid State Chem. 1993, 105, 410.
- [84] I. Davidson, J. E. Greedan, U. Vonsacken, C. A. Michal, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 243.
- [85] J. R. Dahn, U. Vonsacken, C. A. Michal, Solid State Ionics 1990, 44, 87.
- [86] C. S. Johnson, J. S. Kim, A. J. Kropf, A. J. Kahaian, J. T. Vaughey, L. M. L. Fransson, K. Edstrom, M. M. Thackeray, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2313.
- [87] Y. Watanabe, G. A. Wiegers, C. F. Vanbruggen, Synth. Met. 1984, 10, 1.
- [88] M. Schreyer, Dissertation M. Schreyer, Universität Bonn, 2001.
- [89] M. Schreyer, M. Jansen, Angew. Chem. 2002, 114, 665; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002, 41, 643.
- [90] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 719.
- [91] G. Argay, F. Naray-Szabo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1966, 239.
- [92] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Commun. 1981, 664.
- [93] S. Ahlert, W. Klein, O. Jepsen, O. Gunnarsson, O. K. Andersen, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4322.
- [94] L. S. Ramsdell, Am. Mineral. 1947, 32, 64.
- [95] H. Kikuchi, H. Nagasawa, M. Mekata, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, H. Mamiya, T. Naka, *Hyp. Interact.* **1999**, *121*, 623.
- [96] Y. J. Shin, J. P. Doumerc, P. Dordor, C. Delmas, M. Pouchard, P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 1993, 107, 303.
- [97] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, E. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmüller, *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 126.
- [98] M. T. Causa, R. D. Sanchez, M. Tovar, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, *Phys. Rev. B* 2003, 68, 024429.
- [99] M. James, J. P. Attfield, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2338.
- [100] W. Feitknecht, K. Moser, Z. Anorg. Allg. Chem. 1960, 304, 181.
- [101] H. Hahn, C. Delorent, Z. Anorg. Allg. Chem. 1957, 290, 68.
- [102] W. Stählin, H. R. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, 367, 206.
- [103] W. Stählin, H. R. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem. 1970, 373, 69.

- [104] S. Okamoto, S. I. Okamoto, T. Ito, Acta Crystallogr. B 1972, 28, 1774.
- [105] P. N. Bityutskii, V. I. Khitrova, Zh. Strukt. Khim. 1968, 9, 1034.
- [106] Y. A. Makashev, L. I. Shchelkunova, L. S. Kozhevnikova, J. Appl. Chem. USSR 1988, 61, 804.
- [107] V. A. Nikolskii, L. B. Raikhelson, L. A. Garmash, K. A. Mikhailova, L. A. Bekreneva, J. Appl. Chem. USSR 1988, 61, 2406.
- [108] J. S. Kang, J. H. Kwak, Y. J. Shin, S. W. Han, K. H. Kim, B. I. Min, *Phys. Rev. B* 2000, 61, 10682.
- [109] T. Sörgel, A. Lentz, Diplomarbeit T. Sörgel, Universität Ulm, 2003.
- [110] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2nd edition, Interscience Publishers, New York, **1956**.
- [111] A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- [112] H. Yoshida, Y. Muraoka, T. Sörgel, M. Jansen, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 020408(R).
- [113] G. Demazeau, J. L. Marty, B. Buffat, J. M. Dance, M. Pouchard, P. Dordor, B. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 37.
- [114] U. Wedig, *persönliche Mitteilung*, **2005**.
- [115] M. Sofin, M. Jansen, Z. Naturforsch. B 2005, 60, 701.
- [116] E. Wawrzynska, E. M. Wheeler, R. Coldea, T. Sörgel, M. Jansen, in Vorbereitung.
- [117] E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **1991**, *63*, 1.
- [118] A. P. Ramirez, Annu. Rev. Mat. Sci. 1994, 24, 453.
- [119] R. Moessner, S. L. Sondhi, Phys. Rev. B 2001, 63, 224401.
- [120] U. Wedig, P. Adler, J. Nuss, H. Modrow, M. Jansen, *Solid State Sci.* 2006, *angenommen*.
- [121] W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 1986, 34, 2439.
- [122] Y. J. Shin, J. P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 1993, 107, 194.
- [123] A. R. West, Solid state chemistry and its applications, Wiley, New York, 1984.
- [124] H.-J. Meyer, in E. Riedel Hrsg., Moderne Anorganische Chemie, deGruyter, Berlin, 1988, S. 365.
- [125] K. Andres, N. A. Kuebler, M. B. Robin, J. Phys. Chem. Solids 1966, 27, 1747.
- [126] M. B. Robin, K. Andres, T. H. Geballe, N. A. Kuebler, D. B. McWhan, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 917.
- [127] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 723.
- [128] J. Molenda, Solid State Ionics 2004, 175, 203.
- [129] H. Meskine, S. Satpathy, Phys. Rev. B 2005, 72, 224423.
- [130] P. J. Baker, T. Lancaster, S. J. Blundell, M. L. Brooks, W. Hayes, D. Prabhakaran, F. L. Pratt, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 104414.
- [131] H. Meskine, S. Satpathy, J. Appl. Phys. 2005, 97, 10A314.
- [132] M. Holzapfel, C. Darie, P. Bordet, E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, S. Diaz, S. de Brion, G. Chouteau, P. Strobel, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 497.
- [133] A. J. W. Reitsma, L. F. Feiner, A. M. Oles, New Journal Of Physics 2005, 7, 121.
- [134] F. Reynaud, D. Mertz, F. Celestini, J. M. Debierre, A. M. Ghorayeb, P. Simon, A. Stepanov, J. Voiron, C. Delmas, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 3638.
- [135] E. Chappel, M. D. Nunez-Regueiro, G. Chouteau, O. Isnard, C. Darie, *Eur. Phys. J. B* 2000, *17*, 615.
- [136] F. Reynaud, A. M. Ghorayeb, Y. Ksari, N. Menguy, A. Stepanov, C. Delmas, *Eur. Phys. J. B* 2000, 14, 83.
- [137] T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano, T. Atake, *Mat. Sci. and Eng. B* **1998**, *54*, 70.

- [138] E. Zhecheva, R. Stoyanova, Solid State Ionics 1993, 66, 143.
- [139] K. Hirota, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, J. Phys.-Condens. Matter 1991, 3, 4721.
- [140] J. P. Kemp, P. A. Cox, J. W. Hodby, J. Phys.-Condens. Matter 1990, 2, 6699.
- [141] A. F. Orchard, Magnetochemistry, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [142] W. Geertsma, D. Khomskii, Phys. Rev. B 1996, 54, 3011.
- [143] P. W. Anderson, Solid State Physics-Advances In Research And Applications 1963, 14, 99.
- [144] P. W. Anderson, *Physical Review* **1959**, *115*, 2.
- [145] J. B. Goodenough, A. L. Loeb, *Physical Review* 1955, 98, 391.
- [146] J. B. Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, Interscience, New York, 1963, p. 180.
- [147] CRYSTAL98, V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual, University of Torino, Turin*, **1998**.
- [148] U. Wedig, persönliche Mitteilung, 2006.
- [149] J. E. Fischer, T. E. Thompson, *Physics Today* 1978, 31, 36.
- [150] J. C. Schon, D. Adler, G. Dresselhaus, Journal Of Physics C-Solid State Physics 1988, 21, 5595.
- [151] S. E. Millman, G. Kirczenow, Phys. Rev. B 1982, 26, 2310.
- [152] S. A. Safran, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 1981, 23, 565.
- [153] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys. 1969, 18, 193.
- [154] H. F. Barry, Lub. Eng. 1977, 33, 475.
- [155] N. Soda, Y. Miyahara, T. Fukaya, *Journal Of Japan Society Of Lubrication Engineers* 1976, 21, 82.
- [156] G. A. Wiegers, *Physica B & C* 1980, 99, 151.
- [157] P. Böttcher, Angew. Chem. 1988, 100, 781; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988, 27, 759.
- [158] E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, M. H. Whangbo, J. Solid State Chem. 1992, 99, 189.
- [159] J. A. Wilson, F. J. Disalvo, S. Mahajan, Adv. Phys. 1975, 24, 117; reprint: Adv. Phys. 2001, 50, 1171.
- [160] K. D. Bronsema, G. W. Bus, G. A. Wiegers, Acta Crystallogr. A 1984, 40, C331.
- [161] B. E. Brown, Acta. Cryst. 1966, 20, 264.
- [162] A. Vernes, H. Ebert, W. Bensch, W. Heid, C. Näther, *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 761.
- [163] M. H. Whangbo, E. Canadell, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9587.
- [164] F. Lemoigno, M. L. Doublet, S. Remy, Synth. Met. 1999, 103, 2679.
- [165] M. L. Doublet, S. Remy, F. Lemoigno, J. Chem. Phys. 2000, 113, 5879.
- [166] S. Sharma, L. Nordstrom, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 2002, *66*, 195101.
- [167] J. A. Wilson, F. J. Disalvo, S. Mahajan, Bull. Am. Phys. Soc. 1974, 19, 347.
- [168] S. Nagata, T. Abe, S. Ebisu, Y. Ishihara, K. Tsutsumi, J. Phys. Chem. Sol. 1993, 54, 895.
- [169] D. J. Boes, IEEE Trans. Aero. 1964, AS 2, 457.
- [170] L. H. Brixner, J. Inorg. Nucl. Chem. 1962, 24, 257.
- [171] E. Revolinsky, B. E. Brown, D. J. Beerntsen, C. H. Armitage, J. Less-Common Metals 1965, 8, 63.
- [172] K. Selte, Bjerkelu.E, A. Kjekshus, J. Less-Common Metals 1966, 11, 14.
- [173] Y. M. Ukrainskii, L. M. Kovba, Y. P. Simanov, A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1959, 4, 2820.
- [174] Y. M. Ukrainskii, A. V. Novoselova, Y. N. Simanov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1959**, *4*, 148.

- [175] C. Battaglia, H. Cercellier, F. Clerc, L. Despont, M. G. Garnier, C. Koitzsch, P. Aebi, H. Berger, L. Forro, C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 195114.
- [176] W. Tremel, E. W. Finckh, Chem. Unserer Zeit 2004, 38, 326.
- [177] F. J. Di Salvo, J. A. Wilson, B. G. Bagley, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 1975, *12*, 2220.
- [178] R. Guzman, J. Morales, J. L. Tirado, J. Mater. Chem. 1993, 3, 1271.
- [179] R. Guzman, J. Morales, J. L. Tirado, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3164.
- [180] R. Guzman, J. Morales, J. L. Tirado, Chem. Mater. 1995, 7, 1171.
- [181] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry Principles of* Structure and Reactivity, 4th ed., Harper Collins, New York, **1993**.
- [182] W. Tremel, U. Wortmann, T. Vomhof, W. Jeitschko, Chem. Ber. 1994, 127, 15.
- [183] H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Verl. Chemie, Weinheim, 1962; Chemical Transport Reactions, Academic Press, New York, 1964.
- [184] W. R. McKinnon, in: P. G. Bruce, Solid State Electrochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, **1995**, p. 163.
- [185] H. E. Swanson, E. Tatge, National Bureau of Standards 1953, 359, 1.
- [186] O. N. Carlson, C. V. Owen, J. Electrochem. Soc. 1961, 108, 88.
- [187] M. R. Nadler, C. P. Kempter, Anal. Chem. 1959, 31, 1922.
- [188] M. H. Mueller, *Scripta Metallurgica* **1977**, *11*, 693.
- [189] C. X. Cui, M. Kertesz, Inorg. Chem. 1990, 29, 2568.
- [190] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, Chem. Eur. J. 2001, 24, 5333.
- [191] C. Kölmel, R. Ahlrichs, J. Phys. Chem. 1990, 94, 5536.
- [192] M. A. Carvajal, S. Alvarez, J. J. Novoa, Chem. Eur. J. 2004, 10, 2118.
- [193] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. 2000, 112, 1827; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000, 39, 1757.
- [194] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, Angew. Chem. 2000, 112, 3950; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000, 39, 3794.
- [195] J. M. Zuo, M. Kim, M. O'Keeffe, J. C. H. Spence, *Nature* 1999, 401, 49.
- [196] J. M. Zuo, M. O'Keeffe, M. Kim, J. C. H. Spence, Angew. Chem. 2000, 112, 3947; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2000, 39, 3791.
- [197] S. Maier, W. Hiller, J. Strahle, C. Ergezinger, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B 1988, 43, 1628.
- [198] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage, *Technik Verlag, Berlin*, **1990**, *S.* 202
- [199] C. J. Warren, Ph.D. dissertation, Princeton University, 1994.
- [200] E. Zintl, A. Harder, Z. Phys. Chem. A 1931, 154, 47.
- [201] R. Nesper, Angew. Chem. 1991, 103, 805; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 789.
- [202] A. B. Bocarsly, C. J. Warren, R. C. Haushalter, *Abst. Papers Am. Chem. Soc.* **1995**, 210, 94.
- [203] B. Eisenmann, Angew. Chem. 1993, 105, 1764; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 1693.
- [204] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, J. Alloys Compd. 1995, 229, 175.
- [205] C. J. Warren, D. M. Ho, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Abst. Papers Am. Chem. Soc.* **1994**, 207, 517.
- [206] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, J. Alloys Compd. 1996, 233, 23.
- [207] C. J. Warren, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 361.
- [208] C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 340.
- [209] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, Chem. Mater. 1994, 6, 780.

- [210] C. J. Warren, S. S. Dhingra, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2709.
- [211] C. J. Warren, D. M. Ho, A. B. Bocarsly, R. C. Haushalter, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6416.
- [212] D. Kummer, L. Diehl, Angew. Chem. 1970, 82, 881; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1970, 9, 895.
- [213] M. Oyama, Y. Nitta, S. Okazaki, J. Electroanal. Chem. 2001, 511, 88.
- [214] S. Pohl, W. Saak, B. Krebs, Z. Naturforsch. B 1985, 40, 251.
- [215] C. Brink, N. F. Binnendijk, J. Vandelinde, Acta Crystallographica 1954, 7, 176.
- [216] H. L. Wells, Z. Anorg. Allg. Chem. 1894, 5, 306.
- [217] J. E. Marsh, W. C. Rhymes, J. Chem. Soc. 1913, 103, 782.
- [218] H. H. Li, Z. R. Chen, C. C. Huang, G. C. Xiao, J. Q. Li, W. X. Zhang, *Chinese J. Inorg. Chem.* 2005, 21, 933.
- [219] Y. L. Wei, Y. L. Song, H. W. Hou, Y. Zhu, Y. T. Fan, J. Coord. Chem. 2004, 57, 1329.
- [220] J. D. Kildea, B. W. Skelton, A. H. White, Aust. J. Chem. 1986, 39, 171.
- [221] J. Coetzer, Acta Crystallogr. B 1975, 31, 2115.
- [222] H. J. Meyer, Acta Crystallographica 1963, 16, 788.
- [223] H. Paulsson, M. Berggrund, A. Fischer, L. Kloo, Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 2352.
- [224] C. Linke, M. Jansen, J. Solid State Chem. 1997, 134, 17.
- [225] K. Heidebrecht, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 597, 79.
- [226] M. Jansen, Acta Crystallogr. B 1977, 33, 3584.
- [227] M. Jansen, K. Heidebrecht, R. Matthes, W. Eysel, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 601, 5.
- [228] M. Jansen, H. L. Keller, Angew. Chem. 1979, 91, 500; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979, 18, 464 1979, 18, 464.
- [229] C. Linke, M. Jansen, Inorg. Chem. 1994, 33, 2614.
- [230] C. Linke, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 486.
- [231] M. Jansen, C. Linke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1992, 616, 95.
- [232] M. Jansen, C. Linke, Angew. Chem. 1992, 104, 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 653.
- [233] M. Jansen, B. Standke, Z. Anorg. Allg. Chem. 1984, 510, 143.
- [234] C. Linke, R. Hundt, M. Jansen, Z. Kristallogr. 1995, 210, 850.
- [235] C. Linke, M. Jansen, Z. Naturforsch. B 1996, 51, 1591.
- [236] A. Bystrom, L. Evers, Acta Chem. Scand. 1950, 4, 613.
- [237] M. Jansen, M. Bortz, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 579, 123.
- [238] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, J. Less-Common Met. 1990, 161, 17.
- [239] T. Oku, A. Carlsson, J. O. Bovin, C. Svensson, L. R. Wallenberg, C. Linke, M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **2000**, *56*, 363.
- [240] C. Linke, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1441.
- [241] C. Fernandez, J.-P. Amoureux, Solid State Nucl. Magn. Reson. 1996, 5, 315.
- [242] L. Frydman, J. S. Harwood, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5367.
- [243] D. Massiot, B. Touzo, D. Trumeau, J.-P. Coutures, J. Virlet, P. Florian, P. J. Grandinetti, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 73.
- [244] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, Solid State Nucl. Magn. Reson. 1998, 10, 211.
- [245] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* 2002, 40, 70.
- [246] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta Cryst. 1969, B25, 925.

7 Anhang

7.1 Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃

7.1.1 Einleitung

Im Gegensatz zur Vielfalt der ternären und quaternären Oxide von Silber und Elementen der vierten Hauptgruppe ist Ag₂TiO₃ bis heute das einzig bekannte ternäre Silberoxid mit Elementen der vierten Nebengruppe^[224]. Es bildet eine einzigartige Struktur, bestehend aus einem eindimensionalen Polyanion, welches aus kantenverknüpften TiO₆-Oktaedern aufgebaut ist und einem dreidimensionalen, positiv geladenen Ag-Netz. Von den Elementen der vierten Hauptgruppe ist hingegen eine Vielzahl ternärer Silberoxide bekannt. So gibt es eine reiche Strukturchemie der Silbersilicate ^[225-230], -germanate ^[230-235] und -plumbate [236-238]. Das einzig bekannte Silberstannat, Ag₂SnO₃, besitzt eine inkommensurable Überstruktur^[239]. Im Mittel ist diese dem Delafossit-Typ verwandt und kann als eine Überstruktur gemäß $Ag[Ag_{1/3}Sn_{2/3}]O_2$ formuliert werden ^[240]. O-Doppelschichten bilden Oktaederlücken, die zu 2/3 von Sn besetzt werden. Die verbleibenden Oktaederlücken werden von Ag-Ionen besetzt. Ein Teil ist jedoch aus dem Zentrum der Oktaeder in eine trigonal planare Koordination von O-Ionen ausgelenkt. Zwischen den Ag_{1/3}Sn_{2/3}O₃-Schichten befinden sich weitere Ag-Ionen in einer verzerrten Sauerstoff-Koordination (CN = 2). Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, ein Silbernatriumzirkonat Ag_{1.5}Na_{0.5}ZrO₃ herzustellen, das strukturell mit Ag₂SnO₃ verwandt ist.

7.1.2 Synthese

Als Edukte dienten selbst hergestelltes Ag₂O und kommerzielles "Na₂ZrO₃" (200 mesh, Aldrich). Ag₂O wurde aus AgNO₃ (reinst, Roth) durch Fällung mit einer KOH-Lösung erhalten (hergestellt aus KOH-Plätzchen, p. a., Roth). Der Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 373 K getrocknet. Das kommerzielle "Na₂ZrO₃" wurde einer chemischen Elementanalyse mittels ICP-OES unterzogen, mit dem Ergebnis, dass es einen deutlichen Na-Überschuß enthält und deshalb exakter als Na₂ZrO₃ · 0,26 Na₂O zu formulieren ist. Das System Ag₂O/Na₂ZrO₂ wurde experimentell untersucht, indem das Ag/Zr-Verhältnis im Bereich von 2,0 bis 1,5 variiert wurde. Bis zu einem Ag/Zr-Verhätnis von minimal 1,5 lässt sich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überschüssiges Ag₂O im Gemisch mit dem Produkt feststellen. Dieses kann bei RT durch 30-minütiges Rühren in einer wässrigen, 0,5 M (NH₄)₂S₂O₃-Lösung entfernt werden. Die reine Phase kann aber auch aus einem stöchiometrischen Ansatz synthetisiert werden. Dazu wurden 1,9327 g Na₂ZrO₃ · 0,26 Na₂O mit 1,5017 g Ag₂O fein vermörsert. Die Mischung wurde in eine Gold-Ampulle überführt, welche mit KOH-Plätzchen (p. a., Roth) aufgefüllt wurde. Abschließend wurde eine bei Raumtemperatur gesättigte, wässrige KOH-Lösung (hergestellt aus KOH-Plätzchen, p. a., Roth) zugegeben. Die Ampulle wurde im Sauerstoffhochdruckautoklaven auf 623 K erhitzt, wo sie bei einem Sauerstoffdruck von 92 MPa für 50 h gehalten wurde. Das ockerfarbene Produkt wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 373 K für 12 h getrocknet.

7.1.3 Chemische und physikalische Charakterisierung

Die Elementanalyse mittels ICP-OES bestätigt einen Ag-Unterschuss. Zusätzlich wird Na gefunden. Es ergeben sich die Verhältnisse Ag/Zr = 1,45 und Na/Zr = 0,48, entsprechend der Summenformel Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ (50,55 Gew.-% Ag (ber. 53,49 %), 3,59 Gew.-% Na (ber. 3,80 %), 29,52 Gew.-% Zr (ber. 30,15 %). Das Ergebnis der thermischen Analyse (Aufheizrate 10 K/min, Korund-Tiegel) ist mit der angenommenen Summenformel konform. Die Verbindung zersetzt sich im Ar-Strom bei T = 907 K (Onset-Temperatur), welche mit einer O₂-Abgabe einherging. Der damit verbundene Masseverlust ist signifikant kleiner, als es bei der Zusammensetzung Ag₂ZrO₃ erwartet werden würde (gefunden: 3,82 % / berechnet für Ag₂ZrO₃: 4,51 %). Auf Grundlage der Summenformel Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ ist ein Masseverlust gemäß der Gleichung Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ \rightarrow 1,5 Ag + 1/4 Na₂O + ZrO₂ von 3,84 % zu erwarten, was sehr gut mit den gefundenen 3,82 % übereinstimmt.

Um nachzuweisen, dass das in der chemischen Analyse gefundene Natrium Teil der Struktur ist und nicht in Form einer amorphen Verunreinigung vorliegt, wurden Festkörper-NMR-Untersuchungen des Produktes und des kommerziellen Na₂ZrO₃ · 0,26 Na₂O durchgeführt. Die Festkörper-NMR-Experimente wurden mit einem Bruker DSX 400 Spektrometer (Magnetfeld 9,4 T, 2,5 mm Doppelresonanz-Probenkopf) durchgeführt. Das ²³Na-Signal einer wässrigen 1 M NaCl-Lösung definiert den Achsenursprung der chemischen Verschiebung. Alle Spektren wurden mit einer MAS-Frequenz von $\omega_r/(2\pi) = 25$ kHz aufgenommen. Das 1D-Spektrum wurde durch eine selektive Einpulsanregung aufgenommen. Das 3QMAS-Spektrum wurde mit Hilfe einer Zweipuls-Sequenz erhalten, welche die Ausbildung von +3 und –3 Quantenkoherenzen während der t₁-Evolution erlaubt ^[241-243]. Die Anregungs- und Rückführungspulse waren 5 µs bzw. 1 µs lang. Es wurden 573 t₁-Inkremente aufgenommen und für jedes t₁-Inkrement wurden 24 FIDs (Free Induction **D**ecay) mit einer Wiederholungswartezeit von 12 s addiert. Die Daten der 2D-Zeitdomäne wurden mit dem Programmpaket matNMR ^[44] verarbeitet. Die Achse der F1-Dimension wurde nach der Konvention von Amoureux und Fernandez festgelegt ^[244]. Abbildung 91 zeigt das eindimensionale NMR-Spektrum.



Abbildung 91: Eindimensionales ²³Na-NMR-Spektrum von Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃; gemessenes und angepasstes Quadrupolsignal.



Abbildung 92: Zweidimensionales²³Na-3QMAS-NMR-Spektrum von Ag_{1.5}Na_{0.5}ZrO₃.

Mit Hilfe des Festkörper-NMR-Fit-Programmpakets DMFIT ^[245] wurde das Signal des zentralen Übergangs des ²³Na-Kerns angefittet. Die Annahme einer einzelnen Natriumresonanz ist für eine gute Anpassung ausreichend (Abbildung 91, $C_{QCC} = 1,8$ MHz, $\eta_Q = 0,02$, $\delta_{CS} = 9,3$ ppm). Dies wird durch das 3QMAS-Spektrum bestätigt, welches nur einen isotropen Peak in der F1-Dimension aufweist (Abbildung 92). Die quadrupolinduzierte Verschiebung in der F1-Dimension wie sie aus der angefitteten Quadrupolkopplung abgeleitet wurde ^[244], beläuft sich auf $\delta_{QIS,ISO} = 4,2$ ppm, woraus eine chemische Verschiebung von $\delta_{CS} = 9,7$ ppm resultiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem angefitteten Wert der chemischen Verschiebung. Der sehr kleine Asymmetrie-Parameter deutet auf eine oktaedrische Umgebung des ²³Na-Kerns hin, wobei der Oktaeder senkrecht zu zwei gegenüberliegenden Dreieckflächen gedehnt oder gestaucht ist. Die Na-Ionen besetzen also die verbleibenden 1/3 der Oktaederplätze in den ZrO₃-Schichten. Die erhaltenen und berechneten Parameter sind Tabelle 67 zu entnehmen.

Parameter	Wert
Quadrupolkopplungskonstante	C _{QCC} = 1795 kHz
Asymmetrieparameter der Quadrupolkopplung	$\eta_{\rm Q} = 0.02$
quadrupolinduzierte Verschiebung	$\delta_{\text{QIS}} = -7,19 \text{ ppm}$
chemische Verschiebung	$\delta_{\rm CS}$ = 9,31 ppm
quadrupolinduzierte Verschiebung auf isotroper Achse (aus Fit	$\delta_{\text{QIS,ISO}} = 4,23 \text{ ppm}$
berechnet)	
berechnete quadrupolinduzierte Verschiebung ($\delta_{CS} + \delta_{QIS,ISO}$)	$\delta_{\rm ISO}$ = 13,54 ppm
beobachtete quadrupolinduzierte Verschiebung	$\delta_{\rm ISO}$ = 13,85 ppm
Chemische Verschiebung berechnet aus der MQMAS-F1-Position	$\delta_{\rm CS}$ = 9,62 ppm
und dem Fit von C _{QCC}	

Tabelle 67: Erhaltene und berechnete Parameter aus den ein- und zweidimensionalen NMR-Messungen an $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$.

Das ²³Na-3QMAS-NMR-Spektrum von Na₂ZrO₃ \cdot 0,26 Na₂O in Abbildung 93 zeigt drei Linien, von denen keine mit der einzelnen, an Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ gemessenen Linie übereinstimmt, wodurch belegt ist, dass das gefundene Natrium nicht aus nicht abreagiertem Edukt stammt.



Abbildung 93: Zweidimensionales²³Na-3QMAS-NMR-Spektrum von Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃.

Die Ionenleitfähigkeit von $10^{-6} \Omega^{-1}$ cm⁻¹ wurde nach der Impedanzmethode mit einem *Alpha-A-4.2-Analysator (Novocontrol Technologies, Hundsangen)* bei einer Temperatur von 703 K bestimmt. Dieser geringe Wert ist ein Hinweis darauf, dass wenige freie Gitterplätze vorhanden sind und keine geeigneten Diffusionspfade vorliegen. Das Modell vollbesetzter Oktaederschichten (2/3 Zr, 1/3 Na) wird dadurch gestützt.

7.1.4 Strukturverfeinerung und -beschreibung

Aus dem Röntgenpulverdiffraktgramm lässt sich eine hexagonale Zelle mit a = 5,71941(9)und c = 12,5504(3) Å ableiten. Die Reflexlagen stimmen größtenteils mit denen von Ag₂SnO₃ überein, was auch eine strukturelle Verwandtschaft nahe legt. Außerdem wurden zusätzliche Reflexe bei 2 $\Theta = 18,495^{\circ}$ (101), 20,223° (102) und 32,677° (112) gefunden, welche mit einer hexagonalen Metrik indiziert werden können (a = 5,7228 und c = 18,8680Å). Dies lässt auf einen Polytyp mit drei entlang c gestapelten Schichten pro Elementarzelle schließen. Die Rietveldverfeinerung ^[16] (Programm GSAS ^[24, 25]) in Abbildung 94 wurde auf Grundlage eines Strukturmodells durchgeführt, bei dem 2/3 der Oktaederlücken zwei hexagonalen O-Schichten von Zr-Ionen und 1/3 der Oktaederlücken von Na-Ionen besetzt sind. Damit sind die NaO_{6/3}- nur von ZrO_{6/3}-Oktaedern umgeben. Die Schichten dieser kantenverknüpften Oktaeder sind über Ag-Ionen entlang der Stapelrichtung (c-Achse) verknüpft. Diese O-Ag-O-Einheiten sind nicht wie im Delafossit-Typ streng linear, sondern leicht gewinkelt. Der Unterschied zur Struktur von Ag₂SnO₃ liegt darin, dass Na- anstelle Ag-Ionen 1/3 der Oktaederlücken besetzen und diese Lage nicht wie in Ag₂SnO₃ gesplittet ist. Aufgrund von Vorzugsorientierung und der Anwesenheit eines zweiten Polytyps, von dem nur die Zelle jedoch nicht die Struktur bekannt ist, war es nicht möglich, eine Strukturverfeinerung ohne Constraints durchzuführen. Demzufolge wurden die Bindungslängen auf einen engen Bereich um die jeweilige Summe der Ionenradien nach Shannon^[246] festgesetzt. Außerdem wurden die Temperaturfaktoren aller Atome gleichgesetzt und nicht verfeinert. Details zur Strukturverfeinerung und resultierende Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 68 - 70 wiedergegeben.



Abbildung 94: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ als Funktion des Beugungswinkels 2 Θ unter Verwendung von $CuK\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1,54056$ Å); gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter.

Verbindung	Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 6 ₃ 22 (Nr. 182)
Elementarzelle	a = 5,71941(9)
	c = 12,5504(3)
Elementarzellvolumen [Å ³]	355,54(1)
Ζ	4
Röntgenographische Dichte [g·cm ⁻³]	5,839
Wellenlänge [Å]	1,54056 (Stoe StadiP)
Datenpunkte	8517
Bereich der Datensammlung [°]	$4,98 \le 2\theta \le 89,95$
Parameter/Constraints	13/4
R-Werte	
R _p	11,75 %
R _{wp}	14,87 %
χ^2	2,844

Tabelle 68: Daten zur Pulverröntgenbeugung an Ag_{1.5}Na_{0.5}ZrO₃ und zur Strukturverfeinerung.

Tabelle 69: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$.

Atom	X	у	Z	Uiso	Besetzung
Ag	0,3480(5)	0	0	0,03	1
Na	1/3	2/3	1/4	0,03	1
Zr	0	0	1/4	0,03	1
0	0,95834(6)	0,29146(6)	0,16147(2)	0,03	1

Tabelle 70: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel in $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ bei T = 298 K.

verknüpfte Atome	Abstand bzw. Winkel (in Å bzw. °)
Ag(1)-O(1) (2x)	2,0471(4)
Na(1)-O(1) (2x)	2,4158(3)
Na(1)-O(1) (2x)	2,4160(3)
Na(1)-O(1) (2x)	2,4163(3)
Zr (1)-O(1) (6x)	2,1136(3)
Zr (2)-O(1) (2x)	2,1150(3)
Zr (2)-O(1) (2x)	2,1153(3)
Zr(2)-O(1)(2x)	2,1155(3)
O(1)-Ag(1)-O(1) (1x)	168,6(2)
O(1)-Na(1)-O(1) (2x)	79,43(1)
O(1)-Na(1)-O(1) (1x)	79,44(1)
O(1)-Na(1)-O(1) (1x)	79,50(1)
O(1)-Na(1)-O(1) (2x)	79,52(1)
O(1)-Na(1)-O(1) (2x)	100,522(9)
O(1)-Na(1)-O(1) (2x)	100,529(9)
O(1)-Na(1)-O(1) (2x)	100,536(9)
O(1)-Na(1)-O(1) (1x)	179,931(0)
O(1)-Na(1)-O(1) (1x)	179,952(0)
O(1)-Na(1)-O(1) (1x)	179,966(0)
O(1)-Zr(1)-O(1)(3x)	77,36(2)
O(1)-Zr(1)-O(1)(3x)	93,84(2)
O(1)-Zr(1)-O(1) (6x)	94,90(1)
O(1)- $Zr(1)$ - $O(1)$ (3x)	168,80(2)
O(1)-Zr(2)-O(1)(2x)	77,28(2)
O(1)-Zr(2)-O(1) (1x)	77,30(2)
O(1)-Zr(2)-O(1) (1x)	93,83(2)
O(1)-Zr(2)-O(1) (2x)	93,85(2)
O(1)-Zr(2)-O(1) (2x)	94,93(1)
O(1)-Zr(2)-O(1)(2x)	94,94(1)
O(1)-Zr(2)-O(1)(2x)	94,95(1)
O(1)-Zr(2)-O(1)(1x)	168,73(2)
O(1)-Zr(2)-O(1)(2x)	168,76(2)



Die Kristallstruktur ist in Abbildung 95 dargestellt.

Abbildung 95: Struktur von $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ mit eingezeichneter Elementarzelle; in der oberen Schicht sind die NaO_6 -Oktaeder, in der unteren Schicht die ZrO_6 -Oktaeder hervorgehoben.

Die resultierende Struktur kann wie die von Ag_2SnO_3 ^[240] als eine 2H-Delafossit-Überstruktur mit $a' = \sqrt{3} a$ und c' = c beschrieben werden. Anhand des Ergebnisses aus den NMR-Untersuchungen sollten die NaO₆-Oktaeder entlang der *c*-Achse gestaucht oder gedehnt sein. Aufgrund der Einschränkung der Variabilität des Na-O-Abstands durch den eingeführten Constraint für die Bindungslänge spiegelt sich dies im Ergebnis der Strukturverfeinerung nicht wider. Aus Plausibilitätsgründen kommt für das Na jedoch nur der im "Ag_{1,5}ZrO₃^{0,5-"}-Gerüst freie Oktaederplatz in Frage. Im Gegensatz zu den NaO₆-Oktaedern erscheinen die ZrO₆-Oktaeder verzerrter, was sich vor allem in von 90 und 180° abweichenden O-Zr-O-Winkeln ausdrückt. Dies wird auch in der Geometrie der SnO₆-Oktaeder in Ag₂SnO₃ beobachtet.

Aufgrund der widerspruchsfreien Analysen und Messungen ist abschließend davon auszugehen, dass es sich bei Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ um eine einphasige Verbindung handelt, deren aus der Rietveld-Verfeinerung abgeleitete Struktur trotz der eingeführten Constraints nur wenig von der tatsächlichen Struktur abweicht.

7.2 Details zur temperaturabhängigen Kristallstrukturanalyse von TaTe $_2$

Summenformel	TaTea
Temperatur	250(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C^{2}/m (Nr. 12)
Elementerzelle	$c_{2/m}$ (NI. 12) a = 14.762(1) Å
	a = 14,705(1) A b = 2.6245(2) Å
	b = 3,0343(3) A
	c = 9,3355(7) A
	$\beta = 110,906(1)^{\circ}$
Volumen	467,94(6) A ³
Ζ	6
röntgenographische Dichte	9,286 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$53,238 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 35,01°
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 23, -5 \le k \le 5, -14 \le l \le 13$
gemessene Reflexe	4653
unabhängige Reflexe	1115 [R(int) = 0,0468]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	96,5 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	1115 / 0 / 30
Goodness-of-fit an F ²	1,214
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 4,84 \%, wR_2 = 13,43 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 4,87 \%$, $wR_2 = 13,47 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$5,966 \text{ und } -4,717 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 71: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 250 K.

Tabelle 72: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 250 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	у	Z	U(eq)
Ta(1)	2a	0	0	0	0,024(1)
Ta(2)	4i	0,8603(1)	0,5	0,7092(1)	0,017(1)
Te(1)	4i	0,0053(1)	0	0,3093(1)	0,017(1)
Te(2)	4i	0,8514(1)	0,5	0,9889(1)	0,018(1)
Te(3)	4i	0,7965(1)	0,5	0,3775(1)	0,017(1)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,016(1)	0,041(1)	0,017(1)	0	0,007(1)	0
Ta(2)	0,016(1)	0,019(1)	0,016(1)	0	0,005(1)	0
Te(1)	0,017(1)	0,018(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Te(2)	0,019(1)	0,018(1)	0,017(1)	0	0,006(1)	0
Te(3)	0,016(1)	0,017(1)	0,017(1)	0	0,005(1)	0

Tabelle 73: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 250 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$.

Tabelle 74: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 200 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,759(2) Å
	b = 3,6320(5) Å
	c = 9,330(1) Å
	$\beta = 110,894(2)^{\circ}$
Volumen	467,2(1) Å ³
Ζ	6
röntgenographische Dichte	9,300 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	53,318 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,62°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -5 \le k \le 5, -13 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	3427
unabhängige Reflexe	1094 [R(int) = 0.0481]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	97,0 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	1094 / 0 / 30
Goodness-of-fit an F ²	1,143
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,31 \%, wR_2 = 13,93 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 5,35 \%, wR_2 = 13,97 \%$
Größtes Maximum und Minimum	4,614 und -4,622 eÅ ⁻³
der Restelektronendichte	

Tabelle 75: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe₂ bei *T* = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1)	2a	0	0	0	0,023(1)
Ta(2)	4i	0,8605(1)	0,5	0,7092(1)	0,016(1)
Te(1)	4i	0,0050(1)	0	0,3094(1)	0,016(1)
Te(2)	4i	0,8513(1)	0,5	0,9889(1)	0,017(1)
Te(3)	4i	0,7965(1)	0,5	0,3777(1)	0,016(1)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,015(1)	0,039(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Ta(2)	0,016(1)	0,017(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(1)	0,017(1)	0,015(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Te(2)	0,019(1)	0,016(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Te(3)	0,015(1)	0,015(1)	0,016(1)	0	0,005(1)	0

Tabelle 76: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 200 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Tabelle 77: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 190 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	190(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)
Elementarzelle	a = 18,659(2) Å
	b = 14,525(1) Å
	c = 14,754(1) Å
	$\beta = 110,878(2)^{\circ}$
Volumen	3736,0(6) Å ³
Ζ	48
röntgenographische Dichte	$9,305 \text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient	$53,344 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	1,82 bis 34,93°
Indexgrenzen	$-28 \le h \le 29, -22 \le k \le 22, -23 \le l \le 22$
gemessene Reflexe	35679
unabhängige Reflexe	7835 [R(int) = $0,0501$]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	95,9 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	7835 / 0 / 166
Goodness-of-fit an F ²	1,087
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 7,93 \%, wR_2 = 24,05 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 11,59 \%, wR_2 = 27,82 \%$
Größtes Maximum und Minimum	6,628 und -6,624 eÅ ⁻³
der Restelektronendichte	

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	4e	0	0,1914(1)	0,25	0,014(1)
Ta(1B)	4e	0	0,4281(1)	0,25	0,017(1)
Ta(1C)	4e	0	0,6822(1)	0,25	0,018(1)
Ta(1D)	4e	0	0,9475(1)	0,25	0,017(1)
Ta(2A)	8f	0,3552(1)	0,1886(1)	0,6099(1)	0,013(1)
Ta(2B)	8f	0,3549(1)	0,4349(1)	0,6105(1)	0,016(1)
Ta(2C)	8f	0,3542(1)	0,6868(1)	0,6110(1)	0,014(1)
Ta(2D)	8f	0,3542(1)	0,9403(1)	0,6103(1)	0,013(1)
Te(1A)	8f	0,6548(1)	0,1866(1)	0,2561(1)	0,014(1)
Te(1B)	8f	0,6549(1)	0,4392(1)	0,2551(1)	0,014(1)
Te(1C)	8f	0,6547(1)	0,6882(1)	0,2540(1)	0,013(1)
Te(1D)	8f	0,6546(1)	0,9358(1)	0,2549(1)	0,014(1)
Te(2A)	8f	0,9945(1)	0,1865(1)	0,6058(1)	0,015(1)
Te(2B)	8f	0,9943(1)	0,4398(1)	0,6026(1)	0,014(1)
Te(2C)	8f	0,9946(1)	0,6884(1)	0,5974(1)	0,013(1)
Te(2D)	8f	0,9945(1)	0,9352(1)	0,5996(1)	0,015(1)
Te(3A)	8f	0,6885(1)	0,1873(1)	0,5452(1)	0,014(1)
Te(3B)	8f	0,6887(1)	0,4383(1)	0,5457(1)	0,014(1)
Te(3C)	8f	0,6892(1)	0,6878(1)	0,5477(1)	0,014(1)
Te(3D)	8f	0,6889(1)	0,9367(1)	0,5472(1)	0,014(1)

Tabelle 78: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe₂ bei *T* = 190 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 79: Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe₂ bei T = 190 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,014(1)	0,019(1)	0,009(1)	0	0,004(1)	0
Ta(1B)	0,014(1)	0,023(1)	0,015(1)	0	0,008(1)	0
Ta(1C)	0,014(1)	0,032(1)	0,009(1)	0	0,004(1)	0
Ta(1D)	0,014(1)	0,021(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Ta(2A)	0,010(1)	0,015(1)	0,013(1)	-0,001(1)	0,005(1)	0,001(1)
Ta(2B)	0,018(1)	0,016(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,004(1)	0,001(1)
Ta(2C)	0,012(1)	0,016(1)	0,013(1)	-0,002(1)	0,005(1)	0,000(1)
Ta(2D)	0,012(1)	0,013(1)	0,014(1)	-0,001(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,015(1)	0,014(1)	0,013(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(1B)	0,013(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,006(1)	0,000(1)
Te(1C)	0,015(1)	0,014(1)	0,013(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,001(1)
Te(1D)	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,015(1)	0,014(1)	0,016(1)	-0,001(1)	0,006(1)	0,000(1)
Te(2B)	0,013(1)	0,014(1)	0,013(1)	-0,001(1)	0,004(1)	0,000(1)

Te(2C)	0,014(1)	0,015(1)	0,010(1)	0,002(1)	0,005(1)	-0,001(1)
Te(2D)	0,015(1)	0,014(1)	0,018(1)	0,000(1)	0,007(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,014(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(3B)	0,014(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,004(1)	0,001(1)
Te(3C)	0,014(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,001(1)
Te(3D)	0,014(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,001(1)

Tabelle 80: Experimentelle Details von TaTe₂ bei T = 190 K, RT-Zelle.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	190(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,755(1) Å
	b = 3,6320(4) Å
	c = 9,3296(9) Å
	$\beta = 110,879(2)^{\circ}$
Volumen	467,16(8) Å ³
Ζ	6
röntgenographische Dichte	9,302 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	53,327 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,51°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -5 \le k \le 5, -13 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	4191
unabhängige Reflexe	1100 [R(int) = 0.0441]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	97,9 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	1100 / 0 / 30
Goodness-of-fit an F ²	1,258
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 4,58 \%, wR_2 = 13,10 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 4,59 \%, wR_2 = 13,11 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$4,605 \text{ und } -4,853 \text{ eÅ}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 81: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 190 K, RT-Zelle, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1)	2a	0	0	0	0,018(1)
Ta(2)	4i	0,8605(1)	0,5	0,7092(1)	0,011(1)
Te(1)	4i	0,0050(1)	0	0,3094(1)	0,011(1)
Te(2)	4i	0,8513(1)	0,5	0,9889(1)	0,012(1)
Te(3)	4i	0,7965(1)	0,5	0,3777(1)	0,011(1)

Atom	U ₁₁	U_{22}	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	0,010(1)	0,035(1)	0,011(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2)	0,010(1)	0,012(1)	0,011(1)	0	0,004(1)	0
Te(1)	0,011(1)	0,011(1)	0,011(1)	0	0,004(1)	0
Te(2)	0,014(1)	0,011(1)	0,012(1)	0	0,004(1)	0
Te(3)	0,010(1)	0,011(1)	0,012(1)	0	0,003(1)	0

Tabelle 82: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 190 K (RT-Zelle), in der Form $exp[-2\pi^{2}(h^{2}a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^{*}b^{*}U_{12})]$, RT-Zelle.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	175(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,781(1) Å
	b = 10,8902(9) Å
	c = 9,3128(8) Å
	$\beta = 110,764(2)^{\circ}$
Volumen	1401,6(2) Å ³
Ζ	18
röntgenographische Dichte	9,301 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$53,320 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,87°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -17 \le k \le 16, -14 \le 1 \le 14$
gemessene Reflexe	13788
unabhängige Reflexe	3060 [R(int) = 0,0470]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	96,0 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3060 / 0 / 71
Goodness-of-fit an F ²	1,170
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 6,07 \%, wR_2 = 17,17 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 6,33 \%, wR_2 = 17,43 \%$
Größtes Maximum und Minimum	10,403 und -4,907 eÅ ⁻³
der Restelektronendichte	

Tabelle 84: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 175 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	2a	0	0	0	0,015(1)
Ta(1B)	4g	0	0,6864(1)	0	0,020(1)
Ta(2A)	4i	0,8617(1)	0,5	0,7088(1)	0,015(1)
Ta(2B)	8j	0,1405(1)	0,1632(1)	0,2904(1)	0,015(1)
Te(1A)	4i	0,0047(1)	0	0,3102(1)	0,015(1)

Anhang

Te(1B)	8j	0,9945(1)	0,6696(1)	0,6906(1)	0,015(1)
Te(2A)	4i	0,8599(1)	0,5	0,9905(1)	0,016(1)
Te(2B)	8j	0,1523(1)	0,1632(1)	0,0109(1)	0,015(1)
Te(3A)	4i	0,7984(1)	0,5	0,3772(1)	0,015(1)
Te(3B)	8j	0,7046(1)	0,6663(1)	0,6226(1)	0,015(1)

Tabelle 85: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 175 K, in der Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,014(1)	0,016(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(1B)	0,014(1)	0,031(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2A)	0,015(1)	0,014(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2B)	0,014(1)	0,015(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(1B)	0,016(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,020(1)	0,013(1)	0,016(1)	0	0,006(1)	0
Te(2B)	0,014(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,014(1)	0,014(1)	0,016(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

Tabelle 86: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 170 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	170(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,785(2) Å
	b = 10,883(1)Å
	c = 9,304(1) Å
	$\beta = 110,720(2)^{\circ}$
Volumen	1400,2(3) Å ³
Ζ	18
röntgenographische Dichte	9,310 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	53,374 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,89°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -16 \le k \le 16, -14 \le 1 \le 14$
gemessene Reflexe	10573
unabhängige Reflexe	3021 [R(int) = 0,0506]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	94,8 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3021 / 0 / 71
Goodness-of-fit an F ²	1,176
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,85 \%, wR_2 = 15,34 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 6,16 \%, wR_2 = 15,57 \%$
Größtes Maximum und Minimum	5,311 und -3,903 eÅ ⁻³
der Restelektronendichte	
---------------------------------------------	------------------------------------
a) SADABS: Version 2.10 G. M. Sheldrick, Br	uker AXS Inc., Madison, USA (2003)

Atom Lage X Z U(eq) у Ta(1A)0 0 0 2a 0,015(1)Ta(1B) 0 0,6906(1)0 4g 0,016(1)Ta(2A) 0,7087(1)4i 0,8621(1) 0.5 0,014(1)Ta(2B) 8j 0,1408(1)0,1624(1)0,2901(1) 0,014(1)Te(1A) 4i 0,0048(1)0,3106(1)0,014(1)0 Te(1B)8j 0,9942(1)0,6703(1)0,6906(1)0,015(1)Te(2A) 4i 0,8621(1)0,5 0,9908(1)0,015(1)Te(2B)0,1532(1)0,1624(1)0.0105(1)0,014(1)8j Te(3A) 4i 0,7989(1)0,5 0,3769(1)0,015(1) Te(3B) 8j 0,7049(1)0,6662(1)0,6228(1)0,014(1)

Tabelle 87: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 170 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 88: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 170 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,014(1)	0,015(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(1B)	0,014(1)	0,019(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2A)	0,015(1)	0,013(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2B)	0,014(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,014(1)	0,013(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(1B)	0,015(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,016(1)	0,013(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(2B)	0,013(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,001(1)
Te(3A)	0,014(1)	0,013(1)	0,016(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,014(1)	0,013(1)	0,016(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

Tabelle 89: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 165 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	165(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,788(1) Å
	b = 10,8847(8)Å
	c = 9,3021(7) Å
	$\beta = 110,705(1)^{\circ}$
Volumen	1400,6(2) Å ³
Ζ	18
röntgenographische Dichte	9,308 g/cm ³

Absorptionskoeffizient	53,359 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,89°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -17 \le k \le 16, -14 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	14038
unabhängige Reflexe	3056 [R(int) = 0.0474]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	95,9 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3056/0/71
Goodness-of-fit an F ²	1,206
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 4,73 \%, wR_2 = 13,08 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 4,88 \%, wR_2 = 13,21 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$5,242 \text{ und } -4,402 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 90: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 165 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ii} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	2a	0	0	0	0,015(1)
Ta(1B)	4g	0	0,6918(1)	0	0,015(1)
Ta(2A)	4i	0,8622(1)	0,5	0,7086(1)	0,015(1)
Ta(2B)	8j	0,1409(1)	0,1621(1)	0,2901(1)	0,014(1)
Te(1A)	4i	0,0048(1)	0	0,3107(1)	0,014(1)
Te(1B)	8j	0,9940(1)	0,6707(1)	0,6906(1)	0,015(1)
Te(2A)	4i	0,8628(1)	0,5	0,9911(1)	0,014(1)
Te(2B)	8j	0,1535(1)	0,1620(1)	0,0102(1)	0,014(1)
Te(3A)	4i	0,7990(1)	0,5	0,3767(1)	0,015(1)
Te(3B)	8j	0,7050(1)	0,6661(1)	0,6229(1)	0,015(1)

Tabelle 91: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 165 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,013(1)	0,016(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(1B)	0,014(1)	0,017(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2A)	0,014(1)	0,015(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2B)	0,014(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(1B)	0,015(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,015(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(2B)	0,014(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	160(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,791(2) Å
	b = 10,884(1) Å
	c = 9,3005(9) Å
	$\beta = 110,691(2)^{\circ}$
Volumen	1400,6(2) Å ³
Ζ	18
röntgenographische Dichte	9,307 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	53,359 mm ⁻¹
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,89°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 22, -16 \le k \le 16, -14 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	10573
unabhängige Reflexe	3017 [R(int) = 0,0516]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	94,7 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3017/0/71
Goodness-of-fit an F ²	1,176
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,30 \%, wR_2 = 13,88 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 5,60 \%, wR_2 = 14,13 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$4,580 \text{ und } -4,411 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 92: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 160 K.

Tabelle 93: Atomkoordinaten und äquivalente, iso	trope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei
T = 160 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der	r Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	2a	0	0	0	0,015(1)
Ta(1B)	4g	0	0,6924(1)	0	0,014(1)
Ta(2A)	4i	0,8623(1)	0,5	0,7086(1)	0,014(1)
Ta(2B)	8j	0,1409(1)	0,1620(1)	0,2900(1)	0,014(1)
Te(1A)	4i	0,0048(1)	0	0,3107(1)	0,014(1)
Te(1B)	8j	0,9940(1)	0,6707(1)	0,6907(1)	0,014(1)
Te(2A)	4i	0,8631(1)	0,5	0,9911(1)	0,014(1)
Te(2B)	8j	0,1537(1)	0,1619(1)	0,0102(1)	0,014(1)
Te(3A)	4i	0,7992(1)	0,5	0,3767(1)	0,014(1)
Te(3B)	8j	0,7050(1)	0,6661(1)	0,6228(1)	0,014(1)

Atom	U ₁₁	U_{22}	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,014(1)	0,016(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(1B)	0,014(1)	0,014(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2A)	0,015(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2B)	0,014(1)	0,014(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(1B)	0,015(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,014(1)	0,013(1)	0,015(1)	0	0,006(1)	0
Te(2B)	0,013(1)	0,014(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,014(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,014(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)

Tabelle 94: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 160 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2hka^*b^*U_{12})]$.

Tabelle 95: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 125 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	125(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,790(2) Å
	b = 10,880(1)Å
	c = 9,295(1) Å
	$\beta = 110,652(2)^{\circ}$
Volumen	1399,6(3) Å ³
Ζ	18
röntgenographische Dichte	$9,315 \text{ g/cm}^{3}$
Absorptionskoeffizient	$53,400 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,71°
Indexgrenzen	$-22 \le h \le 23, -16 \le k \le 16, -14 \le 1 \le 14$
gemessene Reflexe	10531
unabhängige Reflexe	3020 [R(int) = 0.0534]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	95,8 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3020/0/71
Goodness-of-fit an F ²	1,368
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,92 \%, wR_2 = 14,27 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 6,17 \%, wR_2 = 14,44 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$4,402 \text{ und } -4,840 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	2a	0	0	0	0,014(1)
Ta(1B)	4g	0	0,3070 (1)	0	0,013(1)
Ta(2A)	4i	0,8624(1)	0,5	0,7087(1)	0,014(1)
Ta(2B)	8j	0,3591(1)	0,3382(1)	0,7100(1)	0,013(1)
Te(1A)	4i	0,0047(1)	0	0,3107(1)	0,013(1)
Te(1B)	8j	0,9941(1)	0,6709(1)	0,6906(1)	0,014(1)
Te(2A)	4i	0,8634(1)	0,5	0,9913(1)	0,013(1)
Te(2B)	8j	0,1538(1)	0,1618(1)	0,0101(1)	0,013(1)
Te(3A)	4i	0,7991(1)	0,5	0,3768(1)	0,014(1)
Te(3B)	8j	0,7050(1)	0,6661(1)	0,6228(1)	0,014(1)

Tabelle 96: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 125 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 97: Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für TaTe₂ bei T = 125 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,013(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Ta(1B)	0,013(1)	0,012(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2A)	0,014(1)	0,013(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Ta(2B)	0,014(1)	0,012(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,013(1)	0,013(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Te(1B)	0,015(1)	0,012(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,013(1)	0,012(1)	0,014(1)	0	0,005(1)	0
Te(2B)	0,013(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,013(1)	0,012(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,013(1)	0,012(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

Tabelle 98: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei T = 100 K.

Summenformel	TaTe ₂
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)
Elementarzelle	a = 14,791(2) Å
	b = 10,878(1) Å
	c = 9,297(1) Å
	$\beta = 110,656(2)^{\circ}$
Volumen	$ 1399,7(3) Å^3$
Ζ	18
röntgenographische Dichte	9,314 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	$53,394 \text{ mm}^{-1}$
Kristallabmessungen	$0,30 \cdot 0,20 \cdot 0,15 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	2,34 bis 34,77°
Indexgrenzen	$-23 \le h \le 23, -17 \le k \le 17, -14 \le l \le 14$
gemessene Reflexe	13779

unabhängige Reflexe	3039 [R(int) = 0,0597]
Vollständigkeit bis theta = 28,09°	96,1 %
Absorptionskorrektur	multiscan ^{a)}
Daten / Restraints / Parameter	3039/0/71
Goodness-of-fit an F ²	1,242
endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	$R_1 = 5,22 \%, wR_2 = 13,25 \%$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 5,45 \%, wR_2 = 13,41 \%$
Größtes Maximum und Minimum	$5,367 \text{ und } -4,851 \text{ eÅ}^{-3}$
der Restelektronendichte	

Tabelle 99: Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe₂ bei *T* = 100 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Atom	Lage	X	У	Z	U(eq)
Ta(1A)	2a	0	0	0	0,013(1)
Ta(1B)	4g	0	0,3068 (1)	0	0,012(1)
Ta(2A)	4i	0,8625(1)	0,5	0,7088(1)	0,013(1)
Ta(2B)	8j	0,8592(1)	0,8382(1)	0,7101(1)	0,013(1)
Te(1A)	4i	0,0047(1)	0	0,3108(1)	0,013(1)
Te(1B)	8j	0,0058(1)	0,3292(1)	0,3094(1)	0,013(1)
Te(2A)	4i	0,8636(1)	0,5	0,9916(1)	0,013(1)
Te(2B)	8j	0,8460(1)	0,8383(1)	0,9899(1)	0,013(1)
Te(3A)	4i	0,7991(1)	0,5	0,3769(1)	0,013(1)
Te(3B)	8j	0,7949(1)	0,8339(1)	0,3773(1)	0,013(1)

Tabelle 100: Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe₂ bei T = 100 K, in der Form exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + ... + 2h k a^* b^* U_{12})]$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1A)	0,012(1)	0,014(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Ta(1B)	0,011(1)	0,013(1)	0,014(1)	0	0,004(1)	0
Ta(2A)	0,012(1)	0,013(1)	0,014(1)	0	0,004(1)	0
Ta(2B)	0,011(1)	0,013(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(1A)	0,011(1)	0,013(1)	0,014(1)	0	0,004(1)	0
Te(1B)	0,012(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)
Te(2A)	0,010(1)	0,012(1)	0,015(1)	0	0,005(1)	0
Te(2B)	0,011(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,005(1)	0,000(1)
Te(3A)	0,011(1)	0,013(1)	0,015(1)	0	0,004(1)	0
Te(3B)	0,011(1)	0,013(1)	0,015(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,000(1)

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung von Wirtsgittern unterschiedlicher
Dimensionalität; 3-dim. Gerüststruktur, 2-dim. Schichtstruktur, 1-dim. Kettenstruktur und
0-dim. Molekülstruktur
Abbildung 2: Hochdruckautoklav; Einzelteile und schematischer Aufbau; 1.
Druckmantel, 2. Druck-spindel, 3. Druckstopfen, 4. Druckplatte, 5. Vorspannmutter, 6.
Doppelkonus, 7. modifizierte Bridgeman-Dichtung, 8. Kupplung, 9. Dichtstopfen, 10.
Verschlussstopfen, 11. Zylinderschraube16
Abbildung 3: Schematischer Aufbau der verwendeten Teflonautoklaven; 1) Stahlkörper,
2) Schraub-deckel, 3) Imbusschraube, 4) Druckplatte, 5) Teflonkörper, 6) Teflondeckel, 7)
Reaktionsraum
Abbildung 4: Raumtemperatur-Elektrolysezelle; zusammengebaut (oben links),
schematischer Aufbau (oben rechts) und Einzelteile (unten); 1. Zellkörper aus PTFE, 2.
und 3. Dichtringe aus PTFE, 4. Zelldeckel aus PTFE, 5. Edelstahlstempel, 6.
Aluminiumstempel, 7. Edelstahlfeder, 8. Edel-stahlblech, 9. Silberblech, 10. Polyolefin-
Vlies, 11. Polypropylen-Folie, 12. verpresstes Edukt
Abbildung 5: Für Hochtemperaturversuche verwendete Anordnung mit Röhrenofen
(links); Glashalterung mit Zelle, Thermoelement und elektrischen Ableitungen aus Platin
(oben); Vergrößerter Ausschnitt der Zellhalterung mit Glasscheiben (unten links); die
Silberstempel werden von Platinblechen kontaktiert; Bestandteile der Zelle (unten rechts):
1. Glashülse, 2. Silberstempel, 3. Silberblech, 4. Silberiodid-Pressling, 5. Eduktpressling,
6. Platinblech
Abbildung 6: Schematischer Aufbau der beiden verwendeten Zelltypen; Typ I und/oder
II: 1) durch ein Septum getrennte Elektrodenräume, 2) Elektrodenhalterung mit in die
Schliffkappen einge-schmolzenen Pt-Kontakten, 3) schlitzförmige Öffnung zur Aufnahme
der Elektrodenpresslinge, 4) Platinscheibe, 5) Abgriff mit Dreiwege-Hahn zum
Anschluß an die Schlenk-Apparatur, 6) seit-liches Einfüllrohr mit Septum auf
Schliffverbindung
Abbildung 7: Aufbau zur Messung der Hallspannung einer elektrisch leitenden Probe 32
Abbildung 8 : Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für 2H-AgNiO ₂ als Funktion des
Beugungswinkels 2 Θ ; gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste,
angefittete Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten

und berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter; die Reflexlagen von 2H-
AgNiO ₂ sind als senkrechte Striche unter dem Diffraktogramm abgebildet
Abbildung 9: Kristallstruktur von 2H-AgNiO ₂ mit eingezeichneter Elementarzelle; die
Ag-Ionen sind linear, die Ni-Ionen oktaedrisch von O-Ionen koordiniert
Abbildung 10 : DSC von 2H-AgNiO ₂ bei T > RT mit einem reversiblen Übergang bei T =
358 K (Aufheizexperiment) bzw. T = 354 K (Abkühlexperiment)
Abbildung 11: Inverse molare Suszeptibilität von 2H-AgNiO ₂ mit einem Minimum bei
$T_N = 22$ K und Curie-Weiss-Verhalten bei $T > T_N$
Abbildung 12: Inverse magnetische Suszeptibilität von 2H-AgNiO ₂ im
Temperaturbereich bis 400 K; es sind drei verschiedene Zweige unterschiedlicher Steigung
zu erkennen; die jeweiligen Bereiche der linearen Anpassung sind dick markiert, die
entsprechenden Geraden zur Ermittlung der Weiss-Konstanten dünn eingezeichnet; der
Inset zeigt den stufenartigen Übergang zweier linearer Bereiche
Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von
2H-AgNiO ₂ (T < RT), gemessen an einem Pulverpressling; es ist eine Stufe bei T = 16 K
zu erkennen; dp/dT ist im gesamten T-Bereich positiv; inset: Auftragung von ρ über T ²
(Heizkurve) und Fit zweier linearer Bereiche ($T < T_N$, $T > T_N$)
Abbildung 14 : Spezifischer elektrischer Widerstand von $2H$ -AgNiO ₂ bei T > RT mit
einem breiten Phasenübergang im Bereich von 325 - 365 K (Abkühlexperiment); die
Temperaturabhängigkeit bis 320 K wurde als linear angenommen und der spezifische
Widerstand bis 365 K extrapoliert
Abbildung 15: Bei T = 313, 343, 373, 398 und 423 K im Aufheizmodus aufgenommene
Raman-spektren von 2H-AgNiO ₂
Abbildung 16: Bei T = 373, 343 und 313 K im Abkühlmodus aufgenommene
Ramanspektren von 2H-AgNiO ₂
Abbildung 17 : Neutronenpulverdiffraktogramm von $2H$ -AgNiO ₂ bei T = 80 K 59
Abbildung 18: Neutronenpulverdiffraktogramm von 2H-AgNiO ₂ bei 80 K (rot) und 5 K
(blau) mit den hkl-Werten der magnetischen Überstruktur (a) und b)); die Peakflächen des
(1/6 1/6 0)- und (1/2 0 1)-Reflexes sind in Abhängigkeit der Temperatur in c) dargestellt.
Abbildung 19: Bandstruktur von 2H-AgNiO ₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-,
b) Ag-5s- und Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände

Abbildung 20: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-
5s- und 5p-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur der Verbindung 2H-AgNiO ₂ .
Abbildung 21: Bandstruktur von 3R-AgNiO ₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-,
b) Ag-5s- und Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände
Abbildung 22: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-
5s- und 5p-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur der Verbindung 3R-AgNiO ₂ .
Abbildung 23: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für aus dem
$Sauerstoff hochdruck autoklav \ erhaltenes \ AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2 \ als \ Funktion \ des \ Beugungswinkels$
2Θ ; gezeigt sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete
Rietveld-Profil (Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und
berechneten Profil in einem zweiten Fenster darunter; die Reflexlagen von 3R- und 2H-
AgCo _{0,1} Ni _{0,9} O ₂ sind als senkrechte Striche unter dem Diffraktogramm abgebildet
Abbildung 24 : Spezifischer elektrischer Widerstand von AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ in Abhängigkeit
der Temperatur (Aufheizexperiment); drei lineare Bereiche sind durch Linien
gekennzeichnet
Abbildung 25: Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Widerstands von
AgNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂ (Abkühlexperiment blau, Aufheizexperiment rot)
Abbildung 26 : Inverse magnetische Suszeptibilität von $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ im
Temperaturbereich bis 400 K; bei T > 21 K sind zwei verschiedene lineare Zweige zu
erkennen; die jeweiligen Bereiche der linearen Anpassung sind dick markiert, die
entsprechenden Geraden zur Ermittlung der Weiss-Konstanten dünn eingezeichnet73
Abbildung 27: Pulverdiffraktogramm eines aus einer Synthese von "Ag ₃ Ni ₂ O ₄ "
erhaltenen Produktgemisches; es sind die Reflexlagen von Ag ₃ Ni ₂ O ₄ (rot), Ag ₂ NiO ₂ (blau),
2H-AgNiO ₂ (schwarz) und die Lagen zusätzlicher Reflexe (türkis) markiert
Abbildung 28 : Ausschnitt des Pulverdiffraktogramms in Abbildung 27 im 2 Θ -Bereich
von 33°-75° mit Reflexlagen von Ag ₃ Ni ₂ O ₄ (rot), Ag ₂ NiO ₂ (blau) und 2H-AgNiO ₂
(schwarz); die Lagen zusätzlicher Reflexe sind türkis markiert
Abbildung 29 : Kristallstruktur von Ag ₃ Ni ₂ O ₄ mit eingezeichneter Elementarzelle; gezeigt
sind Ausschnitte aus den entlang der c-Richtung gestapelten NiO ₂ -Schichten, welche zur
einen Seite hin von einer Ag_2^+ , zur anderen Seite hin von einer Ag^+ -Schicht benachbart
sind

Abbildung 30: Bandstruktur von Ag3Ni2O4 mit Darstellung der Fatbands für a) Ag2-5s-
und Ag2-5p-, b) Ag1-5s- und Ag1-5p-, c) Ag2-4d- und d) Ag1-4d-Zustände
Abbildung 31 : Bandstruktur von Ag ₃ Ni ₂ O ₄ mit Darstellung der Fatbands für a) O1-2p-, b)
Ni1-3d- und c) O2-2p-Zustände
Abbildung 32: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag1-
5s- und 5p-, Ag1-4d-, Ag2-5s- und 5p-, Ag2-4d-, Ni1-3d-, O1-2p- und O2-2p-Zustände in
der Bandstruktur der Verbindung Ag ₃ Ni ₂ O ₄
Abbildung 33 : Magnetische und inverse magnetische Suszeptibilität von Ag_2NiO_2 ,
gemessen bei einem Feld von 1 T; T_N markiert einen antiferromagnetischen, T_S einen
strukturellen Phasenübergang, der sich in einer Stufe der reziproken molaren
Suszeptibilität zwischen zwei linearen Bereichen äußert
Abbildung 34: Spezifischer elektrischer Widerstand von Ag ₂ NiO ₂ in Abhängigkeit von T
und T^2 (Bereich um T_N); bei Überschreiten von T_S wird die Steigung kleiner
Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Ag ₂ NiO ₂ ; der
antiferromagnetische Phasenübergang bei T_N ist schwach, der strukturelle Phasenübergang
bei T_S deutlich zu erkennen; der Inset zeigt die Auftragung von C/T (mJ/K ² mol) über T ²
unterhalb T _N
Abbildung 36: Bandstruktur von Ag ₂ NiO ₂ mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-, b)
unterhalb T _N
 anterhalb T_N
 anterhalb T_N
 anterhalb T_N
anterhalb T_N .89Abbildung 36: Bandstruktur von Ag2NiO2 mit Darstellung der Fatbands für a) Ni-3d-, b)Ag-5s- und Ag-5p-, c) O-2p- und d) Ag-4d-Zustände.94Abbildung 37: DOS (linke Skala) und integrierte DOS (IDOS, rechte Skala) für die Ag-5s- und 5p-, Ag-4d-, Ni-3d- und O-2p-Zustände in der Bandstruktur von Ag2NiO2.Abbildung 38: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für aus demSauerstoffhochdruckautoklaven gewonnenes Ag2NiO2 als Funktion des
anterhalb T_N
anterhalb T_N
unterhalb T_N

Abbildung 41: ZVC-Experiment mit einer Zellanordnung Pt/AgNiO ₂ / AgI/Ag bei 623 K;
aufgetragen ist der integrierte Zellstrom $\int_{t=0}^{t} Idt = Q$ über der Zeit t
Abbildung 42: Pulverdiffraktogramm einer bei 623 K in einem ZVC-Experiment
interkalierten AgNiO ₂ -Probe106
Abbildung 43: ZVC-Experiment mit einer Zellanordnung Pt/AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ AgI/Ag bei
678 K; aufgetragen ist der integrierte Zellstrom $\int_{t=0}^{t} Idt = Q$ über der Zeit t
Abbildung 44: Röntgenpulverdiffraktogramm einer bei 678 K nach der ZVC-Methode
interkalierten Probe von $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$, daneben ist nicht abreagiertes $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$
vorhanden; bei $2\Theta = 23,7^{\circ}$ ist der (002)-Reflex des Festelektrolyten AgI erkennbar 108
Abbildung 45: Partielle DOS der Ag-s- und Ag-p-Zustände von 2H-AgNiO ₂ , 3R-
AgNiO ₂ , Ag ₃ Ni ₂ O ₄ und Ag ₂ NiO ₂ jeweils normiert auf ein Atom Ag, wie sie aus nicht-
spinpolarisierten DFT-Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Code erhalten wurden 120
Abbildung 46: Partielle DOS der Ag-d-Zustände von 2H-AgNiO ₂ , 3R-AgNiO ₂ , Ag ₃ Ni ₂ O ₄
und Ag ₂ NiO ₂ jeweils normiert auf ein Atom Ag, wie sie aus nicht-spinpolarisierten DFT-
Rechnungen mit dem TB-LMTO-ASA-Code erhalten wurden
Abbildung 47: Gang der Gitterparameter a, b und β in Abhängigkeit der Temperatur mit
eingezeichnetem Phasenübergang bei T _{PT} 132
Abbildung 48: Gang des Gitterparameters b und des Volumens V in TaTe ₂ in
Abhängigkeit der Temperatur; b-Werte bei $T < T_{PT}$ sind durch drei dividiert
Abbildung 49: Struktur des hypothetischen 1T-TaTe ₂ (oben) und Strukturen von RT-
TaTe ₂ (Mitte) und TT-TaTe ₂ (unten) mit eingezeichneten Elementarzellen (grün); Ta- und
Te-Atome sind blau bzw. rot dargestellt; die Kanten der Te ₆ -Oktaeder sind gelb, die
kürzesten Ta-Ta-Abstände rot gezeichnet
Abbildung 50: Magnetische Suszeptibilität von TaTe ₂ ; gemessen an einem Ensemble von
Kristallen in einem Feld von 1 T
Abbildung 51: Spezifische Wärmekapazität C _p eines Kristalls von TaTe ₂
Abbildung 52: Tieftemperatur-DSC-Messung an einem Ensemble von TaTe ₂ -Kristallen
(Aufheizexperiment)
Abbildung 53 : Spezifischer elektrischer Widerstand ρ von TaTe ₂ ; gemessen an einem
Einkristall mit Kontaktierung der Basisfläche; der Inset zeigt das mit einer höheren
Auflösung gemessene ρ am selben Kristall im Bereich des Phasenübergangs

Abbildung 54: Differenzauftragung der Messpunkte jeweils zweier Kühl- und
Heizmessungen, welche an einem Kristall von TaTe ₂ in Feldern von 0,5 und -0,5 T
aufgenommen wurden
Abbildung 55: Differenzauftragung der Gesamtwiderstände, wie sie jeweils in der
Aufheiz- und Abkühlphase in unterschiedlichen Magnetfeldern gemessen wurden ($B = 0$,
0,5, -0,5 T)
Abbildung 56: Bandstruktur von RT-TaTe ₂ (b) Ta1, d) Ta2) und TT-TaTe ₂ (a) Ta1A und
Ta1B, c) Ta2A und Ta2B) mit Fatbands143
Abbildung 57: Vergleich der Zustandsdichten des hypothetischen 1T-TaTe ₂ mit
denjenigen von RT-TaTe ₂ und TT-TaTe ₂ 144
Abbildung 58: DOS und IDOS der beiden kristallographisch verschiedenen Ta-Atome
der RT-Modifikation von TaTe2; die Kurven für Ta1 sind rot, für Ta2 blau dargestellt. 144
Abbildung 59: DOS und IDOS der vier kristallographisch verschiedenen Ta-Atome der
TT-Modifikation von TaTe ₂ ; die Kurven für Ta1A/B sind rot bzw. rot-braun, für Ta2A/B
blau bzw. türkis dargestellt
Abbildung 60: ELF eines Strukturausschnitts (seitlicher Blick auf die von links nach
rechts laufenden Doppel-Zickzackketten) der hypothetischen 1T-TaTe ₂ -Struktur ($\eta = 0,32$,
oben links) im Vergleich mit der RT-TaTe ₂ -($\eta = 0,36$, oben rechts) und der TT-TaTe ₂ -
Struktur ($\eta = 0,40$, unten; unten rechts: Blick entlang der Doppel-Zickzackkette ([010])).
Abbildung 61 : Vergleich der Ta-Ta-Bindungen in RT- (oben) und TT-TaTe ₂ (unten);
gezeigt sind jeweils der Abstand in Å, der –ICOHP-Wert in eV/Bindung und der maximale
η-Wert (dimensionslos), bei dem ein ELF-Attraktor auf der Bindung vorliegt 149
Abbildung 62: Ausschnitt aus einer Ta-Doppel-Zickzackkette von TT-TaTe ₂ ; die Ta- und
Te-Atome sind jeweils untereinander verbunden; die Schnittpunkte der Ta-Ta- und Te-Te-
Bindungen liegen im Bereich der jeweiligen ELF-Attraktoren
Abbildung 63: Ausschnitt einer Ta-Doppel-Zickzackkette wie in Abbildung 62 mit allen
die Ta-Atome koordinierenden Te-Atomen in Polyederdarstellung 150
Abbildung 64: Zellpotential U und coulometrischer Cu-Gehalt x über der Zeit t,
aufgetragen für Deinterkalationen von a) Cu_xVTe_2 , b) Cu_xNbTe_2 and c) Cu_xTaTe_2 unter
galvanostatischen Bedingungen (GITT). Die Relaxationsphase hat eine Dauer von 3 h. Die

```
Abbildung 65: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für a) Cu<sub>0.85</sub>VTe<sub>2</sub>, b) CuNbTe<sub>2</sub> und
c) Cu_{0.89}TaTe_2 (Synchrotron) als Funktion des Beugungswinkels 2\Theta. Gezeigt sind die
experimentellen Beugungsbilder (Rauten), die besten, angefitteten Rietveld-Profile (Linie)
und die Differenzauftragungen zwischen den beobachteten und berechneten Profilen
Abbildung 66: Gewellte, kantenverknüpfte MTe<sub>2</sub>-Oktaederschichten und tetraedrische
Abbildung 67: Ausschnitt zweier verzerrter Oktaeder aufeinanderfolgender MTe<sub>2</sub>-
Schichten und eingeschlossene CuTe<sub>4</sub>-Tetraeder. Benachbarte Tetraeder sind kanten-, die
Abbildung 68: Temperaturabhängigkeiten der spezifischen, elektrischen Widerstände
(links) und der molaren magnetischen Suszeptibilitäten (rechts) für a) Cu_xVTe_2 (x = 0,85
Abbildung 69: Auftragung der Gesamt-DOS und der partiellen und integrierten DOS für
Cu-3d, V-3d, Nb-4d, Ta-5d, Te1-5p und Te2-5p von a) Cu_{0.85}VTe_2, b) CuNbTe<sub>2</sub> and c)
Cu_{0.89}TaTe<sub>2</sub>. Zur Vereinfachung basierten die Rechnungen auf einem Cu-Gehalt von x = 1,
dem auch die Lage des eingezeichneten Fermi-Niveaus entspricht......166
Abbildung 70: ELF von Cu_{0.85}VTe_2 für \eta = 0,3; die Cu- (türkis), V- (grau), Te1- (rot) und
Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden; ELF-
Attraktoren auf den V-V-Bindungen sind mit Te1-Domänen verschmolzen...... 167
Abbildung 71: ELF von CuNbTe<sub>2</sub> für \eta = 0,4; die Cu- (türkis), Nb- (grau), Te1- (rot) und
Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden; ELF-
Abbildung 72: ELF von Cu_{0.89}TaTe_2 für \eta = 0.4; die Cu- (türkis), Ta- (grau), Te1- (rot)
und Te2-Atome (blau) sind jeweils zur besseren Visualisierung miteinander verbunden;
ELF-Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen sind mit Te1-Domänen verschmolzen. ...... 168
Abbildung 73: Strukturmotiv von entlang [010] laufenden Ta-Ketten. Ober und unterhalb
der Dreieckflächen befinden sich Te1-Atome, welche an Mehrzentrenbindungen mit den
Abbildung 74: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu<sub>0.30</sub>NbTe<sub>2</sub>; die Cu-Lage ist voll
besetzt gezeichnet; die Nb-Doppel-Zickzackketten sind durch graue Bindungen
Abbildung 75: Bandstruktur von Cu<sub>0.30</sub>NbTe<sub>2</sub> in Cm mit Fatbands für a) Nb-4d-, b) Cu-
```

Abbildung 76: Zwei Elementarzellen von Cu_{0.30}NbTe₂ in der Raumgruppe Cm mit zwei unabhängigen Cu-Lagen, wovon eine voll und eine nicht besetzt ist; Blick entlang [010]; gezeigt ist die besetzte Cu-Lage und daraus resultierende unterschiedliche Umgebungen von Nb1 und Nb2, symbolisiert durch Kreise mit Radien gemäß den Abständen zwischen Abbildung 77: –COHP und –ICOHP von Cu_{0.30}NbTe₂ (a) Nb1-Nb1-, b)Nb1-Nb3-, c) Nb2-Nb2-, d) Nb2-Nb3- und e) Nb3-Nb3-Bindung) und NbTe2 (f) Nb1-Nb1-, g) Nb1-Nb2und h) Nb2-Nb2-Bindung). 180 **Abbildung** 78: SAED-Beugungsbilder an a) Teilbereichen eines Kristallits von CuNbTe₂, Zonenachse [001], links: mit Satellitenreflexen (Pfeil), rechts: stark abgeschwächte Satellitenintensität; b) verschiedenen Kristalliten von Cu_{0.89}TaTe₂, links: Abbildung 79: a) HRTEM-Aufnahme an CuNbTe₂, Zonenachse [001], Regionen mit starker Modulation sind markiert; b) links: simulierte Aufnahmen auf Grundlage des gemittelten Strukturmodells (Zonenachse [001], t = 2,2 nm, Defokuswerte 15 und -25nm), Mitte und rechts: HRTEM-Aufnahmen zweier verschiedener Modulationsrichtungen; c) FFTs quadratischer Bereiche aus den Abbildungen b Mitte und rechts; die Pfeile Abbildung 80: a) simuliertes SAED-Beugungsbild (kinematische Näherung, [001]) für einen displaziv modulierten Kristall; b) Vergleich der experimentellen ([001]) und simulierten (t = 8,8 nm, Defokuswerte -25 und 0 nm) HRTEM-Aufnahmen für CuNbTe₂. Abbildung 81: Zickzack-Kette von Nb-Atomen und Verschiebungen im Modell; Verschiebungen mit zwei verschiedenen Beträgen und Vorzeichen zusammen mit einer Nullverschiebung ermöglichen fünf verschiedene Kombinationsmöglichkeiten und vier Abbildung 82: Verschiebung der (100)-Schichten im vorgeschlagenen Strukturmodell; dies führt zu der angedeuteten Änderung in der Ausbreitungsrichtung der Wellen im entsprechenden HRTEM-Bild (zur besseren Veranschaulichung sind die Cu- und Te-Abbildung 83: Elektrolysezelle des Typs II mit dem Aufbau AgTe(oben)/(Ph₄P)I in Ethylendiamin/TTF(unten); gezeigt ist die Anfangsphase der Elektrolyse; die Bildung

Abbildung 84: Cyclovoltammogramm, gemessen an einem Zellaufbau Perylen/(Ph ₄ PI
ges. in en)/"AgTe" (Zelltyp I) 196
Abbildung 85: Cyclovoltammogramm, gemessen an einem Zellaufbau Perylen/(Ph ₄ PI
ges. in CH ₃ CN)/"AgTe" (Zelltyp II)
Abbildung 86 : Kristallstruktur von $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN$ mit eingezeichneter
Elementarzelle
Abbildung 87 : Kristallstruktur von $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ mit eingezeichneter
Elementarzelle; die zu unendlichen $\stackrel{1}{\infty}$ - $Ag_2I_3^-$ -Ionen kantenverknüpften AgI ₄ -Tetraeder
sind in einem der beiden dargestellten Stränge als Polyeder gezeichnet
Abbildung 88 : Blick entlang der c-Achse auf einen Ausschnitt von $\stackrel{1}{\sim} Ag_2I_3^-$ -Ionen in
$(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$; gezeigt sind die thermischen Schwingungsellipsoide
(Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50 %)
Abbildung 89 : Blick entlang der $\stackrel{1}{\sim}$ $Ag_2I_3^-$ -Ionen in (Ph ₄ P)[Ag_2I_3] · CH ₃ CN; jeder Strang
ist entsprechend einer pseudohexagonalen Stabpackung von sechs weiteren Strängen
benachbart
Abbildung 90 : Abstände der Schwerpunktachsen der einzelnen $\stackrel{1}{\sim} - Ag_2I_3^-$ -Stränge
(schwarz) in $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$ und die kürzesten Abstände zwischen I-Ionen
benachbarter Stränge (violett)
Abbildung 91 : Eindimensionales ²³ Na-NMR-Spektrum von Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃ ; gemessenes
und angepasstes Quadrupolsignal
Abbildung 92 : Zweidimensionales ²³ Na-3QMAS-NMR-Spektrum von Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃ .
Abbildung 93 : Zweidimensionales ²³ Na-3QMAS-NMR-Spektrum von Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃ .
Abbildung 94: Gebeugte Röntgenstrahlungsintensität für Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃ als Funktion des
Beugungswinkels 2 Θ unter Verwendung von CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54056$ Å); gezeigt
sind das experimentelle Beugungsbild (Rauten), das beste, angefittete Rietveld-Profil
(Linie) und die Differenzauftragung zwischen dem beobachteten und berechneten Profil in
einem zweiten Fenster darunter
Abbildung 95 : Struktur von $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ mit eingezeichneter Elementarzelle; in der
oberen Schicht sind die NaO ₆ -Oktaeder, in der unteren Schicht die ZrO ₆ -Oktaeder
hervorgehoben

7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Parameter galvanostatischer und potentiodynamischer
Reaktionsführung
Tabelle 2: Spezifikationen der bei verschiedenen Wellenlängen verwendeten,
ortsempfindlichen Proportionalzähler (PSD)
Tabelle 3 : Experimentelle Details zur Rietveldverfeinerung an 2H-AgNiO ₂ . 47
Tabelle 4 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
2H-AgNiO ₂ aus Pulverdaten
Tabelle 5 : Experimentelle Details zur Strukturaufklärung von 2H-AgNiO ₂ auf Grundlage
von Einkristalldaten
Tabelle 6 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
2H-AgNiO ₂ aus Einkristalldaten; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des
orthogonalen U _{ij} Tensors
Tabelle 7 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für 2H-AgNiO ₂ aus Einkristalldaten,
in der Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2hka^{*}b^{*}U_{12})]$
Tabelle 8: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für 2H-AgNiO ₂ aus
Einkristalldaten
Tabelle 9 : Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Atomlagen
in 2H-AgNiO ₂ für s-, p- und d-Zustände (E, E1 = empty spheres)63
Tabelle 10: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen
Atomlagen in 3R-AgNiO ₂ für s-, p- und d-Zustände (E, E1 = empty spheres)66
Tabelle 11: Daten zur Pulverröntgenbeugung an 2H- und 3R- AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ und zur
Struktur-verfeinerung
Tabelle 12: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren f
AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂
Tabelle 13 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $2H$ -AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ bei T =
298 K
Tabelle 14: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren f
AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂
Tabelle 15 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für 3R- $AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$ bei T =
298 K

Tabelle 16: Zusatzreflexe des Diffraktogramms in Abbildung 27; beobachtete und
berechnete Reflexlagen für die hexagonale Zelle $a = 8,798(5)$ und $c = 16,135(5)$ Å76
Tabelle 17 : Experimentelle Details zur Strukturbestimmung von Ag ₃ Ni ₂ O ₄
Tabelle 18 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
Ag ₃ Ni ₂ O ₄ ; U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors 78
Tabelle 19 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für Ag ₃ Ni ₂ O ₄ , in der Form exp[-
$2\pi^{2}(h^{2}a^{*2}U_{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 20 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Ag ₃ Ni ₂ O ₄
Tabelle 21: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen
Atomlagen in $Ag_3Ni_2O_4$ für s-, p- und d-Zustände (E, E1, E2 = empty spheres)
Tabelle 22: Kristallographische Daten von Ag ₂ NiO ₂ bei 298 und 100 K jeweils in
rhomboedrischer und monokliner Metrik
Tabelle 23 : Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter U_{eq} für Ag_2NiO_2
(298 K und 100 K jeweils rhomboedrisch und monoklin)
Tabelle 24 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für Ag ₂ NiO ₂ (298 K und 100 K
jeweils rhomboedrisch und monoklin)
Tabelle 25: Vergleich der atomaren Abstände (Å) in Ag ₂ NiO ₂
Tabelle 26 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Ag_2NiO_2 bei T = 100 K in
C2/m
Tabelle 27: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen
Atomlagen in Ag_2NiO_2 für s-, p- und d-Zustände (E, E1, E2, E3, E4 = empty spheres) 95
Tabelle 28: Daten zur Pulverröntgenbeugung und Strukturverfeinerung an
Ag ₂ Ni _{0,9} Co _{0,1} O ₂
Tabelle 29: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für
Ag ₂ Ni _{0,9} Co _{0,1} O ₂
Tabelle 30 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ bei T = 298
K
Tabelle 31 : Bei 500 K gemessene Zellpotentiale an einem Aufbau Pt/Ag _x Ni ₁₋
$_{y}Co_{y}O_{2}/AgI/Ag mit Ag_{x}Ni_{1-y}Co_{y}O_{2} = 3R-AgNiO_{2}, 2H-AgNiO_{2}, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_{2}, Ag_{2}NiO_{2}.$
Tabelle 32: Vergleich der sich aus den magnetischen Messungen ableitenden Parameter
Néel-Temperatur T_N , Temperatur eines potentiellen strukturellen Phasenübergangs T_S ,
molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} , effektives magnetisches Moment μ_{eff} , Landé-

Faktor g, Curie-Konstante C_M und Weiss-Konstante Θ_P für die Verbindungen 2H-AgNiO ₂ ,
$AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$, Ag_2NiO_2 und $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$
Tabelle 33 : Vergleich der Steigungen A einer Auftragung ρ über T ² für die Verbindungen
2H-AgNiO ₂ , Ag ₂ NiO ₂ und Ag ₂ Ni _{0,9} Co _{0,1} O ₂ in den Temperaturbereichen T < T_N und T >
T_N und deren Verhältnis
Tabelle 34: Integrierte Zustandsdichten IDOS der s-, p- und d-Zustände von 2H-AgNiO2,
3R-AgNiO ₂ , Ag ₃ Ni ₂ O ₄ und Ag ₂ NiO ₂ , wie sie sich aus nicht spinpolarisiert gerechneten
DFT-Rechnungen ergeben. Die IDOS sind angegeben in Zuständen/Zelle117
Tabelle 35: Ionen- und elektronische Leitfähigkeiten von 2H-AgNiO2, 3R-AgNiO2,
$AgNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$, Ag_2NiO_2 und $Ag_2Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$
Tabelle 36 : Experimentelle Details zur Einkristallstrukturanalyse von $TaTe_2$ bei T = 298 K
und 150 K 127
Tabelle 37 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 298 K (oben) und 150 K (unten), U(eq) wird berechnet als ein Drittel der
Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors
Tabelle 38 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 298 K (oben) und
150 K (unten), in der Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 39 : Bindungsabstände (in Å) und ausgewählte Winkel (in °) für RT-TaTe ₂ (T =
298 K)
Tabelle 40 : Bindungsabstände (in Å) und ausgewählte Winkel (in °) für TT-TaTe2 (T =
150 K)
Tabelle 41: Vergleich der IDOS und Muffin-Tin-Radien der kristallographisch
verschiedenen Ta-Atome in RT- und TT-TaTe ₂ (gerundete Werte)
Tabelle 42: Bindungen, Bindungsabstände, –COHP- und –ICOHP-Werte am Fermi-
Niveau für RT-TaTe ₂ und TT-TaTe ₂ 146
Tabelle 43 : Ergebnisse der chemischen Analysen mittels ICP-OES für Proben Cu_xMTe_2
(M = V, Nb, Ta) unterschiedlichen Interkalationsgrades und die daraus abgeleitete
Summenformel
Tabelle 44: Experimentelle Details der Kristallstrukturbestimmungen von Cu _{0,85} VTe ₂ ,
CuNbTe ₂ und Cu _{0,89} TaTe ₂ ; Standardabweichungen sind in Klammern angegeben
Tabelle 45: Lageparameter, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren von
Cu _{0,85} VTe ₂ , CuNbTe ₂ und Cu _{0,89} TaTe ₂ , Standardabweichungen sind in Klammern
angegeben161

Tabelle 46: Ausgesuchte interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) in
Cu _{0,85} VTe ₂ , CuNbTe ₂ und Cu _{0,89} TaTe ₂ , Standardabweichungen sind in Klammern
angegeben
Tabelle 47: Vergleich der M-M-Abstände (M = V, Nb, Ta) im Element, der
Wirtverbindung MTe ₂ und der Interkalationsverbindung Cu _x MTe ₂ 169
Tabelle 48: Experimentelle Details zur Einkristallröntgenbeugung an Cu _{0,30} NbTe ₂ 171
Tabelle 49 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$Cu_{0,30}NbTe_2$. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.
Tabelle 50 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) für Cu _{0,30} NbTe ₂ , in der Form exp[–
$2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + + 2 h k a^{*} b^{*} U_{12})]$ 172
Tabelle 51: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Cu _{0,30} NbTe ₂
Tabelle 52: Experimentelle Details zur Einkristallröntgenbeugung an Cu _{0,70} NbTe ₂ 173
Tabelle 53 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$Cu_{0.70}NbTe_2$. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.
Tabelle 54 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für Cu _{0.70} NbTe ₂ , in der Form exp[-
$2\pi^{2}(h^{2}a^{*2}U_{11} + \dots + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 55: Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für Cu _{0,70} NbTe ₂ 174
Tabelle 56: Vergleich der –ICOHP-Werte am Fermi-Niveau für die Verbindungen
$Cu_{0,30}NbTe_2$ und NbTe ₂ jeweils für Bindungen zwischen Nb-Atomen aus den äußeren
Strängen (Nb _a) und dem mittleren Strang (Nb _m); die –ICOHP-Werte sind angegeben in
eV/Bindung
Tabelle 57: Integrierte Zustandsdichten (IDOS) am Fermi-Niveau der einzelnen Nb-Lagen
in NbTe ₂ und Cu _{0,30} NbTe ₂ für s-, p- und d-Zustände. Die IDOS sind angegeben in
Zuständen/Zelle
Tabelle 58: Überblick über die durchgeführten Experimente mit den entsprechenden
Kombinationen von Kathoden- und Anodenmaterial, Elektrolyt und weitere Zusätze und
der jeweiligen Zellspannung; außerdem ist vermerkt, ob die Bildung einer weinroten
Polytelluridspezies beobachtet wurde; gs = galvanostatisch
Polytelluridspezies beobachtet wurde; $gs = galvanostatisch$
Polytelluridspezies beobachtet wurde; gs = galvanostatisch
Polytelluridspezies beobachtet wurde; gs = galvanostatisch

Tabelle 61 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) für $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN$, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2hk a^{*}b^{*}U_{12})]$
Tabelle 62 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $(Ph_4P)_2TeI_4 \cdot 2 CH_3CN 201$
Tabelle 63 : Experimentelle Details zur Strukturanalyse von (Ph ₄ P)[Ag ₂ I ₃] · CH ₃ CN 204
Tabelle 64 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 65 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für (Ph ₄ P)[Ag ₂ I ₃] · CH ₃ CN, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 66 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel für $(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN 207$
Tabelle 67: Erhaltene und berechnete Parameter aus den ein- und zweidimensionalen
NMR-Messungen an Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃
Tabelle 68: Daten zur Pulverröntgenbeugung an $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ und zur
Strukturverfeinerung
Tabelle 69: Atomlagen, isotrope Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren für
Ag _{1,5} Na _{0,5} ZrO ₃
Tabelle 70 : Bindungsabstände und ausgewählte Winkel in $Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$ bei T = 298 K.
Tabelle 71: Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 250$ K.246
Tabelle 72 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 250 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 73 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 250 K, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 74 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 200$ K.247
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) für TaTe ₂ bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Å ²) für $TaTe_2$ bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.247
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für $TaTe_2$ bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors. Tabelle 76 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für TaTe ₂ bei T = 200 K, in der
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für $TaTe_2$ bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.247 Tabelle 76 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für TaTe ₂ bei T = 200 K, in derForm $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^* b^* U_{12})]$.248
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für $TaTe_2$ bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.247 Tabelle 76 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für TaTe ₂ bei T = 200 K, in derForm exp[$-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2 h k a^* b^* U_{12})$].248 Tabelle 77 : Experimentelle Details von TaTe ₂ bei T = 190 K.248
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) fürTaTe2 bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.247 Tabelle 76 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für TaTe2 bei T = 200 K, in derForm $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2 h k a^* b^* U_{12})]$.248 Tabelle 77 : Experimentelle Details von TaTe2 bei T = 190 K.248 Tabelle 78 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für
Tabelle 75 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) fürTaTe2 bei T = 200 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij} Tensors.247 Tabelle 76 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in Ų) für TaTe2 bei T = 200 K, in derForm $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2 h k a^* b^* U_{12})]$.248 Tabelle 77 : Experimentelle Details von TaTe2 bei T = 190 K.248 Tabelle 78 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in Ų) fürTaTe2 bei T = 190 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}

Tabelle 79 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 190 K, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2hk a^{*}b^{*}U_{12})]$
Tabelle 80 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 190$ K, RT-Zelle.250
Tabelle 81 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 190 K, RT-Zelle, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des
orthogonalen U _{ij} Tensors
Tabelle 82 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 190 K (RT-
Zelle), in der Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$, RT-Zelle
Tabelle 83 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 175$ K.251
Tabelle 84 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
TaTe ₂ bei T = 175 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}
Tensors
Tabelle 85 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 175 K, in der
Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 86 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 170$ K.252
Tabelle 87 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 170 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 88 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 170 K, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 89 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 165$ K.253
Tabelle 90 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 165 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 91 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 165 K, in der
Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$
Tabelle 92 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 160$ K.255
Tabelle 93 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 160 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 94 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 160 K, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2hk a^{*}b^{*}U_{12})]$
Tabelle 95 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 125$ K.256

Tabelle 96 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 125 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 97: Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 125 K, in der
Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2hk a^{*}b^{*}U_{12})]$
Tabelle 98 : Experimentelle Details von $TaTe_2$ bei $T = 100$ K.257
Tabelle 99 : Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für
$TaTe_2$ bei T = 100 K, U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U _{ij}
Tensors
Tabelle 100 : Anisotrope Auslenkungsparameter (in $Å^2$) für TaTe ₂ bei T = 100 K, in der
Form $exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + + 2h k a^{*} b^{*} U_{12})]$

7.5 Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und die damit verbundenen hervorragenden Arbeitsbedingungen. Außerdem möchte ich ihm für die Freiheit bei der thematischen Ausgestaltung der Arbeit danken.

Desweiteren danke ich

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Herrn Dr. Christian P.M. Oberndorfer die universelle Hilfe, die ständige Diskussionsbereitschaft, das sehr gute Arbeitsklima im Labor und die Durchführungen der thermischen Analysen,

Herrn Dr. Ulrich Wedig für die umfangreiche Einführung in die Bandstrukturrechnung und den theoretischen Hintergrund, die Hilfe bei der Interpretation und die stete Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. Jürgen Nuss für die Messung von Einkristalldaten, die Hilfe bei Fragen zur Strukturlösung aus Einkristalldaten und die umfassende Aufklärung der strukturellen Umwandlung von TaTe₂,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Lorenz Kienle für die sehr gute Zusammenarbeit bei der langwierigen Interpretation der HRTEM- und SAED-Daten von Cu_xMTe₂,

Frau Isabell Rescher für die Unterstützung im Labor,

Herrn Dr. Reinhard K. Kremer, Frau Eva Brücher und Frau Gisela Siegle für die vielen Messungen in der wissenschaftlichen Servicegruppe Chemieservice,

Frau Eva Maria Peters für die Einführung in die Strukturlösung aus Einkristalldaten, die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen,

Herrn Dr. Aswin Verhoeven für die Hilfe bei der Strukturaufklärung von Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃ durch umfassende Festkörper-NMR-Untersuchungen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert E. Dinnebier und Herrn Dipl.-Min. Bernd Hinrichsen für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen am Synchrotron bzw. die Messung von Einkristalldaten,

Frau Dr. Britta Jäschke und Frau Marie-Luise Schreiber für die Durchführungen der chemischen Analysen,

Herrn Werner Giering für die Anfertigung von Präzessions-Aufnahmen,

Herrn Ewald Schmitt für die Tieftemperatur-DSC-Messungen und Herrn Armin Schulz für die temperaturabhängigen Raman-Messungen,

den Herren Dr. Christian P.M. Oberndorfer, Dr. Ulrich Wedig, Dr. Aswin Verhoeven und Priv.-Doz. Dr. Christian Schön und meiner Mutter für die Durchsicht des Manuskripts,

den Herren Dr. Sascha Ahlert, M.Sc. Kailash Mogare, M.Sc. Anton Kovalevskiy und Werner Giering für das sehr gute Büroklima

sowie allen anderen Mitgliedern der Abteilung Jansen für das sehr gute Gesamtklima, das auch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Außerdem danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung über die Dauer von zwei Jahren in Form eines Chemiefonds-Stipendiums.

7.6 Liste der Publikationen

Veröffentlichungen:

T. Sörgel, M. Jansen, Solid State Sci. **2004**, *6*, 1259-1267 Structure Refinement, Physical Properties and Electronic Structure of New Electrochemically Copper Intercalated Group Vb Ditellurides Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta)

T. Sörgel, M. Schulz-Dobrick, Angew. Chem. 2005, 117, 7322; Angew. Chem. Int. Ed.
2005, 44, 7160
Tagungsbericht zur 10th European Conference on Solid State Chemistry

T. Sörgel, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 2970-2972 Eine neue, hexagonale Modifikation von AgNiO₂

H. Yoshida, Y. Muraoka, Z. Hiroi, T. Sörgel, M. Jansen, *in AIP Conference Proceedings* for the 24th International Conference on Low Temperature Physics, **2005**, edited by Y. Takano, angenommen.

H. Yoshida, Y. Muraoka, T. Sörgel, M. Jansen, Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 020408(R).

Spin-1/2 Triangular Lattice with Orbital Degeneracy in a Metallic Oxide Ag₂NiO₂

T. Sörgel, J. Nuss, U. Wedig, R.K. Kremer, M. Jansen, Mater. Res. Bull. 2006, angenommen.

A New LowTemperature Modification of $TaTe_2$ - Comparison to the Room Temperature and the Hypothetical 1T-TaTe₂ Modification

E. Wawrzynska, E.M. Wheeler, R. Coldea, T. Sörgel, M. Jansen, *in Vorbereitung*. *Investigation of the Magnetic Spin Structure of 2H-AgNiO*₂ *by Neutron Diffraction*

T. Sörgel, L. Kienle, M. Jansen, *Solid State Sci., angenommen. HRTEM and SAED Investigation of* Cu_xMTe_2 (M = V, Nb, Ta) T. Sörgel, M. Jansen, J. Solid State Chem., eingereicht. Ag₃Ni₂O₄ - a New Stage-2 Intercalation Compound of 2H-AgNiO₂ and Physical Properties of 2H-AgNiO₂ above Ambient Temperature

Posterbeiträge:

Subvalency in Silver Oxides

T. Sörgel, S. Ahlert, M. Schreyer, C. Linke, W. Klein, M. Jansen Gordon Research Conference on Solid State Chemistry II, Oxford, England, **2003**

Elektrosynthese von binären und ternären Oxiden der Lanthanoide in ungewöhnlichen Valenzzuständen T. Sörgel, M. Jansen DFG Antragskolloquium SPP-1166 Lanthanoidspezifische Funktionalitäten, Walberberg, 2003

Synthesis and Properties of Copper Intercalation Compounds of Group Vb Ditellurides 4th International Conference on Inorganic Materials, Antwerpen, Belgien, **2004**

Electrochemical Synthesis of Solids T. Sörgel, C.P.M. Oberndorfer, M. Jansen Evaluation des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart, **2004**

HRTEM Investigations of Modulated Structures Formed by Copper Intercalation
Compounds of Group Vb Ditellurides
10th European Conference on Solid State Chemistry, Sheffield, England, 2005

Vortrag:

Elektrosynthese von binären und ternären Oxiden der Lanthanoide in ungewöhnlichen Valenzzuständen T. Sörgel, M. Jansen DFG Antragskolloquium SPP-1166 Lanthanoidspezifische Funktionalitäten, Walberberg, 2003