

# Neue Wege zu ternären, nanoskaligen Übergangsmetallfluoriden *via* Sol-Gel-Synthese

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Julia Maria Kohl

aus Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender Prof. Dr. Martin Kaupp

1. Gutachter Prof. Dr. Martin Lerch

2. Gutachter Prof. Dr. Erhard Kemnitz

3. Gutachter Prof. Dr. Andreas Grohmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 01. Februar 2013

Berlin 2013

D83







## KURZFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung einer fluorolytischen Sol-Gel-Route zur Darstellung nanoskaliger, ternärer Übergangsmetallfluoride der Zusammensetzungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{MF}_5$  und  $\text{Li}_2\text{MF}_4$  mit Hinblick auf spätere Anwendungen als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Organische Salze der Übergangsmetalle, d.h. Acetylacetonate, Acetate und Alkoholate werden mit Lithium-*tert*-butanolat und Lösungen von Fluorwasserstoff, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, umgesetzt. Dabei entsteht jeweils der sogenannte Precursor, aus dem anschließend durch Zersetzung bei erhöhter Temperatur das ternäre Fluorid dargestellt wird. Es konnten monoklines  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$  und der inverse Spinell  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  mit Kristallit- und Partikelgrößen im Nanometerbereich direkt und ohne mechanische Nachbehandlung synthetisiert werden. Die Arbeit beschreibt neben der Entwicklung der Syntheserouten die analytisch-chemischen Untersuchungen an den Precursoren und ihren Zersetzungsprodukten. So wurden die Zusammenhänge zwischen dem verwendeten Edukt, dem Lösungsmittel und dem Fluorwasserstoffanteil während der Precursorsynthese sowie der Einfluß von Zersetzungstemperatur und -zeit untersucht. Aus den Precursoren wurden zudem mittels Einkristallzüchtung und Stabilisierung mit dem Donormolekül Pyridin die Spezies  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ ,  $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$ ,  $\text{VF}_3(\text{py})_3$ ,  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$ ,  $[\text{FeF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ ,  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$ ,  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ ,  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2$  isoliert, welche Rückschlüsse auf den Mechanismus der Fluorolyse der Edukte bei der Precursorsynthese erlauben. Bis auf  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$ ,  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2$  war keine der vorliegenden Verbindungen bekannt. Die Kristallstrukturen der Verbindungen  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ ,  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$  und  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  wurden vollständig gelöst. Ein zweiter, wesentlicher Bestandteil der Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung des inversen Spinells  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  und isotyper, gemischter Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  mit Hinblick auf eine mögliche Darstellung der bislang noch nie isolierten Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ . Hierbei konnte gezeigt werden, daß  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  bei normalen Bedingungen nicht stabil ist. Maximal bis zu 30 % Cobalt konnten in  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  eingebaut werden. Die Ergebnisse werden durch Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente und theoretische Berechnungen zur Stabilität von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  gestützt.



## DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Martin Lerch für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Vergabe des interessanten Themas und für die immerwährende Diskussionsbereitschaft bei allen möglichen Fragestellungen.

Herrn Prof. Dr. Erhard Kemnitz von der Humboldt-Universität zu Berlin und Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann danke ich für die Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens und für die Unterstützung während der gesamten Arbeit. Herrn Prof. Dr. Martin Kaupp danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich möchte weiterhin folgenden Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- M.Sc. Dennis Wiedemann und Herrn Prof. Dr. Sergej Troyanov (Humboldt-Universität zu Berlin) für die Auswertung und Lösung der Einkristallstrukturen
- Frau Paula Nixdorf vom Zentrum für Kristallstrukturbestimmung der TU Berlin für die Messung der Kristallstrukturen
- Herrn Dr. Suliman Nakhil für die Rietveld-Verfeinerungen und für die Geduld beim Erläutern röntgenographischer und strukturechemischer Fragen
- Frau Dr. Alexandra Stork, Herrn Dipl.-Chem. Dominik Weber und Herrn Dipl.-Chem. Gregor Ulbrich für die stete Gesprächsbereitschaft und Unterstützung in allen Fragen
- Herrn Dipl.-Chem. Alexander Schmidt für die TG/DTA-Messungen
- Frau Brigitte Hahn für die Durchführung der Sauerstoffanalysen
- Frau Sigrid Imme für die Aufnahme der Transmissions-IR-Spektren und für die Durchführung der CHN-Analysen.
- Herrn Manfred Dettlaff für die Aufnahme der NMR-Spektren am 400-MHz-Spektrometer
- Herrn Dipl.-Chem. Rafael Zubrzycki für die Durchführung der RFA-Messungen
- Herrn Dipl.-Phys. Alexander Müller für seinen Rat bei der Berechnung der Kristallitgrößen
- Frau Dr. Elisabeth Irran für die Unterstützung bei der Durchführung der Hochtemperatur-XRD-Messungen
- den Mitarbeitern des Arbeitskreises Kemnitz für die Unterstützung bei der Herstellung der Fluorwasserstoff-Lösungen

- den Mitarbeitern der Glasbläserwerkstatt des Instituts für Chemie der TU Berlin, Herrn Ralf Reichert und Frau Wiebke Matthes, für die Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten
- den Mitarbeitern der Chemikalien- und Materialausgabe für die gute Zusammenarbeit
- Frau Claudia Benzin, Frau Andrea Rahmel und Frau Julie Ludwig für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit
- Herrn Dr. Eftimios Palamidis für die immerwährende Unterstützung während meiner Arbeit
- Frau Dipl.-Ing. Iryna Driehorst von der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin für die REM-Messungen.

Ich danke Herrn Prof. Thomas Bredow von der Universität Bonn und den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe für die theoretischen Arbeiten zur Stabilität von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  und seine Beiträge zu den in dieser Arbeit entstandenen Publikationen.

Herrn Dr. Martin Wilkening, Prof. Dr. Paul Heitjans und ihren Mitarbeitern (Leibniz-Universität Hannover/TU Graz) sei an dieser Stelle für die Beiträge zu den in dieser Arbeit entstandenen Publikationen gedankt.

Den Mitarbeitern des Leibniz-Instituts für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden danke ich für die Untersuchung von Proben mittels ICP-OES und REM.

Den Mitarbeitern der Firma MBraun, ganz besonders Herrn Peter Marschollek, danke ich herzlich für die technische Unterstützung bei allen Fragen rund um das Thema Gloveboxen.

---

# INHALTSVERZEICHNIS

**Kurzfassung****Danksagung****Inhaltsverzeichnis ..... I****Abkürzungen und Symbole ..... V****1. Einleitung ..... 1**

1.1. Einführung ..... 1

1.2. Kristallstrukturen ternärer Übergangsmetallfluoride ..... 2

1.3. Vergleich der Synthesemöglichkeiten für ternäre Übergangsmetallfluoride ..... 7

**2. Zielstellung ..... 10****3. Grundlagen der verwendeten Methoden ..... 11**

3.1. Röntgenbeugung ..... 11

3.2. Kernresonanzspektroskopie (NMR) ..... 13

3.3. Infrarotspektroskopie ..... 15

3.3.1 Transmission ..... 15

3.3.2. ATR ..... 16

**4. Ergebnisse ..... 17**4.1. Synthese und Charakterisierung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  ..... 17

4.1.1. Untersuchungen zur Reaktion von Vanadium(III)-acetylacetonat mit Fluorwasserstofflösungen ..... 17

4.1.2. Entwicklung der Synthese des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors und allgemeine Eigenschaften der Produkte ..... 184.1.3. Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  ..... 22

4.1.4. Schlussfolgerungen ..... 28

4.2. Strukturelle Charakterisierung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors ..... 28

4.2.1. Ergebnisse der NMR-Spektroskopie ..... 29

4.2.2. Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie ..... 31

4.2.3. Isolierung einkristalliner Zwischenstufen aus dem $\text{Li}_3\text{VF}_6$ - Precursor .....	34
4.2.3.1. Charakterisierung von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ und $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ .....	37
4.2.3.2. Charakterisierung von $\text{VF}_3(\text{py})_3$ und $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$ .....	42
4.2.3.3. Charakterisierung von $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ .....	46
4.2.3.4. Charakterisierung von $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$ .....	47
4.2.4. Schlussfolgerungen.....	48
4.3. Synthese und Charakterisierung weiterer Verbindungen des Typs $\text{Li}_3\text{MF}_6$ .....	51
4.3.1. Synthese und allgemeine Eigenschaften von $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ .....	51
4.3.2. Synthese und allgemeine Eigenschaften von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ .....	53
4.3.2.1. Eigenschaften des Precursors.....	53
4.3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen des $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors.....	55
4.3.2.3. Zersetzung von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren .....	57
4.3.2.4. Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren .....	63
4.3.3. Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ und des Li-Co-F-Systems .....	68
4.3.4. Isolierung von Einkristallen aus den Systemen Li-M-F (M = Mn, Fe).....	70
4.3.4.1. Charakterisierung von $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ .....	71
4.3.5. Schlussfolgerungen.....	73
4.4. Synthese und Charakterisierung des inversen Spinells $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .....	75
4.4.1. Synthese und allgemeine Eigenschaften der Produkte .....	75
4.4.2. Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie.....	78
4.4.3. Strukturelle Charakterisierung des $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors.....	83
4.4.4. Schlussfolgerungen.....	85
4.5. Untersuchungen zur Darstellbarkeit und Stabilität von $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ .....	85
4.5.1. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von gemischten Spinellen $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ .....	86
4.5.2. Darstellung von gemischten Spinellen $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ über die Festkörperroute und Ergebnisse der Hochtemperaturröntgenbeugung.....	90
4.5.3. Schlussfolgerungen.....	93

<b>5. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>95</b>
5.1. Die Verbindungen $\text{Li}_3\text{MF}_6$ .....	95
5.2. $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ und das System Li-Co-F .....	96
5.3. Ausblick .....	97
<b>6. Experimenteller Teil.....</b>	<b>99</b>
6.1. Analytische Methoden .....	99
6.2. Herkunft und Reinheit der verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien.....	102
6.2.1. Lösungsmittel .....	102
6.2.2. Chemikalien .....	103
6.3. Synthesevorschriften.....	104
6.3.1. Herstellung der HF-Lösungen in Ethanol, THF, Diethylether und Pyridin.....	104
6.3.2. Darstellung des $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors .....	104
6.3.3. Darstellung von $\alpha$ - und $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ .....	104
6.3.4. Darstellung von $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ -Einkristallen .....	105
6.3.5. Darstellung von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ - Einkristallen.....	105
6.3.6. Darstellung von $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ - Einkristallen.....	105
6.3.7. Darstellung von $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$ - und $\text{VF}_3(\text{py})_3$ Einkristallen .....	106
6.3.8. Darstellung von $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$ Einkristallen .....	106
6.3.9. Darstellung von $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ -Einkristallen .....	106
6.3.10. Darstellung von $\text{NiF}_2(\text{py})_4$ -Einkristallen.....	106
6.3.11. Darstellung des $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors .....	107
6.3.12. Darstellung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ aus dem $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursor .....	107
6.3.13. Darstellung der gemischten Spinelle $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ aus den Acetaten bzw. Acetylacetonaten .....	107
6.3.14. Darstellung der gemischten Spinelle $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ aus den Carbonaten.....	108
<b>7. Anhang.....</b>	<b>109</b>
Anhang A. Einkristall-Röntgenstrukturdaten.....	109
Anhang B. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindungen $\text{Li}_3\text{MF}_6$ .....	119

Anhang C. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindungen $\text{Li}_2\text{MF}_4$ .....	129
<b>8. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>149</b>
<b>Publikationsliste .....</b>	<b>153</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	

---

## ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

acac	Acetylacetonat
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
Cps	counts per second
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot
HS	High Surface
HT	Hochtemperatur
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
<i>i</i> -Pr	iso-Propyl
J	Kopplungskonstante
LM	Lösungsmittel
MAS	Magic Angle Spinning
m	Multipllett
Me	Methyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PSD	Position Sensitive Device
OAc	Acetat
OEt	Ethanolat
O <i>i</i> Pr	Isopropoxid
O <i>t</i> Bu	Butanolat
py	Pyridin

pyH	Pyridinium
pyH <sup>+</sup>	Pyridiniumion [(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N)H] <sup>+</sup>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R <sub>exp</sub>	Erwarteter R-Wert
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R <sub>wp</sub>	gewichteter R-Wert für das Maß der Qualität der Anpassung an ein gemessenes Pulverdiffraktogramm
S	Goodness of Fit, Quotient aus R <sub>wp</sub> und R <sub>exp</sub>
SEM	Scanning Electron Microscopy
<i>t</i> -Bu	tert-Butyl
XRD	X-Ray Diffraction
Y <sub>calc</sub>	Berechnete Intensität
Y <sub>obs</sub>	Gemessene Intensität

# 1. EINLEITUNG

## 1.1. Einführung

Seitdem die Lithiumintercalation in Graphit in den 1970er Jahren intensiv erforscht wurde<sup>[1]</sup>, haben Elektrodenmaterialien auf Lithiumbasis besonders innerhalb der letzten 20 Jahre vielfältige Anwendung in allen Bereichen gefunden. Guerard und Herold beschrieben 1975 das Prinzip der chemischen Intercalation von Lithium in Graphit, im Jahr 1983 berichteten Yazami und Touzain über den reversiblen elektrochemischen Einbau von Lithium in Graphit.<sup>[2, 3]</sup> Besonders im Lauf der letzten Jahre wurde im Zuge der Entwicklung alternativer Antriebsmethoden für Fahrzeuge intensiv an der Entwicklung entsprechender Lithiumionenbatterien gearbeitet. Die Suche nach neuen Kathodenmaterialien für ist dabei eines der wichtigsten Ziele.<sup>[4 - 9]</sup> Lithiumionenbatterien bzw. -akkumulatoren weisen im Vergleich zu anderen Batterieformen hohe Spannungen und Energiedichten auf. Dadurch hat eine entsprechende Batterie kleinere Maße und ein geringeres Gewicht. Des Weiteren kommt es bei Lithiumionen-Akkumulatoren kaum zum sogenannten Memory-Effekt, bei dem mit der Zeit ein Kapazitätsverlust durch Teilentladungen zu beobachten ist. Daneben weisen auch Lithiumionenbatterien einige Nachteile auf. Neben Selbstentladung und Alterung besteht beispielsweise bei Überladung Brand- und Explosionsgefahr. Da sich Lithium an Luft und im Kontakt mit Wasser entsprechend sehr reaktiv ist, müssen die Akkumulatoren von entsprechender Dichtigkeit sein. Derzeit finden vor allem Oxide Anwendung als Kathodenmaterial, der am längsten bekannte Vertreter ist Lithiumcobaltat  $\text{LiCoO}_2$ .<sup>[10]</sup> Daneben stehen vor allem Li-Mn-Spinelle, schichtartige Metalloxide  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sowie Verbindungen des Olivintyps wie beispielsweise  $\text{LiFePO}_4$  im Fokus des Forschungsinteresses.<sup>[11, 12]</sup> An ein Kathodenmaterial werden die unterschiedlichsten Anforderungen gestellt. So soll es einen hohen Lithiumgehalt aufweisen, um eine hohe Energiedichte und Kapazität zu erzielen. Ein hoher Lithiumgehalt allein ist jedoch nicht ausreichend. Die Mobilität der Li-Ionen im Material muss hoch genug sein, um einen schnellen Ein- und Ausbau des Lithiums zu ermöglichen. Dafür sind nicht alle Strukturtypen gleichermaßen geeignet. Eine ebenso wichtige Rolle spielt die Oberfläche bzw. die Teilchengröße im Material. Oberfläche und Partikelgröße haben einen Einfluss darauf, wie viel Lithium ein- und ausgebaut werden kann. Das Material sollte eine gute Zyklenstabilität bei möglichst geringem Kapazitätsverlust aufweisen, was sich direkt in der Haltbarkeitsdauer widerspiegelt. Weiterhin spielen chemische und thermische Stabilität des Materials eine wichtige Rolle. Für die Anwendung als Energielieferant für Fahrzeuge ist eine Steigerung der bisherigen Spannung und der Energiedichte notwendig, um entsprechende Reichweiten zu

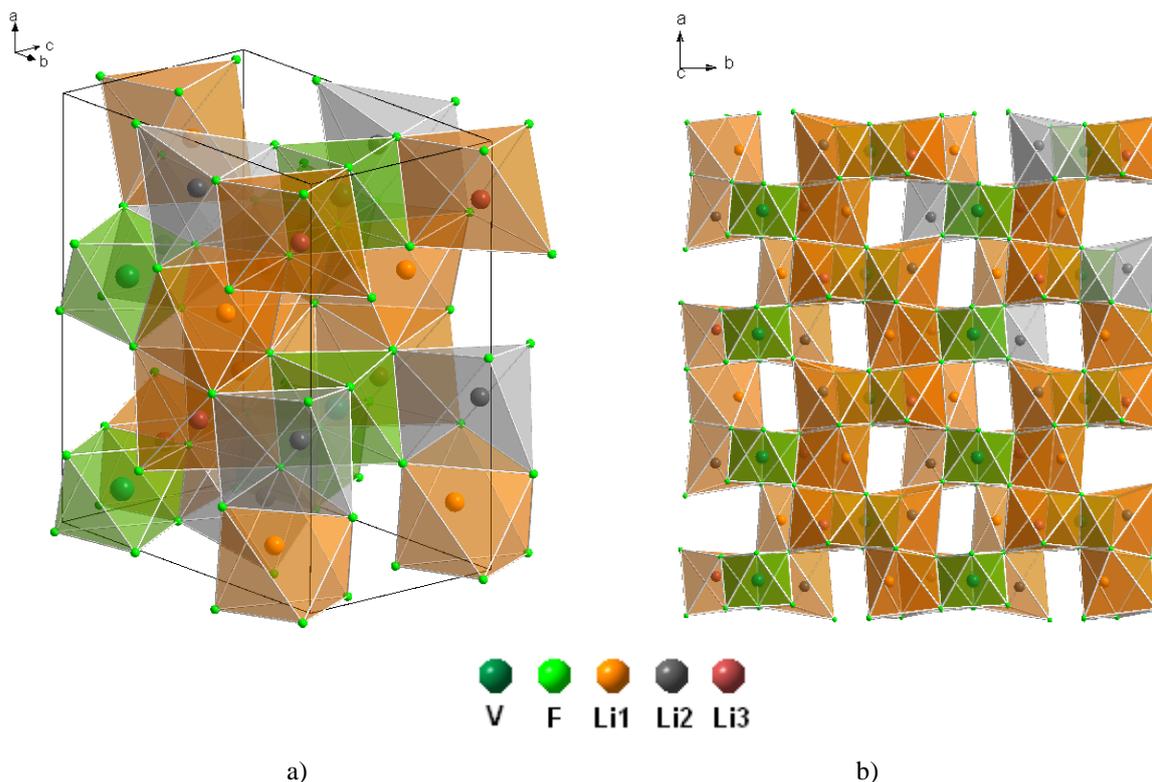
erzielen. Die Suche nach neuen Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien stellt daher heute eines der wichtigsten Ziele in der Batterieforschung dar.

Insbesondere Lithium-Übergangsmetallfluoride wurden in den letzten Jahren als vielversprechende Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien entdeckt. Theoretische Arbeiten zeigten, dass eine Substitution von Sauerstoff durch Fluor eine Erhöhung des Redoxpotentials bewirken sollte.<sup>[13]</sup> Davon ausgehend sind erst einmal ternäre Fluoride interessant für entsprechende elektrochemische Untersuchungen. Potentiell geeignet sind beispielsweise der  $\text{ReO}_3$ - und der Perowskit-Typ sowie Verbindungen mit Schichtstrukturen. Verbindungen des Typs  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  ( $\text{M}$  = Übergangsmetall) sind besonders aufgrund ihres hohen Lithiumgehalts und ihrer Vielfalt an Oxidationsstufen von Interesse. Unter den ternären Verbindungen stellen auch die Verbindungen des Typs  $\text{Li}_2\text{MF}_4$  aussichtsreiche Kandidaten für eine Verwendung als Kathodenmaterial dar. Im Falle der ternären Fluoride mit Übergangsmetallen sollten idealerweise Vertreter der ersten Übergangsmetallreihe gewählt werden, da das Material sonst zu schwer und zu teuer würde. Mehrere Vertreter dieser Substanzklassen wurden bereits elektrochemisch untersucht, aktuelle Publikationen beschäftigen sich beispielsweise mit der monoklinen<sup>[14, 15]</sup> und der orthorhombischen Modifikation<sup>[16]</sup> von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  sowie der monoklinen Modifikation der Verbindung  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ .<sup>[17, 18]</sup> Auch  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  und der gemischte Spinell  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{F}_4$  sind bereits elektrochemisch charakterisiert untersucht worden.<sup>[19]</sup> Als problematisch erweist sich bei der elektrochemischen Charakterisierung vor allem die Tatsache, dass die bislang als Elektrolyt verwendeten Verbindungen sich bei hohen Spannungen zersetzen. Eine Charakterisierung bei Spannungen über 5 Volt ist daher bislang kaum möglich und harrt der Entwicklung neuer, stabiler Elektrolyte.

## 1.2. Kristallstrukturen ternärer Übergangsmetallfluoride

Im Folgenden sollen die Kristallstrukturen ausgewählter ternärer Fluoride näher betrachtet werden. Verbindungen des Typs  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  sind nicht nur wegen ihres hohen Lithiumgehalts, sondern auch wegen ihrer unterschiedlichen Modifikationen von Interesse für elektrochemische Anwendungen. So existiert beispielsweise von  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$  jeweils eine orthorhombische Hochtemperaturmodifikation und eine bei Raumtemperatur metastabile, monokline Modifikation. Erstere wird durch Abschrecken von der jeweiligen Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur erhalten, während letztere nach langsamem Abkühlen entsteht. Die orthorhombische Modifikation wird als  $\alpha$ - und die monokline als  $\beta$ -Modifikation bezeichnet. Bei der Benennung dieser Modifikationen ist darauf zu achten, dass

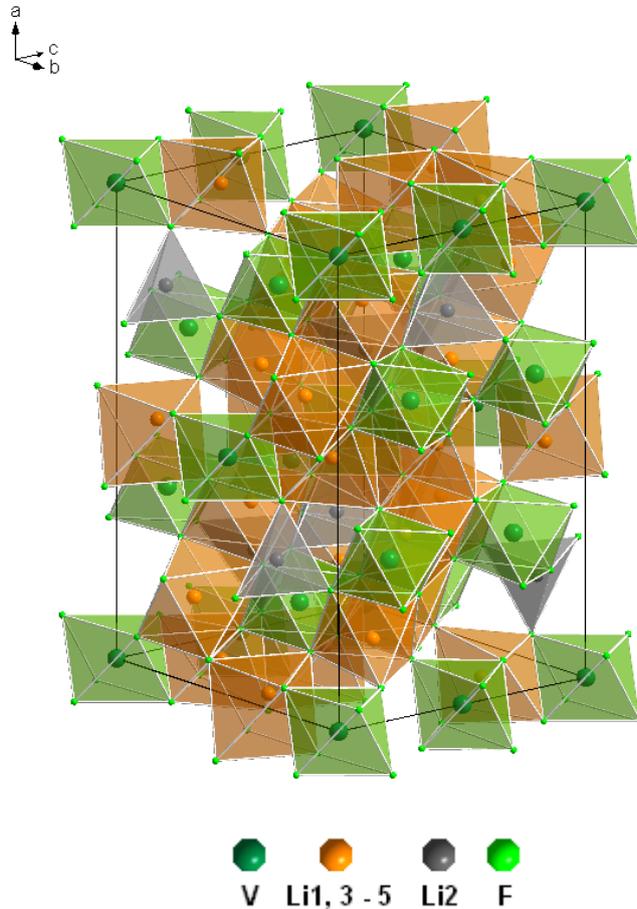
im Falle von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  die Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\beta$  in der Literatur und in den Datenbanken irrtümlicherweise falsch angegeben sind.<sup>[14]</sup> Dabei wurde der monoklinen  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Modifikation die Bezeichnung  $\alpha$  und umgekehrt der orthorhombischen Modifikation die Bezeichnung  $\beta$  zugewiesen. Am Beispiel von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  (Abb. 1a), b) und Abb. 2) soll nun der Aufbau der monoklinen bzw. der orthorhombischen Kristallstruktur erläutert werden. Beide sind strukturell mit dem Kryolith-Typ verwandt.



**Abb. 1.** a) Elementarzelle des orthorhombischen  $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ . b) Ansicht der Kanäle entlang der  $c$ -Achse.

Abb. 1a) zeigt die Elementarzelle von orthorhombischem  $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ . Diese Modifikation entsteht erst nach Abschrecken von Temperaturen über  $600\text{ °C}$  auf Raumtemperatur und besitzt denselben Aufbau wie  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ .<sup>[20]</sup> Sie kristallisiert in der Raumgruppe  $Pna2_1$ . Jedes der Vanadiumatome ist oktaedrisch von Fluor umgeben. Die drei kristallographisch inäquivalenten Lithiumatome sind im Gegensatz zur monoklinen Variante allesamt oktaedrisch koordiniert. Die  $\text{LiF}_6$ -Oktaeder der Lithiumatome 1 und 2 sind über gemeinsame Flächen miteinander verknüpft. Mit den hier grün dargestellten  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaedern besteht Kantenverknüpfung. Die  $\text{LiF}_6$ -Oktaeder des dritten Lithiumatoms sind mit den  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaedern und den  $\text{Li}(2)\text{F}_6$ -Oktaedern kantenverknüpft. In Abb. 1b) ist zu erkennen, dass die  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ -Struktur entlang der  $c$ -Achse Zwischenräume aufweist, welche sie geeignet und somit interessant für den Einbau von Lithium macht.

In Abb. 2 ist die Struktur von monoklinem  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$  gezeigt, welche 1980 ausführlich von W. Massa beschrieben wurde und die isotyp zu  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  kristallisiert.<sup>[21, 22]</sup> Die monokline Modifikation kristallisiert demnach in der Raumgruppe  $C2/c$ .

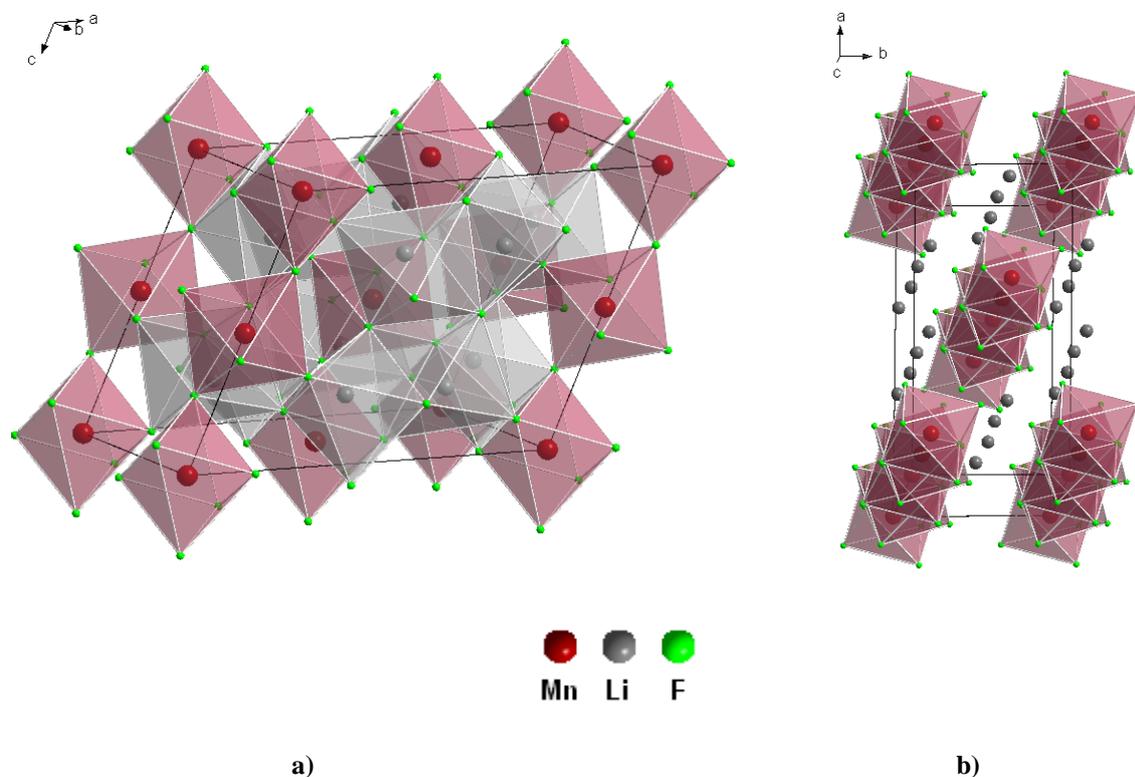


**Abb. 2.** Kristallstruktur von monoklinem  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ . Die  $\text{Li}(2)\text{F}_4$ -Tetraeder sind grau dargestellt.

Neben isolierten, „verzerrten“  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaedern existieren in dieser Struktur fünf kristallographisch verschiedene Lithiumpositionen. Vier dieser Lithiumatome sind „verzerrt oktaedrisch“ koordiniert. Das fünfte Lithiumatom ist dagegen „verzerrt tetraedrisch“ koordiniert, zwei dieser Einheiten bilden eine kantenverknüpfte  $\text{Li}_2\text{F}_6$ -Einheit. Jedes Fluoratom dieser Einheit ist mit einem  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaeder eckenverknüpft. Die  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind weiterhin über vier Kanten mit den  $\text{LiF}_6$ -Oktaedern verknüpft. Die Struktur des  $\beta$ -Lithiumhexafluorovanadats weist im Gegensatz zur  $\alpha$ -Modifikation keine Kanäle entlang einer Achse auf.

Von Mangan existiert als Fluoromanganat des dreiwertigen Mangans die Verbindung  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ . Über eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{MnF}_6$  wird in der Literatur an keiner Stelle berichtet. Mit den größeren Alkalimetallionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  werden die Verbindungen  $\text{Na}_3\text{MnF}_6$  und  $\text{K}_3\text{MnF}_6$  gebildet.  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in

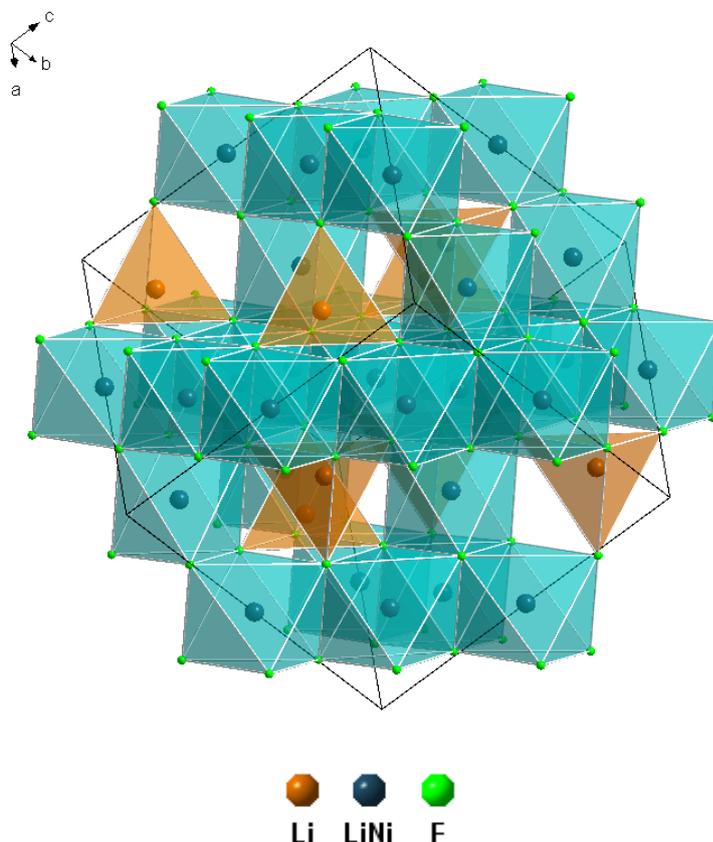
der Raumgruppe  $C2/c$ . Die Struktur wird von Pebler und Massa als Anordnung paralleler Ketten von eckenverknüpften  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Oktaedern entlang der  $c$ -Achse beschrieben.<sup>[23]</sup> Die  $[\text{MnF}_6]^{3-}$ -Oktaeder sind dabei verkippt angeordnet. Lithium ist in dieser Struktur ebenfalls oktaedrisch von Fluor umgeben. Entlang der  $b$ -Achse weist die Struktur Kanäle auf (Abb. 3).



**Abb. 3.** a) Elementarzelle und b) Kettenstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ .

$\text{Li}_2\text{NiF}_4$  kristallisiert kubisch-flächenzentriert (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ ) in der inversen Spinell-Struktur (Abb. 4). Rüdorff und Kändler beschrieben 1962 erstmals die Details dieser Verbindung.<sup>[24]</sup> Auch hier treten 4- und 6-fach koordinierte Lithiumatome auf, Nickel ist stets oktaedrisch von Fluor umgeben. Während die Tetraederplätze nur mit Lithiumatomen besetzt sind, sind die oktaedrisch koordinierten Lithiumatome und die Nickelatome statistisch auf den Oktaederplätzen verteilt. Bei der Betrachtung der in Abb. 4 dargestellten Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  ist zu erkennen, dass sich rein aus  $(\text{LiNi})\text{F}_6$ -Oktaedern aufgebaute Schichten mit Schichten abwechseln, welche sich aus  $\text{LiF}_4$ -Tetraedern und  $(\text{LiNi})\text{F}_6$ -Oktaedern zusammensetzen. Die Darstellung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  erfolgt üblicherweise über die Festkörperreaktion von  $\text{LiF}$  mit  $\text{NiF}_2$ .<sup>[24]</sup>  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  entsteht dabei in einem relativ engen Temperaturbereich mit einer optimalen Synthesetemperatur von  $680\text{ }^\circ\text{C}$ . Unter- und oberhalb dieser Temperatur werden die Edukte nicht vollständig umgesetzt oder zerfallen wieder. Weitere Darstellungsmethoden

sind die Hochdruck-Solvothermalsynthese bei 625 °C<sup>[25]</sup> oder die Umsetzung von  $\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  im Fluorstrom mit anschließendem Erhitzen im Vakuum<sup>[26]</sup>.

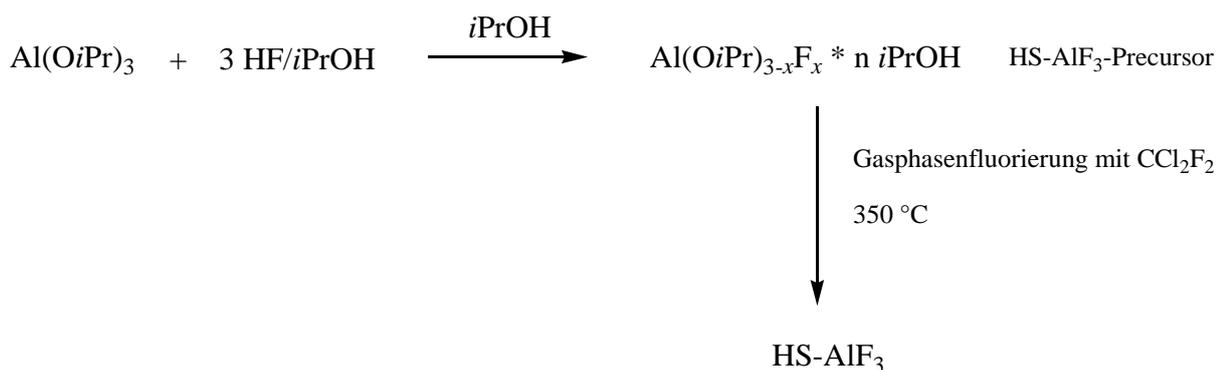


**Abb. 4.** Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .

Im Gegensatz zu  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , welches gut darstellbar und strukturell bereits charakterisiert ist, existiert bislang keine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ . So findet sich nur eine einzige Literaturstelle aus dem Jahre 1989, in der die Untersuchung des Systems  $\text{LiF-CoF}_2$  mittels Thermoanalyse im Nickel-Tiegel und Röntgenpulverdiffraktometrie beschrieben wird.<sup>[27]</sup> Eine Verbindungsbildung der Cobalt-Verbindung wird hier nur anhand der Übereinstimmung mit dem Beugungsdiagramm von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  angenommen. Über Lithiumhexafluorocobaltat(III) wird in der Literatur an verschiedenen Stellen berichtet.<sup>[28]</sup> Als Fluorocobaltate des dreiwertigen Cobalts existieren weitere Alkalimetallcobaltate  $\text{A}_3\text{CoF}_6$  sowie  $\text{LiCoF}_4$ .<sup>[28, 29]</sup>

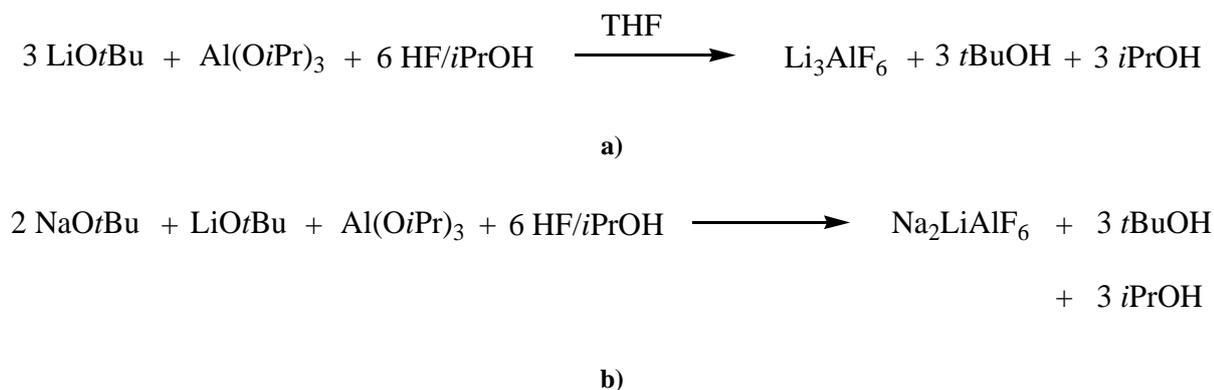
### 1.3. Vergleich der Synthesemöglichkeiten für ternäre Übergangsmetallfluoride

Ternäre Übergangsmetallfluoride werden, wie bereits angedeutet, zumeist über Festkörperrouten dargestellt. Hierbei werden die Edukte bei hohen Temperaturen und Drücken umgesetzt, was teilweise im Fluorstrom geschieht. So wird beispielsweise bei der Darstellung von  $\text{Li}_3\text{CoF}_6$  aus  $\text{Li}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ein  $\text{F}_2/\text{CO}_2$ -Gemisch zur Fluorierung des Edukts angewendet.<sup>[28]</sup> Die Edukte müssen dafür zum Teil noch intensiv vermahlen oder verpresst werden. Alternativ sind einige dieser Verbindungen auch über Fällungsrouten in wässriger Lösung darstellbar. So ist beispielsweise die Synthese von Fluoriden aus den Carbonaten und Flusssäure schon lange bekannt.<sup>[30]</sup> Auf diesem Wege können z.B. monoklines  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  und  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  synthetisiert werden.<sup>[14, 18]</sup> Hier werden zumeist einfache Salze wie beispielsweise Nitrate, Chloride oder Oxide der entsprechenden Übergangsmetalle mit Flusssäure umgesetzt und die Produkte anschließend bei erhöhter Temperatur entwässert. Monoklines  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  kann so beispielsweise durch Fällung in wässriger Lösung aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  und Flusssäure dargestellt werden.<sup>[18]</sup> Für monoklines  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  ist weiterhin eine Mikrowellensynthese aus  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiCl}$  und Flusssäure in Gegenwart von Ethylenglycol als Reduktionsmittel bekannt. Diese Methode lässt sich auch auf die isotypen Chrom- und Eisenverbindungen anwenden, hier dienen jedoch die Nitrate als Edukte.<sup>[17]</sup> Die Vorteile der Synthese in Lösung sind die niedrigen Reaktionstemperaturen und eine gute Durchmischung der Edukte in der Lösung, besonders bei der Herstellung von Verbindungen, die mehrere Metalle enthalten sollen. Auch hohe Oberflächen können so erzeugt werden. Alternativ dazu wurden Methoden der Synthese ternärer Fluoride aus metallorganischen Vorläufern noch nicht untersucht. Im Jahr 2003 veröffentlichten Kemnitz *et al.* die Synthese eines Aluminiumfluorides mit sehr hoher Oberfläche durch einen fluoro-lytischen Sol-Gel-Prozess<sup>[31]</sup>. Bei dieser Synthese wird Aluminiumisopropoxid  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  mit einer Lösung von Fluorwasserstoff in Isopropanol umgesetzt. Es bildet sich ein Gel, aus dem anschließend das Lösungsmittel entfernt wird. Dabei wird der sogenannte Precursor erhalten, ein gemischtes Aluminiumalkoxidfluorid der Zusammensetzung  $\text{AlF}_{3-x}(\text{OiPr})_x$ . Aus dem Precursor wird anschließend durch Nachfluorierung mit  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (Freon 12) unter milden Bedingungen das sogenannte High-Surface-Aluminiumfluorid, HS- $\text{AlF}_3$  gewonnen (Abb. 5). Dieses weist die hohe Oberfläche von  $206 \text{ cm}^2/\text{g}$  auf und besitzt zudem interessante katalytische Eigenschaften.



**Abb. 5.** Schema der Darstellung von HS-AlF<sub>3</sub>.

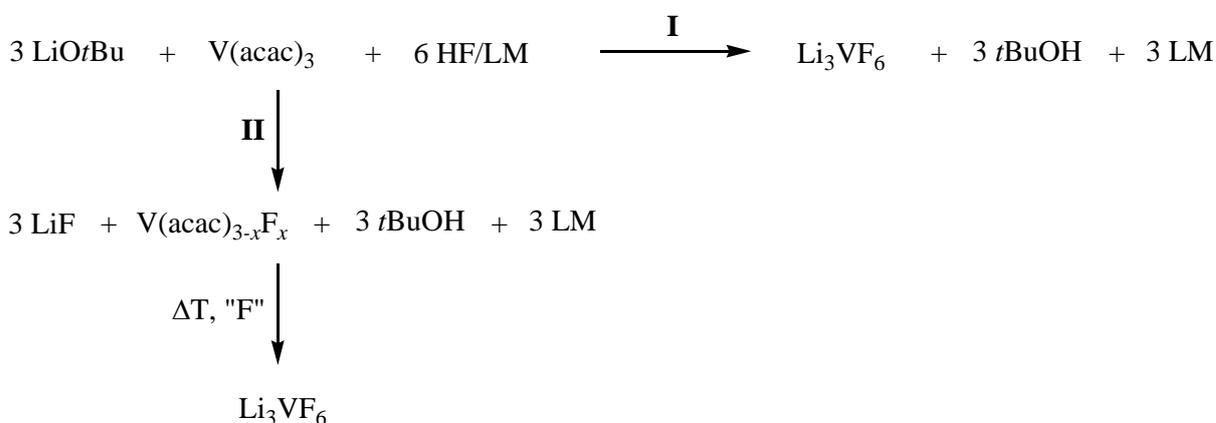
Darauffolgende Arbeiten zeigten das große Potential der Synthese mit Fluorwasserstoff in organischen Lösungsmitteln. So kann die fluorolytische Sol-Gel-Synthese auch zur Darstellung von Magnesiumfluorid mit hoher Oberfläche eingesetzt werden.<sup>[32]</sup> Neben binären Verbindungen ist aber auch die Darstellung von Verbindungen des Kryolith-Typs (A<sub>3</sub>MF<sub>6</sub>) und von Aluminium-Elpasolithen (A<sub>2</sub>BAIF<sub>6</sub>) aus den entsprechenden Vorstufen möglich.<sup>[33, 34]</sup> Dies ist in Abb. 6 am Beispiel der Darstellung von Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> aus Lithium-*tert*-butanolat LiOtBu, Al(OiPr)<sub>3</sub> und HF verdeutlicht. Durch thermische Nachbehandlung können die Verbindungen auch kristallin erhalten werden.



**Abb. 6.** Schema der Darstellung von a) Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> und b) Na<sub>2</sub>LiAlF<sub>6</sub>.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass wasserfrei gearbeitet werden kann. Neben dem Zielprodukt fallen hier nur die entsprechenden Alkohole an, welche durch Trocknung im Vakuum entfernt werden können. Im Falle der Übergangsmetalle existieren jedoch mit wenigen Ausnahmen wie Fe(OEt)<sub>3</sub> zumeist keine Alkoholate. Zumeist sind Acetylacetonate und Acetate erhältlich. Es stellt sich daher die Frage, ob aus diesen Vorstufen zusammen

im entsprechenden Verhältnis mit LiOtBu und Fluorwasserstofflösungen in organischen Lösungsmitteln eine Syntheseroute ähnlich dem fluorolytischen Sol-Gel-Prozess realisierbar ist. Hierbei ist beispielsweise zu berücksichtigen, dass Acetylacetonat stärker an das jeweilige Zentralmetall koordiniert, sodass eine langsamere Fluorolyse im Vergleich zu den Alkoholaten zu erwarten ist. Daraus ergibt sich auch die Fragestellung, ob die Zielverbindung wie im Falle wässriger Fällungsrouten direkt entsteht (Abb. 7, Route I), oder ob sich bei der Reaktion zunächst ein entsprechender Precursor  $\text{MF}_x(\text{acac})_y$  bzw.  $\text{MF}_x(\text{OAc})_y$  bildet, der durch Nachfluorierung bzw. thermische Nachbehandlung in das ternäre Fluorid überführt werden muss (Abb. 7, Route II).



**Abb. 7.** Mögliche Reaktionswege zur Darstellung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ , ausgehend von  $\text{V}(\text{acac})_3$ .

Von großem Interesse ist außerdem, ob mithilfe einer solchen Route entsprechend kleine Teilchen darstellbar sind. So wird in der Literatur beispielsweise für monoklines  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  aus der wässrigen Fällungsrouten eine Teilchengröße bis zu 300 nm angegeben. Erst durch mechanische Nachbehandlung mittels einer Kugelmühle konnte hier die Teilchengröße bis auf 50 nm gesenkt werden.<sup>[14, 35]</sup> Syntheserouten, die direkt kleine Teilchen liefern, ersparen an dieser Stelle zum Teil aufwändige Nachbehandlungsschritte.

## 2. ZIELSTELLUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine fluorolytische Sol-Gel-Route zur Darstellung von ternären Übergangsmetallfluoriden mit Teilchengrößen im Nanometerbereich zu entwickeln. Daraus ergeben sich folgende Einzelzielstellungen:

1. Untersuchung der Einzelsysteme, bestehend aus Übergangsmetallacetylacetonat bzw. -acetat zusammen mit Lithium-*tert*-butanolat LiOtBu und Lösungen von Fluorwasserstoff in organischen Lösungsmitteln.
  - a) Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Übergangsmetallacetylacetonate bzw. -acetate mit Fluorwasserstofflösungen
  - b) Variation der Syntheseparameter bezüglich des Übergangsmetall-Fluor-Verhältnisses und des Lösungsmittels
  - c) Untersuchung des Einflusses der Syntheseparameter auf die Partikelmorphologie der Zielprodukte
2. Untersuchungen zur Darstellung von Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MF}_4$  über einen fluorolytischen Sol-Gel-Prozess und zur Darstellbarkeit und Stabilität von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ . Dazu soll auch ermittelt werden, wie viel Cobalt sich maximal in  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  einbauen lässt.
3. Aufklärung des Syntheseweges bei der Darstellung der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  und  $\text{Li}_2\text{MF}_4$  durch Stabilisierung und Isolierung einkristalliner Zwischenstufen aus den jeweiligen Systemen Li-M-F.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgt mittels röntgenographischer Methoden (Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturuntersuchung), Elektronenmikroskopie und spektroskopischer Methoden (NMR-Spektroskopie, FT-IR-Spektroskopie, Röntgenfluoreszenzanalyse) sowie mittels Elementaranalyse.

### 3. GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN METHODEN

#### 3.1. Röntgenbeugung

Grundlage der Röntgenbeugung ist die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle von Atomen. Die Röntgenstrahlen werden beim Auftreffen auf kristalline Feststoffe gebeugt. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im selben Größenordnungsbereich liegt wie die Atomabstände im Kristallgitter, wirken Kristalle wie Beugungsgitter. Konstruktive Interferenz erfolgt an allen Netzebenen, die die Bragg'sche Bedingung erfüllen:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \text{ mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

$\lambda$  stellt die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls dar,  $n$  gibt die Beugungsordnung an.  $d$  bezeichnet den Netzebenenabstand, während  $\theta$  den Winkel angibt, unter dem die Strahlung auf die Netzebenen trifft. Röntgenbeugungsmethoden bieten vielfältige Möglichkeiten der Strukturaufklärung. So kann nicht nur die Kristallstruktur einkristalliner Proben analysiert werden (Einkristallstrukturanalyse), es ist ebenso möglich, Substanzen bezüglich ihrer Phasenzusammensetzung und Kristallinität zu untersuchen. Es sei erwähnt, dass in der modernen Einkristallstrukturanalyse meist Vier-Kreis-Diffraktometer eingesetzt werden, die eine vollständige Aufnahme aller Beugungsreflexe des Kristalls ermöglichen. Hierbei treten oft mehrere tausend Reflexe auf. Zur Untersuchung pulverförmiger Proben wird die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet. Voraussetzung hier ist, dass Kristallite in jeder Lage vom Röntgenstrahl getroffen werden. Die Probe muss dazu entsprechend homogen und die Größe der Teilchen klein genug ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) sein. Die Messung erfolgt in Bragg-Brentano oder Debye-Scherrer-Geometrie. Bei Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie wird die pulverförmige Probe auf einen flachen und im Allgemeinen selbst nicht reflektierenden Träger aufgebracht. Empfindliche Proben können zusätzlich noch mit einer röntgendurchlässigen Folie abgedeckt werden. Der auftreffende Röntgenstrahl wird an der Probe reflektiert und durch einen Detektor registriert. Gemessen wird entweder in  $\theta/\theta$ - oder  $\theta/2\theta$ -Anordnung. In der  $\theta/2\theta$ -Anordnung werden Probenträger und Detektor bewegt, der Detektor dreht sich mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Probenträgers. Dagegen bleibt der Probenträger in der  $\theta/\theta$ -Anordnung fixiert, während sich Röntgenröhre und Detektor in entgegengesetzter Richtung um den Probenträger herum bewegen. Bei Messungen in der Debye-Scherrer-Geometrie trifft der Röntgenstrahl auf die Probe, welche sich in einer Glaskapillare befindet. Andere Methoden der Präparation sind das Auftragen der Probe auf einen Glasstab oder einen Draht sowie das

Einspannen zwischen röntgendurchlässigen Folien. Die Normalen einer bestimmten Netzebene sind dabei gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt. Die Bragg-Bedingung wird also für eine Netzebenenschar erfüllt, wobei die Kristallite gleichzeitig in unterschiedlicher Orientierung vorliegen. Dadurch bilden sich Beugungskegel, welche einen Öffnungswinkel  $4\theta$  aufweisen. Die Detektion erfolgt meist mit einem ortsempfindlichen Detektor (PSD). Aus Pulverdiffraktogrammen können vielfältige Informationen erhalten werden. Durch den Abgleich mit Datenbanken werden Informationen über die Phasenzusammensetzung bzw. über zur Probe isotype Verbindungen erhalten. Aus den Beugungswinkeln können die Netzebenenabstände durch die Bragg-Gleichung berechnet und daraus durch Indizierung die Metrik der Elementarzelle bestimmt werden. Anhand der Intensitäten der Reflexe können Rückschlüsse bezüglich auf die Kristallstruktur gezogen werden. Aus der Linienbreite und -form lassen sich Informationen über die Kristallitgröße und die Kristallinität gewinnen. Mithilfe der sogenannten Rietveld-Methode kann durch die mathematische Anpassung eines gemessenen Pulverdiffraktogramms an ein theoretisches Pulverdiffraktogramm alle Information eines Pulverdiffraktogramms genutzt werden. Dadurch lassen sich insbesondere die Veränderungen von Strukturparametern ermitteln, beispielsweise beim Einbau von Fremdatomen oder bei Änderungen von Syntheseparametern. Bei der Rietveld-Methode wird für jeden Punkt  $i$  des Diffraktogramms mit der gemessenen Intensität  $y_{i,obs}$  eine Intensität  $y_{i,calc}$  berechnet und mit der gemessenen Intensität verglichen. Die berechneten Werte  $y_{calc}$  beruhen auf dem für die Verfeinerung gewählten Strukturmodell. Mithilfe des Modells der kleinsten Fehlerquadrate wird bei der Verfeinerung versucht, die berechnete Intensität  $y_{calc}$  der gemessenen Intensität  $y_{obs}$  anzupassen. Kriterien für die Güte einer Rietveld-Verfeinerung sind die R-Werte  $R_{wp}$  und  $R_{exp}$ .  $R_{wp}$  stellt dabei den gewichteten R-Wert für das Maß der Qualität der Anpassung an das gemessene Pulverdiffraktogramm dar. Bei  $R_{exp}$  handelt es sich um den erwarteten R-Wert, dem sich der Wert  $R_p$  annähert. Der Quotient  $S$  aus  $R_{wp}$  und  $R_{exp}$  wird als goodness of fit bezeichnet und bezeichnet die Güte der Anpassung.

### 3.2. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektroskopie stellt eine der vielfältigsten analytischen Methoden in der Chemie dar. Mit ihr lassen sich sowohl flüssige als auch feste Proben analysieren, wobei das Hauptaugenmerk auf der Strukturaufklärung liegt. Grundlage der NMR-Spektroskopie ist das Induzieren von Übergängen zwischen Energieniveaus in den Kernen. Wird ein Kern mit dem Drehimpuls  $P$  und dem magnetischen Moment  $\mu$  in ein Magnetfeld  $B_0$  gebracht, so weist die Komponente des Drehimpulses in Feldrichtung eine Richtungsquantelung auf, welche entsprechend der Formel  $P_z = m\hbar$  ein halb- oder ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  ist. Die Magnetquantenzahl  $m$  kann dabei die Werte  $m = I, I - 1, \dots, -I$  annehmen, wobei  $I$  die Kernspinquantenzahl bezeichnet. Es gibt somit  $(2I + 1)$  mögliche Werte für  $m$  und entsprechend viele Ausrichtungsmöglichkeiten des Drehimpulses im Magnetfeld. Für das Proton mit  $I = 1/2$  ergeben sich so beispielsweise die Werte  $+1/2$  und  $-1/2$ . Da ein magnetischer Dipol im Magnetfeld entsprechend der Gleichung  $E = -\mu_z B_0$  die Energie  $E$  aufweist, resultieren mit der Gleichung für die Komponente des magnetischen Moments in z-Richtung ( $\mu_z = m\gamma$ ) aus den  $(2I + 1)$  Orientierungsmöglichkeiten auch  $(2I + 1)$  Energieniveaus. Kerne mit einem Kernspin von  $I = 0$  besitzen gemäß der Gleichung  $\mu = \gamma\sqrt{I(I + 1)}\hbar$  kein magnetisches Moment und sind daher NMR-inaktiv. Übergänge zwischen den Niveaus werden in der NMR-Spektroskopie nun induziert, indem die Kerne mit einem zusätzlichen Magnetfeld bestrahlt werden. Die entsprechende elektromagnetische Welle muss die richtige Frequenz  $\nu$  besitzen, welche gleich der Larmorfrequenz  $\nu_L$  ist, mit der die Kerndipole um die Achse des Magnetfeldes  $B_0$  präzedieren. Die Kerne präzedieren im dem Modell auf einem Doppelprozessionskegel um die die Feldrichtung. Durch Summierung der z-Komponenten aller magnetischen Kernmomente wird die Magnetisierung  $M_0$  in Feldrichtung erhalten. Ist  $\nu$  gleich  $\nu_L$ , so ist die Resonanzbedingung erfüllt. Zur Aufnahme des Spektrums wird heute das Impulsverfahren benutzt, bei dem mit einem entsprechenden Impuls alle Kerne einer Sorte angeregt werden. Unter Einfluss des Impulses wird die Magnetisierung  $M_0$  aus ihrer Gleichgewichtslage um die Feldrichtung des Feldes  $B_0$  ausgelenkt. Nach dem Abschalten des Impulses beginnt das Spinsystem, in seinen ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Die dabei ablaufenden, sogenannten Relaxationsprozesse werden als Spin-Gitter-Relaxation und Spin-Spin-Relaxation bezeichnet. Ihnen entsprechen die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$ . Praktisch entsteht dabei ein Interferogramm entsprechender Abklingkurven von Magnetisierungen, aus dem mittels Fourier-Transformation das eigentliche NMR-Spektrum berechnet wird. Zur Messung flüssiger Proben wird die zu untersuchende Substanz in einem NMR-Röhrchen in einem deuterierten Lö-

sungsmittel gelöst. Zur Messung von festen Proben dient die Festkörper-NMR-Spektroskopie, bei der die Probe in einen kleinen Becher aus Zirconiumdioxid gefüllt wird. Dieser mit einem Deckel verschlossenen „Rotor“ wird im Festkörper-NMR-Spektrometer in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Feldrichtung rotiert (magic angle spinning, MAS). Das Rotieren im diesem Winkel dient dem Ausschalten von Kopplungseffekten. Um nun qualitativ gute bzw. aussagekräftige Spektren zu erhalten, müssen die zu untersuchenden Proben einige Voraussetzungen erfüllen. Neben einem von Null verschiedenen Kernspin muss der jeweilige Kern eine gute natürliche Häufigkeit aufweisen. Während beispielsweise  $^1\text{H}$  eine natürliche Häufigkeit von 99.985 % und  $^{19}\text{F}$  sogar 100 % aufweist, kommt  $^{13}\text{C}$  nur in 1.108 %iger Häufigkeit vor. Proben müssen entsprechend konzentriert sein, bei Isotopen wie  $^{17}\text{O}$  muss die Probe gar erst entsprechend angereichert werden. Eine weitere Rolle spielt die Empfindlichkeit des Kerns, denn diese kann selbst bei hoher natürlicher Häufigkeit gering sein und die Messung entsprechend beeinflussen. Proben sollten idealerweise diamagnetisch sein. Bei paramagnetischen Verbindungen kommt es oft zu einer Verbreiterung und zur Verschiebung der Signale weg von den normalen Werten. Die Auflösung verschlechtert sich, Aufspaltungen sind teils nicht mehr genau zu erkennen. Die vorher einfach zu interpretierenden Spektren enthalten plötzlich auch zusätzliche Signale, welche die Spektreninterpretation in einigen Fällen stark verkomplizieren oder nicht mehr ermöglichen. Die NMR-Spektroskopie bietet eine Vielzahl an Experimenten, welche es ermöglichen, unterschiedlichste Strukturdetails zu untersuchen. Aus den eindimensionalen Standardspektren werden aus der Signallage, der Signalaufspaltung (Multiplizität), der Kopplungskonstante und dem Integral über das Signal Informationen über die chemische Umgebung des Kerns, über benachbarte Gruppen und über die Anzahl koppelnder Kerne zugänglich. Auch quantitative Analysen sind möglich, da durch Zugabe einer definierten Standardmenge und durch Integration der Signale die Konzentration des Analyten berechnet werden kann. Aus zweidimensionalen Spektren sind neben genauen Informationen über direkt miteinander durch Spin-Spin-Kopplung koppelnde Gruppen auch Information über die Konformation eines Moleküls, wenn beispielsweise Protonen nicht über eine Bindung, sondern durch den Raum miteinander wechselwirken, verfügbar. Sind verschiedene Heterokerne am Aufbau des Moleküls beteiligt, kann mithilfe solcher Korrelationsexperimente ebenfalls nachvollzogen werden, wie das entsprechende Molekül aufgebaut ist. In der Festkörper-NMR kann mit dynamischen Methoden beispielsweise der Diffusionsweg von Lithiumionen durch einen Festkörper aufgeklärt werden.

### 3.3. Infrarotspektroskopie

Auch die Infrarot-Spektroskopie stellt eine vielseitige Methode zur Strukturaufklärung von Verbindungen dar. Grundlage ist die Absorption von Infrarot-Strahlung durch das Anregen von Schwingungen im Molekül. Dies ist möglich, da die Energie der IR-Strahlung im Bereich der Rotations- und Schwingungsniveaus von Molekülen liegt. Im klassischen Modell werden zwei Atome wie zwei durch eine Feder verbundene Kugeln betrachtet, deren Kopplung sich mithilfe des Hookeschen Gesetzes berechnen lässt. Dieses beschreibt die Kraft, welche notwendig ist, um die Feder auszulenken. Es wird also hierbei ein harmonischer Oszillator betrachtet. Unter Berücksichtigung der Quantelung auf atomarer Ebene führt zum Modell des harmonischen Oszillators mit unterschiedlichen, erlaubten Schwingungsniveaus. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator liefert die durch die folgende Gleichung gegebenen Energiewerte ( $k$  = Federkonstante,  $\mu$  = reduzierte Masse):

$$E = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

Die Eigenfrequenz der Schwingung wird durch die Masse der beteiligten Atome und ihrer reduzierten Masse beeinflusst. Da entsprechend der Gleichung die Energie von den Atommassen und der Stärke der zwischen den Atomen wirkenden Bindungskräfte abhängt, kommt es zu charakteristischen Absorptionen funktioneller Gruppen bei bekannten Frequenzen. Voraussetzung für die Wechselwirkung des Moleküls mit elektromagnetischer Strahlung ist das Vorhandensein eines Dipolmoments, welches sich bei der Absorption der Strahlung ändert. In der heutigen Zeit wird fast ausschließlich mit FTIR-Spektrometern gearbeitet, wobei das Spektrum durch Fourier-Transformation des gemessenen Interferogramms erhalten wird. Auf die einzelnen IR-Methoden soll im Folgenden näher eingegangen werden.

#### 3.3.1. Transmission

Bei der Transmissionsspektroskopie wird die Probe in gelöster bzw. flüssiger Form in einer Küvette in den Strahlengang gebracht oder der Feststoff wird in einem Material verpresst, welches IR-durchlässig ist. Hierfür werden meist Alkalimetallsalze wie Kaliumbromid, Cäsiumchlorid oder Cäsiumiodid verwendet. Beim Verpressen der eigentlich undurchsichtigen Probe mit dem Salz beginnt dieses zu fließen und es entsteht eine im Idealfall durchsichtige Tablette. Gase werden in speziellen Gasküvetten vermessen. Die Probe wird mit Infrarotlicht durchstrahlt und der Anteil an Messstrahlung gemessen, der die Probe durchdringt.

### 3.3.2. ATR

Die ATR-Spektroskopie (Attenuated Total Reflection bzw. abgeschwächte Totalreflexion), welche in um 1960 erstmals beschrieben wurde, nutzt im Gegensatz zur Transmissionsspektroskopie die Reflektion des Lichts an der Probenoberfläche. Totalreflexion findet statt, wenn elektromagnetische Strahlung an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren (ATR-Kristall) und einem optisch dünneren Medium (Probe) eingestrahlt wird und der Einfallswinkel größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion ist. Der reflektierte Strahl wird dabei nicht am Ort des Auftreffens reflektiert, sondern leicht versetzt. Das Licht dringt ein wenig in das optisch dünnere Medium ein. Im sogenannten Modell des evaneszenten Feldes (von lat. *evanescere*: verschwinden) klingt das elektromagnetische Feld des einfallenden Lichtes dementsprechend nicht gleich auf Null ab, stattdessen entsteht an der Grenzfläche zwischen den Medien eine sich ausbreitende Welle, welche mit dem Eindringen in das optisch dünnere Medium exponentiell gedämpft wird. Diese im optisch dünneren Medium verlaufende Welle wird als evaneszentes Feld bezeichnet. Wenn die Strahlungsenergie des eingestrahnten Lichts nun innerhalb des optischen Mediums bzw. der Probe teilweise absorbiert wird oder anderweitig wechselwirkt, wird dies als abgeschwächte Totalreflexion bezeichnet. Die ATR-Spektroskopie, die anfangs vor allem bei der Untersuchung nichttransparenter Materialien genutzt wurde, hat inzwischen breite Anwendung in allen Bereichen der IR-Analytik gefunden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich Proben zu vermessen, welche stark absorbieren und sich deshalb nicht in Lösung oder als Kaliumbromid-Pressling präparieren lassen. Aufwändige Präparationstechniken entfallen daher. Die Probe wird einfach auf das ATR-Fenster aufgetragen und mit einem Stempel leicht angedrückt. Für harte oder körnige Materialien werden Hohlstempel und harte Fenstermaterialien wie beispielsweise Diamant verwendet.

## 4. ERGEBNISSE

### 4.1. Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_3\text{VF}_6$

#### 4.1.1. Untersuchungen zur Reaktion von Vanadium(III)-acetylacetonat mit Fluorwasserstofflösungen

Um das Reaktionsverhalten des Edukts Vanadium(III)-acetylacetonat mit Fluorwasserstofflösungen zu untersuchen, wurde  $\text{V}(\text{acac})_3$  in trockenem THF mit HF/THF-Lösung bzw. in trockenem Ethanol mit HF/EtOH-Lösung in unterschiedlichen Verhältnissen umgesetzt. Bei der Umsetzung von  $\text{V}(\text{acac})_3$  mit HF/EtOH im Verhältnis 1 : 3 bildete sich eine dunkle, undurchsichtige Reaktionslösung, welche bei geringer Schichtdicke einen leichten Grünstich zeigte. Bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum begann sich eine grünliche Schicht abzuscheiden, nach kompletter Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung wurde ein schwarzer Rückstand erhalten. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des entfernten Lösungsmittels zeigte, dass Acetylacetonat abgespalten wird. So sind im  $^1\text{H}$ -Spektrum die Signale von Acetylaceton zu erkennen. Die XRD-Untersuchung des erhaltenen Feststoffs ergab, dass dieser noch  $\text{V}(\text{acac})_3$  enthält. Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen ebenfalls auf das Vorhandensein organischer Reste hin. So enthält die Substanz noch 37.3 % Kohlenstoff und 4.5 % Wasserstoff. Das C/H-Verhältnis entspricht mit 8.3 ungefähr dem C/H-Verhältnis im Acetylacetonatrest (C/H = 8.5). Da der C-Gehalt in reinem Vanadium(III)-acetylacetonat 52 % beträgt und laut NMR-Spektroskopie Acetylaceton abgespalten wird (dies geht aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum des nach der Synthese entfernten Lösungsmittels hervor), ist von einer Teilfluorierung am Vanadium auszugehen. Da  $\text{V}(\text{acac})_3$  im stöchiometrischen Verhältnis nicht vollständig mit HF reagiert, wurde untersucht, inwieweit eine Fluorierung mit einem Zehnfachen an Fluorwasserstoff stattfindet. Die Umsetzungen wurden entsprechend der Stöchiometrie  $\text{V} : \text{HF} = 1 : 30$  durchgeführt. Nach Zugabe der HF/THF- bzw. HF/EtOH-Lösung zur  $\text{V}(\text{acac})_3$ -Suspension schlug die Farbe der Reaktionslösung rasch nach grün um. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein feines, grünes Pulver erhalten. Dieses enthält je nachdem, welches Lösungsmittel verwendet wurde, 19 - 23 % Kohlenstoff und zwischen zwei und vier Prozent Wasserstoff. Der Sauerstoffgehalt solcher Proben beträgt 19 - 20 %. Untersucht wurde auch, inwieweit die Reaktion durch Erhitzen beeinflusst wird und wie sich die CHO-Gehalte durch die Trocknung beeinflussen lassen. Eine Übersicht der Elementaranalysergebnisse zeigt Tabelle 1. Es zeigt sich, dass Erhitzen am Rückfluss während der Reaktion und höhere Trocknungstemperaturen die C,H-Gehalte um bis zu 10 % verringern. Der trotz drei-

stündiger Trocknung bei 100 °C auffällig hohe C-Gehalt bei Probe JK 15V lässt sich auf die zunehmende Polymerisation des Lösungsmittels (THF) durch die saure Wirkung des Fluorwasserstoffs zurückführen. Beim Erhitzen unter Rückfluss wird das Glas der Reaktionsgefäße jedoch bereits sichtbar angegriffen, sodass bei weiteren Versuchen darauf verzichtet wurde.

<b>Ansatz</b>	<b>V : F</b>	<b>Lösungsmittel</b>	<b>Rückfluss / Trocknung</b>	<b>C [%]</b>	<b>H [%]</b>	<b>O [%]</b>
<b>JK 1 V</b>	1 : 3	EtOH/THF	- / 2 h, 65 °C	37.3	4.5	27.1
<b>JK 7 V</b>	1 : 30	EtOH/THF	- / 2 h, 80 °C	22.3	6.1	19.2
<b>JK 9 V</b>	1 : 30	EtOH	2 h / 2h, 80 °C	15.2	2.6	17.7
<b>JK 14 V</b>	1 : 30	EtOH	2 h / 3 h, 100 °C	11.2	2.5	13.5
<b>JK 15 V</b>	1 : 30	THF	- / 3 h, 100 °C	31.0	4.6	18.9
<b>JK 17 V</b>	1 : 30	THF	2 h / 3 h, 100 °C	12.5	2.0	13.4

**Tab. 1.** CHO-Gehalte der Produkte aus der Umsetzung von  $V(acac)_3$  mit HF-Lösungen.

Nach der Zersetzung der Produkte einer Umsetzung von  $V(acac)_3$  mit HF im Verhältnis 1 : 30 unter Stickstoff im Rohofen sind in den Pulverdiffraktogrammen der Produkte die Reflexe von Vanadiumtrifluorid  $VF_3$ ,  $V_2O_3$  und weiterer, bislang nicht identifizierter Phasen zu erkennen.

#### **4.1.2. Entwicklung der Synthese des $Li_3VF_6$ -Precursors und allgemeine Eigenschaften der Produkte**

Aus den vorhergehenden Untersuchungen lassen sich in Bezug auf die eigentliche Darstellung von  $Li_3VF_6$  erste Schlussfolgerungen ziehen. So muss die Umsetzung mit HF im Überschuss erfolgen, da Acetylacetonat sonst nur unzureichend durch Fluor substituiert wird. Unabhängig vom V : HF- Verhältnis und den gewählten Trocknungsbedingungen wird Acetylacetonat nicht vollständig abgespalten, das Produkt enthält noch kohlenstoffhaltige Spezies. Ausgehend davon wurde die Darstellung von  $Li_3VF_6$  untersucht.  $V(acac)_3$  wurde mit  $LiOtBu$  und HF/EtOH- bzw. THF Lösung umgesetzt. Drei unterschiedliche Li : V : F-Verhältnisse wurden hierfür untersucht. Entsprechend der Stöchiometrie der Zielverbindung betrug des Li : V - Verhältnis stets 3 : 1, das V : F - Verhältnis wurde mit 1 : x variiert, wobei  $x = 6$  (Versuch JK 56LV), 9 (Versuch JK 57 LV) und 30 (Versuch JK 58LV) betrug. Ein V : F-Verhältnis von 1 : 6 entspricht dabei genau der Stöchiometrie der Zielverbindung. Die Edukte  $LiOtBu$  und

$V(acac)_3$  wurden zur Synthese zusammen in einem Schlenkrohr vorgelegt, anschließend wurde das Lösungsmittel zugegeben. Die entstehende  $LiOtBu/V(acac)_3$ -Suspension wurde kurz gerührt, anschließend wurde die Fluorwasserstofflösung hinzugegeben. Bei der stöchiometrischen Umsetzung mit  $V : F = 1 : 6$  und im 1.5-fachen Überschuss ( $V : F = 1 : 9$ ) ist danach die Bildung einer grünbraunen Reaktionslösung zu beobachten. Bei einem fünffachen HF-Überschuss bezogen auf die Stöchiometrie des Zielprodukts ( $V : F = 1 : 30$ ) bildet sich nach wenigen Augenblicken eine klare, grüne Reaktionslösung. Die Reaktionslösungen zeigen bei Durchstrahlung mit einem Laser den Tyndall-Effekt. Bei hohen Reaktandenkonzentrationen kommt es während der Reaktion zur Gelbildung. Es ist bekannt, dass bei der Reaktion von  $LiOtBu$  mit HF Sole bzw. Gele gebildet werden.<sup>[37]</sup> Dies ist demnach auch hier der Fall. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Vakuum wurde jeweils ein im Folgenden als „Precursor“ bezeichneter Feststoff erhalten. Die Precursoren aus der Umsetzung im Verhältnis  $V : F = 1 : 6$  bzw.  $9$  liegen in Form feiner, hellgrüner Pulver vor, welche außerdem röntgenamorph sind. Bei einer Umsetzung im Verhältnis  $V : F = 1 : 30$  entstehen grüne bis dunkelgrüne, pulvrig bis grobkörnige Feststoffe. Diese sind hauptsächlich röntgenamorph, weisen jedoch im Unterschied zu den vorher beschriebenen Substanzen bereits teilkristalline Anteile auf. Alle Precursoren sind gut löslich in Wasser und Methanol. In Acetonitril, Toluol, Chloroform, THF, Dichlormethan sowie in *n*-Pentan und Hexan lösen sich die Precursoren bei Raumtemperatur nicht. Bei Erwärmen auf  $50\text{ °C}$  und längerem Rühren erfolgt teilweise Lösung in Acetonitril und Pyridin. Wie bereits im Vorhergehenden beschrieben, enthalten auch die Precursoren organische Reste, was durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt wird. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die jeweiligen CHO-Gehalte in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Verhältnis der Reaktanden für ausgewählte Precursorproben. Am Beispiel der Proben JK 56 - 58 LV wird ersichtlich, wie mit zunehmendem  $V : F$ -Verhältnis Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte im Produkt sinken. Hierbei zeigt sich der Einfluss des HF-Überschusses auf die Fluorolyse des Vanadium(III)-acetylacetonats. Es zeigt sich auch, dass sich die CHO-Gehalte stark in Bezug auf das Lösungsmittel unterscheiden. Wurde die Precursorsynthese in THF durchgeführt, so wurden zum Teil sogar Kohlenstoffgehalte bis zu 28 % gemessen. Dabei nimmt der C-Gehalt zu, je länger die HF/THF-Lösung verwendet wurde. Dies hängt wieder mit der im Laufe der Zeit zunehmenden Polymerisation des Tetrahydrofurans durch die saure Wirkung von HF zusammen. Bei der Verwendung frischer THF-Lösungen lagen die Kohlenstoffgehalte stets unter 20 %. Wurde Ethanol als Lösungsmittel gewählt, lagen die Kohlenstoffgehalte bei 10 - 14 %, mit Diethylether konnte der Kohlen-

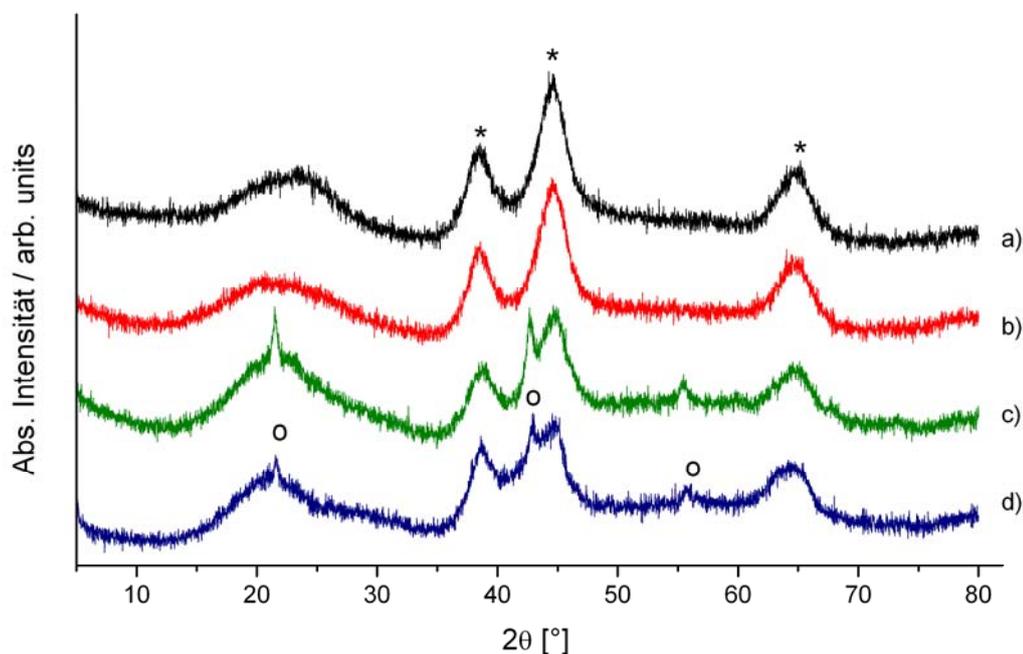
stoffgehalt bis auf 7 % gesenkt werden. Die gleiche Tendenz weisen auch die Sauerstoffgehalte auf.

<b>Ansatz</b>	<b>Li : V : F</b> <b>LiOtBu + V(acac)<sub>3</sub> + HF/LM</b>	<b>Lösungs- mittel</b>	<b>C [%]</b>	<b>H[%]</b>	<b>O[%]</b>
<b>JK 56 LV</b>	3 : 1 : 6	THF	21.7	2.8	16.1
<b>JK 57 LV</b>	3 : 1 : 9	THF	16.4	2.4	12.3
<b>JK 58 LV</b>	3 : 1 : 30	THF	14.4	3.0	10.5
<b>JK 74 - 84LV</b>	3 : 1 : 30	EtOH	10 - 14	1 - 2	9.1
<b>JK 201 - 209LV</b>	3 : 1 : 30	Et <sub>2</sub> O	7 - 10	1 - 2	

**Tab. 2.** CHO-Gehalte ausgewählter Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursoren.

Auch innerhalb einer Versuchsreihe variieren die C-Gehalte, wie aus Tab. 2 ersichtlich wird. Die Tatsache, dass die C/H-Verhältnisse nicht dem C/H-Verhältnis im Acetylacetonat entsprechen, zeigt, dass neben Acetylacetonatresten auch viel koordinierendes Lösungsmittel vorhanden sein muss. Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse an Precursoren, welche im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 in Ethanol dargestellt wurden zeigen, dass diese zwischen 3 und 4.5 % Silicium enthalten. In Abbildung 8 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Precursoren dargestellt. Bei V : F - Verhältnissen von 1 : 6 bzw. 9 sind breite Reflexe von LiF erkennbar (Abb. 8 a) und b)). Die im Falle von V : F = 1 : 30 zusätzlich auftretenden, schärferen Reflexe können Lithiumhexafluorosilicat (Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) zugeordnet werden, welches durch Reaktion von überschüssigem Fluorwasserstoff mit der Wand des Reaktionsgefäßes entsteht. Dies bestätigt die Ergebnisse der RFA. Um die Reaktion von Fluorwasserstoff mit dem Glasgefäß zu verhindern bzw. einzudämmen wurde die Reaktion testweise in verschließbaren PTFE-Rohren durchgeführt. Das mit LiOtBu und V(acac)<sub>3</sub> gefüllte PTFE-Rohr wurde dazu zunächst im offenen Zustand in ein Schlenkrohr gestellt. Unter Inertbedingungen wurden das Lösungsmittel und die Fluorwasserstofflösung hinzugegeben. Das PTFE-Rohr wurde dann wieder verschlossen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das PTFE-Rohr wieder in das Schlenkrohr gestellt um über diesen Aufbau das Lösungsmittel im Vakuum zu entfernen und das Produkt zu trocknen. Entsprechend dargestellte Precursoren enthalten jedoch ebenfalls Siliciumgehalte, die im oben genannten Bereich liegen. Auch in den jeweiligen Pulverdiffraktogrammen sind ansatzweise Reflexe von Li<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> zu erkennen (Abb. 8). Dieses Ergebnis überrascht zunächst, da in den Edukten selbst kein Silicat nachgewiesen werden

konnte. Denkbar ist nur eine Reaktion von HF mit dem das PTFE-Rohr umgebenden Glasgefäß.



**Abb. 8.** Pulverdiffraktogramme unterschiedlicher  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren. Die Ansätze wurden mit den folgenden Li : V : F-Verhältnissen durchgeführt: a) 3 : 1 : 6, b) 3 : 1 : 9, c) 3 : 1 : 30, d) 3 : 1 : 6 im PTFE-Rohr. \* = LiF, o =  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ .

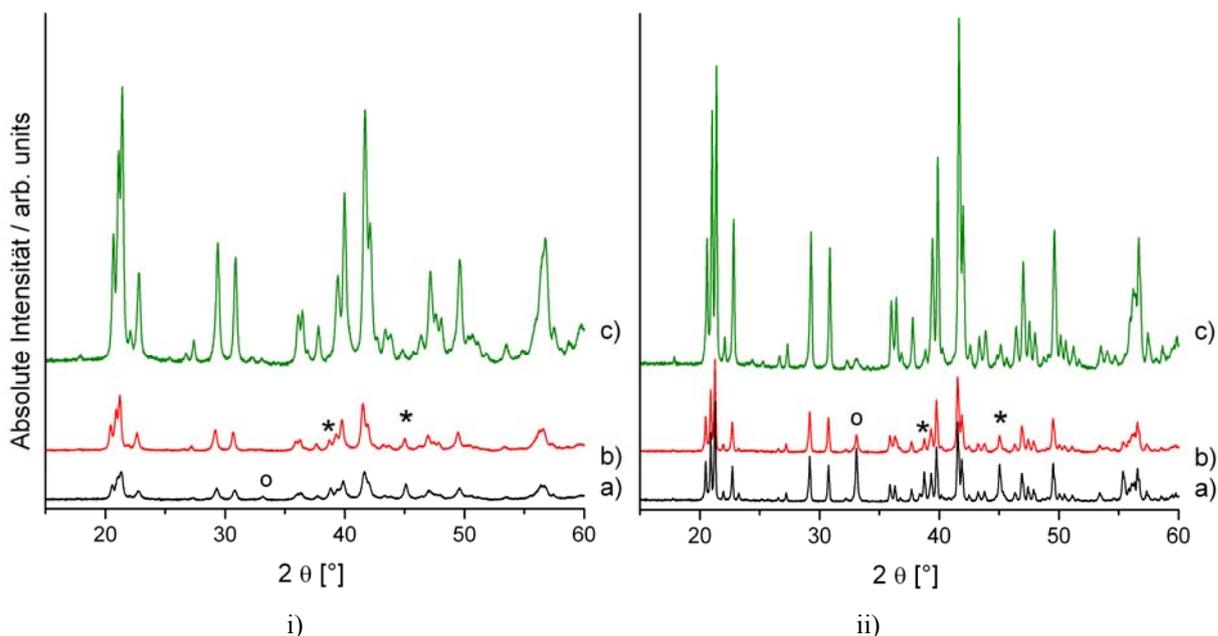
Insgesamt lassen sich die Pulverdiagramme c) und d) nicht allein durch die Anwesenheit von LiF und  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  erklären. Die sehr breiten Reflexe passen entsprechend ihrer Lagen ebenfalls zu  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ . Es ist nicht auszuschließen, dass der Precursor bereits  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Anteile enthält. Die exakte Struktur des Precursors lässt sich mithilfe von RFA und Pulverdiffraktometrie nicht vollständig ermitteln. Eine ausführliche Untersuchung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors mittels weiterführender Methoden wie der NMR- und IR-Spektroskopie sowie dessen Strukturaufklärung wird im Folgenden unter 4.2. beschrieben. Zur Darstellung von monoklinem  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  aus den Precursoren wurden diese bei unterschiedlichen Temperaturen (300 - 600 °C) zersetzt. Die Haltezeit betrug 4 Stunden, die Aufheizrate 300 K/h. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die orthorhombische Form zu erhalten wurde die Probe nach 2 Stunden bei 700 °C auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Zersetzungen wurden in Rohröfen im Stickstoffstrom durchgeführt. Dabei wurden stets schwarze Pulver erhalten. Die Produkte enthalten 1 - 2.5 % Restkohlenstoff. Bei den Sauerstoffgehalten ergibt sich entsprechend dem für die Precursorsynthese gewählten V : F-Verhältnis folgende Abhängigkeit: V : F = 1 : 6, O(%) = 3.3; V : F = 1 : 9, O(%) = 2.5 und V : F = 1 : 30, O(%) = 1.2.

Hierbei ist keine Abhängigkeit vom Lösungsmittel (THF, Ethanol, Diethylether) zu erkennen. Alle Produkte sind in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung werden im Folgenden unter 4.1.3. dargestellt.

#### 4.1.3. Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung von $\text{Li}_3\text{VF}_6$

Die aus den  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren gewonnenen Produkte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Mit der Rietveld-Methode wurden die Phasengehalte bestimmt. Weiterhin wurden die Kristallitgrößen der Proben berechnet.<sup>[36]</sup> Zunächst sollen die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie diskutiert werden. Hinsichtlich der Phasenzusammensetzung der Produkte zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Precursoren. In allen Fällen wird monoklines  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$  als Hauptphase gebildet, wenn die Probe langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Bildung der monoklinen Phase erfolgt bereits, wenn der Precursor bei 300 °C zersetzt wird. Das in geringen Anteilen im Precursor enthaltene  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  zersetzt sich oberhalb von 250 °C in LiF und leichtflüchtiges  $\text{SiF}_4$  und tritt in den Produkten nicht mehr als Nebenphase auf.<sup>[37, 38]</sup> Bei allen Proben ist eine deutliche Zunahme der Kristallinität mit der Temperatur zu beobachten. In Abb. 9 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben nach der Zersetzung bei 400 °C und 600 °C gezeigt. Der Precursor JK 56LV wurde mit einem V : F-Verhältnis von 1 : 6, d.h. stöchiometrisch hergestellt. Deutlich sind die Reflexe von Lithiumfluorid zu erkennen (\*), dessen Anteil hier 20 % beträgt. Als weitere Nebenphase ist  $\text{V}_2\text{O}_3$  mit 2 % enthalten, welches interessanterweise in der Bixbyitstruktur entsteht. Der Sauerstoffgehalt derartiger Proben beträgt 3.9 %, was rechnerisch einem  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Gehalt von ~12 % entsprechen würde. Es ist bekannt, dass sich Vanadiumsesquioxid mit Bixbyitstruktur durch Reaktion von Vanadiumtrifluorid mit wasserdampfgesättigten Ar/ $\text{H}_2$  -Gemischen darstellen lässt.<sup>[39]</sup> Beim Übergang zu höheren Temperaturen (500 °C, 600 °C) nimmt die Kristallinität von  $\text{V}_2\text{O}_3$  zu. Der Sauerstoffgehalt der Proben nach einer Zersetzung bei 600 °C liegt dann bei 3.3 %, was einem Phasenanteil von ~10 % an  $\text{V}_2\text{O}_3$  entspricht. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung stimmt damit gut überein ( $\text{V}_2\text{O}_3(\%) = 10 \%$ ). Die Probe JK 57LV (V : F = 1 : 9, 1.5-facher Überschuss) weist ebenfalls einen recht hohen Gehalt an LiF auf (7 %). Vanadiumsesquioxid ist nur noch schwach im Untergrund zu erkennen, die Kristallinität steigt jedoch bereits deutlich, wenn die Zersetzungstemperatur auf 500 °C erhöht wird. Der mittels Elementaranalyse für JK 57LV bestimmte Sauerstoffgehalt beträgt nach der Zersetzung bei 400 °C noch 3.7 %. woraus sich ein  $\text{V}_2\text{O}_3$ -Gehalt von ~11 % berechnen lässt. Erhöhung der Zersetzungstemperatur bewirkt eine Reduzierung

des Sauerstoffgehalts bis unter 3 %. Der mittels Rietveld-Verfeinerung ermittelte Gehalt an  $V_2O_3$  beträgt ~4 %.



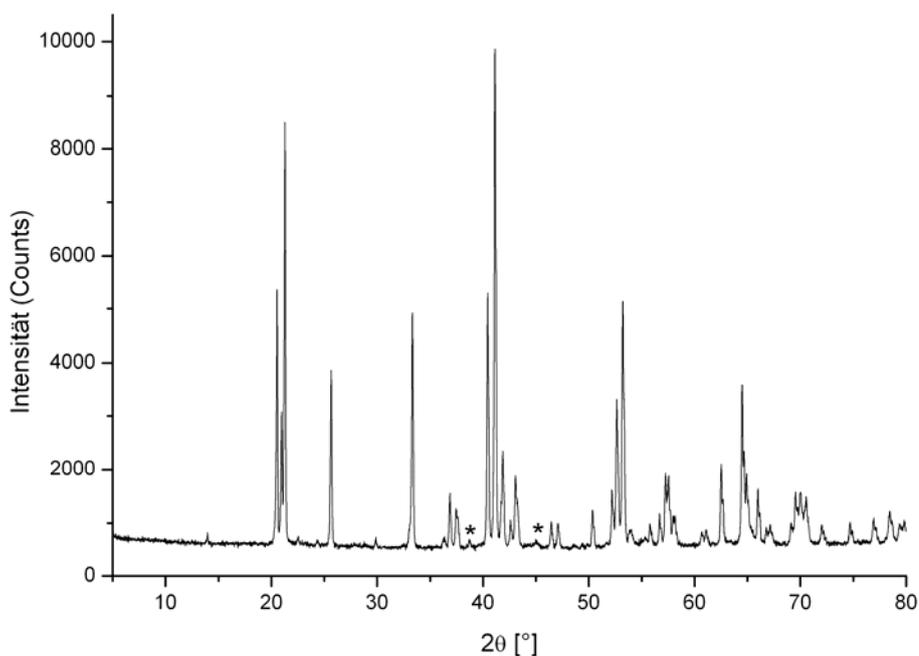
**Abb. 9.** Pulverdiffraktogramme von  $Li_3VF_6$  bei i) 400 °C und ii) 600 °C. a) JK 56LV, b) JK 57LV, c) JK 58LV. \* = LiF, o =  $V_2O_3$ .

Probe	Phasenanteil in an	400 °C	600 °C
<b>JK 56LV</b>	$\beta$ - $Li_3VF_6$	78 %	77 %
Li : V : F	LiF	20 %	13 %
3 : 1 : 6	$V_2O_3$	2 %	10 %
<b>JK 57LV</b>	$\beta$ - $Li_3VF_6$	93 %	89%
Li : V : F	LiF	7 %	7 %
3 : 1 : 9	$V_2O_3$	-	4 %
<b>JK 58LV</b>	$\beta$ - $Li_3VF_6$	100 %	97 %
Li : V : F	LiF	-	< 3 %
3 : 1 : 30	$V_2O_3$	-	< 0.5 %

**Tab. 3:** Durch Rietveld-Verfeinerung erhaltene Phasengehalte.

Erst wenn bei der Precursorsynthese ein fünffacher Überschuss an Fluorwasserstofflösung bezogen auf die Stöchiometrie von  $Li_3VF_6$  gewählt wird (JK 58LV, V : F = 1 : 30) sinkt der Anteil an LiF auf unter 3 %. Der Sauerstoffgehalt solcher Proben beträgt nach der Zersetzung bei 400 °C bis zu 2 %. Ein Restsauerstoffgehalt von bis zu 1.25 % nach der Zersetzung bei

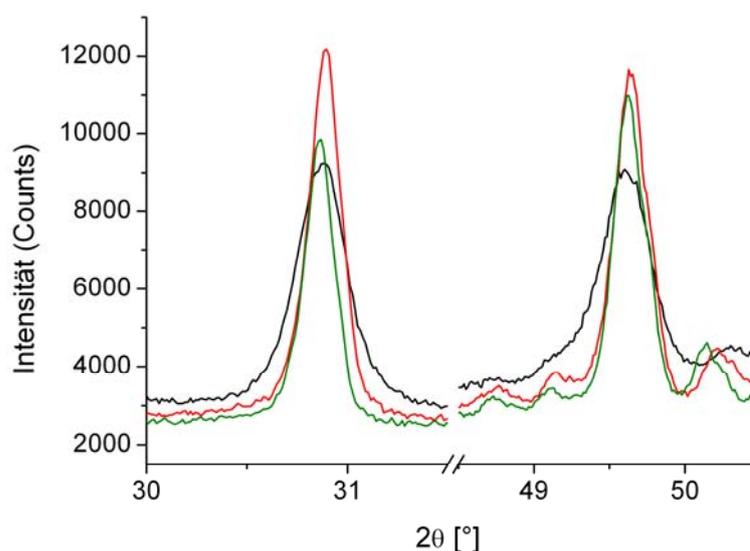
600 °C deutet immer noch auf einen geringen Anteil an Oxid im Produkt hin. Bei niedrigeren Temperaturen scheint dieser Anteil an Vanadiumsesquioxid, falls enthalten, amorph vorzuliegen. Röntgenographisch lässt sich in diesem Fall kein Vorkommen von  $V_2O_3$  feststellen. Für die Darstellung von  $Li_3VF_6$  sind demnach nur Precursoren geeignet, welche im Verhältnis  $Li : V : F = 3 : 1 : 30$  hergestellt werden. Durch die unvollständige Fluorolyse am Vanadiumacetylacetonat bei zu niedrigem HF-Anteil kommt es bei der späteren Zersetzung des Precursors zur Bildung der Nebenphasen LiF und  $V_2O_3$ . Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird die Bezeichnung „ **$Li_3VF_6$ -Precursor**“ daher ausschließlich nur noch für Precursoren benutzt, welche über den Ansatz  $3 LiO\textit{t}Bu + V(acac)_3 + HF/LM$  ( $LM = THF, Et_2O, EtOH$ ) dargestellt wurden. Aus dem  $Li_3VF_6$ -Precursor lässt sich auch die orthorhombische Modifikation  $\alpha$ - $Li_3VF_6$  erfolgreich durch Abschrecken von 700 °C auf Raumtemperatur darstellen. Abbildung 10 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha$ - $Li_3VF_6$ .



**Abb. 10.** Röntgenpulverdiffraktogramm von orthorhombischem  $\alpha$ - $Li_3VF_6$  (\* = LiF).

Abschreckversuche bei Temperaturen unter 700 °C erbrachten nicht die gewünschte Phasenreinheit. In Übereinstimmung mit den Literaturdaten<sup>[26]</sup> entsteht orthorhombisches  $Li_3VF_6$  erst bei Temperaturen über 600 °C. Zusammenfassend kann zunächst festgestellt werden, dass die monokline und die orthorhombische Modifikation von  $Li_3VF_6$  durch die beschriebene Methode in guter Reinheit (97 - 100 % bzw. 99.5 % laut Rietveld-Verfeinerung) dargestellt werden können. Da die monokline  $Li_3VF_6$ -Modifikation bereits bei vergleichsweise niedrigen Zersetzungstemperaturen mit hoher Phasenreinheit entsteht, besteht hier die Möglichkeit, kleine

Teilchengrößen zu erzielen. Die deutlich erkennbare Steigerung der Kristallinität mit der Temperatur ermöglicht eventuell auch eine Steuerung der Partikelmorphologie. Hierfür wurde monoklines  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  bei Temperaturen bei 400, 500 und 600 °C dargestellt und die Abhängigkeit der Kristallitgröße von Zersetzungstemperatur und -zeit sowie vom Lösungsmittel der Precursorsynthese ermittelt. In Abb. 11 ist die Abnahme der Halbwertsbreite ausgewählter Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Zersetzungsdauer von 4 h dargestellt. Die Ergebnisse der Kristallitgrößenberechnung sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Kristallitgröße verdoppelt sich nahezu mit der Temperatur. Eine Abhängigkeit vom zur Precursorsynthese eingesetzten Lösungsmittel ist nicht zu erkennen. Dafür besteht eine starke Richtungsabhängigkeit der Kristallitgrößen.



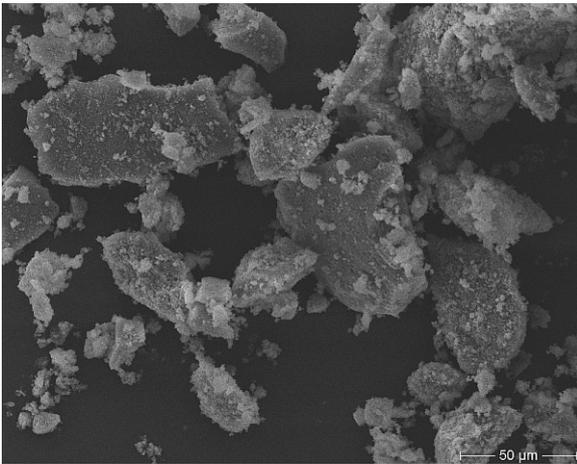
**Abb. 11.** Abnahme der Halbwertsbreite mit der Temperatur (schwarze Kurve: 400 °C, rote Kurve: 500 °C, grüne Kurve: 600 °C). Der Precursor wurde in Ethanol dargestellt.

	Zersetzungstemperatur		
	400 °C	500 °C	600 °C
$\text{Li}_3\text{VF}_6$ , Precursor dargestellt in THF	37 nm	107 nm	127 nm
$\text{Li}_3\text{VF}_6$ , Precursor dargestellt in EtOH	44 nm	80 nm	155 nm
$\text{Li}_3\text{VF}_6$ , Precursor dargestellt in $\text{Et}_2\text{O}$	33 nm	84 nm	160 nm

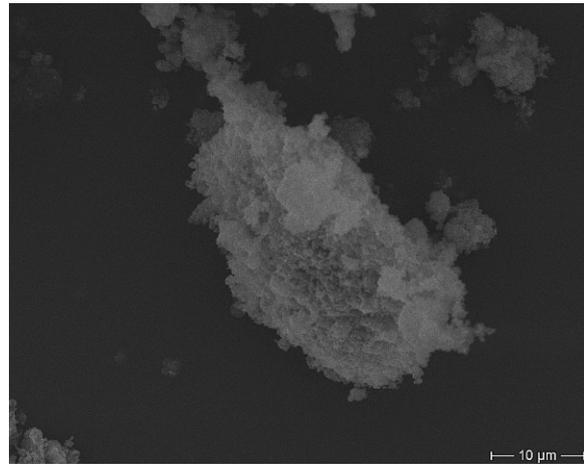
**Tab. 4.** Kristallitgrößen von monoklinem  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur, berechnet für den  $-4\ 0\ 2$ -Reflex bei 29.08 °. Die Zersetzungszeit betrug jeweils 4 Stunden. Die Berechnung der Kristallitgrößen wurde mit der Software WINXAS durchgeführt.<sup>[40]</sup>

Bei einer Verringerung der Zersetzungszeit auf zwei Stunden konnte keine nennenswerte Verringerung der Kristallitgröße beobachtet werden. Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurden

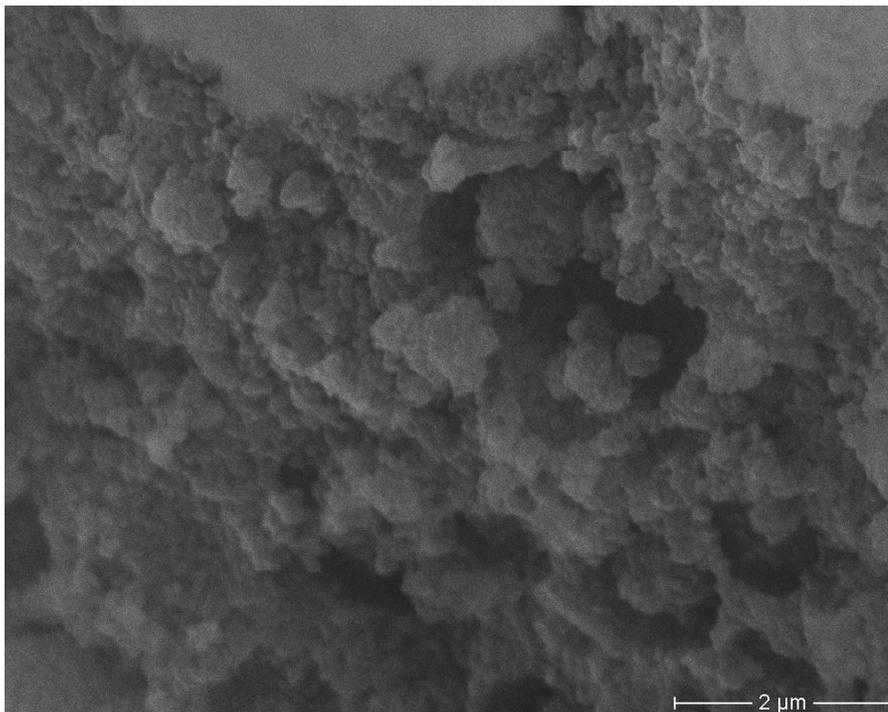
REM-SE-Bilder von Precursoren aufgenommen. In Abb. 12 sind die REM-SE-Bilder von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  zu sehen, welches durch Zersetzung bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 und 4 Stunden hergestellt wurde:



a)



b)

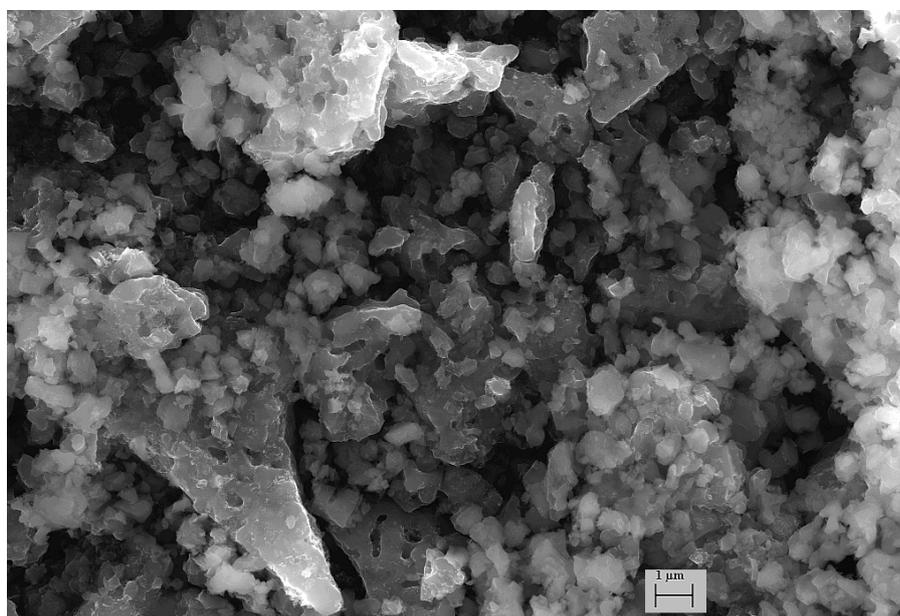


c)

**Abb. 12.** REM-SE-Aufnahmen von monoklinem  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$ , dargestellt durch Zersetzung bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h bei a) Vergrößerung 500x, b) Vergrößerung 2000x, c) Vergrößerung 15000x.

Bei 500-facher Vergrößerung ist zu erkennen, dass beide Produkte zunächst aus Körnern bestehen, deren Größe bereits im Hundertstel-Millimeter-Bereich liegt. Bei 2000- und schließlich 15000-facher Vergrößerung stellt sich schnell heraus, dass es sich bei diesen Körnern eigentlich um Agglomerate von Partikeln handelt. So ist weisen die Körner keine ebenmäßige

Oberfläche auf, diese ist stattdessen unregelmäßig strukturiert. Deutlich ist der Aufbau der großen Körner aus vielen kleinen Partikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 150 - 200 nm zu erkennen. Ein Unterschied bezüglich der Halbierung der Zersetzungszeit von 4 auf 2 Stunden ist nicht zu erkennen. Mit 200 nm liegt die Partikelgröße im selben Bereich wie beispielsweise auf Fällungsrouten dargestelltes, unbehandeltes  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ .<sup>[14]</sup> Bei einer Zersetzungstemperatur von 400 °C kommt es somit bereits zu einer starken Agglomeration der Partikel. Zum Vergleich ist in Abb. 13 die REM-SE-Aufnahme von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  aus der Zersetzung bei 600 °C gezeigt. Erwartungsgemäß weist die Probe bei dieser Temperatur eine stärkere Kristallinität auf. Dementsprechend beträgt die Partikelgröße bis zu 1  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 13.** REM-SE-Aufnahmen von monoklinem  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$ , dargestellt durch Zersetzung bei 600 °C für 4 h.

#### 4.1.4. Schlussfolgerungen

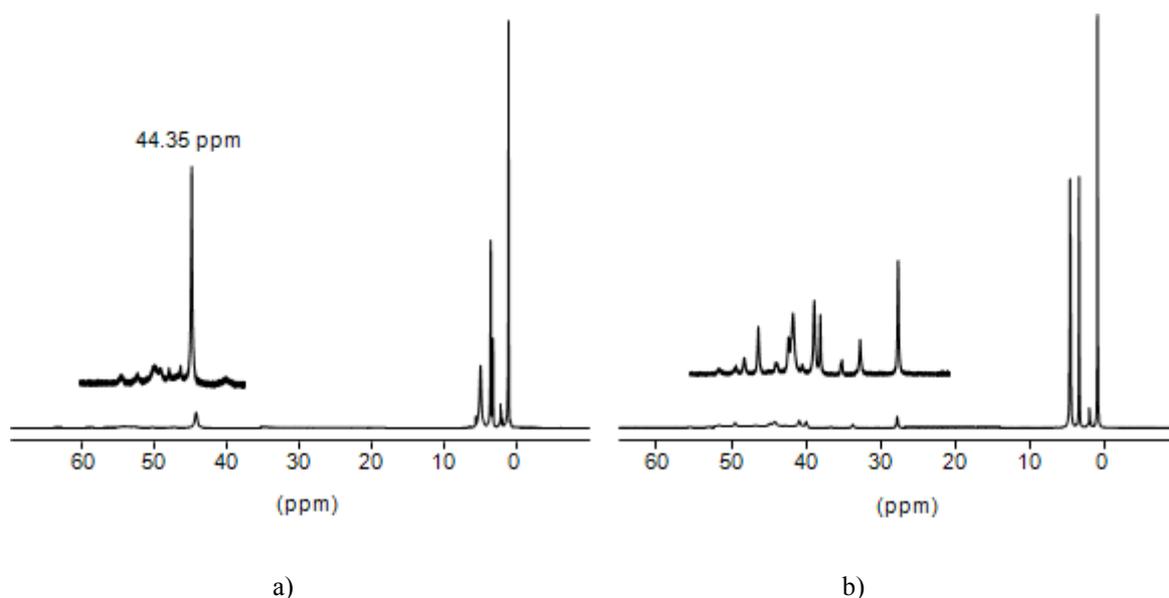
Die Ergebnisse zeigen, dass eine Darstellung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  durch Fluorolyse von entsprechenden  $\text{LiO}t\text{Bu}/\text{V}(\text{acac})_3$ -Gemischen mit Fluorwasserstofflösungen möglich ist. Dabei muss mit einem Fluorwasserstoffüberschuss gearbeitet werden, um eine ausreichende Fluorierung des Vanadiums zu bewirken. Aus dem so erhaltenen Precursor lassen sich beide Modifikationen der Zielverbindung darstellen. Die monokline Modifikation lässt sich dabei bereits ab  $300\text{ }^\circ\text{C}$  darstellen, wobei über die Zersetzungstemperatur die Kristallitgröße modifiziert werden kann. Hierbei können Kristallitgrößen unter  $50\text{ nm}$  erhalten werden. Die kleinsten auf diesem Weg erhältlichen Partikelgrößen liegen mit  $\sim 200\text{ nm}$  im Größenbereich von ähnlichen Produkten aus wässrigen Fällungsrouten. Bei der orthorhombischen  $\alpha$ -Modifikation können mithilfe der hier vorgestellten Methode keine kleinen Partikel dargestellt werden, da die Bildung dieser Modifikation erst oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzt und das Material hier bereits zu kristallin wird. Daher müssen bei  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$  zusätzlich andere Methoden wie zum Beispiel die Nachbehandlung durch Mahlen angewendet werden.

#### 4.2. Strukturelle Charakterisierung des $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors

Aus den Resultaten der röntgenographischen Charakterisierung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors lassen sich nur wenige Rückschlüsse auf dessen Zusammensetzung ziehen. So ist bekannt, dass der Precursor geringe Anteile an  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  enthält. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass das eingesetzte  $\text{LiO}t\text{Bu}$  bei der Reaktion mit der Fluorwasserstofflösung stark röntgenamorphes Lithiumfluorid bildet. Aus den C, H, O-Gehalten geht jedoch deutlich hervor, dass es sich beim Precursor nicht um ein reines Gemisch an  $\text{LiF}$  und  $\text{VF}_3$  handeln kann, wie es zur Darstellung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  benötigt würde. Über die enthaltenen Vanadiumspezies ist nichts bekannt. Daher wurde der  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursor ausführlich mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert. Der nächste Schritt bestand in der Isolierung der einzelnen Precursor-Spezies durch die Züchtung von Einkristallen. Kenntnisse darüber, welche Spezies der Precursor enthält, ermöglichen später auch eine Erklärung, wie sich bei der Zersetzung  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  bildet.

#### 4.2.1. Ergebnisse der NMR-Spektroskopie

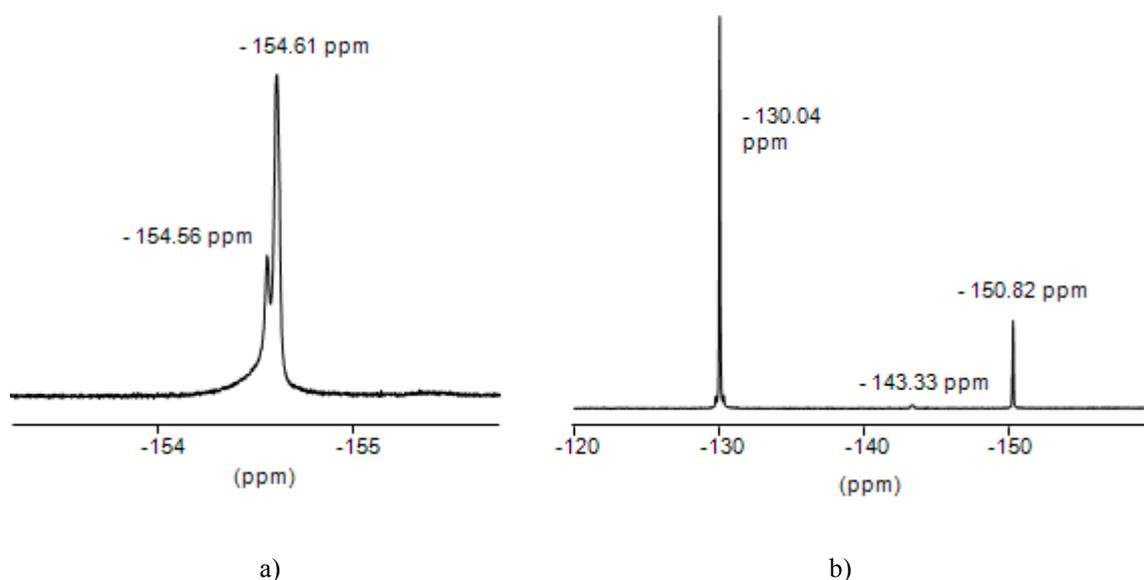
Die NMR-Spektren des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors wurden in deuteriertem Methanol ( $\text{MeOD-}d_4$ ) und  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Im  $^1\text{H}$ -Spektrum in  $\text{MeOD-}d_4$  sind bei 1.15 und 3.58 ppm die Signale von Ethanol zu erkennen. Die Signale sind schlecht aufgelöst und stark verbreitert (Signalbreite ca. 40 - 50 Hz). Bei 2.13 bzw. 2.22 sowie bei 4.96 ppm sind ebenfalls kleine und schlechtaufgelöste Signale zu erkennen. Die Lagen entsprechen ungefähr den  $^1\text{H}$ -Signalen von Acetylacetonat. Da bei paramagnetischen Acetylacetonatkomplexen im Gegensatz zu diamagnetischen Verbindungen eine starke Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -Peaks auftritt<sup>[41]</sup>, wurde das  $^1\text{H}$ -Spektrum nochmals mit einer Breite von 277 ppm aufgenommen. Hier sind im Tieffeldbereich ebenfalls Signale zu erkennen, welche extrem breit und schlecht aufgelöst sind. Am intensivsten ist hier ein Signal bei 44.3 ppm, dessen Lage gut mit dem Literaturwert für das  $\text{CH}_3$ -Proton von  $\text{V}(\text{acac})_3$  übereinstimmt. Dessen Lage in  $\text{CDCl}_3$  wird in der Literatur mit 45.04 angegeben<sup>[41, 42]</sup>. Weitere Signale liegen bei 47.32, 50.42, 52.73, 54.35, 58.96 und 63.49 ppm. Für das  $^1\text{H}$ -Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$  bietet sich ein ähnliches Bild. Im Hochfeldbereich sind die Signale von EtOH zu erkennen, während im Tieffeldbereich wieder das  $\text{CH}_3$ -Signal von Acetylacetonat und zusätzliche, ohne weiteres nicht interpretierbare Signale auftauchen. Im Gegensatz zum Spektrum in deuteriertem Methanol ist in  $\text{D}_2\text{O}$  ein zusätzliches, intensives Signal bei 27.88 ppm zu beobachten, während oberhalb von 57 ppm keine Peaks mehr zu erkennen sind. Die  $^1\text{H}$ -Spektren sind in Abb. 14 gezeigt.



**Abb. 14.**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors in a) deuteriertem Methanol und b)  $\text{D}_2\text{O}$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind schwach die Signale von EtOH bei 18.31 ppm (CH) und 58.27 ppm ( $\text{CH}_3$ ) zu erkennen. Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum in  $\text{MeOD-}d_4$  weist zwei sich überlagernde Signale bei

–154.56 ppm und –154.61 ppm auf. In D<sub>2</sub>O liegen die Signale mit der höchsten Intensität bei –130.04 und –150.28 ppm, was darauf hinweist, dass sich in D<sub>2</sub>O zusätzliche Spezies lösen. So kann das <sup>19</sup>F-Signal von [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> in Abhängigkeit vom pH-Wert in einem Bereich um –130 ppm herum auftauchen.<sup>[43, 44]</sup> Weitere, sehr kleine Signale liegen im tieferen Feld bei 214 und 30.05 ppm, im Hochfeldbereich außerdem bei –68.51, –141.89 und –192.88 ppm. Abb. 15 zeigt die Fluorspektren des Precursors.



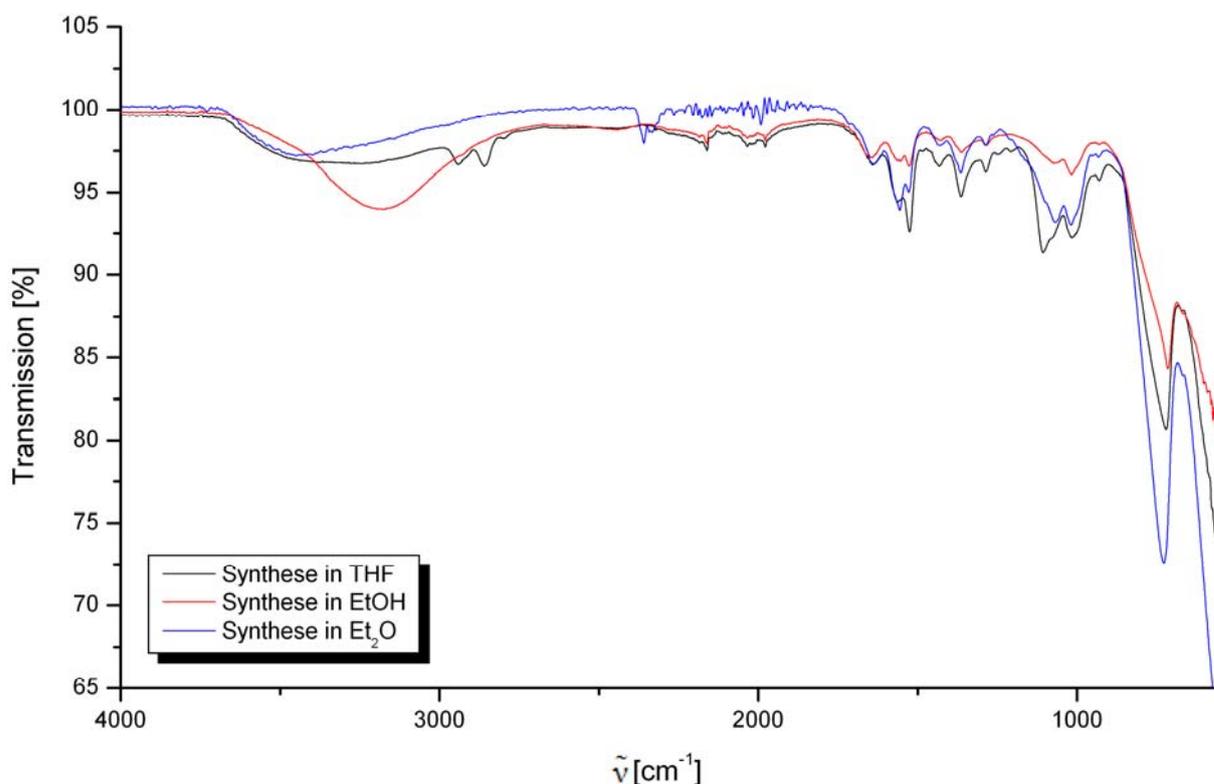
**Abb. 15.** <sup>19</sup>F NMR-Spektren des Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors in a) deuteriertem Methanol und b) D<sub>2</sub>O.

Der Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor wurde auch mittels <sup>51</sup>V-Spektroskopie untersucht. In MeOD-*d*<sub>4</sub> ist ein sehr breites Signal zu erkennen, dessen mittlere Lage –891.22 ppm beträgt. In D<sub>2</sub>O liegt das Signal bei –848.44 ppm. Der Peak weist eine Schulter bei –790.52 ppm auf. Für reines Vanadium(III)-acetylacetonat wurde in MeOD-*d*<sub>4</sub> eine <sup>51</sup>V-Verschiebung von –886.37 gemessen. Die <sup>51</sup>V-Verschiebungen des Precursors liegen damit im selben Bereich. Genauere Aussagen lassen sich mithilfe der <sup>51</sup>V NMR-Spektroskopie vorerst nicht treffen. Die Ergebnisse der Flüssig-NMR-Spektroskopie zeigen, dass der Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor anhaftendes Lösungsmittel (hier Ethanol) enthält. Des Weiteren tritt mindestens eine acetylacetonat-haltige Vanadiumspezies auf, eine Vielfalt an Fluorspezies ist ebenfalls zu erkennen. Dies ist anhand der stark unterschiedlichen Intensitäten zu sehen.

#### 4.2.2. Ergebnisse der FT-IR-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden mittels ATR-FTIR-Spektroskopie und in Transmission durchgeführt. Der Bereich der organischen Schwingungen wurde dabei mittels ATR-FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Für den Bereich von  $800 - 50 \text{ cm}^{-1}$  wurden bevorzugt Transmissionsmessungen an CsI-Presslingen durchgeführt. In Abb. 16 sind die ATR-FTIR-Spektren ausgewählter  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren im Bereich von  $550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, Abb. 17 zeigt die Spektren der CsI-Presslinge. Die Spektren ähneln sich stark, Unterschiede bestehen vor allem in der Auflösung und der exakten Lage einzelner Banden. In den Spektren sind die folgenden Bereiche zu beobachten:

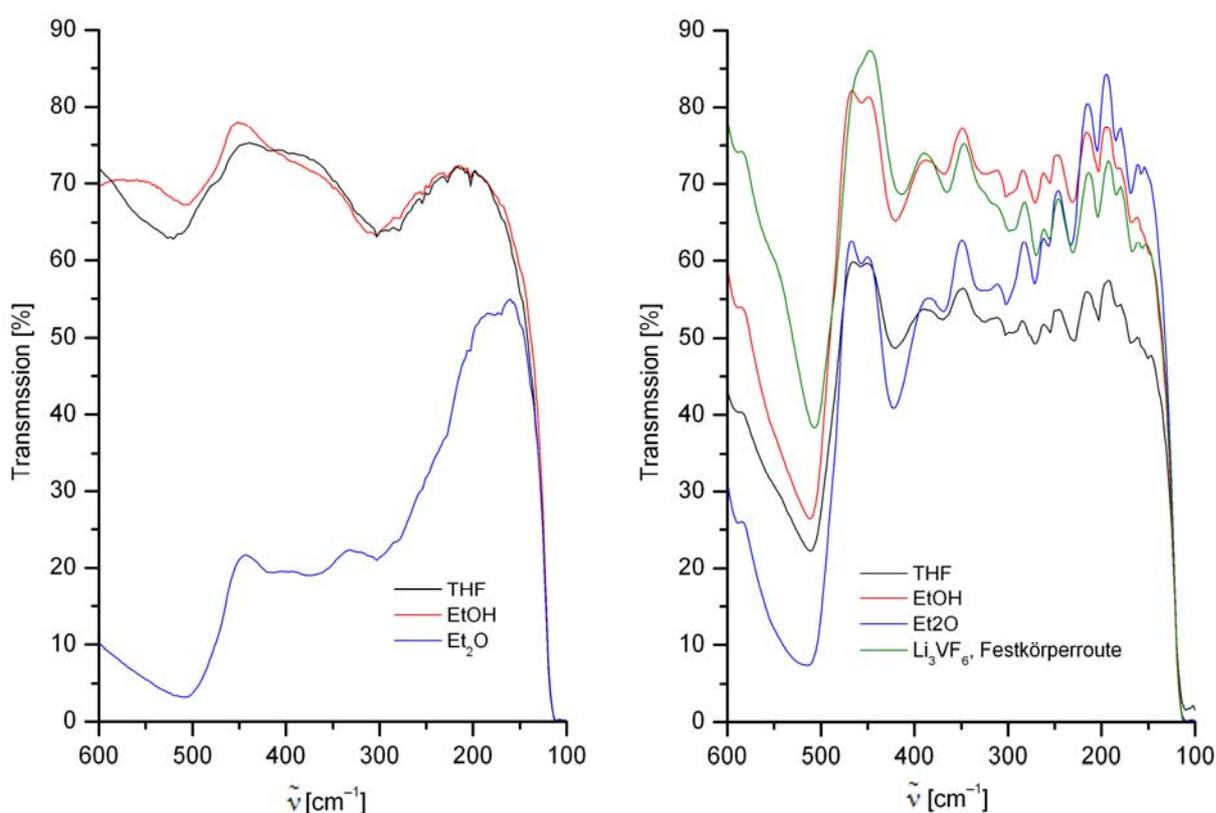
- $3720 - 3000 \text{ cm}^{-1}$       Banden der O-H-Valenzschwingung
- $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$     Bereich der  $\text{CH}_3$ -Valenzschwingungen
- $1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$       Schwingungen des Acetylacetonatgerüsts
- $800 - 450 \text{ cm}^{-1}$       Gekoppelte Schwingungen ( $\nu(\text{M-O}) + \nu(\text{C-CH}_3)$ ),  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Banden
- $< 350 \text{ cm}^{-1}$           Bereich einzelner  $\text{MF}_6$ -Oktaeder-Schwingungen sowie der M-O-Schwingungen in Übergangsmetall-Acetylacetonaten



**Abb. 16.** ATR-FTIR-Spektren von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren im mittleren IR-Bereich von  $550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messung erfolgte mit einem Diamantfenster.

Im Bereich von  $3720 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  ist jeweils eine sehr breite Bande zu beobachten. Diese ist besonders beim EtOH-Precursor stark ausgeprägt und liegt hier bei  $3180 \text{ cm}^{-1}$ , es handelt sich hier mit hoher Wahrscheinlichkeit um die  $\nu(\text{O-H})$ -Bande. Zwischen  $3000$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$  liegt der Bereich der CH-Valenzschwingungen.<sup>[45]</sup> Hier treten Banden bei  $2924$  und  $2851 \text{ cm}^{-1}$  auf, eine weitere, kaum sichtbare Bande liegt bei  $2986 \text{ cm}^{-1}$  und ist nur beim Et<sub>2</sub>O-Precursor zu erkennen. Für Übergangsmetall-Acetylacetonate sind für den entsprechenden Bereich in der Literatur jeweils 3 Schwingungen angegeben<sup>[46]</sup>. Zum Vergleich wurde ein ATR-Spektrum der Ausgangsverbindung V(acac)<sub>3</sub> herangezogen. Hier liegen die drei Schwingungen bei  $2996$ ,  $2960$  und  $2919 \text{ cm}^{-1}$ . Da im Spektrum des Precursors an dieser Stelle nur zwei Banden auftreten, ist nicht eindeutig, ob es sich speziell um die  $\nu(\text{CH}_3)$ -Banden von Acetylacetonat handelt. Genauere Informationen sind aus dem Schwingungsbereich unterhalb von  $1800 \text{ cm}^{-1}$  erhältlich. Hier treten in allen Spektren um  $1560$  und  $1525 \text{ cm}^{-1}$  zwei Banden auf, die aus der Kopplung von C-O- und C-C-Banden im Acetylacetonatliganden resultieren<sup>[46, 47]</sup> und die für reines V(acac)<sub>3</sub> mittels ATR-IR bei  $1513$  und  $1558 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurden. Die Lage der (C=O)-Valenzschwingung im Transmissionsspektrum wird für V(acac)<sub>3</sub> in der Literatur mit  $1571 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, Transmissionsspektren des Precursors zeigen in Übereinstimmung damit eine Bande bei  $1576 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[48]</sup> Weitere Banden, die bei  $\sim 1430$  und  $\sim 1365 \text{ cm}^{-1}$  liegen, können dementsprechend zur  $\delta_d$ - und zur  $\delta_s$ -Schwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe im Acetylacetonat gehören.<sup>[46, 47]</sup> Eine weitere Bande bei  $1284 - 1290 \text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der  $\nu(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C-C})$ -Kombinationsschwingung. Die Bande der  $\rho_r(\text{CH}_3)$ -Schwingung tritt in den Spektren bei  $1015 - 1023 \text{ cm}^{-1}$  auf. Bei  $932 \text{ cm}^{-1}$  tritt eine Bande auf, die aus der Kombination von drei verschiedenen Schwingungen des acac-Gerüsts resultiert. Wie aus Berechnungen an Acetylacetonaten in Referenz [47] hervorgeht, sind die Banden im Bereich zwischen  $2000$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  nicht speziell einzelnen Schwingungen zuzuordnen, stattdessen sind sie zumeist Resultat mehrerer gekoppelter Schwingungen. Um insbesondere die Banden der MF<sub>6</sub>-Oktaeder und der  $\nu(\text{M-O})$ -Schwingung des Acetylacetonat-Liganden mithilfe der Literaturwerte genau zuzuordnen zu können, soll der Wellenlängenbereich unterhalb von  $800 \text{ cm}^{-1}$  anhand der in den Abbildungen 16 und 17 gezeigten Spektren diskutiert werden. In Abb. 16 treten unterhalb von  $800 \text{ cm}^{-1}$  zwei starke Banden auf. In den ATR-FTIR-Spektren liegt die erste dieser Banden abhängig vom genutzten Lösungsmittel bei  $718 \text{ cm}^{-1}$  (EtOH),  $722 \text{ cm}^{-1}$  (THF) bzw.  $730 \text{ cm}^{-1}$  (Et<sub>2</sub>O). Bei Messungen in CsI sind dieselben Banden zu  $723$ ,  $745$  und  $738 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Sie können der  $\nu_3$ -Schwingung von  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  zugeordnet werden.<sup>[49, 50]</sup>

Die zweite intensive Bande ist bei zwischen  $500 - 510 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, welche laut Literatur zur  $\nu_3$ -Schwingung des  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaeders gehört.<sup>[51]</sup> Folgende Werte wurden hier abhängig vom Lösemittel gemessen (Transmission in CsI):  $522 \text{ cm}^{-1}$  (THF),  $506 \text{ cm}^{-1}$  (EtOH) und  $508 \text{ cm}^{-1}$  (Et<sub>2</sub>O). Bei Metallacetylacetonaten tritt dicht im Bereich um  $500 \text{ cm}^{-1}$  keine Bande auf.<sup>[46, 47]</sup> Benachbart dazu ist eine weitere Bande bei  $475 \text{ cm}^{-1}$ , welche nur als Schulter zu erkennen ist. Dies entspricht einem Bereich, der laut [47] zu gekoppelten  $\nu(\text{M-O})$  und Ringdeformationsschwingungen gehört und in dieser Referenz mit  $484$  und  $465 \text{ cm}^{-1}$  berechnet wurde. In Referenz [48] geben Hancock und Thornton die Lage der Bande mit  $449 \text{ cm}^{-1}$  an. Zur Auswertung des fernen Infrarotbereiches unterhalb von  $500 \text{ cm}^{-1}$  wurden nur Spektren herangezogen, für die die Proben in Form von CsI-Presslingen vermessen wurden (Abb. 17).



**Abb. 17.** Vergleich der IR-Spektren von a) Precursor und b)  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  im fernen Infrarotbereich. Die Proben wurden als CsI-Pressling vermessen. In Abb. Nr. 17 b) ist zusätzlich das IR-Spektrum von auf der Festkörperroute dargestelltem  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  zu sehen.

Hier wurden Banden bei  $302 \text{ cm}^{-1}$  gefunden (Abb. 17a)). In der Literatur ist für den  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaeder die Lage der  $\nu_4$ -Bande mit  $292 \text{ cm}^{-1}$  angegeben<sup>[51]</sup>. Bei Metallacetylacetonaten tritt im Bereich zwischen  $290$  und  $300 \text{ cm}^{-1}$  die Bande der M-O-Streckschwingung auf.<sup>[46, 52]</sup> Die im Precursor bei  $295 \text{ cm}^{-1}$  gefundene Bande kann daher sowohl von der  $\nu(\text{M-O})$ -Schwingung des Acetylacetonats als auch von der  $\nu_4$ -Bande des  $[\text{VF}_6]^{3-}$ -Oktaeders stammen. Slabzhenni-

kov *et al.* berechnen in [47] die Lage der (M-O)-Schwingung für V(acac)<sub>3</sub> mit 366 cm<sup>-1</sup>. In diesem Falle wäre die Bande dem [VF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaeder zuzuordnen. In den Spektren des durch die Precursor-Zersetzung erhaltenen Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub> ist die Lage der ν<sub>4</sub>-Bande [VF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaeders nicht genau auszumachen (Abb. 17b)). Auch im Spektrum von Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>, das durch die Festkörperroute aus LiF und VF<sub>3</sub> hergestellt wurde (Abb. 17 b)), grüne Kurve) ist die Lage der ν<sub>4</sub>-Bande nicht zu erkennen.

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie stützen die Befunde der NMR-Spektroskopie. Die Existenz von Acetylacetonat-Spezies und [SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> im Precursor wird bestätigt. Des Weiteren sind deutliche Hinweise auf [VF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Spezies gegeben.

#### 4.2.3. Isolierung einkristalliner Zwischenstufen aus dem Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>- Precursor

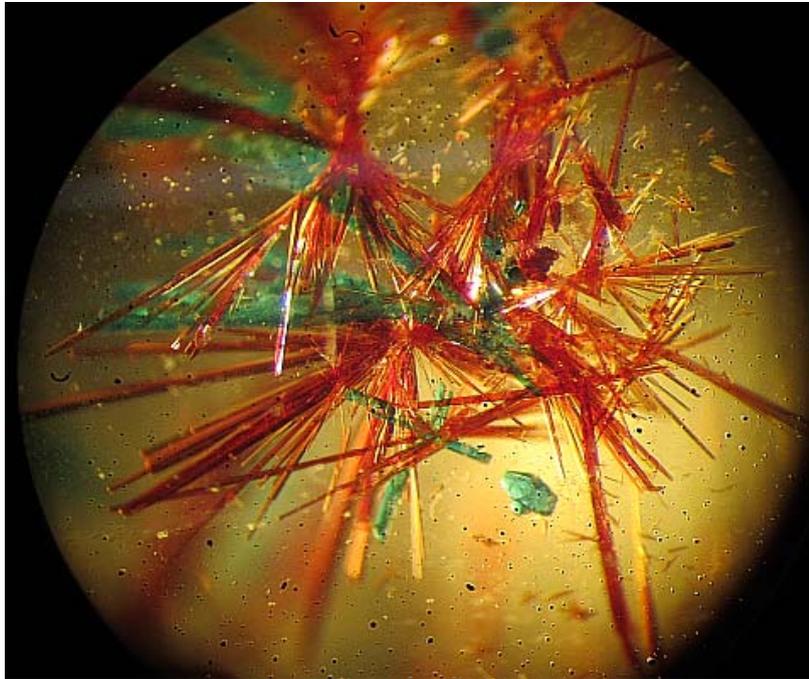
Um die Precursor-Spezies zu isolieren und so die Spektren besser deuten zu können, wurde versucht, aus dem Precursor Einkristalle zu gewinnen. Um die in Systemen wie dem Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor enthaltenen Spezies zu stabilisieren und zur Kristallisation zu bringen, ist die Nutzung von Lösungsmitteln mit Donorwirkung eine vielversprechende Methode. Als besonders geeignet erweist sich hierbei Pyridin<sup>[53]</sup>, auch Acetonitril und DMSO besitzen stabilisierende Wirkung. Insbesondere Pyridin bildet eine Vielzahl von Komplexen mit unterschiedlichsten Übergangsmetall-Spezies. Es wurden unterschiedliche Kristallisationsmethoden genutzt. Die hauptsächlich verwendete Methode ist hierbei die Kristallisation durch Verringerung der Löslichkeit. Der Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor wird dazu in einem Lösungsmittel gelöst, bis eine gesättigte Lösung entstand. Die gesättigte Lösung wird in Glasröhrchen abgefüllt, welche sich wiederum in einem mit Diethylether oder *n*-Pentan gefüllten Schlenkrohr befinden. Entsprechend diesem Aufbau diffundiert Et<sub>2</sub>O bzw. *n*-Pentan in die Glasröhrchen mit der Precursor-Lösung und verringert dort die Löslichkeit der enthaltenen Verbindungen, wodurch es zum Wachstum von Kristallen kommt. Die zweite Methode besteht in der Lagerung bei niedrigen Temperaturen (-35 °C). Diese Methode wurde besonders bei Reaktionslösungen angewendet. Dafür wurde die Precursordarstellung in Pyridin als Lösungsmittel bzw. in Anwesenheit von Pyridin in der Reaktionslösung durchgeführt. In Tabelle 5 sind unterschiedliche Kristallisationsexperimente und die dazugehörigen Bedingungen aufgeführt.

Versuch	Verhältnis Li : V : HF : Pyridin	Kristallisationsbedin- gungen	Erhaltene Pro- dukte
Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursor, gesättigte Lösung in CH <sub>3</sub> CN	-	Eindiffundieren von Et <sub>2</sub> O	Rote Kristalle
Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursor, gesättigte Lösung in Pyridin	-	Eindiffundieren von Et <sub>2</sub> O bzw. <i>n</i> -Pentan	Rote und grüne, nadelförmige Kristalle
Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursor, gesättigte Lösung in Pyridin	-	Verdampfen des Lösungsmittels an Luft	Blaugrüne Kristalle
LiOtBu + V(acac) <sub>3</sub> + HF/EtOH in <i>i</i> PrOH	3 : 1 : 6 : 6	Lagerung bei -35 °C	Dunkelrote Kristalle
LiOtBu + V(acac) <sub>3</sub> + HF/EtOH in Pyridin	3 : 1 : 30, Pyridin als Lösungsmittel	Lagerung bei -35 °C	Grünschwarte Kristalle

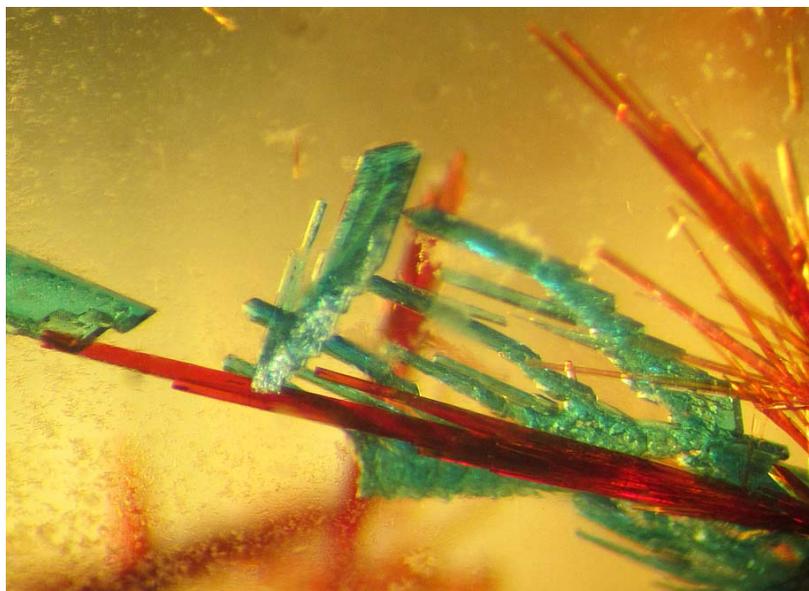
**Tab. 5.** Kristallisationsansätze mit dem Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor.

Mit der Diffusionsmethode konnten gleich mehrere Vanadium-Spezies bestimmt werden. So werden aus Pyridin rote und grüne, nadelförmige Kristalle erhalten. Bei letzteren handelt es sich um die bislang noch nicht beschriebene Verbindung Trans-Difluorotetrakis(pyridin)-vanadium(III)-tetrafluoroborat mit der Zusammensetzung [VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub>. In Form der roten Kristalle konnten gleich zwei Spezies identifiziert werden, die bei der Kristallisation stark zur Mischkristallbildung neigen: VF<sub>3</sub>(py)<sub>3</sub> und das bislang nicht bekannte V(acac)F<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>. Durch Verdunsten des Lösungsmittels einer Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor-Lösung an Luft wurden grünblaue Kristalle erhalten. Es handelt sich um die wie schon in den vorherigen Fällen unbekanntes Verbindung [(pyH)VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub>, bei der der Aufbau der zentralen Vanadiumspezies der in [VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> entspricht. [(pyH)VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub> entsteht auch durch Lagerung von Precursorlösungen in Pyridin bei -35 °C. Wurde Acetonitril anstelle von Pyridin als Lösungsmittel benutzt, so bildeten sich nach langem Stehen rote Kristalle der Zusammensetzung [V(acac)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>. Auch bei der Tieftemperaturlagerung von Reaktionslösungen konnten neue Spezies isoliert werden. So wurde LiOtBu mit V(acac)<sub>3</sub> und HF/EtOH-Lösung in Pyridin umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingeengt und dann aufgeteilt, wobei ein Teil bei -35 °C eingelagert wurde. Hierbei bildeten sich grünschwarte Kristalle, deren Struktur bislang nicht vollständig gelöst werden konnte. Jedoch konnte die Konnektivität der Verbindung bestimmt werden. Diese besitzt die Zusammensetzung [(pyH)VF<sub>4</sub>(py)<sub>2</sub>] · EtOH. Auch diese Substanz ist bislang nicht beschrieben worden. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von LiOtBu mit V(acac)<sub>3</sub> und HF/EtOH-Lösung mit Pyridin wurden nach Tieftemperaturlagerung der Reaktionslösung rote Kristalle erhalten, bei denen es sich um

$V(acac)_3$  handelt. Im folgenden Abschnitt sollen alle isolierten Vanadiumspezies genauer beschrieben und charakterisiert werden.



a)

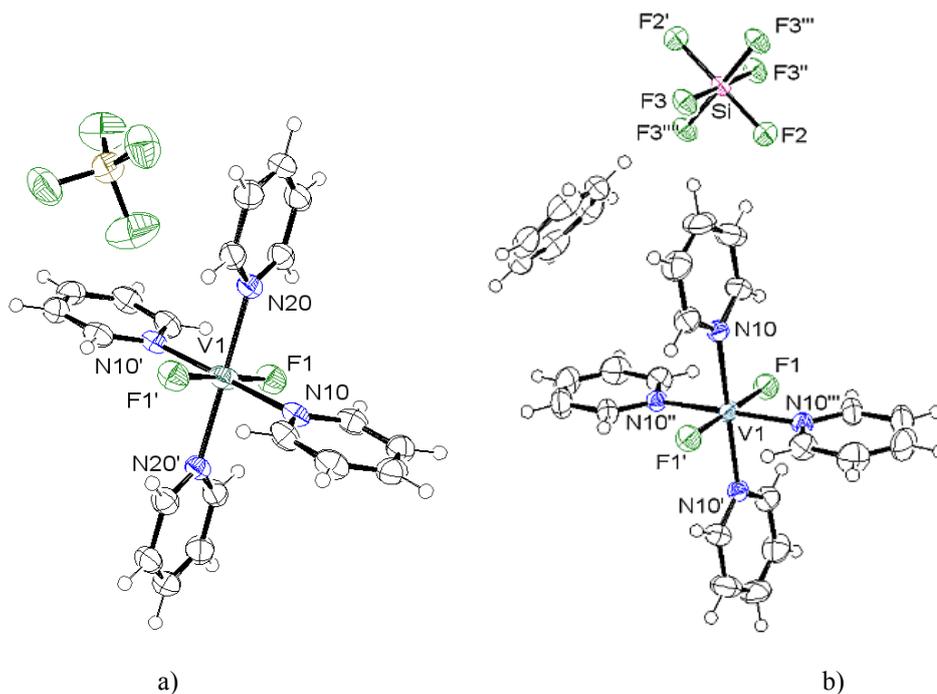


b)

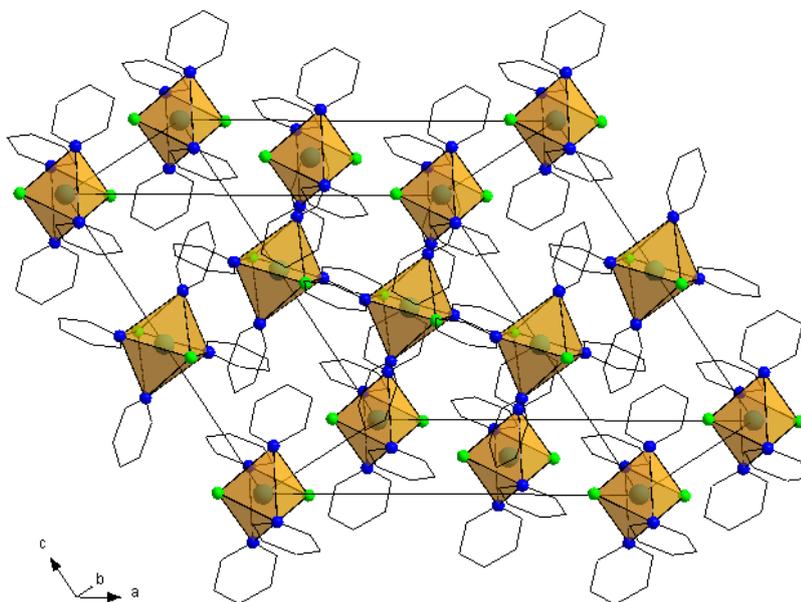
**Abb. 18.** a) Kristallgemenge unter dem Mikroskop. b) Verwachsungen bei den grünen Kristallen.

#### 4.2.3.1. Charakterisierung von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ und $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$

Die Verbindungen  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  und  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  enthalten als zentrales Element die  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheit und unterscheiden sich in Bezug auf das stabilisierende Anion. Die Verbindung  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  kristallisiert in Form dünner grüner, glänzender Nadeln und Blättchen, welche stark zur Verwachsung neigen. An Luft ist  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  für einige Zeit beständig.  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  kristallisiert in Form blaugrüner Kristalle. Die Verbindung ist luftstabil.  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  setzt sich aus einer  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheit und dem Tetrafluoroborat-Anion zusammen. Die  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheit besitzt eine oktaedrische Struktur, in der die Fluoratome transständig an das  $\text{V}^{3+}$ -Ion gebunden sind und die vier Pyridinmoleküle die restlichen Positionen im Oktaeder besetzen.  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$ . Pro Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten. In der Elementarzelle besetzen die isolierten  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheiten alle Ecken und die Mitte der Elementarzelle.  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheiten besetzen Kantenmitten und die Flächenmitten. Die Tetrafluoroborat-Ionen befinden sich in den Räumen zwischen den  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheiten. Abb. 20 zeigt den Aufbau der Elementarzelle. Der Aufbau der Vanadiumspezies in  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  wurde bereits eingangs für  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  beschrieben. Als Anion fungiert  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , wodurch zum Ladungsausgleich noch ein  $\text{pyH}^+$ -Ion benötigt wird.  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4/mbm$ . In der Elementarzelle besetzen die  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ionen Ecken und Flächenmitten. Die  $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Einheiten besetzen weitere Flächenmitten, während sich die koordinierenden Pyridinmoleküle und die  $\text{pyH}^+$ -Ionen zwischen den Oktaedern anordnen. Pro Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten enthalten. Die Molekülstrukturen der Verbindungen sind auf der folgenden Seite in den Abbildungen 19 a) und b) gezeigt.



**Abb. 19.** Molekülstrukturen der Verbindungen a)  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  und b)  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  (ORTEP-Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).



**Abb. 20.** Besetzung der Elementarzelle von  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  mit  $\text{VF}_2\text{Py}_4$ -Baueinheiten. Die Pyridinmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe-Modell und ohne H-Atome dargestellt.

In Tab. 6 sind die Atomabstände und Winkel in den Verbindungen  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  und  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  aufgeführt.

$[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$		$[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$	
V1-F1	1.766(2) Å	V1-F1	1.761(3) Å
V1-N10	2.152(2) Å	V1-N10	2.136(3) Å
V1-N20	2.142(2) Å	Si2-F2	1.685(4) Å
B-F	1.33 - 1.40 Å	Si2-F3	1.693(2) Å
N10-C11	1.346(3) Å	N10-C11	1.343(3) Å
N10-C15	1.342(3) Å		
N20-C21	1.348(3) Å		
N20-C25	1.336(3) Å		
F1-V1-N10	90.4(8) ° / 89.59(8) °	F1-V1-N10	90.00(8) °
F1-V1-N20	90.0(8) ° / 89.95(8) °	N10-V-N10	88.45(18) ° / 91.5(1) °
N10-V1-N20	86.88(8) ° / 93.12(8) °		
C11-N10-C15	117.4(2) °	C11-N10-C11	117.5(4) °
C21-N20-C25	117.8(2) °		

**Tab. 6.** Bindungsabstände und Bindungswinkel für  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  und  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ .

Während in der  $\text{VF}_2\text{Py}_4$ -Einheit von  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  alle V-N-Abstände gleich groß sind, existieren in  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  kaum merkliche Unterschiede. Die V-F-Abstände sind in beiden Molekülen nahezu gleich. Der für  $\text{VF}_3$  aus der Literatur bekannte V-F-Abstand beträgt zum Vergleich 1.94 Å, in  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$  variiert der V-F-Abstand zwischen 1.89 und 1.97 Å.<sup>[22, 54]</sup> Beispiele für dreiwertiges Vanadium in der Koordinationsumgebung  $\text{VF}_2\text{N}_4$ , bei denen Vanadium von 4 Pyridinmolekülen umgeben ist, existieren in der Literatur praktisch nicht. Eine ähnliche Koordinationsumgebung weist nur der Bipyridin-Komplex  $\text{VF}_2(2,2'\text{-bipy})_2\text{BF}_4$  auf, in dem das Vanadium(III)-Ion oktaedrisch von Fluor und den beiden zweizähligen 2,2'-Bipyridinliganden umgeben ist.<sup>[55]</sup> Die Fluoratome stehen in dieser Verbindung jedoch nicht transständig, sondern im 90 °-Winkel. In  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  ist der Si-F-Abstand für die äquatorialen F3-Atome leicht größer als für die axialen F2-Atome. Die F-V-N-Winkel in  $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$  betragen sämtlich 90 °, während ihre Größe in  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  leicht variiert. Die C-N-Abstände und die C-N-C-Winkel in den koordinierenden Pyridinmolekülen beider Verbindungen liegen in derselben Größenordnung.

Die Charakterisierung von  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  erfolgte außerdem mittels NMR- und IR-Spektroskopie. NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind neben dem Lösemittelsignal bei 7.26 ppm schwach die Multipletts des Pyridins bei 8.63, 7.70 und 7.32 ppm zu erkennen, welche durch den paramagnetischen Einfluss des  $\text{V}^{3+}$ -Ions verbreitert und schlecht aufgelöst sind. Zusätzlich sind, überlagert mit den Signalen des am Vanadium gebundenen Pyridins, die Signale von freiem Pyridin zu erkennen, welche aufgespalten sind (8.78, 8.26, und 7.80 ppm). Im  $^1\text{H}$ , H-COSY-NMR-Spektrum sind deutlich die Kopplungen des Pyridins zu erkennen (Abb. 21).

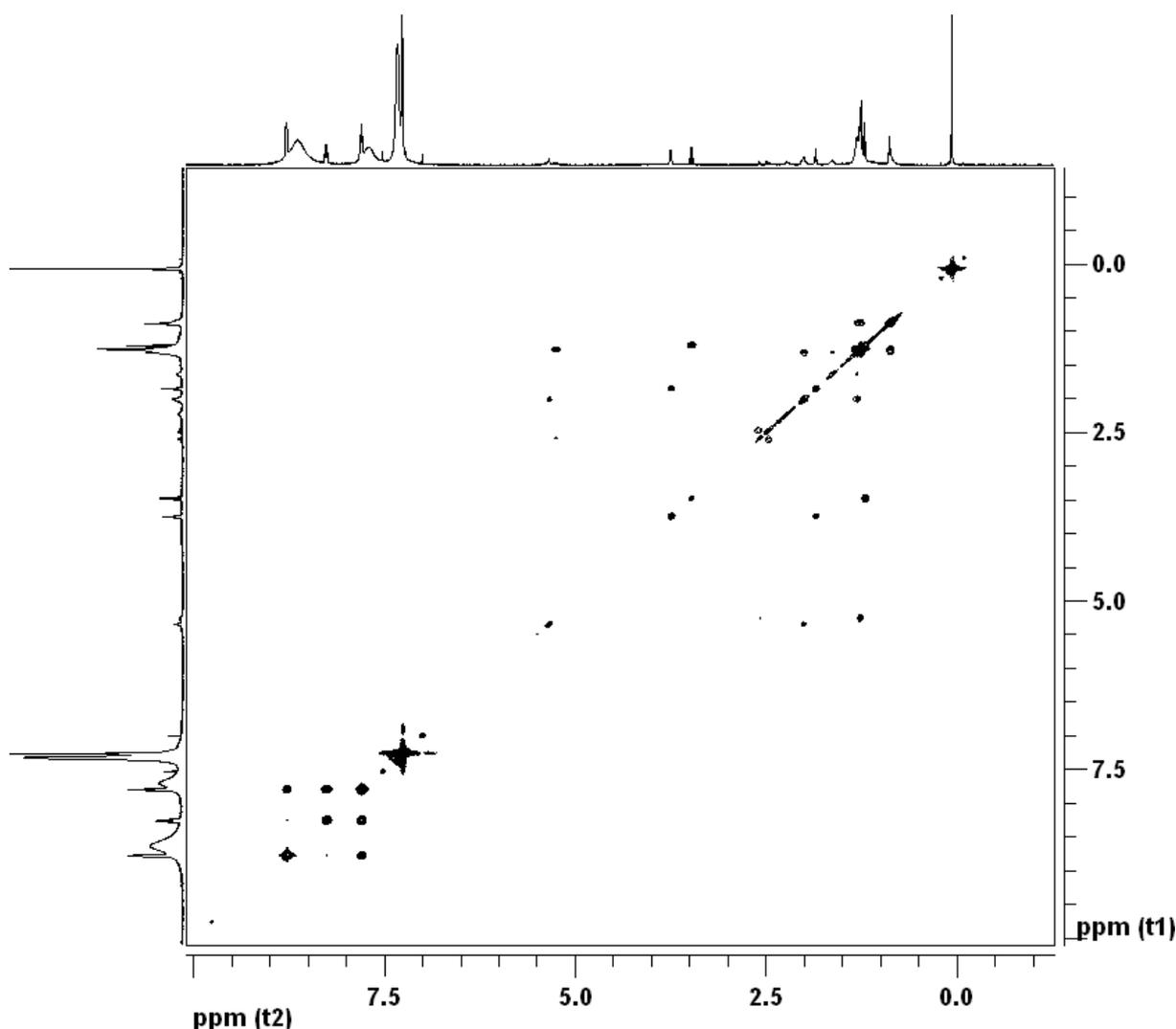
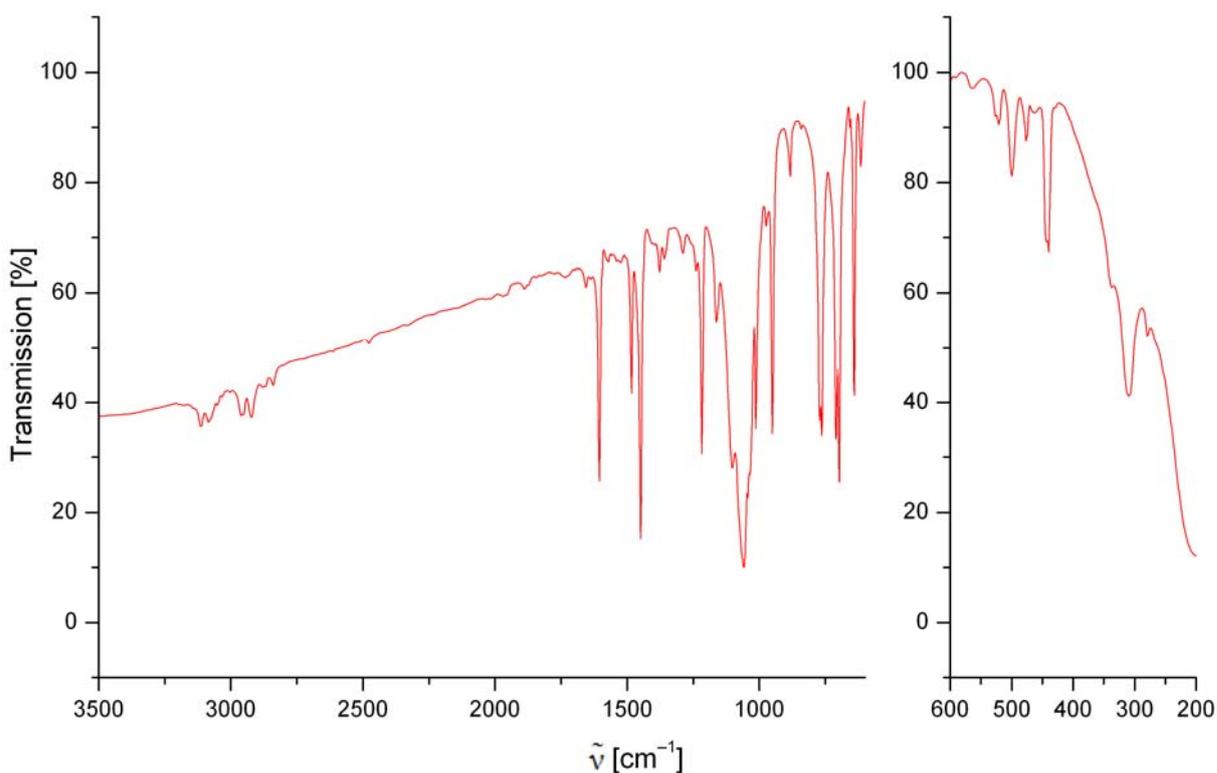


Abb. 21.  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ , H-COSY-NMR-Spektrum von  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ .

Im Hochfeldbereich treten weitere Signale auf, welche entsprechend dem Korrelationsmuster zu den Lösungsmitteln Diethylether (3.50 und 1.21 ppm) und *n*-Pentan (0.88, 1.26 und 1.31 ppm) gehören, welche noch an den Kristallen haften. Weitere Signale können mit hoher Si-

cherheit Ethanol zugeordnet werden, welches noch aus dem  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursor stammt (3.75, 2.05 und 1.85 ppm). Die Korrelationsmuster im Hochfeldbereich sowie die gemessenen Kopplungskonstanten stimmen damit überein. Das schmalste  $^{19}\text{F}$ -Signal liegt bei  $-151.52$  ppm, zwei extrem breite Signale liegen bei  $-161$  und  $-195$  ppm. Die breiten Signale stammen dabei vermutlich von den Fluoratomen, welche direkt ans Vanadium gebunden und somit dem paramagnetischen  $\text{V}^{3+}$ -Zentrum am nächsten sind. Bei den schmalen Signalen handelt es sich eher um Fluorspezies, die entweder besser löslich oder nicht an ein paramagnetisches Zentrum gebunden sind. Das  $^{51}\text{V}$ -Spektrum weist ein breites Signal bei  $-853.36$  ppm auf. Das FT-IR-Spektrum ist in Abb. 22 gezeigt.



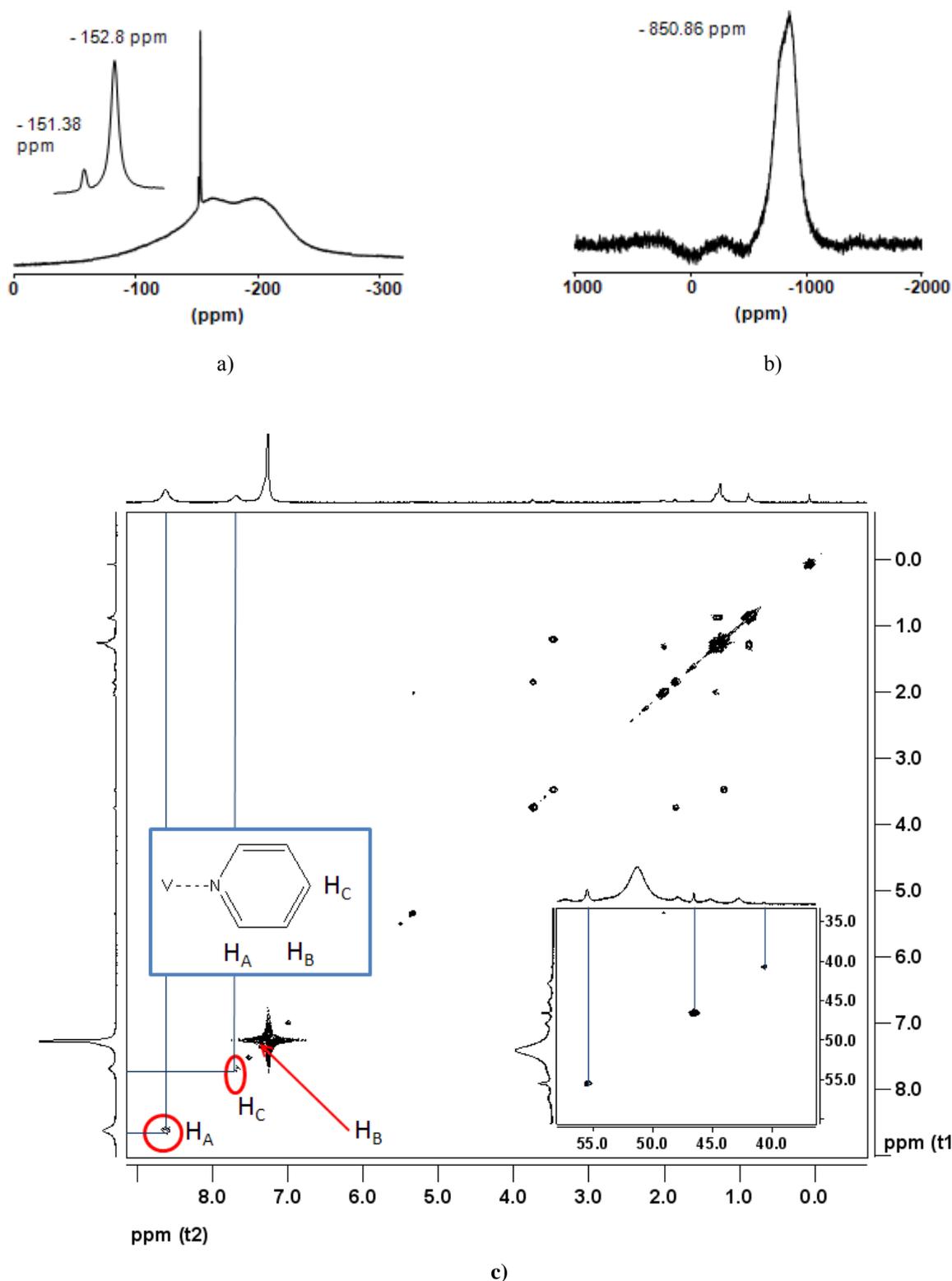
**Abb. 22.** FT-IR-Spektren von  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ , gemessen als CsCl-Pressling. Die Transmissionsachse wurde auf 100 % normiert.

Deutlich sind die Banden des Pyridins zu erkennen: die  $\nu(\text{C-H})$ -Banden bei  $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungsbanden bei  $1605$  sowie  $1483$  und  $1448 \text{ cm}^{-1}$ , die in-plane-Schwingungen (i.p.) der  $\text{C-H}$ -Fragmente im Bereich von  $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  und die hier aufgespaltenen out-of-plane-Schwingungen (o.o.p) der  $\text{C-H}$ -Fragmente bei  $770/763$  und  $709/697 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $640$  und  $440 \text{ cm}^{-1}$  können in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[56]</sup> die out-of-plane-Schwingungen des am Metall koordinierten Pyridins identifiziert werden. Im fernen

Infrarotbereich treten die  $\nu(\text{V-N})$ - und  $\nu(\text{V-F})$ -Schwingungen auf. Erstere ist nur schwach bei  $279\text{ cm}^{-1}$  angedeutet, die V-F-Streckschwingungsbande liegt bei  $311\text{ cm}^{-1}$ . Eine zusätzliche Bande bei  $500\text{ cm}^{-1}$  kann eventuell dem  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion zugeordnet werden. So wird in der Literatur die Bandenlage des  $[\text{BF}_4]^-$ -Ions um  $524\text{ cm}^{-1}$  angegeben.<sup>[57 - 59]</sup>

#### 4.2.3.2. Charakterisierung von $\text{VF}_3(\text{py})_3$ und $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$

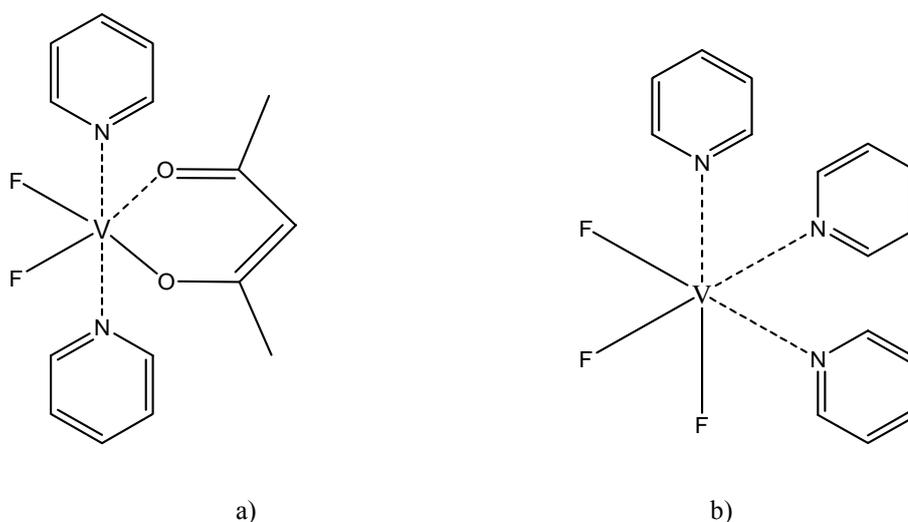
Die Kristallstrukturen dieser beiden Vanadiumspezies konnten bislang nicht vollständig gelöst werden, da beide stark zur Verwachsung neigen. Die Verbindung  $\text{VF}_3(\text{py})_3$  kristallisiert im orthorhombischen (Raumgruppe *Pbca* (61)),  $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$  im monoklinen Kristallsystem. Aus den bislang vorliegenden Daten konnten jedoch bereits die Konnektivität und Konstitution des jeweiligen Moleküls bestimmt werden. Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die NMR- und IR-Spektroskopie. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum sind die stark tieffeldverschobenen Signale des Acetylacetonats um 46 ppm und die Pyridin-Verschiebungen zu erkennen, wobei letztere nur schwach angedeutet sind.  $\text{H,H-COSY}$ -Messungen zeigen, dass keine Kopplungen zwischen den  $^1\text{H}$ -Signalen im Tieffeldbereich auftreten, was der Struktur der Acetylacetonat-Gruppe entspricht. Zudem wird hier auch ersichtlich, dass es sich hier bei einigen der im eindimensionalen  $^1\text{H}$ -Spektrum auftretenden, breiten Peaks nicht um echte Signale handelt. Dies ist im unteren rechten Teil der Abb. 23c) zu erkennen. So existieren hier nur drei Korrelationspeaks, die eindimensionalen Spektren weisen jedoch mehr Signale auf. Im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum treten wie bei  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  zwei sehr breite Signale bei  $-161$  und  $-195$  ppm sowie zwei scharfe Signale bei  $-152.86$  und  $-151.38$  ppm auf. Die  $^{51}\text{V}$ -Verschiebung wurde bei  $-850.86$  ppm gemessen.



**Abb. 23.** NMR-Spektren der roten Kristalle. a)  $^{19}\text{F}$  und b)  $^{51}\text{V}$ . c)  $\text{H,H-COSY}$ -Spektrum. Die Signale des an Vanadium gebundenen Acetylacetonatrestes im Tieffeldbereich zwischen 40 und 65 ppm sind im Spektrenausschnitt unten rechts im Bild gezeigt.

Im in Abbildung 23 c) gezeigten  $\text{H,H-COSY}$ -NMR-Spektrum sind bei 8.6 ( $\text{H}_\text{A}$ ), 7.7 ( $\text{H}_\text{C}$ ) und 7.1 ppm ( $\text{H}_\text{B}$ ) die Signale des an Vanadium koordinierenden Pyridins zu sehen. Das letzte Signal wird durch das Lösemittelsignal überlagert und ist im eindimensionalen  $^1\text{H}$ -Spektrum

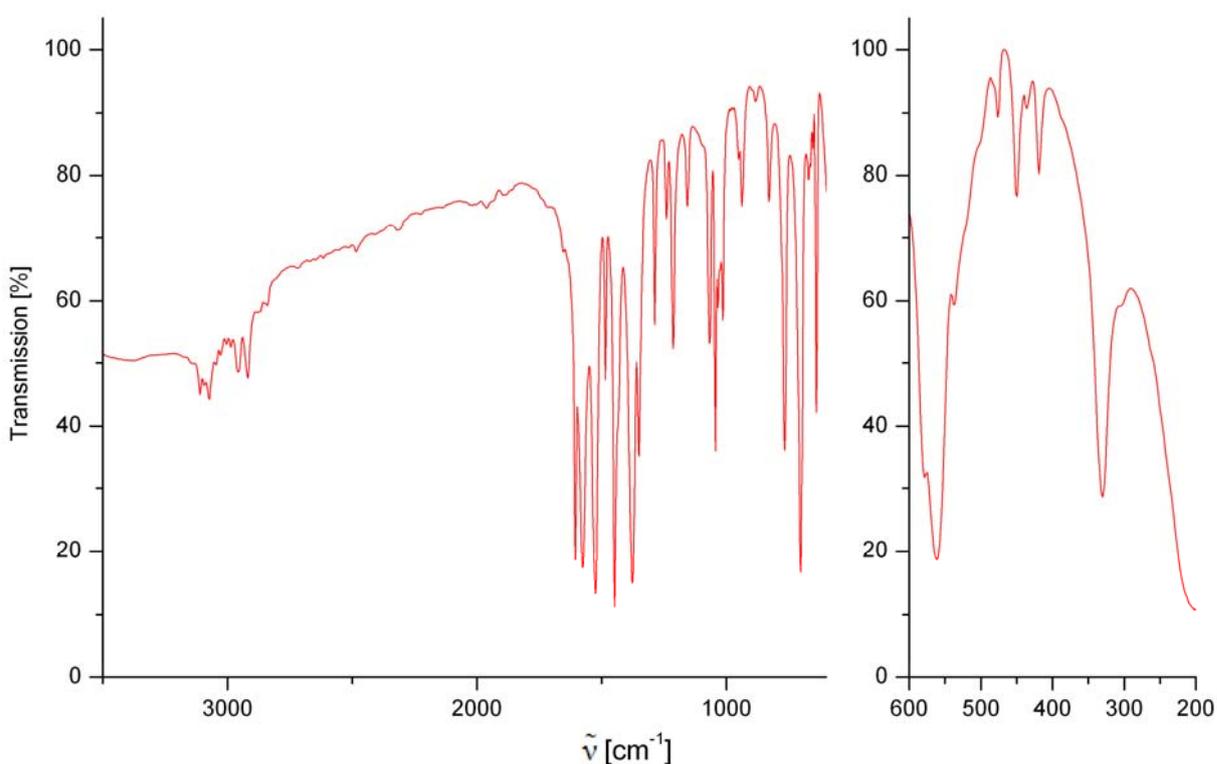
noch als Schulter zu erkennen. Die Signale sind breit und nicht aufgelöst, aufgrund der Wechselwirkung mit dem paramagnetischen  $V^{3+}$ -Zentrum sind die Kopplungen nicht zu sehen. Aufgrund der geringen Menge der erhaltenen Kristalle dominiert bei 7.26 ppm das Lösungsmittel  $CDCl_3$ . Im Hochfeldbereich treten wie bei  $[VF_2(py)_4]BF_4$  weitere Signale auf, welche entsprechend dem Korrelationsmuster zu den Lösungsmitteln Diethylether und *n*-Pentan gehören. Weiterhin ist Ethanol enthalten. Bei liegen die Signale des freien, gelösten Acetylacetonats. Die Korrelationsmuster im Hochfeldbereich sowie die gemessenen Kopplungskonstanten stimmen damit überein. Die Molekülstrukturen sind in Abb. 24 gezeigt.



**Abb. 24.** Molekülstrukturen von a)  $V(acac)F_2(py)_2$  und b)  $VF_3(py)_3$ . Darstellung ohne H-Atome.

Im FT-IR-Spektrum treten im  $\nu(C-H)$ -Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  dieselben Banden wie bei  $[VF_2(py)_4]BF_4$  auf. Wesentliche Unterschiede zeigen sich im Bandenbereich der funktionellen Gruppen und im Fingerprintgebiet. Die charakteristischen Aromatenbanden des Pyridins sind wie auch im Spektrum von  $[VF_2(py)_4]BF_4$  bei  $1605$  und  $1448\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(C=C)$ ) sowie bei  $765$ ,  $702$  und  $638\text{ cm}^{-1}$  (o.o.p(C-H)) zu beobachten. Neu ist das Auftreten dreier starker Banden bei  $1575$  und  $1524$  und  $1376\text{ cm}^{-1}$ , die auch bei der Auswertung von Precursorspektren (siehe auch Abb. 16) auftraten und denen die gekoppelten  $\nu$ -Schwingungen von C=O-Gruppe und Kohlenstoffgerüst im Acetylacetonat sowie die  $\delta_d(CH_3)$ -Schwingung des Acetylacetonats zugrunde liegen. Nur als Schulter angedeutet liegt bei  $1433\text{ cm}^{-1}$  die Bande der kombinierten  $\delta(CH) + \nu(C=C)$ -Schwingung. Bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  ist auch die  $\delta_s(CH_3)$ -Schwingung des Acetylacetonats zu finden. Die Zuordnung der  $\delta(CH_3)$ -Schwingungen in den Precursorspektren war nicht eindeutig und kann nun mithilfe der nun vorliegenden Werte besser getroffen werden. Ebenso ist bei  $1286\text{ cm}^{-1}$  die Bande der kombinierten  $\nu(C-CH_3)$ - und  $\nu(C=C)$ -Schwingungen

und die in-plane-Schwingungsbande der C-H-Fragmente im Fingerprintbereich zwischen  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Im fernen Infrarotbereich tritt zunächst eine breite Bande bei  $562 \text{ cm}^{-1}$  auf, die Schultern bei  $577$  und  $537 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Dies ist der Bereich der kombinierten Schwingung von Ringdeformation und M-O-Streckschwingung. Zwei weitere Banden liegen bei  $476$  und  $449 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der Bande bei  $449 \text{ cm}^{-1}$  ist hier nicht eindeutig, es kann sich sowohl um eine der o.o.p-Schwingungen des Pyridins als auch um die kombinierte Schwingung  $\nu(\text{MO}) + \nu(\text{C-CH}_3)$  des Acetylacetonats handeln. Bei  $418 \text{ cm}^{-1}$  liegt eindeutig die Ringdeformationsschwingungsbande des Acetylacetonats.

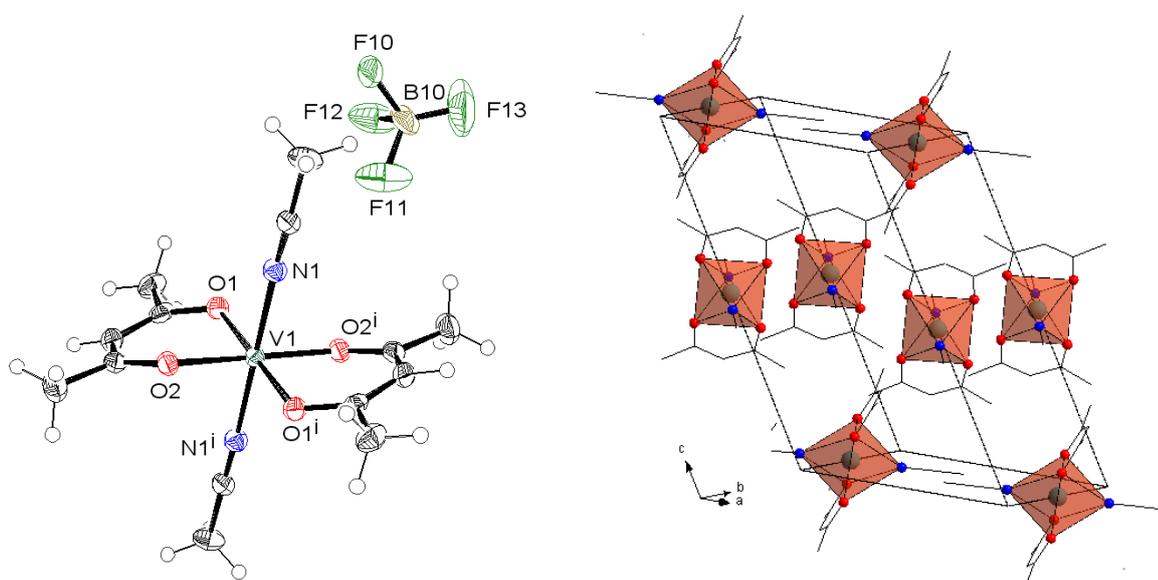


**Abb. 25.** FT-IR-Spektren der roten Kristalle, gemessen als CsCl-Pressling. Die Transmissionsachse wurde auf 100 % normiert.

Eine letzte und recht gut ausgeprägte Bande bei  $329 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwache Bande bei  $305 \text{ cm}^{-1}$  sind auf die  $\nu(\text{V-F})$ -Schwingung zurückzuführen. Im Vergleichsspektrum von reinem  $\text{VF}_3$  liegt diese bei  $272 \text{ cm}^{-1}$ . Hier muss berücksichtigt werden, dass  $\text{VF}_3(\text{py})_3$  und  $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$  zur Mischkristallbildung neigen und eine andere Koordinationsumgebung aufweisen.

#### 4.2.3.3. Charakterisierung von $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$

Die Verbindung  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  wird nach langem Stehen in Form von flachen dunkelroten Kristallen erhalten. Das  $\text{V}^{3+}$ -Ion ist oktaedrisch von den zwei Acetylacetonatresten und zwei Molekülen Acetonitril umgeben. Tetrafluoroborat  $[\text{BF}_4]^-$  fungiert als stabilisierendes Anion. Über die Verbindung oder ihre Kristallstruktur ist bislang nicht in der Literatur berichtet worden. Sie kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (14). In der Elementarzelle besetzen die  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Einheiten die Kantenmitten. Die  $[\text{BF}_4]^-$ -Ionen besetzen Flächenmitten in der Elementarzelle. Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Die Molekülstruktur ist in Abb. 26a) gezeigt.

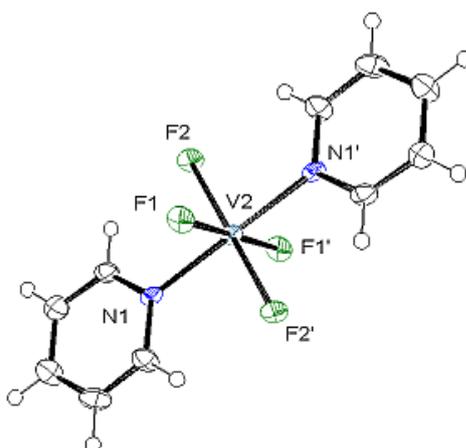


**Abb. 26.** a) Molekülstruktur von  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$  (ORTEP-Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). b) Besetzung der Elementarzelle mit  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ -Oktaedern der Verbindung  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ . Die  $\text{BF}_4^-$ -Anionen sind der Übersichtlichkeit halber nicht mit gezeigt. Die Acetylacetonatgruppen sind als Wireframe-Modell und ohne H-Atome dargestellt.

Die V-N-Abstände im Molekül betragen 2.095(2) Å, die V-O-Abstände 1.964(2) und 1.955(2) Å. Die V-O-Abstände liegen damit im Bereich dessen, was aus der Literatur über die Kristallstruktur von  $\text{V}(\text{acac})_3$  bekannt ist.<sup>[60]</sup> Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den daran gebundenen C-Atomen betragen 1.286(3) Å für O2-C und 1.291(3) Å für O1-C. Die Abstände N1-C in den Acetonitril-Liganden betragen 1.136(3) Å. Die Winkel O1-V1-O2 und O1<sup>i</sup>-V1-O2<sup>i</sup> betragen jeweils 87.43(7) ° und ähneln damit ebenfalls den Winkeln in  $\text{V}(\text{acac})_3$ . Die Winkel O1<sup>i</sup>-V1-O2 und O1-V1-O2<sup>i</sup> wurden mit 92.56(8) ° gemessen. Die Winkel N-V-O im leicht verzerrten  $\text{VO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder wurden wie folgt gemessen: 89.11(9) ° und 90.89(8) ° (N1-V1-O1), 88.40(9) ° und 91.59(8) ° (N2-V1-O1).

#### 4.2.3.4. Charakterisierung von $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$

$[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$  ist die erste Spezies mit anionischer Vanadiumfluorid-Einheit, die aus dem Precursor isoliert werden konnte. Sie wurde aus pyridinhaltiger Reaktionslösung in Form grünschwärzer Kristalle erhalten (siehe Tab. 5). Bislang konnte auch hier die Struktur noch nicht vollständig gelöst werden, wie eingangs beschrieben wurden jedoch die Konnektivität des Moleküls und das Kristallsystem (monoklin) bestimmt. Vanadium besitzt wie in den bereits vorgestellten Verbindungen die Oxidationsstufe +3 und ist oktaedrisch von vier Fluoratomen und zwei transständigen Pyridinmolekülen umgeben. Um die Ladung auszugleichen ist zusätzlich ein Pyridinium-Ion pro Formeleinheit enthalten. Die Kristallstruktur enthält außerdem ein Lösemittelmolekül, es handelt sich hierbei um Ethanol.



**Abb. 27.**  $[\text{VF}_4(\text{py})_2]^-$ -Einheit in  $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$  (ORTEP-Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

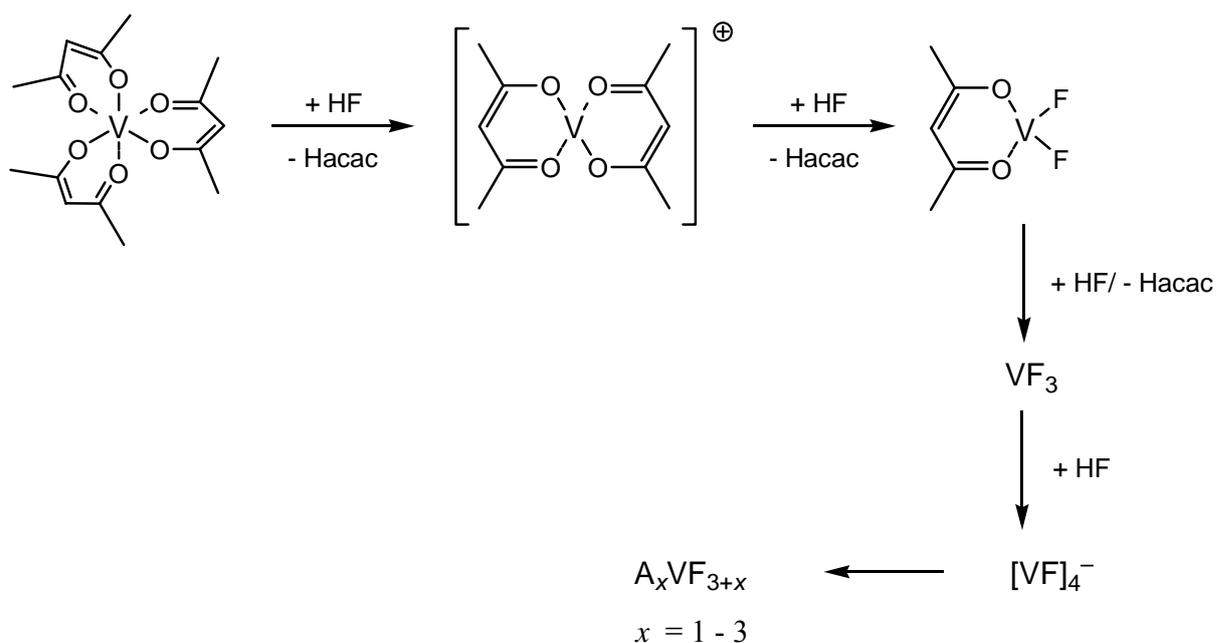
#### 4.2.4. Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Charakterisierung mittels spektroskopischer Methoden und Einkristallstrukturanalyse zeigen, dass der Precursor ein Gemisch aus unterschiedlich fluorierten Vanadiumspezies, Lithiumfluorid und Spuren von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  und  $[\text{BF}_4]^-$  darstellt. Durch die FT-IR-Spektren der kristallinen Spezies lassen sich die entsprechenden Spektren des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors besser deuten. Da die vorhandenen Vanadiumverbindungen stabil bislang nur in Form ihrer Tetrafluoroborate und Hexafluorosilicate bzw. als Pyridiniumverbindungen auftreten, kann versucht werden, aus der Zusammensetzung der einkristallinen Verbindungen auf die eigentlich im Precursor auftretende Spezies schließen. Dazu muss  $[\text{BF}_4]^-$ - bzw.  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  theoretisch durch Fluorid und  $\text{pyH}^+$  durch  $\text{Li}^+$  ersetzt werden. Die folgende Tabelle stellt ein solches Modell dar.

Einkristalline Verbindung	Vanadiumspezies	Zusammensetzung mit Fluorid als Anion bzw. Li als Kation
$\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$	$[\text{V}(\text{acac})_2]^+$	$\text{V}(\text{acac})_2\text{F}$
$\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$	$\text{V}(\text{acac})\text{F}_2$	$\text{V}(\text{acac})\text{F}_2$
$[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$	$[\text{VF}_2]^+$	$\text{VF}_3$
$[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$	$[\text{VF}_2]^+$	$\text{VF}_3$
$\text{VF}_3(\text{py})_3$	$\text{VF}_3$	$\text{VF}_3$
$[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$	$[\text{VF}_4]^-$	$\text{LiVF}_4$

**Tab. 7.** Einkristalline Verbindungen und daraus ableitbare Vanadiumspezies im Precursor.

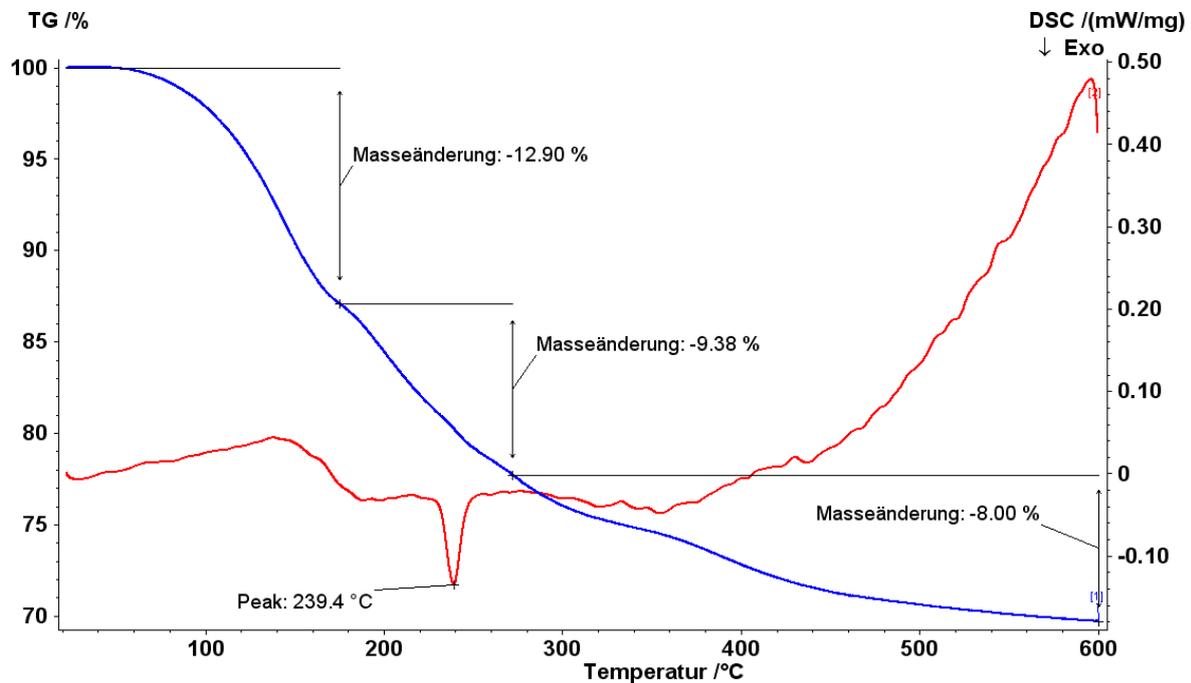
Anhand der gefundenen Vanadiumverbindungen lassen sich erste Rückschlüsse auf den Ablauf der Precursorsynthese ziehen. Aus der Ausgangsverbindung  $\text{V}(\text{acac})_3$  bilden sich dabei nach der Zugabe der HF-Lösungen schrittweise immer stärker fluorierte Spezies. Das entsprechende Schema ist in Abb. 28 gezeigt. Bis zu  $\text{VF}_4^-$  hin wurden alle entsprechenden Zwischenstufen mithilfe von Pyridin isoliert. Es gibt weiterhin aufgrund der IR-Spektroskopie Anzeichen dafür, dass der Precursor weitere Spezies  $\text{A}_x\text{VF}_{3+x}$  ( $x = 1 - 3$ ) bis hin zu  $\text{VF}_6^{3-}$  enthält, wobei A ein einwertiges Kation darstellt. Durch die Tatsache, dass das eingesetzte Vanadium nicht vollständig fluoriert wird, lassen sich auch die geringen LiF-Gehalte der Zersetzungsprodukte teilweise erklären.



**Abb. 28.** Schema der Fluorolyse von  $\text{V}(\text{acac})_3$  mit HF.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, wie sich aus dem Precursor bei der Zersetzung  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  bildet, da dieser in seiner Zusammensetzung nicht stöchiometrisch aus  $\text{VF}_3$  und  $\text{LiF}$  besteht. Bei Zersetzungsprozess müssen daher zunächst folgende Schritte ablaufen: Beim Aufheizen wird zunächst anhaftendes Lösungsmittel entfernt und im Stickstoffstrom aus dem Ofen herausgetragen. Um  $200\text{ }^\circ\text{C}$  herum liegt der Zersetzungspunkt der meisten Übergangsmetallacetylacetonate.<sup>[61, 62]</sup> Reines  $\text{V}(\text{acac})_3$  bzw. acac-haltige Spezies sollten hier zersetzt werden. Da unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden muss, kommt es zur Verkohlung der organischen Reste, woraus die spätere Schwarzfärbung der Produkte resultiert. Ab  $250\text{ }^\circ\text{C}$  beginnt die Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  in  $\text{LiF}$  und  $\text{SiF}_4$ . Bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  tritt bereits monoklines  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  als Produkt auf (siehe auch Seite 23). Grundlage dafür muss die Zersetzung der fluorhaltigen Spezies bzw. ihre Reaktion mit  $\text{LiF}$  unterhalb von bzw. ab  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sein. Um dieses Modell zu überprüfen, wurde eine TG/DTA-Analyse des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors durchgeführt. Dazu wurde der Precursor unter Stickstoff mit  $3\text{ K/min}$  auf  $600\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt (Abb. 29). Es ist zu erkennen, dass die Probe bis ca.  $180\text{ }^\circ\text{C}$   $12.9\%$  ihrer Masse verliert. Dies entspricht dem Bereich anhaftenden Lösungsmittels. Danach erfährt die Probe zwischen  $180$  und  $300\text{ }^\circ\text{C}$  einen weiteren Masseverlust von  $9.4\%$ , was mit dem Zersetzungspunkt acetylacetonhaltiger Spezies übereinstimmen würde. Bei  $240\text{ }^\circ\text{C}$  ist gleichzeitig das Auftreten eines exothermen Signals zu beobachten. Das Signal liegt im bei der Precursorzersetzung beobachteten Tempe-

raturbereich der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , bei der das äußerst stabile  $\text{LiF}$  entsteht und flüchtiges  $\text{SiF}_4$  austritt.



**Abb. 29.** TG/DTA-Kurven des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors unter Stickstoff von Raumtemperatur bis 600 °C. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.

Weitere exotherme oder endotherme Effekte sind im folgenden Verlauf der Messung nicht zu erkennen. Nach dem Erreichen der Endtemperatur von 600 °C ist ein Gesamtmasseverlust von 30.28 % zu verzeichnen. Dieser Wert liegt im Bereich dessen, was für entsprechende Zersetzungreaktionen durch einfache Wägung bestimmt wurde:  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren verlieren bei Zersetzungstemperaturen von 400 - 600 °C zwischen 25 und 40 % ihrer Masse, in manchen Fällen sind es bis zu 50 %.

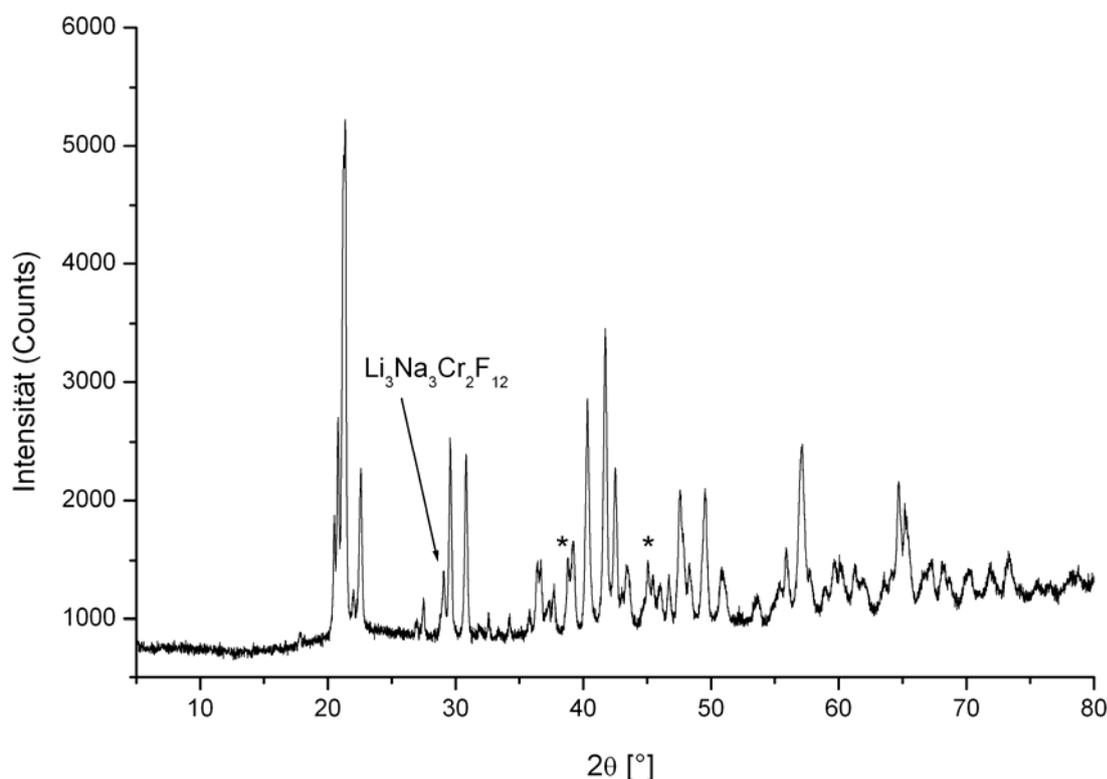
### 4.3. Synthese und Charakterisierung weiterer Verbindungen des Typs $\text{Li}_3\text{MF}_6$

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit sich die Precursor-Methode auf die Synthese der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) anwenden lässt. Im Gegensatz zu Vanadium ist hier eine zum Teil eine größere Palette an Edukten der jeweiligen Elemente verfügbar. So wurde zusätzlich zu den jeweiligen Acetylacetonaten auch die Fluorolyse von Mangan(III)-acetat-Dihydrat  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Eisen(III)-ethanolat  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  untersucht. Die Durchführung der Reaktion erfolgte analog zur Darstellung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ .  $\text{LiOtBu}$  wurde mit der jeweiligen Übergangsmetallverbindung und Fluorwasserstofflösung umgesetzt. Fluorwasserstoff wurde im Überschuss eingesetzt. Die Resultate der Fluorolyse ähneln denen aus den Untersuchungen an  $\text{V}(\text{acac})_3$ . Die Produkte enthalten organische Reste und koordinierendes Lösungsmittel. Durch Umsetzung mit HF im Überschuss kann der Kohlenstoffgehalt gesenkt, aber nicht vollständig reduziert werden. Die erhaltenen Precursoren wurden im Anschluss unter Stickstoffatmosphäre zersetzt. Hierbei wurden hellgraue bis schwarze Pulver erhalten. Bei der Untersuchung der Zersetzungsprodukte der  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ -Precursoren mit  $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe},$  und  $\text{Co}$  kommt es entsprechend der Abfolge der Elemente im Periodensystem immer stärker zur Reduktion. Im Folgenden sollen die Ergebnisse für die jeweiligen Verbindungen im Einzelnen genauer erläutert werden.

#### 4.3.1. Synthese und allgemeine Eigenschaften von $\text{Li}_3\text{CrF}_6$

Die Untersuchung der  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ -Precursoren mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ergab erhebliche Unterschiede, sowohl zwischen den einzelnen Li-M-F-Systemen als auch zwischen den verwendeten Edukten und den Lösungsmitteln. Im System Li-Cr-F wurde von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  als Edukt ausgegangen. Der in THF oder EtOH hergestellte  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ -Precursor enthält im Pulverdiffraktogramm sichtbar noch  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  und LiF. Der Anteil an gebildetem  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  ist ebenfalls beträchtlich. Bei der Verwendung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel entsteht ebenfalls ein Gemisch aus  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , LiF und  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ . Bei der Verwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht kaum LiF, dagegen wird der Lithiumgehalt des Ansatzes in  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  überführt. Die chromhaltige Phase im Diffraktogramm konnte bislang nicht identifiziert werden, die vielen Reflexe im vorderen Teil des Diffraktogramms deuten jedoch auf eine organische Phase hin. Die Zersetzung wurde im Temperaturbereich von 100 - 500 °C untersucht. Der höchste  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ -Phasenanteil wird im Li-Cr-F-System für monoklines  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ <sup>[63]</sup> erzielt. Dieses wurde aus der Zersetzung eines  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$ -Precursors ab einer Temperatur von 400 °C erhalten. Der Phasenanteil an LiF

beträgt hier jedoch noch ca. 30 %. Das monokline  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  mit dem höchsten Phasenanteil von 84 % entsteht bei 500 °C Zersetzungstemperatur. Hauptnebenphase ist hier Lithiumfluorid mit noch 10 %. Zusätzlich tritt eine dritte Nebenphase mit ~5 % auf, welche anhand des Diffraktogramms von  $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$  entsprechend verfeinert werden konnte. Abb. 30 zeigt das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ , welches aus einer vierstündigen Zersetzung bei 500 °C unter Stickstoff erhalten wurde. Die analog dazu durchgeführte Zersetzung eines  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{O}$ -Precursors führt hingegen nur zur Bildung von  $\text{CrF}_3$  und  $\text{LiF}$ .



**Abb. 30.** Röntgenpulverdiffraktogramm von monoklinem  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  (\* =  $\text{LiF}$ ), dargestellt durch Zersetzung eines  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$ -Precursors bei 500 °C.

Der Zustand des  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Precursors bleibt bei 150 °C unverändert,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  ist weiterhin zu erkennen. Erst bei 250 °C hat sich das Bild deutlich verändert:  $\text{LiF}$  weist die einzig erkennbaren Reflexe auf, alle weiteren enthaltenen Phasen sind nun röntgenamorph. Im Pulverdiffraktogramm des  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Precursors ist dagegen nur  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  zu erkennen. Bei 450 °C entsteht aus dem  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Precursor  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  neben  $\text{LiF}$ , wobei  $\text{LiF}$  die Hauptphase darstellt. Grund dafür ist die unvollständige Fluorolyse des Chrom(III)-acetylacetonats bei der Precursorsynthese. Dies führt später beim Erhitzen im Ofen zur Zer-

setzung von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  und zur gleichzeitigen Bildung eines LiF-Überschusses. Der Anteil an nicht fluorolysiertem  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  in Acetonitril ist trotz guter Löslichkeit gemessen am LiF-Anteil nach der Zersetzung bei 450 °C gemessen beträchtlich. Ein gänzlich anderes Bild bietet sich im  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -System. Hier besteht das Produkt der Zersetzung bei 450 °C aus  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ , LiF und der  $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$ -isotypen Phase. Die Anteile der Phasen entsprechen nahezu den Werten, die nach der Zersetzung des  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$ -Precursors erhalten wurden. Phasenreines, monoklines  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  konnte so bislang auf diesem Weg aus keinem  $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Lösungsmittel}$ -System nicht dargestellt werden.

### 4.3.2. Synthese und allgemeine Eigenschaften von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$

#### 4.3.2.1. Eigenschaften des Precursors

Ein etwas anderes Reaktionsverhalten liegt im Li-Fe-F-System vor. Untersucht wurden unterschiedliche Eduktsysteme, die im Folgenden entsprechend dem verwendeten Eisenedukt und Lösemittel bezeichnet werden sollen:

$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{THF}$

$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$

$\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$

$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{O}$

$\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$

$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{CH}_3\text{CN}$

$\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$

$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Die Umsetzung mit HF-Lösung erfolgte im Falle der  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Systeme im Überschuss entsprechend der Gleichung  $\text{LiO}t\text{Bu} + \text{Fe}(\text{acac})_3 + 30 \text{ HF/LM}$  (LM = EtOH, Et<sub>2</sub>O). In den  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ -Systemen wurde sowohl stöchiometrisch als auch im Überschuss mit HF gearbeitet. In Tabelle 8 sind die CHNO-Gehalte der verschiedenen Systeme aufgeführt. Während sich der Wasserstoffgehalt der Produkte mit Ausnahme des Systems  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{THF}$  im Bereich zwischen 1- 2 % bewegt, tritt bei den Kohlenstoffgehalten eine größere Variationsbreite auf. Den höchsten Kohlenstoffgehalt weist das  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{THF}$ -System auf, mit Ausnahme von  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ähneln sich die Kohlenstoffanteile der restlichen  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Systeme welche zwischen 5 und 5.6 % liegen. Der C-Gehalt der Proben verringert sich nochmals bei Verwendung von  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  als Edukt. In den Systemen  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$  und  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  liegen die Werte bei einem Li : Fe : F-Verhältnis von 3 : 1 : 6 um 3 %. Im  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$ -System ist

der Kohlenstoffgehalt mit 1.75 % am niedrigsten. Zwar werden in den Systemen mit dem Li : Fe : F-Verhältnis von 3 : 1 : 30 noch niedrigere Gehalte an Kohlenstoff gemessen, hier spielt jedoch auch der zunehmende Gehalt an Silicat eine Rolle, durch den der Gehalt aller anderen Elemente generell niedriger wird. Niedrige Stickstoffanteile in den in Acetonitril dargestellten Proben deuten auf wenig verbleibendes Lösungsmittel in den Proben hin.

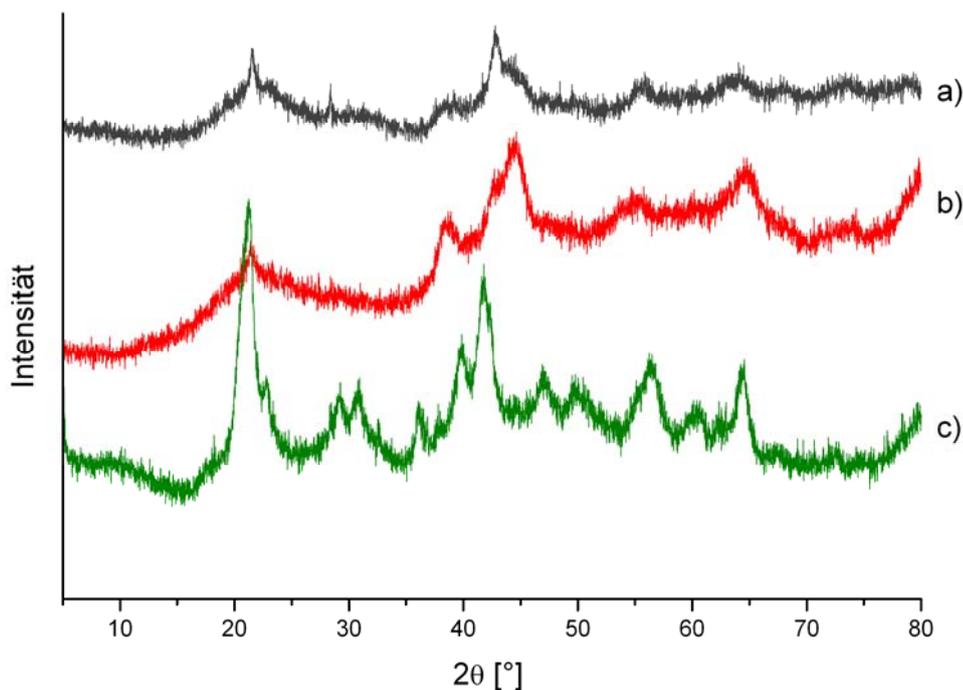
<b>Eduktsystem</b>	<b>Li : Fe : F</b>	<b>C [%]</b>	<b>H[%]</b>	<b>N[%]</b>	<b>O[%]</b>
Fe(acac) <sub>3</sub> /THF	3 : 1 : 30	15.3	2.8	-	9.6
Fe(acac) <sub>3</sub> /EtOH	3 : 1 : 30	5.3	1.4	-	6.8
Fe(acac) <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O	3 : 1 : 30	5.2	0.9	-	6.4
Fe(acac) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	3 : 1 : 30	5.6	1.5	0.2	9.5
Fe(acac) <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3 : 1 : 30	3.5	1.0	-	9.2
Fe(OEt) <sub>3</sub> /EtOH	3 : 1 : 6	3.2	1.3	-	14.1
Fe(OEt) <sub>3</sub> /EtOH	3 : 1 : 30	1.1	1.0	-	10.2
Fe(OEt) <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O	3 : 1 : 6	1.8	1.1	-	5.6
Fe(OEt) <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O	3 : 1 : 30	0.8	1.3	-	9.5
Fe(OEt) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	3 : 1 : 6	2.9	1.2	0.6	4.9
Fe(OEt) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	3 : 1 : 30	4.6	1.9	0.2	7.1

**Tab. 8.** C,H,O-Gehalte der Li<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>-Precursoren abhängig von Edukt und Lösemittel.

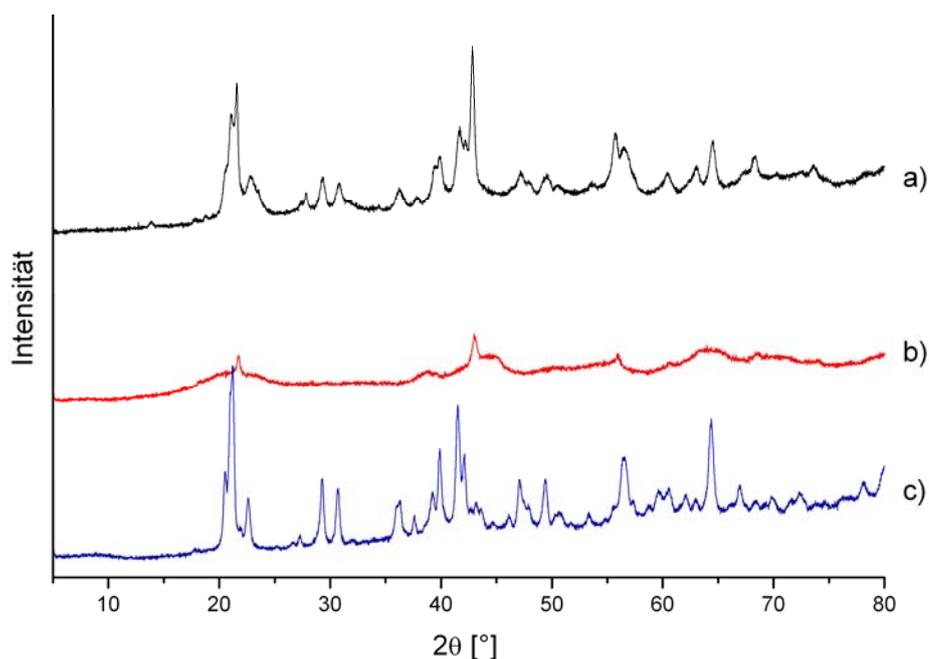
Die Sauerstoffgehalte in den Fe(acac)<sub>3</sub>-Systemen liegen mit Ausnahme der Lösungsmittel EtOH und Et<sub>2</sub>O im gleichen Bereich. Überraschenderweise weisen Proben aus dem System Fe(OEt)<sub>3</sub>/EtOH den höchsten Sauerstoffgehalt auf, während die niedrigsten Gehalte bei stöchiometrischer Umsetzung in den Systemen Fe(OEt)<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O und Fe(OEt)<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN erzielt werden. Bei Umsetzung mit HF im Überschuss resultieren in den Fe(OEt)<sub>3</sub>-Systemen höhere Sauerstoffwerte.

#### 4.3.2.2. Röntgenographische Untersuchungen des $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors

Aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  mit THF und EtOH als Lösungsmittel entstehen überwiegend röntgenamorphe Produkte, Reflexe sind nur in Form breiter Signale zu erkennen (Abb. 31 a) und b). Die Reflexe von LiF erscheinen in Form breiter Beulen. Beim Wechsel zu Diethylether und Acetonitril entsteht dagegen sichtbar  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ . Hier spiegelt sich der Einfluss der Löslichkeit des Eisen(III)-acetylacetonats, die in Acetonitril am höchsten ist, deutlich wieder. Aus Diethylether hergestellte Produkte zeigen je nach Ansatzführung unterschiedliche Pulverdiffraktogramme, die in Abb. 32 gezeigt sind. Ein in einem normalen Glasgefäß aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  hergestellter Precursor zeigt deutlich Reflexe von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ , das Produkt weist eine dunkelrosa Farbe auf. Wurde die Reaktion in einem verschlossenen PTFE-Gefäß durchgeführt, ist der Precursor weitestgehend röntgenamorph und orange gefärbt. Wird bei der Synthese im PTFE-Rohr das Lösungsmittel bei Normaldruck durch leichtes Erwärmen verdampft, nimmt die Kristallinität deutlich zu. Abb. 31 zeigt die Pulverdiffraktogramme einzelner aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  hergestellter  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren.

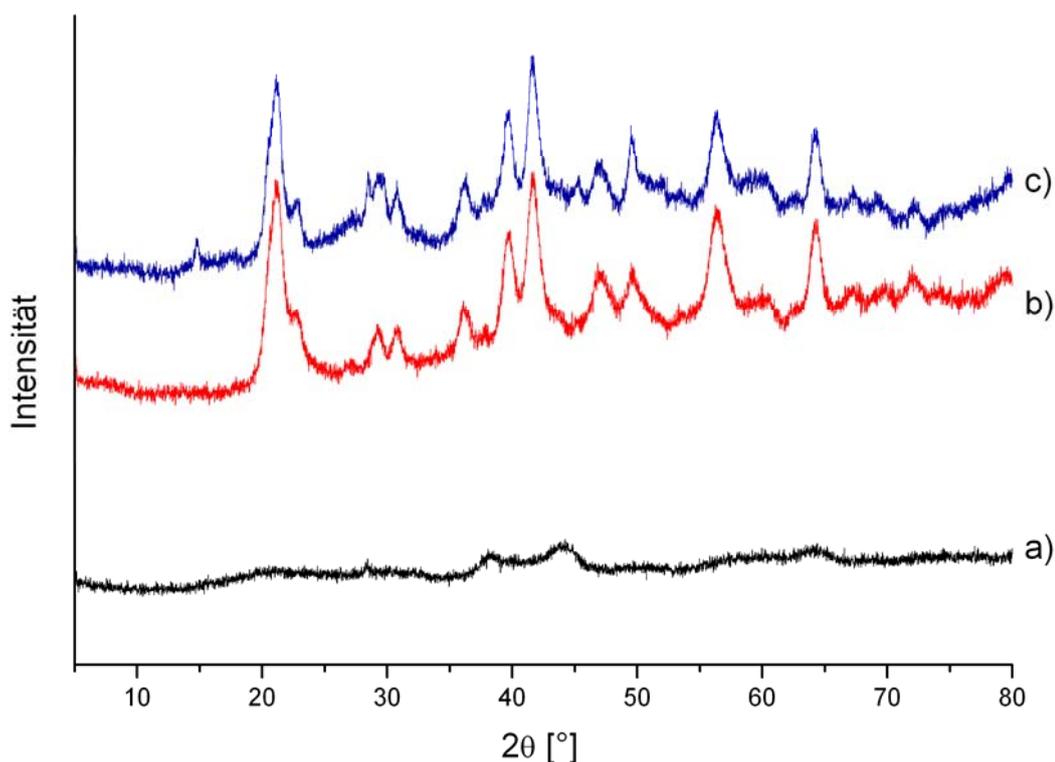


**Abb. 31.** Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren. Darstellung aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in a) THF, b) EtOH, c) Acetonitril.



**Abb. 32.** Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren, dargestellt aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  a) im Glasgefäß, b) im PTFE-Rohr, Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt, c) im PTFE-Rohr, Lösemittel bei Normaldruck entfernt.

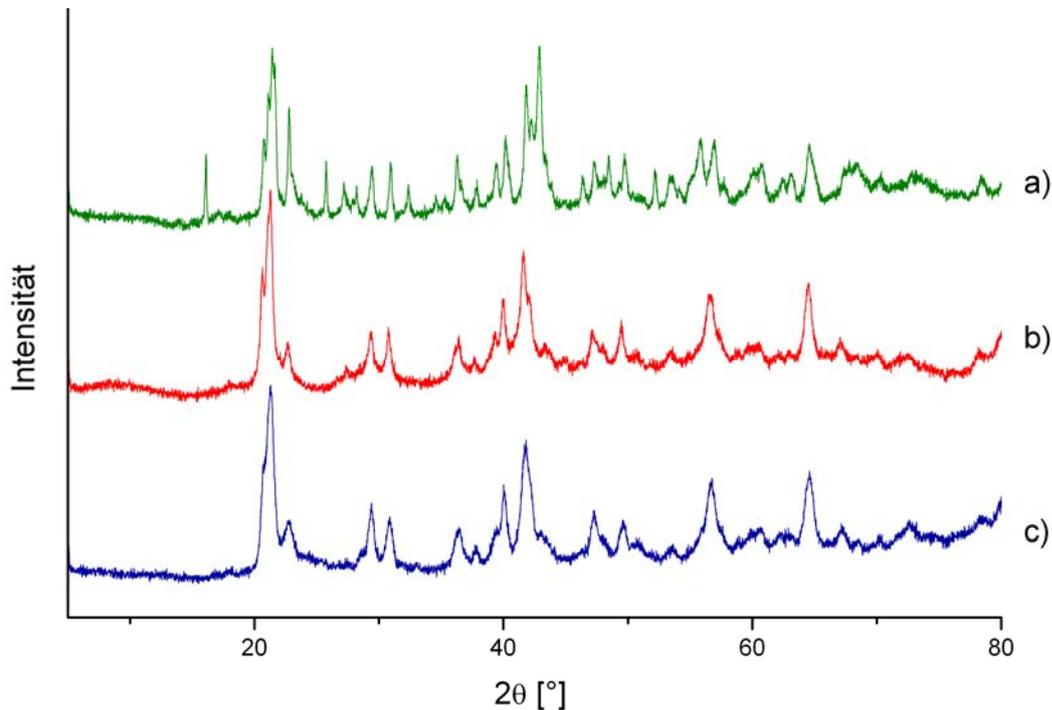
Die Nutzung von  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  als Edukt weist den Vorteil auf, dass die Darstellung des Precursors stöchiometrisch erfolgen kann, d.h.  $\text{LiO}t\text{Bu}$ ,  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  und  $\text{HF}$  können im Verhältnis 3 : 1 : 6 umgesetzt werden. Das Produkt dieser Umsetzung in Ethanol ist überwiegend röntgenamorph (Abb. 33 a)). Bei Verwendung eines Überschusses an  $\text{HF}$  sind Reflexe zu sehen, die zu  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  oder  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  passen können. Bei Durchführung der Reaktion in Diethylether oder Acetonitril entsteht jedoch ein Produkt, welches bereits die Reflexe von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  zeigt (Abb. 33 b, c). Dies geht mit der in Tab. 8 (Seite 54) gezeigten Verringerung des Sauerstoffgehalts im Produkt einher. Das aus Acetonitril erhaltene Produkt zeigt zusätzliche Reflexe, die entsprechend der Datenbank zu  $\text{FeF}_3$  passen. Ein Tyndall-Effekt konnte nicht beobachtet werden, die Zielverbindung entsteht wahrscheinlich wie im Fall der wässrigen Route durch Fällung. Mit  $\text{HF}$ -Überschuss entsteht im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$  sichtbar  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , aber kein  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ . Im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  sind im Precursor die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  zu beobachten.



**Abb. 33.** Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren, dargestellt aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in a) EtOH, b)  $\text{Et}_2\text{O}$ , c)  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Die Darstellung erfolgte im stöchiometrischen Verhältnis  $\text{Li} : \text{Fe} : \text{F} = 3 : 1 : 6$ .

#### 4.3.2.3. Zersetzung von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren

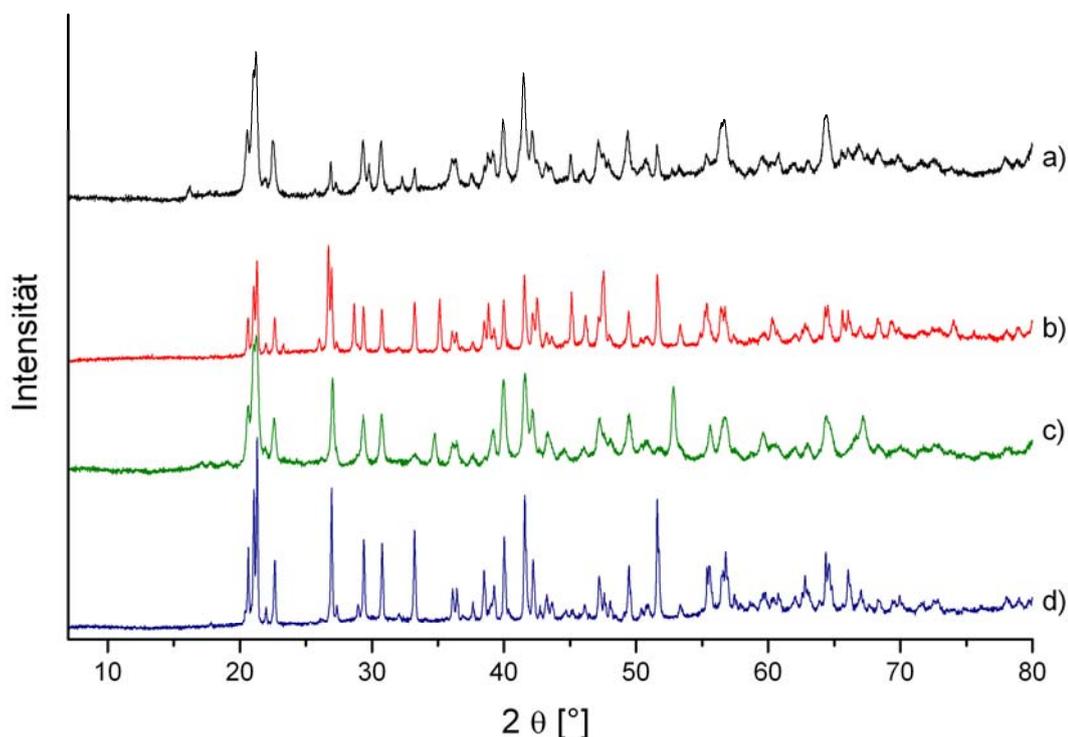
Erste Zersetzungen der  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren wurden bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Im Unterschied zu  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  oder  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  sind in den Pulverdiffraktogrammen der Zersetzungsprodukte von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  neben monoklinem  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  bereits die Reflexe der entsprechenden Difluoride und damit einhergehend, die Reflexe von überschüssigem Lithiumfluorid zu erkennen. Dies geschieht unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Für die Bildung der Difluoride kann es nur zwei Möglichkeiten geben: Entweder kommt es bereits bei der Precursorsynthese zur Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  oder die Reduktion tritt erst bei der Zersetzung im Rohofen ein. Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  hergestellte  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei einer moderaten Temperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  im Rohofen unter Stickstoff für 4 h behandelt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 34 gezeigt. Die aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$  erhaltene Probe weist die höchste Vielfalt an Reflexen auf. Enthalten sind  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{O}$  erhaltene Probe zeigt die Reflexe von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  und  $\text{LiF}$ , letzteres liegt nahezu röntgenamorph vor. Bei der Verwendung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel sind nur die Reflexe von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  eindeutig zu erkennen.



**Abb. 34.** Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei 150 °C unter Stickstoff. Precursor dargestellt aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in a) EtOH, b)  $\text{Et}_2\text{O}$ , c)  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf 250 °C führt in aus allen Precursorsystemen  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ /Lösemittel zur Bildung von Gemischen aus monoklinem  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  mit geringen Anteilen LiF. Nach analoger Zersetzung der Precursoren bei 350 °C bietet sich folgendes Bild: Alle Proben enthalten neben monoklinem  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  und LiF nun auch  $\text{FeF}_2$ . Die aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  dargestellten Pulver erfahren demnach bereits unterhalb von 400 °C eine Reduktion. Die Verhältnisse der Phasen in den einzelnen Proben ähneln sich dabei. Nur das aus dem System  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ /THF dargestellte Produkt weist nach der Zersetzung bei 350 °C noch zusätzliche Reflexe bei 24.4 und 28.5 ° auf, das Zersetzungsprodukt des  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ / $\text{CH}_3\text{CN}$ -Precursors dagegen einen Fremdreiflex bei 18.1 °.

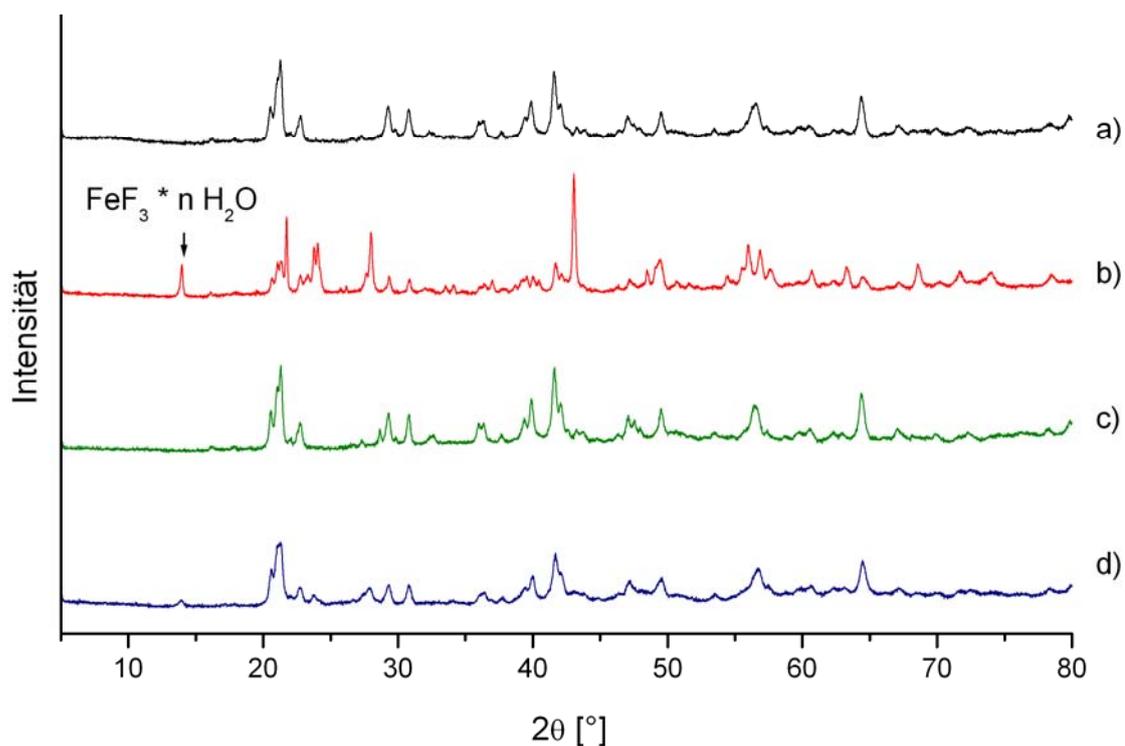
Das aus dem System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ /EtOH erhaltene Produkt wurde bei Temperaturen von 150, 250 und 400 °C zersetzt. Bei 150 °C ist die Kristallinität der Probe noch nicht sonderlich hoch, neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  sind im Pulverdiffraktogramm keine weiteren Phasen identifizierbar. Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf 250 °C und damit der Kristallinität offenbart, dass es sich bei der Probe um ein Gemisch aus  $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$ , LiF,  $\text{FeF}_2$  und  $\text{FeF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  handelt. Bei 400 °C entsteht aus beiden Precursoren ein Gemisch aus  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ , LiF,  $\text{FeF}_2$ , FeOF und mindestens einer bislang nicht identifizierten Fremdphase.



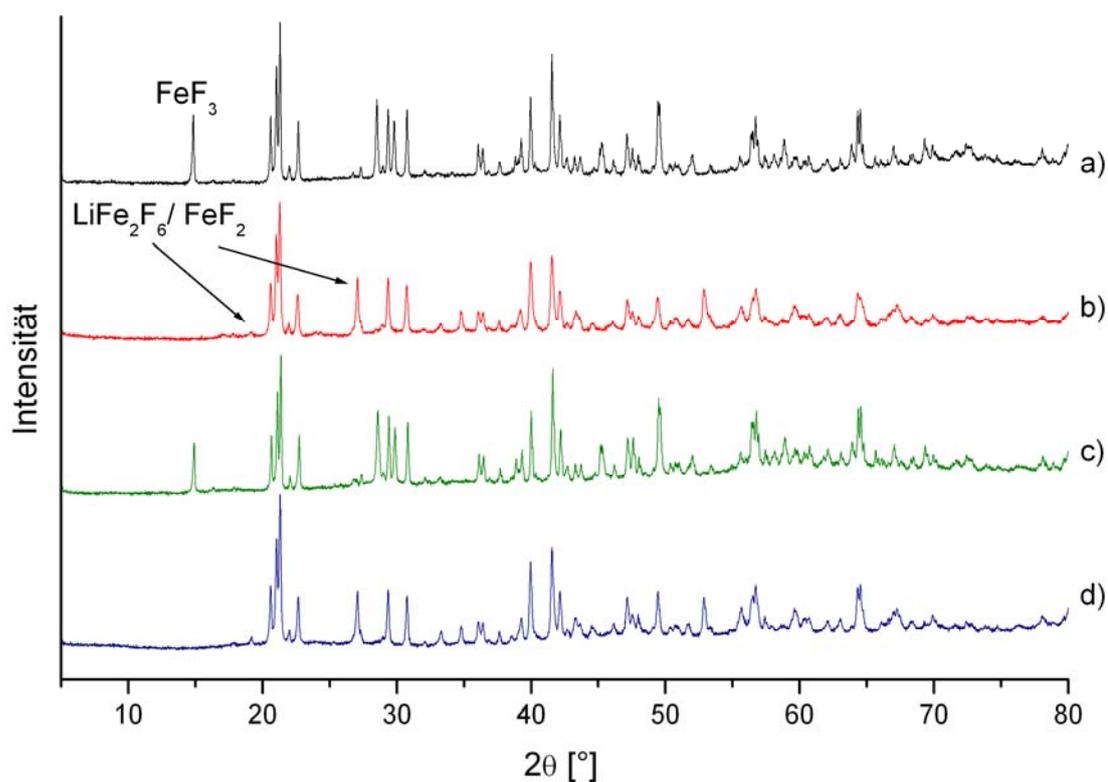
**Abb. 35.** Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von Precursoren aus dem System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$ . Kurven a) und b): stöchiometrische Umsetzung mit HF bei der Precursorsynthese, a) 250 °C, b) 400 °C. Kurven c) und d): Umsetzung mit HF-Überschuss bei der Precursorsynthese, c) 250 °C, d) 400 °C.

Die eben erwähnte Fremdphase tritt bei der Zersetzung von Precursoren aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  nicht auf, sondern ist charakteristisch für die Zersetzung von stöchiometrisch dargestellten Precursoren aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ -Systemen, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen. Aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in Diethylether und Acetonitril erhaltene Precursoren wurden bei Temperaturen von 150, 250, 350 °C und 450 °C für jeweils 4 Stunden unter Stickstoff zersetzt. Neben einer Zunahme der Kristallinität treten hierbei die Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen deutlich hervor und der Zersetzungspunkt kann eingegrenzt werden. Die Abbildungen 36 und 37 (Seite 61) zeigen die Pulverdiffraktogramme nach der Behandlung unter Stickstoff bei 150 und 450 °C. Im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$  ist bei 150 °C keine Fremdphase zu erkennen (Abb. 36 a)). Nach der Zersetzung bei 250 °C entstehen neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  zu kubischem  $\text{FeF}_3$  passende Reflexe, der Sauerstoffgehalt beträgt noch 4.6 %. Auffällig ist, dass im Röntgenpulverdiffraktogramm keine LiF-Reflexe auftreten. Dies lässt vermuten, dass bei der Precursordarstellung neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  auch  $\text{FeF}_3$  entsteht, welches erst bei höheren Temperaturen genügend kristallin wird. Zu verzeichnen ist eine leichte Verschiebung der  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Reflexe hin zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten um ca. 0.3 °. Bei 350 °C nimmt der Anteil an  $\text{FeF}_3$  im Diffraktogramm zu. Wird schließlich die Temperatur auf 450 °C erhöht, so bilden sich  $\text{FeF}_2$  und LiF. Es tritt außerdem

eine weitere, noch nicht identifizierte Phase auf, welche einen intensiven Reflex bei  $28.67^\circ$  aufweist. Die Messung des Sauerstoffgehalts ergab einen Wert von 2.4 %. Ein im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$  mit HF im Überschuss dargestellter Precursor zeigt nach der Behandlung bei  $150^\circ\text{C}$  noch die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ , welches sich erst oberhalb von  $250^\circ\text{C}$  zersetzt.<sup>[37, 38]</sup> Neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  tritt bei  $150^\circ\text{C}$  noch Eisentrifluorid-Hydrat  $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf. Bereits bei  $250^\circ\text{C}$  sind keine  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ -Reflexe mehr zu finden, die Reflexe des Eisentrifluorid-Hydrats verschwinden ebenfalls. Bei  $350^\circ\text{C}$  ist neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  die Bildung einer  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$ -artigen Phase zu verzeichnen. Selbiges Bild bietet sich bei der Betrachtung des Pulverdiffraktogramms nach der Zersetzung bei  $450^\circ\text{C}$ : Enthalten sind  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  und, allerdings nur minimal zu erkennen, LiF. Der Restsauerstoffgehalt dieser Probe beträgt noch 0.9 %. Die Sauerstoffwerte für alle Proben bei  $250^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  sind in Tab. 9 aufgeführt. Das System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  ähnelt bei stöchiometrischer Umsetzung mit HF in seinem Verhalten dem  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$ -System. Bei  $150^\circ\text{C}$  stellt auch hier  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  die Hauptphase dar. Es tritt zusätzlich wieder eine Fremdphase mit dem Reflex bei  $28.63^\circ$  auf, die nach Vergleich mit der Datenbank nicht eindeutig identifizierbar ist. Bei  $250^\circ\text{C}$  tritt  $\text{FeF}_3$  im Diffraktogramm auf, dessen Anteil im Produkt bei  $350^\circ\text{C}$  zunimmt. Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf  $450^\circ\text{C}$  führt schließlich erkennbar zur Bildung von  $\text{FeF}_2$  und LiF. Das Produkt dieser Zersetzung enthält 5.5 % Sauerstoff. Bei Betrachtung des  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$ -Systems bei Umsetzung mit HF im Überschuss sind Unterschiede nicht nur bezüglich des HF-Verhältnisses, sondern auch in Hinsicht auf das Lösungsmittel zu erkennen. Während im analogen  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$ -System die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  deutlich zu erkennen waren, kann nun im Pulverdiffraktogramm nach der Behandlung bei  $150^\circ\text{C}$  keine entsprechende Phase mehr identifiziert werden. Neben  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  liegt hier noch Eisentrifluorid-Hydrat  $\text{FeF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  vor, nach Vergleich mit der Datenbank kann es sich um Hydrate mit  $n = 0.33$  oder  $n = 1$  handeln. Beim Erhöhen der Temperatur auf  $250^\circ\text{C}$  tritt keine Veränderung ein, bei  $350^\circ\text{C}$  verschwinden die Reflexe der  $\text{FeF}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -isotypen Phase und es entsteht deutlich erkennbar eine zu  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  isotype Phase. Nach der Zersetzung bei  $450^\circ\text{C}$  bildet sich schließlich ein Produkt, das aus  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  und einer  $\text{FeF}_3$ -isotypen Phase besteht und laut Elementaranalyse noch sauerstoffhaltig ist (1.6 %).



**Abb. 36.** Pulverdiffraktogramme nach der Behandlung von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei 150 °C unter Stickstoff. Precursor dargestellt aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in a)  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HF}$ , b)  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HF}$ -Überschuss, c)  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HF}$ , d)  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HF}$ -Überschuss.



**Abb. 37.** Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei 350 °C unter Stickstoff. Precursor dargestellt aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in a)  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HF}$ , b)  $\text{Et}_2\text{O}/\text{HF}$ -Überschuss, c)  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HF}$ , d)  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HF}$ -Überschuss.

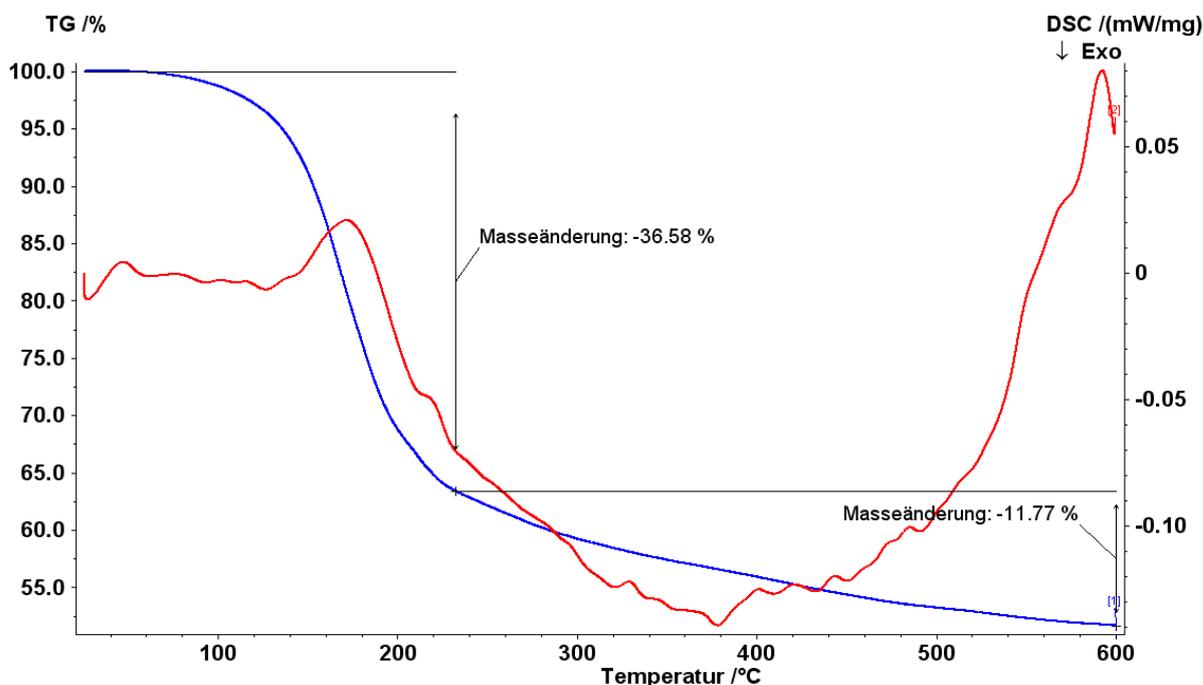
System	Temperatur	C[%]	H[%]	N[%]	O[%]
Fe(OEt) <sub>3</sub> /EtOH	250 °C	1.6	0.5	-	6.4
+ HF stöchiometrisch	400 °C	1.0	0.3	-	3.5
Fe(OEt) <sub>3</sub> /EtOH	250 °C	1.4	0.3	-	2.1
+ HF im Überschuss	400 °C	1.8	0.3	-	3.8
Fe(OEt) <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O	250 °C	1.6	0.4	-	4.6
+ HF stöchiometrisch	450 °C	1.0	0.1	-	2.4
Fe(OEt) <sub>3</sub> /Et <sub>2</sub> O	250 °C	0.8	1.3	-	2.1
+ HF im Überschuss	450 °C	0.8	0.1	-	0.9
Fe(OEt) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	250 °C	1.3	0.4	0.5	4.6
+ HF stöchiometrisch	450 °C	1.0	0.4	0.2	5.5
Fe(OEt) <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CN	250 °C	1.2	0.4	0.7	2.1
+ HF im Überschuss	450 °C	0.7	< 0.1	< 0.2	1.6

**Tab. 9.** Ergebnisse der Elementaranalyse für die Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Ergebnisse der Zersetzungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen und interpretieren: Aus Fe(acac)<sub>3</sub> dargestellte Precursoren enthalten bereits zu Beginn einen gewissen Anteil an Lithiumfluorid. Im Temperaturbereich von 150 - 350 °C kommt es zwar zu einer Zunahme der Kristallinität, die Bildung von FeF<sub>2</sub> bzw. Fe<sup>2+</sup>-haltigen Verbindungen wird ab 350 °C beobachtet. Die aus Fe(OEt)<sub>3</sub> dargestellten Precursoren verhalten sich demgegenüber stärker lösemittel- und temperaturabhängig. Die Bildung Fe<sup>2+</sup>-haltiger Spezies ist hier bereits bei 350 °C zu verzeichnen. Gerade im System Fe(OEt)<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O ist deutlich die Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> beim Übergang von 350 auf 450 °C zu beobachten: Die FeF<sub>3</sub>-Reflexe verschwinden, Fe<sup>2+</sup>-haltige Phasen werden gebildet. Die Bildung von LiF zeigt, daß in diesem Bereich die Zersetzung der Li-Fe-F-Phasen beginnt. Unterhalb von 300 °C kann in keinem System, unabhängig von Edukt, Lösemittel oder Temperatur die Bildung von Fe<sup>2+</sup>-haltiger Spezies beobachtet werden. Die für die ersten Testversuche gewählte Zersetzungstemperatur von 400 °C war demnach zu hoch angesetzt. Es ist auch zu vermuten, daß in den Precursoren molekulare Fe(III)-Spezies enthalten sind, die bei Temperaturen über 350 °C stark reduktionsempfindlich sind und sich wahrscheinlich unter Fluorabgabe zu FeF<sub>2</sub> zersetzen. Gleichzeitig herrschen im Ofen eher reduzierende Bedingungen (Stickstoffatmosphäre, Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Komponenten).

#### 4.3.2.4. Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren

Zur Untersuchung der  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren mittels TG/DTA wurden alle Proben unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 3 K/s auf 600 °C aufgeheizt. Verglichen wurden jeweils ein aus Ethanol,  $\text{Et}_2\text{O}$  und aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellter Precursor. Das aus dem System  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$  erhaltene Produkt (Abb. 38) erfährt deutliche Masseverluste, exo- bzw. endotherme Effekte sind nicht zu beobachten. Bis zum Erreichen der Endtemperatur verliert die Probe 48 % ihrer Masse. Dies ist deutlich mehr, als der in Tab. 8 aufgeführte Anteil an C, H und O. Bereits im Temperaturbereich bis 250 °C gehen 36.6 % der Masse verloren, was dem Temperaturbereich von Lösemittelverlusten oder der Zersetzung von Acetylacetonat-Spezies entspricht. Der zweite größere Massenverlust findet zwischen 250 °C und 600 °C statt.

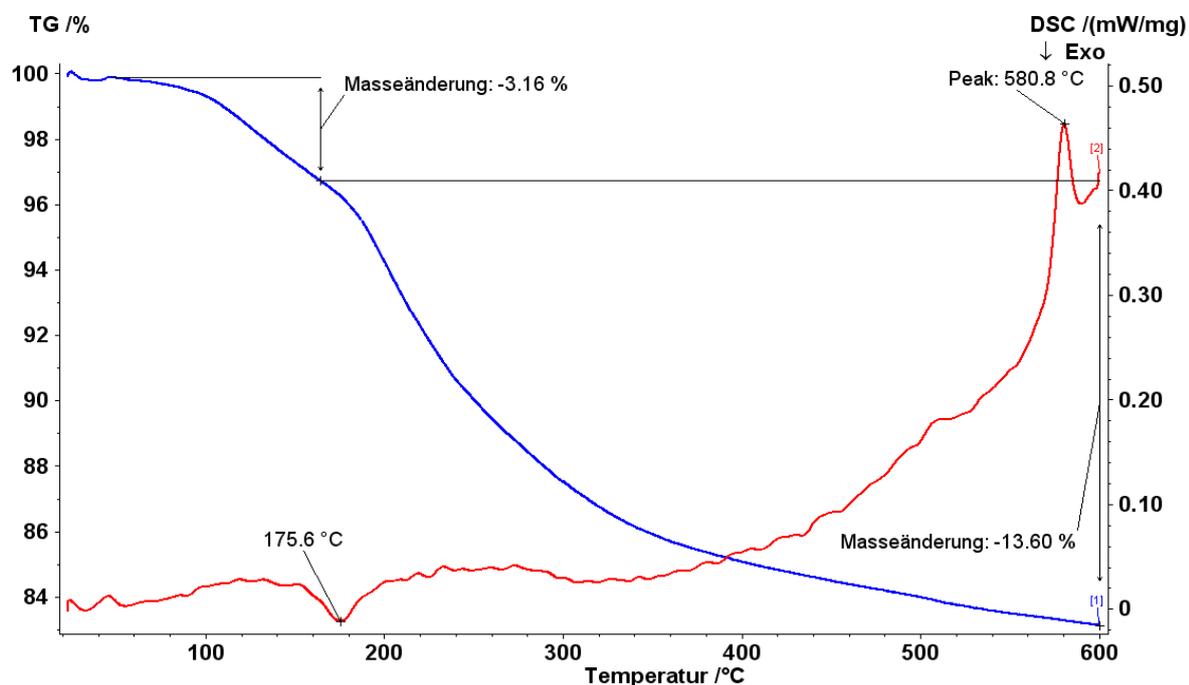


**Abb. 38.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in  $\text{EtOH}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.

Da aus den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie hervorgeht, dass oberhalb einer Temperatur von 350 °C die Reduktion einsetzt, sind diese Masseverluste unter anderem auf die Bildung von  $\text{FeF}_2$  und die gleichzeitige Bildung von flüchtigem Fluor zurückzuführen. Auch Verluste durch die Bildung von flüchtigem Tetrafluorsilan bei der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  können zum Masseverlust beitragen. Im Gegensatz zum DTA-Signal der  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -

Probe ist hier jedoch kein exothermes Signal im entsprechenden Bereich zu verzeichnen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt nach beendeter Thermoanalyse die Reflexe von  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die schwarze Farbe des Rückstands und die völlige Zersetzung in die binären Fluoride stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten der Zersetzung im Rohröfen unter Stickstoff.

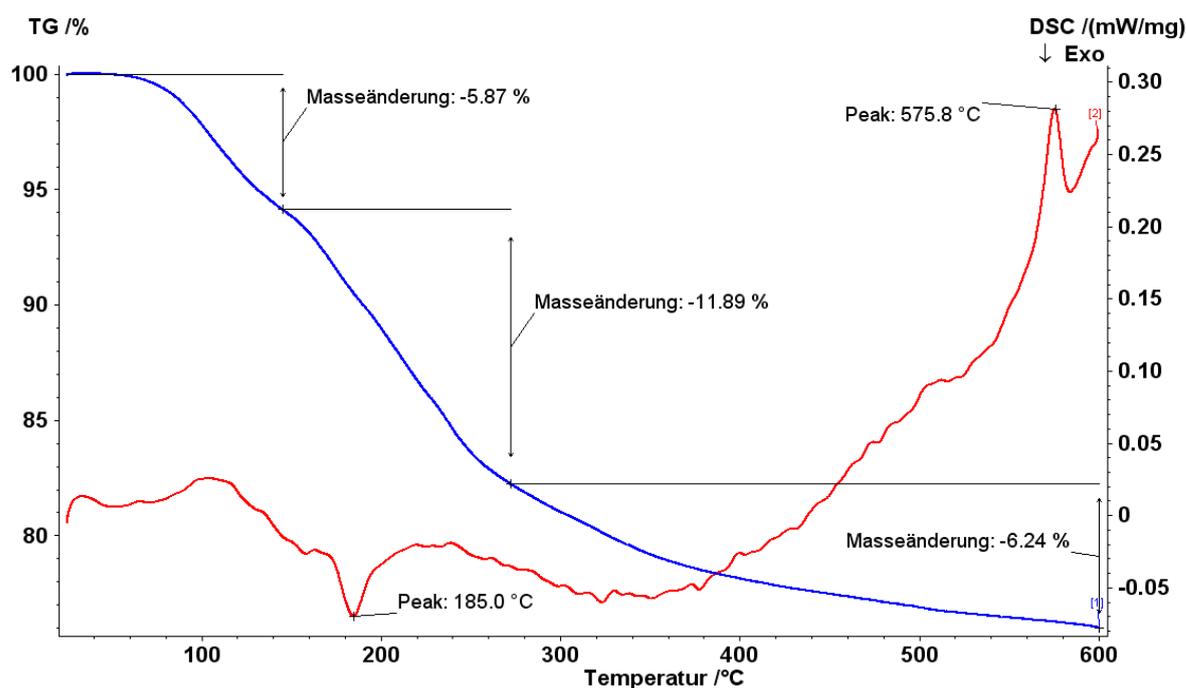
Das in Diethylether aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  synthetisierte Pulver verliert im Gegensatz dazu insgesamt nur 16.7 % seiner Masse (Abb. 39), die Diskrepanz zu den Ergebnissen der Elementaranalyse ist hier deutlich geringer. Es tritt ein endothermes Signal bei  $580.8\text{ °C}$  auf. Tressaud *et al.* gaben 1970 die Umwandlungstemperatur von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  mit  $500\text{ (+/-}20\text{) °C}$  an<sup>[64]</sup>, während aktuellere Ergebnisse ein endothermes Signal bei  $560\text{ °C}$  verzeichnen.<sup>[16]</sup> Das endotherme Signal liegt damit im Bereich des Phasenübergangs  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  (monoklin)  $\leftrightarrow$   $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  (orthorh.). Es ist nicht klar, ob es sich bei dem bei  $175\text{ °C}$  auftretenden Peak ebenfalls um ein Signal handelt, dies geht auch aus der ersten Ableitung der DTA-Kurve nicht eindeutig hervor. Der erhaltene Rückstand ist von schwarzer Färbung und enthält die monokline und die orthorhombische Modifikation von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  sowie Lithiumfluorid und Eisendifluorid.



**Abb. 39.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal..

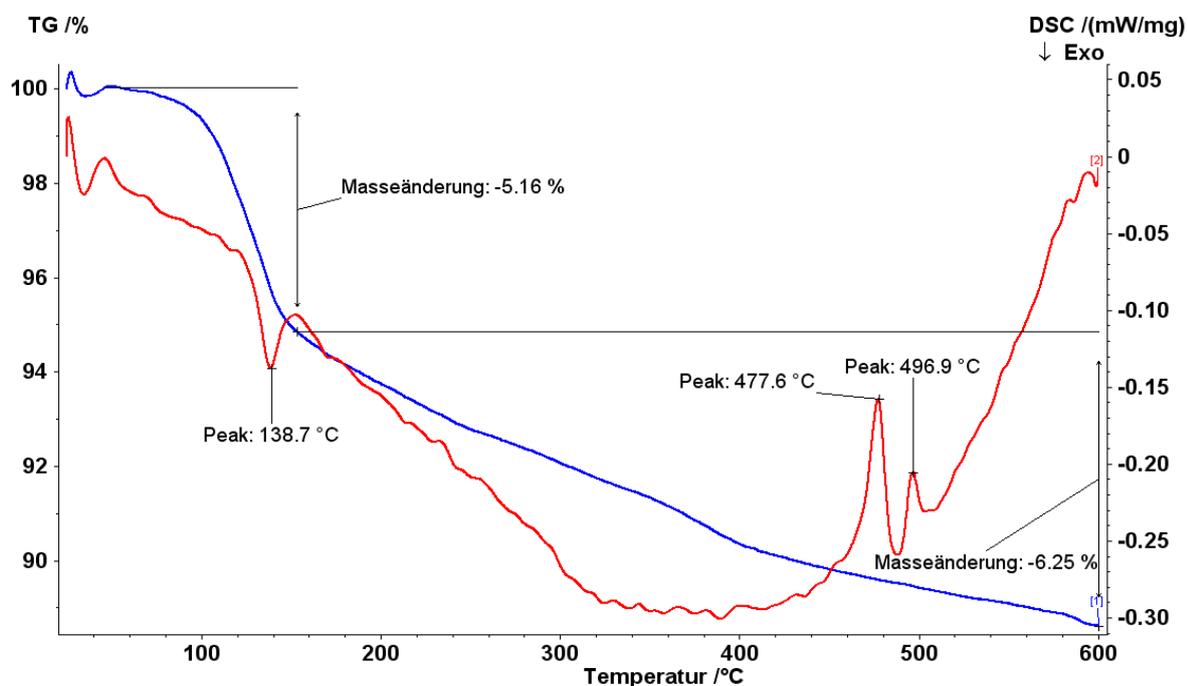
Das in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellte Produkt (Abb. 40) verhält sich ähnlich, es verliert bis zum Erreichen der Endtemperatur 24 % seiner Masse. Es treten mehr einzelne Massenverluste auf.

Weiterhin sind ein diesmal eindeutig identifizierbarer (1. Ableitung DTA-Signal) exothermer Effekt bei 185 °C und ein endothermer Effekt bei 575 °C zu beobachten. Das Zersetzungsprodukt aus der Thermoanalyse enthält  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{FeF}_2$  und  $\text{LiF}$ . Wie in den Abbildungen 39 und 40 ersichtlich wird, weisen beide Proben im Verlauf der Messung eine fast gleichaussehende DTA-Kurve auf. Bereits die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigten, dass in den Systemen  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  Produkte entstehen, deren Reflexe mit denen von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  übereinstimmen.



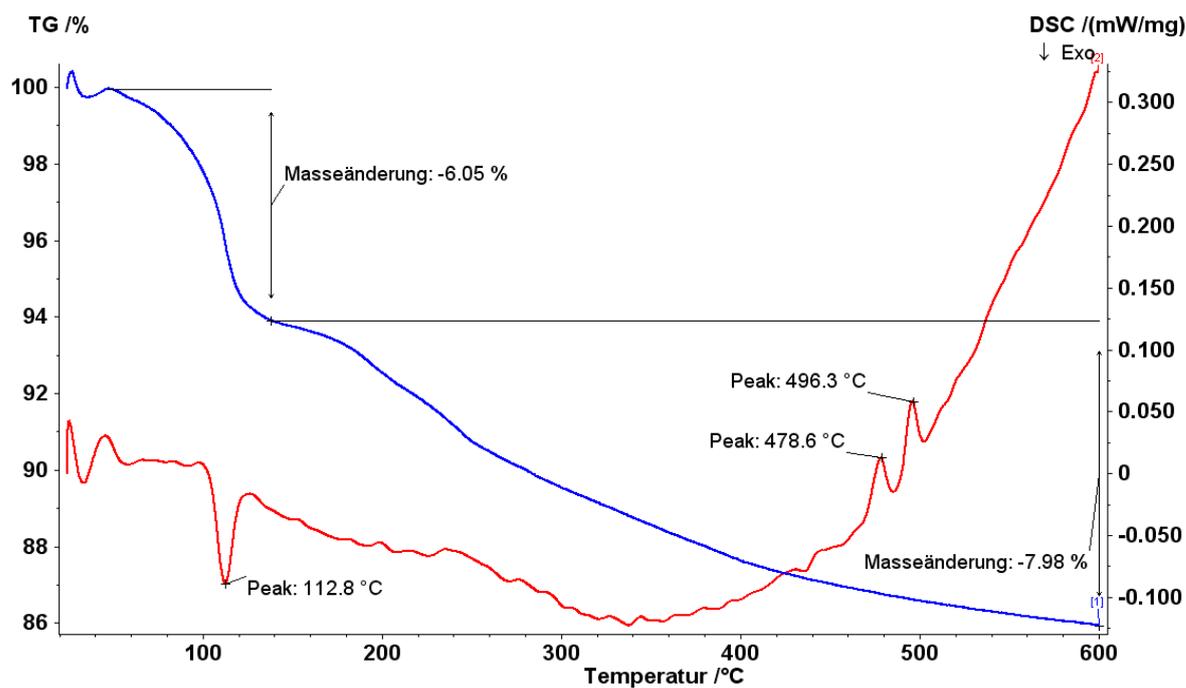
**Abb. 40.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.

Im  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$ -System beträgt der gesamte Masseverlust 11.4 %. Fast die Hälfte des Massenverlustes findet bis zu einer Temperatur von 150 °C statt. Es sind einhergehend mit dem ersten Masseverlust ein exothermes Signal bei 138 °C und zwei endotherme Signale bei 478 °C und 497 °C zu beobachten.

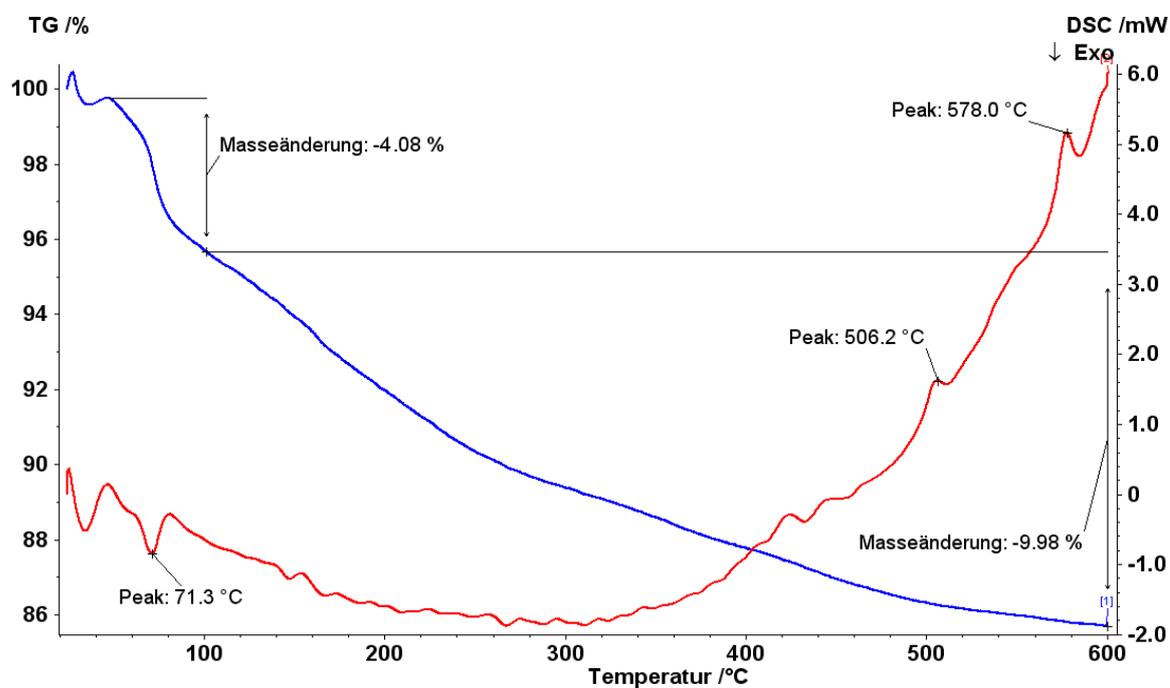


**Abb. 41.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in  $\text{EtOH}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.

Die im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  erhaltene Probe zeigt einen ähnlichen Verlauf. Der Masseverlust bis zum Erreichen der Endtemperatur beträgt hier 14.03 %. Auch hier findet der erste Massenverlust unterhalb von 150  $^{\circ}\text{C}$  statt. Es treten exothermes Signal bei 112.6  $^{\circ}\text{C}$  und zwei exotherme Signale bei 479  $^{\circ}\text{C}$  und 495  $^{\circ}\text{C}$  auf. Besonders in diesem Bereich besteht eine starke Ähnlichkeit im Verhalten der Precursoren. Im System  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$  tritt das exotherme Signal bereits bei 71  $^{\circ}\text{C}$  auf, während im Bereich um 500  $^{\circ}\text{C}$  diesmal nur ein endothermes Signal bei 506  $^{\circ}\text{C}$  gefunden wird. Ein zweites endothermes Signal erscheint erst bei 578  $^{\circ}\text{C}$ , in diesem Temperaturbereich tritt auch wie bereits beschrieben in den Systemen  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  ein solcher Effekt auf. Die Rückstände aus der Thermoanalyse der Systeme  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{CH}_3\text{CN}$  sind rötlich gefärbt und enthalten laut Röntgenpulverdiffraktometrie  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Grund dafür kann die Zersetzung von noch im Precursor enthaltenem  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in Betracht kommen.



**Abb. 42.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.



**Abb. 43.** TG/DTA-Kurven eines aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors. Blau: TG-Kurve, rot: DTA-Signal.



$\text{Li}_2\text{MnF}_5$  entsteht bei 400 °C jedoch nur mit 30-prozentiger Reinheit. Nebenphasen mit ähnlichen Anteilen sind wieder  $\text{MnF}_2$  und  $\text{LiF}$ . Mangan(III)-acetylacetonat ist somit als Edukt für Lithium-Manganfluoride vollständig ungeeignet.  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  wird ebenfalls unabhängig vom Lösungsmittel teilreduziert.  $\text{Li}_3\text{MnF}_6$  entsteht bei keiner Synthesevariante. Phasenreine, ternäre Manganfluoride können mit der hier in dieser Arbeit vorgestellten Methode nicht dargestellt werden.

Bei der Untersuchung des Systems Li-Co-F wurde ebenfalls anfangs ausgehend von einer Zusammensetzung  $\text{Li}_3\text{CoF}_6$  gearbeitet. In den Pulverdiffraktogrammen der entsprechenden Precursoren finden sich nur Reflexe von  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ . Der Versuch,  $\text{Li}_3\text{CoF}_6$  mithilfe der Precursormethode darzustellen, schlägt dagegen vollständig fehl. Dreiwertiges Cobalt wird vollständig zu  $\text{Co}^{2+}$  reduziert, das Zersetzungsprodukt besteht komplett aus  $\text{LiF}$  und  $\text{CoF}_2$ .

#### 4.3.4. Isolierung von Einkristallen aus den Systemen Li-M-F (M = Cr, Mn, Fe)

Mithilfe der bereits für den  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursor verwendeten Kristallisationsmethoden wurde versucht, auch aus den  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ -Precursoren kristalline Intermediate zu isolieren. Es gelang, Einkristalle aus ausgewählten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ - und  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursoren zu isolieren. Tab. 10 gibt eine Übersicht über die mit der jeweiligen Methode erhaltenen Spezies.

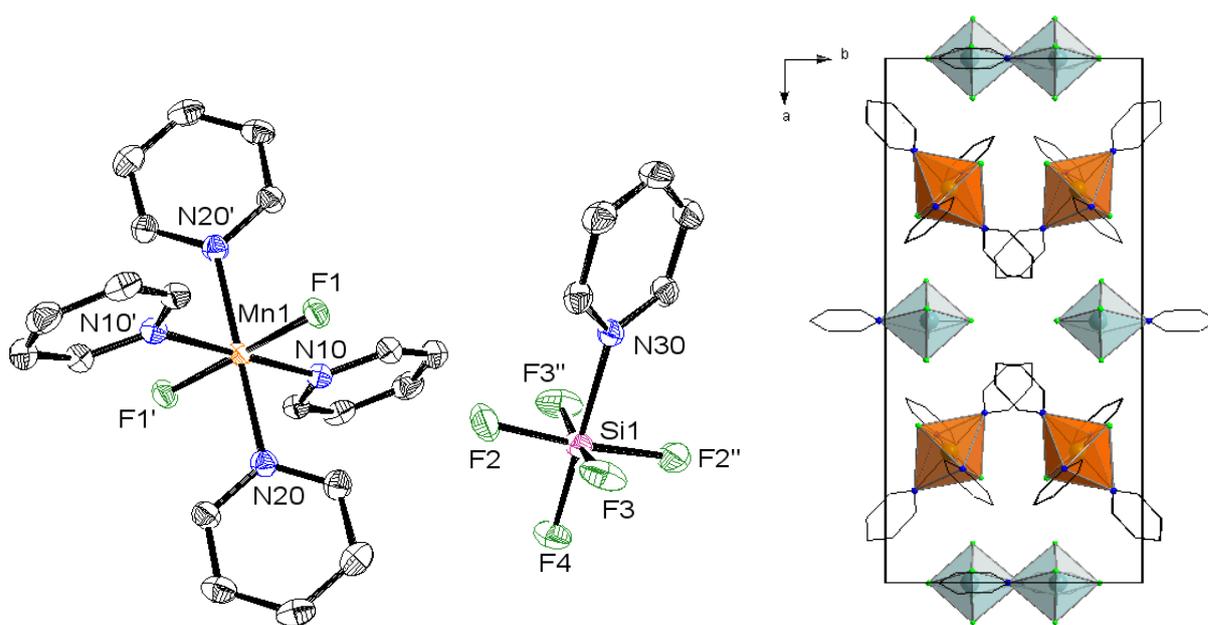
Versuch	Kristallisationsbedingungen	Erhaltene Produkte
$\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursor, gesättigte Lösung in Pyridin	Eindiffundieren von $\text{Et}_2\text{O}/n$ -Pentan	Rote und farblose Kristalle
$\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursor aus $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ , gesättigte Lösung in Pyridin	Eindiffundieren von $\text{Et}_2\text{O}$ bzw. $n$ -Pentan	Orangebraune und rote Nadeln
$\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursor aus $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ , gesättigte Lösung in Pyridin	5 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur	Orangebraune Kristalle

Tab. 10. Kristallisationsansätze mit  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ -Precursoren.

Durch Diffusion von Diethylether bzw.  $n$ -Pentan in entsprechende Pyridinlösungen des  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors wurden rote Nadeln erhalten, weiterhin rote Kristalle, die sich bei näherer Betrachtung als farblos und von einem rot gefärbten Stoff umgeben herausstellten. Bei den roten Nadeln handelt sich um die Verbindung  $[\text{FeF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ . Die Strukturlösung der farblosen Kristalle deutet bislang auf eine Verbindung  $[\text{FeF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  mit eingelagertem Diethylether hin. Die stützt die in Abschnitt 4.3.2.3 geäußerte Vermutung, dass in  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren neben der Zielverbindung weitere, molekulare Fe-F-Spezies enthalten sind. Bislang konnten keine Kristalle von ausreichender Qualität erhalten werden, um die Struktur genau zu bestimmen. Mit dem Diffusionsverfahren konnte aus Pyridinlösungen des  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursors durch Eindiffundieren von  $n$ -Pentan die Spezies  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$  isoliert und ihre Kristallstruktur bestimmt werden. Aus einer Pyridinlösung des  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursors bildeten sich weiterhin nach fünfwöchigem Stehen bei Raumtemperatur orangebraune Kristalle der Verbindung  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$ .

#### 4.3.4.1. Charakterisierung von $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$

Orangefarbige Einkristalle dieser Verbindung konnten aus Pyridinlösungen eines Precursors erhalten werden, der aus  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt wurde. Dabei ist es gelungen, eine dreiwertige Manganspezies zu isolieren. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $C2/c$ ) mit vier Einheiten pro Elementarzelle. Das Mangan-Ion ist oktaedrisch von vier Pyridinmolekülen und zwei Fluoratomen umgeben. Abb. 45 a) zeigt die Kristallstruktur der Verbindung.



**Abb. 45.** a) Molekülstruktur der Verbindung  $\text{MnF}_2(\text{py})_4\text{SiF}_5(\text{py})$  und b) Besetzung der Elementarzelle von  $\text{MnF}_2(\text{py})_4\text{SiF}_5(\text{py})$  mit  $\text{MnF}_2\text{Py}_4$ - und  $\text{SiF}_5\text{N}$ -Oktaedern. Die Pyridinmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe-Modell und ohne H-Atome dargestellt.

In der Elementarzelle besetzen die  $\text{MnF}_2\text{N}_4$ -Oktaeder Positionen auf den Flächen sowie Plätze im Inneren der Elementarzelle. Die Mn-F-Abstände betragen jeweils  $1.788(1) \text{ \AA}$  und liegen damit etwas unter den kleinsten für  $\text{MnF}_3$  ( $1.797 \text{ \AA}$ <sup>[65, 66]</sup>) und  $\text{MnF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ( $1.795 \text{ \AA}$ <sup>[67]</sup>) angegebenen Mn-F-Abständen. Der Unterschied zu  $\text{MnF}_2$  (Mn-F >  $2 \text{ \AA}$ ) ist deutlich erkennbar.<sup>[68, 69]</sup> Die Abstände zwischen Mangan und dem Stickstoffatom des Pyridins betragen  $2.240(2) \text{ \AA}$  für Mn-N10 und  $2.116(2) \text{ \AA}$  für Mn-N20. Die Oktaeder sind leicht verzerrt, was anhand der Bindungswinkel deutlich wird. So betragen die Winkel F-Mn-N10  $89.49(5)^\circ$  und  $90.04(5)^\circ$ . Die Winkel F-Mn-N20 betragen  $89.96(5)^\circ$  und  $90.04(5)^\circ$ . Die Winkel N10-Mn-N20 wurden mit  $89.96(5)^\circ$  und  $90.05(5)^\circ$  gemessen. Die Spezies  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4]^+$  ist in der Literatur bislang nicht beschrieben worden. Bekannt ist im Falle der Mangan-Fluor-

Verbindungen nur  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$ . Die Elementarzelle von  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$  und das deuterierte Pendant dieser Verbindung wurden bereits 1989 beschrieben.<sup>[70]</sup> Es existiert weiterhin die im Bau gleiche Chlorspezies  $\text{MnCl}_2(\text{py})_4$  mit Mangan in der zweiwertigen Oxidationsstufe.<sup>[71]</sup> Eine Spezies mit dem Aufbau  $[\text{MF}_2(\text{py})_4]^+$ , bei der M ein Metall darstellt, ist  $[\text{CoF}_2(\text{py})_4]^+$ .<sup>[72]</sup> Eine Besonderheit dieser Verbindung ist auch das  $[\text{SiF}_5(\text{py})]^-$ -Ion. Dieses ist verzerrt oktaedrisch aufgebaut. Die Fluoratome F2 und F3 bilden die Grundfläche des Oktaeders, während die Atome F4 und N30 auf den Oktaederspitzen sitzen. In der Literatur wird bislang an keiner Stelle über Pyridinfluorosilicate oder deren polymere Formen berichtet, bekannt sind dagegen Anionen der Form  $\text{SiF}_5\text{NR}_3$ , wobei R entweder Methyl- bzw. Ethylgruppen und/oder H-Atome darstellt.<sup>[73 - 75]</sup> Weiterhin ist das Pyridinaddukt des Tetrafluorsilans,  $\text{SiF}_4 \cdot 2 \text{py}$  bekannt.<sup>[76]</sup> Die Si-F-Abstände in  $[\text{SiF}_5(\text{py})]^-$  betragen 1.666(1) Å (Si-F2) bzw. 1.671(1) Å (Si-F3) für die vier äquatorialen Si-F-Bindungen der Oktaedergrundfläche und 1.663(15) Å für die transständige Silicium-Fluor-Bindung (Si-F4). Die Länge der Si-N-Bindung wurde mit 2.016 Å gemessen. In analog gebauten Verbindungen, zum Beispiel in  $\text{SiF}_5\text{NH}_4$ , betragen die Si-F-Bindungslängen 1.680 Å und 1.678 Å. Die Si-N-Bindungslänge ist für diese Verbindung mit 1.902 Å angegeben, dem liegt die im Vergleich zu Pyridin kleinere Größe der  $\text{NH}_3$ -Einheit zugrunde. Einhergehend mit der Verzerrung im  $\text{SiF}_5\text{N}$ -Oktaeder liegen die Fluoratome der Oktaedergrundfläche nicht in einer Ebene und die Summe der Winkel in der Oktaedergrundfläche beträgt nur 359.18°. Die Winkel im  $\text{SiF}_5\text{N}$ -Oktaeder wurden wie folgt gemessen: 89.67(7) und 89.92(7)° (F2-Si-F3), 92.94(4)° (F2-Si-F4), 93.98(4)° (F3-Si-F4), 87.06(4)° (F2-Si-N30) und 86.02(4)° (F3-Si-N3). Der Winkel F-Si-F zwischen den F-Atomen in der Oktaederebene beträgt bei  $\text{SiF}_5\text{NH}_4$  dagegen genau 90°; der Winkel zwischen Silicium, dem Fluoratom an der Oktaederspitze und den Fluoratomen in der Ebene ist mit 90.44° angegeben. Der Winkel zwischen dem Stickstoffatom an der Oktaederspitze, Silicium und den Fluoratomen der Oktaedergrundfläche beträgt bei  $\text{SiF}_5\text{NH}_4$  89.56°.

#### 4.3.5. Schlussfolgerungen

Im Gegensatz zu  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  ist eine Darstellung der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  des Chroms, Eisens, Mangans und des Cobalts nur eingeschränkt möglich. Die besten Resultate konnten für  $\beta\text{-Li}_3\text{CrF}_6$  erzielt werden, welches mit 84 % Reinheit dargestellt werden konnte. Vier Kombinationen aus dem Edukt  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  und verschiedenen Lösemitteln wurden hierfür untersucht. Die Reduktion der  $\text{M}^{3+}$ -Ionen zu den zweiwertigen Formen stellt sich bei den anderen Metallen als größtes Problem dar. Diese findet abhängig vom verwendeten Edukt teilweise bereits bei der Precursorsynthese statt und lässt sich auch durch kurze Reaktionszeiten nicht eindämmen. Ein Grund dafür lässt sich in der höheren Stabilität der zweiwertigen Oxidationsstufe der Metalle finden. Bei der Darstellung von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  spielen das verwendete Eisen-Edukt und das Lösungsmittel eine große Rolle. Zwei Edukte wurden untersucht:  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ . Dient  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  als Ausgangsstufe, so muss mit HF im Überschuss umgesetzt werden. Monoklines  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  entsteht hierbei durch Fällung, mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel enthält der Precursor bereits mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie erkennbar die Zielverbindung. Die Verwendung von  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  hat zunächst den Vorteil, dass bei der Precursorsynthese stöchiometrisch im Verhältnis  $\text{Li} : \text{Fe} : \text{F} = 3 : 1 : 6$  gearbeitet werden kann: So scheint der auf diesem Weg in  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder  $\text{Et}_2\text{O}$  als Lösungsmittel dargestellte Precursor nahezu vollständig aus  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  zu bestehen. Zersetzungsexperimente bei Temperaturen unter  $300\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen jedoch, dass auch  $\text{FeF}_3$  (und im Falle von mit HF-Überschuss synthetisierten Precursoren dessen Hydrate) enthalten sind, welche im Precursor nicht in kristalliner Form vorliegen. Das Edukt  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  wird bereits bei der Umsetzung mit der Fluorwasserstofflösung teilweise zu  $\text{FeF}_3$  umgesetzt. Phasenreines, monoklines  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  ist auf diesem Wege nicht darstellbar. Die zweiwertige Oxidationsstufe des Mangans ist bereits so stabil, dass es unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel und vom Edukt stets zur teilweisen Reduktion kommt. So bildet sich hier das Difluorid  $\text{MnF}_2$  auch, wenn die Löslichkeit des manganhaltigen Edukts im entsprechenden Lösemittel sehr hoch ist. Mithilfe der Einkristallstrukturanalyse konnte ein teilweiser Einblick in die Spezies in den Precursoren gelingen. Hierbei wurden insgesamt 3 Spezies mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht und zum Teil bereits charakterisiert. In Analogie zur Strukturaufklärung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors konnten im Li-Mn-F-System die Spezies  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$  und  $\text{MnF}_3(\text{py})_3$  gefunden werden. Im System Li-Fe-F wurden deutliche Hinweise auf das Auftreten von  $[\text{FeF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$  gefunden. Dies deutet auf einen ähnlichen Ablauf bei der Fluorolyse der Edukte hin, wobei die Reduktion als Konkurrenzreaktion auftritt.



#### 4.4. Synthese und Charakterisierung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$

##### 4.4.1. Synthese und allgemeine Eigenschaften der Produkte

Wie bei den Verbindungen des Typs  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  steht auch bei der Darstellung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  zunächst die Untersuchung der Reaktion der Edukte mit Fluorwasserstofflösungen im Vordergrund. Getestet wurden Nickel(II)-acetylacetonat  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  und Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Diese wurden stöchiometrisch bzw. im Überschuss mit Fluorwasserstofflösungen umgesetzt. Dabei entstehen stets hellgrüne Pulver. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsprodukte organische Reste enthalten. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung  $\text{Ni} : \text{F} = 1 : 2$  enthalten die Produkte unabhängig davon, ob  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  oder  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Edukt benutzt wurden, ähnliche Kohlenstoffgehalte um 20 % (Proben JK 3, 4 und 6NI). Zusammen mit den Sauerstoffgehalten ist dies ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von Acetylacetonat bzw. Acetat und koordinierendem Lösungsmittel im Produkt. Wird HF im Überschuss zugegeben ( $\text{Ni} : \text{F} = 1 : 20$ ) bleibt der Kohlenstoffgehalt bei der Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  trotz Erhitzen unter Rückfluß und Trocknung bei höherer Temperatur gleich hoch, während das aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hergestellte Produkt einen im Vergleich fünffach niedrigeren C-Gehalt aufweist (Proben JK 12 und 13NI). Die Fluorolyse von  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit einem Überschuss an HF verläuft deutlich schneller, als Triebkraft gewinnt hier zusätzlich die Bildung von Ethylacetat an Bedeutung. Dieses kann sich aus dem Lösungsmittel Ethanol und der durch die saure Fluorolyse entstehenden Essigsäure bilden.

Probe	Ansatz	Rückfluß/Trocknung	C [%]	H [%]	O [%]
<b>JK 3NI</b>	$\text{Ni}(\text{acac})_2 + 2 \text{HF}/\text{EtOH}$ in EtOH	- / 2h, 65 °C	20.8	3.7	20.0
<b>JK 4NI</b>	$\text{Ni}(\text{acac})_2 + 2 \text{HF}/\text{EtOH}$ in THF	- / 1h, 70 °C	23.6	2.4	19.0
<b>JK 6NI</b>	$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}/\text{EtOH}$	- / 2h, 70 °C	20.7	3.0	28.0
<b>JK 12NI</b>	$\text{Ni}(\text{acac})_2 + 20 \text{HF}/\text{EtOH}$ in THF	3h / 2h, 100 °C	21.2	2.9	-
<b>JK 13NI</b>	$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 20 \text{HF}/\text{EtOH}$ in EtOH	2h / 2h, 100 °C	5.3	1.4	-

**Tab. 11.** C,H,O-Gehalte der Produkte aus der Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  bzw.  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit HF-Lösung.

Das aus der stöchiometrischen Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  mit 2 Äquivalenten HF in Ethanol dargestellte Produkt ist vollständig röntgenamorph. Im Pulverdiffraktogramm des in THF dargestellten Produkts sind dagegen bei Messung an Luft die Reflexe von  $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zu erkennen. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in Ethanol mit HF wird ebenfalls ein röntgenamorphes Produkt erhalten. Bei der Anwendung eines fünffachen Überschusses treten dagegen bereits Reflexe von  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  auf. Die Verwendung von HF-Überschüssen und das Erhitzen am Rückfluss während der Reaktion beschleunigt neben der Fluorolyse des Edukts auch die Reaktion von HF mit dem Glas des Reaktionsgefäßes.

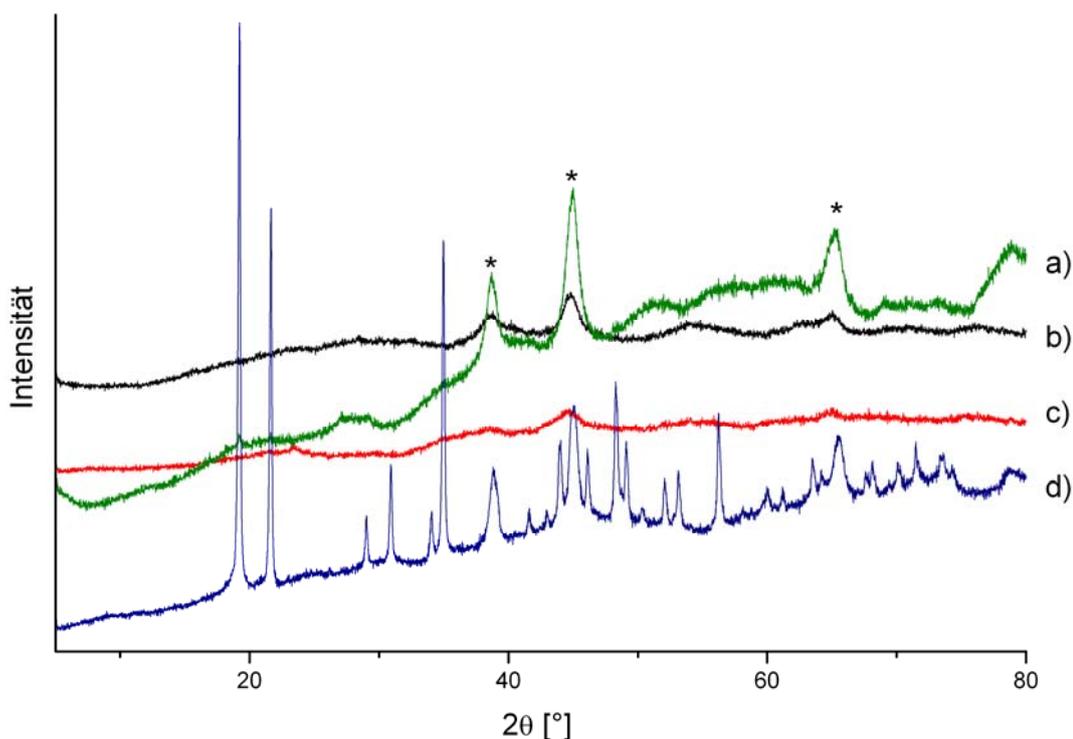
$\text{Li}_2\text{NiF}_4$  wird schließlich wie die bereits beschriebenen Verbindungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  dargestellt.  $\text{Li-OtBu}$  wird mit der jeweiligen Nickelverbindung und HF-Lösung im Überschuss umgesetzt ( $\text{Li} : \text{Ni} : \text{HF} = 2 : 1 : 20$ , fünffacher Überschuss bezogen auf Nickel). Hierbei entstehen stets feine, hellgrüne Pulver, welche wiederum vorwiegend röntgenamorph sind. Die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Proben variieren abhängig von Edukt und Lösungsmittel. In Tabelle 12 sind die entsprechenden Werte für die unterschiedlichen Systeme aufgeführt.

System	C [%]	H [%]	O [%]
$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{Et}_2\text{O}$	1.9	2.6	22.3
$\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$	4.0	2.3	16.2
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_2\text{O}$	7.3	2.4	13.1
$\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{EtOH}$	9.5	2.6	12.1

**Tab. 12.** C,H,O-Gehalte ausgewählter  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursoren.

Die aus den  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -Systemen dargestellten Precursoren weisen niedrigere C,H-Gehalte auf als die aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  erhaltenen Produkte. Der Kohlenstoffgehalt der in Diethylether dargestellten Pulver ist dabei stets niedriger als bei der Synthese in Ethanol. Ein Grund dafür ist auch die leichtere Entfernbarkeit des Ethers im Vakuum. Die Wasserstoffgehalte sind in allen Systemen nahezu konstant. Umgekehrt zu den Kohlenstoffgehalten verhalten sich die Sauerstoffwerte: Diese liegen insbesondere für das System  $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{Et}_2\text{O}$  deutlich höher als für die Produkte aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ . Grund dafür sind zum einen der auf die molare Masse bezogen höhere Sauerstoffgehalt des Edukts  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , welcher mit 51.4 % doppelt so hoch ist wie der des Nickel(II)-acetylacetonats (24.9 %). In Diethylether spielt auch die schlechte Löslichkeit der Edukte eine Rolle, diese reagieren dabei nicht im selben Maße ab wie in Ethanol.

Die Pulverdiffraktogramme aller  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursoren weisen die charakteristischen, breiten LiF-Reflexe auf. Bezüglich der Reinheit der Produkte zeigen sich erhebliche Unterschiede. Abb. 46 gibt eine Übersicht über die Röntgenpulverdiffraktogramme von verschiedenen  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursoren.



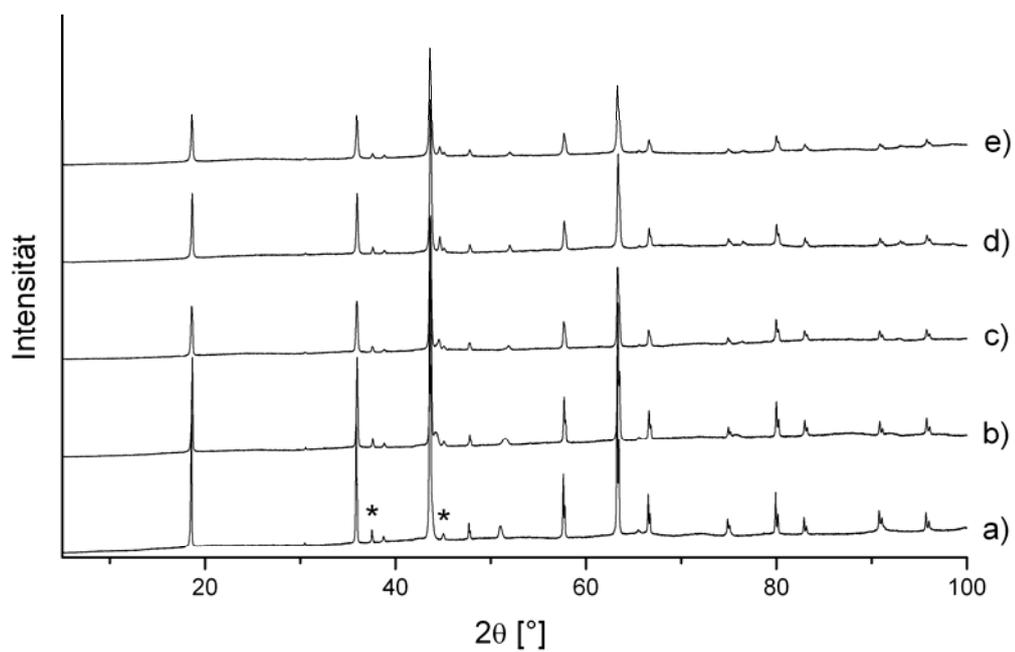
**Abb. 46.** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursoren. a) aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , b) aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{EtOH}$ , c) aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_2\text{O}$ , d) aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$ .

Bei der Darstellung des Precursors aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol (Abb. 46 b), schwarze Kurve) sind neben den breiten LiF-Reflexen keine weiteren, deutlich ausgeprägte Reflexe zu erkennen. Bei der Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel (Abb. 46 c)) sind im Bereich um  $22^\circ$  schwach ausgeprägt die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  zu sehen. Wird  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Edukt verwendet, resultieren gravierende Unterschiede bezüglich der Reinheit der verwendeten Produkte. Wie in Abb. 46 a) zu erkennen ist, sind bei der Kombination  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  im vorderen Winkelbereich mehr Reflexe angedeutet. Beim Übergang zu der Kombination  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{O}$  bildet sich deutlich sichtbar  $\text{NiSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Als beste Kombination Edukt/Lösungsmittel erweist sich demzufolge  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol. Die RFA-Untersuchung derart dargestellter Precursoren ergibt maximale Si-Gehalte von bis zu 1.7 %. Um  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  durch aus den Precursoren darzustellen, wurden diese zunächst zwei Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom vorgetrocknet und anschließend für 10 h bei unterschiedlichen

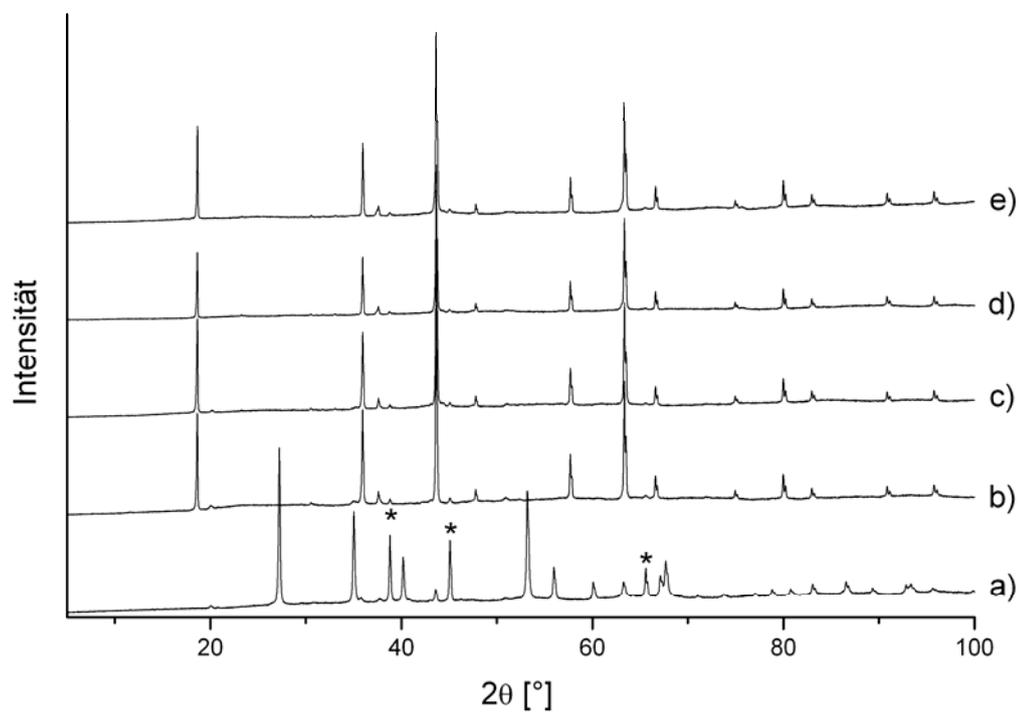
Temperaturen zwischen 400 und 750 °C zersetzt. Anschließend wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  dargestellten Precursoren werden hierbei im unteren Temperaturbereich (400 - 500 °C) graue, bei höheren Temperaturen (ab 600 °C) typisch hellgrüne Produkte erhalten. Die Elementaranalyse dieser Produkte ergibt Restkohlenstoffgehalte von  $< 0.3 \%$ . Der Sauerstoffgehalt von durch Zersetzung eines  $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$ -Precursors bei 400 °C erhaltenen Proben beträgt 1.4 %, bei 680 °C enthält die Probe noch 0.7 % Sauerstoff. Die Zersetzungsprodukte der aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  dargestellten Precursoren sind dagegen durchgehend von schwarzer Farbe. Ihre Kohlenstoffgehalte liegen zwischen 0.4 und 0.7 %. Produkte die aus einer zweistündigen Zersetzung bei 400 °C aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -Precursoren dargestellt wurden weisen einen etwas höheren C-Gehalt von 1.3 % auf. Die Sauerstoffgehalte nach der Zersetzung eines  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{EtOH}$ -Precursors bei 400 °C betragen 1.0 - 1.3 %, bei 680 °C sinken sie auf 0.2 - 0.4 %. Insgesamt sind die Gehalte an Restkohlenstoff bei den  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Proben aber deutlich niedriger als z. B. bei den unter Abschnitt 4.1 vorgestellten  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Proben.

### 4.4.2. Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie

Zwischen den einzelnen Precursoren zeigen sich gerade im unteren Temperaturbereich große Unterschiede bezüglich der entstehenden Zersetzungsprodukte. Wird  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  als Edukt für den Precursor verwendet, entsteht bereits bei 400 °C  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  als Hauptphase mit einem Phasenanteil von mehr als 90 %, Nebenphasen sind LiF und eine zu Ni isotype Phase. Im Temperaturbereich von 500 - 750 °C bleibt das Verhältnis an  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , LiF und der metallischen Phase nahezu konstant (Abb. 47). Bei der Verwendung von  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  entsteht bei 400 °C ein reines LiF/ $\text{NiF}_2$ -Gemisch an Stelle der Zielverbindung. Erst ab 500 °C bildet sich in diesem Fall  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ . Bei 680 °C verschwinden hier die LiF-Reflexe aus der Mischung, bei 750 °C ist LiF dagegen wieder enthalten. Dies ist in Abb. 48 gezeigt.

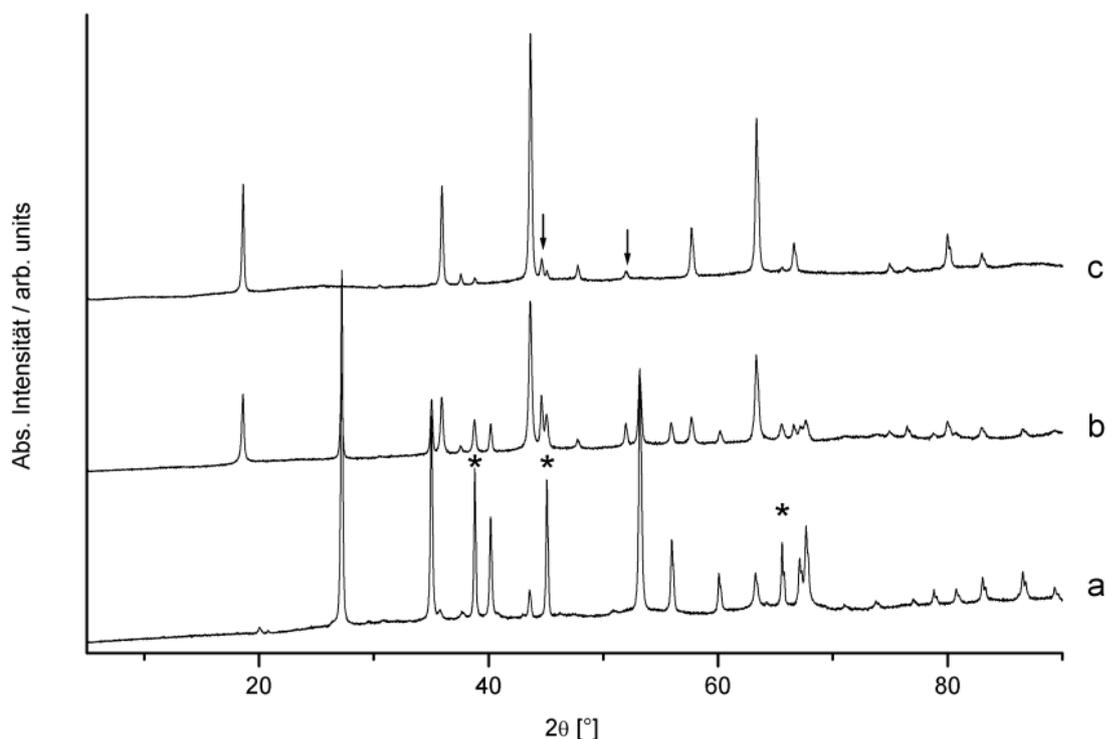


**Abb. 47.** Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte eines aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  hergestellten  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors. a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 680 °C, e) 750 °C. \* =  $\text{LiF}$ .



**Abb. 48.** Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte eines aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hergestellten  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors. a) 400 °C, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 680 °C, e) 750 °C. \* =  $\text{LiF}$ .

Neben der Abhängigkeit vom verwendeten Ni-Edukt zeigt sich auch eine Abhängigkeit der  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Bildung vom zur Precursorsynthese verwendeten Lösungsmittel. So bildet sich der Nickelspinell bei 400 °C nur, wenn Ethanol bei der Synthese aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  verwendet wurde. Wird dagegen Diethylether als Lösungsmittel benutzt, enthält das durch Zersetzung dargestellte  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  noch  $\text{LiF}$  und  $\text{NiF}_2$ . Bei dem aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  hergestellten Precursor hat das Lösungsmittel dagegen keinen Einfluss. Diese Abhängigkeit wird anhand der in Abb. 49 gezeigten Pulverdiffraktogramme dargestellt.



**Abb. 49.** Lösungsmittelabhängigkeit bei der Precursorsynthese und Ergebnisse der Zersetzung unterschiedlicher Precursoren (10h, 400 °C) zu  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ : a)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{EtOH}$ : Gemisch aus  $\text{LiF}$  und  $\text{NiF}_2$ , b)  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_2\text{O}$ :  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  neben  $\text{LiF}$  und  $\text{NiF}_2$ , c)  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{EtOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  entsteht als Hauptphase. Die Ni-isotype Phase ist durch Pfeile gekennzeichnet, \* =  $\text{LiF}$ .

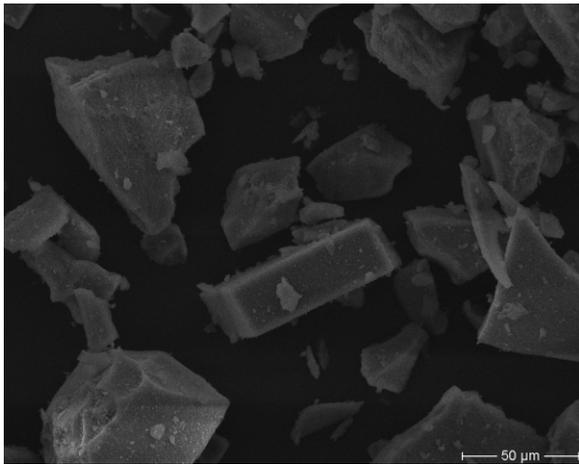
Auch die Abhängigkeit von der Reaktionszeit wurde untersucht. Die hierbei betrachteten Temperaturen betragen 400 und 680 °C. Die Proben wurden jeweils 4, 40 und 100 Stunden bei der entsprechenden Temperatur gehalten. Auffällige Veränderungen des jeweiligen  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Phasenanteils konnten nicht beobachtet werden. In Tabelle 10 sind die aus der Rietveld-Verfeinerung ermittelten Phasenanteile für die Zersetzung eines aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  dargestellten Precursors aufgeführt. Bereits nach vierstündiger Haltezeit wird unabhängig von der Temperatur ein Phasenanteil der  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Phase von über 90 % erzielt. Das Auftreten von  $\text{NiF}_2$  wurde nicht beobachtet, als Nebenphasen sind stets  $\text{LiF}$  und eine Ni-isotype Phase vorhanden. Der  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Anteil steigt nach vierzigstündiger Haltezeit bis auf 95 % und sinkt bei

Erhöhen der Haltezeit auf unter 90 %. Die Phasenanteile in den Proben sind für die untersuchten Temperaturen und Zeiten ähnlich hoch. Eine Ausnahme bildet die Zersetzung des Precursors für 100 Stunden bei 400 °C. Hier enthält das Zersetzungsprodukt zusätzlich NiF<sub>2</sub>. Die Ergebnisse in Tab. 13 zeigen, dass bereits bei niedrigen Temperaturen und geringen Haltezeiten hohe Phasenreinheiten erzielbar sind.

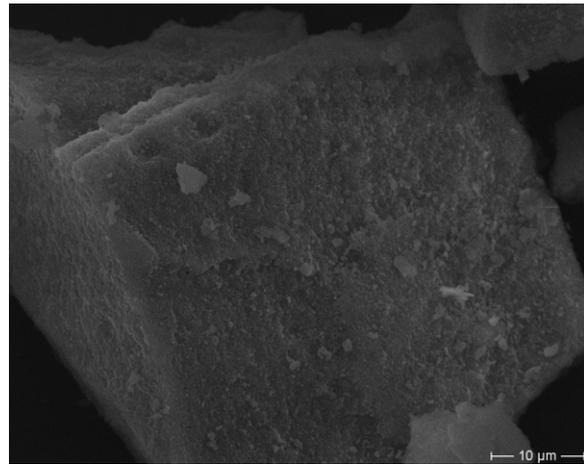
Zersetzung bei 400 °C	Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> [%]	NiF <sub>2</sub> [%]	LiF [%]	Ni-isotype Phase [%]
4 h	96.0	-	2.2	1.8
40 h	94.2	-	3.3	2.5
100 h	74.0	14.6	9.40	2.00
Zersetzung bei 680 °C	Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> [%]	NiF <sub>2</sub> [%]	LiF [%]	Ni-isotype Phase [%]
4 h	92.4	-	3.5	4.1
40 h	95.2	-	1.4	3.4
100 h	89.7	-	5.2	5.1

**Tab. 13.** Phasengehalte für Li<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-Proben in Abhängigkeit von Temperatur und Haltezeit.

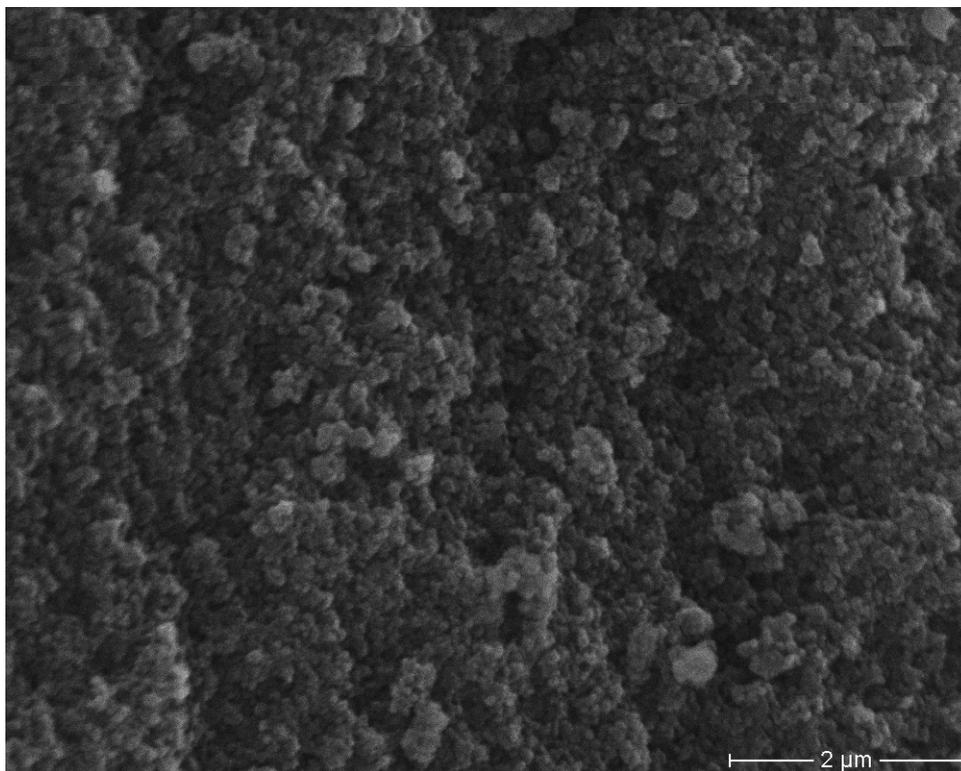
Wie auch für Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub> wurde untersucht, inwiefern sich die Kristallitgrößen über die Zersetzungstemperatur modifizieren lassen. Dabei wurden Synthesetemperaturen von 400 °C bis 600 °C untereinander verglichen sowie der Einfluss der Haltezeit betrachtet. Für Li<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, erhalten durch 10-stündige Zersetzung aus einem Ni(acac)<sub>2</sub>-Precursor, wurden dabei folgende Kristallitgrößen erhalten: 66 nm (400 °C), 98 nm (500 °C) und 106 nm (600 °C). Bei Verringerung der Haltezeit auf 4 h konnte die Kristallitgröße bei 400 °C auf 55 nm gesenkt werden. Eine Absenkung der Haltezeit auf 2 h bei gleichzeitiger Erhöhung der Heizrate von 4 K/min auf 6 K/min ergab für eine Zersetzungstemperatur von 400 °C eine Kristallitgröße von 22 nm. Die durchschnittlichen Partikelgrößen einer aus zweistündiger Zersetzung bei 400 °C erhaltenen Probe liegen zwischen 150 und 200 nm und sind damit vergleichbar zu den in Abschnitt 4.1.3. diskutierten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Proben. Das REM-SE-Bild der Probe ist in Abb. 50 gezeigt. Bei 500-facher Vergrößerung sind deutlich große, scharf voneinander abgegrenzte Teilchen erkennbar, deren Oberfläche bei 2000-facher Vergrößerung rau erscheint. Grund dafür ist die bei noch stärkerer Vergrößerung erkennbar ungeordnete Oberfläche, die aus einzelnen, ca. 150 - 200 nm großen Partikeln besteht.



a)



b)

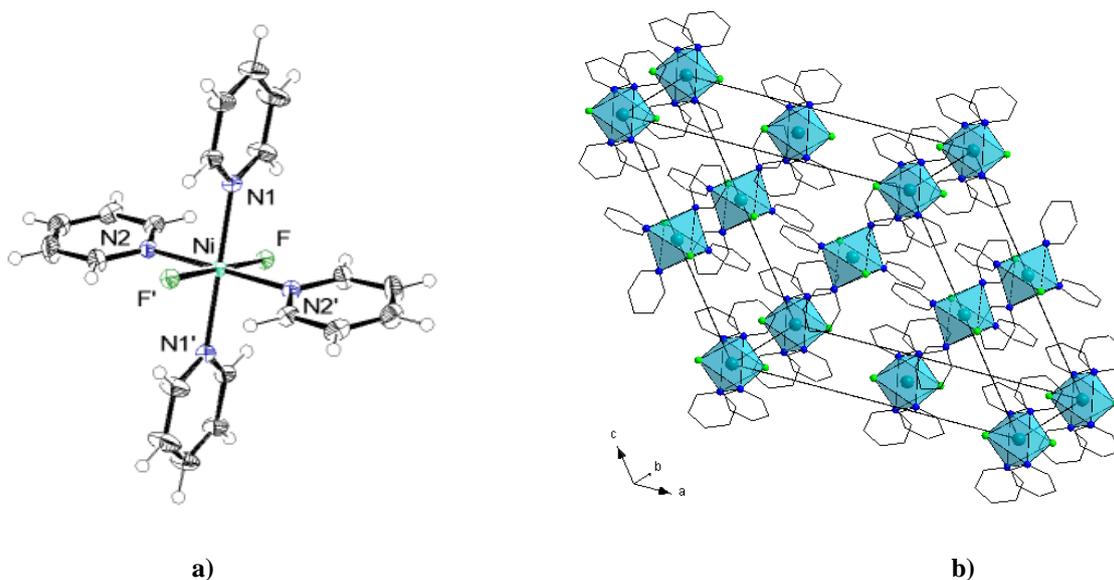


c)

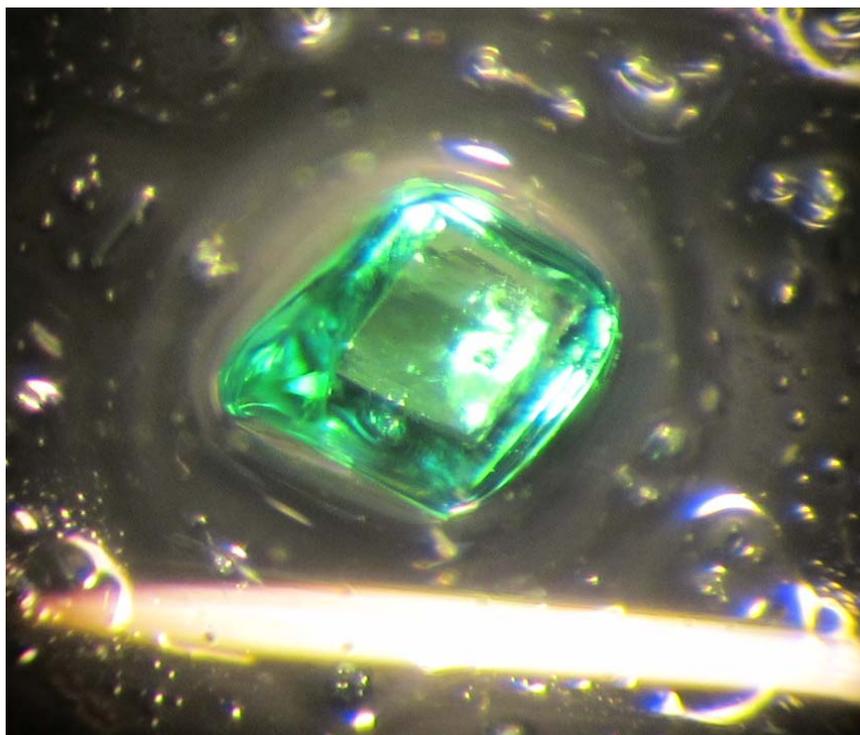
**Abb. 50.** REM-SE-Bilder einer  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Probe aus der Zersetzung des Precursors für 2 h bei 400 °C. a) Vergrößerung 500 x, b) Vergrößerung 2000 x, c) Vergrößerung 15000 x.

#### 4.4.3. Strukturelle Charakterisierung des $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors

Aus dem  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursor konnten durch Diffusion von Diethylether bzw. Pentan in Pyridinlösungen zwei kristalline Spezies isoliert und deren Kristallstruktur bestimmt werden. Bereits nach wenigen Tagen bilden sich so aus der Pyridinlösung eines  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -Precursors türkisfarbene Kristalle der Verbindung  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$ . Die Substanz ist aus der Literatur bereits bekannt, es gibt jedoch noch keine Kristallstruktur.<sup>[77, 78]</sup> In der Literatur sind auch ebenfalls monokline Hydrate der Zusammensetzung  $\text{NiF}_2(\text{py})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  mit  $n = 2$  und  $7/3$  bekannt, wobei letzteres der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3(\text{py})_{12}\text{F}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  entspricht.<sup>[79, 80]</sup> Das Vorhandensein von  $\text{NiF}_2$  im Precursor wird durch die Spezies  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  bestätigt.  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$ . Das Molekül ist oktaedrisch gebaut, die Fluoratome sind transständig ausgerichtet. In der Elementarzelle besetzen die  $\text{NiF}_2\text{N}_4$ -Oktaeder alle Ecken sowie Flächen- und Kantenmitten. Die Mitte der Elementarzelle wird ebenfalls besetzt. In Abb. 51 sind die Molekülstruktur und die Elementarzelle von  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  gezeigt.



**Abb. 51.** a) Molekülstruktur von  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$  (ORTEP-Ellipsoide, Wahrscheinlichkeit 50 %). b) Besetzung der Elementarzelle. Die Pyridinmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber als Wireframe-Modell dargestellt.



c)

**Abb. 52.** NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>-Kristall unter dem Mikroskop.

Mit 2.0072 (8) Å liegt der Ni-F-Abstand im Bereich von in Nickel(II)-fluorid (1.98 bzw. 2.04 Å).<sup>[81, 82]</sup> Im Vergleich zu NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (2.04 Å) ist der Ni-F-Abstand damit etwas kleiner. Die Ni-N-Abstände in NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub> unterscheiden sich leicht, sie betragen 2.128(1) Å für Ni-N1 bzw. 2.113(1) Å für Ni-N2 und sind damit insgesamt etwas länger als im Dihydrat (2.103 und 2.131 Å). Bei den Bindungswinkeln sind die Unterschiede nur geringfügig. Dieser beträgt für F-Ni-N1 90.21(4) bzw. 89.79(4) °. Für F-Ni-N2 betragen die Winkel 91.27(4) und 88.73(4) °. Damit einhergehend existieren auch zwei N1-Ni-N2-Winkel mit 88.85 (4) und 91.15(4) °. Die C-N-C-Winkel in den Pyridinmolekülen von NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub> betragen 117.5(1)° (C-N1-C) und 117.9(1) ° (C-N2-C).

In NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>-Ansätzen bilden sich nach längerem Stehen (ca. 4 Wochen) oberhalb des Flüssigkeitsspiegels in den Röhrcchen violette Kristalle der Verbindung Ni(acac)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>. Über Ni(acac)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>, seine Struktur und über IR-spektroskopische Daten wurde in der Literatur bereits berichtet.<sup>[83 - 85]</sup>

#### 4.4.4. Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurde  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  über eine neue, auf dem fluorolytischen Sol-Gel-Prozess basierende Methode dargestellt. Die Zersetzung von Precursoren, dargestellt aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{LiOtBu}$  und HF in Ethanol ermöglicht dabei eine Senkung der Synthesetemperatur von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  von 680 °C bei der Festkörperroute bis auf 400 °C. Über Temperatur und Synthesezeit kann die Partikelgröße modifiziert werden, diese beträgt 50 - 60 nm. Die Beschaffenheit und Struktur des aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  dargestellten  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors konnte dabei mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Einkristallzüchtung aus Precursorlösungen in Pyridin bereits teilweise aufgeklärt werden. Hierbei zeigte sich, dass es sich um ein Gemisch aus  $\text{NiF}_2$  und LiF sowie  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  handelt.

#### 4.5. Untersuchungen zur Darstellbarkeit und Stabilität von $\text{Li}_2\text{CoF}_4$

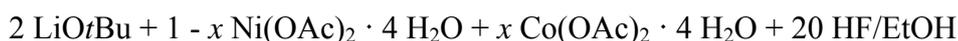
Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern sich die unter 4.4. diskutierte Darstellungsmethode für  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  für das bislang wohl noch nie hergestellte  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  anwenden lässt. Zum Vergleich wurden hierfür auch Fällungs- und Festkörperroutes untersucht. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Routen untersucht:

- 1) Darstellung über die Precursor-Methode analog zu  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$
- 2) Darstellung über Fällungsrouten aus wässriger Lösung durch Umsetzung der Carbonate mit Flusssäure.
- 3) Darstellung über die Festkörperroute aus den Fluoriden mit unterschiedlichen LiF/ $\text{CoF}_2$ -Gemischen. Parallel dazu wurden Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen an LiF/ $\text{CoF}_2$ -Mischungen und an einer stöchiometrischen LiF/ $\text{NiF}_2$ -Mischung durchgeführt.

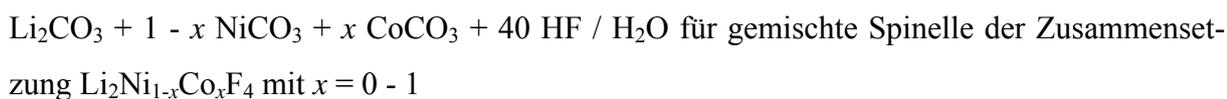
#### 4.5.1. Synthese und röntgenographische Charakterisierung von gemischten Spinellen

##### $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$

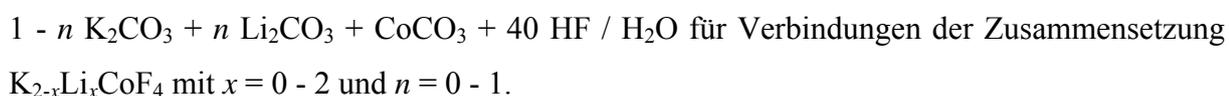
Für die Darstellung über die Precursor-Methode wird analog zur vorher beschriebenen Synthese von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  verfahren. Als Edukt für die Precursorsynthese wurde  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  genutzt.  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden mit HF-Lösungen im Überschuss umgesetzt. Die Zersetzung des so erhaltenen Precursors liefert jedoch stets ein Gemisch von  $\text{LiF}$  und  $\text{CoF}_2$ , unabhängig von Zersetzungstemperatur und -zeit. Nach diesen ersten Ergebnissen wurden daher zunächst Untersuchungen dazu angestellt, ob sich gemischte Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  darstellen lassen und wie viel Cobalt dabei in die  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Struktur eingebaut werden kann. Die Darstellung der gemischten Spinelle  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  wurde mithilfe der Precursormethode und über Fällungsrouten durchgeführt. Bei der Precursormethode wurden  $\text{LiOtBu}$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit Fluorwasserstofflösung im Überschuss entsprechend dem folgenden Schema umgesetzt:



Anschließend erfolgt die Zersetzung im Rohofen unter Stickstoff. Für die Darstellung über Fällungsrouten wurden die entsprechenden Carbonate mit Flusssäure zur Reaktion gebracht. Bei dieser Methode werden zwei unterschiedliche Wege beschrrieben. So wurde untersucht, inwieweit sich Cobalt in die  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Struktur einbauen lässt. Andersherum wurde versucht, Lithium in die  $\text{K}_2\text{CoF}_4$ -Struktur einzubauen. Die Reaktionsschemata entsprechen



und



Zuerst sollen die Ergebnisse zur Darstellung der gemischten Spinelle  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  über die Fällungsrouten diskutiert werden. Die Carbonate wurden in wässriger Lösung vorgelegt und anschließend die Flusssäure (40 wt%) im Überschuss entsprechend dem obigen Schema zugegeben. Nach Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wurde die Lösung über Nacht eingedampft. Es werden hierbei Gemische aus  $\text{LiF}$  und den entsprechenden Tetrahydraten  $\text{MF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Bei Zusammensetzungen mit  $x = 0 - 0.9$  bildete sich jeweils ein gemischtes Difluorid  $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Beträgt  $x = 1$  wird  $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gebildet. Anders sieht es bei den Produk-

ten der anschließenden Temperung im Rohrofen im Stickstoffstrom aus. Die Proben wurden bei 640 °C und bei 680 °C getempert, die Haltezeit hierfür betrug 10 Stunden. Bei  $x = 0$  bildet sich  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , Nebenphasen sind LiF und NiO. Wenn  $x = 0.1 - 0.3$  beträgt, wird Cobalt vollständig in den entstehenden Lithiumspinell eingebaut. Der Anteil an  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$  beträgt laut Rietveld-Verfeinerung 73 %. Bei  $x = 0.4$  entsteht nur noch  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  mit einem Phasenanteil von 15 %, Hauptphasen sind das Mischfluorid  $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$  (48 %) und LiF (37 %). Der Anteil an Spinell nimmt mit steigendem  $x$  ab, bei  $x = 0.7$  besteht das Produkt nur noch aus LiF und dem Mischfluorid  $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ . Als Nebenphasen treten teils noch  $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$  und Ni,Co auf. Demnach lässt sich Cobalt mit bis zu 30 % in den Spinell einbauen, was einer Zusammensetzung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$  entspricht. Eine Übersicht über die jeweiligen Phasenanteile vor und nach der Temperung wird in Tabelle 11 aufgeführt.

Zielformel $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$	Zusammensetzung nach Eindampfen der Reaktionslösung	Zusammensetzung nach Temperung
$x = 0$	LiF, $\text{NiF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$ (81%), LiF (9 %), NiO (8 %), $\text{NiF}_2$ (2 %)
$x = 0.1$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_4$ (87 %), LiF (6 %), $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$ (6 %), $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ (1 %)
$x = 0.2$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$ (92 %), LiF (3 %), Ni,Co (3 %), $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ (2 %)
$x = 0.3$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$ (73 %), LiF (17 %), Ni,Co (1 %), $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ (9 %)
$x = 0.4$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{F}_4$ (15 %), LiF (37 %), $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ (49 %)
$x = 0.5 - 0.6$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ (Spuren), $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ , LiF
$x = 0.7 - 0.9$	LiF, $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ , LiF
$x = 1$	LiF, $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CoF}_2$ , LiF

**Tab. 14.** Phasenzusammensetzung der Produkte beim Cobalt-Einbau in die Struktur von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .

Der Einbau von Cobalt in die  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Struktur kann anhand der Änderung der Gitterparameter verfolgt werden. So nimmt die Kantenlänge  $a$  der kubischen Elementarzelle von 831 pm für  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  auf 833 pm für  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$  zu. Ab  $x = 0.4$  ist keine weitere Zunahme von  $a$  zu beobachten. Dieselbe Tendenz ist bei den gemischten Difluoriden für die Gitterparameter  $a$  und  $c$  zu beobachten. So beträgt  $a = 465$  pm für reines  $\text{NiF}_2$  und 467 pm für das gemischte Fluorid bei  $x = 0.3$ , der Gitterparameter  $c$  nimmt analog dazu um 2 pm zu. Cobalt kann dem-

nach bis zu einem Anteil von etwa 30 % in  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  eingebaut werden. Die genauen Parameter aus der Rietveld-Verfeinerung für  $x = 0 - 0.4$  können dem Anhang entnommen werden.

Aus den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung geht auch hervor, dass entgegen dem bereits in der Einleitung beschriebenen Strukturmodell, bei dem die Tetraederplätze vollständig mit Lithium besetzt sind, auch  $\text{Ni}^{2+}$ - bzw.  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen Tetraederplätze einnehmen. Dies lässt sich aus den durch die Verfeinerung erhaltenen Besetzungszahlen der einzelnen Lagen berechnen. Für die hier untersuchten gemischten Spinelle beträgt der Anteil der  $\text{M}^{2+}$ -Ionen auf den Tetraeder-Positionen 7 - 10 %.

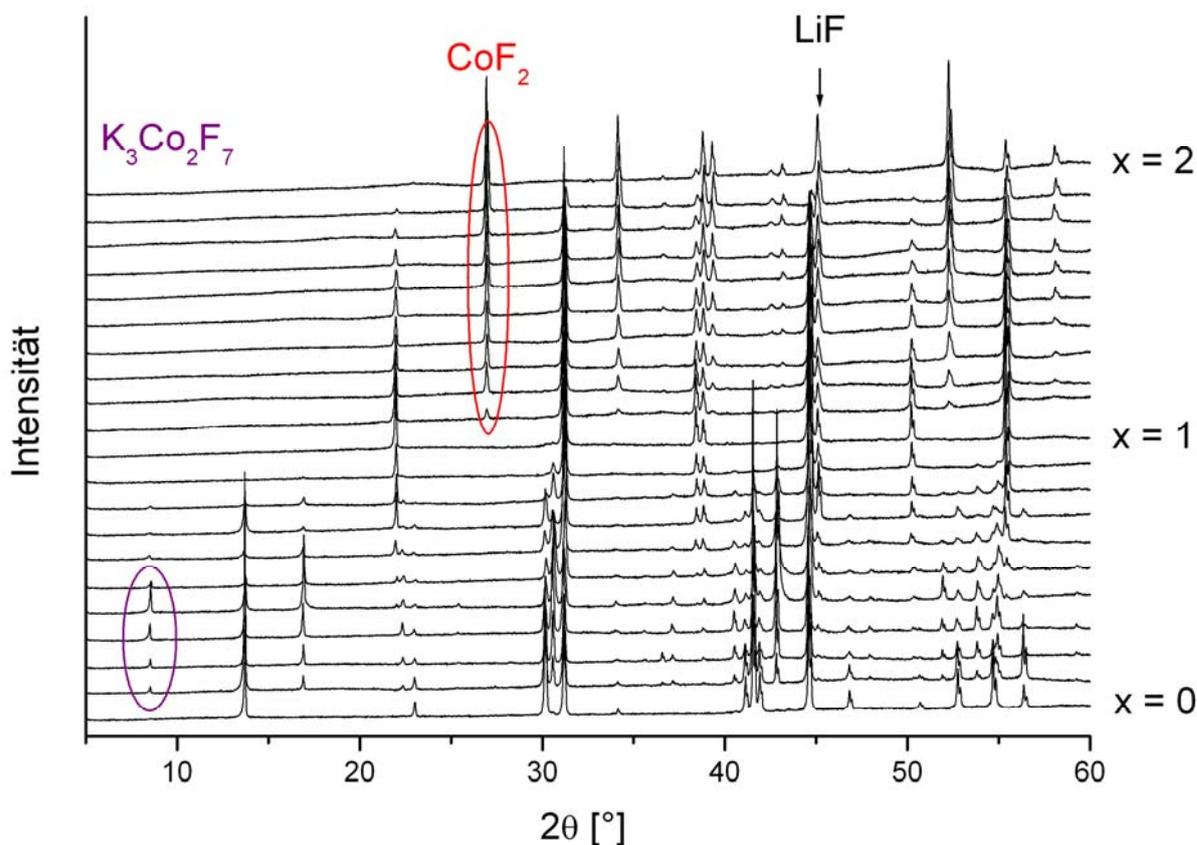
<b>Gitterparameter in pm für</b>				
<b><math>\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4</math></b>		<b><math>(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2</math></b>		
$\text{Li}_2\text{NiF}_4$ :	$a = 831.76$ (1)	$\text{NiF}_2$ :	$a = 465.58$ (4)	$c = 308.40$ (3)
$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_4$ :	$a = 832.24$ (1)	$(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ :	$a = 466.05$ (3)	$c = 309.69$ (5)
$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$ :	$a = 833.23$ (1)	$(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ :	$a = 466.46$ (4)	$c = 310.99$ (5)
$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$ :	$a = 833.96$ (2)	$(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ :	$a = 467.16$ (2)	$c = 312.20$ (2)
$\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ :	$a = 833.78$ (5)	$(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ :	$a = 467.52$ (2)	$c = 312.83$ (1)

**Tab. 15.** Gitterparameter für  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  und  $(\text{Ni},\text{Co})\text{F}_2$ -Phasen der Zusammensetzung  $x = 0 - 4$ .

Mit der Precursormethode wurden die gleichen Ergebnisse erzielt. Cobalt kann bis zu maximal 30 % eingebaut werden. Versuche mit 50, 75 oder gar 90 % Cobalt führten nur zur Bildung von Lithiumfluorid und den Difluoriden. Unterschiede bei der Verwendung von Acetaten oder Acetylacetonaten des Cobalts und Nickels konnten nicht beobachtet werden.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Versuchsreihe zum Einbau von Lithium in  $\text{K}_2\text{CoF}_4$ .  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CoCO}_3$  und HF (40 wt.%) wurden entsprechend einer Zielformel  $\text{K}_{2-x}\text{Li}_x\text{CoF}_4$  umgesetzt, wobei  $x$  von 0 bis 2 reicht. Nach dem Eindampfen der Reaktionslösungen wurden Gemische von  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{KHF}_2$  und  $\text{LiF}$  erhalten. Bei Zusammensetzungen mit  $x = 0 - 0.2$  wurde noch keine Bildung von  $\text{LiF}$  beobachtet, erst ab  $x = 0.3$  sind minimale Reflexe zu erkennen. Bei Zusammensetzungen ab  $x = 1$  wird zusätzlich die Bildung von  $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  beobachtet, während die Reflexe von  $\text{KHF}_2$  verschwinden. Bei  $x = 2$  werden nur noch  $\text{LiF}$  und  $\text{CoF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  beobachtet. Diese Produktgemische wurden anschließend in Kupferampullen für 10h bei 640 ° bzw. 680 °C unter Stickstoff im Rohofen getempert, die Röntgenpulverdiffraktogramme sind vergleichsweise in Abb. 53 gezeigt. Für  $x = 0$  wurde reines  $\text{K}_2\text{CoF}_4$

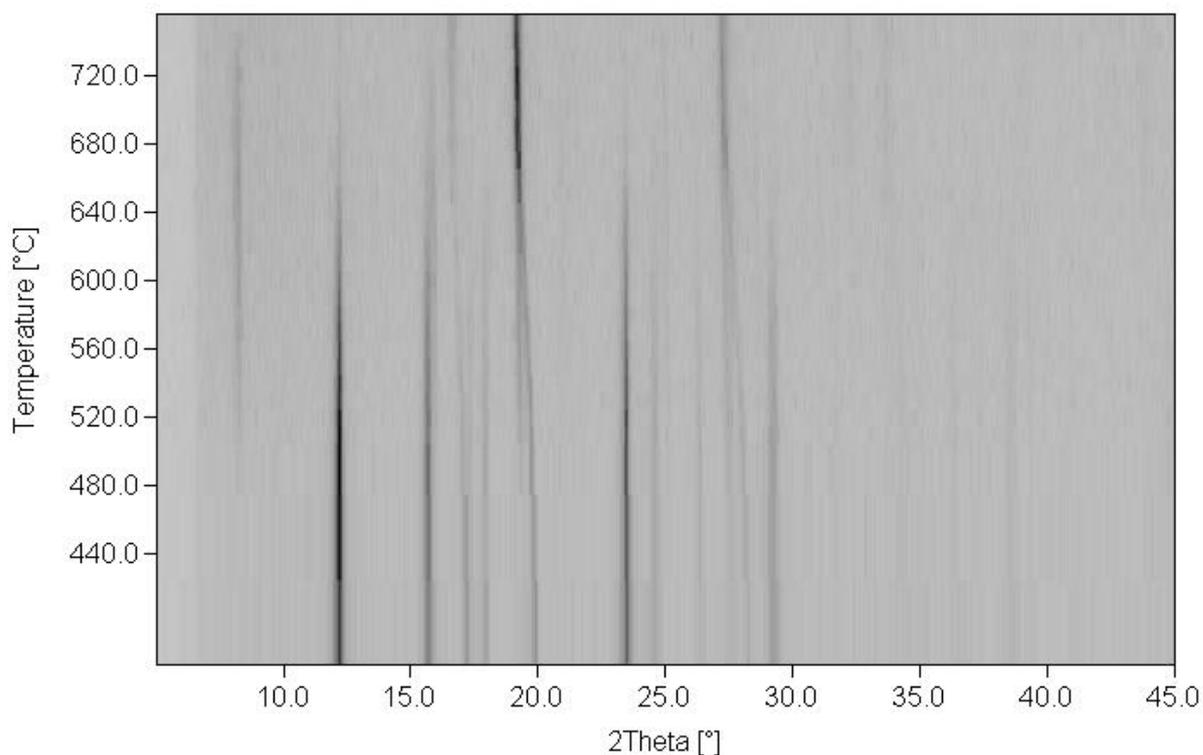
erhalten. Ab  $x = 0.1$  wird zusätzlich die Bildung von  $\text{K}_3\text{Co}_2\text{F}_7$ <sup>[86]</sup> und winzigen Mengen LiF beobachtet. Bei einer Zusammensetzung mit  $x = 0.6$  liegt ein Gemisch von  $\text{K}_2\text{CoF}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Co}_2\text{F}_7$ ,  $\text{KCoF}_3$  und LiF vor. Wenn  $x = 1$  erreicht ist, bilden sich LiF und  $\text{KCoF}_3$ , während die Reflexe von  $\text{K}_2\text{CoF}_4$  und  $\text{K}_3\text{Co}_2\text{F}_7$  verschwinden. Bei  $x$ -Werten von 1.1 bis 1.9 bilden sich Gemische aus  $\text{KCoF}_3$ ,  $\text{CoF}_2$  und LiF, wobei der Gehalt an  $\text{CoF}_2$  mit  $x$  steigt, bis bei  $x = 2$  nur noch ein Gemisch aus  $\text{CoF}_2$  und LiF vorliegt.



**Abb. 53.**  $\text{K}_{2-x}\text{Li}_x\text{CoF}_4$ , nach 10 h Temperung bei 640 °C unter Stickstoff. Für  $x = 0$  wird  $\text{K}_2\text{CoF}_4$  erhalten. Mit  $x = 1$  bilden sich LiF und  $\text{KCoF}_3$ . Für  $x = 2$  werden  $\text{CoF}_2$  und LiF erhalten. Der intensivste Reflex von LiF ist mit einem Pfeil gekennzeichnet, charakteristische Reflexe von  $\text{CoF}_2$  und  $\text{K}_3\text{Co}_2\text{F}_7$  mit farbigen Kreisen.

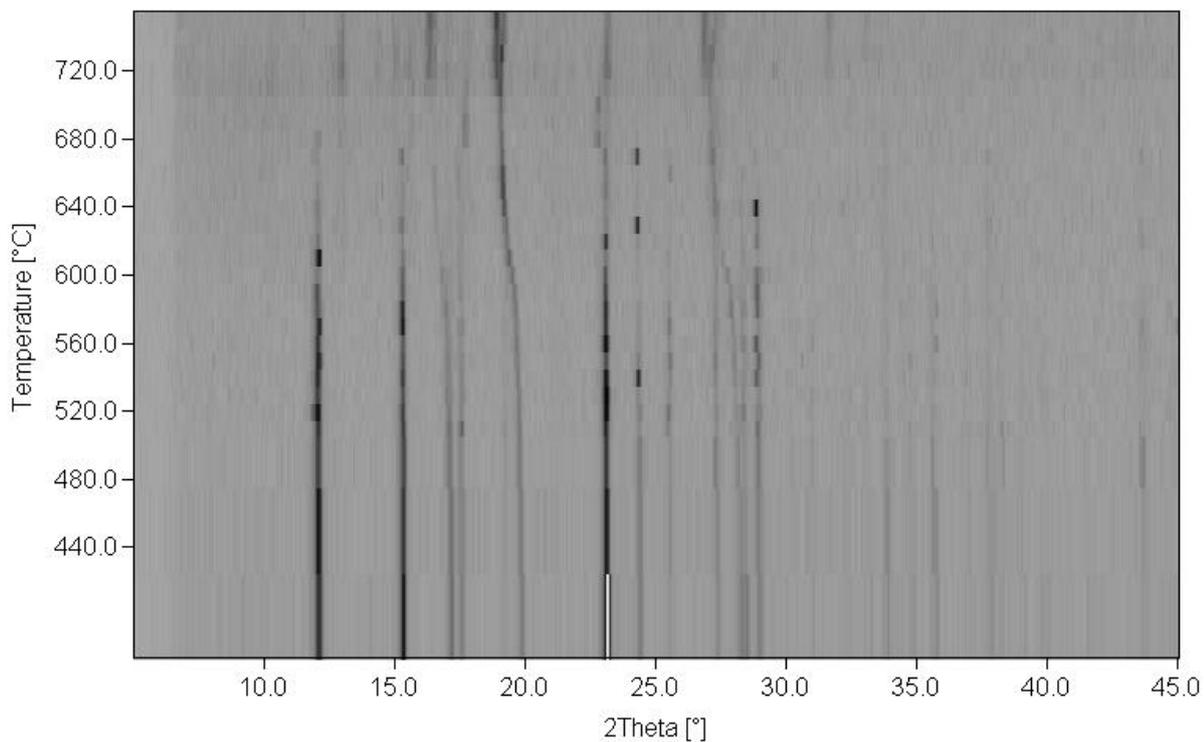
#### 4.5.2. Darstellung über die Festkörperroute und Ergebnisse der Hochtemperaturrentgenbeugung

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wird über die Entstehung der Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  in der Literatur nur an einer Stelle berichtet<sup>[27]</sup>. Die Verbindung wurde auch hier nicht direkt dargestellt, stattdessen wird ihr Auftreten während einer Thermoanalyse vermutet. Ein Vergleich wurde nur anhand des Diffraktogramms von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  vorgenommen, Gitterparameter wurden nicht angegeben. Im zugehörigen Phasendiagramm des  $\text{LiF}/\text{CoF}_2$ -Systems liegt der Existenzbereich von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  laut den Autoren zwischen 606 °C und 670 °C. Zu  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  analoge Reflexe sollen auch beim Erhitzen einer Mischung von 10 mol%  $\text{CoF}_2$  und 90 mol%  $\text{LiF}$  auftreten. Unter Berücksichtigung dieser Angaben wurden vier unterschiedliche Mischungen von  $\text{CoF}_2$  und  $\text{LiF}$  bei Temperaturen zwischen 600 - 700 °C untersucht. Der Anteil von  $\text{CoF}_2$  betrug dabei 10, 25, 33.3 und 50 mol%. Ein Anteil von 33.3 mol%  $\text{CoF}_2$  entspricht dabei einer stöchiometrischen Mischung von  $\text{LiF} : \text{CoF}_2 = 2 : 1$ . Bei keiner Zusammensetzung konnte unabhängig davon, welche Temperatur und Haltezeit gewählt wurden, die Bildung einer Phase mit  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -isotyper Struktur beobachtet werden. Stets wurden nur  $\text{LiF}$  und  $\text{CoF}_2$  erhalten. Die stöchiometrische Mischung wurde 120 h bei 630 °C belassen, auch hier wurde keine Bildung von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  beobachtet. Auch bei Abschreckversuchen kann keine Bildung einer  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -isotypen Phase beobachtet werden. Um Vergleiche zum  $\text{LiF}/\text{NiF}_2$ -System ziehen zu können, wurden Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen bis 750 °C an stöchiometrischen Mischungen von  $\text{LiF}$  und  $\text{NiF}_2$  bzw.  $\text{CoF}_2$  ( $\text{LiF} : \text{MF}_2 = 2 : 1$ ) und an einer  $\text{LiF}/\text{CoF}_2$ -Mischung mit 10 mol%  $\text{CoF}_2$  durchgeführt. Im Bild der in-situ-XRD-Messung der  $\text{LiF}/\text{NiF}_2$ -Mischung (Abb. 54) sind ab ca. 520 °C die Reflexe von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  zu erkennen. Bei 680 °C liegt  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  fast allein vor, dieser Wert entspricht auch der aus der Literatur bekannten Synthesetemperatur. Im Vergleich dazu treten bei der stöchiometrischen  $\text{LiF}/\text{CoF}_2$ -Mischung (Abb. 55), durchgehend keine Reflexe auf, die einem Spinell entsprechen. Bei 600 °C beginnen die Reflexe des Lithiumfluorids, sich um ca. 1 ° hin zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten zu verschieben. Ab 650 °C sind die Reflexe der Ausgangsstoffe nicht mehr zu erkennen.

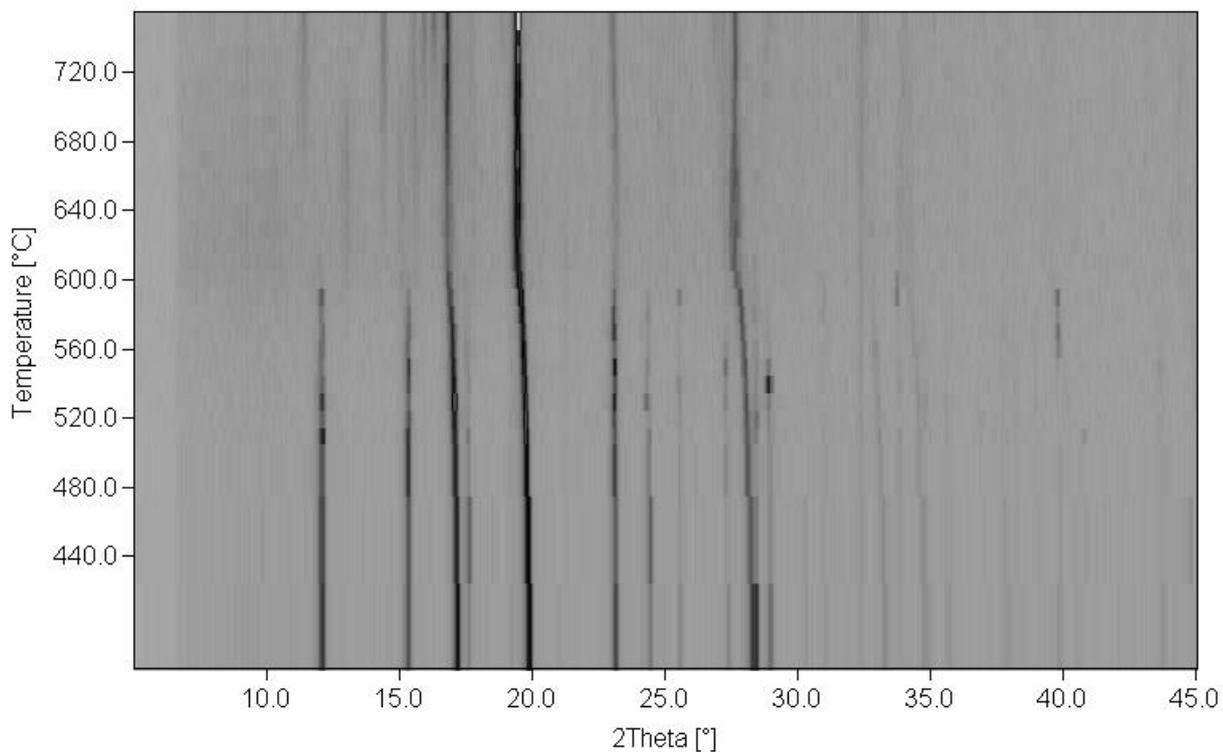


**Abb. 54.** In-situ-XRD-Messung einer stöchiometrischen Mischung von LiF und NiF<sub>2</sub> (LiF : NiF<sub>2</sub> = 2 : 1). Gezeigt ist der Bereich von 5 - 45 ° bei 400 - 750 °C. Die Messung erfolgte in einer SiO<sub>2</sub>-Glaskapillare mit Ø = 0.7 mm unter Stickstoff.

Die Untersuchung der Mischung mit 10 mol% CoF<sub>2</sub> liefert dieselben Resultate. Die Reflexe des Cobaltdifluorids verschwinden ab 600 °C, während sich die Reflexe von LiF in Richtung kleinerer 2θ°-Werte verschieben (Abb. 56). Diese Verschiebung ist möglicherweise auf den Einbau von Cobalt in LiF zurückzuführen. So wird in der Literatur vereinzelt über die Züchtung von LiF:Co-Einkristallen berichtet, indem CoF<sub>2</sub> einer LiF-Schmelze hinzugefügt wird.<sup>[87]</sup> Umgekehrt berichten die Autoren der einzigen Literaturquelle zu Li<sub>2</sub>CoF<sub>4</sub> an gleicher Stelle über die Züchtung eines Co<sub>0,97</sub>Li<sub>0,03</sub>F<sub>1,97</sub>-Einkristalls.<sup>[27]</sup> Die Substanz in der Kapillare besteht schließlich aus LiF und CoF<sub>2</sub>, durch Reaktion mit dem Kapillarenmaterial wird der Großteil des Cobalts letztendlich als Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> gebunden.



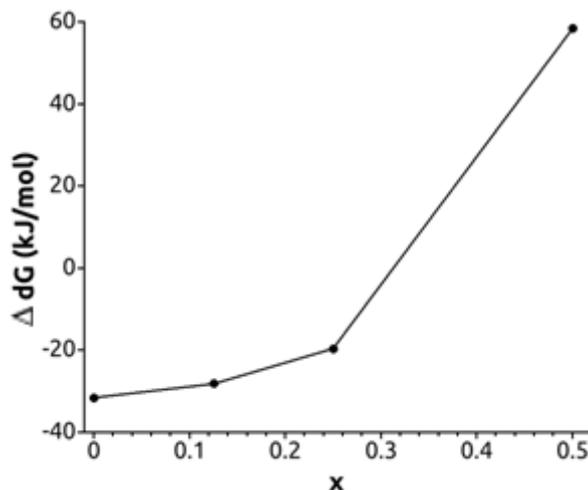
**Abb. 55.** In-situ-XRD-Messung einer stöchiometrischen Mischung von LiF und CoF<sub>2</sub> (LiF : CoF<sub>2</sub> = 2 : 1). Gezeigt ist der Bereich von 5 - 45 ° bei 400 - 750 °C. Die Messung erfolgte in einer SiO<sub>2</sub>-Glaskapillare mit Ø = 0.7 mm unter Stickstoff.



**Abb. 56.** In-situ-XRD-Messung einer Mischung von LiF (90 mol%) und CoF<sub>2</sub> (10 mol%). Gezeigt ist der Bereich von 5 - 45 ° bei 400 - 750 °C. Die Messung erfolgte in einer SiO<sub>2</sub>-Glaskapillare mit Ø = 0.7 mm unter Stickstoff.

### 4.5.3. Schlussfolgerungen

Untersucht wurde, inwieweit die Darstellung von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  über verschiedene Routen möglich ist. Cobalt konnte zu maximal 30 % in  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  eingebracht werden ( $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$ ). Eine Bildung von  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  konnte in keinem Fall beobachtet werden. Es gibt keine experimentelle Anhaltspunkte, die für die Existenz einer reinen Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  sprechen. So konnten auch die einzigen Befunde aus dem Jahr 1989<sup>[27]</sup> nicht bestätigt werden. Hinzu kommt, dass die in dieser Publikation beschriebenen Experimente in Monelgefäßen und unter HF-Atmosphäre durchgeführt wurden. Somit wurde Nickel hier nicht vollständig aus der Reaktionsumgebung ausgeschlossen. Theoretische Berechnungen der Arbeitsgruppe um Prof. Thomas Bredow an der Universität Bonn zur thermodynamischen Stabilität von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  unterstützen die experimentellen Befunde. Die Berechnungen erfolgten basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung der DFT-Hartree-Fock-Hybridfunktion PW1PW<sup>[88]</sup> und wurden mit dem Programm CRYSTAL09 durchgeführt.<sup>[89, 90]</sup> Für eine Temperatur von 1000 K wurden für die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  ab dem Zusammensetzungsbereich von  $x = 0.3 - 0.4$  positive freie Enthalpien berechnet. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 57 gezeigt.



**Abb. 57.** Berechnete freie Energie  $\Delta G$  (kJ/mol) der Bildung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  bei 1000 K aus den binären Fluoriden als Funktion von  $x$ .



## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 5.1. Die Verbindungen $\text{Li}_3\text{MF}_6$

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Syntheseroute zur Darstellung ternärer Fluoride der Übergangsmetalle basierend auf einem fluorolytischen Sol-Gel-Prozess entwickelt und ihr Potential hinsichtlich der Darstellung entsprechender Verbindungen des Vanadiums, Chroms, Mangans, Eisens, Cobalts und Nickels untersucht. Diese Synthese basiert auf einer zweistufigen Route, bei der im ersten Schritt im Zuge einer Sol-Gel-Synthese zunächst Ausgangsverbindungen der jeweiligen Metalle mit  $\text{LiOtBu}$  und einer Lösung von Fluorwasserstoff in einem organischen Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden. Dabei bildet  $\text{LiOtBu}$  infolge seiner starken Gelbildungstendenz das Gel aus, in dessen Zwischenräumen sich die Lösung des fluorierten Übergangsmetalledukts befindet. Der in dieser ersten Stufe entstehende Precursor muss, je nachdem, welche Zielverbindung dargestellt werden soll, im Anschluss unter Stickstoff im Rohofen temperaturabhängig zersetzt werden. Hinsichtlich der Phasenreinheit existieren teilweise erhebliche Unterschiede zwischen den Produkten. Mit der höchsten Phasenreinheit darstellbar sind die beiden Modifikationen des Lithiumhexafluorovanadats(III),  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ . Das Zersetzungsprodukt eines entsprechenden  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors enthält zwar bis zu 2.5 Masseprozent Restkohlenstoff, werden jedoch nur die enthaltenen ternären und binären Verbindungen betrachtet, so stellt  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  mit bis zu 98 % stets die Hauptphase dar. Am Beispiel des monoklinen  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$  konnte das Potential der Syntheseroute für die Darstellung kleiner Partikel gezeigt werden. Mithilfe der Zersetzungstemperatur kann die Kristallitgröße der Produkte gezielt und reproduzierbar gesteuert werden. Bei einer Zersetzungstemperatur von 400 °C beträgt die durchschnittliche Partikelgröße 200 nm. Damit liegt die Partikelgröße des Materials im Bereich dessen, was für aus wässrigen Fällungsrouten dargestellte ternäre Fluoride bekannt ist. Durch Lösen des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors in Pyridin und anschließende Kristallisationsexperimente konnten aus dem Precursor einzelne, unterschiedlich stark fluorierte Vanadiumspezies isoliert werden. Von fünf dieser Verbindungen wurde die Kristallstruktur vollständig gelöst, für weitere fünf Verbindungen konnten aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse Konnektivität und Konstitution der entsprechenden Moleküle bestimmt werden. Mithilfe dieser Daten konnte der Reaktionsverlauf bei der Synthese des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors nachvollzogen und die schrittweise Fluorierung des Edukts anschaulich dargestellt werden. Unter Einbeziehung weiterer Analysenmethoden ist der Reaktionsweg bis hin zur Bildung von  $\text{Li}_3\text{VF}_6$  aus dem Precursor durch Zersetzung erklärbar. Im Falle des Chroms ist es bereits gelungen,  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{CrF}_6$  mit bis zu 85 % Phasenreinheit darzustellen.

Der zugehörige Precursor wurde aus dem  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  in EtOH dargestellt. Eine drastische Wende vollzieht sich im Fall der Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  und  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ . Bei den Übergangsmetallen Mn und Fe nimmt die Tendenz zur Reduktion der dreiwertigen Oxidationsstufe derart zu, dass es je nach verwendetem Edukt bereits bei der Precursorsynthese zur Reduktion des Übergangsmetalls kommt. Dies trifft besonders auf Mangan zu. Bei der Darstellung von  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  lassen sich hinsichtlich des verwendeten Lösungsmittels beträchtliche Unterschiede bezüglich der Tendenz der Zielverbindung zur Fällung erkennen. Unter Verwendung der Lösungsmittel Ethanol oder THF, in denen sich das Edukt  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  weniger gut löst, entstehen nahezu röntgenamorphe Pulver. Beim Wechsel zu Diethylether und Acetonitril entsteht durch Fällung eindeutig  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ , wie die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen. Diese Unterschiede sind dagegen bei Vanadium kaum ausgeprägt, im Falle des Chroms ebenso wenig. Das ternäre Fluorid  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  ( $M = \text{V}, \text{Cr}$ ) entsteht erst bei der Zersetzung des jeweiligen Precursors.

Bei den Versuchen,  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$  darzustellen, wurde bislang nur eine Phasenreinheit von maximal 30 % erzielt. Die starke Reduktion, die bereits bei der zugehörigen Precursorsynthese auftritt, macht hier das Erzielen einer hohen Phasenreinheit schwierig bis unmöglich. Ein ternäres Fluorid  $\text{Li}_3\text{MnF}_6$  konnte mit der hier vorgestellten Route nicht erhalten werden. Ebenso wenig war es möglich,  $\text{Li}_3\text{CoF}_6$  darzustellen, da die Reduktionstendenz in diesem System überwiegt. Im System Li-Ni-F gelang es dagegen, das ternäre Fluorid  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  mit guter Phasenreinheit und kleinen Partikelgrößen (150 - 200 nm) darzustellen. Auch aus den Systemen Li-Fe-F, Li-Mn-F und Li-Ni-F konnten durch Stabilisierung mit Pyridin einkristalline Spezies isoliert und charakterisiert werden, deren Kristallstruktur teilweise noch nie beschrieben wurden.

## 5.2. $\text{Li}_2\text{CoF}_4$ und das System Li-Ni-Co-F

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde neben den Versuchen zur Darstellung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  und  $\text{Li}_3\text{CoF}_6$  auch überprüft, ob sich die bislang noch nie synthetisierte Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  mithilfe der bereits vorgestellten Sol-Gel-Methode darstellen lässt. Dazu wurden Vergleiche mit der Festkörperroute der Fällung aus den Carbonaten in wässriger Lösung mit Flusssäure angestellt. Der Cobalt-Fluorspinell  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  konnte durch keine der aufgeführten Methoden dargestellt werden, niemals gab es auch nur geringste Anzeichen für das Auftreten einer Phase mit  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -isotyper Struktur.

Untersuchungen, wie viel Cobalt sich überhaupt in  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  einbauen lässt, ergaben dass maximal bis zu 30 % Cobalt einbaubar sind. Dies konnte sowohl mit der wässrigen Fällungsrouten als auch mit der Sol-Gel-Methode gezeigt werden. Bei darüber liegenden Co-Gehalten entsteht neben  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  bereits  $\text{CoF}_2$ . Hochtemperatur-Röntgenbeugungs-Untersuchungen an  $\text{LiF/CoF}_2$ -Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen bis zu 750 °C kein Auftreten entsprechender Reflexe. Theoretische Arbeiten an den Systemen stützen diese Befunde, indem sie zeigen, dass die thermodynamische Stabilität solcher gemischten Spinelle oberhalb von  $x = 0.4$  dramatisch abnimmt. Die Verbindung  $\text{Li}_2\text{CoF}_4$  ist bei normalen Bedingungen nicht stabil. Die dazu bislang einzigen aus der Literatur bekannten Befunde müssen daher in Frage gestellt werden.

### 5.3. Ausblick

Für die vorliegende Arbeit sind im Ganzen zwei wesentliche Punkte zu diskutieren. So muss die Synthese der Verbindungen  $\beta\text{-Li}_3\text{CrF}_6$  und  $\beta\text{-Li}_3\text{FeF}_6$  bezüglich der Phasenreinheit weiter optimiert werden. Die Prozesse müssen durch die Auswahl der Lösungsmittel und der Zersetzungsbedingungen noch gezielter gesteuert werden. Eventuell lassen sich hier ebenso wie auch für  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$  Partikelgrößen im Nanometerbereich erzielen. Der zweite wichtige Punkt ist die Isolierung weiterer eventuell in den zugehörigen Precursoren enthaltener Spezies, besonders aus dem Li-Cr-F-System und den aus  $\text{Fe}(\text{OEt})_3$  dargestellten  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren in Form von Einkristallen, welche Einblicke in den Reaktionsablauf bei der Bildung des jeweiligen Precursors geben können.

Die mit der vorgestellten Sol-Gel-Route dargestellten Verbindungen enthalten Kohlenstoff, der sich bereits *in situ* während der Zersetzung bildet. Herkömmlich dargestellte Verbindungen müssen dagegen vor der Anwendung als Elektrodenmaterial zuerst mit Kohlenstoff vermahlen werden, um die Leitfähigkeit hinreichend zu erhöhen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode bietet daher einen vielversprechenden Ansatz für die Präparation von normalerweise schlecht elektronisch leitfähigen Kathodenmaterialien für Lithiumionenbatterien. Die erzielbaren Partikelgrößen liegen in derselben Größenordnung, wie sie mit wässrigen Fällungsrouten realisierbar sind. Im Vergleich zu entsprechenden Fällungsrouten und zu den bekannten Festkörperrouuten ist die hier vorgestellte Synthesvariante allerdings aufwändiger. Sie ist jedoch ein zukunftsweisender Ansatz für die Darstellung weiterer ternärer Fluoride der Übergangsmetalle für die kommende Generation von Hochleistungsbatterien, die auf Natrium und Magnesium beruhen.



## 6. EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1. Analytische Methoden

#### Pulverdiffraktometrie (XRD)

Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an einem PANalytical X'Pert PRO Pulverdiffraktometer der Firma PANalytical und einem D5000-Pulverdiffraktometer der Firma Siemens durchgeführt. Das PANalytical X'Pert PRO arbeitet in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta$ - $\theta$ -Anordnung). Das Gerät besitzt keinen Monochromator, daher treffen sowohl  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 154.058 \text{ pm}$ ) als auch  $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Strahlung ( $\lambda = 154.439 \text{ pm}$ ) auf die Probe. Messungen wurden im Winkelbereich  $5 - 120^\circ$  durchgeführt, die Detektion erfolgte mit einem Si-Li-Halbleiterdetektor (255 Kanäle). Proben wurden standardmäßig auf Silicium-Einkristall-Scheiben mit einer Vertiefung in der Mitte aufgetragen. Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox zwischen zwei nichtreflektierenden Polystyrolfolien (KAPTON) präpariert.

Das Siemens D5000 arbeitet in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta$ - $2\theta$ -Anordnung) mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 154.058 \text{ pm}$ ). Das Gerät ist mit einem Germanium(111)-Monochromator und einem ortsempfindlichen Detektor ausgestattet. Dieser besitzt einen Öffnungswinkel von  $6^\circ$ , die Intensitäten der Messung werden über einen Linearzählrohr registriert. Als Detektorgas dient ein Gemisch aus Argon und Methan im Verhältnis 90 : 10 (Argon/Methan 90/10 P10 Gasgemisch, Air Liquide).

Die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen erfolgte mit der Software FULL-PROF 2009<sup>[91]</sup>, die Anpassung der Peak-Profile wurde dabei mit einer Pseudo-Voigt-Funktion durchgeführt.

In situ- Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen wurden an einem STOE Stadi-P mit  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 70.93 \text{ pm}$ ) und Germanium(111)-Monochromator sowie einem Imaging Plate Detektor des Typs IP-PSD durchgeführt. Die Proben wurden unter Argon in  $\text{SiO}_2$ -Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.7 mm gemessen.

### **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Röntgenfluoreszenzuntersuchungen wurden an einem PANalytical Axios PW4400/24 Röntgenfluoreszenzspektrometer mit einer Rh-Röntgenröhre und wellenlängendispersiver Detektion durchgeführt. In Abhängigkeit von den untersuchten Elementen wurden zur Detektion ein LiF-Einkristall der kristallographischen Orientierungen (220) und (200), ein Ge-Einkristall der Orientierung (111), ein PE-Einkristall der Orientierung (002) und ein PX1 Multischicht-Monochromator, sowie ein Si(Li)-Szintillationsdetektor oder Gasflussdetektor (Ar/Methan 90:10) und zusätzliche Filter verwendet.

### **Einkristall-Röntgenstrukturanalysen**

Die Vermessung von Einkristallen erfolgte an einem XCalibur-Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction (heute Agilent Technologies) mit einem Sapphire 2 CCD-Detektor unter Nutzung der MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 70.93$  pm). Die Messungen wurden unter Stickstoff bei 150 K durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS 97.<sup>[92]</sup> Die graphischen Abbildungen der Strukturen wurden mit den Programmen Diamond<sup>[93]</sup> und ORTEP<sup>[94]</sup> erstellt.

### **Flüssig - NMR**

Flüssig-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 200-Spektrometer und einem Bruker Avance 400-Spektrometer gemessen. Die Messung am Bruker Avance 200-Spektrometer erfolgte bei 200.13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 188.31 MHz ( $^{19}\text{F}$ ) und 52.64 MHz ( $^{51}\text{V}$ ). Messungen am Bruker AV 400 erfolgten bei 400.13 MHz ( $^1\text{H}$ ), 100.61 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) und 105.24 MHz ( $^{51}\text{V}$ ). Die Lagen der chemischen Verschiebungen wurden relativ zu TMS, CFC $_3$  und VOCl $_3$  angegeben. Die erhaltenen Spektren wurden gegen das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels kalibriert. Bei der Aufnahme der Spektren von Reaktionslösungen diente C $_6$ D $_6$ , eingeschmolzen in *lock in*-Röhrchen, als sekundärer Standard.

### **REM**

REM-Bilder wurden an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Berlin an einem S-2700-Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi aufgenommen. Das Gerät ist mit einem Si(Li) Detektor mit Moxtek AP1.3 - Fenster (aktive Fläche: 10 mm $^2$ ) ausgestattet. REM-Bilder ausgewählter Proben wurden weiterhin am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden an einem Gemini 1530 Rasterelektronenmikro-

skop mit TLD-SE Detektor (Inlensdetektor) der Firma Zeiss aufgenommen (Abbildungsparameter 20 kV, ~ 5 mm Arbeitsabstand).

### **ICP-OES**

ICP-OES-Analysen wurden am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden an einem iCAP6500 DUO (Echelle-Typ) der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt.

### **Infrarotspektroskopie**

FT-IR-Spektren wurden an einem Varian 640IR FT-IR-Spektrometer mit GladiATR-Einheit (optisches Fenster Diamant) und einem Nicolet iS5-FT-IR-Spektrometer (optisches Fenster Zinkselenid) im ATR-Modus gemessen. Messungen im Transmissionsmodus wurden an einem Nicolet Series II Magna-IR System 750 FT-IR-Spektrometer durchgeführt. Hierzu wurden 1 - 2 mg Probe mit 400 mg KBr bzw. 300 mg CsI oder CsCl vermahlen und anschließend gepresst.

### **Elementaranalyse**

Die Bestimmung der Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte an einem FlashEA 1112 NC Analyser der Firma Thermo Finnigan. Die Sauerstoffgehalte wurden an einem EF-TC 300 N2/O2 Analyzer der Firma LECO gemessen, welcher für die Untersuchung halogenhaltiger Proben mit einer Halogenfalle ausgestattet ist.

### **Thermische Analyse**

Die TG/DTA-Untersuchungen wurden an einer Thermowaage STA 409 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in Korundtiegel. Die Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 3 K/min auf 600 °C aufgeheizt, anschließend wurde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

## 6.2. Herkunft und Reinheit der verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien

### 6.2.1. Lösungsmittel

Tetrahydrofuran und Diethylether wurden vor der Trocknung zur Abtrennung der Stabilisatoren destilliert. Danach wurden beide Lösungsmittel durch Sieden am Rückfluss über Natrium mit Benzophenon als Indikator getrocknet, unter Argon abdestilliert und über Molsieb 4 Å aufbewahrt. Ethanol wurde drei Tage Sieden am Rückfluss über Magnesium getrocknet, anschließend unter Argon abdestilliert und über Molsieb 3 Å aufbewahrt. Pyridin wurde zur Vortrocknung einen Tag über KOH gerührt, anschließend unter Argon abdestilliert und über Molsieb 4 Å aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molsieb gelagert. D<sub>2</sub>O und destilliertes Wasser wurden im Argonstrom entgast und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Alle verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Acetonitril	99.9 %	Acros Organics
Diethylether	> 99 %	Acros Organics
Ethanol	100 %	VWR
Pyridin	99.7 %	VWR
THF	> 99.5 %	ROTH
Chloroform-d <sub>3</sub>	99.96 %	Sigma-Aldrich
Benzol-d <sub>6</sub>	99.6 %	Sigma-Aldrich
Acetonitril-d <sub>3</sub>	99.8 %	Eurisotop
Deuteriertes Wasser	99.9 %	Sigma-Aldrich
Methanol-d <sub>4</sub>	99.8 %	Eurisotop

**6.2.2. Chemikalien**

Cobalt(III)-acetylacetonat	98 %	Sigma-Aldrich
Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat	98 %	ABCR
Cobalt(II)-carbonat	99.5 %	ABCR
Cobalt(II)-fluorid	99.99 %	Alfa Aesar
Chrom(III)-acetylacetonat	97.5 %	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-acetylacetonat	97 %	Sigma-Aldrich
Eisen(III)-ethoxid	99.9 %	Chempur
Lithiumcarbonat	99.99 %	ABCR
Lithiumfluorid	99.995 %	Fluka (Sigma-Aldrich)
Lithium- <i>tert</i> -butanolat	97 %	Sigma-Aldrich
Kaliumcarbonat	99.998 %	ABCR
Mangan(III)-acetat-Dihydrat	97 %	Sigma-Aldrich
Natronlauge 0.5 M	Maßlösung	ROTH
Nickel(II)-acetat-Tetrahydrat	98 %	Sigma-Aldrich
Nickel(II)-acetylacetonat	95 %	Alfa Aesar
Nickel(II)-carbonat	99 %	ABCR
Nickel(II)-fluorid	99 %	Alfa Aesar
Vanadium(III)-acetylacetonat	98 %	ABCR

### 6.3. Synthesevorschriften

#### Allgemein

Alle Synthesen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft unter Argonatmosphäre und unter Anwendung von Schlenk-Techniken durchgeführt. Die Zersetzungen wurden in einem Rohrofen RoF 4/25 der Firma Heraeus mit Alsinthrohr unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Luftempfindliche Proben wurden in einer Glovebox Labmaster dp der Firma MBraun unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

#### 6.3.1. Herstellung der HF-Lösungen in Ethanol, THF, Diethylether und Pyridin

Ein konstanter HF/Argon-Strom wird jeweils unter Eiskühlung durch das getrocknete Lösungsmittel (Ethanol, THF, Et<sub>2</sub>O) geleitet. Die gewünschte Konzentration wird währenddessen durch Gewichtsbestimmung ermittelt. Nicht gelöster Fluorwasserstoff wird in einer separaten Gasflasche durch konzentrierte wässrige NaOH-Lösung neutralisiert. Die genauen Konzentrationen der HF-Lösungen werden durch Titration mit Natronlauge (0.5 M) gegen Phenolphthalein und im Falle der HF/Et<sub>2</sub>O-Lösung zusätzlich durch Dichtemessungen bestimmt. HF/Pyridinlösung wird durch Lösen von HF/EtOH-Lösung in getrocknetem Pyridin hergestellt. Alle HF-Lösungen wurden bei -20 °C gelagert.

#### 6.3.2. Darstellung des Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors

1.0000 g ( $2.87 \cdot 10^{-3}$  mol) Vanadium(III)-acetylacetonat V(acac)<sub>3</sub> und 0.6895 g ( $8.61 \cdot 10^{-3}$  mol) Lithium-*tert*-butanolat LiOtBu werden in 20 - 30 ml absolutem Ethanol vorgelegt. Zu der entstehenden Suspension werden unter Rühren langsam 8.40 ml einer 10.25 molaren HF/Ethanol-Lösung gegeben. Nach ca. einer Minute entsteht eine klare, dunkelgrüne Lösung, welche 2 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das entstandene grüne Pulver 2 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

#### 6.3.3. Darstellung von $\alpha$ - und $\beta$ -Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>

Monoklines  $\beta$ -Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub> wird aus dem Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursor (siehe 6.3.2.) durch Zersetzung in einem Temperaturbereich von 150 - 600 °C hergestellt. Der Precursor wird dazu in eine an einem Ende verschlossene Kupferampulle gefüllt. Als Ampullenmaterial werden Kupferrohre von Reinstgasqualität verwendet. Die Ampulle wird durch Zusammenpressen der Enden im Schraubstock verschlossen. Die Zersetzung erfolgt im Rohrofen im Stickstoffstrom.

Zur Darstellung von orthorhombischem  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$  wird der  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursor in einer Ampulle aus Monel-Metall für 2 h bei 700 °C im Rohrofen unter Stickstoff zersetzt. Anschließend wird auf Raumtemperatur abgeschreckt.

#### 6.3.4. Darstellung von $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ -Einkristallen

In 10 ml trockenem Acetonitril wird eine gesättigte Lösung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors angesetzt. Diese wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Die dabei entstandene grünbraune Lösung wird in Glasröhrchen abgefüllt, welche in ein mit 20 ml trockenem Ether gefülltes Schlenkrohr gestellt werden. Nach drei Wochen bilden sich dunkelrote Kristalle.

#### 6.3.5. Darstellung von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ - Einkristallen

Zu 500 - 600 mg eines in EtOH hergestellten  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors werden 5 - 8 ml trockenes Pyridin gegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Dabei entsteht eine grünbraune Lösung, welche in Glasröhrchen abgefüllt wird. Diese Kristallisationsröhrchen befinden sich in einem mit 20 ml Diethylether bzw. *n*-Pentan gefüllten Schlenkrohr. Nach 1 - 3 Tagen bilden sich Büschel von grünen nadelförmigen Kristallen, welche stark zur Verwachsung neigen.

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = 7.32$  (CH), 7.70 (CH), 8.63 (CH) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = -161.0, -195.0$  ppm.

**$^{51}\text{V-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = -853.36$  ppm.

**IR (CsCl):**  $\tilde{\nu} = 278$  (m), 309 (m), 440 (m), 499 (w), 520 (w), 640 (m), 697 (s), 709 (m), 770 (m), 950 (m), 1043 (s), 1058 (vs), 1101 (s), 1217 (m), 1448 (s), 1483 (m), 1605 (s), 2800 - 3150 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** Ber. (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_4\text{V}$  (492.14): C 48.81, H 4.10, N 11.38; gef. (%) C 49.89, H 4.37, N 11.37.

#### 6.3.6. Darstellung von $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ - Einkristallen

Eine gesättigte Lösung des  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors in Pyridin wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach dem Absetzen wird die überstehende Lösung in Schnappdeckelgläser überführt. Das Lösungsmittel verdampft langsam durch ein kleines Loch im Deckel. Nach einigen Tagen bilden sich blaugrüne Kristalle.

### 6.3.7. Darstellung von $V(\text{acac})F_2(\text{py})_2$ - und $VF_3(\text{py})_3$ -Einkristallen

Die Darstellung erfolgt analog zu Vorschrift 6.3.5. Nach 1 - 3 Tagen bilden sich Büschel von roten nadelförmigen Kristallen. Diese neigen stark zur Verwachsung und zur Verwachsung mit  $VF_3(\text{py})_3$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = 7.1$  (CH), 7.7 (CH), 8.6 (CH), 40.7 (H(acac)) 45.6 (H(acac)), 55.5 (H(acac)) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = -161.0, -195.0$  ppm.

**$^{51}\text{V-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT):**  $\delta = -850.86$  ppm.

**IR (CsCl):**  $\tilde{\nu} = 330$  (s), 418 (w), 450 (w), 537 (m), 561 (vs), 578 (s), 638 (m), 702 (s), 766 (m), 1043 (m), 1067 (w), 1213 (w), 1286 (w), 1530 (m), 1376 (s), 1448 (s), 1484 (w), 1524 (s), 1575 (m), 1605 (m), 2800 - 3100 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:** Ber. (%) für  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{V}$  (364.25): C 52.03, H 4.95, N 8.09; gef. (%) C 53.02, H 5.38, N 8.25.

### 6.3.8. Darstellung von $[(\text{pyH})VF_4(\text{py})_2]_2 \cdot \text{EtOH}$ Einkristallen

Der Standard  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursor-Ansatz wird ein Pyridin als Lösungsmittel angesetzt. Nach beendetem Rühren wird überschüssiger Fluorwasserstoff sowie ein Drittel des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Die verbleibende Reaktionslösung wird bei  $-35$  °C im Gefrierschrank gelagert. Nach ca. 24 h bilden sich grünschwarz erscheinende Kristalle.

### 6.3.9. Darstellung von $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ -Einkristallen

Ein aus  $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  hergestellter  $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ -Precursor wird in 8 ml Pyridin bei 50 °C über Nacht gerührt. Es entsteht eine orangebraune Lösung, die in Kristallisationsröhrchen abgefüllt wird. Die Röhrchen stehen in einem mit 10 ml Diethylether bzw. *n*-Pentan gefüllten Schlenkrohr. Nach 4 Tagen bilden sich orangebraune Nadeln.

### 6.3.10. Darstellung von $\text{NiF}_2(\text{py})_4$ -Einkristallen

Zu 500 - 600 mg eines in EtOH hergestellten  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors werden 5 ml trockenes Pyridin gegeben. Das Gemisch wird über Nacht bei 50 °C gerührt. Dabei entsteht eine grünliche Lösung, welche in Glasröhrchen abgefüllt wird. Diese Kristallisationsröhrchen befinden sich in einem mit 20 ml Diethylether bzw. *n*-Pentan gefüllten Schlenkrohr. Nach 1 - 3 Tagen bil-

den sich türkisfarbene Kristalle von  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$ . Nach mehrwöchigem Stehen bilden sich vereinzelt violette Kristalle der Verbindung  $\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{py})_2$ .

**Elementaranalyse:** Ber. (%) für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_4\text{V}$  (492.14): C 58.15, H 4.88, N 13.56; gef. (%) C 57.81, H 5.19, N 13.06.

### 6.3.11. Darstellung des $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors

1.0000 g ( $3.89 \cdot 10^{-3}$  mol) Nickel(II)-acetylacetonat  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  und 0.6232 g ( $7.79 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{LiOtBu}$  werden in 30 - 40 ml absolutem Ethanol suspendiert. Anschließend werden 6,25 ml einer 12.5 molaren HF/Ethanol-Lösung langsam unter Rühren hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch klart dabei schlagartig unter Bildung einer hellgelbgrünen Lösung auf. Nach 1 - 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das entstehende hellgelbe bis hellgrüne Pulver für 2 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Soll der Precursor alternativ aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden, so müssen 1.0000 g ( $4.01 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 0.6434 g ( $8.01 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{LiOtBu}$  und 6.34 ml einer 12.5 molaren HF/Ethanol-Lösung eingesetzt werden.

### 6.3.12. Darstellung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ aus dem $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursor

$\text{Li}_2\text{NiF}_4$  wird durch Zersetzung des  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors in Kupfer- oder Monelampullen dargestellt. Das Verfahren verläuft analog zur Darstellung von  $\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$  (siehe 6.3.3.). Der Temperaturbereich der Darstellung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  liegt für aus  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  hergestellte Precursoren zwischen 400 und 700 °C. Für Precursoren, die aus  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt werden, muss die Mindest-Zersetzungstemperatur bei 500 °C liegen.

### 6.3.13. Darstellung der gemischten Spinelle $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ aus den Acetaten bzw. Acetylacetonaten

Die Darstellung des Precursors wird am Beispiel eines Spinells der theoretischen Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{F}_4$  erläutert. Dazu werden 0.2799 g ( $1.13 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 0.0934 g ( $3.75 \cdot 10^{-4}$  mol)  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit 0.2401 g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol)  $\text{LiOtBu}$  vorgelegt und in Ethanol suspendiert. Zu der Suspension werden 2.93 ml (0.030 mol) 12.5-molare HF/EtOH-Lösung zugegeben und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der entstehende Feststoff für 2 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Precursor wird dann in Kupfer- oder Monelampullen im Rohofen unter Stickstoff bei 640 °C für 10 Stunden zersetzt.

### 6.3.14. Darstellung der gemischten Spinelle $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ aus den Carbonaten

Zur Darstellung der gemischten Spinelle wird eine Mischung aus 400 mg  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und den entsprechenden Mengen  $\text{NiCO}_3$  und  $\text{CoCO}_3$  in einem PTFE-Becher vorgelegt und in wenig destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird langsam und unter Rühren 40%ige Flußsäure im Überschuss, d.h. im Verhältnis  $M : \text{HF} = 1 : 40$  gegeben. Die genauen Ansatzgrößen für alle theoretisch möglichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

$x(\text{Co})$	$m(\text{NiCO}_3)$ [g]	$n(\text{NiCO}_3)$ [mol]	$m(\text{CoCO}_3)$ [g]	$n(\text{CoCO}_3)$ [mol]	$V(\text{HF}/\text{H}_2\text{O}),$ 40wt%, [ml]
0	0.6426	0.0054	0.000	0.0000	9.51
0.1	0.5783	0.0049	0.0644	0.0005	9.51
0.2	0.5141	0.0043	0.1288	0.0011	9.51
0.3	0.4498	0.0038	0.1932	0.0016	9.51
0.4	0.3855	0.0033	0.2576	0.0022	9.51
0.5	0.3213	0.0027	0.3219	0.0027	9.51
0.6	0.2570	0.0022	0.3863	0.0033	9.51
0.7	0.1928	0.0016	0.4507	0.0038	9.51
0.8	0.1285	0.0011	0.5151	0.0043	9.51
0.9	0.0643	0.0005	0.5795	0.0049	9.51
1	0.000	0.0000	0.6439	0.0054	9.51

**Tab. 16.** Ansatzgrößen zur Darstellung der Spinelle  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$  aus den Carbonaten.

Die entstehenden dunkelvioletten Lösungen werden über Nacht auf der Heizplatte eingedampft. Nach dem Eindampfen werden Mischungen aus Lithiumfluorid und den Mischfluoriden  $(\text{Ni}, \text{Co})\text{F}_2$  bzw. aus Lithiumfluorid und den Metalldifluorid-Hydraten  $\text{MF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ) erhalten. Diese werden wie unter 6.3.3. beschrieben in Kupferampullen gefüllt und im Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre für 2 h auf 120 °C und anschließend für 10 h auf 640 °C erhitzt. Bei Zusammensetzungen mit  $x = 0.1 - 0.3$  entstehen die entsprechenden gemischten Spinelle.

## 7. ANHANG

## Anhang A. Röntgenstrukturdaten

A.1.  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ 

Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_6\text{N}_4\text{V}$	
Formula weight	492.15	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$ (15)	
Unit cell dimensions	$a = 14.917(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.8176(10)$ Å	$\beta = 121.13(2)^\circ$
	$c = 13.463(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2203.4(7)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.484 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.515 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1000	
Crystal size	0.34 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.64 - 25.98°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	4554 [R(σ) = 0.0642]	
Independent reflections	2155 [R(int) = 0.0367]	
Completeness to theta = 25.98 °	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.95448	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2155 / 82 / 203	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.0917	
R indices (all data)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1051	
Largest diff. peak and hole	0.281 and -0.379 e.Å <sup>-3</sup>	

Tab. A.1.1. Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ .

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C11	-0.0209(2)	0.2307(2)	0.0459(2)	0.0385(7)
H11	0.0216	0.2397	0.0129	0.046*
C12	-0.0543(2)	0.3175(2)	0.0776(2)	0.0428(8)
H12	-0.0346	0.3851	0.0666	0.051*
C13	-0.1160(2)	0.3065(2)	0.1251(2)	0.0437(8)
H13	-0.1396	0.3657	0.1477	0.052*
C14	-0.1429(2)	0.2068(2)	0.1388(2)	0.0420(7)
H14	-0.1859	0.1963	0.1709	0.050*
C15	-0.1071(2)	0.1233(2)	0.1060(2)	0.0381(7)
H15	-0.1261	0.0552	0.1163	0.046*
C21	0.2199(2)	0.0146(2)	0.2154(2)	0.0383(7)
H21	0.2270	0.0682	0.1713	0.046*
C22	0.3037(2)	-0.0087(3)	0.3241(3)	0.0495(8)
H22	0.3674	0.0290	0.3542	0.059*
C23	0.2948(3)	-0.0865(3)	0.3883(3)	0.0527(9)
H23	0.3517	-0.1026	0.4637	0.063*
C24	0.2022(3)	-0.1406(2)	0.3419(2)	0.0464(8)
H24	0.1943	-0.1958	0.3838	0.056*
C25	0.1209(2)	-0.1132(2)	0.2330(2)	0.0383(7)
H25	0.0568	-0.1505	0.2013	0.046*
N10	-0.0463(2)	0.1334(2)	0.0600(2)	0.0319(5)
N20	0.1280(2)	-0.0366(2)	0.1701(2)	0.0322(5)
F1	-0.0830(1)	-0.0809(1)	0.0237(1)	0.0443(4)
V1	0	0	0	0.0401(2)
B1	0.5000	0.1142(3)	1/4	0.041(1)
F2A	0.541(2)	0.184(2)	0.336(1)	0.065(4)
F3A	0.519(2)	0.0131(9)	0.273(2)	0.069(6)
F4A	0.522(2)	0.141(2)	0.165(2)	0.073(6)
F5A	0.389(9)	0.136(2)	0.184(2)	0.094(5)
F2B	0.503(2)	0.166(2)	0.339(2)	0.051(6)
F3B	0.562(2)	0.024(1)	0.297(2)	0.056(5)
F4B	0.549(2)	0.162(2)	0.201(2)	0.080(7)
F5B	0.398(1)	0.081(2)	0.171(1)	0.073(6)

**Tab. A1.2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ .

**A.2. [(pyH)VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub>**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> SiF <sub>8</sub> N <sub>5</sub> VSi
Formula weight	627.54
Temperature	149.9(10) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	<i>P4/mbm</i> (127)
Unit cell dimensions	$a = 10.8106(2)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $c = 12.7016(5)$ Å
Volume	1484.42(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.404 g/cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.448 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.11 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.77 - 25.99°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	10966 [R(σ) = 0.0635]
Independent reflections	826 [R(int) = 0.064]
Completeness to theta = 25.99 °	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.58152 and 1.0000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	826 / 0 / 59
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.299
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1587
R indices (all data)	R1 = 0.0749, wR2 = 0.1631
Largest diff. peak and hole	0.529 and -0.320 e.Å <sup>-3</sup>

**Tab. A.2.1.** Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [(pyH)VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub>.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C11	0.0522(3)	0.297(3)	0.3380(3)	0.0402(8)
H11	-0.0225	0.2647	0.3657	0.048*
C12	0.1102(4)	0.235(3)	0.2564(3)	0.053(1)
H12	0.0760	0.1614	0.2289	0.064*
C13	0.2171(4)	0.2829(4)	0.2159(4)	0.057(2)
H13	0.2584	0.2416	0.1600	0.068*
F1	-0.1152(2)	0.3848(2)	0.5000	0.0396(9)
N10	0.0975(2)	0.4025(2)	0.3795(3)	0.0286(8)
V1	0.0000	0.5000	0.5000	0.0307(5)
F2	0.0000	0.0000	0.1326(3)	0.0388(9)
F3	0.1149(2)	0.1063(2)	0.0000	0.0358(7)
Si2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0227(5)
C21	-0.0886(4)	0.4114(4)	0.0000	0.055(2)
H21	-0.1508	0.3492	0.0000	0.066*
N20A	0.0300(6)	0.3790(5)	0.0000	0.059(2)
H20A	0.0509	0.3003	0.0000	0.070*
C20B	0.0300(6)	0.3790(5)	0.0000	0.059(2)
H20B	0.0526	0.2940	0.0000	0.070*

**Tab. A2.2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters( $\text{\AA}^2$ ) for [(pyH)VF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>]SiF<sub>6</sub>.

**A.3. [V(acac)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>**

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> V	
Formula weight	418.07	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (14)	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.9556(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 5.7003(4) Å	$\beta = 119.774(7)^\circ$
	<i>c</i> = 15.8568(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	937.99(17) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.480 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.587 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	428	
Crystal size	0.38 x 0.36 x 0.23 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.55 to 26.00°	
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 14	
Reflections collected	3866 [R( $\sigma$ ) = 0.0635]	
Independent reflections	1832 [R(int) = 0.0390]	
Completeness to theta = 26.00 °	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.80760	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1832 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.980	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1044	
R indices (all data)	R1 = 0.0633, wR2 = 0.1093	
Largest diff. peak and hole	0.529 and -0.320 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tab. A.3.1.** Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [V(acac)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
V1	0	1/2	1	0.0194(2)
O1	-0.0189(2)	0.3144(3)	0.8810(1)	0.0239(4)
O2	-0.1592(2)	0.6633(3)	0.9082(1)	0.0233(4)
N1	0.1132(2)	0.7468(4)	0.9784(2)	0.0245(5)
C1	-0.1174(3)	0.0650(5)	0.7532(2)	0.0347(8)
H1A	-0.0508	0.1005	0.7362	0.052*
H1B	-0.2007	0.0465	0.6937	0.052*
H1C	-0.0953	-0.0808	0.7909	0.052*
C2	-0.1256(3)	0.2619(4)	0.8126(2)	0.0257(6)
C3	-0.2405(3)	0.3799(5)	0.7831(2)	0.0277(7)
H3	-0.3159	0.3212	0.7283	0.033*
C4	-0.2520(3)	0.5792(5)	0.8290(2)	0.0257(6)
C5	-0.3761(3)	0.7133(5)	0.7864(2)	0.0395(8)
H5A	-0.4253	0.6636	0.8177	0.059*
H5B	-0.4266	0.6825	0.7165	0.059*
H5C	-0.3576	0.8815	0.7974	0.059*
C6	0.1788(3)	0.8772(5)	0.9610(2)	0.0241(6)
C7	0.2612(3)	1.0422(5)	0.9571(2)	0.0351(7)
H7A	0.3512	0.9915	0.9957	0.053*
H7B	0.2515	1.1982	0.9786	0.053*
H7C	0.2368	1.0484	0.8883	0.053*
B10	0.5000	0.5000	1.0000	0.044(1)
F10	0.4753(4)	0.6858(7)	0.9319(3)	0.059(1)
F11	0.4021(6)	0.5341(7)	1.0233(5)	0.080(2)
F12	0.4579(5)	0.2984(8)	0.9372(4)	0.074(2)
F13	0.6120(6)	0.498(1)	1.0647(5)	0.120(3)

**Tab. A3.2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ .

**A.4. NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>**

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni	
Formula weight	413.11	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c (15)	
Unit cell dimensions	$a = 17.600(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 8.4177(3)$ Å	$\beta = 123.083(9)^\circ$
	$c = 15.2078(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1887.79(17) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.454 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.058 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	856	
Theta range for data collection	3.57 to 32.38°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 26, -12 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	5622 [R(σ) = 0.0257]	
Independent reflections	3052 [R(int) = 0.0164]	
Completeness to theta = 26.00 °	90.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.9158	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3052 / 0 / 124	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0741	
R indices (all data)	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0764	
Largest diff. peak and hole	0.414 and -0.299 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tab. A.4.1.** Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für NiF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>.

<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Ni	0	0	0	0.01554(7)
F	-0.07373(5)	-0.16219(9)	0.01862(6)	0.0204(2)
N1	-0.04672(8)	0.1790(1)	0.05829(9)	0.0190(2)
N2	0.11044(7)	-0.0526(1)	0.15339(9)	0.0192(2)
C1	-0.0242(1)	0.3324(2)	0.0626(1)	0.0229(3)
H1	0.0159	0.3604	0.0415	0.027*
C2	-0.0566(1)	0.4521(2)	0.0964(1)	0.0289(3)
H2	-0.0402	0.5598	0.0970	0.035*
C3	-0.1134(1)	0.4111(2)	0.1293(1)	0.0345(3)
H3	-0.1362	0.4901	0.1535	0.041*
C4	-0.1364(1)	0.2537(2)	0.1263(2)	0.0419(4)
H4	-0.1748	0.2224	0.1491	0.050*
C5	-0.1024(1)	0.1418(2)	0.0895(1)	0.0325(3)
H5	-0.1194	0.0337	0.0862	0.039*
C6	0.19497(9)	-0.0097(2)	0.1847(1)	0.0269(3)
H6	0.2041	0.0467	0.1371	0.032*
C7	0.2695(1)	-0.0445(2)	0.2838(1)	0.0366(4)
H7	0.3285	-0.0123	0.3034	0.044*
C8	0.2572(1)	-0.1265(2)	0.3538(1)	0.0326(3)
H8	0.3074	-0.1530	0.4218	0.039*
C9	0.1610(1)	-0.1692(2)	0.3226(1)	0.0277(3)
H9	0.1591	-0.2241	0.3693	0.033*
C10	0.0986(1)	-0.1305(2)	0.2219(1)	0.0227(3)
H10	0.0388	-0.1605	0.2007	0.027*

**Tab. A.4.2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters( $\text{\AA}^2$ ) for  $\text{NiF}_2(\text{py})_4$ .

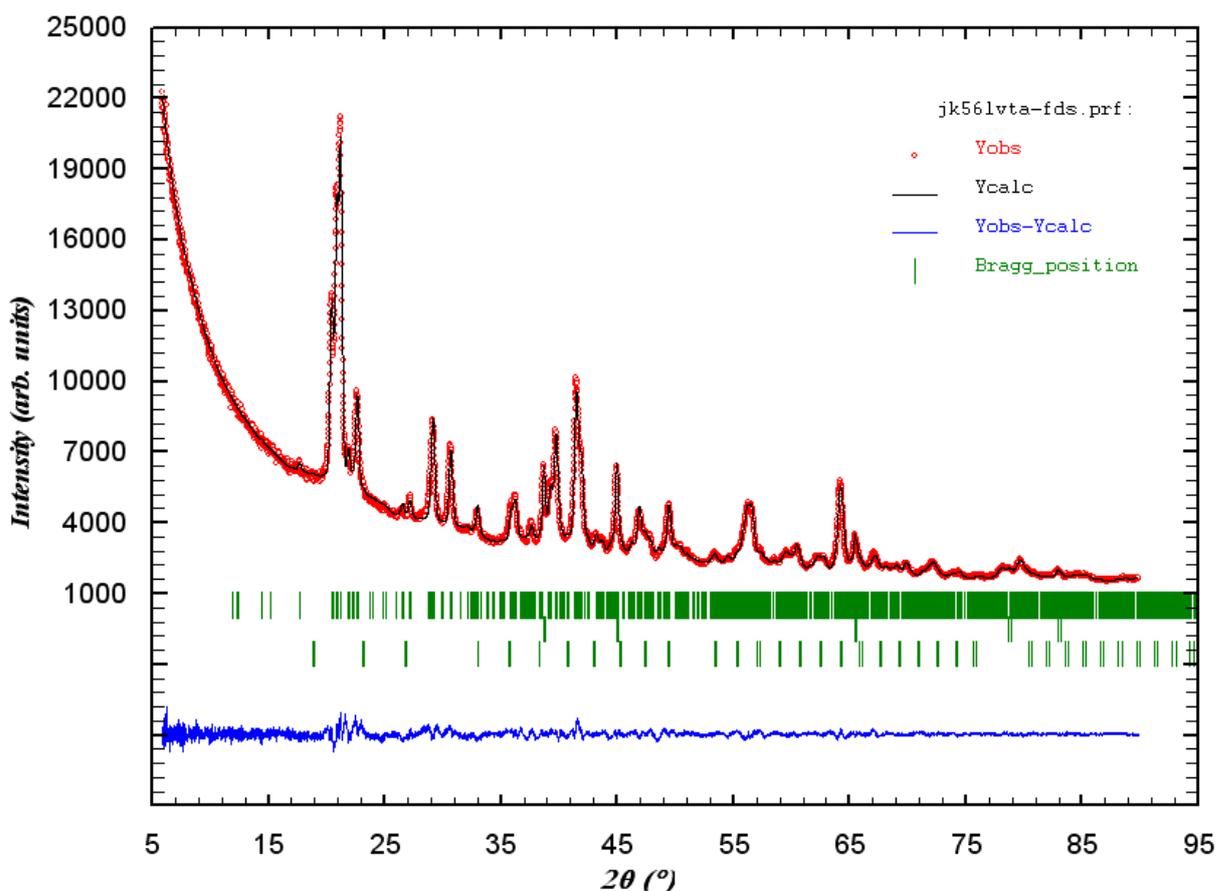
**A.5. [MnF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>][SiF<sub>5</sub>(py)]**

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> F <sub>7</sub> MnN <sub>5</sub> Si	
Formula weight	611.53	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c (15)	
Unit cell dimensions	$a = 21.4549(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.3397(5)$ Å	$\beta = 98.648(5)^\circ$ .
	$c = 11.9769(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2626.70(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.546 g/cm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.623 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1248	
Crystal size	0.31 x 0.23 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.44 to 25.99°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 12, -11 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	5582 [R(σ) = 0.0287]	
Independent reflections	2590 [R(int) = 0.0207]	
Completeness to theta = 25.99 °	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.86917	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2590 / 0 / 180	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0752	
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0776	
Largest diff. peak and hole	0.272 and -0.330 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tab. A.5.1.** Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [MnF<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>][SiF<sub>5</sub>(py)].

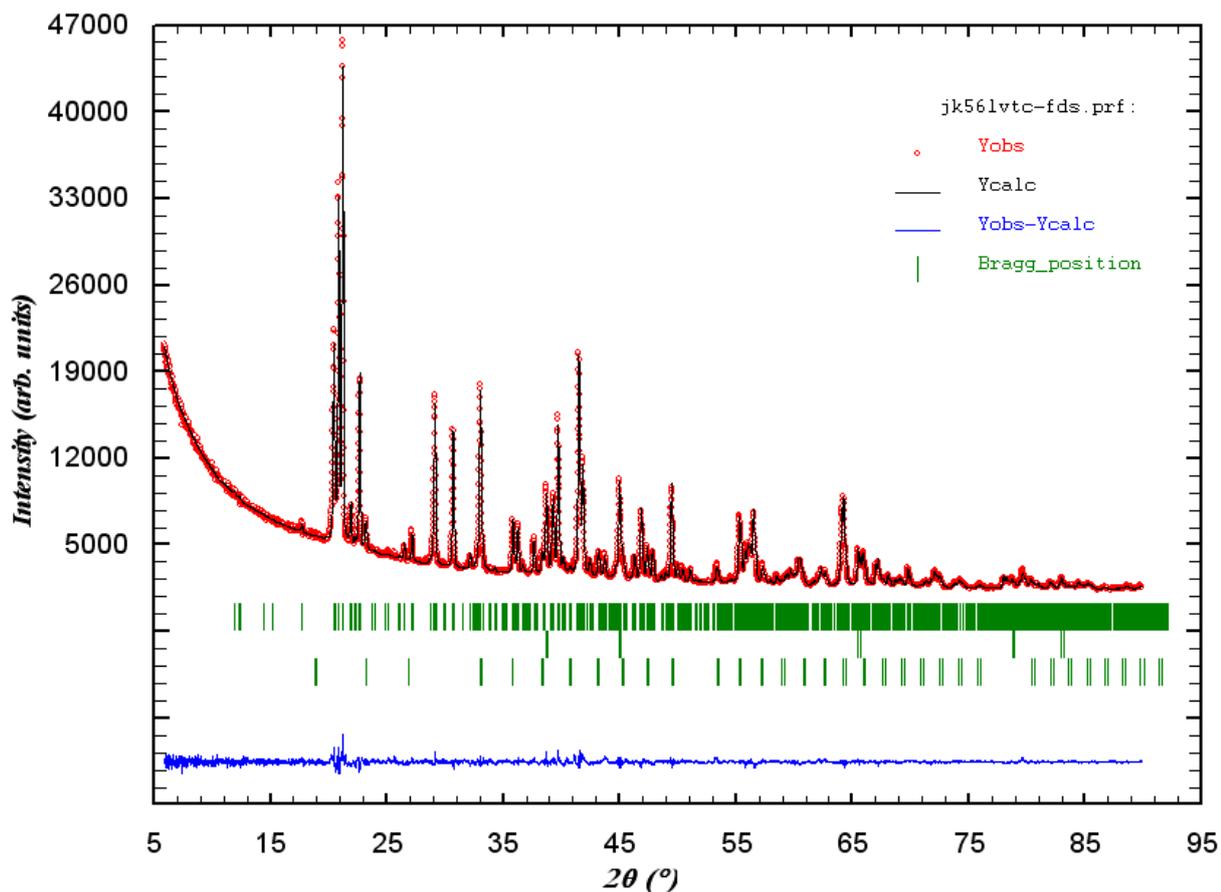
<i>Atom</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C11	0.32541(9)	0.1041(2)	0.2095(2)	0.0258(4)
H11	0.3380	0.0526	0.1511	0.031*
C12	0.35174(9)	0.0789(2)	0.3198(2)	0.0305(4)
H12	0.3810	0.0101	0.3369	0.037*
C13	0.3347(1)	0.1555(2)	0.4050(2)	0.0348(5)
H13	0.3529	0.1420	0.4814	0.042*
C14	0.2906(1)	0.2522(2)	0.3767(2)	0.0331(5)
H14	0.2779	0.3059	0.4336	0.040*
C15	0.26522(9)	0.2699(2)	0.2648(2)	0.0273(4)
H15	0.2342	0.3351	0.2463	0.033*
C21	0.17014(9)	0.0183(2)	-0.0841(2)	0.0263(4)
H21	0.1998	0.0138	-0.1356	0.032*
C22	0.12283(9)	-0.0726(2)	-0.0920(2)	0.0301(4)
H22	0.1191	-0.1370	-0.1492	0.036*
C23	0.08078(9)	-0.0685(2)	-0.0152(2)	0.0317(5)
H23	0.0484	-0.1315	-0.0177	0.038*
C24	0.08635(9)	0.0287(2)	0.0657(2)	0.0310(4)
H24	0.0580	0.0333	0.1193	0.037*
C25	0.13401(9)	0.1184(2)	0.0664(2)	0.0256(4)
H25	0.1373	0.1864	0.1203	0.031*
F1	0.19999(5)	0.3716(1)	0.04510(9)	0.0262(2)
Mn1	1/4	1/4	0	0.0196(1)
N10	0.28282(7)	0.1983(1)	0.1809(2)	0.0234(3)
N20	0.17607(7)	0.1135(1)	-0.0064(2)	0.0222(3)
C31	-0.01920(9)	0.5893(2)	0.1547(2)	0.0247(4)
H31	-0.0328	0.5428	0.0870	0.030*
C32	-0.0199(1)	0.7227(2)	0.1515(2)	0.0316(5)
H32	-0.0339	0.7670	0.0828	0.038*
C33	0	0.7912(3)	1/4	0.0358(7)
H33	0	0.8831	1/4	0.043*
F2	0.02263(7)	0.3361(1)	0.12313(9)	0.0401(3)
F3	-0.07528(6)	0.3391(1)	0.1899(1)	0.0389(3)
F4	0	0.1671(1)	1/4	0.0325(4)
N30	0	0.5228(2)	1/4	0.0201(4)
Si1	0	0.32786(6)	1/4	0.0224(2)

**Tab. 5.2.** Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for  $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ .

Anhang B. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{MF}_6$ 

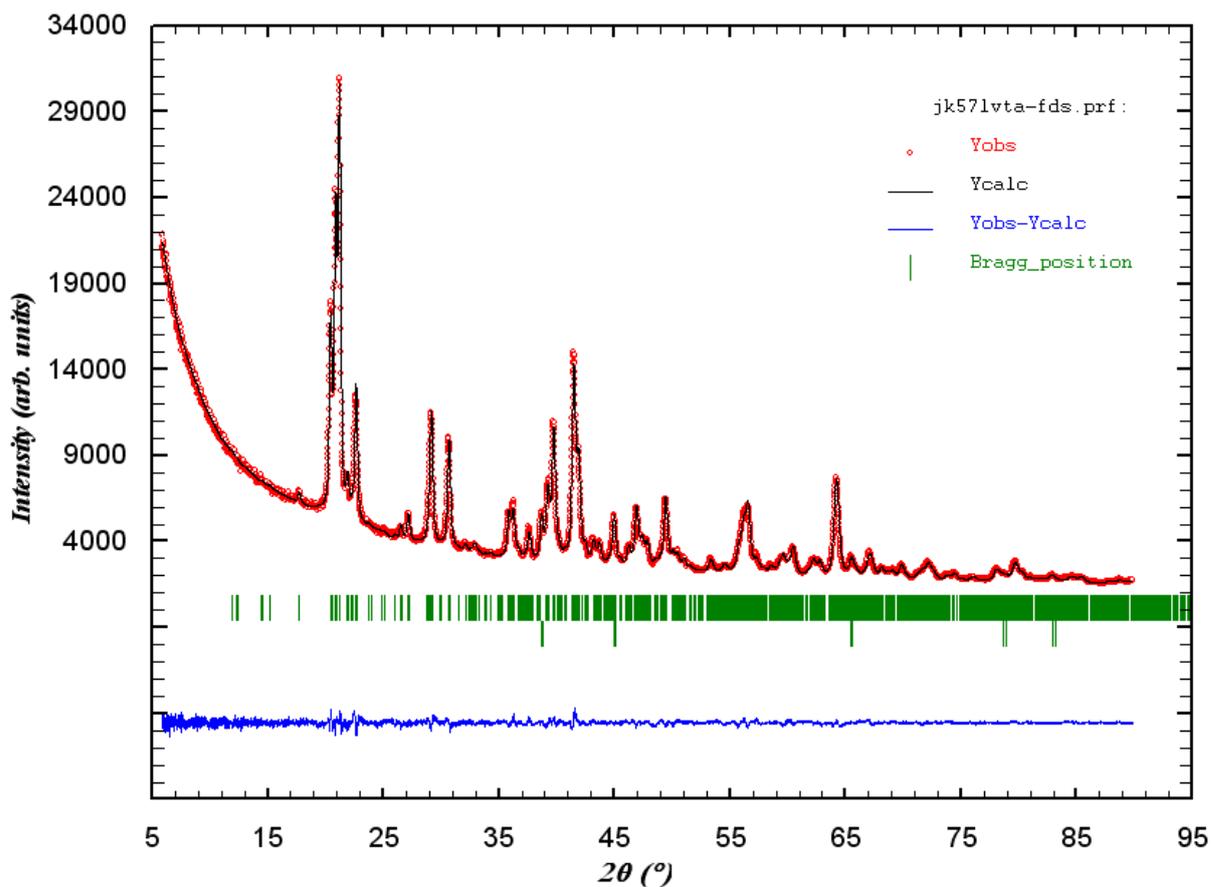
Summenformel	$\beta\text{-Li}_3\text{VF}_6$	LiF	$\text{V}_2\text{O}_3$
Raumgruppe	$C2/c$ (15)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Ia\bar{3}$ (206)
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 14.4087(8)$ $b = 8.6930(3)$ $c = 10.0604(4)$ $\beta = 95.703(3)$	$a = 4.0301(1)$  $\alpha = 90$	$a = 9.398(1)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	77.8	20.6	1.6
Anzahl Profilpunkte		6532	
Anzahl verfeinerter Parameter		46	
$R_{\text{wp}}$		2.51	
$R_{\text{exp}}$		1.49	
S		1.68	

**Abb. und Tab. B.1.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 6 hergestellten  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff.



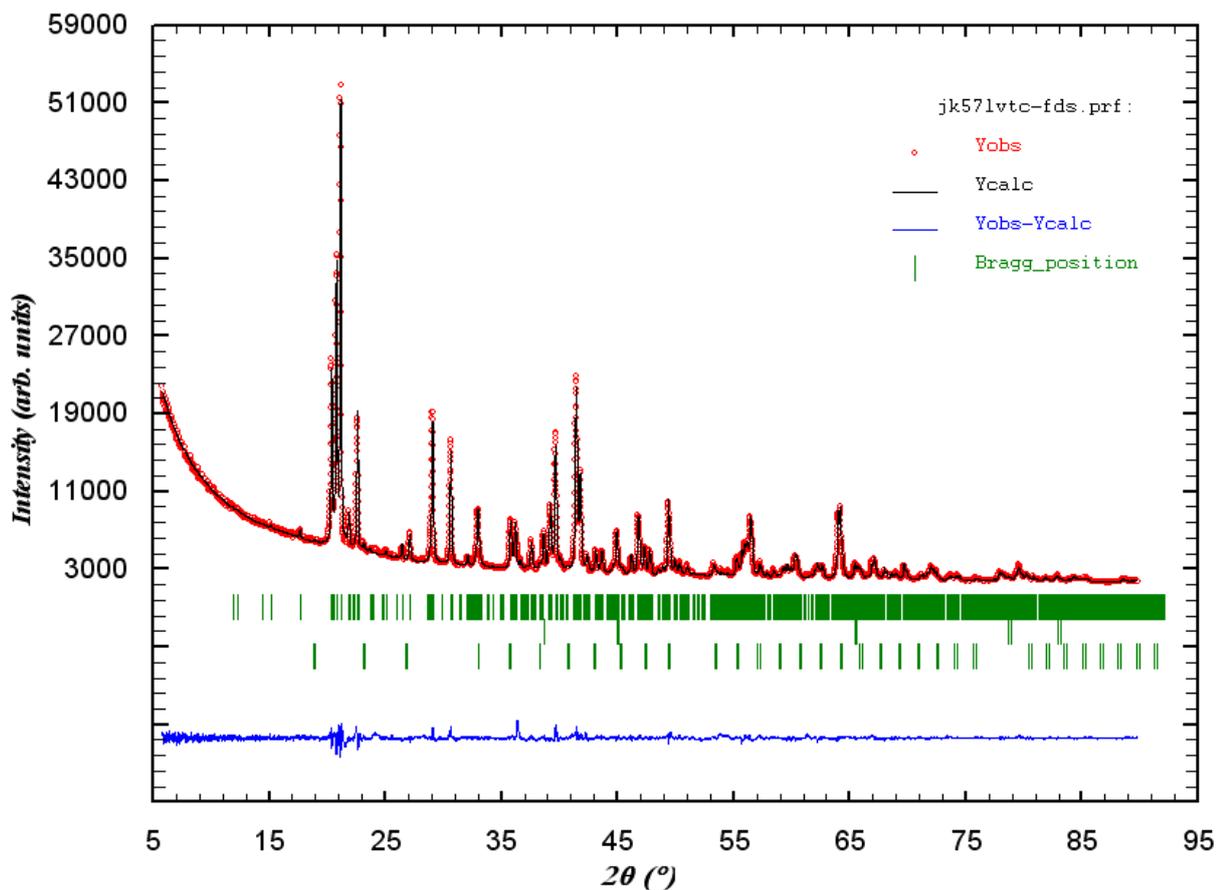
Summenformel	$\beta$ -Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>	LiF	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Raumgruppe	C2/c (15)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Ia\bar{3}$ (206)
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 14.4066(3)$ $b = 8.6897(2)$ $c = 10.0676(2)$ $\beta = 95.8340(8)$	$a = 4.0276(1)$  $\alpha = 90$	$a = 9.3898(2)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	77.3	12.6	10.1
Anzahl Profilpunkte		6532	
Anzahl verfeinerter Parameter		62	
R <sub>wp</sub>		2.69	
R <sub>exp</sub>		1.49	
S		1.80	

**Abb. und Tab. B.2.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 6 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 600 °C unter Stickstoff.



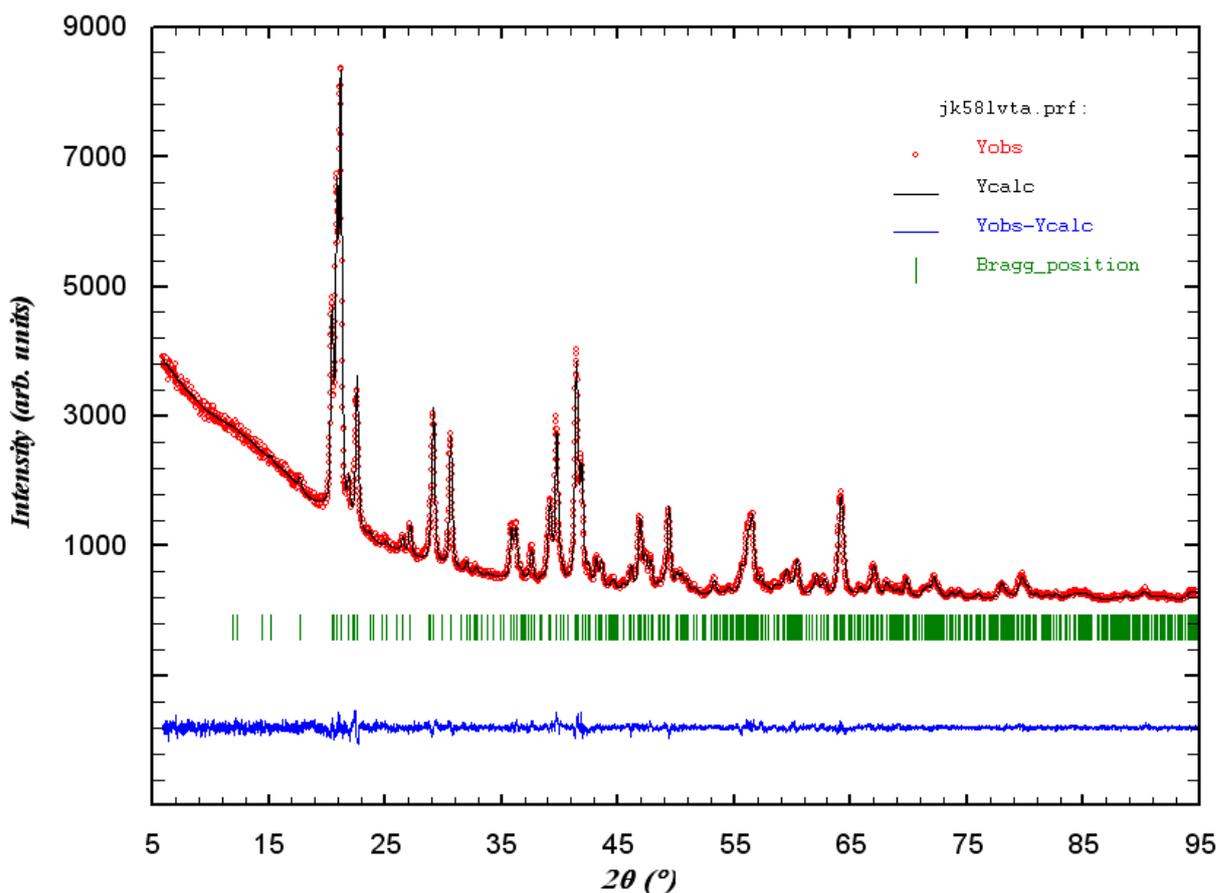
Summenformel	$\beta$ -Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>	LiF
Raumgruppe	<i>C2/c</i> (15)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
Kristallsystem	monoklin	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 14.4125(4)$ $b = 8.6911(2)$ $c = 10.0613(2)$ $\beta = 95.698(2)$	$a = 4.0294(1)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	93.1	6.9
Anzahl Profilpunkte		6532
Anzahl verfeinerter Parameter		48
R <sub>wp</sub>		2.21
R <sub>exp</sub>		1.45
S		1.52

**Abb. und Tab. B.3.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 9 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff.



Summenformel	$\beta$ -Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>	LiF	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Raumgruppe	C2/c (15)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)	<i>Ia</i> $\bar{3}$ (206)
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 14.4237(3)$ $b = 8.6989(2)$ $c = 10.0780(2)$ $\beta = 95.812(1)$	$a = 4.0314(2)$  $\alpha = 90^\circ$	$a = 9.3992(5)$  $\alpha = 90^\circ$
Phasenanteil (m.-%)	88.8	7.0	4.2
Anzahl Profilpunkte		6532	
Anzahl verfeinerter Parameter		60	
R <sub>wp</sub>		3.35	
R <sub>exp</sub>		1.44	
S		2.32	

**Abb. und Tab. B.4.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 9 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 600 °C unter Stickstoff.

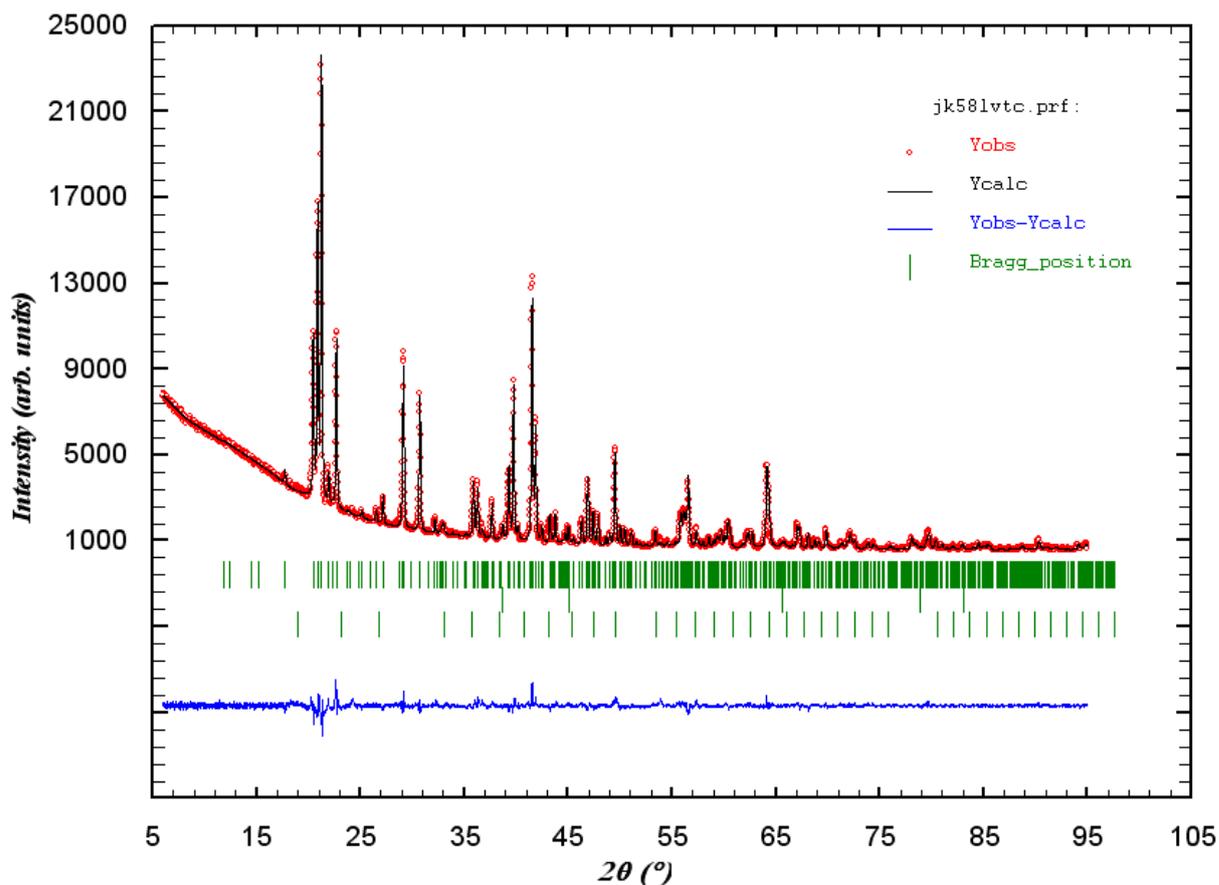


Summenformel	$\beta$ -Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>
Raumgruppe	C2/c (15)
Kristallsystem	monoklin
Gitterparameter (Å, °)	a = 14.420(1) b = 8.6848(8) c = 10.066(1) β = 95.586(2)
Phasenanteil (m.-%)	100
Anzahl Profilpunkte	4807
Anzahl verfeinerter Parameter	55
R <sub>wp</sub>	3.95
R <sub>exp</sub>	3.16
S	1.25

**Abb. B5. und Tab. B.5.1.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff.

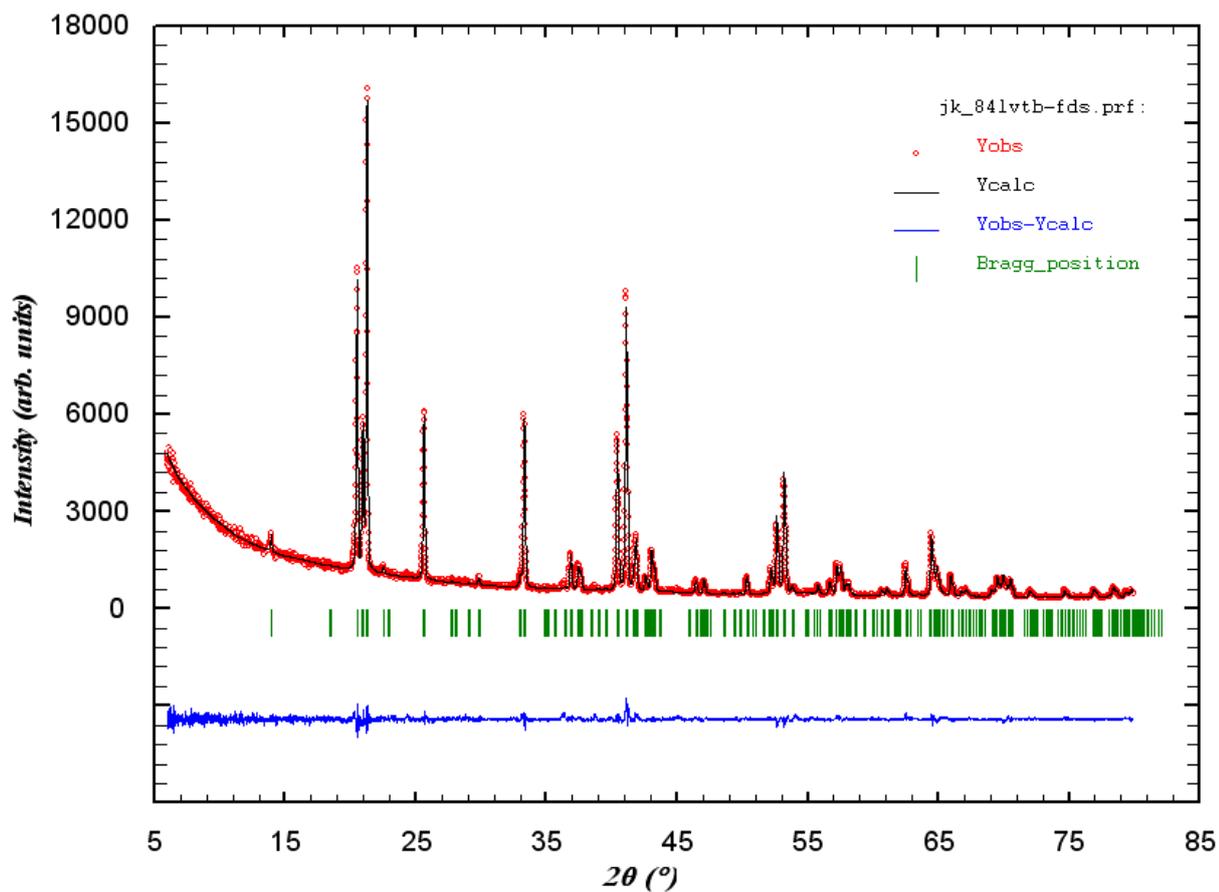
<i>Atom</i>	<i>Mult., Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub>/Å<sup>2</sup></i>	<i>occ.</i>
V1		0	0	0	1.86(9)	0.500
V2		0.3384(2)	0.0001(1)	-0.7067(2)	1.16(5)	1.000
Li1		0	0.19190	1/4	1	0.500
Li2		0.2014	0.1437	0.4296	1	1.000
Li3		0.1681	0.2936	0.0494	1	1.000
Li4		0.4776	0.1501	0.4695	1	1.000
Li5		0.3586	0.3507	0.2293	1	1.000
F1		0.0884(9)	0.333(2)	0.1940(13)	1.9(4)	1.000
F2		0.2317(8)	0.337(2)	0.895(1)	1.1(3)	1.000
F3		0.1008(7)	0.344(2)	0.687(1)	0.1(3)	1.000
F4		0.2490(4)	-0.017(2)	0.3402(5)	0.7(2)	1.000
F5		-0.0794(9)	0.164(2)	0.564(1)	1.4(4)	1.000
F6		0.0737(9)	0.1670(20)	0.426(1)	1.5(4)	1.000
F7		0.0797(4)	0.487(2)	0.9377(6)	1.3(2)	1.000
F8		0.2418(9)	0.334(2)	0.3870(13)	1.34(4)	1.000
F9		0.0742(4)	-0.004(3)	0.67168(54)	2.1(2)	1.000

**Tab. B.5.2.** Atomlagen, Debye-Waller-Faktoren und Besetzungszahlen aus der Rietveld-Verfeinerung von monoklinem  $\beta$ -Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>. Die Li-Positionen wurden nicht mit verfeinert, sondern der Literatur (PDF-Karte [83-1433]) entnommen.<sup>[22]</sup> Das Produkt wurde durch Zersetzung eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors dargestellt. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff.



Summenformel	$\beta$ -Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>	LiF	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c (15)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)	<i>Ia</i> $\bar{3}$ (206)
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	<i>a</i> = 14.394(1) <i>b</i> = 8.6828(3) <i>c</i> = 10.0598(4) $\beta$ = 95.845(1)	<i>a</i> = 4.0239(3)  $\alpha$ = 90 °	<i>a</i> = 9.3810(3)  $\alpha$ = 90 °
Phasenanteil (m.-%)	96.8	2.8	0.4
Anzahl Profilpunkte		4807	
Anzahl verfeinerter Parameter		46	
R <sub>wp</sub>		4.09	
R <sub>exp</sub>		2.21	
S		1.85	

**Abb. und Tab. B.6.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei 600 °C unter Stickstoff.

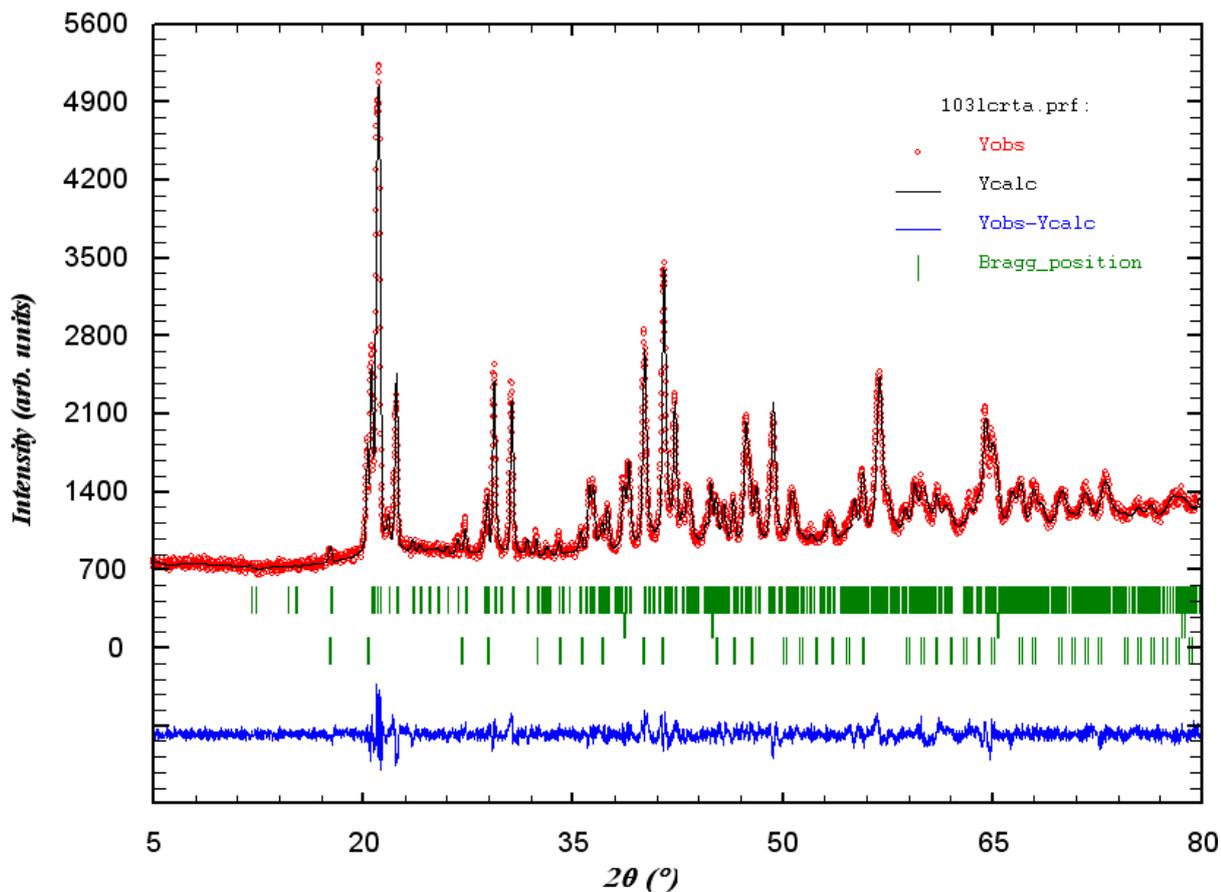


<b>Summenformel</b>	<b><math>\alpha</math>-<math>\text{Li}_3\text{VF}_6</math></b>
Raumgruppe	$Pna2_1$ (33)
Kristallsystem	orthorhombisch
Gitterparameter ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ )	$a = 9.6061(3)$ $b = 8.4903(3)$ $c = 5.0373(2)$ $\beta = 90.000$
Phasenanteil (m.-%)	100
Anzahl Profilpunkte	5763
Anzahl verfeinerter Parameter	65
$R_{\text{wp}}$	4.21
$R_{\text{exp}}$	3.00
S	1.40

**Abb. B7. und Tab. B.7.1.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung aus der Rietveld-Verfeinerung von orthorhombischem  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ . Das Produkt wurde durch Zersetzung eines im Verhältnis  $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 30$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors erhalten. Die Zersetzung erfolgte für 2 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  unter Stickstoff, anschließend wurde auf Raumtemperatur abgeschreckt.

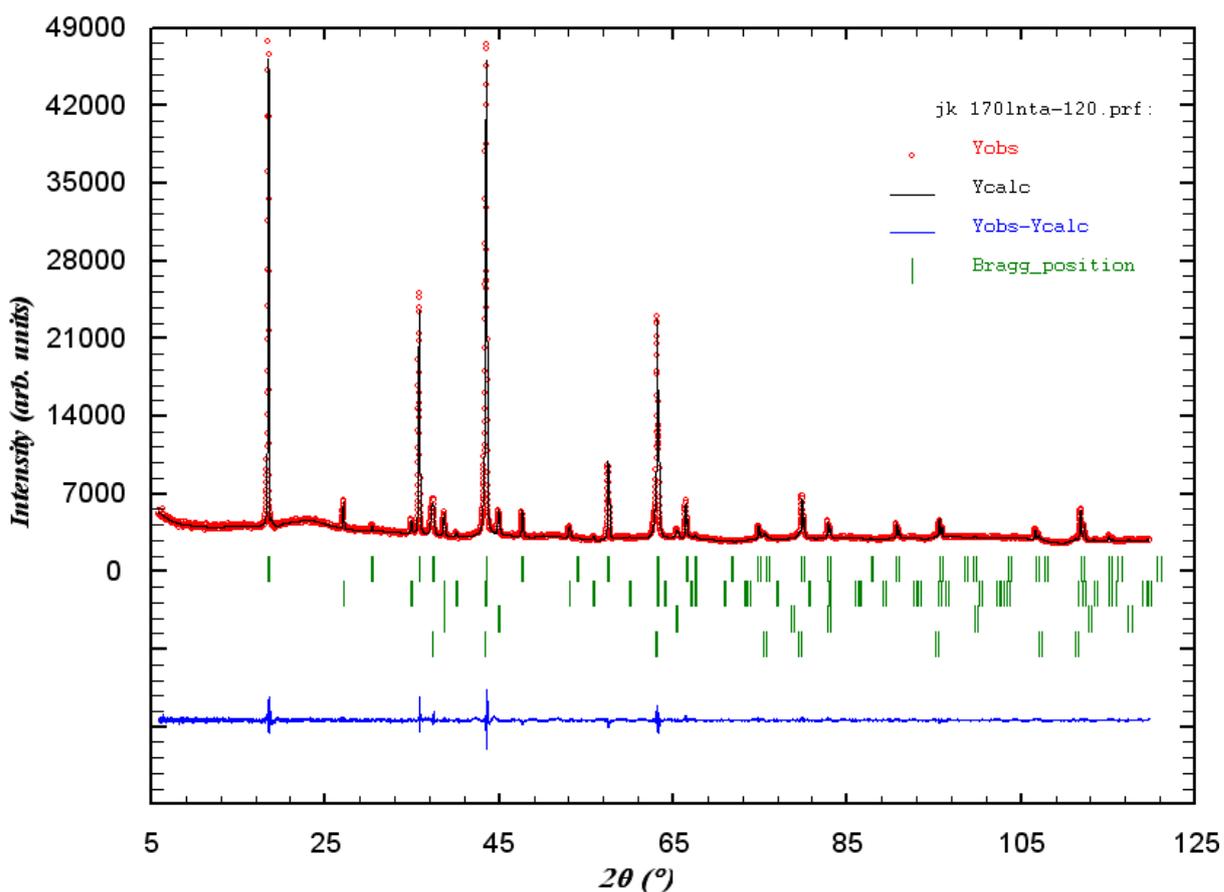
<i>Atom</i>	<i>Mult., Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub>/Å<sup>2</sup></i>	<i>occ.</i>
V1		0.1293(4)	0.2413(5)	0.04095(247)	1.9(5)	1.000
F1		0.2353(8)	0.0633(6)	0.18007(306)	2.4(4)	1.000
F2		0.0207(8)	0.241(1)	0.3616(8)	0.9(4)	1.000
F3		0.2402(9)	0.234(2)	0.717(3)	2.6(4)	1.000
F4		0.0264(9)	0.4198(9)	0.872(4)	0.6(3)	1.000
F5		0.2570(7)	0.3892(9)	0.213(1)	1.5(3)	1.000
F6		0.0154(2)	0.088(1)	0.864(4)	0.8(3)	1.000
Li1		0.37529	0.34902	0.50727	1	1.000
Li2		0.10546	0.45729	0.49687	1	1.000
Li3		0.35387	0.54574	0.00235	1	1.000

**Tab. B.7.2.** Atomlagen, Besetzungszahlen und Debye-Waller-Faktoren für orthorhombisches  $\alpha$ -Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>. Die Li-Positionen wurden nicht mit verfeinert, sondern der Literatur (PDF-Karte [22-1137]) entnommen.<sup>[20]</sup> Das Produkt wurde durch Zersetzung eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li<sub>3</sub>VF<sub>6</sub>-Precursors erhalten. Die Zersetzung erfolgte für 2 Stunden bei 700 °C unter Stickstoff, anschließend wurde auf Raumtemperatur abgeschreckt.



Summenformel	$\beta$ - $\text{Li}_3\text{CrF}_6$	$\text{LiF}$	$\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{F}_{12}$
Raumgruppe	$C2/c$ (15)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Ia\bar{3}d$ (230)
Kristallsystem	monoklin	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 14.429(1)$ $b = 8.6051(7)$ $c = 10.0387(8)$ $\beta = 94.564(3)$	$a = 4.0378(7)$  $\alpha = 90^\circ$	$a = 12.345(1)$  $\alpha = 90^\circ$
Phasenanteil (m.-%)	84.3	10.8	4.9
Anzahl Profilpunkte		5763	
Anzahl verfeinerter Parameter		81	
$R_{wp}$		3.72	
$R_{exp}$		2.90	
S		1.28	

**Abb. und Tab. B.8.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von monoklinem  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ . Das Produkt wurde durch Zersetzung eines im Verhältnis  $\text{Li}:\text{Cr}:\text{F} = 3 : 1 : 30$  hergestellten  $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ -Precursors erhalten. Die Zersetzung erfolgte für 4 Stunden bei  $700^\circ\text{C}$  unter Stickstoff, anschließend wurde auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Anhang C. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MF}_4$ 

Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$	$\text{NiO}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3176(1)$	$a = 4.0334(1)$	$a = 4.6558(4)$ $c = 3.0840(3)$	$a = 4.1744(2)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	81.0	9.0	2.0	8.0
Anzahl Profilpunkte	8839			
Anzahl verfeinerter Parameter	90			
$R_{\text{wp}}$	2.40			
$R_{\text{exp}}$	1.65			
S	1.45			

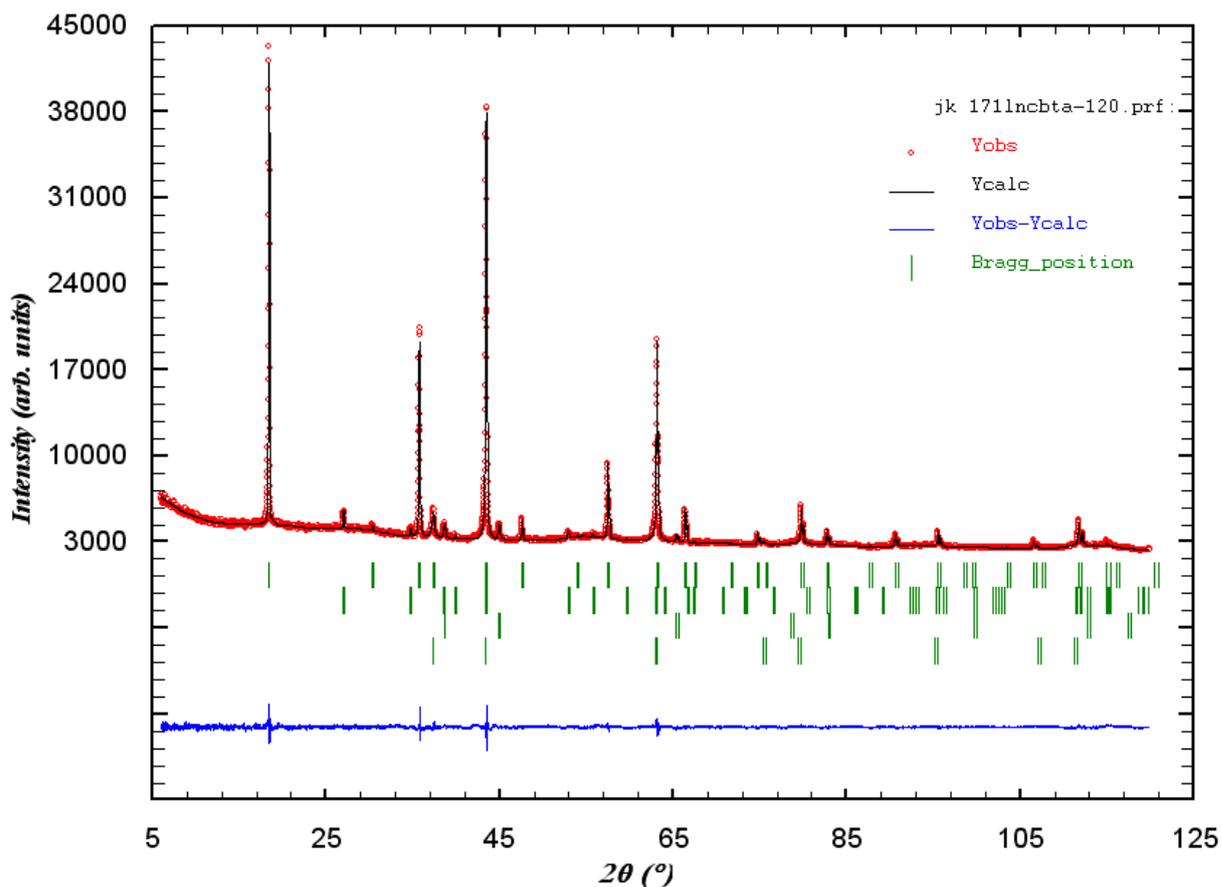
Abb. C.1. und Tab. C.1.1. Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  aus der Darstellung über die Carbonatroute.

---

<i>Atom</i>	<i>Mult., Wyck.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub>/Å<sup>2</sup></i>	<i>occ.</i>
Ni1	8a	1/8	1/8	1/8	1.4(2)	0.00386(5)
Ni2	16d	1/2	1/2	1/2	0.35(2)	0.03781(5)
F1	32e	0.25602(6)	0.25641(6)	0.25641(6)	3.05(3)	0.16667

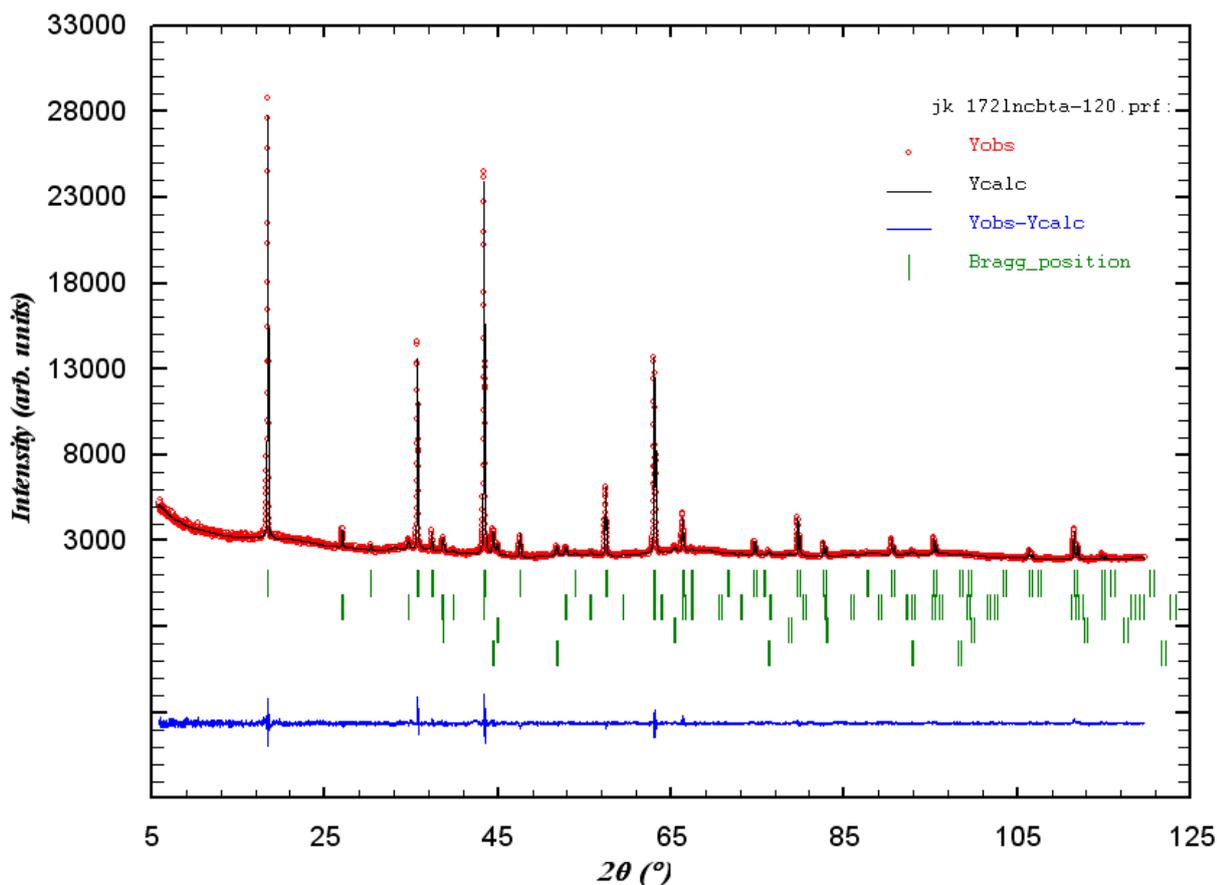
---

**Abb. und Tab. C.1.2.** Atomlagen, Debye-Waller-Faktoren und Besetzungszahlen aus der Rietveld-Verfeinerung für über die Carbonatrouten dargestelltes  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ . Die Verfeinerung erfolgte nur mit Ni. Die Besetzung mit Li errechnet sich gemäß  $\text{occ}(\text{Li1}) = 0.041\bar{6} - \text{occ}(\text{Ni1})$  und  $\text{occ}(\text{Li2}) = 0.08\bar{3} - \text{occ}(\text{Ni2})$ .



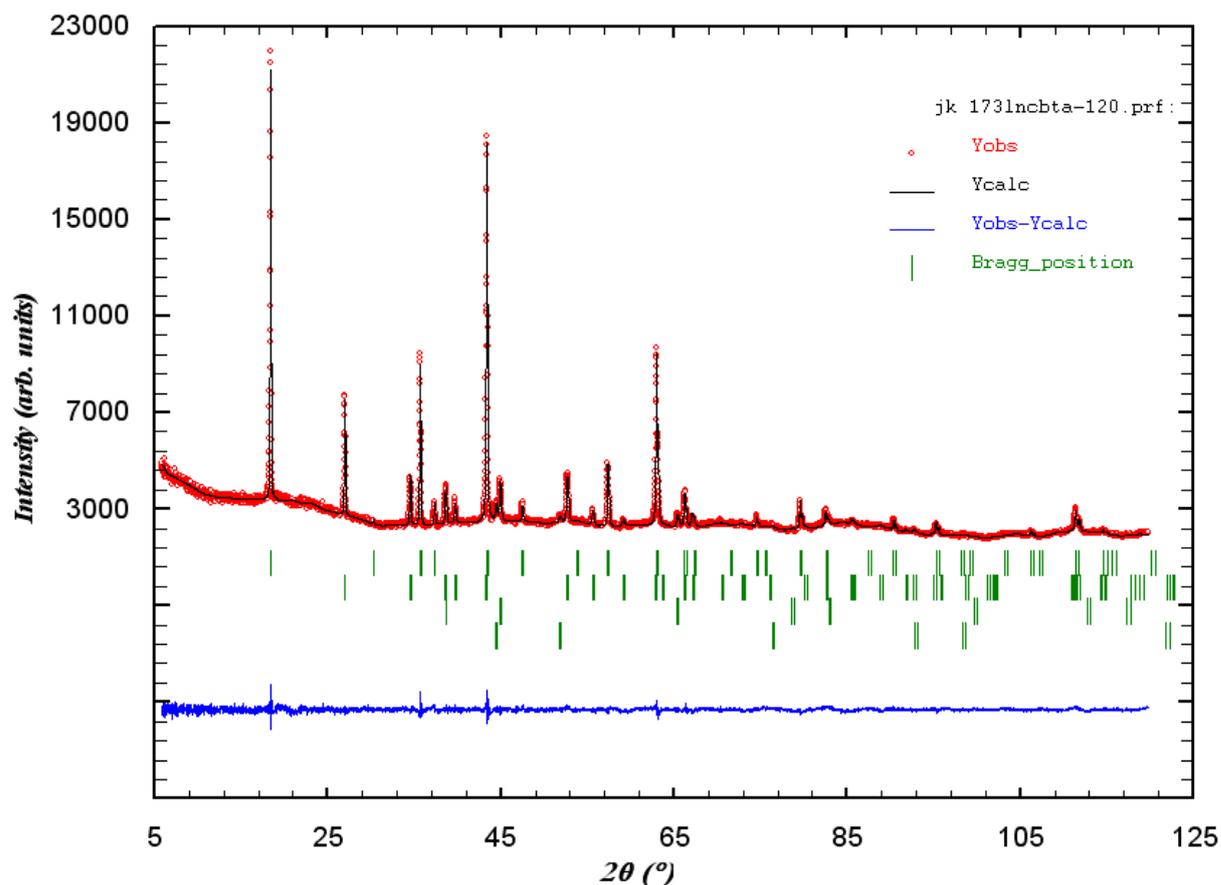
Summenformel	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$	$\text{NiO}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3224(1)$	$a = 4.0323(2)$	$a = 4.6605(3)$ $c = 3.0969(5)$	$a = 4.1753(4)$
	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$	$\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	86.75	6.3	1.2	5.7
Anzahl Profilpunkte			8839	
Anzahl verfeinerter Parameter			64	
$R_{wp}$			2.18	
$R_{exp}$			1.67	
S			1.31	

Abb. und Tab. C.2. Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_4$  aus der Darstellung über die Carbonatroute.



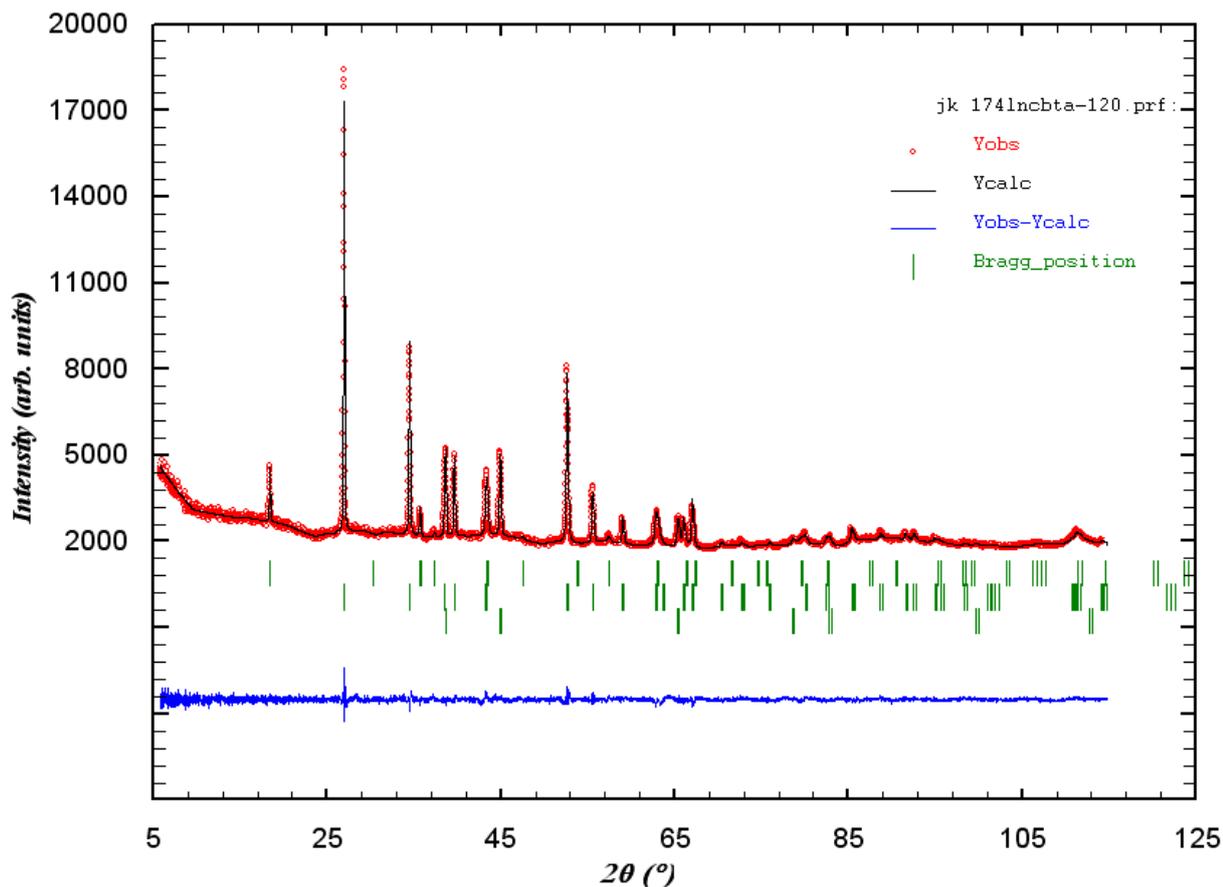
Summenformel	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3223(1)$  $\alpha = 90$	$a = 4.0328(3)$  $\alpha = 90$	$a = 4.6648(4)$ $c = 3.1199(5)$  $\alpha = 90$	$a = 3.5288(2)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	92.4	2.7	1.9	3.0
Anzahl Profilpunkte				8839
Anzahl verfeinerter Parameter				79
$R_{\text{wp}}$				2.41
$R_{\text{exp}}$				1.96
S				1.23

**Abb. und Tab. C.3.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$  aus der Darstellung über die Carbonatroute.



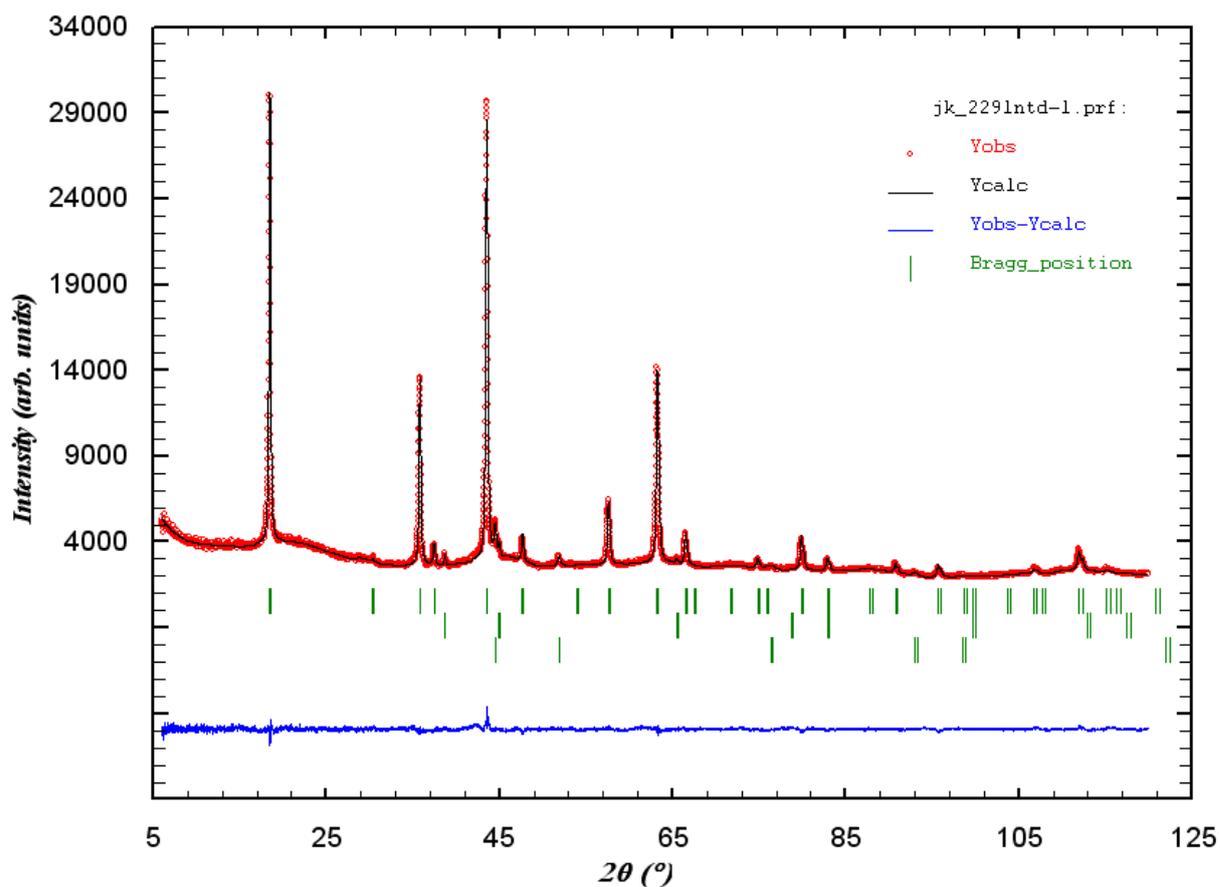
Summenformel	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3396(2)$  $\alpha = 90$	$a = 4.0328(2)$  $\alpha = 90$	$a = 4.6716(2)$ $c = 3.1220(2)$  $\alpha = 90$	$a = 3.5261(3)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	73.0	16.9	9.0	1.1
Anzahl Profildpunkte	8839			
Anzahl verfeinerter Parameter	87			
$R_{wp}$	2.29			
$R_{exp}$	1.94			
S	1.18			

Abb. und Tab. C.4. Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$  aus der Darstellung über die Carbonatrouten.



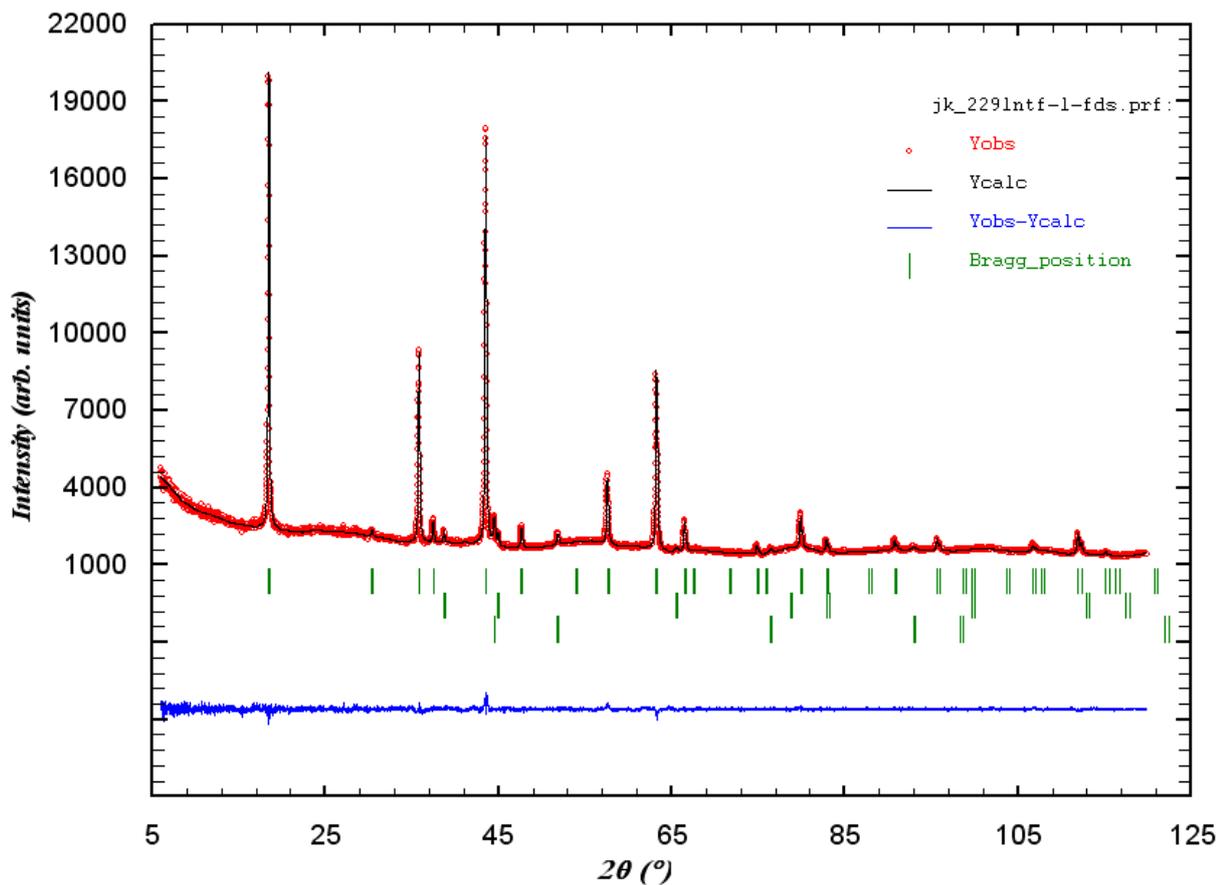
Summenformel	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{F}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3378(5)$  $\alpha = 90$	$a = 4.0336(2)$  $\alpha = 90$	$a = 4.6752(2)$ $c = 3.1283(1)$  $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	14.9	36.7	48.4
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		70	
$R_{\text{wp}}$		2.40	
$R_{\text{exp}}$		2.08	
S		1.16	

Abb. und Tab. C.5. Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{F}_4$  aus der Darstellung über die Carbonatroute.



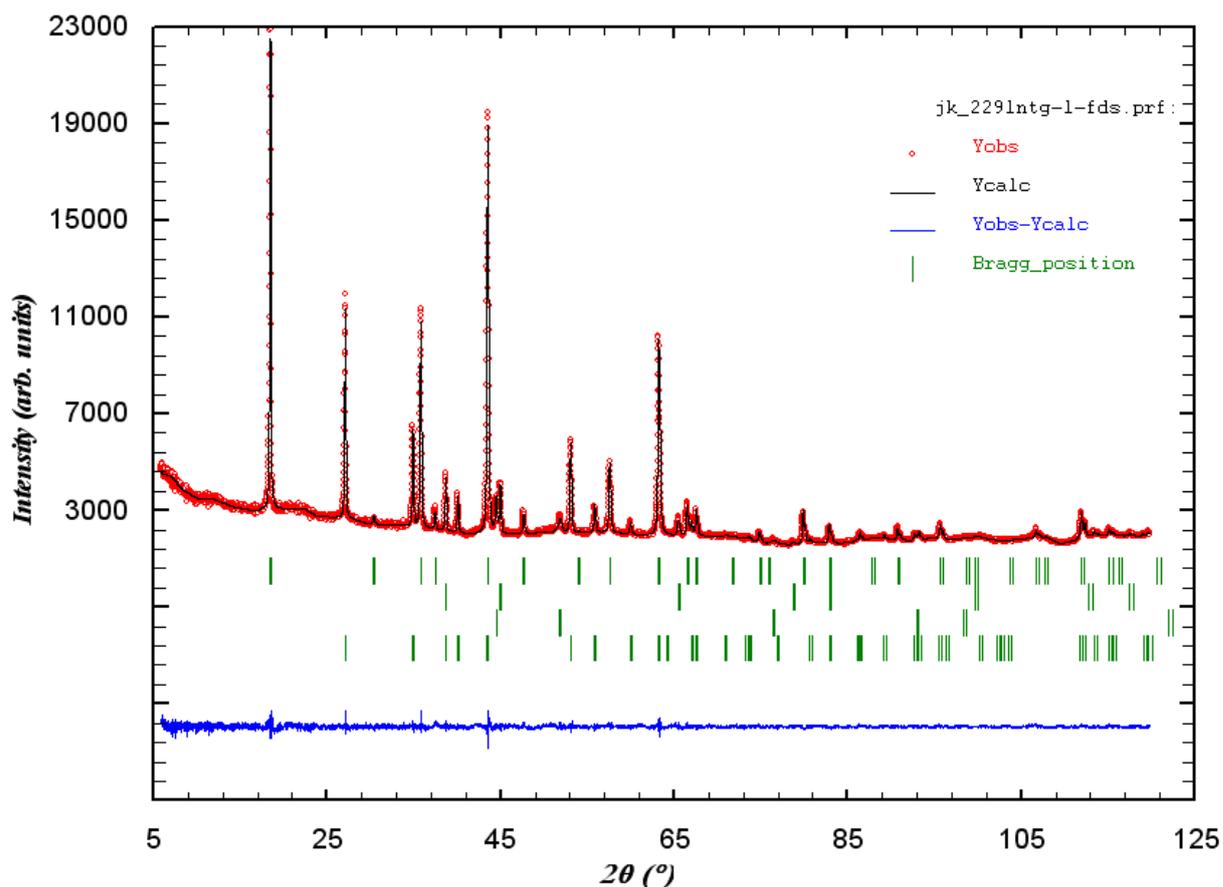
Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3131(2)$ $\alpha = 90$	$a = 4.0298(3)$ $\alpha = 90$	$a = 3.5232(5)$ $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	96.0	2.2	1.8
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		61	
$R_{\text{wp}}$		2.25	
$R_{\text{exp}}$		1.80	
S		1.25	

**Abb. und Tab. C.6.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.



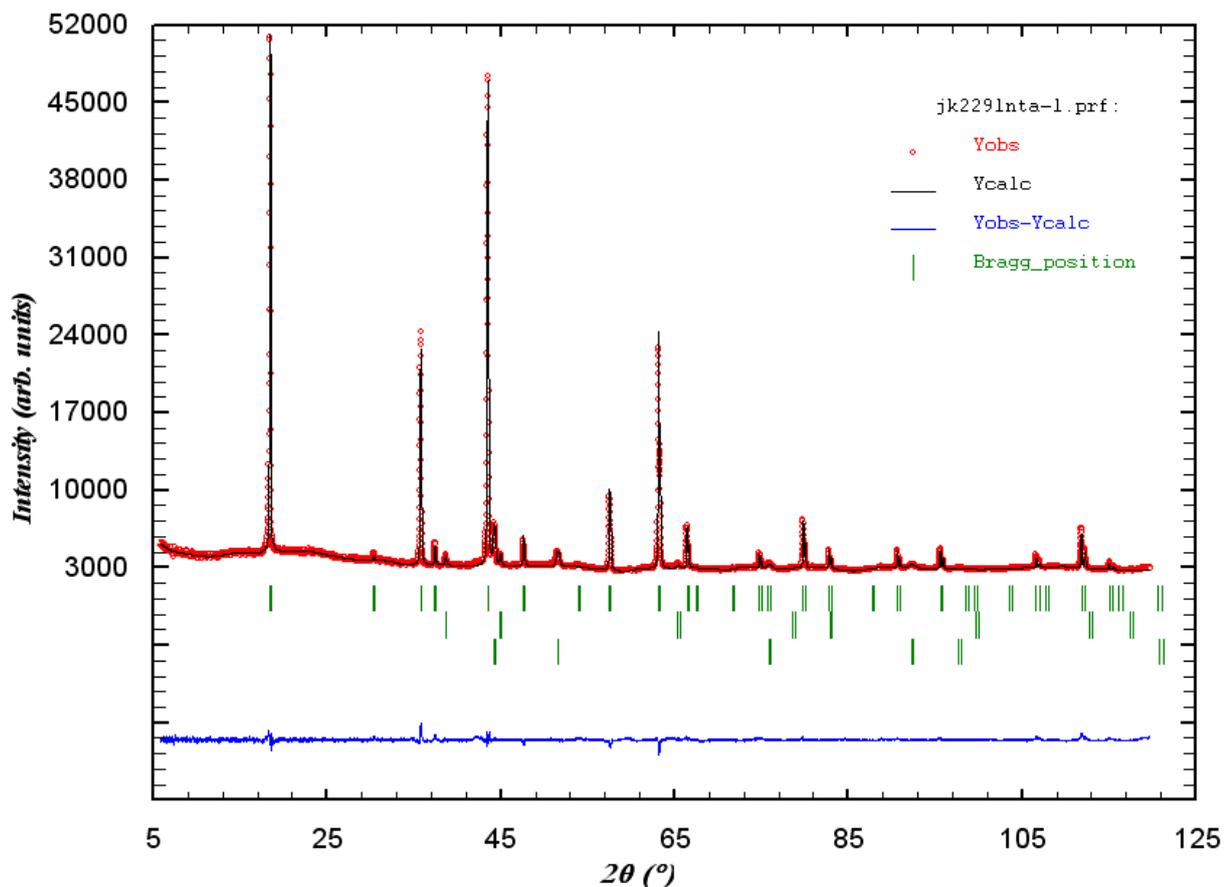
Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3134(2)$ $\alpha = 90$	$a = 4.0289(9)$ $\alpha = 90$	$a = 3.5246(5)$ $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	94.2	3.3	2.5
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		78	
$R_{\text{wp}}$		2.30	
$R_{\text{exp}}$		2.22	
S		1.04	

**Abb. und Tab. C.7.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 40 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.



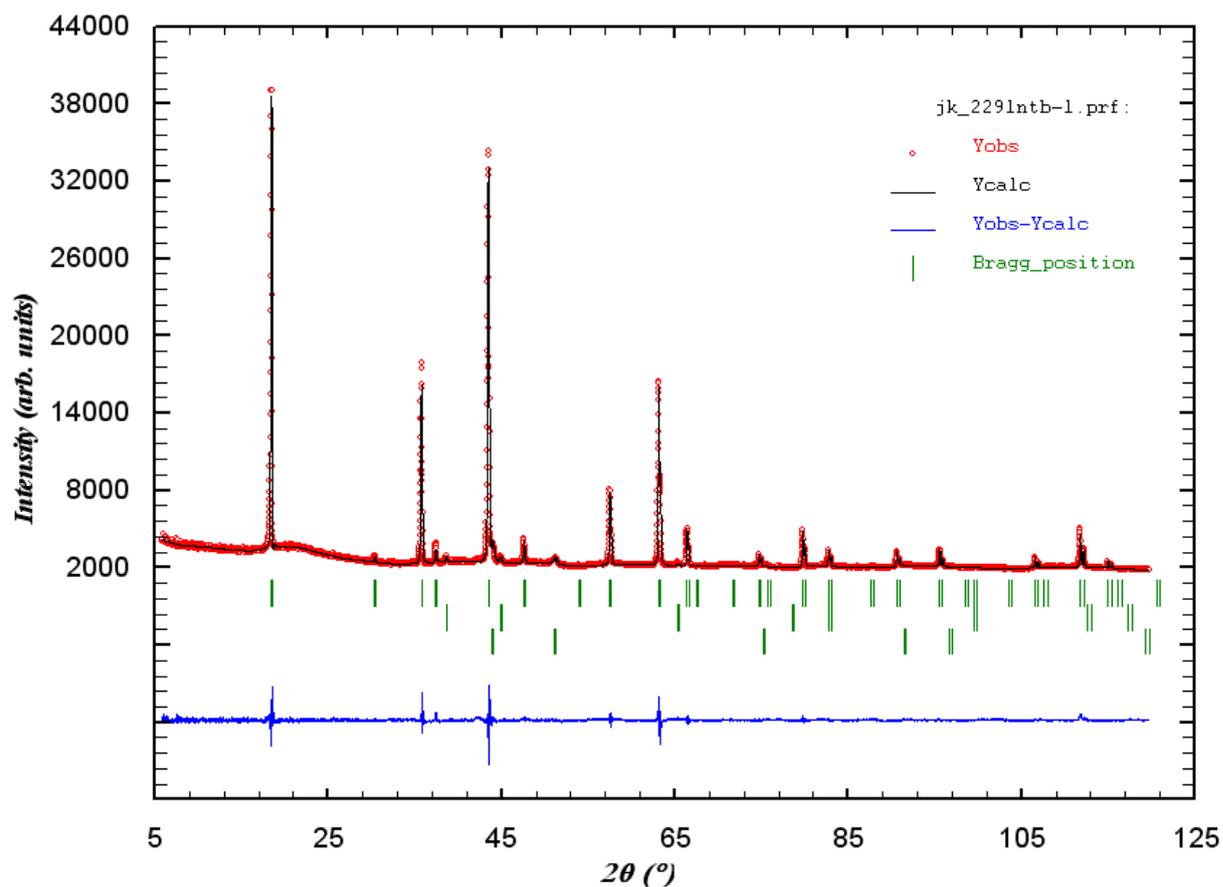
Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{NiF}_2$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$P4_2/mnm$ (136)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	tetragonal	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3140(1)$	$a = 4.0301(2)$	$a = 4.6537(1)$ $c = 3.0832(1)$	$a = 3.5243(4)$
Phasenanteil (m.-%)	$\alpha = 90$ 74.0	$\alpha = 90$ 9.4	$\alpha = 90$ 14.6	$\alpha = 90$ 2.00
Anzahl Profilpunkte				8839
Anzahl verfeinerter Parameter				93
$R_{wp}$				2.23
$R_{exp}$				2.02
S				1.10

**Abb. und Tab. C.8.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersatzung für 100 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.



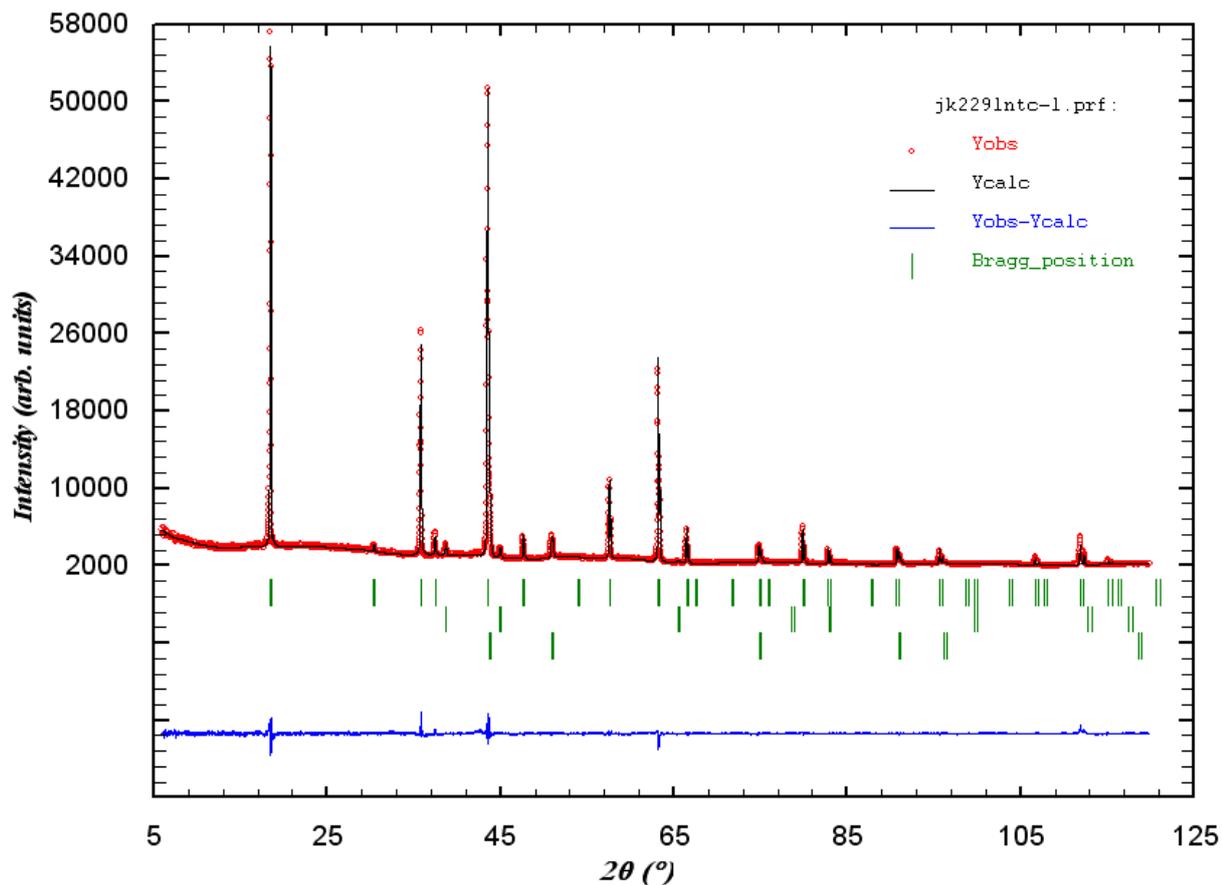
Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3179(1)$ $\alpha = 90$	$a = 4.0321(3)$ $\alpha = 90$	$a = 3.5443(5)$ $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	92.4	3.5	4.1
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		61	
$R_{\text{wp}}$		2.50	
$R_{\text{exp}}$		1.66	
S		1.51	

**Abb. und Tab. C.9.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 4 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.



Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3205(1)$ $\alpha = 90$	$a = 4.035(1)$ $\alpha = 90$	$a = 3.5696(2)$ $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	95.2	1.4	3.4
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		56	
$R_{\text{wp}}$		3.21	
$R_{\text{exp}}$		1.94	
S		1.66	

**Abb. und Tab. C.10.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 40 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.



Summenformel	$\text{Li}_2\text{NiF}_4$	$\text{LiF}$	$\text{Ni}$
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (227)	$Fm\bar{3}m$ (225)	$Fm\bar{3}m$ (225)
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Gitterparameter (Å, °)	$a = 8.3151(1)$ $\alpha = 90$	$a = 4.031(1)$ $\alpha = 90$	$a = 3.5841(2)$ $\alpha = 90$
Phasenanteil (m.-%)	89.7	5.2	5.1
Anzahl Profilpunkte		8839	
Anzahl verfeinerter Parameter		68	
$R_{wp}$		2.70	
$R_{exp}$		1.79	
S		1.51	

**Abb. und Tab. C.11.** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 100 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff. Der Precursor wurde aus  $\text{LiOtBu}$  und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in Ethanol dargestellt.

## 8. ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

**Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1	a) Elementarzelle des orthorhombischen $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ . b) Ansicht der Kanäle entlang der $c$ -Achse.....	3
Abb. 2	Kristallstruktur von monoklinem $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ .....	4
Abb. 3	a) Elementarzelle und b) Kettenstruktur von $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ .....	5
Abb. 4	Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .....	6
Abb. 5	Schema der Darstellung von HS- $\text{AlF}_3$ .....	8
Abb. 6	Schema der Darstellung von a) $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ und b) $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ .....	9
Abb. 7	Mögliche Reaktionswege zur Darstellung von $\text{Li}_3\text{VF}_6$ , ausgehend von $\text{V}(\text{acac})_3$ .....	9
Abb. 8	Pulverdiffraktogramme unterschiedlicher $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren.....	21
Abb. 9	Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_3\text{VF}_6$ bei 400 °C und 600 °C.....	23
Abb. 10	Röntgenpulverdiffraktogramm von orthorhombischem $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ .....	24
Abb. 11	Abnahme der Halbwertsbreite mit der Temperatur.....	25
Abb. 12	REM-SE-Aufnahmen von monoklinem $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ , dargestellt durch Zersetzung bei 400 °C für 4 h.....	26
Abb. 13	REM-SE-Aufnahmen von monoklinem $\beta$ - $\text{Li}_3\text{VF}_6$ , dargestellt durch Zersetzung bei 600 °C für 4 h.....	27
Abb. 14	$^1\text{H}$ NMR-Spektren des $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors in a) deuteriertem Methanol und b) $\text{D}_2\text{O}$ .....	29
Abb. 15	$^{19}\text{F}$ NMR-Spektren des $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors in a) deuteriertem Methanol und b) $\text{D}_2\text{O}$ .....	30
Abb. 16	ATR-FTIR-Spektren von $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursoren im mittleren IR-Bereich von 550 - 4000 $\text{cm}^{-1}$ .....	31
Abb. 17	Vergleich der IR-Spektren von a) Precursor und b) $\text{Li}_3\text{VF}_6$ im fernen Infrarotbereich.....	33
Abb. 18	a) Kristallgemisch unter dem Mikroskop b) Verwachsungen bei den grünen Kristallen.....	36
Abb. 19	Struktur der Verbindungen a) $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ und b) $[(\text{pyH})\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{SiF}_6$ .....	38
Abb. 20	Besetzung der Elementarzelle von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ mit $\text{VF}_2(\text{py})_4$ -Baueinheiten.....	38
Abb. 21	$^1\text{H}$ - und H,H-COSY-NMR-Spektrum von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ .....	40
Abb. 22	FT-IR-Spekten von $[\text{VF}_2(\text{py})_4]\text{BF}_4$ , gemessen als CsCl-Pressling.....	41

Abb. 23	NMR-Spektren der roten Kristalle. a) $^{19}\text{F}$ b) $^{51}\text{V}$ c) H,H-COSY-Spektrum.....	43
Abb. 24	Molekülstrukturen von a) $\text{V}(\text{acac})\text{F}_2(\text{py})_2$ und b) $\text{VF}_3(\text{py})_3$ .....	44
Abb. 25	FT-IR-Spektren der roten Kristalle, gemessen als CsCl-Pressling .....	45
Abb. 26	a) Struktur von $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ . b) Besetzung der Elementarzelle mit $\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -Oktaedern der Verbindung $[\text{V}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ .....	46
Abb. 27	$[\text{VF}_4(\text{py})_2]^-$ -Einheit in $[(\text{pyH})\text{VF}_4(\text{py})_2] \cdot \text{EtOH}$ .....	47
Abb. 28	Schema der Fluorolyse von $\text{V}(\text{acac})_3$ mit HF.....	49
Abb. 29	TG/DTA des $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors unter Stickstoff von Raumtemperatur bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ .....	50
Abb. 30	Röntgenpulverdiffraktogramm von monoklinem $\text{Li}_3\text{CrF}_6$ , dargestellt durch Zersetzung eines $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$ -Precursors bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ .....	52
Abb. 31	Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren.....	55
Abb. 32	Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren, dargestellt aus $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in $\text{Et}_2\text{O}$ .....	56
Abb. 33	Pulverdiffraktogramme von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren, dargestellt aus $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ .....	57
Abb. 34	Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff .....	58
Abb. 35	Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von Precursoren aus dem System $\text{Fe}(\text{OEt})_3/\text{EtOH}$ .....	59
Abb. 36	Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff .....	61
Abb. 37	Pulverdiffraktogramme nach der Zersetzung von $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursoren bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoff. ....	61
Abb. 38	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in $\text{EtOH}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors .....	63
Abb. 39	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in $\text{Et}_2\text{O}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors.....	64
Abb. 40	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors .....	65
Abb. 41	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ in $\text{EtOH}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors.....	66
Abb. 42	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors.....	67
Abb. 43	TG/DTA eines aus $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ in $\text{Et}_2\text{O}$ hergestellten $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ -Precursors .....	67
Abb. 44	Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_2\text{MnF}_5$ , hergestellt durch Zersetzung eines aus $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellten Precursors bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ .....	68
Abb. 45	a) Struktur der Verbindung $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ und b) Besetzung der Elementarzelle von $[\text{MnF}_2(\text{py})_4][\text{SiF}_5(\text{py})]$ mit $\text{MnF}_2(\text{py})_4$ - und $\text{SiF}_5\text{N}$ -Oktaedern .....	71
Abb. 46	Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursoren .....	77
Abb. 47	Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte eines aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ hergestellten $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors .....	79

Abb. 48	Pulverdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte eines aus $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ hergestellten $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Precursors.....	79
Abb. 49	Lösemittelabhängigkeit bei der Precursorsynthese und Ergebnisse der Zersetzung unterschiedlicher Precursoren (10h, $400^\circ\text{C}$ ) zu $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .....	80
Abb. 50	REM-SE-Bilder einer $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ -Probe aus der Zersetzung des Precursors für 2 h bei $400^\circ\text{C}$ .....	82
Abb. 51	a) Struktur von $\text{NiF}_2 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ b) Besetzung der Elementarzelle .....	83
Abb. 52	$\text{NiF}_2(\text{py})_4$ -Kristall unter dem Mikroskop .....	84
Abb. 53	$\text{K}_{2-x}\text{Li}_x\text{CoF}_4$ , nach 10h Temperung bei $640^\circ\text{C}$ unter Stickstoff.....	89
Abb. 54	In-situ-XRD-Messung einer stöchiometrischen Mischung von $\text{LiF}$ und $\text{NiF}_2$ ( $\text{LiF} : \text{NiF}_2 = 2 : 1$ ) .....	91
Abb. 55	In-situ-XRD-Messung einer stöchiometrischen Mischung von $\text{LiF}$ und $\text{CoF}_2$ ( $\text{LiF} : \text{CoF}_2 = 2 : 1$ ).....	92
Abb. 56	In-situ-XRD-Messung einer Mischung von $\text{LiF}$ (90 mol%) und $\text{CoF}_2$ (10 mol%) .....	92
Abb. 57	Berechnete freie Energie $\Delta G$ (kJ/mol) der Bildung von $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ bei 1000 K aus den binären Fluoriden als Funktion von $x$ .....	93
Abb. B.1.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 6$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	119
Abb. B.2.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 6$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	120
Abb. B.3.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 9$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	121
Abb. B.4.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 9$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	122
Abb. B.5.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 30$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	123
Abb. B.6.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis $\text{Li} : \text{V} : \text{F} = 3 : 1 : 30$ hergestellten $\text{Li}_3\text{VF}_6$ -Precursors.....	125
Abb. B.7.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von orthorhombischem $\alpha\text{-Li}_3\text{VF}_6$ .....	126
Abb. B.8.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von monoklinem $\beta\text{-Li}_3\text{CrF}_6$ .....	128
Abb. C.1.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	129
Abb. C.2.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute. ....	131

Abb. C.3.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatrouten. ....	132
Abb. C.4.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatrouten. ....	133
Abb. C.5.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatrouten. ....	134
Abb. C.6.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 4 Stunden bei 400 °C .....	135
Abb. C.7.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 40 Stunden bei 400 °C .....	136
Abb. C.8.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 100 Stunden bei 400 °C .....	137
Abb. C.9.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 4 Stunden bei 680 °C .....	138
Abb. C.10.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 40 Stunden bei 680 °C .....	139
Abb. C.11.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorzersetzung für 100 Stunden bei 680 °C .....	140

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1	CHO-Gehalte der Produkte aus der Umsetzung von V(acac) <sub>3</sub> mit HF-Lösungen .....	18
Tab. 2	CHO-Gehalte ausgewählter Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursoren .....	20
Tab. 3	Durch Rietveld-Verfeinerung erhaltene Phasengehalte.....	23
Tab. 4	Kristallitgrößen von monoklinem Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur .....	25
Tab. 5	Kristallisationsansätze mit dem Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursor .....	35
Tab. 6	Bindungsabstände und Bindungswinkel für [VF <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> und [(pyH)VF <sub>2</sub> (Py) <sub>4</sub> ]SiF <sub>6</sub> .....	39
Tab. 7	Einkristalline Verbindungen und daraus ableitbare Vanadiumspezies im Precursor .....	48
Tab. 8	CHO-Gehalte der Li <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub> -Precursoren abhängig von Edukt und Lösemittel ..	54
Tab. 9	Ergebnisse der Elementaranalyse für die Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.....	62
Tab. 10	Kristallisationsansätze mit Li <sub>3</sub> MF <sub>6</sub> -Precursoren.....	70
Tab. 11	CHO-Gehalte der Produkte aus der Umsetzung von Ni(acac) <sub>2</sub> bzw. Ni(OAc) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O mit HF-Lösung.....	75
Tab. 12	CHO-Gehalte nach ausgewählter Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> -Precursoren .....	76
Tab. 13	Phasenzusammensetzung für Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> in Abhängigkeit von Temperatur und Haltezeit .....	81
Tab. 14	Phasenzusammensetzung der Produkte beim Cobalt-Einbau in die Struktur von Li <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> .....	87
Tab. 15	Gitterparameter für Li <sub>2</sub> Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> F <sub>4</sub> und (Ni,Co)F <sub>2</sub> -Phasen der Zusammensetzung x = 0 - 4 .....	88
Tab. 16	Ansatzgrößen zur Darstellung der Spinelle Li <sub>2</sub> Ni <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> F <sub>4</sub> aus den Carbonaten .....	108
Tab. A.1.1.	Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [VF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> ..	109
Tab. A.1.2.	Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> ) for [VF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> .....	110

Tab. A.2.1.	Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [(pyH)VF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]SiF <sub>6</sub> .....111
Tab. A.2.2.	Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> ) for [(pyH)VF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]SiF <sub>6</sub> .....112
Tab. A.3.1.	Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [V(acac) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> .....113
Tab. A.3.2.	Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> ) for [V(acac) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub> .....114
Tab. A.4.1.	Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für NiF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> .....115
Tab. A.4.2.	Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> ) for NiF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> .....116
Tab. A.5.1.	Strukturparameter und Daten der Strukturverfeinerung für [MnF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ][SiF <sub>5</sub> (py)] .....117
Tab. A.5.2.	Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å <sup>2</sup> ) for [MnF <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ][SiF <sub>5</sub> (py)] .....118
Tab. B.1.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 6 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....119
Tab. B.2.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 6 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....120
Tab. B.3.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 9 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....121
Tab. B.4.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 9 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....122
Tab. B.5.1.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....123
Tab. B.5.2.	Atomlagen, Debye-Waller-Faktoren und Besetzungszahlen aus der Rietveld-Verfeinerung von monoklinem β-Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> .....124
Tab. B.6.	Ergebnis der Rietveldanalyse des Zersetzungsproduktes eines im Verhältnis Li : V : F = 3 : 1 : 30 hergestellten Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> -Precursors.....125
Tab. B.7.1.	Ergebnis der Rietveldanalyse von orthorhombischem α-Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> .....126
Tab. B.7.2.	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung aus der Rietveld-Verfeinerung von orthorhombischem α-Li <sub>3</sub> VF <sub>6</sub> .....127
Tab. B.8.	Ergebnis der Rietveldanalyse von monoklinem β-Li <sub>3</sub> CrF <sub>6</sub> .....128

Tab. C.1.1.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	129
Tab. C.1.2.	Atomlagen, Debye-Waller-Faktoren und Besetzungszahlen aus der Rietveld-Verfeinerung für über die Carbonatroute dargestelltes $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ .....	130
Tab. C.2.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	131
Tab. C.3.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	132
Tab. C.4.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	133
Tab. C.5.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.72}\text{Co}_{0.28}\text{F}_4$ aus der Darstellung über die Carbonatroute.....	134
Tab. C.6.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 4 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff .....	135
Tab. C.7.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 40 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff .....	136
Tab. C.8.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 100 Stunden bei 400 °C unter Stickstoff. ....	137
Tab. C.9.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 4 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff .....	138
Tab. C.10.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 40 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff. ....	139
Tab. C.11.	Ergebnis der Rietveldanalyse von $\text{Li}_2\text{NiF}_4$ , dargestellt durch Precursorersetzung für 100 Stunden bei 680 °C unter Stickstoff .....	140



## 9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. O. Besenhard, *Carbon* **1976**, *14* (2), 111-15.
- [2] D. Guerard, A. Herold, *Carbon* **1975**, *13* (4), 337 - 345.
- [3] R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 365 - 371.
- [4] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *359*, 1414.
- [5] L. F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 191.
- [6] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [7] A. S. Aricó, P. Bruce, B. Scrosati, J. - M. Tarascon, W. V. Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366.
- [8] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. - M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930.
- [9] J. Cabana , L. Monconduit , D. Larcher , M. R. Palacín, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E170 - E192.
- [10] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **1980**, *15*, 6, 783 - 789.
- [11] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3) 691 - 714.
- [12] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587.
- [13] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (10), 3633.
- [14] E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (15), 4990 - 4996.
- [15] J. Yamaki, ID. Gocheva, T. Doi, and S. Okada, The Electrochemical Society, 15th International Meeting on Lithium Batteries - IMLB 2010, Abstract 663.
- [16] E. Gonzalo, A. Kuhn, and F. García-Alvarado *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, 9, A1002 - A1006.
- [17] I. Gocheva, K. Chihara, S. Okada, J. Yamaki, Lithium Batteries Discussion 2011 - Electrode Materials - Archacon, France (extended abstract).
- [18] A. Basaa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Power Sources* **2012**, *207*, 160 - 165.
- [19] Komiya, Hirokazu; Nitta, Yoshiaki; Okamura, Kazuhiro, Secondary nonaqueous electrolyte batteries, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1999**, JP 11339800 A 19991210 (Patent).
- [20] J. H. Burns, A. C. Tennissen, G. D. Brunton, *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 225 - 230.
- [21] W. Massa, W. Ruedorff, *Z. Naturforsch. B* **1971**, *26* (12), 1216 - 18.

- [22] W. Massa, *Zeitschrift für Kristallographie* **1980**, *153* (3-4), 201 - 10.
- [23] J. Pebler, W. Massa, H. Lass, B. Ziegler, *J. Sol. Stat. Chem.* **1987**, *71*, 87 - 94.
- [24] W. Rüdorff, J. Kändler, D. Babel, *ZAAC* **1962**, *317* (5-6), 261 - 352.
- [25] J.-L. Fourquet, H. Duroy, M. Leblanc, G. Ferey, *J. Sol. Stat. Chem.* **1989**, *78*, 184 - 186.
- [26] W. Rüdorff, J. Kändler, *Naturwissenschaften* **1957**, *44*, 418.
- [27] L. A. Ol'khovaya, M. B. Ikrami, T. A. Nikolaeva, I. Y. Gracheva, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1989**, *34* (4), 566 - 568.
- [28] W. Klemm W. Brandt, R. Hoppe, *ZAAC* **1961**, *308*, 179 - 189.
- [29] P. Lacorre, J. Pannetier, *J. Sol. Stat. Chem.* **1989**, *79*, 1 - 11.
- [30] A. Kurtenacker, W. Finger, F. Hey, *ZAAC* **1933**, *211*, 83 - 97.
- [31] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4383 - 4386.
- [32] St. Wuttke, A. Vimont, J.-C- Lavaley, M. Daturi, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5113 - 5120.
- [33] M. Ahrens, G. Scholz, M. Feist, E. Kemnitz, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 798 - 806.
- [34] M. Ahrens, *Dissertation* **2008**, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [35] A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, *Journal of Power Sources* **2012**, *197*, 260 - 266.
- [36] J. Kohl, D. Wiedemann, S. Nakhal, P. Bottke, N. Ferro, T. Bredow, E. Kemnitz, M. Wilkening, P. Heitjans, M. Lerch, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15819 - 15827.
- [37] D. L. Deadmore, J. S. Machin, A. W. Allen, *J. Am. Ceram. Soc.* **1962**, *45*, 120 - 122.
- [38] Yu. N. Moskvich, B. I. Cherkasov, G. I. Dotsenko, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1979**, *20*, 348 - 57.
- [39] D. Weber, A. Stork, S. Nakhal, C. Wessel, C. Reimann, W. Hermes, A. Müller, T. Ressler, R. Pöttgen, T. Bredow, R. Dronskowski, M. Lerch, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6762 - 6766.
- [40] T. Ressler, *WINXAS v3.1* **2011**
- [41] D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (14), 3087 - 3102.
- [42] A. Johnson, G. W. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (5), 1419 - 1425.
- [43] P. M. Borodin, N. Kim Zao, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *16* (12), 1720 - 1722.
- [44] W. F. Finnelly, E. Wilson, A. Callender, M. D. Morris, L. W. Beck, *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 2572 - 2577.
- [45] Helmut Günzler, Harald Böck, *IR-Spektroskopie*, 2. Auflage, **1983**, Verlag Weinheim.

- [46] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 6. Auflage, **2009**, John Wiley & Sons.
- [47] S. N. Slabzhennikov, O. B. Ryabchenko, L. A. Kuarton, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34* (7), 551 - 553.
- [48] R. D. Hancock, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **1969**, *4*, 361 - 367.
- [49] R. B. Badachhape, G. Hunter, L. D. McCorry, J. L. Margrave, *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (5), 929 - 931.
- [50] C. Naulin, R. Bougon, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4155.
- [51] R. Becker, W. Sawodny, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28b*, 360 - 362.
- [52] D. A. Thornton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 173 - 249.
- [53] A. Dimitrov, J. Koch, S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5299 - 5301.
- [54] K. H. Jack, V. Gutmann, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 246 - 249.
- [55] S. J. Kavitha, K. Panchanatheswaran, J. N. Low, C. Glidewell, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1965 - m1967.
- [56] R. J. H. Clark, C. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1965**, *4* (3), 350 - 357.
- [57] H. Bonadeo, E. Silberman, *J. Mol. Spect.* **1969**, *32*, 214 - 221.
- [58] N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3811 - 3815.
- [59] J. Goubeau, W. Bues, *ZAAC* **1952**, *263*, 221 - 228.
- [60] B. Morosin, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 1354 - 1359.
- [61] R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, *J. Chem. Soc.* **1958**, *62*, 440 - 444.
- [62] J. von Hoene, R. G. Charles, W. M. Hickam, *J. Chem. Soc.* **1958**, *62*, 1098 - 1101.
- [63] A.K. Tyagi, J. Köhler, *Materials Research Bulletin* **2000**, *35*, 135 - 141.
- [64] A. Tressaud, J. Portier, S. Shearer-Turrell, J.- L. Dupin, P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2179 - 2186.
- [65] F. Schrötter, B. G. Müller, *ZAAC* **1993**, *619*, 1426 - 1430.
- [66] M. A. Hepworth, K. H. Jack, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 345.
- [67] M. Molinier, W. Massa, *J. Fluor. Chem.* **1992**, *57*, 139 - 146.
- [68] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 488.
- [69] J. W. Stout, S. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (21), 5279 - 5281.
- [70] W. Sawodny, K. N. Rau, W. Bolkart, *J. Fluor. Chem.* **1989**, *43*, 119 - 124.
- [71] M. A. Araya, F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5424 - 5428.

- [72] J. Glerup, C. E. Schäffer, J. Springborg, *Acta Chem. Scand.* **1978**, A32, 673 - 674.
- [73] C. Plitzko, G. Meyer, *ZAAC* **1996**, 622 (10), 1646 - 1650.
- [74] I. Wharf, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 3450 - 3454.
- [75] H. C. Clark, K. R. Dixon, J. G. Nicholson, *Inorg. Chem.* **1969**, 8 (3), 450 - 453.
- [76] V. A. Bain, R.C.G. Killean, M. Webster, *Acta Cryst. B* **1969**, B25, 156 - 159.
- [77] I. I. Kalinichenko, A. A. Knyazeva, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1966**, 169, (4), 887 - 889.
- [78] A. A.Knyazeva, I. I Kalinichenko, T. A. Degtyareva, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1967**, 12 (5), 1213 -1218.
- [79] J. Holzbock, W. Sawodny, L. Walz, *Zeitschrift für Kristallographie* **1997**, 212 (2), 115 - 120.
- [80] P. Halasyamani, M. J. Willis, C. L. Stern, K. R. Poeppelmeier, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, 240 (1-2), 109 - 115.
- [81] J. W. Stout, S. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (21), 5279 - 5281.
- [82] M. M. R. Costa, J. A. Paixão, M. J. M. de Almeida, L. C. R. Andrade, *Acta Cryst.* **1993**, B49, 591 - 599.
- [83] J. T. Hashagen, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (13), 2821 - 282.
- [84] R. C. Elder, *Inorg. Chem.* **1968**, 7 (11), 2316 - 2322.
- [85] K. Nakamoto, C. Udovich, J. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (13), 3973 - 3976.
- [86] D. Babel und E. Herdtweck, *ZAAC* **1982**, 487, 75 - 84.
- [87] L. I. Bryukvina, S. N. Pidgurskii, V. M. Khulugurov, *Russian Physics Journal*, **2005**, 48 (4), 436 - 437.
- [88] T. Bredow, A. R. Gerson, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 5194 - 5201.
- [89] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C.M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 571 - 573.
- [90] [http://www.crystal.unito.it/Basis\\_Sets](http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets)
- [91] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Science Forum* **2001**, 378 – 381, 118.
- [92] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A: Found. Cryst.* **2008**, 64, 112 - 122.
- [93] K. Brandenburg, Diamond 3.1b, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [94] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.

---

## PUBLIKATIONEN

### Publikationen in Fachzeitschriften

**Full Paper: Julia Kohl, Dennis Wiedemann, Suliman Nakhal, Patrick Bottke, Noel Ferro, Thomas Bredow, Erhard Kemnitz, Martin Wilkening, Paul Heitjans, Martin Lerch**

“Synthesis of ternary transition metal fluorides  $\text{Li}_3\text{MF}_6$  via a sol-gel route as candidates for cathode materials in lithium-ion batteries”

*J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15819 - 15827.

**Article: Julia Kohl, Suliman Nakhal, Noel Ferro, Patrick Bottke, Martin Wilkening, Thomas Bredow, Paul Heitjans, Martin Lerch**

“Low-temperature synthesis, characterization, and stability of spinel-type  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  and solid-solutions  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ ”

*Z. Allg. Anorg. Chem.*, eingereicht.

### Andere Beiträge

**Patent: Martin Schulz-Dobrick, Martin Lerch, Helmut Ehrenberg, Suliman Nakhal, Julia Koch, Frieder Scheiba, Markus Herklotz**

U.S. Pat. Appl. Publ. **2011**, US 20110227001 A1 20110922.

**Patent: M. Schulz-Dobrick, Martin Lerch, Helmut Ehrenberg, Suliman Nakhal, Julia Kohl, Frieder Scheiba, Markus Herklotz**

PCT Int. Appl. **2011**, WO 2011113921 A1 20110922.



## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Neue Wege zu ternären, nanoskaligen Übergangsmetallfluoriden *via* Sol-Gel-Synthese“ selbstständig und eigenhändig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur verfasst zu haben.

---

(Unterschrift/Datum)

