

**Kristallstrukturen und Ionenleitfähigkeiten
von Trifluoromethylsulfonaten**

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

Vorgelegt von
Natalia Sofina
aus Frjazino, Russland

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen
Mitberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 15.05.2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2006

Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG	4
II. ALLGEMEINER TEIL	7
1 Apparaturen und Arbeitstechniken	7
1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen	7
1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage	7
1.1.2 Handschuhkasten	9
1.2 Kristallzucht	9
1.3 Hochtemperatureinrichtungen	10
2 Analysenmethoden	10
2.1 Röntgenbeugung an Pulvern	10
2.1.1 Laborpulverdiffraktometer	10
2.1.2 Synchrotronmessungen	11
2.1.3 Heiz-Guinier-Verfahren	12
2.1.4 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten	12
2.2 Röntgenbeugung an Einkristallen	13
2.2.1 Präzessions-Verfahren	13
2.2.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer	13
2.3 Thermische Analyse	14
2.4 IR-Spektroskopie	14
2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie	15
3 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern	15
3.1 Klassifizierung elektrisch leitender Festkörper	15
3.2 Mechanismen der Ionenbewegung	16
3.3 "Random walk"-Modell und Optimierung der kristallinen Ionenleiter	17
3.4 Drehtürmechanismus	20
3.5 Natrium- und Lithiumionenleiter in der Literatur	21
3.6 Messung elektrischer Eigenschaften von Ionenleitern. Impedanzspektroskopie	22
3.6.1 Impedanzspektroskopie	22
3.6.2 Ersatzschaltbild-Methode	24
3.6.2.1 Elektronische Bauelemente	24
3.6.2.2 Ersatzschaltbilder für feste Elektrolyte	27
3.6.3 Aufbau der Leitfähigkeitsmessanlage	32
3.6.4 Durchführung und Auswertung der Messungen	33
3.6.5 Gleichstromexperimente	34

III. SPEZIELLER TEIL	36
1 Natriumtrifluoromethylsulfonat	36
1.1 Darstellung und thermisches Verhalten	38
1.2 Röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen	38
1.3 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	40
1.4 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen	48
1.5 Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit	57
2 Lithiumtrifluoromethylsulfonat	60
2.1 Darstellung und thermisches Verhalten	61
2.2 Die Modifikationen von Lithiumtrifluoromethylsulfonat	61
2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Röntgenpulverdaten von γ -LiSO ₃ CF ₃	62
2.4 Strukturbeschreibung	68
3 Zweiwertige Metalltrifluoromethylsulfonate, M(SO₃CF₃)₂, mit M = Ca, Zn, Cu	70
3.1 Darstellung	71
3.2 Strukturlösung und -verfeinerung von M(SO ₃ CF ₃) ₂ (M = Ca, Zn und Cu) aus Röntgenpulverdaten	71
3.3 Strukturbeschreibung	77
4 Das System LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃	82
4.1 Bemerkungen zur Probenpräparation der quasi-binären Verbindungen	82
4.2 Die feste Lösung auf Basis von γ -LiSO ₃ CF ₃	83
4.3 Li _{0,35} Na _{0,65} SO ₃ CF ₃	88
4.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an Li _{0,35} Na _{0,65} SO ₃ CF ₃	88
4.3.2 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen	94
4.3.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	99
4.3.3.1 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	99
4.3.3.2 Gleichstromexperimente an Li _{0,35} Na _{0,65} SO ₃ CF ₃	102
4.4 Li _{0,16} Na _{0,84} SO ₃ CF ₃	107
4.4.1 Darstellung, thermisches Verhalten und röntgenographische Untersuchungen an Li _{0,16} Na _{0,84} SO ₃ CF ₃	107
4.4.2 Einkristallstrukturanalyse von Li _{0,16} Na _{0,84} SO ₃ CF ₃	112
4.4.3 Strukturbeschreibung von Li _{0,16} Na _{0,84} SO ₃ CF ₃	118
4.4.4 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit	122
4.5 Phasendiagramm des quasi-binären Systems LiSO ₃ CF ₃ /NaSO ₃ CF ₃	123
4.5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	123
4.5.2 Zusammenfassung der DSC-Untersuchungen	135
4.5.3 Phasendiagramm	138
4.6 Diskussion der Ergebnisse	140

5 Na₂HPO₃ · x H₂O	144
5.1 Na ₂ HPO ₃	145
5.1.1 Darstellung und infrarotspektroskopische Untersuchung	145
5.1.2 Strukturlösung und –verfeinerung von Na ₂ HPO ₃ aus Röntgenpulverdaten	146
5.1.3 Strukturbeschreibung von Na ₂ HPO ₃	148
5.2 Na ₂ HPO ₃ · x H ₂ O	151
5.2.1 Darstellung, infrarotspektroskopische Untersuchung und thermisches Verhalten	151
5.2.2 Einkristallstrukturanalyse von Na ₂ HPO ₃ · 0,28 H ₂ O	155
5.2.3 Strukturbeschreibung von Na ₂ HPO ₃ · 0,28 H ₂ O	160
IV. ZUSAMMENFASSUNG	167
V. ABSTRACT	174
VI. LITERATURVERZEICHNIS	181

IV. Zusammenfassung

NaSO₃CF₃

Die Kristallstruktur von NaSO₃CF₃ wurde an einem Einkristall, der bei –173 °C gemessen wurde, aufgeklärt. Der Einkristallstrukturanalyse zufolge kristallisiert α -NaSO₃CF₃ triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,6592(11)$, $b = 11,1752(12)$, $c = 11,2768(12)$ Å, $\alpha = 101,878(2)^\circ$, $\beta = 105,292(2)^\circ$, $\gamma = 110,501(3)^\circ$. Bei Raumtemperatur (22 °C) ergeben sich die Werte $a = 9,81304(18)$, $b = 11,3179(2)$, $c = 11,5910(2)$ Å, $\alpha = 102,066(2)^\circ$, $\beta = 105,634(2)^\circ$, $\gamma = 110,205(2)^\circ$ (Synchrotron-Pulverdaten). In der Kristallstruktur liegen Doppelschichten aus Triflatanionen vor, in denen die unpolaren CF₃-Gruppen einander zugewandt sind. Die Natriumatome besetzen fünf verschiedene kristallographische Lagen.

α -NaSO₃CF₃ ist ein fester Elektrolyt, dessen spezifische Leitfähigkeit im Bereich von $1,75 \cdot 10^{-8}$ Scm⁻¹ bei 140 °C bis $8,78 \cdot 10^{-6}$ Scm⁻¹ bei 237 °C liegt. Die Aktivierungsenergie beträgt 114 kJ/mol im Temperaturintervall von 140 bis 237 °C.

Die Kationen- und Anionendynamik wurde mittels Festkörper-NMR untersucht. Unter der Verwendung der MQMAS-NMR-Spektroskopie gelang eine eindeutige Identifikation und Analyse der Signale der fünf unterschiedlichen Natriumpositionen. Ausgehend von dieser Zuordnung kann die Dynamik der kristallographisch unterschiedlichen Natriumkationen individuell untersucht werden, bis jedes Natriumatom bei 207 °C mit gleicher Wahrscheinlichkeit und Häufigkeit jede der fünf unterschiedlichen Positionen einnimmt. Für die Untersuchung der Dynamik des Anions wurden ¹⁷O-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Drei Arten der Rotation (Rotation der SO₃- und der CF₃-Gruppen entlang der C–S-Achse und die isotrope Reorientierung des gesamten Moleküls) wurden beobachtet. Zwischen dem Kationenaustausch und der Rotation der CF₃- bzw. der SO₃-Gruppen konnte bisher kein Zusammenhang gefunden werden, da die C₃-Rotation bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Eine Korrelation zwischen dem Kationenplatzwechsel und der isotropen Reorientierung des Anions ist wahrscheinlich, der Onset der beiden Effekten wird im Temperaturbereich von 127 bis 147 °C beobachtet.

γ -LiSO₃CF₃

Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats, γ -LiSO₃CF₃, wurde aus den Synchrotronpulverdaten aufgeklärt. γ -LiSO₃CF₃ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmca$ mit den Gitterparametern $a = 6,3022(4)$, $b = 8,6989(5)$, and $c = 20,1262(14)$ Å bei $T = 183$ °C. In der Kristallstruktur liegen Doppelschichten aus Triflatanionen vor, in denen die unpolaren CF₃-Gruppen einander zugewandt sind. Die Lithiumionen sind sehr

mobil und können nicht lokalisiert werden. Die Triflatanionen sind gestaffelt und zweifach fehlgeordnet. Dies führt zu zwei unterschiedlichen, zueinander verkippten Positionen der Triflatanionen mit gleichem Schwerpunkt.

M(SO₃CF₃)₂, M = Ca, Zn, Cu

Die Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat, die für eine aliovalente Dotierung der Alkalitriflate verwendet werden können, wurden aus Synchrotronpulverdaten bei Raumtemperatur aufgeklärt. Ca(SO₃CF₃)₂ und Zn(SO₃CF₃)₂ sind isotyp und kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Cu(SO₃CF₃)₂ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterparameter für diese zweiwertige Triflate sind in Tabelle 33 wiedergegeben. Wie schon in analoger Weise für die Alkalitriflate (mit Ausnahme von Kaliumtriflat) beobachtet wurde, liegen in den Kristallstrukturen von Calcium-, Zink- und Kupfertriflat Doppelschichten aus Triflatanionen vor. Die CF₃- und SO₃-Gruppe des Anions sind jeweils einander zugewandt, wobei die Kationen ausschließlich im Bereich der SO₃-Gruppen aufzufinden sind. Die Triflatanionen liegen in gestaffelter Konformation vor. In Calcium- und Zinktriflat sind die Kationen oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, während in Kupfertriflat eine Jahn-Teller-Verzerrung für die Kupferkoordination beobachtet wurde.

Tabelle 33 Kristallographische Daten für Calcium-, Zink- und Kupfertriflat bei T = 22 °C.

Formel	Ca(SO ₃ CF ₃) ₂	Zn(SO ₃ CF ₃) ₂	Cu(SO ₃ CF ₃) ₂
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
Z	3	3	1
a / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	4,9896(2)
b / Å	5,60549(3)	4,9787(1)	10,7668(4)
c / Å	31,1417(2)	31,3165(7)	4,8219(2)
α / °	90	90	103,523(3)
β / °	90	90	118,085(3)
γ / °	120	120	79,459(3)
Molares Volumen / Å ³ /mol	847,42(1)	672,27	221,40(1)

System LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃

Das Phasendiagramm des Systems LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃ wurde aufgrund von DSC- und temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen erstellt. Es wurden vier neue Phasen beobachtet: eine feste Lösung auf Basis der Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats - γ -(Li,Na)SO₃CF₃, Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃, Li_{0,16}Na_{0,84}SO₃CF₃ und eine noch unbekannt Phase „X“, die wegen des schmalen Existenzbereichs nicht präzise untersucht werden konnte. Bei Raumtemperatur ist keine dieser Phasen stabil, nur die Randphasen Lithium- und Natriumtriflat. Die Existenzbereiche der gemischten und reinen Phasen sind in Tabelle 34 gezeigt. Für alle diese Phasen, mit Ausnahme von Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃, β -NaSO₃CF₃ und „X“ wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Phasen wurde untersucht. Die elektrische Kornleitfähigkeit nimmt in der Reihenfolge LiSO₃CF₃ < NaSO₃CF₃ < γ -(Li,Na)SO₃CF₃ \approx Li_{0,16}Na_{0,84}SO₃CF₃ < Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ zu (Abb. 124). Die Aktivierungsenergien sind in Tabelle 35 gezeigt.

Tabelle 34 Reine und gemischte Phasen im System LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃ und die Temperaturen ihrer Existenzbereiche.

Phase	Existenzbereich / °C
β -LiSO ₃ CF ₃	-15 bis 156,9
γ -LiSO ₃ CF ₃	156,9 bis 429
γ -(Li,Na)SO ₃ CF ₃	130 bis 250
Li _{0,35} Na _{0,65} SO ₃ CF ₃	180 bis 255
Li _{0,16} Na _{0,84} SO ₃ CF ₃	80 bis 180 – 207 (metastabil*)
α -NaSO ₃ CF ₃	bis 252
β -NaSO ₃ CF ₃	252 bis 254

* Die Zersetzung von Li_{0,16}Na_{0,84}SO₃CF₃ wurde im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 207 °C beobachtet.

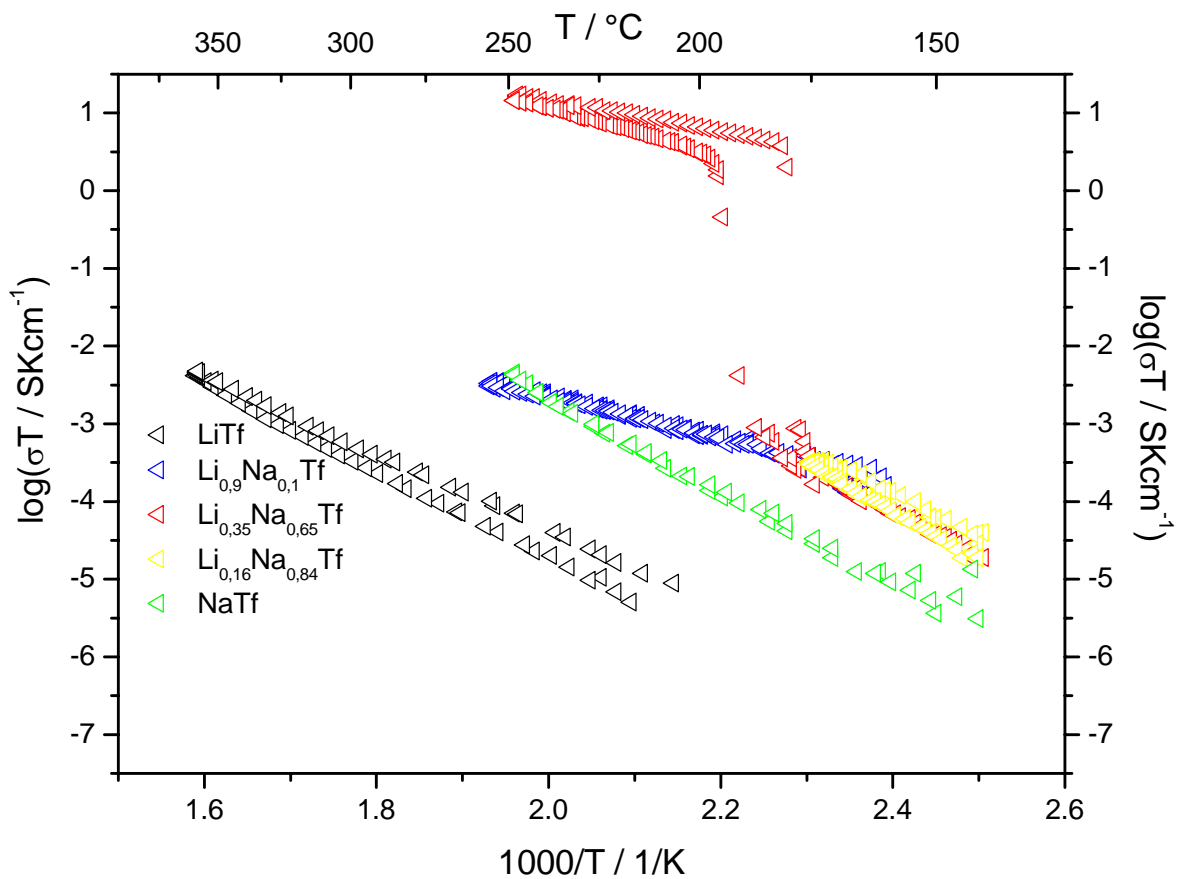


Abb. 124 Kornleitfähigkeit der reinen und gemischten Phasen im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ in der Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 35 Aktivierungsenergien der reinen und gemischten Phasen im System $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$.

Phase	$E_a / \text{kJ/mol}$
LiSO_3CF_3	90
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	51
$\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	60
$\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	84
NaSO_3CF_3	98

γ -(Li,Na)SO₃CF₃

Eine Randlöslichkeit von Natriumtriflat, die durch eine Änderung der Gitterparameter charakterisiert ist, wurde für die Hochtemperaturmodifikation des Lithiumtriflats beobachtet. Die Temperatur der β - \rightarrow γ -LiSO₃CF₃-Phasenumwandlung, die für reines Lithiumtriflat 156 °C beträgt, sinkt für Li_{0,9}Na_{0,1}SO₃CF₃ auf 130 °C. Frühere Untersuchungen [18] zeigen, dass in Lithiumtriflat erst mit dem Phasenübergang β -LiSO₃CF₃ \rightarrow γ -LiSO₃CF₃ die Lithiumionen mobil werden. Ein Einbau von Natrium in die Kristallstruktur von γ -LiSO₃CF₃ senkt die Umwandlungstemperatur und führt dazu, dass die feste Lösung schon bei niedrigeren Temperaturen eine messbare Leitfähigkeit zeigt.

Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃

Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ ist stabil im Temperaturbereich von 186 °C bis 254 °C. Bei 254 °C zersetzt es sich peritektisch. Die Bestimmung der Gitterparameter der Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃-Phase erfolgte aus der Synchrotronmessung (ID31(ESRF)) bei 200 °C. Die Zelle lässt sich monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterparametern $a = 17,8747(1)$ Å, $b = 29,4174(1)$ Å, $c = 5,41919(3)$ Å, $\beta = 90,5455(3)^\circ$ (Zellvolumen 2849,52 Å³) indizieren. Es ist nicht gelungen, Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ bei Raumtemperatur als metastabile Phase zu erhalten. Versuche, die Kristallstruktur aus Pulverdaten aufzuklären, blieben bisher erfolglos.

Im System LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃ weist Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ die höchste Leitfähigkeit auf, die vergleichbar mit den Leitfähigkeiten der schnellen Lithiumionenleiter wie Li₃N [79] und LISICONs (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80] ist. Durch FK-NMR-Spektroskopie konnte die Möglichkeit eines Teilschmelzens bei 180 °C (das auch zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeitskurve führen könnte) ausgeschlossen werden. Gleichstromexperimente an Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ mit der Verwendung ionenblockierender Wolframelektroden zeigten, dass eine elektronische Leitfähigkeit in diesem Fall vernachlässigt werden kann. Die Verwendung von reversiblen Lithium- und Natrium-Elektroden zeigte, dass Li_{0,35}Na_{0,65}SO₃CF₃ ein gemischter Lithium-Natrium-Ionenleiter ist.

Li_{0,16}Na_{0,84}SO₃CF₃

Li_{0,16}Na_{0,84}SO₃CF₃ konnte durch Tempern einer Mischung von Lithiumtriflat und Natriumtriflat bei $T = 150$ °C über 300 Stunden hergestellt werden. Es ist stabil im Temperaturbereich von 81 °C bis 180 °C, kann aber metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Zersetzung dieser Phase, bei der vermutlich die Heizgeschwindigkeit, Korngröße und andere Faktoren einen Einfluss haben, wurde im Temperaturbereich zwischen 180 °C und 208 °C beobachtet.

Die Strukturaufklärung von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ gelang an einem Kristall, der bei 25 °C und bei -173 °C gemessen wurde. Einkristalldaten bei -173 °C zufolge kristallisiert $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 9,534(2)$, $b = 10,549(2)$, $c = 10,948(2)$ Å, $\alpha = 84,824(4)^\circ$, $\beta = 77,015(3)^\circ$, $\gamma = 70,614(3)^\circ$, bei Raumtemperatur (25 °C) ergeben sich die Werte $a = 9,6127(1)$, $b = 10,6301(1)$, $c = 11,0056(1)$ Å, $\alpha = 85,9154(1)^\circ$, $\beta = 78,4969(3)^\circ$, $\gamma = 70,7147(1)^\circ$ (Synchrotron-Pulverdaten).

Die Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ zeigt große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$, in beiden sind die unpolaren CF_3 -Gruppen so ausgerichtet, dass sich Schichten ausbilden, aus denen die polaren SO_3 -Gruppen hinausragen. Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen zeigt sich hauptsächlich im Kationengitter. In $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ liegen vier Kationenpositionen vor, wobei eine zu einem Drittel mit Natrium und zu zwei Dritteln mit Lithium besetzt ist. Da in der Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ die Anionenschichten stärker gewellt sind, liegt der größere Anteil der Kationen im Vergleich zu Natriumtriflat im Bereich der SO_3 -Gruppen. Nur Na(3) in $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ist deutlich zwischen den SO_3 -Schichten aufzufinden. Ein weiteres auffälliges Merkmal der Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ist eine nicht gestaffelte Konformation von zwei Triflatanionen, die bei den anderen Triflaten nicht beobachtet wurde.

Die elektrische Kornleitfähigkeit von $\text{Li}_{0,16}\text{Na}_{0,84}\text{SO}_3\text{CF}_3$, die höher als die Leitfähigkeit der beiden Randphasen und niedriger als die von $\text{Li}_{0,35}\text{Na}_{0,65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ ist, liegt im Bereich von $6,44 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ bei 51 °C bis $7,64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ bei 160 °C.

$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Na_2HPO_3

Die Kristallstruktur von wasserfreiem Na_2HPO_3 wurde aus Synchrotronpulverdaten aufgeklärt. Die Kristallstruktur von Na_2HPO_3 ist von zwei Typen von Natrium-Sauerstoff-Polyedern (verzerrte tetragonale (Na(1)-O₆)- und trigonale (Na(2)-O₅)-Bipyramiden) und HPO_3 -trigonale Pyramiden aufgebaut. Die Na(1)-O₆-Polyeder sind über die gemeinsamen Kanten in trans-Position zu unendlichen Ketten entlang der b-Achse verknüpft. Diese Ketten sind ihrerseits über gemeinsamen Ecken (in Richtung der c-Achse) verbunden. Die so gebildeten Schichten sind senkrecht zur a-Achse gestapelt. Die Na(2)-O₅-Polyeder sind über vier gemeinsame Ecken zu gewellten Schichten senkrecht zur a-Achse verbunden. Durch die Verknüpfung über gemeinsame Kanten der Na(1)-O₆ und Na(2)-O₅-Schichten entsteht ein dreidimensionales Netz, in das die HPO_3 -Anionen eingebettet sind.

Die Kristallstruktur von Na_2HPO_3 zeigt große Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von Na_2SeO_3 . Zählt man ein weiteres Sauerstoffatom (O(2)) in Na_2HPO_3 , das sich im Abstand von 3,157 Å zu Na(2) befindet, zur ersten Koordinationssphäre von Na(2), und betrachtet man H-Position und einsames Elektronpaar als äquivalent, könnten die Kristallstrukturen von Na_2HPO_3 und Na_2SeO_3 als isotyp betrachtet werden

$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Die Entwässerung und Zersetzung von $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden thermogravimetrisch (TG) und differentialthermoanalytisch (DTA) untersucht. Bei dem intermediären Hydrat, das als Zwischenstufe bei der Entwässerung des Pentahydrats dargestellt werden kann, wurden abhängig von der Herstellung unterschiedliche Wassermengen gefunden. Die volle Entwässerung des Hydrats wurde bei 120 °C und die Zersetzung des wasserfreien Phosphonat unter Entwicklung von Wasserstoff bei 405 °C beobachtet (Argon-Atmosphäre).

Die Strukturaufklärung von $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gelang an einem Kristall, der als meroedrischer Zwilling aufzufassen ist. Aus der Strukturlösung ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$. Der Einkristallstrukturanalyse bei 25 °C zufolge kristallisiert $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{H}_2\text{O}$ rhomboedrisch in der Raumgruppe $R32$ mit den Gitterparametern $a = 10,7226(7)$, $b = 10,7226(7)$, $c = 52,346(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. In der Struktur liegen fünf kristallographisch unabhängige Phosphonationen und Schichten aus acht kristallographisch unabhängigen Natriumatomen vor. In der Kristallstruktur lassen sich zwei Sorten von Wassermolekülen unterscheiden. Ein Teil der Wassermoleküle befindet sich in den Lücken, die von den sauerstoffverbrückten Natriumatomen aufgebaut sind. Die Lücken sind miteinander paarweise über Na(1) verbunden, so dass Na(1) das Inversionszentrum dieser Doppellücken besetzt. Durch die Verknüpfung der Doppellücken über gemeinsame Ecken (Na(8)) entsteht ein dreidimensionales Netz. Die Zwischenräume sind mit den Reihen von Na(2)-, Na(5)-Atomen und mit der zweiten Sorte von Wasser aufgefüllt. Die Wassermoleküle sitzen zwischen nebeneinander liegenden Na(7)-Schichten und alternieren mit Na(1)-Atomen.

V. Abstract

NaSO₃CF₃

The crystal structure of NaSO₃CF₃ was established from single crystal X-ray data. According to the single crystal structure analysis at -173 °C, anhydrous sodium trifluoromethylsulfonate crystallizes triclinic in space group $P\bar{1}$ with the lattice parameters $a = 9.6592(11)$, $b = 11.1752(12)$, $c = 11.2768(12)$ Å, $\alpha = 101.878(2)^\circ$, $\beta = 105.292(2)^\circ$, $\gamma = 110.501(3)^\circ$; the corresponding values at room temperature (22 °C) are $a = 9.81304(18)$, $b = 11.3179(2)$, $c = 11.5910(2)$ Å, $\alpha = 102.066(2)^\circ$, $\beta = 105.634(2)^\circ$, $\gamma = 110.205(2)^\circ$ (synchrotron powder diffraction). The crystal structure consists of double layers of trifluoromethylsulfonate anions, with the lipophilic CF₃-groups pointing towards each other. The sodium atoms occupy five crystallographically distinguishable positions. α -NaSO₃CF₃ is a solid electrolyte, with an electrical conductivity ranging from $1.75 \cdot 10^{-8}$ Scm⁻¹ at 50 °C to $8.78 \cdot 10^{-6}$ Scm⁻¹ at 237 °C. The activation energy was determined to be 114 kJ/mol in the temperature range between 140 and 237 °C.

The anion and cation dynamics in NaSO₃CF₃ were studied using solid state nuclear magnetic resonance methods. The five crystallographically independent sodium cations were identified using ²³Na-MQMAS-NMR. Equipped with this assignment it is possible to individually study the dynamics of the different sodium cations for increasing temperature, until all of the sodium positions are equally occupied by all of the sodium atoms, which are indistinguishable due to dynamic disorder which becomes apparent at 207 °C. The anion dynamics was investigated using ¹⁷O-, ¹³C- and ¹⁹F-NMR-Spectroscopy. Three different motions for the trifluoromethylsulfonate anion (CF₃- and SO₃-reorientation, and an isotropic reorientation of the complete anion) were observed in sodium trifluoromethylsulfonate. Obviously, the cation dynamics is coupled neither to the CF₃- nor to the SO₃-reorientation, since both processes are fully activated at temperatures far below the onset of cationic mobility. However, there seems to exist a correlation between the isotropic triflate reorientation and cation dynamics, since the onset of both occurs in the same temperature range between 127 °C and 147 °C.

γ -LiSO₃CF₃

The crystal structure of the high temperature modification of lithium triflate (γ -LiSO₃CF₃) was determined from *in situ* synchrotron powder diffraction data at T = 183 °C. γ -LiSO₃CF₃ crystallizes in the orthorhombic space group *Cmca* with the lattice parameters $a = 6.3022(4)$, $b = 8.6989(5)$, and $c = 20.1262(14)$ Å (T = 183 °C). The crystal structure of γ -LiSO₃CF₃ is disordered, in the cationic as well as in the anionic partial structure, and exhibits double layers of triflate

anions with the lipophilic CF₃-groups facing each other. The lithium ions could not be located by diffraction experiments due to their high mobility. The staggered triflate anions are twofold disordered leading to two different positions on top of each other which are tilted to one another.

$M(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $M = \text{Ca, Zn, Cu}$

The crystal structures of calcium-, zinc- and copper triflates (which can be used for aliovalent substitution of alkali metal triflates) were determined by high resolution X-ray powder diffraction at room temperature. Calcium and zinc triflate are isostructural and crystallize in the rhombohedral space group $R\bar{3}$. Copper triflate crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. The lattice parameters for these divalent triflates are given in Table 36. The triflate anions are arranged in double layers, as in all alkali triflates (with the exception of potassium triflate). The CF₃- and SO₃-groups are pointing CF₃- and SO₃-groups of neighboring layers respectively. The cations are located next to the SO₃-groups. The triflate anions are staggered. In the calcium and zinc triflates the cations are octahedrally coordinated by six oxygen atoms. In the copper triflate a Jahn-Teller-distortion was observed for the copper coordination.

Table 36 Lattice parameters and selected crystallographic details for calcium, zinc and copper triflates at 22 °C.

Formula	Ca(SO ₃ CF ₃) ₂	Zn(SO ₃ CF ₃) ₂	Cu(SO ₃ CF ₃) ₂
Space Group	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$P\bar{1}$
Z	3	3	1
a / Å	5.60549(3)	4.9787(1)	4.9896(2)
b / Å	5.60549(3)	4.9787(1)	10.7668(4)
c / Å	31.1417(2)	31.3165(7)	4.8219(2)
α / °	90	90	103.523(3)
β / °	90	90	118.085(3)
γ / °	120	120	79.459(3)
V / Å ³ /mol	847.42(1)	672.27	221.40(1)

System LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃

The LiSO₃CF₃-NaSO₃CF₃ phase diagram was investigated by DSC und temperature dependent X-ray diffraction. Four new phases were found: a solid solution based on the high temperature modification of lithium triflate (γ -(Li,Na)SO₃CF₃), Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃,

$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$, and an unknown phase “X”, which could not be precisely investigated because of its small region of stability. None of these phases are stable at room temperature, except for pure lithium and pure sodium triflate. The stability ranges of the mixed and pure phases are given in Table 37. The crystal structures for all these phases, with the exception of $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$, $\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$ and “X” were determined.

The electric conductivities of these phases were studied. The bulk conductivity increases in the sequence: $\text{LiSO}_3\text{CF}_3 < \text{NaSO}_3\text{CF}_3 < \gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3 \approx \text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3 < \text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (Abb. 125). The activation energies are shown in Table 38.

Table 37 Stability region of pure and mixed phases in the system $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$.

phase	stability region / °C
$\beta\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	$-15 < T < 156,9$
$\gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$	$156.9 < T < 429$
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	$130 < T < 250$
$\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$180 < T < 255$
$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	$80 < T < 180 - 207$ (metastable*)
$\alpha\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	$T < 252$
$\beta\text{-NaSO}_3\text{CF}_3$	$252 < T < 254$

* The decomposition of $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ was observed in the temperature range between 180 °C und 207 °C. Note that many different factors may have an influence on the decomposition of $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$.

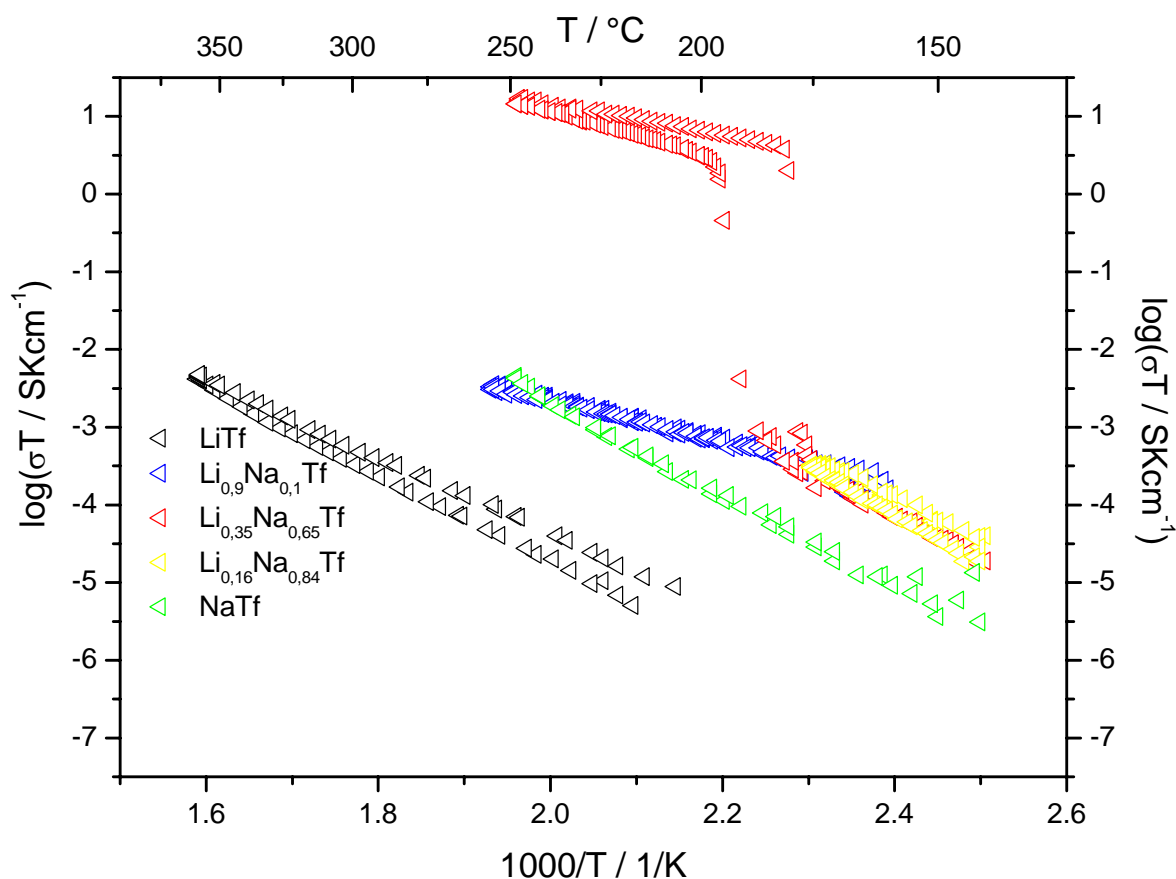


Fig. 125 Arrhenius-plot of the bulk conductivity of pure and mixed phases in the system $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$.

Table 38 The activation energies of pure and mixed phases in the system $\text{LiSO}_3\text{CF}_3/\text{NaSO}_3\text{CF}_3$.

Phase	E_a / kJ/mol
LiSO_3CF_3	90
$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$	51
$\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$	60
$\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$	84
NaSO_3CF_3	98

$\gamma\text{-(Li,Na)SO}_3\text{CF}_3$

The sodium compound dissolves to a small extent in the high temperature form of lithium triflate. A change of the lattice parameters of the solid solution with sodium content was observed. The temperature of the $\beta \rightarrow \gamma\text{-LiSO}_3\text{CF}_3$ phase transition (156 °C for pure lithium triflate) decreases to 130 °C for $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{SO}_3\text{CF}_3$. Previous investigations [18] showed, that the lithium

ions become mobile after the β - \rightarrow γ -LiSO₃CF₃ phase transformation. An incorporation of the sodium ions into the crystal structure of γ -LiSO₃CF₃ decreases the transition temperature and leads to a measurable conductivity for the solid solution already at lower temperatures.

Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃

Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃ is stable in the temperature range between 186 °C and 254 °C. It decomposes at 254 °C. The lattice parameters were determined by synchrotron X-ray powder diffraction (ID31(ESRF)) at 200 °C. Indexing led to a monoclinic unit cell with the lattice parameters $a = 17.8747(1)$ Å, $b = 29.4174(1)$ Å, $c = 5.41919(3)$ Å, $\beta = 90.5455(3)^\circ$ (Volume = 2849.52 Å³). It was not possible to obtain Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃ at room temperature as a metastable phase. So far crystal structure determination from X-ray powder diffraction data has not been successful.

Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃ shows the highest conductivity in the system LiSO₃CF₃/NaSO₃CF₃, which is comparable with other good lithium ion conductors, for example Li₃N [79] and LISICONS (LiSuperionicConductors) [11,77,78,80]. According to the solid state NMR spectroscopy investigations, melting does not occur at 186 °C. The DC-experiments (direct current) with the ion blocking W-electrodes show, that the electronic contribution to the conductivity is negligible. The measurements with lithium and sodium electrodes indicate that Li_{0.35}Na_{0.65}SO₃CF₃ is a mixed lithium sodium ion conductor.

Li_{0.16}Na_{0.84}SO₃CF₃

Li_{0.16}Na_{0.84}SO₃CF₃ can be prepared by annealing the mixture of lithium and sodium triflates at 150 °C for 300 h. The compound is stable between 81 °C and 180 °C, but can be kept metastable at room temperature. The thermal decomposition on heating occurs in the temperature range from 180 °C to 208 °C depending on several factors, such as the heating rate and particle size.

The crystal structure of Li_{0.16}Na_{0.84}SO₃CF₃ was determined from the single crystal data collected at 25 °C and -173 °C. According to the single crystal structure data at -173 °C Li_{0.16}Na_{0.84}SO₃CF₃ crystallizes triclinic in space group $P\bar{1}$ with the lattice parameters $a = 9.534(2)$, $b = 10.549(2)$, $c = 10.948(2)$ Å, $\alpha = 84.824(4)^\circ$, $\beta = 77.015(3)^\circ$, $\gamma = 70.614(3)^\circ$, the corresponding values at room temperature (25 °C) are $a = 9.6127(1)$, $b = 10.6301(1)$, $c = 11.0056(1)$ Å, $\alpha = 85.9154(1)^\circ$, $\beta = 78.4969(3)^\circ$, $\gamma = 70.7147(1)^\circ$ (synchrotron powder diffraction). The crystal structure of Li_{0.16}Na_{0.84}SO₃CF₃ is similar to the crystal structure of NaSO₃CF₃. Both structures consist of double layers of trifluoromethylsulfonate anions, with the lipophilic CF₃-groups pointing towards each other. The significant difference between both

structures is found in the cationic sublattice. The $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ has only four different crystallographic positions for the cations, one of which is fractionally occupied by sodium atoms (2/3) and by lithium atoms (1/3). The cations in the structure of $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ are mainly located nearby the SO_3 -groups, because the layers of anions are more strongly corrugated than in sodium triflate. Only Na(3) in $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ is situated clearly between the anion layers. Another feature of the crystal structure of $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ is, that two of the four anions are not staggered. This conformation was not observed in other triflates up to now.

The ionic conductivity of $\text{Li}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{SO}_3\text{CF}_3$ is higher than for lithium- or sodium triflates and lower than for $\text{Li}_{0.35}\text{Na}_{0.65}\text{SO}_3\text{CF}_3$. It was determined as $6.44 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ at 51 °C and $7.64 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ at 160 °C.

$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Na_2HPO_3

The crystal structure of Na_2HPO_3 was solved from high resolution X-ray powder diffraction data. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with the lattice parameters $a = 9.6987(1)$, $b = 6.9795(1)$, $c = 5.0561(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.37(1)^\circ$; $V = 341.97(1) \text{ \AA}^3$. The crystal structure of Na_2HPO_3 consists of two fundamental building blocks: sodium–oxygen-polyhedra (Na(1)– O_6 : tetragonal bipyramids; Na(2)– O_5 : trigonal bipyramids) and HPO_3 -trigonal pyramids. The Na(1)– O_6 -polyhedra are connected via common edges in the trans position to infinite chains along the b-axis. These chains share on their part the remaining vertices (along the c-axis) to form layers perpendicular to the a-axis. The Na(2)– O_5 -polyhedra share four common vertices forming corrugated layers perpendicular to the a-axis. These Na(1)– O_6 and Na(2)– O_5 -layers are interlinked via common edges, resulting in a 3D-framework, in which the HPO_3 -anions are embedded.

The crystal structure of Na_2HPO_3 is similar to the crystal structure of Na_2SeO_3 . The similarity between the two crystal structures becomes evident, and the two structures might actually be regarded as isotypic, if the oxygen atom O(2) in Na_2HPO_3 at a distance of 3.157 Å to Na(2) is included in the coordination sphere of Na(2) and the phosphor bonded hydrogen atom of the phosphonate is stereochemically equivalent to the Se^{IV} -lone pair.

$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

The dehydration and decomposition of $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ was investigated by TG and DTA. A varying water content was detected in an intermediated hydrate, which can be prepared by incomplete dehydration of the pentahydrate compound. Complete dehydration of the hydrate

and the decomposition of the water-free phosphonate accompanied by elimination of hydrogen were observed at 120 °C and 405 °C, respectively (under argon atmosphere).

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0,28 \text{ H}_2\text{O}$ has been solved and refined from the single crystal data at 25 °C. The crystal was merohedrally twinned. According to the single crystal structure analysis, the water content in the crystal was 0.28 mole per mole phosphonate. $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 0.28 \text{ H}_2\text{O}$ crystallizes in the rhombohedral space group $R\bar{3}2$ with the lattice parameters $a = b = 10.7226(7) \text{ \AA}$, $c = 52.346(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$.

The crystal structure can be characterized by layers of eight crystallographically distinct sodium atoms, five crystallographically distinct HPO_3 -anions and two different types of water molecules. One of the water molecules is located in the voids, which are formed by the oxygen-linked sodium atoms. Two voids are connected via an Na(1) atom to form a double-voids, which exhibits a centre of inversion located at the Na(1) position. These double-voids are connected via common vertices, resulting in a 3D-framework, in which the layers of the Na(2)-, Na(5)-atoms and the second type of water molecules are located. The second type of water molecules are located between neighbouring Na(7)-layers and alternate with the Na(1)-atoms.