

**Interkalationsverbindungen von
Übergangsmetallschichtoxiden und –telluriden
und
elektrochemische Festkörpersynthesen**

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

Vorgelegt von

Timo Sörgel

aus Kempten (Allgäu)

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen

Mitberichter: Prof. Dr. Thomas Schleid

Tag der Einreichung: 06. April 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 17. August 2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2006

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	9
2	ALLGEMEINER TEIL	15
2.1	APPARATUREN UND ARBEITSTECHNIKEN.....	15
2.1.1	<i>Schutzgastechnik</i>	15
2.1.2	<i>Hochdrucksynthesen</i>	15
2.1.3	<i>Elektrochemische Interkalation/Deinterkalation</i>	18
2.1.3.1	Raumtemperaturversuche.....	18
2.1.3.2	Hochtemperaturversuche.....	20
2.1.4	<i>Elektrokristallisation</i>	21
2.2	ANALYTISCHE METHODEN, PHYSIKALISCHE MESSUNGEN UND DATENAUSWERTUNG.....	23
2.2.1	<i>Strukturanalyse</i>	23
2.2.1.1	Pulverdiffraktometrie.....	23
2.2.1.2	Einkristalldiffraktometrie.....	26
2.2.1.3	Neutronenbeugung.....	27
2.2.2	<i>Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Mikroanalyse (EDX)</i>	28
2.2.3	<i>Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (HRTEM)</i>	28
2.2.4	<i>Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (NMR)</i>	29
2.2.5	<i>Elementanalyse mittels ICP-OES</i>	29
2.2.6	<i>Thermische Analyse (TG/MS, DTA, DSC)</i>	30
2.2.7	<i>Spezifische Wärmekapazitätsmessung</i>	30
2.2.8	<i>Magnetische Suszeptibilitätsmessungen</i>	30
2.2.9	<i>Messung des spezifischen elektrischen Widerstands</i>	31
2.2.10	<i>Hall- und Magnetwiderstandsmessung</i>	31
2.2.11	<i>Ionenleitfähigkeitsmessung</i>	32
2.2.12	<i>Raman-Messungen</i>	33
2.3	QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN.....	34
2.3.1	<i>DFT basierte Rechnungen mit der TB-LMTO-ASA-Methode</i>	34
2.4	ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN.....	36
2.4.1	<i>Chemisches und Elektrochemisches Potential</i>	36
2.4.2	<i>Elektrochemische Zelle</i>	37
2.4.3	<i>Zusammenhang von E, ΔG, ΔH und ΔS</i>	38
2.4.4	<i>Interkalation</i>	40
3	SPEZIELLER TEIL	43
3.1	SCHICHTVERBINDUNGEN TERNÄRER UND QUATERNÄRER SILBEROXIDE.....	43
3.1.1	<i>Einleitung</i>	43
3.1.2	<i>2H-AgNiO₂</i>	45
3.1.2.1	Einleitung.....	45
3.1.2.2	Synthese.....	45

3.1.2.3	Kristallstrukturanalyse und -beschreibung	46
3.1.2.4	Chemische und physikalische Charakterisierung	50
3.1.2.5	Neutronenbeugung	58
3.1.2.6	Bandstrukturrechnungen zu 2H-AgNiO ₂ und 3R-AgNiO ₂	61
3.1.3	<i>Das System AgNi_{1-x}Co_xO₂ (x = 0,1, 0,2)</i>	66
3.1.3.1	Synthese	67
3.1.3.2	Strukturverfeinerung und -beschreibung	68
3.1.3.3	Chemische und physikalische Charakterisierung	70
3.1.4	<i>Ag₃Ni₂O₄</i>	74
3.1.4.1	Einleitung	74
3.1.4.2	Synthese und Produktzusammensetzung	74
3.1.4.3	Kristallstrukturanalyse.....	77
3.1.4.4	Strukturbeschreibung.....	79
3.1.4.5	Bandstrukturrechnung	81
3.1.5	<i>Ag₂NiO₂</i>	85
3.1.5.1	Einleitung	85
3.1.5.2	Synthese	85
3.1.5.3	Chemische und physikalische Charakterisierung	86
3.1.5.4	Strukturaufklärung der Jahn-Teller-verzerrten Phase	89
3.1.5.5	Bandstrukturrechnungen.....	93
3.1.6	<i>Ag₂Ni_{1-x}Co_xO₂ (x = 0,05, 0,1)</i>	96
3.1.6.1	Einleitung	96
3.1.6.2	Synthese	96
3.1.6.3	Strukturverfeinerung und -beschreibung	97
3.1.6.4	Chemische und physikalische Charakterisierung	99
3.1.7	<i>Elektrochemische Untersuchungen an den Systemen Ag/Ag_xNi_{1-y}Co_yO₂</i>	102
3.1.7.1	Einleitung	102
3.1.7.2	EMK-Messungen an Ag/Ag _x Ni _{1-y} Co _y O ₂	103
3.1.7.3	Silberinterkalation in 3R-AgNiO ₂ und AgNi _{0,9} Co _{0,1} O ₂ unter ZVC-Bedingungen	104
3.1.8	<i>Die Systeme Ag/AgMO₂ (M = Fe, Co)</i>	108
3.1.8.1	Einleitung	108
3.1.8.2	Ionenleitfähigkeitsmessung	109
3.1.8.3	OCV- und ZVC-Experimente.....	109
3.1.9	<i>Vergleichende Betrachtung von 2H-AgNiO₂, 3R-AgNiO₂, AgNi_{0,9}Co_{0,1}O₂, Ag₃Ni₂O₄, Ag₂NiO₂ und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂</i>	110
3.1.9.1	Physikalische Eigenschaften.....	110
3.1.9.2	Interkalationsverhalten	117
3.2	CU-INTERKALATION IN ZWEIDIMENSIONALE ÜBERGANGSMETALLDITELLURIDE	123
3.2.1	<i>Überblick über zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide</i>	123
3.2.2	<i>Tiefemperatur-Phasenübergang von TaTe₂</i>	124
3.2.2.1	Einleitung	124
3.2.2.2	Synthese	126
3.2.2.3	Kristallstrukturanalyse.....	126
3.2.2.4	Physikalische Messungen.....	135
3.2.2.5	DFT-Rechnungen	141

3.2.2.6	Diskussion.....	151
3.2.2.7	Schlußfolgerung.....	152
3.2.3	<i>Interkalationsverbindungen der Ditelluride der fünften Nebengruppe Cu_xMTe_2 ($M = V, Nb, Ta$).....</i>	<i>154</i>
3.2.3.1	Einleitung.....	154
3.2.3.2	Synthese.....	155
3.2.3.3	Homogenitätsbereiche von Cu_xMTe_2 ($M = V, Nb, Ta$).....	156
3.2.3.4	Kristallstrukturverfeinerung an Pulverproben.....	159
3.2.3.5	Strukturbeschreibung.....	161
3.2.3.6	Physikalische Messungen.....	163
3.2.3.7	DFT-Rechnungen, Bandstruktur, DOS und ELF.....	165
3.2.3.8	Diskussion der Cu-Cu-Abstände.....	169
3.2.4	<i>Chemisch transportiertes $Cu_{0,30}NbTe_2$ und $Cu_{0,70}NbTe_2$.....</i>	<i>170</i>
3.2.4.1	Einleitung.....	170
3.2.4.2	Synthese.....	170
3.2.4.3	Strukturanalyse.....	171
3.2.4.4	Strukturbeschreibung.....	175
3.2.4.5	Bandstrukturechnung.....	178
3.2.5	<i>HRTEM-Untersuchungen an interkaliertem Cu_xMTe_2 ($M = V, Nb, Ta$).....</i>	<i>182</i>
3.2.5.1	Einleitung.....	182
3.2.5.2	Experimentelles.....	182
3.2.5.3	Ergebnisse und Diskussion.....	183
3.3	ELEKTROLYSEN MIT KATHODISCHER AUFLÖSUNG VON ÜBERGANGSMETALL-TELLURIDEN	191
3.3.1	<i>Einleitung</i>	<i>191</i>
3.3.2	<i>Experimentelles</i>	<i>192</i>
3.3.3	<i>Cyclovoltammetrie.....</i>	<i>195</i>
3.3.4	<i>$(Ph_4P)_2[TeI_4] \cdot 2 CH_3CN$</i>	<i>197</i>
3.3.4.1	Synthese.....	197
3.3.4.2	Kristallstrukturanalyse und -beschreibung.....	197
3.3.5	<i>$(Ph_4P)[Ag_2I_3] \cdot CH_3CN$.....</i>	<i>203</i>
3.3.5.1	Synthese.....	203
3.3.5.2	Kristallstrukturanalyse und -beschreibung.....	203
4	ZUSAMMENFASSUNG, DISKUSSION UND AUSBLICK	213
5	ABSTRACT.....	221
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	229
7	ANHANG.....	237
7.1	$Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO_3$	237
7.1.1	<i>Einleitung</i>	<i>237</i>
7.1.2	<i>Synthese.....</i>	<i>237</i>
7.1.3	<i>Chemische und physikalische Charakterisierung.....</i>	<i>238</i>
7.1.4	<i>Strukturverfeinerung und -beschreibung.....</i>	<i>242</i>
7.2	DETAILS ZUR TEMPERATURABHÄNGIGEN KRISTALLSTRUKTURANALYSE VON $TaTe_2$	246
7.3	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	259

Inhaltsverzeichnis

7.4	TABELLENVERZEICHNIS.....	269
7.5	DANKSAGUNG	277
7.6	LISTE DER PUBLIKATIONEN	279

4 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

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

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

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die neuen Verbindungen 2H-AgNiO₂ (*P6₃/mmc* (Nr. 194), $a = b = 2,93653(3)$ und $c = 12,2369(1)$ Å), Ag₃Ni₂O₄ (*P6₃/mmc* (Nr. 194), $a = b = 2,9331(6)$ und $c = 28,313(9)$ Å) und Ag₂Ni_{0,9}Co_{0,1}O₂ (*R $\bar{3}m$* (Nr. 166), $a = b = 2,92213(2)$ und $c = 24,1573(4)$ Å) synthetisiert. Außerdem wurde die Jahn-Teller-verzerrte TT-Phase von Ag₂NiO₂ strukturell aufgeklärt (*C2/m* (Nr. 12), $a = 5,0488(7)$, $b = 2,9149(4)$ und $c = 8,205(1)$ Å, $\beta = 101,836(4)^\circ$).

Die Nickelschichtoxide sind aufgrund ihres Magnetismus interessant, da sie in einem trigonalen Gitter einen antiferromagnetischen Phasenübergang zeigen, die Spins der ungepaarten Elektronen an den Ni³⁺-Zentren sich also nicht so anordnen können, dass alle benachbarten Spins antiparallel ausgerichtet sind (frustrierte magnetische Spingitter). Im Rahmen einer Kooperation mit R. Coldea (Universitäten Oxford und Bristol) konnte an einem in dieser Arbeit erstmals hergestellten 2H-Polytyp von AgNiO₂ durch Neutronenbeugung eine magnetische Überstruktur aufgedeckt werden, die sich mit den beiden Vektoren $q_1 = (1/6, 1/6, 0)$ und $q_2 = (1/2, 0, 0)$ beschreiben lässt^[116]. Es liegen vermutlich antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen übernächsten Ni³⁺-Zentren vor, was ungewöhnlich ist, da dies normalerweise zwischen nächsten Nachbarn beobachtet wird. 2H-AgNiO₂ zeigt den antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N = 22$ K, Ag₂NiO₂ bei $T_N = 56$ K.

Neben dieser Eigenschaft bei tiefen Temperaturen weisen die Silbernickeloxide als eine weitere Besonderheit metallische Leitfähigkeit auf. Bei Ag_2NiO_2 ist dies zum größten Teil auf die Doppelschichten subvalenten Silbers zurückzuführen. Bei dem im Delafossit-Typ kristallisierenden 3R- und 2H- AgNiO_2 mit Ag-Einfachschichten muss das metallische Verhalten in Verbindung mit den NiO_2^- -Schichten stehen, da alle anderen Ag-Delafossite Halbleiter sind. Die NiO_2^- -Schichten weisen sowohl in 2H- AgNiO_2 als auch Ag_2NiO_2 über den gesamten untersuchten Temperaturbereich physikalische Eigenschaften auf, die auf eine komplexe Wechselwirkung zwischen Spin- und Orbitalordnung zurückzuführen sind. Daraus resultiert ein zweiter Phasenübergang bei $T_S = 260 \text{ K}$ (Ag_2NiO_2) bzw. $T_S = 320 - 365 \text{ K}$ (2H- AgNiO_2). Bei Ag_2NiO_2 handelt es sich um einen Jahn-Teller-Phasenübergang. Unterhalb T_S ist Ag_2NiO_2 monoklin verzerrt ($C2/m$). Der Übergang wurde außerdem in der magnetischen Suszeptibilität, im spezifischen elektrischen Widerstand und in der Wärmekapazität nachgewiesen. 2H- AgNiO_2 zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit der Einkristallröntgenbeugung und der Röntgen- bzw. Neutronenbeugung an Pulverproben keine strukturelle Verzerrung, jedoch ist der Phasenübergang in der DSC scharf mit einer Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlexperiment definiert ($T = 354 \text{ K}$ (Abkühlexperiment), $T = 358 \text{ K}$ (Aufheizexperiment)). In der inversen magnetischen Suszeptibilität ist ein breiter Phasenübergangsbereich zwischen 320 - 365 K festzustellen. Auch der Übergang im spezifischen Widerstand zwischen zwei Bereichen metallischen Verhaltens ist ausgedehnt. Zwischen 325 K und 365 K ist $dp/dT < 0$. Die Leitfähigkeit der Phase bei $T = 365 \text{ K}$ ist höher als bei $T = 325 \text{ K}$.

Um die beiden Phasenübergänge in 2H- AgNiO_2 und Ag_2NiO_2 besser zu verstehen, wurde nach Möglichkeiten einer strukturellen Variation gesucht. Dies gelang zum einen durch diadochen Ersatz von Ni^{3+} durch Co^{3+} in den Verbindungen $\text{AgNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ und $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, zum anderen durch Variation der MO_2^- -Schichtabstände unter Erhalt der Ni-Oxidationsstufe. Letzteres ist nur aufgrund der Besonderheit von Silber möglich, bereitwillig subvalente Zustände anzunehmen. So konnte der mittlere NiO_2^- -Schichtabstand durch Interkalation eines halben Äquivalents Silber in der neuen Verbindung $\text{Ag}_3\text{Ni}_2\text{O}_4$ im Vergleich zu 2H- AgNiO_2 um $0,96 \text{ \AA}$ aufgeweitet werden. Im Fall der Interkalation eines ganzen Äquivalents Silber in 3R- AgNiO_2 konnten die Schichten unter Bildung von Ag_2NiO_2 um $1,91 \text{ \AA}$ aufgeweitet werden.

In dem auf die Verbindungen 2H-AgNiO_2 , $\text{AgNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ($T_N = 21 \text{ K}$, $T_S = 250 \text{ K}$), Ag_2NiO_2 und $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ($T_N = 35 \text{ K}$, $T_S = 235 \text{ K}$) anwendbaren Modell liegen bei $T < T_N$ NiO_2^- - bzw. $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2^-$ -Schichten mit komplexer zweidimensionaler Ordnung vor, die untereinander antiferromagnetisch koppeln. Der Austausch von Ni^{3+} gegen Co^{3+} führt zur Ausdünnung der Spins in der Schichtebene, wodurch die langreichweitige Wechselwirkung in der Ebene und die Nettomagnetisierung einer Schicht abnehmen. Dies hat zur Folge, dass bei gleichem Schichtabstand die Stärke der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Schichten ebenfalls abnimmt. Durch Interkalation eines zweiten Ag-Äquivalents nimmt die Anzahl der Ladungsträger zwischen den Schichten deutlich zu, wodurch das Ausmaß der antiferromagnetischen Kopplung entlang der Stapelrichtung erhöht wird. T_N wird im Zuge der Interkalation größer. Im Gegenzug erhöht sich die Streuung der Ladungsträger durch Elektronenkorrelation, was sich in einer Erhöhung der effektiven Ladungsträgermasse bei $T < T_N$ im Vergleich zu $T > T_N$ widerspiegelt.

Bei $T = T_S$ vollzieht sich ein Phasenübergang, der im Fall von Ag_2NiO_2 struktureller Natur ist und sich außerdem in der magnetischen Suszeptibilität, dem spezifischen elektrischen Widerstand und der Wärmekapazität zeigt. Bei den anderen Verbindungen lässt er sich in der magnetischen Suszeptibilität (2H-AgNiO_2 , $\text{AgNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ und $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$), dem spezifischen elektrischen Widerstand (2H-AgNiO_2 , $\text{AgNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ und $\text{Ag}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$) und der DSC (2H-AgNiO_2) nachweisen. T_S liegt bei Verbindungen mit nur einer Ag-Schicht höher als bei den entsprechenden Verbindungen mit Ag-Doppelschichten, was sich durch die Verknüpfung der MO_2^- -Schichten ($M = \text{Ni}, \text{Ni/Co}$) über starre O-Ag-O-Einheiten erklären lässt. Durch partiellen Austausch von Ni^{3+} gegen Co^{3+} wird T_S zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Auch dieser Zusammenhang resultiert aus einer langreichweitigen Spin- und Orbitalordnung, welche bei einer Verdünnung der magnetischen Ni^{3+} -Zentren durch Co^{3+} abgeschwächt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Verbindungen, welche elektrochemisch durch Interkalation von Silber in eine Delafossit-Struktur erhältlich sind, auch über die Sauerstoffhochdruckautoklavenroute dargestellt werden können. In beiden Fällen liegt die Obergrenze des Co-Gehalts für die zugänglichen Produkte $\text{Ag}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ bei $x = 0,1$. Dies lässt den Rückschluss zu, dass intermediär auch im Autoklaven zunächst eine Verbindung im Delafossit-Typ entsteht, die in einem zweiten Schritt Ag interkaliert. Ein weiterer diesbezüglicher Hinweis resultiert aus der Beobachtung, dass sich $\text{Ag}_3\text{Ni}_2\text{O}_4$

im Autoklav nur bildet, wenn 2H-AgNiO₂ eingesetzt wird. In diesen Reaktionen entsteht zudem Ag₂NiO₂, welches im Fall des Einsatzes von 3R-AgNiO₂ das einzige Produkt ist. Diese Beobachtungen und die Tatsache, dass sowohl 2H-AgNiO₂ und Ag₃Ni₂O₄ als auch 3R-AgNiO₂ und Ag₂NiO₂ jeweils die gleiche Stapelvariante für die NiO₂-Teilstruktur ausbilden (gleiche Raumgruppe), weisen darauf hin, dass der Reaktionsweg zu einem gewissen Grad kinetisch kontrolliert wird. Die Aktivierungsenergien für die Interkalation sind geringer, wenn die Stapelfolge der Schichten dabei nicht geändert wird. Dennoch ist es nicht gelungen, Ag₃Ni₂O₄ bei niedrigen Temperaturen phasenrein darzustellen, da im Sauerstoffhochdruckautoklav durch die Anwesenheit von Mineralisator auch ein Gleichgewicht der Wirtverbindung mit ihren Bestandteilen in Lösung vorliegt.

TaTe₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Tieftemperaturmodifikation von TaTe₂ entdeckt und aufgeklärt (TT-TaTe₂ (T = 150 K), C2/m (Nr. 12), $a = 14,792(1)$, $b = 10,8829(9)$ und $c = 9,3005(7)$ Å, $\beta = 110,693(1)^\circ$, $Z = 18$). Bei Raumtemperatur ist TaTe₂ mit NbTe₂ isotyp (RT-TaTe₂ (T = 298 K), C2/m (Nr. 12), $a = 14,784(2)$, $b = 3,6372(4)$ und $c = 9,345(1)$ Å, $\beta = 110,926(2)^\circ$, $Z = 6$). Es liegen aufgrund der Ausbildung einer Ta-Doppel-Zickzackkette gewellte Schichten aus kantenverknüpften TaTe₆-Oktaedern vor. Bei $T \approx 170$ K erfolgt ein Phasenübergang in eine kommensurable Überstruktur mit dreifacher b-Achse. Die Ta-Ta-Abstände innerhalb der Doppel-Zickzackkette, welche bei RT zwischen den äußeren und inneren Ta-Strängen gleich sind, variieren bei $T < 170$ K aufgrund einer weiteren Verzerrung und Clusterung im Ta-Teilgitter. Durch detaillierte Analyse der DOS, ICOHP und ELF auf Grundlage einer DFT-basierten Bandstrukturrechnung konnte gezeigt werden, dass sich ein Großteil der Ta-Ta-Bindungen im Zuge der Phasenumwandlung verstärkt. Auch der Reduktionsgrad der Ta-Atome nimmt zu. Es bestehen komplexe ELF-Domänen mit Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen, welche mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen sind. Dies deutet auf einen Mehrzentrencharakter der Ta-Ta-Bindungen hin. Es konnten so Ta₇-Cluster bestehend aus zwei Dreiergruppen stark gebundener Ta-Atome, die über ein weiteres Ta-Atom in der Mitte miteinander verbunden sind, ermittelt werden. Die Ta₇-Cluster sind über Bindungen mit im Vergleich zur RT-Modifikation nahezu unveränderter Stärke entlang der b-Richtung zu unendlichen Strängen verknüpft. Der Phasenübergang zeigt sich in Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des spezifischen elektrischen Widerstands, des Hallwiderstands und der Wärmekapazität. An

einzelnen Individuen wurden übereinstimmende Übergangstemperaturen gefunden, jedoch waren die Hysteresen um den Phasenübergang verschieden. Das Ausmaß der Hysterese hängt von der thermischen Vorbehandlung ab und ändert sich magnetfeldabhängig. Im Zuge einer Neubestimmung der RT-Struktur fielen die stark anisotropen Auslenkungsparameter der Ta-Atome im mittleren Strang der Doppel-Zickzackkette auf. Es ist demnach nicht auszuschließen, dass eine entsprechende Verzerrung, wie sie für die TT-Struktur gefunden wurde, bereits, wenn auch in abgeschwächter Form, bei RT vorliegt und durch thermische Anregung von entsprechenden Gitterschwingungen auf der Zeitskala der Röntgenbeugung ausgemittelt wird. Die ELF einer potentiellen, unverzerrten 1T-Struktur wurde ebenfalls untersucht. Es zeigen sich keine ELF-Attraktoren auf den Ta-Ta-Bindungen. Da die Ausbildung von Ta-Ta-Bindungen aufgrund der Elektronenkonfiguration von Ta einen essentiellen Energiegewinn für die Verbindung bedeutet, wurde bislang eine solche Struktur von TaTe₂ experimentell nicht beobachtet. Ein Vergleich der ELF von RT-TaTe₂ mit derjenigen von isotypem NbTe₂ zeigt, dass die Nb-Nb-Bindungen weniger stark sind und Attraktoren auf den Nb-Nb-Bindungen bei allen entsprechenden η -Werten mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen sind. Die Frage, ob NbTe₂ trotz schwächerer Nb-Nb-Bindungen ebenfalls einen TT-Phasenübergang aufweist, ist nicht zuletzt aufgrund der bei NbTe₂ beobachteten Supraleitung ($T_C = 0,5$ K [168]) interessant und sollte untersucht werden.

Cu_xVTe₂ (x = 0,85 - 0,92), Cu_xNbTe₂ (x = 0,30; 0,69; 0,78 - 1,00) und Cu_xTaTe₂ (x = 0,79 - 0,95)

Die Kupferinterkalationsschichtverbindungen von Ditelluriden der fünften Nebengruppe Cu_xMTe₂ (M = V, Nb, Ta) wurden über einen neu entwickelten Syntheseweg in einer topochemischen Reaktion dargestellt (Cu_{0,85}VTe₂: $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 6,6713(3)$, $b = 3,8689(3)$ und $c = 7,0693(5)$ Å, $\beta = 107,116(9)^\circ$; CuNbTe₂: $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 6,7074(2)$, $b = 3,8127(2)$ und $c = 7,2592(3)$ Å, $\beta = 107,011(4)^\circ$; Cu_{0,89}TaTe₂: $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 6,64992(8)$, $b = 3,72451(6)$ und $c = 7,31271(6)$ Å, $\beta = 107,2191(8)^\circ$). Die neuen Verbindungen Cu_xVTe₂ und Cu_xTaTe₂ sind bislang nur auf diesem Weg zu erhalten, da eine klassische Synthese bei hohen Temperaturen an der thermischen Labilität der Verbindungen scheitert. Cu_xNbTe₂ kann hingegen in diskreten Zusammensetzungen auch durch chemischen Transport dargestellt werden. Bislang war hier einzig Cu_{0,69}NbTe₂ bekannt [182]. Durch chemischen Transport der mit Cu vollbesetzten Verbindung CuNbTe₂

wurde zum einen diese Zusammensetzung reproduziert ($\text{Cu}_{0,70}\text{NbTe}_2$, $P2_1/m$ (Nr. 11), $a = 6,6872(9)$, $b = 3,7018(5)$ und $c = 7,324(1)$ Å, $\beta = 107,270(2)^\circ$), zum anderen wurde eine neue Verbindung $\text{Cu}_{0,30}\text{NbTe}_2$ ($C2/m$ (Nr. 12), $a = 19,333(3)$, $b = 3,670(3)$ und $c = 7,3668(7)$ Å, $\beta = 107,127(7)^\circ$) gefunden. Das Nb-Teilgitter von NbTe_2 besteht aus Nb-Doppel-Zickzackketten die im Zuge der Cu-Interkalation in $\text{Cu}_{0,30}\text{NbTe}_2$ nahezu unverändert bleiben, obwohl die VEK von Nb formal von 1 auf $4/3$ zunimmt. Doppel-Zickzackketten werden in der Regel erst bei einer VEK(M) von $4/3$ gefunden. In NbTe_2 wird das Vorliegen von Doppel-Zickzackketten auf einen partiellen Elektronenübertrag von Te auf Nb zurückgeführt. Nach Transformation der Struktur von $\text{Cu}_{0,30}\text{NbTe}_2$ in eine translationsgleiche Untergruppe wurde die Bandstruktur berechnet, auf deren Grundlage die ICOHP analysiert wurde, was einen Vergleich der Nb-Nb-Bindungsstärken in $\text{Cu}_{0,30}\text{NbTe}_2$ und NbTe_2 erlaubte. Die Nb-Nb-Bindungen sind demnach in $\text{Cu}_{0,30}\text{NbTe}_2$ signifikant stärker als in NbTe_2 , obwohl sich dies in den Bindungslängen kaum bemerkbar macht.

Der Cu-Gehalt der interkalierten Verbindungen Cu_xMTe_2 kann elektrochemisch variiert werden. Alle Verbindungen sind metallische Leiter und paramagnetisch. Sie weisen durchweg Cu-Cu-Abstände auf, die kürzer als im Element sind. Durch Analyse der ELF konnte gezeigt werden, dass kovalente Bindungen nur zwischen den M-Atomen vorhanden sind. Die jeweiligen Attraktoren sind jedoch wie in NbTe_2 und TaTe_2 mit Domänen koordinierender Te-Atome verwachsen, so dass es sich hier ebenfalls um Mehrzentrenbindungen handelt.

Durch die Cu-Interkalation brechen die Einkristalle in mehrere Domänen auf, wodurch die Strukturen nur mit der Rietveld-Methode auf Grundlage der Einkristallstruktur von $\text{Cu}_{0,69}\text{NbTe}_2$ verfeinert werden konnten. HRTEM-Untersuchungen zeigten jedoch, dass in der Mikrostruktur Domänen unterschiedlicher Ordnung vorliegen. Es wurden neben Bereichen, die der gemittelten Struktur entsprechen auch Bereiche mit einer kommensurablen und inkommensurablen Überstruktur entlang der b-Richtung gefunden. In den HRTEM-Aufnahmen weisen die modulierten Bereiche einen wellenartigen Kontrast auf. Die „Ausbreitungsrichtung“ dieser Wellen ist variabel und korrespondiert mit der Lage der Satellitenreflexe im Beugungsbild. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen ein wabenartiges Muster aus schwarzen Punkten unterschiedlicher Größe. Diese konnten im Realraum mit den Bereichen zwischen übernächsten Nb-Atomen korreliert werden. Aus einer Vielzahl möglicher Strukturverzerrungen wurde ein einfaches Modell mit einer Auslenkung der Nb-Atome entlang der b- und -b-Richtung mit Beträgen von $0,01 b$ und

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

(Ph₄P)₂[TeI₄] · 2 CH₃CN und (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN

Durch kathodische Auflösung von Übergangsmetalltelluriden konnten im Rahmen dieser Arbeit Einkristalle der neuen Verbindungen (Ph₄P)₂[TeI₄] · 2 CH₃CN und (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN synthetisiert werden.

(Ph₄P)₂[TeI₄] · 2 CH₃CN besteht aus pseudo-kubisch-innenzentriert gepackten, quadratisch-planare TeI₄²⁻-Einheiten, Ph₄P⁺-Kationen und Acetonitril als Kristallsolvens (*P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* = 14,636(3), *b* = 7,691(2) und *c* = 22,879(5) Å, β = 96,401(4)°).

(Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN weist unendliche Ag₂I₃⁻-Strängen, bestehend aus entlang [010] kantenverknüpften Ag₂I₆-Doppeltetraedern, auf. Die Ag₂I₃⁻-Stränge sind durch Ph₄P⁺-Kationen und Acetonitril-Solvensmoleküle voneinander getrennt (*P*2₁/*n* (Nr. 14), *a* = 15,616(2), *b* = 7,0424(7) und *c* = 26,237(3) Å, β = 91,700(2)°). Jeder Strang ist in einer pseudo-hexagonalen Stabpackung von sechs weiteren Strängen benachbart. Die Abstände zwischen den Strängen liegen im nm-Bereich. Von allen bekannten Verbindungen mit Ag₂I₃⁻-Ionen weist (Ph₄P)[Ag₂I₃] · CH₃CN die größten Abstände von bis zu 15,616(3) Å auf. Trotz der sehr großen Stabilität von AgI lässt sich die Bildung dieser Verbindung durch die langsame Abgabe von Ag-Ionen in den Elektrolyten erklären, während dieser I-Ionen in einem großen molaren Überschuss bereitstellt. Die Größe der Ph₄P⁺-Ionen und die einfach positive Ladung erlauben die Kristallisation in einer einfachen, pseudo-hexagonalen Stabpackung.

Ag_{1,5}Na_{0,5}ZrO₃

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