

**Synthese und Untersuchungen stark fluoridierter
Ruddlesden-Popper-Oxyfluoride und Charakterisierung
der Fluoridierungsreaktion durch *in situ* Röntgenbeugung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Jonas Jacobs

geb. am 03.06.1992 in Aachen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Stefan G. Ebbinghaus, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Holger Kohlmann, Universität Leipzig

Datum der Verteidigung: 14.06.2022

Sapere aude! – *Habe den Mut, dich deines eigenen Verstandes zu bedienen!*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Die Struktur von Ruddlesden-Popper-Verbindungen.....	5
2.1.1	Die Perowskitstruktur als Basis schichtartiger Verbindungen	5
2.1.2	Ruddlesden-Popper-Phasen.....	7
2.2	Topochemische Fluoridierung von RP-Verbindungen	9
2.2.1	Synthesestrategien und Fluoridierungsreagenzien zur Oxyfluoridsynthese	9
2.2.2	Mögliche Ordnungsszenarien in Ruddlesden-Popper-Oxyfluoriden	11
3	Experimentelle Methoden und Parameter	15
3.1	Synthesevorschriften	15
3.2	Charakterisierungsmethoden und Verwendete Messgeräte.....	18
4	Ergebnisse und Diskussion.....	29
4.1	$\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$: das erste $P4_2/nnm$ Ruddlesden-Popper-Oxidfluorid	29
4.1.1	Strukturaufklärung mittels kombinierter Neutronen- und Röntgenbeugung	30
4.1.2	Analyse der theoretischen Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ auf Basis von DFT-Rechnungen	39
4.1.3	Thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$	42
4.1.4	Magnetische Eigenschaften von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$	44
4.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse diese Kapitels.....	49
4.2	Detaillierte Betrachtung der Fluoridierungsreaktion von La_2NiO_4 durch Hochtemperatur- <i>in situ</i> -XRD	51
4.2.1	Qualitative Betrachtung der Fluoridierungsreaktion	52
4.2.2	Die erste Zwischenstufe der Fluoridierung von La_2NiO_4	55
4.2.3	Die zweite Zwischenstufe der Fluoridierung von La_2NiO_4	58
4.2.4	Quantitative Beschreibung der Fluoridierungsreaktion	62
4.2.5	Zusammenfassung Ergebnisse diese Kapitels	68

4.3	Die Oxyfluoride der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$	71
4.3.1	Die Oxide der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$	72
4.3.2	Strukturelle Untersuchung der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$	74
4.3.3	Strukturelle Charakterisierung der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$	81
4.3.4	Die tetragonal verzerrte K_2NiF_4 -Struktur mit Raumgruppe $P4_2/nnm$	82
4.3.5	Die orthorhombische K_2NiF_4 -Struktur von $x = 0,7 - 0,9$ mit Raumgruppe $Pnnn$ 87	
4.3.6	Die trikline Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$	91
4.3.7	<i>In situ</i> Betrachtung der Fluoridierung von La_2CuO_4	96
4.3.8	Untersuchungen zur thermischen Stabilität der 2F- und 3F-Oxyfluoride.....	99
4.3.9	Das temperaturabhängige magnetische Verhalten der Oxide $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$..	109
4.3.10	Das magnetische Verhalten der 2F-Oxyfluoride.....	111
4.3.11	Das magnetische Verhalten der 3F-Oxyfluoride.....	117
4.3.12	Optische Eigenschaften der 3F-Oxyfluoride.....	120
4.3.13	Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels	122
5	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Literaturverzeichnis.....	128
	Anhang	134
	Danksagung.....	146
	Lebenslauf	148
	Publikationsliste	149
	Eidesstattliche Erklärung.....	150

1 Einleitung

Ein grundlegender Antrieb der Forschung in der Festkörperchemie ist die ständig wachsende Nachfrage nach neuen Funktionsmaterialien, welche in verschiedensten Bereichen moderner Technologien Anwendung finden. Ein kleiner Teil dieser Anwendungsbereiche sind z.B. elektronische Bauteile (Transistoren, Widerstandsheizungen...) Solarzellen, die heterogene Katalyse sowie Photo- und Elektrokatalyse, Permanentmagnete und neue Energiespeicher in Feststoff-Batterien. Da häufig ein starker Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften von kristallinen Materialien besteht, erfolgt die Herstellung neuer Verbindungen mit dem Ziel veränderter physikalischer Eigenschaften häufig durch die Modifikation bereits bekannter Stoffe unter Beibehaltung des grundlegenden Strukturtyps. Strukturelle Änderungen können hierbei beispielsweise durch Kationensubstitution erfolgen. Daneben kann aber auch durch Anionensubstitution eine Vielzahl neuer Oxy -fluoride, -nitride, -halogenide, -hydride usw. sowie deren Mischformen (z.B. Oxyfluoridnitride) hergestellt werden. Während Kationensubstitutionen vor allem im Fall oxidischer Verbindungen umfassend zur Herstellung neuer Verbindungen mit veränderten elektronischen oder magnetischen Eigenschaften genutzt wurden, ist das weite Feld neuer anionensubstituierter Verbindungen deutlich weniger erschlossen. In dieser Arbeit soll daher die topochemische Bildung ausgewählter neuer Oxyfluoride aus geeigneten oxidischen Vorstufen näher beleuchtet werden.

Als besonders geeignete Ausgangsoxide für die Oxyfluoridbildung haben sich Verbindungen der Ruddlesden-Popper-Serie (RP) $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n=1, 2$ und 3) sowie deren $n = \infty$ Struktur, die Perowskite, herausgestellt.¹⁻⁴ Die RP-Struktur besteht aus einer abwechselnden Stapelung von n Stück Schichten mit Perowskitstruktur (ABO_3), welche von Lagen mit Kochsalzstruktur (AO) durchdrungen sind.⁵⁻⁷ Oxide mit RP-Struktur weisen häufig eine Vielzahl nützlicher physikalischer Eigenschaften auf. Beispiele hierfür sind ionische Leitfähigkeit^{8,9}, photokatalytische Aktivität¹⁰⁻¹³, Ferroelektrizität¹⁴⁻¹⁶, sowie ungewöhnliche magnetische Eigenschaften¹⁷⁻²¹. Die wohl bekanntesten RP-Verbindungen sind die kupferhaltigen Oxide (Cuprate) der Zusammensetzung $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ¹⁷, für die Bednorz und Müller 1987 Supraleitung entdeckten, was die Forschung auf diesem Gebiet anfeuerte und kurze Zeit später zur Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung (oberhalb des Siedepunktes von Sauerstoff) in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) führte.²²

Die $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Struktur, die nach ihrem Aristotyp als K_2NiF_4 -Struktur bezeichnet wird, besitzt zwei regulär besetzte Anionen-Positionen, welche zum einen in der äquatorialen Oktaederebene ($X_{\text{äq}}$) und zum anderen an den Oktaederspitzen (X_{ap}) zu finden sind. An diesen Positionen ist eine Substitution der Sauerstoffionen möglich. Daneben stehen im Kochsalzblock (AO) innerhalb der RP-Strukturen zusätzliche Anionenplätze zur Verfügung, welche durch bis zu zwei Anionen pro $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ Formeleinheit besetzt werden können. Eine vollständige Besetzung dieser Positionen ergibt eine CaF_2 -analoge Baueinheit, wie sie in Verbindungen des Aurivillius-Typs ($(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$) vorliegt. Die Möglichkeit der Einlagerung zusätzlicher Anionen auf Zwischengitterpositionen zusammen mit der Substitution in den Perowskitoktaedern bildet die Grundlage für die topochemische Synthese neuer RP-Oxyfluoride. Die zur Fluoridierung eingesetzten Reagenzien reichen hierbei von der direkten Verwendung von Fluorgas²³⁻²⁵, über Methoden mit einfacher zu handhabenden Reagenzien wie XeF_2 ²⁶⁻²⁸, Übergangsmetallfluoride (ZnF_2 , AgF_2 oder CuF_2)²⁹ oder andere anorganische Verbindungen z.B. NH_4F ³⁰⁻³² bis hin zur Verwendung fluoridierter Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF)³³⁻³⁵ oder Polytetrafluoroethylen (PTFE)³⁶. Auch elektrochemische Fluoridierungsmethoden rücken in neuer Zeit in den Fokus der Forschung^{37,38}. Die Verwendung von PVDF wurde 2002 von Slater erstmalig als besonders nützlich zur Synthese von $Sr_2TiO_3F_2$ und $Ca_2CuO_2F_2$ beschrieben, da hierbei, im Gegensatz zur Verwendung von NH_4F , keine binären Fluoride SrF_2 oder CaF_2 als Nebenprodukt auftraten.³³ Die Verwendung von PVDF hat seitdem eine zunehmende Bedeutung in der Synthese verschiedenster RP-Oxyfluoride gewonnen. Einige weitere Beispiele sind neben den beiden oben genannten Verbindungen $La_2NiO_3F_2$ ³⁹, $Sr_3Fe_2O_3F_6$ ⁴⁰, $Sr_3Ti_2O_5F_4$ ⁴¹ und $Bi_2TiO_4F_2$ ⁴² (Aurivillius-Typ).

Die topochemische Fluoridierung von RP-Verbindungen kann unterschiedliche Ordnungsszenarien in den resultierenden Oxyfluoriden zur Folge haben, welche von einer reinen Substitution auf den Oktaederspitzen in ungeordneter (K_2NbO_3F)⁴³ oder geordneter (Sr_2FeO_3F)⁴⁴ Weise, über die reine zusätzliche Besetzung der Zwischengitterplätze ($Ba_2PdO_2F_2$)⁴⁵ zu Mischformen mit Zwischengitter- und Oktaederbesetzungen führt (z.B. $LaSrMnO_4F_{2-x}$ ⁴⁶, $La_2CoO_4F_{1,2}$ ⁴⁷, $Sr_2TiO_3F_2$ ³¹ oder $Ba_2ZrO_3F_2$ ³²). Die Bildung von Strukturen mit (teil-)besetzten Zwischengitterlagen führt zumeist zu einer deutlichen Streckung der Elementarzelle senkrecht zur Perowskitschicht. Eine interessante Ausnahme stellt $La_2NiO_3F_2$ dar. Die Struktur dieser Verbindung wurde 2018 von Wissel veröffentlicht und es konnte eine bisher unbekannte kanalartige Ausordnung der Zwischengittersauerstoffatome gefunden

werden, wobei jeder zweite Zwischengitterplatz mit Oxidionen besetzt ist und die Fluoridsubstitution ausschließlich auf den Oktaederspitzen auftritt.³⁹

Eine gemeinsame Eigenschaft der zuvor aufgeführten RP-Oxyfluoride ist ihre Metastabilität, die aus der hohen Tendenz der A-Kationen zur Bildung der Fluoride AF_3/AF_2 oder Oxyfluoride $LnOF$ resultiert. Dies macht eine sehr genaue Kontrolle der Synthesebedingungen nötig, wie sie durch *in situ* Reaktionsverfolgung z.B. mittels Diffraktionsmethoden erfolgen kann. Solche Methoden sind vor allem im Fall wenig stabiler Produkte sehr hilfreich und können zu einer deutlichen Verringerung der Iterationsschritte bei der Wahl der geeigneten Syntheseparameter verwendet werden.⁴⁸ Weiterhin ermöglichen *in situ* Methoden die Einsicht in die bei der Reaktion auftretenden Prozesse, was zum einen zur Entdeckung neuer Reaktionsintermediate und zum anderen zu einem besseren Verständnis der gesamten Reaktion führen kann.

Das Ziel der vorliegenden Dissertationsschrift war die Herstellung neuer Oxyfluoride durch topochemische Fluoridierung ausgewählter Oxide mittels PVDF. Hierbei steht die strukturelle Charakterisierung der neuen Verbindungen auf Basis von Röntgen- und Neutronendiffraktionsdaten im Vordergrund. Die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte.

Im ersten Abschnitt erfolgt eine ausführliche Charakterisierung des Oxyfluorides $La_2NiO_{2,5}F_3$ welches in einer bisher unbekanntem Verzerrungsvariante der K_2NiF_4 -Struktur vorliegt. Dabei wird die Struktur dieser Verbindung diskutiert und ihre thermische Stabilität sowie elektronische Struktur, basierend auf DFT-Rechnungen und Magnetisierungs- sowie *UV/Vis*-Messungen untersucht.

Der zweite Abschnitt widmet sich der ausführlichen Charakterisierung der Bildungsreaktion von $La_2NiO_3F_2$ und $La_2NiO_{2,5}F_3$ auf Basis der *in situ* Röntgenbeugung. Diese Untersuchungen lieferten optimierte Reaktionsbedingungen für die Synthese beider Oxyfluoride. Dieser Abschnitt bietet zusätzlich einen detaillierten Einblick in die Struktur der bei der Reaktion auftretenden bisher unbekanntem Zwischenstufen und ihre quantitativen Phasenanteile bei verschiedenen Temperaturen.

Die für die nickelhaltigen Oxyfluoride gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens sowie der auftretenden Strukturen werden im dritten Abschnitt auf die Substitutionsreihe $La_2Ni_{1-x}Cu_x(O,F)_y$ übertragen. Der Schritt zu den kupferhaltigen Verbindungen begründet sich aus der Tendenz bereits bekannter Verbindungen des Typs $A_2Cu(O,F)_{4+d}$ zur Supraleitung und aus der Tatsache, dass bisher keine Verbindungen der Art

$\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_y$ mit $y > 1$ bekannt waren. Neben der strukturellen Aufklärung der dargestellten Verbindungen, stellt die Verfolgung der Bildungs- und Zersetzungsreaktion durch *in situ* Röntgenpulverdiffraktion einen wichtigen Aspekt dar, was zur erstmaligen Identifikation weiterer Reaktionsintermediate führte. Zusätzlich erfolgt für die Oxyfluoride der Substitutionsreihe die Bestimmung der magnetischen und optischen Eigenschaften.

2 Grundlagen

2.1 Die Struktur von Ruddlesden-Popper-Verbindungen

2.1.1 Die Perowskitstruktur als Basis schichtartiger Verbindungen

Namensgeber für die unter der allgemeinen Formel ABX_3 bekannte große Gruppe von Verbindungen mit Perowskitstruktur ist das Mineral $CaTiO_3$, welches 1839 erstmalig von Gustav Rose in einer aus dem Ural stammenden Gesteinsprobe gefunden und beschrieben wurde.⁴⁹ Rose benannte dieses neue Mineral nach dem russischen Politiker und Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski. In der Perowskitstruktur, deren ideale kubische Modifikation in Abbildung 1 dargestellt ist, bilden die A Kationen (große Ionen meist niedriger Ladung) zusammen mit den Anionen X (z.B. O^{2-} , N^{3-} , F^- , Cl^- usw.) eine kubisch dichteste Packung. In den entstehenden Oktaederlücken zwischen den Anionen sind die B Kationen lokalisiert. Diese sind kleiner und tragen in der Regel eine höhere Ladung. In einer möglichen Darstellung der kubischen Elementarzelle besetzen die B-Kationen die Ecken und die Anionen sitzen auf den Kantenmitten der Zelle. Es entsteht damit ein Gitter aus eckenverknüpften BX_6 -Oktaedern, mit dem 12-fach koordinierten A-Kation im Zentrum.

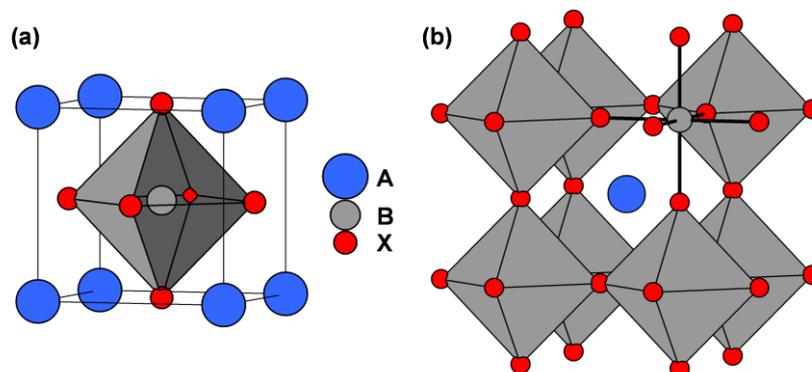


Abbildung 1: Zwei Darstellungen der kubischen Modifikation der Perowskitstruktur ABX_3 mit A auf den Ecken der Elementarzelle (a) und A im Zentrum der Elementarzelle (b).

Die Perowskitstruktur besitzt eine große Toleranz gegenüber Substitutionen und Dotierungen, welche häufig zu einer Abweichung von der idealen kubischen Struktur in Form von Symmetrierniedrigungen führen. Der Stabilitätsbereich der Perowskitstruktur wurde 1926 von Goldschmidt anhand der Radienverhältnisse (r_A , r_B und r_X) der bis dahin bekannten ABX_3 Verbindungen beschrieben, aus welchen er den in Gleichung (1) definierten Toleranzfaktor α ableitete.⁵⁰

$$\alpha = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

Werte zwischen $0,8 \leq \alpha \leq 1$ bedeuteten nach Goldschmidt in der ursprünglichen Beschreibung das Vorliegen der Perowskitstruktur. In der heutigen Zeit sind auch Verbindungen in der Perowskitstruktur im Bereich von $0,75 \leq \alpha \leq 1,05$ bekannt. Ein Wert von $\alpha = 1$ bedeutet hierbei das Vorliegen der unverzerrten kubischen Perowskitstruktur, wohingegen größere Abweichungen von 1 mit einer Symmetrierniedrigung verbunden sind, welche meist mit einer Verkippung der BX_6 -Oktaeder hervorgehen. Da sich die Stabilität perowskitischer Verbindungen somit vorrangig durch die Ionenradienverhältnisse definiert, kristallisieren sehr viele Verbindungen in der Perowskitstruktur, welche von Oxiden wie $BaTiO_3$, über Anionen substituierte oxidische Verbindungen ($CaTaO_2N$, La_2NbON_2 , $KTiO_2F$) bis zur Klasse der Halogenidperowskite wie $CsPbI_3$ reichen. In letzteren können aufgrund der großen Radien der B- und X-Ionen sogar organische A-Kationen wie z.B. Methylammonium $CH_3NH_3^+$ auftreten. Ein Beispiel hierfür ist $(CH_3NH_3)PbX_3$ mit $X = I, Br$ und Cl .⁵¹ Diese große Variationsbreite in der Zusammensetzung perowskitischer Verbindungen bedingt eine Vielzahl physikalischer Eigenschaften. Beispiele hierfür sind die Verwendung als Dielektrika (z.B. $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$)^{52,53} und die Verwendung als ferroelektrische Komponente ($BaTiO_3$, $BiFeO_3$)^{54,55} in multiferroischen Kompositen. Ebenso treten ungewöhnliche magnetische Effekte wie der kolossale magnetoresistive Effekt (colossal magnetoresistance, CMR) in gemischtvalenten manganhaltigen Perowskiten ($Ln_{1-x}EA_xMnO_3$, $Ln = \text{Lanthanid}$; $EA = Ca, Sr, Ba$)⁵⁶ auf. Perowskitische Oxynitride wie $CaTaO_2N$ werden darüber hinaus aufgrund ihrer elektronischen Struktur als solare Photokatalysatoren untersucht^{57,58} und die (organischen) Halogenidperowskite stellen Vertreter für die Konstruktion Silizium-freier Solarzellen dar.^{59,60} Wird das dreidimensionale BX_6 -Gitter der Perowskite entlang einer Raumrichtung unterbrochen, leiten sich die zweidimensionalen Schichtperowskite ab. Je nach Art der Unterbrechung und abhängig von der verbleibenden Konnektivität der Perowskitoktaeder bilden sich verschiedene Strukturen aus. Beispiele sind die Dion-Jacobson-Strukturen ($A'A_2B_3O_{10}$, Unterbrechung der Perowskit-schichten durch Alkalimetallschicht), die Ruddlesden-Popper-Strukturen ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, Unterbrechung durch AO-Schichten der Kochsalzstruktur), die Aurivillius-Struktur ($(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$), die [110]-Phasen ($A_2B_2O_7$) oder die [111]-Phasen ($A_5B_4O_{15}$) aus. Da in dieser Arbeit die Verbindungen der $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Struktur untersucht wurden, soll diese im Folgenden genauer beschrieben werden.

2.1.2 Ruddlesden-Popper-Phasen

Die Struktur der schichtartigen Ruddlesden-Popper-Verbindungen ($A_{n+1}B_nX_{3n+1}$) kann als alternierende Stapelung von n Stück ABX_3 -Perowskitschichten und einer AX -Schicht mit NaCl-Struktur beschrieben werden. Ebenso wie bei der Perowskitstruktur stellen A (gewöhnlich Alkali-, Erdalkali- oder Lanthanidkationen) und B (häufig Übergangsmetall Kationen) hierbei die Kationen und X die Anionen (u.a. Oxidionen) dar. Die erste Beschreibung dieser Strukturen erfolgte 1957 durch Ruddlesden und Popper anhand von Sr_2TiO_4 und $Sr_3Ti_2O_7$. Die Kristallstrukturen der homologen Reihe mit $n = 1, 2$ und 3 sind in Abbildung 2 dargestellt. Der $n = 1$ Vertreter wird auch als K_2NiF_4 -Struktur bezeichnet. Daneben ist auch die Bezeichnung T-Struktur zu finden. Dieser tetragonale Aristotyp kristallisiert in der Raumgruppe $I4/mmm$, von welcher sich niedriger symmetrische Strukturen ableiten. Aufgrund der starken Verwandtschaft zu der Perowskitstruktur tritt eine vergleichbare Vielfalt an physikalischen Eigenschaften auf, welche aufgrund des zweidimensionalen schichtartigen Aufbaus häufig anisotrop sind.

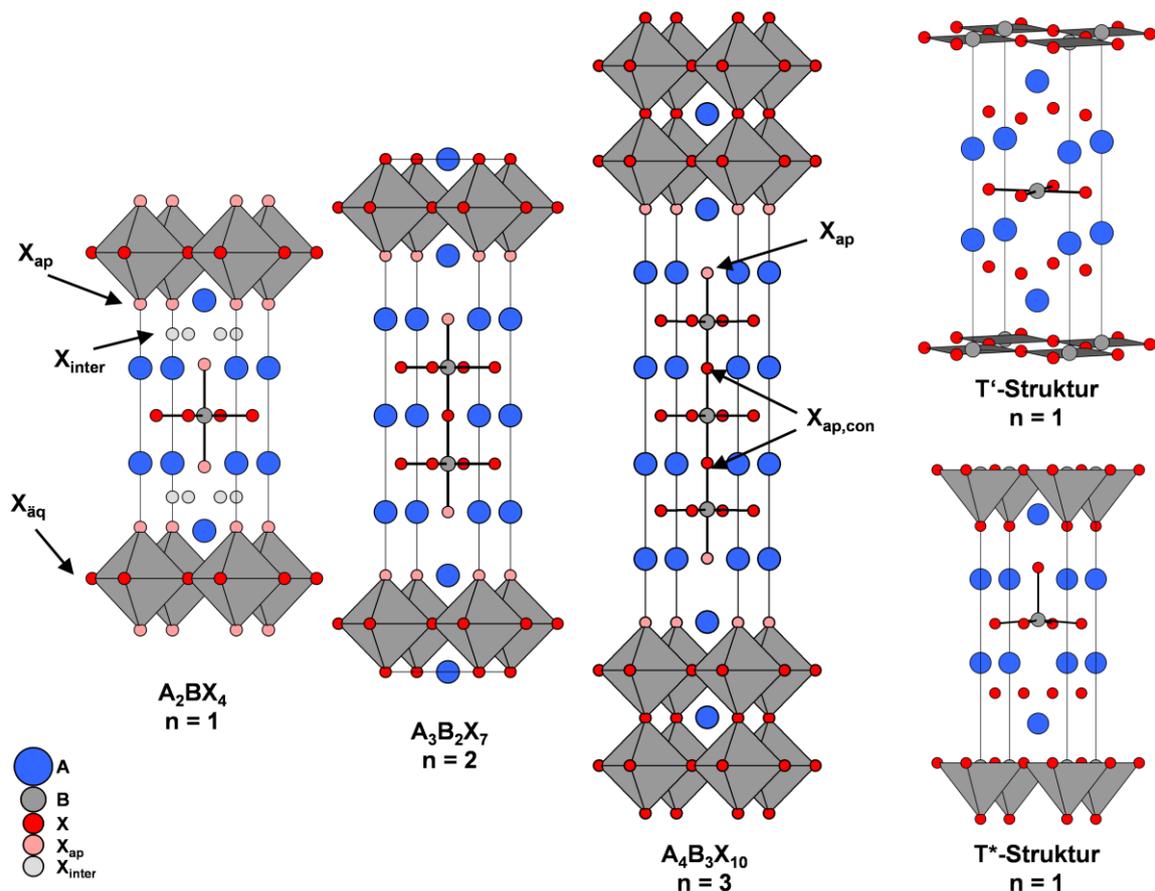


Abbildung 2: Darstellung der Elementarzellen der Ruddlesden-Popper Reihe mit $n = 1, 2$ und 3 . Für $n=1$ sind zusätzlich die unterschiedlichen Anionenpositionen mit verschiedenen Farben gekennzeichnet und es sind zusätzliche die T^* - und die T' -Struktur dargestellt.

In der Ruddlesden-Popper-Struktur liegen unterschiedliche Anionenlagen vor, welche für die T-Struktur ($n = 1$) in Abbildung 2 durch Pfeile markiert sind. Hierbei handelt es sich um die äquatorialen ($X_{\text{äq}}$) und apikalen (X_{ap}) Positionen der Perowskitschicht, welche in der T-Struktur gewöhnlich vollständig besetzt sind. Die dritte zusätzliche Position befindet sich in der Mitte der AX-Schicht und ist typischerweise unbesetzt. Diese Lage kann im Prinzip mit bis zu zwei zusätzlichen Anionen pro Formeleinheit besetzt werden. In sauerstoffreichen Ruddlesden-Popper-Oxiden wie $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ und $\text{La}_2\text{CoO}_{4+d}$ sind hier zusätzliche Oxidionen lokalisiert. In Ruddlesden-Popper-Oxyfluoriden befinden sich auf dieser Position häufig zusätzliche Fluoridionen. Bei vollständiger Besetzung dieser Anionenplätze liegt hier ein CaF_2 -analoges Strukturmotiv mit tetraedrisch koordinierten Anionen vor. Allgemein lassen sich die Ruddlesden-Popper-Phasen mit Anionenüberschuss in der Formel $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}\text{X}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) beschreiben. In den höheren homologen Verbindungen ($n \geq 2$) liegen außerdem unterschiedliche A-Kationenplätze vor. Die A-Kationen Position in der AX-Perowskit-Grenzschicht besitzt eine Koordinationszahl von 9 und die Positionen im Kuboktaeder der Perowskitstruktur weisen die Koordinationszahl 12 auf. Für die unterschiedlichen A-Lagen kann eine Besetzung mit unterschiedlichen Kationen erfolgen, was häufig zu geordneten Strukturen führt, wie es z.B. für $\text{YSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ⁶¹, $\text{La}_2\text{SrCr}_2\text{O}_7$ ⁶² oder $\text{Gd}_2\text{SrCo}_2\text{O}_7$ ⁶³ beobachtet wurde, bei welchen die größeren Sr^{2+} -Kationen vornehmlich die Positionen in den Perowskitschichten besetzen, wohingegen sich die kleineren Kationen in der AX-Schicht anordnen. Genau wie für die Kationenpositionen kommt es auch für die apikale Anionenposition in den Perowskitschichten zur Aufspaltung in entlang c verknüpfende Lagen ($X_{\text{ap,con}}$) und in terminale, den AX-Schichten zugewandte apikale Anionenlagen (X_{ap}).

Es existieren in der $n = 1$ K_2NiF_4 -Familie neben der T-Struktur weitere Strukturvarianten, bei denen die apikale Position entweder schichtweise oder vollständig zu Gunsten der Zwischengitterplätze entvölkert ist. Im Fall der alternierenden Besetzung von X_{ap} und X_{inter} wird die entstehende Struktur als T*-Struktur bezeichnet. Diese Anionenordnung ist beispielsweise für supraleitendes $(\text{Nd}_{0,66}\text{Ce}_{0,135}\text{Sr}_{0,205})_2\text{CuO}_4$ beobachtet worden.⁶⁴ Die T'-Struktur liegt hingegen bei vollständiger Besetzung von X_{inter} und voller Entvölkerung der apikalen Oktaederposition X_{ap} vor. Die erstmalige Beschreibung dieser Strukturvariante erfolgte 1950 für Nd_2CuO_4 .⁶⁵ Bei dieser Struktur liegen die B-Kationen quadratisch planar von Anionen koordiniert vor.

Der Stabilitätsbereich der unterschiedlichen $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Phasen kann ebenso über den für die Perowskitstruktur eingeführten Toleranzfaktor α beschrieben werden. Die T-Struktur liegt für $0,87 \leq \alpha \leq 1$ vor. Die tetragonale Zelle wandelt sich unterhalb von 0,88 in

eine orthorhombische Zelle um. Die T' -Struktur bildet sich im Bereich von $0,83 < \alpha \leq 0,86$,⁶⁶ welcher für hohe Drücke auf bis zu 0,81 absinkt.⁶⁷ Der Toleranzfaktor der T^* -struktur liegt in dem engen Bereich zwischen dem der T - und der T' -Struktur $0,86 < \alpha < 0,87$.^{16,68} Beispiele hierfür sind die Toleranzfaktoren von La_2NiO_4 ; $\alpha \approx 0,89$ (tetragonal T), La_2CuO_4 ; $\alpha \approx 0,87$ (orthorhombisch T), Nd_2CuO_4 ; $\alpha \approx 0,85$ (tetragonal T') und $\text{LaGd}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ $\alpha \approx 0,86$ (tetragonal T^*).

2.2 Topochemische Fluoridierung von RP-Verbindungen

Ähnlich wie die kubischen Perowskite bieten oxidische RP-Verbindungen ein hohes Potential zur Anionensubstitution von Sauerstoff durch N^{3-} , S^{2-} , F^- , H^- usw. Eine solche Substitution hat in der Regel einen starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der entstehenden Verbindungen. Ein beeindruckendes Beispiel ist die Darstellung von supraleitendem $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+d}$ mit einer Sprungtemperatur im Bereich von 60 K durch die Reaktion von Sr_2CuO_3 mit F_2 .²³ Diese Sprungtemperatur lag deutlich über der Temperatur der davor bereits bekannten supraleitenden Ruddlesden-Popper-Cuprate ($\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$) und erzeugte ein deutlich gesteigertes Interesse an neuen Übergangsmetall-Oxyfluoriden.

2.2.1 Synthesestrategien und Fluoridierungsreagenzien zur Oxyfluoridsynthese

Die klassische Festkörperreaktion zur Oxyfluoridsynthese ist die Umsetzung von Gemischen binärer Metalloxide bzw. -carbonate und binären Fluoriden. Im Fall von Erdalkali- (EA) und Lanthanoid- (Ln) Verbindungen ist dieser Ansatz durch die hohe Stabilität der entsprechenden binären (Oxy)fluoride EAF_2 , LnOF und LnF_3 jedoch häufig nicht zielführend. In Ausnahmefällen ist die Verwendung von Hochtemperatur-Festkörperreaktion zwar erfolgreich durchgeführt worden (z.B. zu Synthese von $\text{Ba}_2\text{BO}_3\text{F}$; $B = \text{In}, \text{Sc}$)⁶⁹, aber bereits die Synthese von $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ erfordert im Gegensatz zur Bildung des entsprechenden Chlorids bzw. Bromides die Durchführung der Reaktion in einer evakuierten Quarzampulle.⁴⁴ Mit Ausnahme weniger Verbindungen sind für die Synthese gemischtmetallischer Oxyfluoride somit andere Synthesestrategien und Fluoridierungsreagenzien nötig, welche im Folgenden vorgestellt werden sollen.

Möglichkeiten zur topochemischen Fluoridierung von oxidischen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen teilen sich in die Verwendung von gasförmigen (F_2 , NF_3 oder XeF_2)^{23–28} oder Festkörper-Reagenzien (CuF_2 , ZnF_2 und Andere)²⁹ auf. Ebenso ist die Verwendung von NH_4F ^{30–32} oder fluoridierter Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF)^{33–35} oder Polytetrafluoroethylen (PTFE)³⁶ möglich. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit einer

elektrochemischen Fluoridierung, welche z.B. im Fall von La_2CuO_4 zur Synthese einer partiell fluoridierten, supraleitenden Verbindung eingesetzt wurde.³⁸

Grundvoraussetzung für eine topochemische Niedrigtemperaturfluoridierung ist die Präsenz oder Bildung von hinreichend großen Lücken im Kristallgitter, welche mit zusätzlichen Anionen gefüllt werden können, woraus sich eine gute Anionenmobilität ergibt. Mit den Anionenlücken im AX-Zwischengitter der RP-Verbindungen ist diese Voraussetzung erfüllt, sodass sich RP-Verbindungen sehr gut zur topochemischen Modifikation eignen.

Die Fluoridierungsreaktion kann abhängig vom eingesetzten Reagenz oxidativ, nicht oxidativ oder auch reduktiv erfolgen. Stark oxidativ reagieren vor allem F_2 , NF_3 sowie XeF_2 , was häufig zu einer Einlagerung zusätzlicher Fluoridionen auf den Zwischengitterplätzen führt, ein $\text{O} \rightarrow \text{F}$ Austausch findet hingegen selten statt. Es kann weiterhin aufgrund der Natur dieser Gasphasenreaktionen nur eine schlechte Steuerung des Fluoridgehaltes erfolgen. Durch die große Giftigkeit dieser Reagenzien und ihrer Flüchtigkeit sind darüber hinaus auch spezielle Syntheseapparaturen und Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Die Verwendung der Metallfluoride (CuF_2 und ZnF_2) ist ebenfalls als schwach oxidativ einzustufen und es kommt bei der Verwendung dieser Reagenzien zur Bildung der entsprechenden Oxide (CuO und ZnO), welche nach der Reaktion im Produkt verbleiben. Eine Möglichkeit solche Verunreinigungen zu umgehen, besteht im räumlich getrennten Einsatz dieser Reagenzien in geschlossenen Apparaturen. Beispielsweise erfolgte die Fluoridierung von $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_{6,05}$ mit CuF_2 in einem Autoklaven bei 245 °C . Hierbei wurde das CuF_2 in einem Nickeltiegel in das zu fluoridierende Oxid gestellt.⁷⁰ Während im Fall der direkten Vermengung der Fluoride mit dem Ausgangsoxid die Menge des zum Einbau zur Verfügung stehendem Fluorids leicht gesteuert werden kann, was eine bessere Reaktionskontrolle ermöglicht, entfällt diese Kontrolle für getrennte Reaktionspartner hingegen. Der Grund für die unterschiedlichen Kontrollmöglichkeiten liegt in zwei parallel auftretenden Mechanismen. Im Fall der direkten Vermischung kann eine Metathesereaktion zwischen Oxid und Fluorid stattfinden und somit das eingesetzte Fluoridierungsmittel vollständig umgesetzt werden. Bei räumlich getrennten Reagenzien findet hingegen eine Gasphasenfluoridierung mit F_2 statt, das sich aus der Zersetzung von CuF_2 bildet, welche bei den Reaktionstemperaturen allerdings nicht vollständig abläuft. NH_4F und die fluoridierten Polymere (PVDF, PTFE) reagieren meist in Substitutionsreaktionen und besitzen einen tendenziell reduktiven Charakter. Dieser ist für PVDF aufgrund der niedrigeren mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs von ± 0 im Vergleich zu $+2$ in PTFE stärker ausgeprägt. Die zur Verfügung stehende Menge an Fluoridionen ist in diesen Synthesen direkt über die eingesetzte Menge des

Fluoridierungsreagenz steuerbar. Im Fall von $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ und $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$ konnte gezeigt werden, dass die über die Reaktion mit PVDF hergestellten Verbindungen im Vergleich zu NH_4F deutlich geringere Mengen an durch Zersetzung entstandenen binären Fluoriden enthielten.³³ Der reduktive Charakter dieser beiden Polymere konnte anhand der Reaktion von $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ mit PVDF und PTFE in einer Inertgas-Atmosphäre gezeigt werden. Hierbei kam es in beiden Fällen zur Bildung von $\text{RbLaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, wobei im Fall von PVDF zusätzliche Kohlenstoffverunreinigungen im Endprodukt gefunden werden konnten.³⁶ Die Reaktionen verlaufen entsprechend nach Gleichung (2) PTFE bzw. Gleichung (3) PVDF.



Für Fluoridierungsreaktionen in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt meist ein Abreagieren dieser Kohlenstoffverunreinigungen zu CO_2 , sodass hierbei die phasenreinen Oxyfluoride erhalten werden können. Der genaue Mechanismus der polymerbasierten Fluoridierung ist bisher allerdings nicht vollständig geklärt. Es handelt sich wahrscheinlich vordergründig um einen Substitutionsmechanismus, bei welchem die entstehenden C/H-haltigen Produkte weiteren Sauerstoff binden können, was die reduktive Tendenz dieser Reaktion erklärt.⁴

2.2.2 Mögliche Ordnungsszenarien in Ruddlesden-Popper-Oxyfluoriden

Je nach Fluoridierungsmittel und Art des Fluorideinbaus treten im Fall der erzeugten Oxyfluoride allgemein drei unterschiedliche Ordnungsszenarien auf. Es kann zum einen die Fluorideinlagerung ausschließlich auf den Zwischengitterplätzen erfolgen. Ebenso möglich ist zum anderen die reine Substitution auf den apikalen Oktaederplätzen sowie gemischte Formen aus Einlagerung und Substitution. Es sind keine RP-Oxyfluoride mit Fluorid auf den äquatorialen Positionen bekannt. Für die möglichen Ordnungsszenarien sollen im Folgenden einige Beispiele vorgestellt werden.

Beispiele für die ausschließliche Einlagerung der Fluoridionen auf die Zwischengitterplätze sind in auf der nächsten Seite in Abbildung 3 gezeigt. Diese Einlagerung kann sukzessive erfolgen, wie es im Fall der oxidativen Fluoridierung von LaSrMnO_4 (F_2 Gas, AgF_2 oder elektrochemisch)^{24,46,71} beobachtet wurde. Bei den entsprechenden Oxyfluoriden $\text{LaSrMnO}_4\text{F}_{2-x}$ (mit $0,16 \leq x \leq 1$) kommt es im Vergleich zur Ausgangsstruktur zu einer schwachen Verkürzung des Zellparameters a zusammen mit einer deutlichen Vergrößerung von c . Für $x = 1$ (vgl. Abbildung 3 links) kann eine vollständige Besetzung der Zwischengitterpositionen jeder zweiten AX-Lage gefunden werden, verknüpft mit einer Verlängerung der c -Achse von ca. 8,6 %.²⁴ Bei der am stärksten fluoridierten Verbindung mit

$x \approx 0,16$ (vgl. Abbildung 3 Mitte) beträgt diese Vergrößerung 17,3 % ($13,12 \text{ \AA} \rightarrow 15,36 \text{ \AA}$).⁴⁶ Ähnliche Beobachtungen wurden auch für La_2CoO_4 gemacht, bei welchem das Oxyfluorid $\text{La}_2\text{CoO}_4\text{F}_{1,2}$ ebenfalls eine deutlich verlängerte c -Achse ($12,62 \text{ \AA} \rightarrow 15,29 \text{ \AA}$)⁴⁷ besitzt. Hierbei kommt es allerdings zu einer Symmetrierniedrigung von orthorhombisch zu monoklin und es kann im Gegensatz zu $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ keine geordnete Einlagerung beobachtet werden. Stattdessen findet sich eine Teilbesetzung der AX-Lagen. Das zweite mögliche Ordnungsszenario bei ausschließlicher Zwischengitterbesetzung ist die z.B. für $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$ ⁷² und $\text{Ba}_2\text{PdO}_2\text{F}_2$ ⁷³ beobachtete Ausbildung der T' -Struktur, bei welcher zweidimensionale BO_2 -Schichten vorliegen (vgl. Abbildung 3 Rechts) sind und die Fluoridionen die Zwischengitterschicht vollständig besetzen.

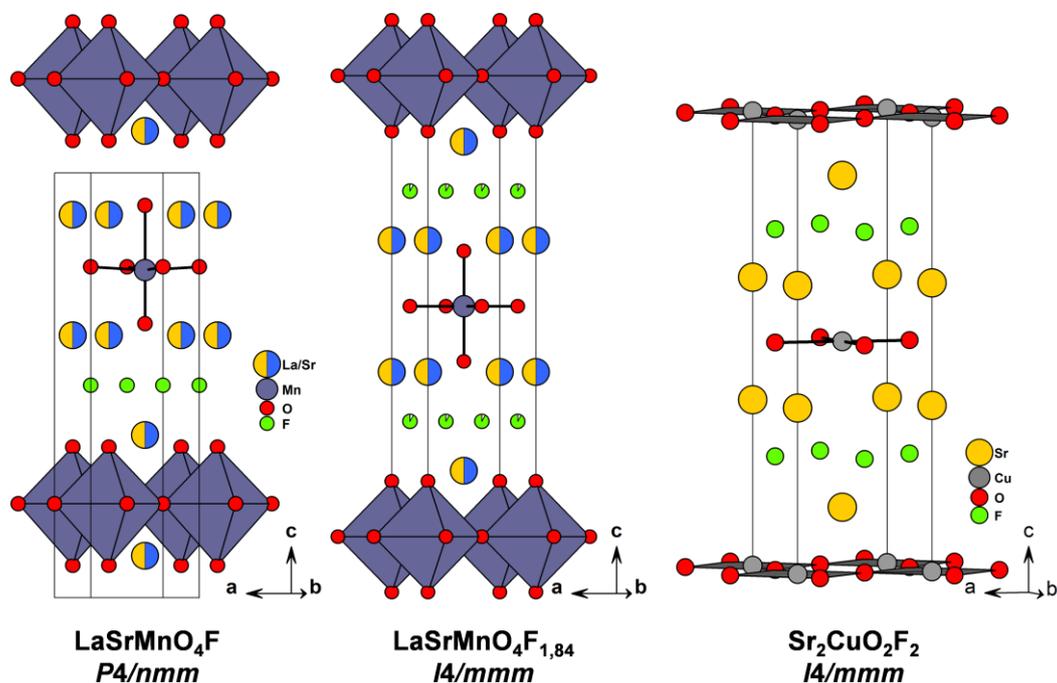


Abbildung 3: Elementarzellen von $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$ ⁴⁹ und $\text{LaSrMnO}_4\text{F}_{1,84}$ ³¹ sowie $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_2$ ⁷² als Beispiel möglicher Strukturen mit F -Einlagerung auf den Zwischengitterplätzen.

Eine reine Substitution der apikalen Sauerstoffatome ohne AX-Lagen-Besetzung tritt beispielsweise für die Oxyfluoride $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ ⁴³ sowie $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ ⁴⁴ auf, wobei die Substitution im ersten Fall ungeordnet und im zweiten Fall geordnet erfolgt. Im geordneten Fall für $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ (vgl. Abbildung 4 links) ersetzen die Fluoridionen nur eines der beiden apikalen Sauerstoffionen und es kommt zur deutlichen Erhöhung des Fe-F_{ap} -Bindungsabstandes im Vergleich zur Fe-O_{ap} -Bindung ($2,71 \text{ \AA}$ vs. $1,91 \text{ \AA}$) und somit zu einer quasi quadratisch pyramidalen Koordination der Eisenatome.⁴⁴

Im Fall der kombinierten Substitution und Einlagerung erfolgt neben der Substitution auf der apikalen Oktaederpositionen die teilweise Besetzung von Zwischengitterplätzen durch zusätzliche Fluoridionen. Diese Besetzung kann wie bei $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ ³¹ in geordneter Weise

erfolgen (vgl. Abbildung 4 links). In dieser Struktur ist analog zu $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ eine der beiden apikalen Sauerstoffpositionen durch Fluorid besetzt und es kommt ebenfalls zu einer pseudoquadratisch pyramidalen Koordination der Titanatome. Die restlichen Fluoridionen besetzen in geordneter Weise jede zweite Zwischengitterlage. Hierbei zeigen die fluoridbesetzten Oktaederspitzen zueinander und die Zwischengitterlagen zwischen den Sauerstoffspitzen dieser Oktaeder sind besetzt wie in Abbildung 4 in der Mitte dargestellt.³¹ Im Fall von $\text{Ba}_2\text{ZrO}_3\text{F}_2$ ³² und $\text{Ba}_2\text{SnO}_{2,5}\text{F}_3$ ⁷⁴ (beide enthalten zusätzlich 0,5 H_2O pro Formeleinheit) existiert hingegen eine statistische Besetzung der apikalen und interstitiellen Anionenpositionen mit F^- , O^{2-} und H_2O . Für alle in diesem Abschnitt beschriebenen Beispiele führt die Fluoridierung in Form von kombinierter Einlagerung und Substitution zu einer deutlichen anisotropen Vergrößerung der Elementarzelle entlang c ($\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ 12,63 Å → 15,54 Å; $\text{Ba}_2\text{ZrO}_3\text{F}_2$: 13,46 Å → 16,38 Å; $\text{Ba}_2\text{SnO}_{2,5}\text{F}_3$: 13,31 Å → 16,33 Å).

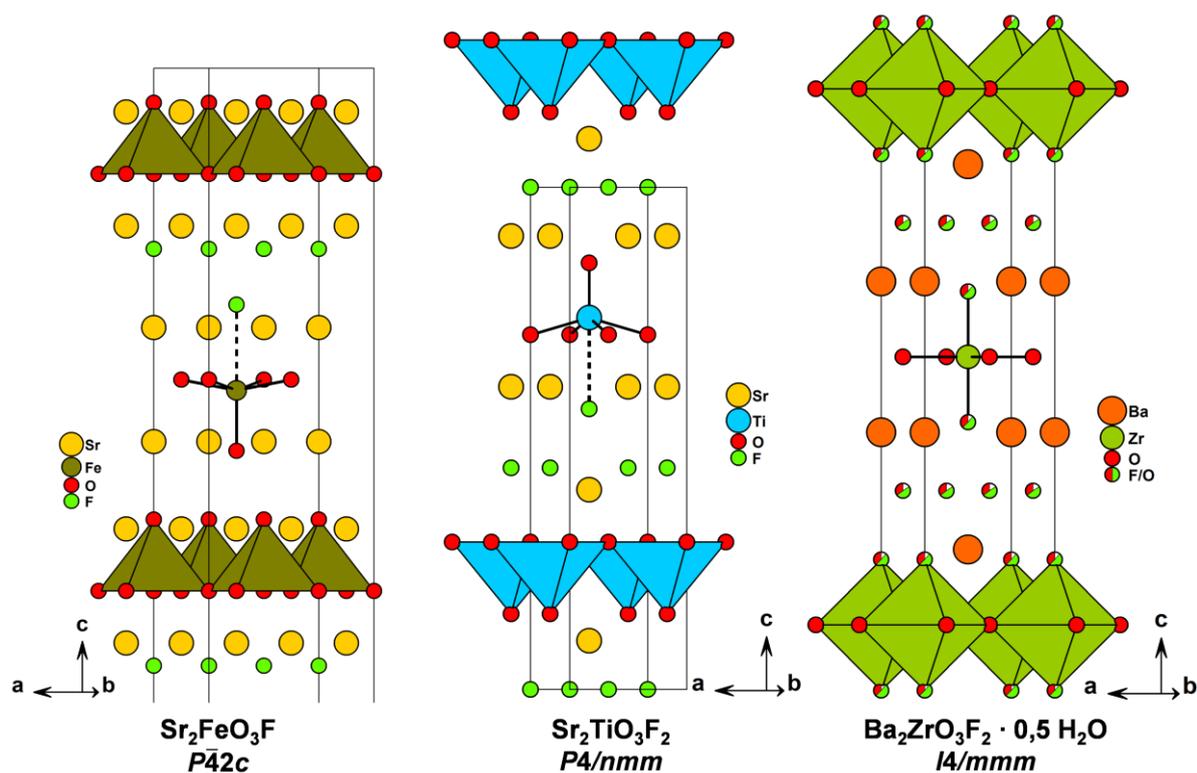


Abbildung 4: Strukturen von $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ ⁴⁴, $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ ³¹ und $\text{Ba}_2\text{ZrO}_3\text{F}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ³², als Vertreter stärker fluoridierter Verbindungen. Dargestellt ist jeweils der $I4/mmm$ analoge Ausschnitt zum leichteren Vergleich mit der idealen K_2NiF_4 Struktur.

Eine interessante Ausnahme der bisher vorgestellten Ordnungsvarianten stellt die in Abbildung 5 dargestellte Struktur der Verbindung $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ dar, die 2018 veröffentlicht wurde.³⁹ In dem bisher einzigartigen Ordnungsszenario sind beide apikale Anionenpositionen geordnet durch F^- besetzt und es kommt zu einer zusätzlichen Besetzung der Hälfte der Zwischengitterplätze im AX-Gitter; in diesem Fall mit O^{2-} . Diese Zwischengitterbesetzung erfolgt hierbei nicht gestaffelt entlang $c_{I4/mmm}$, sondern unter Ausbildung von Anionenkanälen im Zwischengitter entlang $[001]$. Hieraus ergibt sich eine stark anisotrope Änderung der Elementarzelle, im Gegensatz zu der sonst beobachteten Streckung entlang $c_{I4/mmm}$ (die Änderung von c beträgt $0,16 \text{ \AA}$: $12,67 \text{ \AA} \rightarrow 12,83 \text{ \AA}$, $c_{I4/mmm}$ vs. a_{Cccm}).

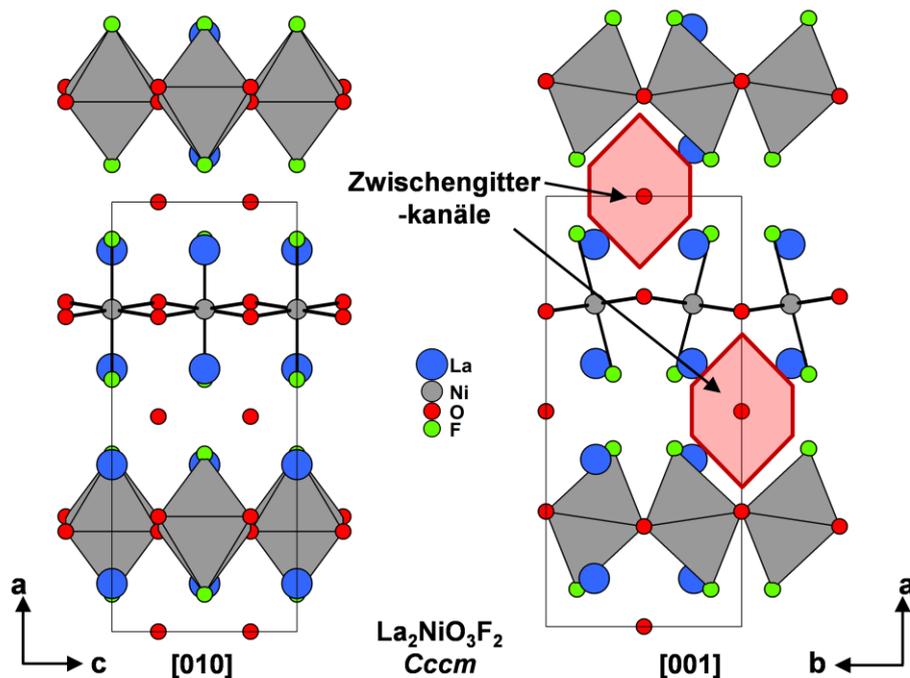


Abbildung 5: Räumliche Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ³⁹ ($Cccm$) dargestellt entlang der $[010]$ sowie $[001]$ Blickrichtung der orthorhombischen Elementarzelle. Hervorgehoben sind die Zwischengitterkanäle, welche für diese Struktur einzigartig sind.

Stattdessen kommt es zu einer starken orthorhombischen Verzerrung der ab -Ebene durch eine alternierende Oktaederverkippung der NiO_4F_2 -Oktaeder entlang b_{Cccm} und der damit einhergehenden Bildung weiter und enger Kanäle um die besetzten bzw. freien Anionenposition in der AX-Schicht.³⁹ Diese Kanalartige Zwischengitterbesetzung stellt ein für Einlagerungselektroden interessantes Strukturmotiv dar. Für diese Anionenplätze ist eine erhöhte Mobilität zu erwarten und Wissel et al. konnten bereits zeigen, dass sowohl chemische, als auch elektrochemische Modifikationen von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ möglich sind.^{75,76}

3 Experimentelle Methoden und Parameter

Die nachfolgenden Kapitel dienen der Vorstellung der allgemeinen Synthesevorschriften, der verwendeten Geräte und Messparameter sowie zur genaueren Beschreibung ausgewählter experimenteller Methoden. Auf die Beschreibung grundlegender Charakterisierungsmethoden wie UV/Vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, XPS-Spektroskopie, thermogravimetrische Messungen usw. wird an dieser Stelle verzichtet, um unnötige Längen zu vermeiden. Auf eventuelle Besonderheiten der verwendeten Methoden wird bei der Vorstellung der entsprechenden Ergebnisse eingegangen.

3.1 Synthesevorschriften

Die zur Synthese der Oxyfluoride verwendeten oxidischen Ausgangsverbindungen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ wurden sowohl über eine klassische Festkörpersynthese aus den binären Oxiden, als auch über eine Citratsynthese hergestellt. In beiden Fällen kam La_2O_3 (MERCK) zum Einsatz, welches vor der Verwendung mehrere Stunden bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wurde, um gebildetes $\text{La}(\text{OH})_3$ zum Oxid zu entwässern. Das getemperte La_2O_3 wurde anschließend in einem Exsikkator über H_2SO_4 als Trockenmittel auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend zur Einwaage verwendet.

Für die Festkörpersynthese wurden stöchiometrische Mengen des getrockneten La_2O_3 und NiO (SIGMA ALDRICH) bzw. CuO (VEB LABORCHEMIAKLIEN) in einen Mahlbecher aus Polyamid, bestückt mit Achatmahlkugeln eingewogen und unter Verwendung von Isopropanol als Mahlmedium für 12 h in einer Planetenmühle (*Pulverisette* FRITSCH) miteinander vermahlen. Das so erhaltene Gemenge wurde getrocknet und anschließend in einem Korundtiegel mit Deckel bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ für 8 h kalziniert (*HT04/17*; NABERTHERM). Es wurde eine Aufheizrate von 5 K/min verwendet und die Abkühlrampe bestand aus einem kontrollierten Segment von 5 K/min auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur im ausgeschalteten Ofen. Die so erhaltenen, teilweise deutlich gesinterten, Produkte wurden in einem Achatmörser pulverisiert und dann zur Oxyfluoridsynthese eingesetzt.

Im Fall der Citratsynthese (eine „soft chemistry“-Methode) werden die Metallkationen zuerst in wasserlösliche Citratkomplexe überführt und anschließend das Wasser verdampft.

Aufgrund der im Überschuss verwendeten Citronensäure kommt es zur Bildung eines teilvernetzten Gels, in welchem die Metallkationen auf atomarer Ebene gemischt vorliegen. Aus dieser im Vergleich zur Festkörpersynthese besseren Durchmischung resultieren deutlich geringere Reaktionstemperaturen, sodass die entsprechenden Oxide im Fall von La_2NiO_4 und La_2CuO_4 bereits ab 700 °C in guter Kristallinität dargestellt werden können. Die somit erhaltenen Verbindungen besitzen eine vergleichsweise große spezifische Oberfläche, sowie im Vergleich zur Festkörpersynthese kleinere Partikel, was sich in einer deutlich erhöhten Reaktivität bei der Fluoridierung mit PVDF ausdrückt.

Zur Synthese der Oxide nach der Citratmethode⁷⁷ wurden in einem Becherglas stöchiometrische Mengen von La_2O_3 und $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ (SIGMA ALDRICH) bzw. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VEB LABORCHEMIKALIEN) in wenig destilliertem Wasser (ca. 50 mL bei 8 mmol Ansatzgröße) und wenigen Tropfen konzentrierte Salpetersäure gelöst. Anschließend wurde Citronensäure (GRÜSSING) im molaren Verhältnis von 1:3 (Kationen zu Citronensäure) unter Rühren hinzugegeben. Aus dieser Lösung wurde auf einer Heizplatte bei 100 °C das Wasser bis zur Gelbildung verdampft und das Gel wurde anschließend bei 350 °C bis zur Selbstentzündung weiter auf der Heizplatte erwärmt. Das hierbei entstandene schwarze Pulver wurde zur Synthese der Oxide bei 1050 °C kalziniert (L3/12/B170; NABERTHERM), wobei die Proben mit Kupfergehalten von 70-100 % aufgrund ihrer erhöhten Sinteraktivität auch bei 900 °C , 950 °C und 1000 °C hergestellt wurden. Auch die Pulver der Citratsynthese wurden vor der weiteren Verwendung in einem Achatmörser gemahlen.

Die Umsetzung der Oxide zu den Oxyfluoriden erfolgte durch Reaktion mit Polyvinylidenfluorid $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ (PVDF; ALFA AESAR). Es wurden unterschiedliche PVDF-Mengen in molaren Verhältnissen zwischen 1:0,05 bis 1:1,5 (Oxid zu CH_2CF_2) verwendet. Im Fall der 1:1 und 1:1,5 Reaktionsansätze wurde ein geringer PVDF-Überschuss von 2% verwendet (die exakten Verhältnisse betragen somit 1:1,02 und 1:1,52). Das Oxid wurde in einem Achatmörser trocken mit PVDF gemischt und anschließend in einem Korundtiegel zur Reaktion gebracht. Die Reaktion an Luft erfolgte in Kastenöfen unterschiedlicher Hersteller, sowie in unterschiedlichen Rohröfen bei wechselnden Atmosphären. Die Reaktionstemperaturen variierten hierbei zwischen 300 °C und 400 °C , ebenso wie die Haltezeiten, welche von wenigen Stunden bis hin zu mehreren Tagen variierten. Die genauen Reaktionsparameter werden bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen angegeben. Da die Reaktion im Bereich der thermischen Zersetzung von PVDF abläuft, hängt der Erfolg der

Synthese sehr empfindlich von Schwankungen in der Reaktionstemperatur ab. Es wurden daher geringe Heizraten von max. 2 K/min verwendet, um ein Übersteuern des Ofens zu verhindern. Weiterhin wurde die genauen Reaktionstemperaturen über ein Typ K-Thermoelement im Bereich der Proben ermittelt. Im Fall der 2F-Oxyfluoride ($\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$) wurden folgende optimierte Reaktionsbedingungen verwendet: Heizrampe 2 K/min; Reaktionstemperatur 350 °C und Haltezeit 48 h. Die Verbindungen wurden nach Abkühlen und Homogenisieren erneut für zwei Stunden bei 450 °C getempert, um die Bildungsreaktion abzuschließen (vgl.: Kapitel 4.3.8). Das in Kapitel 4.1 untersuchte $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wurde durch Quenchen nach 12 h bei 370 °C gewonnen, wohingegen folgende Reaktionsparameter für die Oxyfluoride der 3F-Substitutionsreihe ($\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$) verwendet wurden: Heizrampe 2 K/min; Reaktionstemperatur 340°C und Haltezeit 28 h. Alle Reaktionen wurden ohne Kontrolle der Gasatmosphäre in Luft durchgeführt.

3.2 Charakterisierungsmethoden und Verwendete Messgeräte

Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktion

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) erfolgte mit zwei unterschiedlichen Diffraktometern. Zum einen wurde ein *D8-Advance* Bragg-Brentano Reflektions-Diffraktometer (BRUKER) und zum anderen ein *STADI MP* Diffraktometer (STOE) in Transmissionsgeometrie verwendet. Das Gerät der Firma BRUKER verwendet Cu-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, $1,54439 \text{ \AA}$) und es kam ein *LynXeye* Silizium-Streifen-Detektor (3,7°-Detektorfenster) zum Einsatz. Die Messungen am *STADI MP* Diffraktometer erfolgten mit monochromatischer Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 0,70932 \text{ nm}$) unter Verwendung eines *MYTHEN2 1K* Detektors (DECTRIS, 18° Detektorfenster). Im Folgenden sind typische Messbedingungen für einen Datensatz zur Strukturverfeinerung im Fall beider Diffraktometer aufgeführt. D8: $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$, Schrittweite $0,01^\circ$, Primärstrahl Divergenzblende $0,2 \text{ mm}$ und 1 s Messzeit pro Messpunkt. Es wurde ein untergrundfreier, (911)-orientierter Si-Einkristallprobenträger verwendet. *STADI MP*: $2\theta = 5^\circ - 75^\circ$, Detektorschrittweite 1° bei intrinsischem Datenpunktabstand von $0,015^\circ$, 30 s Messzeit pro Schritt; dies entspricht einer akkumulierten Messzeit von $\sim 9 \text{ min}$ pro Datenpunkt. Für diese Messungen wurden Probenträger mit einer 2 mm Probenträgerblende verwendet, um die Halbwertsbreiten und die Asymmetrie der Reflexe bei niedrigen Winkeln zu verringern.

Zur schnellen Bestimmung der Phasenzusammensetzung einzelner Proben wurden auf beiden Diffraktometern Messungen mit deutlich reduzierten Messzeiten und Winkelbereichen durchgeführt. Die Zuordnung der einzelnen Reflexe erfolgte auf Grundlage der ICSD⁷⁸ und COD⁷⁹ Datenbanken im Programm Match! Version 3.11 (CRYSTAL IMPACT).

Mit Hilfe des *STADI MP* Diffraktometers wurden weiterhin temperaturabhängige Röntgenbeugungsuntersuchungen (TXRD) der Bildungs- und Zersetzungsreaktion der Oxyfluoride durchgeführt. Der Versuchsaufbau, gezeigt in Abbildung 6, bestand aus dem *STADI MP* Diffraktometer ausgestattet mit einem STOE *HT-Capillary furnace*. Die zu untersuchende Probe befand sich in einer Glaskapillare ($d = 0,5 \text{ mm}$, Wandstärke: $0,01 \text{ mm}$; Spezialglas#14 bzw. Quarzglas bei Temperaturen über $600 \text{ }^\circ\text{C}$; HILGENBERG) im Inneren des Ofens, umgeben vom Graphit-Heizelement. Der Ofenraum wurde während der Reaktion mit Stickstoff gespült, um eine Reaktion des Heizelementes mit Luftsauerstoff zu verhindern.

Die Temperaturkalibrierung erfolgte gegen ein NiCr Typ-K Thermoelement, welches ebenfalls in einer Kapillare direkt in die Probenposition eingebracht wurde. Die Verwendung eines Thermoelementes zur Temperaturkalibrierung wurde der klassischen Verwendung

mehrerer Temperaturstandards (wie unter anderem NH_4NO_3 oder KNO_3) vorgezogen, da die über TXRD ermittelten Parameter wie Synthesetemperatur und Haltezeiten zur Syntheseoptimierung im größeren Maßstab im Kastenofen verwendet werden sollten. Die Phasenübergänge solcher Standards sind in einem konventionellen Ofen nicht beobachtbar, weshalb es zweckdienlich war, die heiße Zone der zur Synthese verwendeten Öfen mit demselben Thermoelement zu bestimmen und die entsprechende Reaktionstemperatur einzustellen.

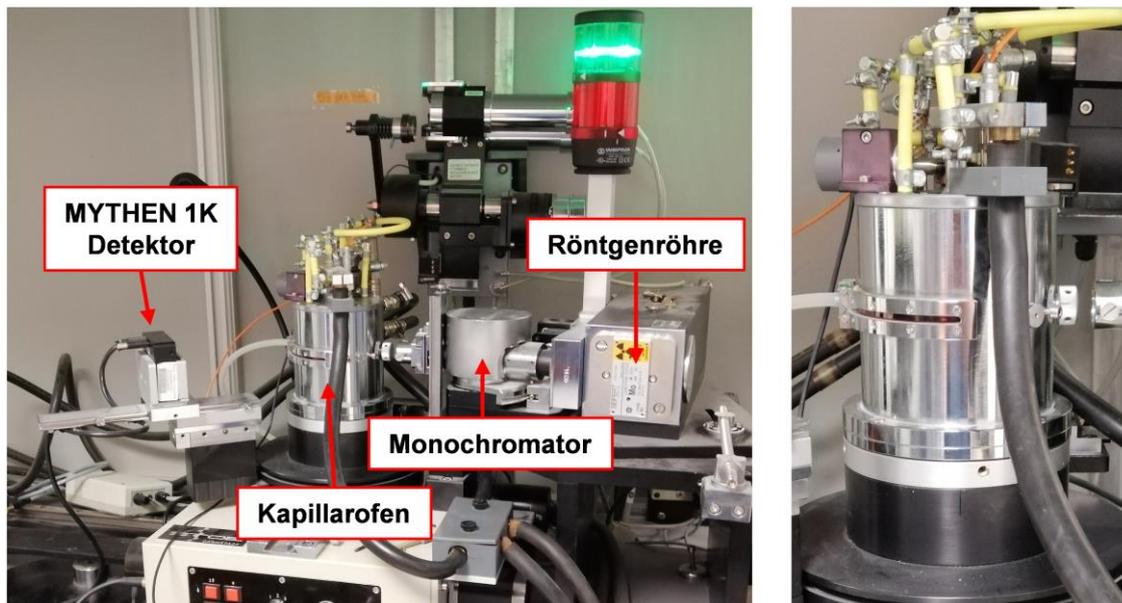


Abbildung 6: Das verwendete STADI MP Diffraktometer mit Mythen2 1K Detektor, Mo-Röntgenröhre und dem Kapillarofen, welcher in der rechten Abbildung vergrößert gezeigt ist

Es wurde eine Vielzahl von Experimente an einem $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{:PVDF}$ -Gemisch (1:1,5) durchgeführt, um bestmögliche Messbedingungen zu finden. Ein optimiertes Programm zur Verfolgung der Bildungsreaktion bestand aus einer Heizrampe mit 25 K/min auf 300 °C gefolgt von einer 5 K/min Rampe auf die jeweilige Zieltemperatur zwischen 300 °C und 400 °C, um ein Übersteuern zu verhindern. Bei Erreichen der Zieltemperatur wurde die Aufnahme der Diffraktogramme gestartet. Diese erfolgte in einem Winkelbereich von $2\theta = 9^\circ - 35^\circ$ mit einer Schrittweite von 2° und einer Gesamtdauer von 15 min. Diese Messungen wurden ohne Wartezeit wiederholt bis zu einer Gesamtzeit von 18-48 h in Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Probe.

Zur Untersuchung der Zersetzung der Oxyfluoride wurde aufgrund der relativ schnell einsetzenden Reaktion die Möglichkeit der Messung mit stationärem Detektor genutzt. Der verwendete *Mythen2 1K* Detektor besitzt ein Detektorfenster von ca. 18° , sodass bei einer stationären Messung der Winkelbereich von $2\theta = 9^\circ - 27^\circ$ mit einer Haltezeit von 120 s in einem Schritt aufgenommen werden konnte.

Die Neutronenpulverdiffraktogramme (NPD) dieser Arbeit wurden alle in Form von Auftragsmessungen auf drei verschiedenen Geräten aufgenommen. Die Flugzeit-Daten (time-of-flight; TOF) von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ und dem Intermediat Inter#2 wurden am *POWGEN*⁸⁰ Diffraktometer an der Spallation Neutron Source (SNS) des Oak Ridge National Laboratory (ORNL) in Tennessee, USA aufgenommen. Hierzu wurden ca. 1,5 g der Probe in einen Vanadium Zylinder mit 6 mm Durchmesser gefüllt (bzw. 300 mg, $d = 3$ mm für Inter#2). Die Messungen erfolgten bei 300 K für beide Proben im high-resolution Modus für zwei unterschiedliche Neutronenwellenlängenbänder mit einer Zentrumswellenlänge von $0,800 \text{ \AA}$ bzw. $2,665 \text{ \AA}$ bis zu einer akkumulierten Protonenladung von 12,3 C ($\sim 2,5$ h) bzw. 7,5 C ($\sim 1,5$ h). Die Aufnahme der Daten erfolgte durch Dr. Melanie Kirkham vom SNS. Die Datenreduktion wurde mit dem Programm *MANTID*⁸¹ durchgeführt.

Weitere NPD-Daten wurden am Diffraktometer *ECHIDNA*⁸² am OPAL Reaktor der Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) in Lucas Heights, Australien aufgenommen. Die Vorbereitung und Messung der Proben erfolgte durch Dr. James Hester (ANSTO). Es wurden Diffraktogramme für drei Proben bei Raumtemperatur im Winkelbereich von $2\theta = 5 - 160^\circ$ mit einer Neutronenwellenlänge von $\lambda = 2,44 \text{ \AA}$ und einer Winkelauflösung von $0,05^\circ$ aufgenommen. Die Messzeit betrug 5 h pro Probe. Die relativ große Wellenlänge wurde gewählt, um einen möglichst hohen Neutronenfluss und ein damit einhergehendes gutes Signal zu Rausch Verhältnis in der begrenzten Messzeit von 24 h sicher zu stellen. Für zwei der drei Proben wurden weiterhin Messungen bei einer zweiten Wellenlänge von $1,62 \text{ \AA}$ durchgeführt, um mehr Reflexe aufzuzeichnen.

Die weiteren NPD-Datensätze dieser Arbeit wurden am Diffraktometer *D2B*⁸³ des Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich aufgenommen. Die Vorbereitung und Messung der Proben erfolgte durch Dr. Clemens Ritter (ILL). Alle Proben dieses Messzeitantrages wurden bei Raumtemperatur und einer Wellenlänge von $\lambda = 1,594 \text{ \AA}$ gemessen. Hierbei wurde der Winkelbereich von $2\theta = 5 - 160^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ in 25 Schritten zu je 45 s abgedeckt. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug somit ca. 20 min. Für eine ausreichende Datenqualität wurden die Diffraktogramme mehrmals aufgenommen und aufsummiert. Die Anzahl an Wiederholungen wurde in Abhängigkeit der Menge und Zellsymmetrie der einzelnen Proben gewählt, um vergleichbare Diffraktogramme zu erhalten. Es wurden somit Messzeiten zwischen 3 h und 5 h pro Probe verwendet.

Um die Datensätze aller in dieser Arbeit verwendeten Diffraktometer in einer vergleichbaren Form darzustellen, wurde anstelle des Beugungswinkels 2θ eine Darstellung in Abhängigkeit des Beugungsvektors Q gewählt. Für Daten mit konstanter Wellenlänge (CW) vom *D8*,

STADI MP, *ECHIDNA* und *D2B* errechnet sich Q nach Gleichung (4) und im Fall der TOF-Daten von *POWGEN* nach Gleichung (5), wobei λ die Wellenlänge, m_N die Neutronenmasse, L_{tot} die Gesamtflugstrecke der Neutronen; TOF die Flugzeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum sind.

$$Q = \frac{4\pi \cdot \sin(\theta)}{\lambda} \quad (4)$$

$$Q = \frac{4\pi \cdot m_N \cdot L_{\text{tot}}}{h \cdot \text{TOF}} \quad (5)$$

Die Strukturverfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren erfolgte in allen Fällen mit dem Programm GSAS II⁸⁴. Es wurde für CW-Daten eine Finger-Cox-Jephcoat Pseudo-Voigt Profilfunktion verwendet, deren Parameter anhand eines Korund-Standards (*ECHIDNA*, *D8*) bzw. einer LaB₆-Standardmessung (*STADI MP*) ermittelt wurden. Im Fall der *POWGEN* und *D2B*-Daten wurden die Parameter anhand eines LeBail-Fits für die einzelnen Datensätze ermittelt, wobei für die *POWGEN*-Daten eine modifizierte back-to-back exponential Pseudo-Voigt Profilfunktion⁸⁵ verwendet wurde. Verfeinerungen der NPD-Daten wurden immer gekoppelt mit den entsprechenden XRD-Daten durchgeführt.

Zur Diskussion der Verfeinerungsergebnisse wird zur Beschreibung der Atompositionen auf die Wyckoff-Nomenklatur zurückgegriffen. Diese besteht aus der Kombination eines Buchstabens mit einer Zahl z.B. **8m**. Der Buchstabe steht hierbei für die Punktlage in der Elementarzelle. Diese Punktlagen wurden von Wyckoff erstmals beschrieben und mit fortlaufenden lateinischen Buchstaben bezeichnet, wobei bei a für die höchstsymmetrische spezielle Lage begonnen wurde. Die restliche Reihenfolge wurde allerdings zum Teil willkürlich gewählt und muss daher nachgeschlagen werden. Die Zahl gibt darüber hinaus die Multiplizität dieser Lage an. In der Raumgruppe $P4_2/nmm$ ist z.B. die höchstsymmetrische Lage die **2a** Position mit den Koordinaten (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2).

Fluoridanalytik von La₂NiO_{2,5}F₃ unter Verwendung einer fluoridionensensitiven Elektrode

Die elementaranalytische Bestimmung des Fluoridgehaltes in oxyfluoridischen Verbindungen stellt eine Herausforderung dar, welche in den meisten Veröffentlichungen vermieden wird. Stattdessen wird häufig auf eine indirekte Berechnung des Fluoridgehaltes aus den Besetzungszahlen der Anionenplätze und der Oxidationsstufen der beteiligten Kationen zurückgegriffen. Da eine Kenntnis der Anionenbesetzungszahlen vor allem beim Vorliegen der elektronenreichen Lanthanoid-Kationen nur auf Basis von Neutronendiffraktions-

untersuchungen möglich ist, sind komplementäre, direkte Methoden zur Fluoridgehaltsbestimmung von großem Interesse.

Die Bestimmung des Fluoridgehalts von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ erfolgte aus salpetersauren Lösungen mit Hilfe einer fluoridionensensitiven Elektrode (ISE) gegen eine externe Kalibrierung. Hierzu wurden in einem 100 mL-Maßkolben aus Poly-4-methylpent-1-en (PMP) die Probenlösung aus einer auf 0,02 mg genau abgewogenen Menge von ca. 50 mg Oxyfluorid in 2% HNO_3 und 5 Kalibrierproben mit Konzentrationen von 2, 4, 6, 8 und 10 mg/100 mL aus einer kommerziell erhältlichen Fluoridstandardlösung (1 g/L, METTLER TOLEDO) hergestellt. Es wurden PMP-Maßkolben verwendet, um eine Wechselwirkung der Fluoridionen mit einer Glaswand zu vermeiden. Diese Kalibrierlösungen enthielten weiterhin jeweils 50 mg (Genauigkeit $\pm 0,2$ mg) La_2NiO_4 , gelöst in 2% HNO_3 als Matrix. Allen Lösungen wurden weiterhin 10 mL Ionenstärkepufferlösungen (total ionic strength adjusting buffer III; TISAB III) (METTLER TOLEDO) zugesetzt, welche aus einem Essigsäure/Natriumacetat-Puffer, Cyclohex-1,2-ylendiamintetraessigsäure (CDTA) als Komplexmierungsmittel und NaNO_3 als Ionenstärkepuffer besteht. Der pH-Wert aller Lösungen wurde vor der Messung mit Natronlauge (8 mol/L) gegen Bromthymolblau auf 6 eingestellt und alle Proben wurden mehrere Stunden bei Raumtemperatur thermisch äquilibriert.

Die Messung erfolgte mit einer fluoridsensitiven Elektrode gegen eine Ag/AgCl -Referenzelektrode unter Verwendung eines Seven Multi Ionenmeter (alle METTLER TOLEDO). Zur Messung wurden ca. 50 mL der Probenlösung in ein PMP-Becherglas überführt und beide Elektroden eingetaucht. Nach einer Äquilibrierdauer von fünf Minuten unter konstantem Rühren wurde das Elektrodenpotential ausgelesen. Die Proben wurden gegen die so ermittelte Kalibriergerade gemessen und der Fluoridgehalt aus der resultierenden Kalibriergeraden berechnet. Die Kalibriergerade und beispielhafte Ergebnisse sind im Anhang (Abbildung A 1) aufgeführt.

Atomabsorptions- und Atomemissionsspektroskopie (AAS/AES)

Eine elementaranalytische Bestimmung des Lanthan- und Nickelgehaltes von La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ sowie $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ erfolgte aus Lösungen mittels Atomspektroskopie mit dem Flammenatomabsorptionsspektrometer AA 280FS (AGILENT), welches mit einer automatischen Verdünnereinheit SIPS20 ausgestattet war. Da sich Nickel und Lanthan in ihren Absorptionslinien zum Teil stark überlagern, wurden bei Verwendung einer externen Kalibrierung erhebliche Matrixeffekte festgestellt, welche zu einer Überbestimmung des Nickelgehaltes führten. Um diese Matrixeffekte zu unterdrücken, wurde im Fall von Nickel

die Methode der Standardaddition eingesetzt, bei welcher in fünf Additionsschritten definierte Volumina einer kommerziell erhältlichen Ni-Standardlösung zugegeben wurden. Die Zugabe erfolgte automatisiert mit der Verdünnereinheit SIPS20. Der Gehalt der Probe ergibt sich durch Extrapolation der auf diese Weise erzeugten Kalibriergeraden auf $y = 0$. Die Lanthan Konzentrationen wurden gegen eine externe Kalibrierung im Emissionsmodus bestimmt. Hierzu wurden folgende Parameter verwendet:

Nickel: Absorptionsmodus $\lambda = 352,5$ nm, Spaltbreite 0,2 nm, Brenngas (Luft/Acetylen)

Lanthan: Emissionsmodus $\lambda = 441,7$ nm, Spaltbreite 0,2 nm, Brenngas (N_2O /Acetylen)

Es konnte das erwartete La/Ni-Verhältnis von 2 mit Werten von 2,03(7) für $La_2NiO_{2,5}F_3$ bestätigt werden. Die Kalibrierfunktionen mit einer exemplarischen Konzentrationsbestimmung sind für die $La_2NiO_{2,5}F_3$ Probe aus Kapitel 4.1 in Abbildung A 2 im Anhang dargestellt. Da diese Methode mit einem erhebliche gesteigerten Messzeitaufwand im Vergleich zur Externen Kalibrierung verbunden ist wurden, weitere Elementaranalytische Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt.

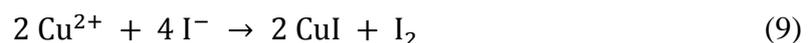
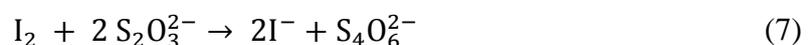
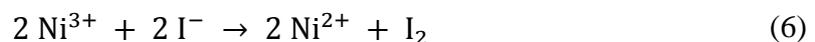
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bzw. X-Ray Fluorescencespektroskopie (XRF)

Die Kationengehalte der Substitutionsreihenverbindungen wurden mittels XRF analysiert. Diese Analysen wurden an einem Röntgenfluoreszenzspektrometer *Epsilon 4* (MALVERN PALAYTICAL) nach zwei Methoden durchgeführt. Zum einen erfolgte die Bestimmung aus Zellulosepresslingen mit einem Massenanteil der zu analysierenden Substanz von 5 %. Diese Verdünnung wurde gewählt, da es im Fall von Ni/Cu zu einer Sekundäranregung von Nickel durch Kupfer kommen kann, was zu einer Verringerung des ermittelten Cu-Gehaltes unter scheinbarer Erhöhung des Ni-Gehaltes führt, welche in stark verdünnten Systemen weniger stark auftritt. Die Gehalte dieser Proben wurden mit Hilfe einer auf fundamentalen Parametern basierenden Auswerterroutine (*Omnian*; MALVERN PANALYTICAL) bestimmt und es konnten gute Übereinstimmungen mit den zu erwartenden Werten gefunden werden. Als zweite Methode wurde die Bestimmung von Ni/Cu aus salpetersaurer Lösung gegen eine externe Kalibriergerade verwendet. Hierzu wurden mehrere Kalibrierstandards mit unterschiedlichen Ni/Cu-Verhältnissen aus kommerziell erhältlichen Standardlösungen hergestellt. Allen Standardlösungen wurde 8 mg La_2O_3 beigesetzt, um mögliche Matrixeffekte der Proben zu berücksichtigen. Die Proben, bestehend aus ~10 mg Oxid/Oxyfluorid wurden in 100 mL Maßkolben auf 0,02 mg genau eingewogen, in 1 mL konzentrierter HNO_3 gelöst und anschließend auf 100 mL aufgefüllt. Die Probenlösungen wurden in Polymerprobenbecher mit einer Mylar®-Membran überführt und die Gehalte wurden aus drei

Messungen pro Probe gegen die Kalibrierung ermittelt. Der zur Messung verwendete Energiebereich von 4-10 keV wurde zuvor softwareseitig gewählt und geräteintern die Anregungsenergie der Röntgenröhre auf das Ni/Cu-Signal der Kalibrierprobe mit größter Verdünnung optimiert (50 kV; 115 µA).

Iodometrische Titration

Die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe von Kupfer und Nickel in den Oxyfluoriden erfolgte durch iodometrische Titration. Hierzu wurden etwa 35 mg der zu untersuchenden Probe (auf 0,02 mg genau eingewogen) mit einem deutlichen Überschuss von 1 g KI versetzt und in 20 mL konzentrierter Salzsäure gelöst. Zur Schaffung einer sauerstoffarmen Atmosphäre wurde der Lösung anschließend 2g Na₂CO₃ zugegeben, welches sich zu CO₂ zersetzt womit eine „pseudo“-Inertatmosphäre in den zur Titration verwendeten Schliff-Erlenmeyerkolben herrschte. Die Titration erfolgte mit einer Na₂S₂O₃-Maßlösung mit $c = 0,005 \text{ mol/L}$ und einer frisch angesetzten Stärkelösung als Indikator. Der Faktor der Thiosulfatmaßlösung wurde vor Verwendung gegen KIO₃ bestimmt. Die Oxidationsstufe wurde aus drei unabhängigen Titrationsen ermittelt. Im Fall der Substitutionsreihenverbindungen ist diese Bestimmungsmethode mit einer höheren Unsicherheit verbunden, da für Kupfer und Nickel nach der Titration unterschiedliche Oxidationsstufen vorliegen. Während Nickel(III) gemäß Gleichung (6) bei der iodometrischen Titration zu Nickel(II) reduziert wird, was eine einfache Bestimmung der partiellen Oxidationsstufe des Nickels aus dem Verbrauch an Thiosulfat ermöglicht (Gleichung (7)), liegt im Fall von Kupfer am Ende der Titration Kupfer(I) als CuI vor welches sich sowohl aus Cu³⁺ (Gleichung (8)) als auch aus Cu²⁺ (Gleichung (9)) bildet.



Es erfolgt somit nicht nur eine Bestimmung von Cu(III), sondern zusätzlich die Bestimmung des Gesamtkupfergehalts der Proben aufgrund der Reduktion zu Cu(I). Am Äquivalenzpunkt hängt die verbrauchte Stoffmenge Thiosulfat ($n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$) nach Gleichung (10) von der Nickel/Kupfer Stoffmenge ab.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) + 2 \cdot n(\text{Cu}^{3+}) + n(\text{Ni}^{3+}) \quad (10)$$

Bei Verwendung der nominellen Kupferkonzentration $n(\text{Cu}_{\text{nom}})$ an Stelle von $n(\text{Cu}^{2+})$ ergibt sich Gleichung (11).

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}_{\text{nom}}) + n(\text{Cu}^{3+}) + n(\text{Ni}^{3+}) \quad (11)$$

Da es für die mittlere Oxidationsstufe nicht relevant ist, ob die partielle Oxidation an Nickel oder Kupfer erfolgt, wenngleich die Reaktion am unedleren Nickel sicherlich bevorzugt ist, kann anstelle von $n(\text{Cu}^{3+})$ und $n(\text{Ni}^{3+})$ die Summe $n(\text{B}^{3+})$ verwendet werden. somit lässt sich Gleichung (11) zu Gleichung (12) vereinfachen.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - n(\text{Cu}_{\text{nom}}) = n(\text{B}^{3+}) \quad (12)$$

Um die mittlere Oxidationsstufe der Substitutionsreihenmitglieder abschätzen zu können wurde der Verbrauch an Thiosulfatmaßlösung somit um die nominelle Menge an Kupfer in der Probe korrigiert.

UV-Vis-Spektroskopie

Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften der Verbindungen wurden durch UV-Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion vorgenommen. Verwendet wurden hierzu die Spektrometer *Cary 60* (AGILENT) ausgestattet mit einer Reflektionssonde (*Video Barrelineo*; HARRICK) zur Messung in diffuser Reflexion, sowie ein *Lambda 19* (PERKIN ELMER) Spektrometer mit *Praying Mantis* Geometrie. Die Messungen erfolgten im Bereich 900 – 200 nm (*Cary 60*) bzw. 1350 – 250 nm (*Lambda 19*) jeweils mit einer Auflösung von 1 nm. Als Weißstandard wurden Proben aus gesintertem Teflon (Spectralon®, *Cary 60*) oder BaSO₄ (*Lambda 19*) verwendet.

IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren dieser Arbeit wurden am Spektrometer Tensor 27 (BRUKER), ausgestattet mit einer Platinum-ATR-Einheit mit Diamantkristall, aufgenommen. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich 4000 – 250 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 1 cm⁻¹ aufgenommen und gegen ein Hintergrundspektrum, welches vor jeder Messung aufgezeichnet wurde, korrigiert. Diese Messungen erfolgten, um mögliche PVDF-Reste oder kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte in den Proben zu detektieren. Die erhaltenen Spektren sind beispielhaft für La₂NiO_{2,5}F₃ im Anhang zu finden (Abbildung A 3).

Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur thermogravimetrischen Untersuchung der Proben wurden die Thermowaagen *STA 449 F1* Jupiter und *F5 Jupiter* (NETZSCH) sowie *TGA 550* (TA INSTRUMENTS) verwendet. Messungen im Luft-, Sauerstoff- oder Stickstoffstrom (50 mL/min) wurden an den NETZSCH Thermowaagen durchgeführt, wobei die freigesetzten Gase bei der 449 F1 durch ein kapillargekoppeltes Massenspektrometer (MS) *ESD100* (IPI) analysiert wurden. Für die Zersetzungsexperimente wurden ca. 15 mg Probe mit einer Heizrampe von 10 °C/min auf 1200 °C aufgeheizt und 15 Minuten isotherm gehalten. Für die Zersetzungsexperimente in Formiergas N₂/H₂ 95%/5% (50 mL/min) wurde die *TGA 550* verwendet. Hier bestand das Temperaturprogramm aus einer Heizrampe von 5 °C/min mit einer Zieltemperatur von 800 °C, gefolgt von einem 10 min isothermen Segment und einer Abkühlrampe von 5 °C/min auf 450 °C. Bei allen Thermowagen erfolgte vor jeder Messung eine 30-minütige Äquilibration bei strömenden Gasen, ebenso wie eine Basislinienkorrektur durch Subtraktion einer vor der eigentlichen Messung mit leerem Tiegel aufgezeichnete Basislinie.

Magnetisierungsmessungen

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Proben erfolgte mit der ACMS Magnetometer Option eines Physical Properties Measurement System (PPMS 9T, QUANTUM DESIGN). Die pulverförmigen Proben wurden für die Messungen in Gelatine-Kapseln gedrückt und am Ende eines Strohhalmes mit Polyimid-Klebeband befestigt. Als weiterer Probenhalter kam ein Standard Teflon-Probenbecher zum Einsatz. Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen in konstantem äußeren Feld (DC-Magnetisierung) wurden bei unterschiedlichen Messfeldern von $B = 0,01 - 9$ T durchgeführt. Es wurden Messungen nach Abkühlen im Nullfeld (zero-field-cooled ZFC) und beim Abkühlen mit äußerem Feld (field-cooled FC) im Bereich 5 – 350 K durchgeführt. Typische Schrittweiten lagen bei 2,5 K bzw. 5 K. Vor Jeder Messung wurde der supraleitende Magnet des PPMS von einem Feld von 2 T oszillierend auf $B = 0$ T, gefahren um eine Restmagnetisierung zu minimieren. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen mit überlagertem Wechselfeld (AC-Magnetisierung) im Bereich 5 K – 300 K wurden im Fall schneller Übersichtsmessungen bei 1 kHz und 1 mT AC-Feld und ohne äußeres DC-Feld durchgeführt. Für genauer aufgelöste temperatur- und frequenzabhängige Untersuchungen in einem engeren Temperaturbereich wurden Temperaturen in 0,5 K Schritten eingestellt, stabilisiert und anschließend die frequenzabhängige Magnetisierung für Frequenzen zwischen 0,01 kHz und 10 kHz bestimmt. Feldabhängige Messungen wurden für unterschiedliche Temperaturen im Bereich zwischen

5 K und 300 K durchgeführt. Vollständige magnetische Hysteresen wurden im Bereich von ± 9 T aufgenommen. Die gemessenen, magnetischen Momente wurden um den diamagnetischen Anteil der beteiligten Ionen⁸⁶ und um den Beitrag des verwendeten Probenhalters (ermittelt durch Leermessungen) korrigiert.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenoxidationszustände von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wurden von Eik Koslowski durchgeführt und von M. Sc. Emil Dieterich unter Verwendung des Programms Casa XPS ausgewertet. Der verwendete Versuchsaufbau bestand aus einer DAR 400 Röntgenquelle (OMICRON) mit Al-K α -Strahlung (1486 eV, 250 W) und einem Halbkugelenergieanalysator EA 125 (OMICRON). Die Übersichtspektren wurden mit einer Schrittweite von 1 eV und einer Durchlassenergie (pass energy) von 100 eV aufgenommen. Detailaufnahmen der C-1s-, O-1s-, F-1s- und Ni-2p/La-3d-Regionen wurden mit einer Durchlassenergie von 30 eV und einer Schrittweite von 0,1 eV gemessen. Die Energie wurde gegen das C-1s-Signal des zur Probenfixierung verwendeten Kohlenstoffklebebands korrigiert. Die XPS-Spektren in der F-1s-Region und Ni-2p/La-2d-Region sind in Abbildung A 4 im Anhang für La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ gezeigt. Aufgrund der starken Überlappung der Lanthan- und Nickelsignale ist der Informationsgehalt stark eingeschränkt, sodass diese Spektren nicht zur weiteren Diskussion herangezogen wurden.

Berechnung der Elektronischen Struktur mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)

DFT+U-Berechnungen zur Strukturvorhersage bzw. Verifikation von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ und Bestimmung der Anionenverteilung in der experimentell gefundenen Struktur dieser Verbindungen wurden von Prof. Dr. Miguel A. L. Marques und Dr. Hai-Chen Wang vorgenommen und ausgewertet. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der *projector augmented wave* Methode, welche im Vienna *ab initio* simulation package (VASP) integriert ist, durchgeführt.⁸⁷⁻⁸⁹ Die *plane wave cutoff* Energie wurde auf 520 eV gesetzt und es wurde ein Γ -zentriertes k -Netz mit 1000 k -Punkten pro reziprokes Atom zur Geometrieoptimierung und 1200 k -Punkten zur Bandstrukturberechnung verwendet. Die geometrische Optimierung wurde durchgeführt bis alle verbleibenden Kräfte geringer als 5 meV/Å waren. Für die Nickel 3d-Zustände wurde ein U -Wert von 6,2 eV für die PBE+U Berechnungen angenommen. Unter Verwendung des ATAT-Paketes⁹⁰ wurde eine erschöpfende Vertauschung der Fluor- und Sauerstoffatome der Äquatorialen- und Zwischengitterpositionen durchgeführt, um die energetisch günstigste Konfiguration von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ zu ermitteln.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$: das erste $P4_2/nmm$ Ruddlesden-Popper-Oxidfluorid

Teile des vorliegenden Kapitels wurden publiziert in:

Jacobs, J.; Marques, M. A. L.; Wang, H. C.; Dieterich, E.; Ebbinghaus, S. G. Structure, Magnetism, and Thermal Stability of $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$: A Ruddlesden-Popper Oxyfluoride Crystallizing in Space Group $P4_2/nmm$. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 13646–13657. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01957>.

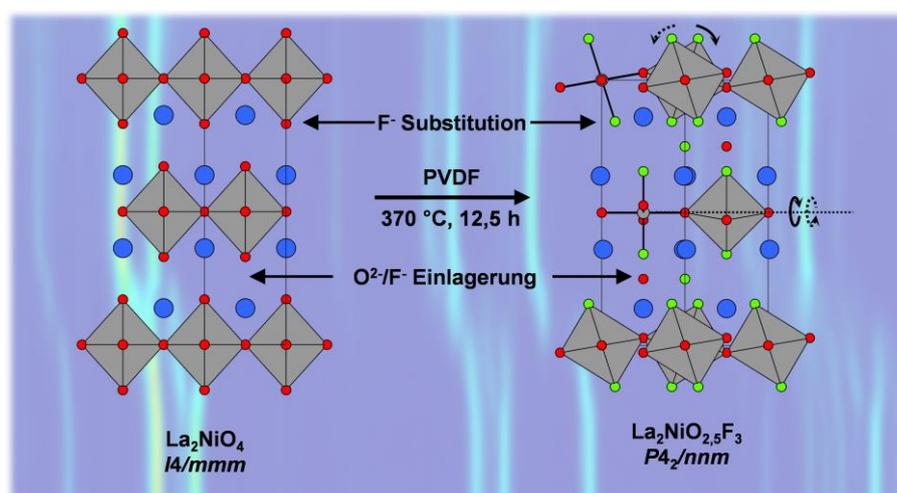


Abbildung 7: Grafische Kurzzusammenfassung in Form einer schematischen Darstellung der strukturellen Änderung, welche bei der Fluoridierung von La_2NiO_4 mit 150% PVDF auftreten. Den Hintergrund zeigt einen Kontourplot der isothermen Röntgenbeugung der entsprechenden Fluoridierungsreaktion.

Drei aktuelle Veröffentlichungen von Wissel et al. widmen sich den verschiedenen Oxyfluoriden, welche durch Fluoridierung von La_2NiO_4 zugänglich sind. Zur Anwendung kommt sowohl die topochemische Fluoridierung mittels PVDF, welche zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ³⁹ führte, sowie die Defluoridierung dieser Verbindung mit unterschiedlichen Mengen NaH, durch die mehrere Verbindungen des Typs $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{2-x}$ gefunden wurden, unter anderem das erste nickelhaltige T^c-Oxyfluorid $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}$.⁷⁵ Über elektrochemische Oxidation ist weiterhin monoklines $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_3$ ⁷⁶ zugänglich. Mit Ausnahme von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ sind die anderen genannten Verbindungen bisher allerdings nur als Produktgemischt untersucht worden. Es wird anhand dieser Arbeiten deutlich, dass das System $\text{La}_2\text{Ni}(\text{OF})_{4+x}$ einen großen Phasenraum besitzt, was auf der unterschiedlichen Besetzung der Zwischengitterplätze beruht. In der Veröffentlichung zur Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ wird weiterhin die Möglichkeit

zur Synthese stärker fluoridierter Verbindungen aus der Reaktion mit PVDF im Verhältnis 1:1,5 untersucht mit dem Ergebnis, dass Verbindungen mit mehr als zwei F⁻ pro Formeleinheit über diese Methode nicht synthetisierbar seien.

Eigene Untersuchungen zeigten hingegen, dass die Reaktion von La₂NiO₄ mit PVDF im Verhältnis von 1:1,5 sehr wohl zu einem definierten Produkt der Zusammensetzung La₂NiO_{2,5}F₃ führen kann. Dieses Kapitel widmet sich deshalb der Strukturaufklärung dieser bisher unbekannt Verbindung, sowie der Bestimmung einiger ihrer physikalischen Eigenschaften.

4.1.1 Strukturaufklärung mittels kombinierter Neutronen- und Röntgenbeugung

Die Fluoridierung von La₂NiO₄ mit Polyvinylidenfluorid (CH₂CF₂) im Verhältnis 1:1,5 (Oxid:CH₂CF₂) bei 370 °C führt zu einem einphasigen Produkt, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 8 im Vergleich mit La₂NiO₄ und La₂NiO₃F₂ dargestellt ist. Die erfolgreiche Synthese dieses Produkts hängt in komplexer Weise mit der Ansatzgröße, der Synthesemethode des Ausgangsoxids sowie Reaktionsdauer und -temperatur zusammen. Die im Folgenden untersuchte Probe wurde aus zwei Gramm eines über Citratsynthese bei 1050 °C hergestellten La₂NiO₄ durch Fluoridierung bei 370 °C gewonnen. Die Reaktionszeit betrug 12,5 h wobei das Produkt nach 3,5 h; 5,5 h und 6,5 h schnell an Luft abgekühlt und der Reaktionsfortschritt untersucht wurde. Es wurde dabei deutlich, dass eine genaue Betrachtung der Syntheseparameter zur erfolgreichen Reproduktion der Synthese notwendig ist, sodass unter anderem temperatur- und zeitabhängige Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt wurden, welche anschließend zur Optimierung und genaueren Beschreibung der Reaktion genutzt wurden. Dieses Kapitel widmet sich der Strukturaufklärung und den Eigenschaften des isolierten 3F-Oxyfluorides. Eine detaillierte Untersuchung der Fluoridierungsreaktion schließt sich im nächsten Kapitel 4.2 an.

Die Kationenstöchiometrie von La₂NiO_{2,5}F₃ wurde mittels AAS und XRF analysiert und es konnte das eingesetzte Verhältnis von Lanthan zu Nickel 2:1 im Rahmen der Fehler der jeweiligen Methoden bestätigt werden (AAS: 2,00(4):1; XRF: 2,02(5):1). Das Ergebnis entspricht insofern den Erwartungen, als dass die beteiligten Kationen bei 370 °C weder flüchtig sind, noch sich flüchtige Zersetzungsprodukte bilden, sodass die Kationenzusammensetzung in der Probe selbst im Fall einer Zersetzung unverändert bleiben muss. Die Oxidationsstufe des Nickels wurde durch iodometrische Titration bestimmt, welche für mehrere Proben des Oxids und der beiden Oxyfluoride La₂NiO₃F₂ und La₂NiO_{2,5}F₃ durchgeführt wurde. Die beiden Oxyfluoride werden der Einfachheit halber im weiteren

Verlauf dieser Arbeit auch als 2F- bzw. 3F Oxyfluorid ($\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ bzw. $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$) bezeichnet. In den Untersuchungen der Proben einer Charge wurden Werte von +2 gefunden (Oxid +2,01(3); 2F-Oxyfluorid +2,06(2), 3F-Oxyfluorid +2,03(2)). Auch wenn die hier gezeigte Oxidationsstufe im Oxid am geringsten ausfällt, variieren sowohl die für die Oxyfluoride als auch für die Oxide in unterschiedlichen Chargen gefundenen Werte im Bereich von +2,00 und +2,10. Hierbei hängen die für die Oxyfluoride gefundenen Werte direkt mit der Ni-Oxidationsstufe des Ausgangsoides zusammen. Entsprechend des tendenziell reduktiven Charakters der Reaktion mit PVDF kann eine merkliche Erhöhung der Oxidationsstufe bei der Fluoridierung daher ausgeschlossen werden. Die leichten Abweichungen von +2 können durch die hohe Tendenz von La_2NiO_4 zur zusätzlichen

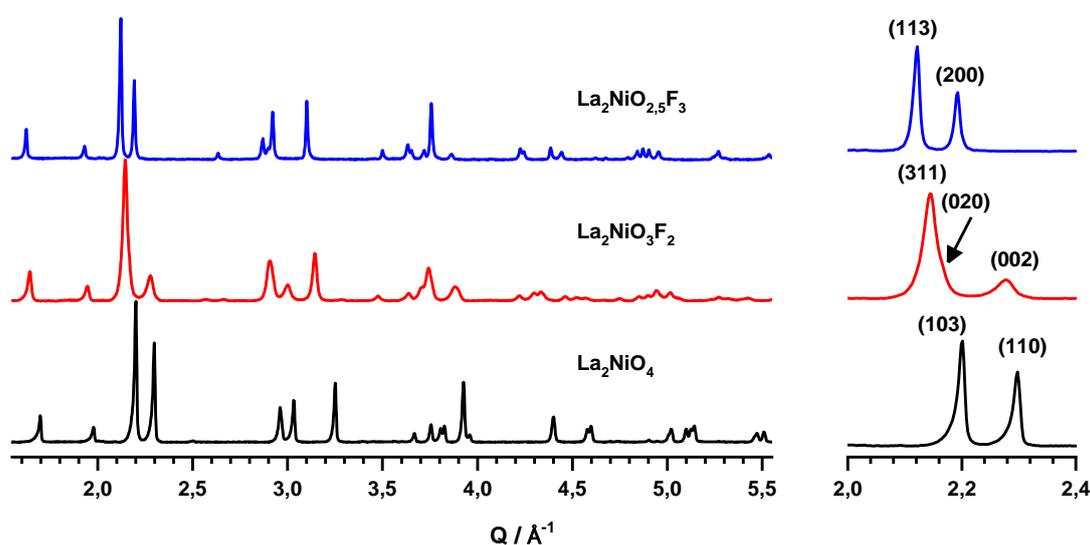


Abbildung 8: Röntgenpulverdiffraktogramme von La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und dem neuen Oxyfluorid $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$. Vergrößert dargestellt ist der Bereich der intensivsten Reflexe (103) und (110) des Oxides ($Q = 2.05 - 2.4 \text{\AA}^{-1}$).

Sauerstoffaufnahme begründet werden, da alle Verbindungen an Luft hergestellt wurden. Da die genaue Sauerstoffstöchiometrie keinen merkbaren Einfluss auf die Bildung der Oxyfluoride hatte, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass für das Oxid die Bezeichnung La_2NiO_4 verwendet wird, auch wenn es korrekter Weise $\text{La}_2\text{NiO}_{4+d}$ (mit $d > 0$) heißen müsste. Der für die Strukturaufklärung ebenso wichtige Fluoridgehalt wurde mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode (ISE) bestimmt. Unter Annahme der konstanten Kationenstöchiometrie $\text{La}:\text{Ni} = 2:1$ sowie einer Nickel-Valenz von +2 wurden Fluoridgehalte für unterschiedliche Probenchargen im Bereich von 2,97 – 3,01 Fluor pro Formeleinheit bestimmt. Der gemessene Fluoridgehalt entspricht somit der eingesetzten Menge Fluor im Polymer, das also vollständig reagiert. Die oben vorgestellten Ergebnisse ergeben die Zusammensetzung $2 \text{La}^{3+} + 1 \text{Ni}^{2+} + 3 \text{F}^-$. Es wird deutlich, dass zur Ladungsneutralität weitere $2,5 \text{O}^{2-}$ benötigt werden. Auf Basis dieser elementaranalytischen

Untersuchungen konnte daher die Zusammensetzung $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ bestätigt werden. Wie anhand der in Abbildung 8 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme deutlich wird, handelt es sich bei der neuen Verbindung um ein phasenreines Produkt mit zu kleineren Winkeln verschobenen Reflexen im Vergleich zu La_2NiO_4 und dem 2F-Oxyfluorid, was auf eine Vergrößerung der Zelle mit zusätzlichem Fluorideinbau schließen lässt. Das Ausgangsoxid La_2NiO_4 kristallisiert in seiner stöchiometrischen Form im Ruddlesden-Popper-Aristotyp, der tetragonalen K_2NiF_4 -Struktur mit der Raumgruppe $I4/mmm$ ($a = 3,861 \text{ \AA}$ und $c = 12,684 \text{ \AA}$). Es existieren daneben auch, abhängig von der Sauerstoffstöchiometrie, Verbindungen mit orthorhombisch verzerrter Elementarzelle unter anderem in den Raumgruppen $Fmmm$ ⁹² und $Bmab$ ⁹³. Das in dieser Arbeit verwendete Oxid zeigt allerdings keine Reflexaufspaltung, welche auf eine andere Raumgruppe als $I4/mmm$ hindeuten würde. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen der Nickeloxidationsstufe, welche nicht auf einen signifikanten Sauerstoffüberschuss schließen lassen. Die im Oxid: CH_2CF_2 -Verhältnis 1:1 fluoridierte Verbindung $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ liegt in der orthorhombischen Raumgruppe $Cccm$ vor ($a = 12,835 \text{ \AA}$, $b = 5,7935 \text{ \AA}$ und $c = 5,4864 \text{ \AA}$)³⁹. Anhand der Zellparameter der beiden kürzeren Achsen wird deutlich, dass Fluoridierung für das 2F-Oxyfluorid zu einer starken Verzerrung in der bc Ebene führt. Diese orthorhombische Verzerrung bewirkt eine starke Reflexaufspaltung, die beispielsweise an der Aufspaltung des (110) Reflexes von La_2NiO_4 ($Q = 2,3 \text{ \AA}^{-1}$) in (020) ($Q = 2,19 \text{ \AA}^{-1}$) und (002) ($Q = 2,28 \text{ \AA}^{-1}$) deutlich wird. Diese Verzerrung ist das Ergebnis einer alternierenden Verkippung der NiO_4F_2 -Oktaeder im 2F-Oxyfluorid, welche zu einer Bildung von großen und kleinen Kanälen in der Zwischengitterposition führt, von denen die großen Kanäle mit Sauerstoffatomen besetzt sind. Im Gegensatz zum 2F-Oxyfluorid zeigt das Diffraktogramm des 3F-Oxyfluorides $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ keine erkennbare Reflexaufspaltung (vgl. vergrößerter Bereich in Abbildung 8). Eine erste Anpassung der XRD-Daten in der Raumgruppe des Oxides $I4/mmm$ mit den Zellparameter $a = 4,048 \text{ \AA}$ und $c = 13,022 \text{ \AA}$, führte zu einem zufriedenstellenden Fit der intensiven Reflexe, allerdings wird anhand einiger Reflexe z.B. (223) (212) und (311) deutlich, dass ein primitive Zelle vorliegen muss, da diese Reflexe bei einer innenzentrierten Zelle integral ausgelöscht wären ($h+k+l = 2n$).

Die endgültige Verfeinerung der Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wurde auf Basis von kombinierten XRD- und TOF-NPD-Daten vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 und Tabelle 1 aufgeführt. Zur Strukturaufklärung wurden in einem ersten Schritt Pawley-Anpassungen für alle primitiven tetragonalen Raumgruppen, welche durch Symmetrieabbau von $I4/mmm$ ausgehen, durchgeführt. Als mögliche Kandidaten konnten die folgenden Raumgruppen (mit

$a = \sqrt{2}a_{I4/mmm}$) ermittelt werden: $P4_2/mnm$ (Nr. 136); $P4_2/nm$ (Nr. 134); $P4/nm$ (Nr. 129) und $P4/mmm$ (Nr. 123). Die beste Anpassung konnte anschließend in einem Strukturmodell mit der ungewöhnlichen Raumgruppe $P4_2/nm$ erzielt werden.

Tabelle 1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $La_2NiO_{2.5}F_3$ in der Raumgruppe $P4_2/nm$ auf Basis kombinierter XRD- (STADI MP) und NPD-Daten (POWGEN). Die Zuordnung von O und F zu den Anionenlagen wird später erläutert.

Atom	Wyckoff Position	x/a	y/b	z/c	Uiso [Å ²]
La	8m	-0,0087(1)	0,0087(1)	0,36137(4)	0,0114(1)
Ni	4f	0	0	0	0,0062(1)
O1 (äq)	4d	¼	¼	0	0,0089(3)
O2 (äq)	4g	¾	¼	0,02763(17)	0,0083(4)
F1 (ap)	8m	0,07930(19)	-0,0793(19)	0,15591(14)	0,0183(4)
F2 (int)	4c	¼	¼	¼	0,0152(5)
O3 (int)	2b	¾	¼	¼	0,0100(7)
a [Å]	5,7297(6)	c [Å]	13,0106(2)	V [Å ³]	427,13(11)
Rw	5,155	Chi ² (NPD+XRD)	6,28	GOF	2,51

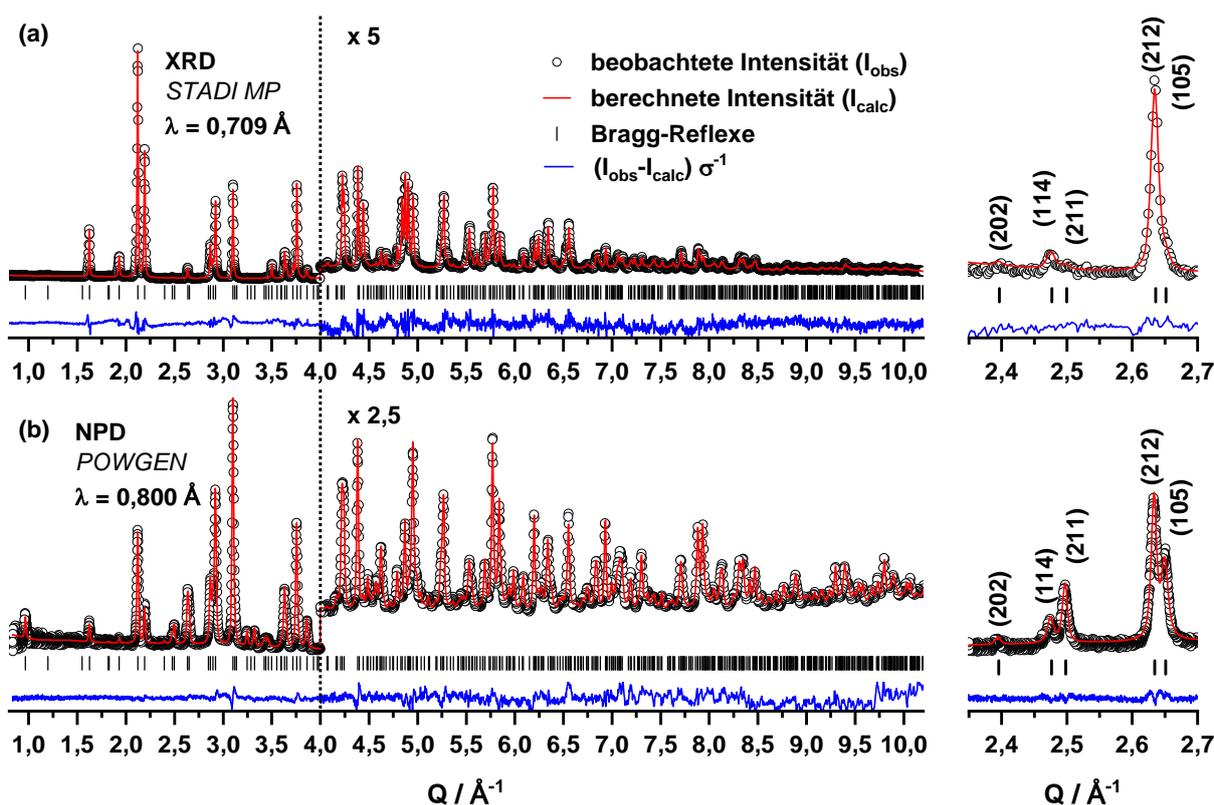


Abbildung 9: Rietveld-Plots der Anpassung von XRD (a) und TOF-NPD-Daten (b) von $La_2NiO_{2.5}F_3$. Vergrößert sind ausgewählte Reflexe im Bereich von $Q = 2,35 - 2,70 \text{ \AA}^{-1}$ dargestellt, welche eine primitive Zelle belegen.

Alle Anionen wurden in den Verfeinerungen als Sauerstoff behandelt, da eine Unterscheidung aufgrund der annähernd gleichen Streulängen bzw. Atomformfaktoren nicht möglich ist. Eine Zuordnung der Anionen wurde in einem späteren Schritt auf Basis von Bond Valence Sum

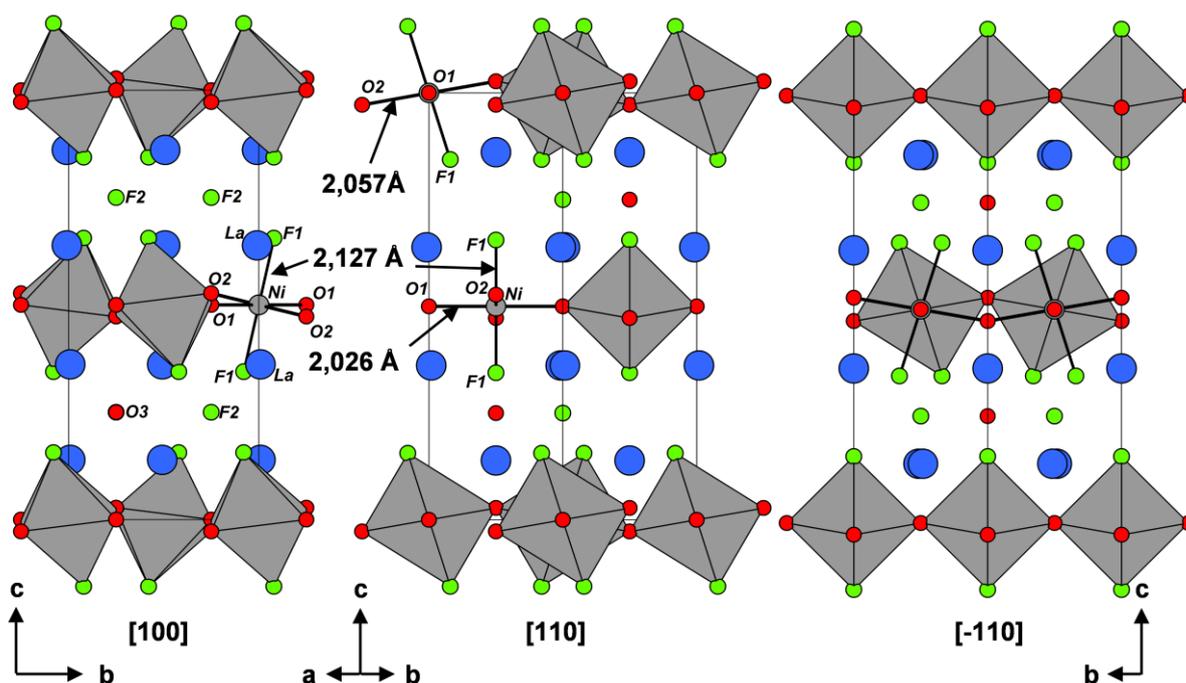


Abbildung 10: Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ entlang unterschiedlicher Blickrichtungen $[100]$, $[110]$ und $[-110]$. Zusätzlich sind die Oktaederbindungsabstände angegeben.

(BVS) und DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel. Die Besetzungszahlen der einzelnen Atomlagen wurden testweise verfeinert. Dabei wurde für keine Lage eine signifikante Abweichung von einer Vollbesetzung festgestellt. Aus diesen Verfeinerungen kann demnach die Formel $\text{La}_2\text{NiX}_{5.5}$ abgeleitet werden. Da der Fluoridgehalt im Rahmen der ISE-Analytik auf drei F⁻ pro Formeleinheit bestätigt wurde und für Nickel keine Abweichung der mittleren Oxidationsstufe von +2 gefunden wurde, kann die oben angenommene Formel $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ für dieses Oxyfluorid bestätigt werden. $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ ist somit die erste Ruddlesden-Popper-Verbindung mit dieser Raumgruppe ($a = 5,7297(6) \text{ \AA}$, $c = 12,0106(2) \text{ \AA}$).

Die in Abbildung 10 dargestellte Struktur besitzt ein für $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Verbindungen völlig neues Verkippungsmuster der NiO_4F_2 -Oktaeder, bei welchem diese schichtweise entlang der Ni-O₁-Ni-Achse gegeneinander alternierend verdreht sind. Die äquatoriale Oktaederebene ist gegenüber der $I4/mmm$ -Struktur um $10,05^\circ$ ausgelenkt, was zu einem Ni-O₂-Ni-Winkel von $159,9^\circ$ führt. Bezeichnen lässt sich dieses Verkippungsmuster in der modifizierten Schreibweise nach Glazer als $a^-b^0c^0/b^0a^-c^0$. In dieser für die Perowskitstruktur aufgestellten Bezeichnung wird die Art der Rotation der Perowskitoktaeder um die orthogonalen kartesischen Achsen, auf welchen die Spitzen der Oktaeder liegen, beschrieben. Die Buchstaben geben hierbei die Größe der Rotation um eine gegebene Achse an, sodass die Buchstaben a b und c ungleich starke Verkippungen um die x-, y- und z-Achse bedeuten. Der Exponent beschreibt die Verkippungsrichtung der benachbarten Oktaeder,

welche entweder in dieselbe Richtung (Exponent +) oder in die entgegengesetzte Richtung (Exponent -) erfolgen kann, wobei ein Exponent von 0 keine Verkippung entlang dieser Achse bedeutet. Für Ruddlesden-Popper-Verbindungen müssen im Gegensatz zur Perowskitstruktur die Verkippungsmuster der nächsten Schicht mit angegeben werden.

Dass ein solches Verkippungsmuster für Ruddlesden-Popper-Verbindungen mit $n = \text{ungerade}$ möglich ist wurde bereits 2001 vorhergesagt.⁷ In einer aktuellen Veröffentlichung über mögliche Strukturvarianten bei gemischtionischen $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Verbindungen der Zusammensetzung A_2BO_3X mit apikaler Anionenordnung sagen die Autoren genau dieses Verkippungsmuster für die Raumgruppen $P4_2/nm$ und $P4_2/ncm$ vorher⁹⁴, wenngleich die Autoren keine Besetzung der Zwischengitterplätze berücksichtigen. Eine Anpassung von $La_2NiO_{2,5}F_3$ in $P4_2/ncm$ führte zu deutlich schlechteren Ergebnissen aufgrund der im Vergleich zu $P4_2/nm$ verschiedenen Multiplizitäten der Anionenlagen im Zwischengitter, welche, wie weiter unten noch diskutiert wird, für die vorliegende Verbindung von zentraler Bedeutung sind. Die Anpassung in der ebenfalls vorhergesagten zu $P4_2/nm$ translationengleichen orthorhombische Raumgruppe $Pnmn$ führten zu einem marginal besseren Ergebnis ($Rw_{Pnmn} = 5,01$), was aufgrund der größeren Zahl an freien Parametern zu erwarten ist. Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass $P4_2/nm$ mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die korrekte Raumgruppe ist. Mit $YSrMn_2O_{5,5}F_{3,5}$ ⁶¹ ist für $n = 2$ bisher nur ein weiteres Oxyfluorid mit diesem Verkippungsmuster bekannt, welches für Ruddlesden-Popper-Verbindungen mit $n = \text{gerade}$ in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ realisiert werden kann. Diese Verbindung besitzt im Gegensatz zu $La_2NiO_{2,5}F_3$ voll besetzte X_{int} -Lagen und eine deutlich geringer ausgeprägte Oktaederverkippung.

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von La_2NiO_4 , $La_2NiO_3F_2$ und $La_2NiO_{2,5}F_3$.

Bindung	Bindungslänge in Å		
	La_2NiO_4 ⁹⁵	$La_2NiO_3F_2$ ³⁹	$La_2NiO_{2,5}F_3$
La-O(äq)	2,610 [4x]	2,539(2) [2x]	2,4310(2) [1x]
		2,813(2) [2x]	2,7132(3) [2x]
			3,0047(5) [1x]
La-O/F(ap)	2,329 [1x] 2,779 [4x]	2,356(2) [1x]	2,5215(3) [2x]
		2,602(2) [1x]	2,7670(2) [1x]
		2,809(1) [2x]	
La-O/F(int)	--	2,4718(8) [2x]	2,4337(3) [1x]
			2,4909(4) [2x]
Ni-O(äq)	1,934 [4x]	2,0076(2) [4x]	2,0573(5) [2x]
			2,0255(2) [2x]
Ni-O/F(ap)	2,242 [2x]	2,160(2) [2x]	2,1273(10) [2x]

Für das 3F-Oxyfluorid kommt es, wie bei $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$, durch die Fluoridierung nur zu einer schwach ausgeprägten Verlängerung der langen c-Achse (a im Fall des 2F-Oxyfluorides). Diese nimmt im Vergleich zu La_2NiO_4 von $12,68 \text{ \AA}$ ³⁹ um $0,3 \text{ \AA}$ auf $13,01 \text{ \AA}$ zu und ist somit zwar etwas länger als die des 2F-Oxyfluorides ($a = 12,83 \text{ \AA}$ ³⁹), aber verglichen mit anderen RP-Oxyfluoriden mit Anionenbesetzung auf den Zwischenlagen, bei denen sich die lange Achse um etwa 3 \AA vergrößert, sehr gering. Repräsentative Beispiele hierfür sind die Oxyfluoride $\text{Ba}_2\text{SnO}_{2,5}\text{F}_3$ ($13,31 \text{ \AA} \rightarrow 16,33 \text{ \AA}$)⁷⁴, $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ ($12,63 \text{ \AA} \rightarrow 15,53 \text{ \AA}$)⁴, $\text{Ba}_2\text{ZrO}_3\text{F}_2$ ($13,46 \text{ \AA} \rightarrow 16,36 \text{ \AA}$)³² oder $\text{LaSrMnO}_4\text{F}_{2-x}$ ($12,96 \text{ \AA} \rightarrow 15,63 \text{ \AA}$)⁴⁶. Die vergleichsweise sehr schwach ausgeprägte Verlängerung der c-Achse liegt sowohl für das 2F-Oxyfluorid als auch für das 3F-Oxyfluorid in der starken Verkippung der NiO_4F_2 -Oktaeder begründet. Die Bindungslängen, welche in Tabelle 2 aufgeführt sind, zeigen einen weiteren, für RP-Oxyfluoride mit apikaler Fluor-Ordnung, ungewöhnlichen Trend. Es kommt bei steigendem Fluoridgehalt zu einer Abnahme der apikalen Bindungslänge Ni-F_{ap} von $2,242 \text{ \AA}$ im Oxid über $2,160 \text{ \AA}$ im 2F-Oxyfluorid zu $2,127 \text{ \AA}$ bei gleichzeitiger Zunahme der äquatorialen $\text{Ni-O}_{\text{Äq}}$ -Abstände von $1,924 \text{ \AA}$ über $2,008 \text{ \AA}$ zu $2,057/2,026 \text{ \AA}$. In anderen Oxyfluoriden mit apikaler Anionenordnung ist, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, indes immer eine deutliche Zunahme der B-F_{ap} -Bindungslänge zu beobachten.

Die Zuordnung von Fluorid- und Oxidionen zu den einzelnen Anionenlagen wurde auf Basis von Bindungswalenz-Rechnungen (bond valence sum, BVS) durchgeführt, wie sie auch bereits schon für andere Oxyfluoride Anwendung fanden.^{39,96} Hierzu wurden für unterschiedliche mögliche Anionenverteilungen die Summen der Bindungswalenz der Atome auf den unterschiedlichen Lagen berechnet und miteinander verglichen. Als wahrscheinlichste Anionenverteilung wurde diejenige angesehen, bei der die berechneten mit den erwarteten Valenzen der einzelnen Ionen am besten übereinstimmen. Als weitere Möglichkeit, die Stabilität einzelner Konfigurationen abzuschätzen, wurde der *global instability index* (GII) angegeben. Ein niedriger Wert spricht hierbei für eine stabilere Konfiguration.⁹⁷

Ergebnisse für die BVS-Rechnungen einiger unterschiedlicher Anionenkonfigurationen sind in Tabelle 3 angegeben. Es wurde im Fall von gemischt besetzten Lagen eine 50/50-Besetzung angenommen. Die höchsten GII-Werte wurden für Konfigurationen erhalten, bei denen die Fluoridionen ausschließlich die äquatorialen Positionen besetzten. Eine Ni-Valenz von $1,77$ und deutlich von 1 abweichende Fluorid-Valenzen sind die Folge. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da bisher keine RP-Oxyfluoride mit einer solchen Anionenordnung beschrieben wurden.

Anhand der untersuchten Konfigurationen wird deutlich, dass eine Besetzung der apikalen Positionen mit F⁻ am stabilsten ist. Die entsprechende F-Valenz beträgt annähernd 1 (0,98). Zum Vergleich würde die BVS von Sauerstoff auf dieser Position 1,27 betragen, was eine sehr starke Abweichung von der erwarteten Valenz von 2 bedeutet. Unter den Anionenverteilungen mit F⁻ auf der apikalen Positionen ist die Anordnung, bei der Sauerstoff die äquatorialen (X_{4b}/X_{4g}) Positionen und mit X_{2b} ¼ aller Zwischengitterpositionen die stabilste Konfiguration (GII 17,5). Die zweite Zwischengitterpositionen X_{4c} ist hierbei mit Fluor besetzt. Andere Ordnungsszenarien bei denen die F/O-Besetzung von X_{4b} und X_{4c} vollständig (GII 19,4) oder nur halb getauscht sind (GII 21,7), führen zwar zu ähnlich niedrigen GII-Werten, haben allerdings eine stärkere Abweichung der entsprechenden Anionenbindungsvalenz als Folge. Aus diesen Ergebnisse wurde die O_{4d}-O_{4g}-F_{8m}-F_{4c}-O_{2b} Anionverteilung für La₂NiO_{2,5}F₃ geschlussfolgert.

Tabelle 3: Ergebnisse der BVS-Rechnungen für unterschiedliche O/F-Verteilungen auf den Anionenlagen (Oktaeder **4d, 4g** und **8m**); Zwischenschicht (**4c** und **2b**). Es sind nur solche BVS-Werte angegeben, welche sich von der ersten Konfiguration unterscheiden.

O/F-Verteilung	Bindungsvalenz (BVS)	Globaler Instabilitäts Index (GII)
O_{4d}-O_{4g}-F_{8m}-F_{4c}-O_{2b}	La	2,91
	Ni	1,89
	O _{4d}	1,65
	O _{4g}	1,87
	F _{8m}	0,98
	F _{4c}	1,24
	O _{2b}	2,00
F_{4d}-O_{4g}-F_{8m}-O_{4c}-O_{2b}	La	3,03
	Ni	1,79
	F _{4d}	1,33
	O _{4c}	1,70
O_{4d}-F_{4g}-F_{8m}-O_{4c}-O_{2b}	La	3,48
	Ni	1,79
	F _{4g}	1,46
(O/F)_{4d}-(O/F)_{4g}-F_{8m}-O_{4c}-O_{2b}	La	3,01
	Ni	1,79
F_{4d}-F_{4g}-O_{8m}-F_{4c}-O_{2b}	La	2,90
	Ni	1,77
	O _{8m}	1,27
O_{4d}-O_{4g}-F_{8m}-(O/F)_{4c}-F_{2b}	La	2,88
	Ni	1,89
(O/F)_{4d}-O_{4g}-F_{8m}-(O/F)_{4c}-O_{2b}	La	2,97
	Ni	1,84

Um die Unterschiede der Verkippungsmuster von La₂NiO₃F₂ und La₂NiO_{2,5}F₃ zu verdeutlichen, bietet es sich an die Volumina der Voronoi-Polyeder für alle einzelnen Anionen-Lagen im Zwischengitter zu vergleichen (vgl. Abbildung 11, nächste Seite). Die Verkippung im Fall von La₂NiO₃F₂ ist uniaxial und besitzt das Verkippungsschema (a⁻a⁰b⁰/a⁻a⁰b⁰). Das Ergebnis dieser Verkippung sind stark unterschiedliche Zellparameter der

bc-Ebene ($b_{Cccm} = 5,79$; $c_{Cccm} = 5,49$ Å) und die Bildung von Kanälen im Zwischengitter mit stark unterschiedlichen Durchmessern, von welchen die weiten Kanäle mit den zusätzlichen O^{2-} -Ionen auf der **4b** Position besetzt sind und die engen Kanäle um die **4a**-Position unbesetzt bleiben. Das Einführen eines halben zusätzlichen Anions in die Formeleinheit ($La_2NiO_3F_2$ vs. $La_2NiO_{2,5}F_3$) bei der Reaktion zum 3F-Oxyfluorid führt zu einer drastischen Änderung dieser geordneten Struktur. Die Zwischengitterplätze in $P4_2/nmm$ sind im Vergleich zu $I4/mmm$ (eine Lage **4d**) und $Cccm$ (2 unterschiedliche Lagen **4a** und **4b**) in drei unabhängige kristallographische Lagen mit zwei unterschiedlichen Multiplizitäten (**2a**, **2b** und **4c**) unterteilt. In der 3F-Struktur zeigen alle Oktaederspitzen in Richtung der **2a** Lage. Es kommt dadurch zu einer erheblichen Verkleinerung des Volumens des Voronoi-Polyeders dieser Position ($V_{2a} = 7,89$ Å³). Anhand der Ionenradien⁹⁸ von $r(O^{2-}) = 1,38$ Å und $r(F) = 1,32$ Å kann eine Besetzung dieser Lage mit weiteren Anionen ausgeschlossen werden.

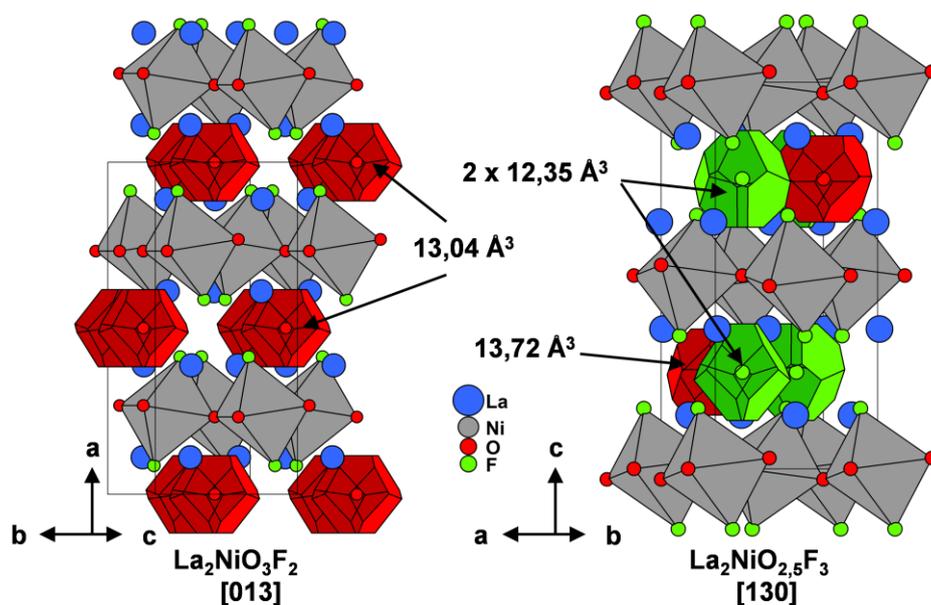


Abbildung 11: Darstellung der Voronoi-Polyeder um die Zwischengitterplätze. Für das 2F-Oxyfluorid $La_2NiO_3F_2$ ($Cccm$) und das 3F-Oxyfluorid $La_2NiO_{2,5}F_3$ entlang einer äquivalenten Blickrichtung [013] bzw. [130].

Für die beiden anderen Anionenlagen in $La_2NiO_{2,5}F_3$ (**4c** und **2b**) kommt es aufgrund der Oktaederverkippung zu einer deutlichen Vergrößerung und die Volumina der entsprechenden Voronoi-Polyeder betragen $12,35$ Å³ bzw. $13,72$ Å³. Diese Anionenlagen sind somit annähernd so groß wie die besetzten Lagen des 2F-Oxyfluorides ($V = 13,04$ Å³). Diese neuartige Verkippung der Oktaeder im $La_2NiO_{2,5}F_3$ ermöglicht somit, unter Vergrößerung des Zellvolumens um 20 Å³ ($V_{2F-Oxyfluorid} = 407$ Å³ und $V_{3F-Oxyfluorid} = 427$ Å³) die Aufnahme eines zusätzlichen Fluorid-Ions unter Bildung einer geordneten $\frac{3}{4}$ -Besetzung des Anionenzwischengitters, die zuvor noch nicht beschrieben wurde. Die größere **2b**-Lage ist hierbei durch O^{2-} und die kleinere **4c**-Lage durch F^- besetzt.

4.1.2 Analyse der theoretischen Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ auf Basis von DFT-Rechnungen

Für eine Bestätigung der im vorherigen Kapitel vorgestellten experimentell verfeinerten Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wurden theoretische Berechnungen im Rahmen der density functional theory (DFT) durchgeführt. DFT-Rechnungen können sowohl zur Vorhersage der Struktur und Stabilität von Verbindungen,^{94,99} als auch zur Analyse möglicher Anionenverteilungen⁷⁵ herangezogen werden. Ebenso sind Aussagen über die elektronische Struktur und die daraus resultierenden Transporteigenschaften möglich.^{100,101}

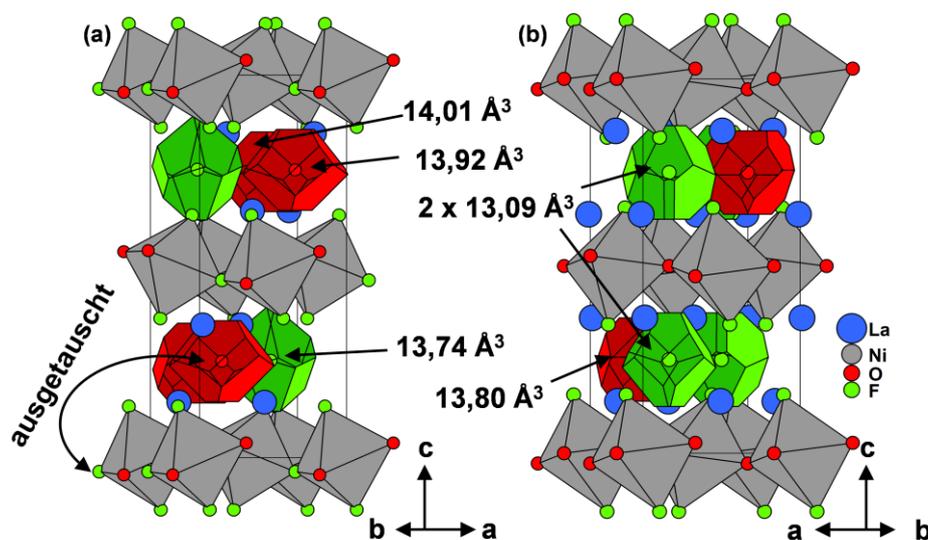


Abbildung 12: Vergleich der aus *ab initio* DFT-Berechnungen erhaltenen (a) mit der energetisch optimierten experimentellen (b) Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$.

In einem ersten Schritt wurde eine *ab initio* Strukturvorhersage auf Basis der mit XRD-Messungen ermittelten Zellparameter und unter der Annahme der Summenformel $\text{La}_4\text{Ni}_2\text{O}_5\text{F}_6$ vorgenommen. Die aus diesen Berechnungen als am stabilsten hervorgegangene Struktur ist in Abbildung 12 im Vergleich mit der experimentell gefundenen Struktur nach Energieoptimierung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der DFT-Strukturvorschlag der experimentell ermittelten Struktur stark ähnelt, wenngleich sowohl in den Zellparametern als auch in den Atompositionen keine vollständige Übereinstimmung herrscht (Vorhersage: $a = 5,7336 \text{ \AA}$, $b = 5,7384 \text{ \AA}$, $c = 14,3095 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 90,73^\circ$ vs. experimentell optimiert: $a = b = 5,7705 \text{ \AA}$, $c = 13,3010 \text{ \AA}$). Der gravierendste Unterschied ist allerdings, dass das in der experimentellen Struktur auf X_{1a} sitzende äquatoriale Sauerstoffatom mit einem der zwei auf X_{3a} sitzenden Fluoratomen vertauscht ist. Diese Anionenverteilung entspricht der zweitstabilsten aus BVS-Berechnungen. Die Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ konnte damit zwar nicht durch *ab initio* DFT-Berechnungen vollständig vorhergesagt werden, allerdings kann das Ergebnis dieser Berechnungen, aufgrund seiner Ähnlichkeit, als

weitere Bestätigung der experimentell bestimmten Struktur und vor allem der ungewöhnlichen Oktaederverkippung angesehen werden. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die *ab initio* Berechnungen mit maximal zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle durchgeführt wurden, da selbst hierbei schon etwa 75000 verschiedene Atomverteilungen betrachtet wurden. Eine größere Zahl von Formeleinheiten pro Elementarzelle wurde nicht untersucht und die experimentelle Struktur mit $Z = 4$ konnte daher über diese Berechnungen nicht vorhergesagt werden.

Tabelle 4: Energiedifferenz pro Atom ermittelt aus DFT-Berechnungen für unterschiedliche O/F-Verteilungen auf die Äquatorialen- (**4d**, **4g**) und Zwischengitterlagen (**4c**, **2b**) in $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ unter der Bedingung, dass F die apikalen Oktaederplätze (**8m**) besetzt.

O/F-Verteilung	Energiedifferenz pro Atom [meV]
$\text{O}_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-F}_{4c}\text{-O}_{2b}$	0
$\text{F}_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-O}_{4c}\text{-O}_{2b}$	49
$\text{O}_{4d}\text{-F}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-O}_{4c}\text{-O}_{2b}$	83
$(\text{O}/\text{F})_{4d}\text{-(O}/\text{F})_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-O}_{4c}\text{-O}_{2b}$	47
$\text{O}_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-(O}/\text{F})_{4c}\text{-F}_{2b}$	13
$(\text{O}/\text{F})_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-(O}/\text{F})_{4c}\text{-O}_{2b}$	9

Zusätzlich wurden für die experimentelle Struktur alle möglichen unterschiedlichen Anionenarrangements bezüglich ihrer energetischen Lage evaluiert. Die Energiedifferenz der einzelnen Anordnungen auf die aus BVS-Berechnungen als am stabilsten ermittelte $\text{O}_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-F}_{4c}\text{-O}_{2b}$ Anionenordnung, wurde verglichen um zu überprüfen, ob es sich bei der experimentell ermittelten Anionenverteilung tatsächlich auch um die energetisch günstigste Verteilung handelt. Unter Annahme von F⁻ auf den apikalen Positionen wurden 161 unterschiedliche O/F-Permutationen gefunden. Die Energiedifferenzen ausgewählter Konfigurationen sind in Tabelle 4 aufgelistet. Es wird ersichtlich, dass eine Teilbesetzung der äquatorialen Anionenlagen durch Fluorid zu weniger stabilen Konfigurationen führt, sodass die nach BVS zweitstabilste Konfiguration $\text{F}_{4d}\text{-O}_{4g}\text{-F}_{8m}\text{-O}_{4c}\text{-O}_{2b}$ mit einer Energiedifferenz von 49 meV/Atom deutlich ungünstiger ist. Auf Basis dieser Permutationen konnte keine einzige energetisch günstigere Struktur als die ursprünglich angenommene Verteilung gefunden werden. Die mittels BVS-Rechnungen gefundene Anionenverteilung wurde somit durch DFT-Berechnungen bestätigt. Eine energetische Optimierung der verfeinerten Strukturparameter (Zellparameter, Atomlagen) wurde basierend auf PBE+U-Funktionalen durchgeführt. Die energetisch optimierte Struktur liegt sehr nah an der experimentellen Struktur, wenngleich es zu einer leichten Vergrößerung der Zellparameter (0,5-2%) kommt, ein für DFT-Berechnungen bekannter Effekt.

Ausgehend von der energetisch optimierten experimentellen Struktur, wurden Berechnungen bezüglich der elektronischen Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ vorgenommen. Aus den in

Abbildung 13 dargestellten Bandstrukturen wird ersichtlich, dass das 3F-Oxyfluorid eine vergleichsweise große Bandlücke besitzt. Es handelt sich demnach um eine indirekte Bandlücke mit einer Bandlückenenergie von 3,80 eV (PBE+U), welche durch das modifizierte Becke-Johnson-Funktional^{102,103} zu 3,20 eV korrigiert wird. Aus den in Abbildung 13 gezeigten experimentellen Tauc-Plots konnte eine optische Bandlücke von 3,4 eV aus einer Tangentenkonstruktion ermittelt werden. Die berechneten Bandlücken können somit durch experimentelle Befunde bestätigt werden und im Unterschied zu La_2NiO_4 und $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ die schwarz gefärbt sind (optische Bandlücke von La_2NiO_4 1,31 eV¹⁰⁴), besitzt das 3F-Oxyfluorid somit eine deutlich vergrößerte Bandlücke.

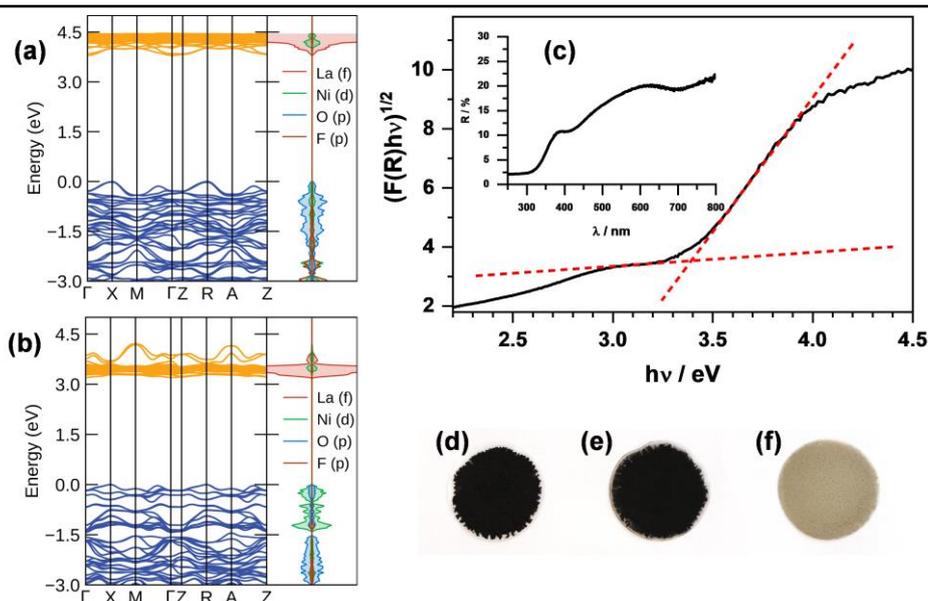


Abbildung 13: Berechnete Bandstruktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ erhalten durch PBE+U (a) und modifizierte Becke-Johnson-Funktionale (b), sowie Tauc-Plot und das UV/Vis-Spektrum von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ (c) und Photographien von Pulverproben von La_2NiO_4 (d), $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ (e) sowie $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ (f).

Es wird allerdings schon anhand des als Inset dargestellten UV/Vis-Spektrum deutlich, dass dieses zusätzlich Strukturen im sichtbaren Bereich besitzt. Es ist anhand der hellgrau/beigen Farbe dieser Verbindung naheliegend anzunehmen, dass diese zusätzlichen Strukturen durch Verunreinigungen zustande kommen. Die UV/Vis-Spektren unterschiedlicher Probenchargen sind allerdings qualitativ identisch, sodass es sich hierbei wahrscheinlich um einen probeneigenen Effekt handelt. Diese Annahme wird durch die UV/Vis-Spektren der Verbindungen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2.5}\text{F}_3$ aus Abschnitt 4.3.12 weiter gestützt, welche ebenfalls mehrere Strukturen aufweisen, die sich in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad in ihrer Lage verschieben.

4.1.3 Thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$

Um Informationen über die thermische Stabilität von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ zu gewinnen, wurden thermogravimetrische (TG) Untersuchungen durchgeführt. Beim Aufheizen einer Probe in synthetischer Luft auf 1200 °C (vgl. Abbildung 14 (a)) konnte im Bereich von 400 °C ein lokales Minimum der Masse mit einer Massenänderung von ca. 1% festgestellt werden. Zwischen 500 °C und 550 °C steigt das Probengewicht wieder annähernd auf den ursprünglichen Wert. Im parallel aufgezeichneten Massenspektrum der freigesetzten Gase konnten Signale von H_2O ($m/z = 18$), CO_2 ($m/z = 44$) und Fluor ($m/z = 19$) gefunden werden. Diese werden wahrscheinlich durch geringe Mengen an PVDF sowie Kohlenstoff, die nach der Synthese in der Probe verbleiben, verursacht, denn es handelt sich bei der onset-Temperatur von ca. 350 °C um die Zersetzungstemperatur von PVDF.

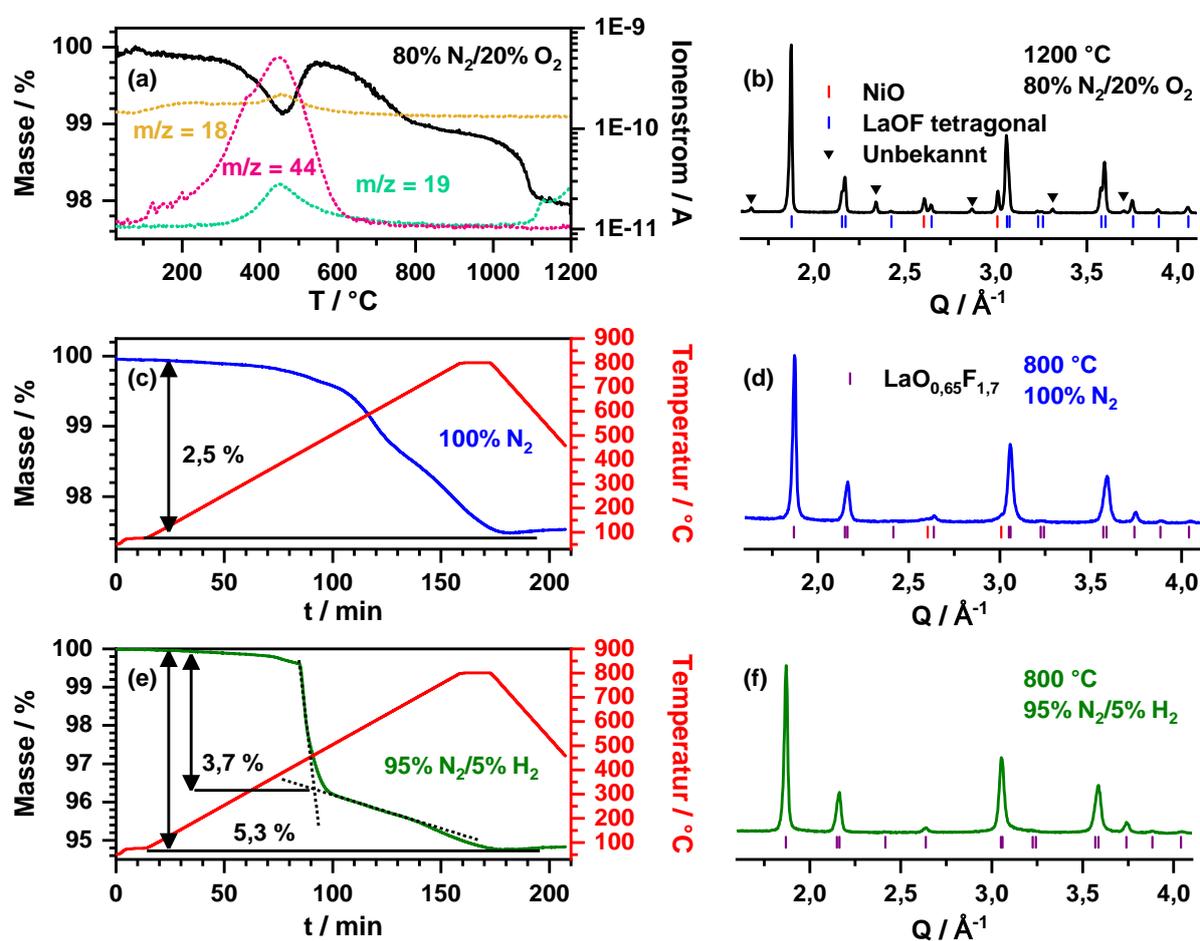


Abbildung 14: Thermogramme der Zersetzung von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ in unterschiedlichen Atmosphären: $80\% \text{N}_2/20\% \text{O}_2$ (a), N_2 (c) und $95\% \text{N}_2/5\% \text{H}_2$ (e). In (a) sind zusätzlich die MS-Signale des bei der Zersetzung freigesetzten H_2O ($m/z = 18$), CO_2 ($m/z = 44$) und F ($m/z = 19$) gezeigt. In (b), (d) und (e) sind die Röntgenpulverdiffraktogramme nach der Thermogravimetrie aufgeführt.

Die Menge an PVDF, welche dieses Signal verursacht, kann allerdings nicht sonderlich groß sein, da das IR-Spektrum der Probe keine nennenswerten Signale von PVDF aufweist (Abbildung A 3). Diese Annahme deckt sich auch mit den Absolutwerten des Ionenstroms,

die für F deutlich geringer als für CO₂ sind (logarithmische Skala in Abbildung 14 (a)). Die weitere Massenabnahme zwischen 600 °C und 1000 °C erfolgt ohne Änderung in den detektierten MS-Signalen und kann daher nicht zugeordnet werden. Oberhalb von 1000 °C kommt es zu einer Freisetzung von Fluor zusammen mit einer weiteren Massenabnahme. Ein möglicher Grund kann die Umwandlung eines bei der Zersetzung entstehenden sauerstoffdefizitären Oxyfluorides mit der Zusammensetzung LaO_{0,65}F_{1,7} in LaOF sein. Im Röntgenpulverdiffraktogramm der Zersetzungsprodukte (vgl. Abbildung 14 (b)) wurden entsprechend Reflexe von NiO und LaOF gefunden. Darüber hinaus treten einige Reflexe (mit Dreiecken markiert) einer unbekannt Phase auf, welche nicht indiziert werden konnten. Die Annahmen, dass bei der Zersetzung zuerst LaO_{0,65}F_{1,7} entsteht, ist von dem in Stickstoffatmosphäre bis 800 °C aufgenommenen Thermogramm aus Abbildung 14 (c) abgeleitet. Dem in Abbildung 14 (d) gezeigten zugehörigen Diffraktogramm der Zersetzungsprodukte, können NiO und LaO_{0,65}F_{1,7} zugeordnet wurden. Diese Zersetzung ist mit einer Massenänderung von ca. 2,5 % verbunden, deren Ursprung ungeklärt bleibt. Bei einem in Abbildung 14 (e) dargestellten in Formiergas aufgenommenen Thermogramm, kommt es bei ca. 380 °C zu einer deutlich ausgeprägten Zersetzungstufe von ca. 3,7 % an deren Ende sich ein sehr ähnliches Verhalten wie bei der Zersetzung in Stickstoff anschließt. Im Diffraktogramm der Zersetzungsprodukte (Abbildung 14 (f)) diese Experiments sind nur noch Reflexe von LaO_{0,65}F_{1,7} zu beobachten. Das bei der Reduktion entstehende metallische Nickel liegt hingegen wahrscheinlich so feinkristallin vor, dass es sich nur durch einen leicht erhöhten Untergrund im Bereich des Ni-Hauptreflex von $Q = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ vermuten lässt. Die erste beobachtete Massenänderung von 3,7 % entspricht dem zu erwartenden Wert der Zersetzung von La₂NiO_{2,5}F₃ (433,49 g/mol) in „La₂NiO_{1,5}F₃“ (417,49 g/mol) und somit der Reaktion zu zwei LaO_{0,75}F_{1,5} und metallischem Nickel. Diese Reaktion wäre demnach für den ersten Reduktionsschritt denkbar. Es bleibt allerdings unklar, woher die weitere Massenänderung stammt. Zur Klärung könnten zukünftig *in situ* XRD-Untersuchungen der Reduktion des 3F-Oxyfluorides oder eine Analyse des bei der reduktiven TG freiwerdenden Gases durchgeführt werden.

Da für die Zersetzung des Oxyfluorides an Luft keine scharfe Zersetzungstemperatur im TG- und auch nicht im DSC-Signal gefunden werden konnte, wurde die thermische Stabilität dieser Verbindung weiterhin auf Basis von temperaturabhängiger Röntgenbeugung untersucht (vgl. Abbildung 15). Es ist zu erkennen, dass es bis ca. 400 °C zu einer erwartungsgemäßen Reflexverschiebung aufgrund thermischer Zunahme der Zellparameter kommt. Oberhalb von 400 °C tritt eine Phasenumwandlung ein, welche sich in stark verbreiterten Reflexen einer bis

dato unbekannt Phase äußert. Bei dieser Phase handelt es sich möglicherweise um ein tetragonales $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4\pm d}$, da das Reflexmuster einer tetragonalen RP-Verbindung entspricht, aber zusätzlich stark verbreiterte Reflexe von $\text{LaF}_3/\text{La}(\text{OF})$ auftreten. Durch ein Anpassen der Diffraktogramme für jede Temperaturstufe unterhalb von $500\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Entwicklung der Zellparameter a und c mit der Temperatur bestimmt. Wie anhand Abbildung 15 (a) zu

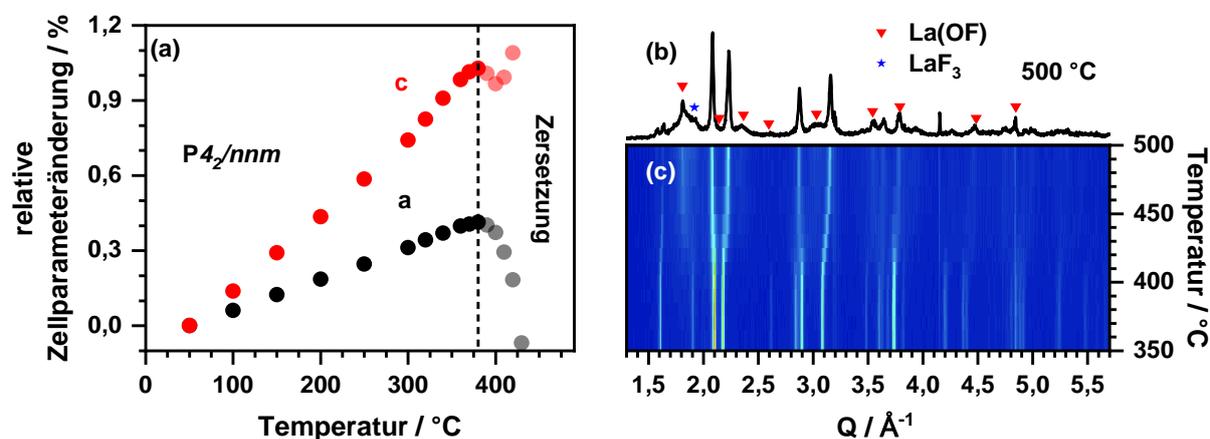


Abbildung 15: Temperaturabhängige relative Zellparameteränderung von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ (a), das bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene Diffraktogramme (b) und Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme als Kontur Plot in Abhängigkeit der Temperatur (c).

erkennen ist, werden beide Zellparameter mit Erhöhung der Temperatur etwa linear größer. Die beobachtete thermische Ausdehnung ist anisotrop, wie durch den Vergleich der relativen Werte in Abbildung 15 (a) deutlich wird. Die relative Längenänderung der a -Achse (bezogen auf ihre Werte bei $50\text{ }^\circ\text{C}$) ist bei $380\text{ }^\circ\text{C}$ nicht einmal halb so groß wie die der c -Achse ($0,41\text{ }%$ vs. $1,02\text{ }%$). Oberhalb von $380\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es durch die einsetzende Zersetzung zu einer starken Verkürzung der a -Achse sowie nach einem Zwischenminimum bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer deutlich erhöhten Vergrößerung der c -Achse. Die vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur von ca. $380\text{ }^\circ\text{C}$ liegt nahe an der in der Literatur gebräuchlichen Fluoridierungstemperatur von $370\text{ }^\circ\text{C}$, was eine Erklärung liefert, weshalb die Fluoridierung von La_2NiO_4 mit $150\text{ }%$ PVDF zu $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ bisher noch nicht beobachtet wurde³⁹, da diese eine sehr genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen (Temperatur/Zeit) erfordert.

4.1.4 Magnetische Eigenschaften von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$

Die temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wurde beim Aufheizen von 5 K bis 350 K in unterschiedlichen externen Feldern zwischen $0,01\text{ T}$ und 9 T beim Abkühlen im externen Feld (field cooled, FC) sowie nach vorherigem Kühlen im Nullfeld (zero field cooled, ZFC) bestimmt. Anhand der FC-Messungen in Abbildung 16 (a) ist zu erkennen, dass das Oxyfluorid unterhalb von 210 K ein ordnendes Moment aufweist, was sich in einem

deutlichen Anstieg der Suszeptibilität (logarithmische Skala in Abbildung 16 (a) und (b)) zu einem Plateau unterhalb dieser Temperatur ausdrückt. Es kommt somit bei geringen Feldern zu einer annähernd temperaturunabhängigen, schwachen Magnetisierung unterhalb der Ordnungstemperatur. Dieses magnetische Ordnungsphänomen äußert sich weiterhin in einem Maximum der ZFC-Messungen bei 210 K. Es resultiert eine erhebliche ZFC/FC-Aufspaltung bei geringen äußeren Feldern (Abbildung 16 (c)), welche selbst bei 9 T noch präsent ist (Abbildung 16 (d)).

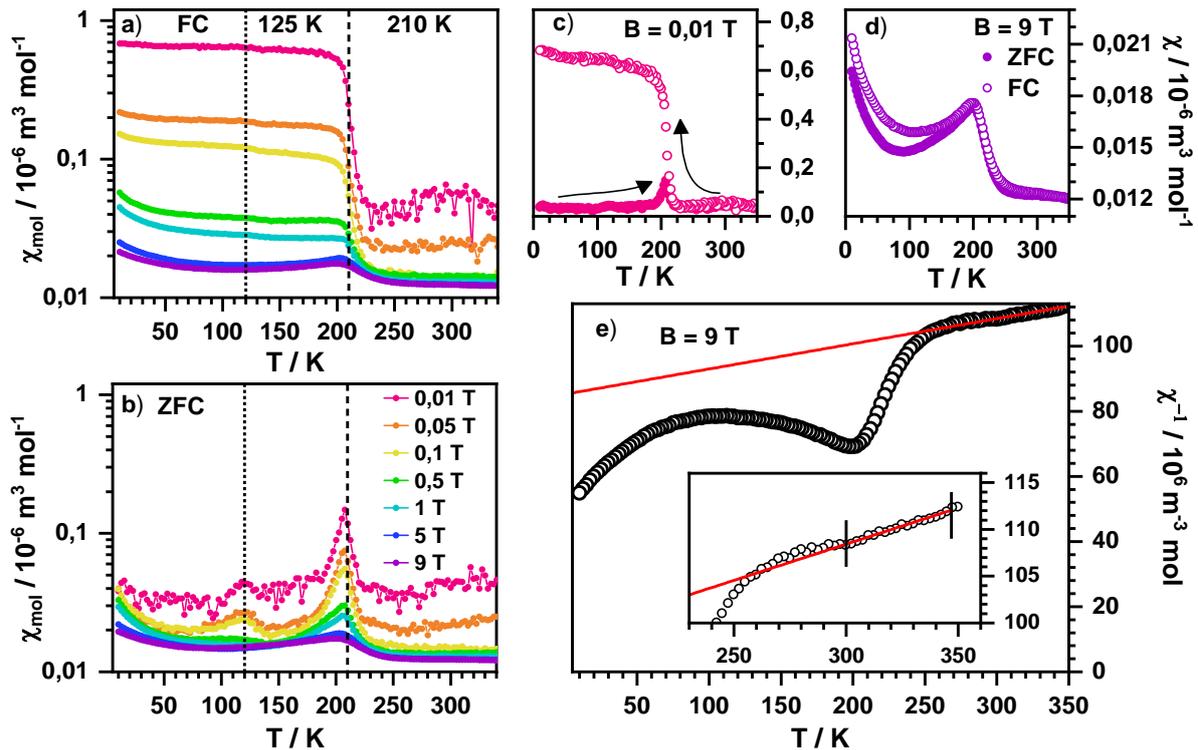


Abbildung 16: Temperaturabhängiger Verlauf der Suszeptibilität von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ gemessen beim Kühlen im externen Feld (FC) (a) und nach Kühlen im Nullfeld (ZFC) (b) in unterschiedlichen äußeren Feldern zwischen 0,01 und 9 T. Die Messungen bei 0,01 T und 9 T sind zusätzlich in (c) und (d) dargestellt. In (e) ist die inverse Suszeptibilität der 9T-Messung in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt, sowie die lineare Curie-Weiss-Anpassung dieser Daten.

Der starke Anstieg der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von 210 K kann entweder ferro- oder ferrimagnetischen Ursprungs sein. Eine Unterscheidung beider Ordnungsphänomene kann über das Vorzeichen der Weiss-Konstante getroffen werden. Daher erfolgten die Anpassungen der inversen Suszeptibilitätsdaten im Hochtemperaturbereich zwischen 300 und 350 K durch ein Curie-Weiss-Verhalten. (vgl. Abbildung 16 (e)). Das hieraus ermittelte paramagnetische Moment von $2,9 \mu_B$ steht in guter Übereinstimmung mit dem für Ni^{2+} (mit zwei ungepaarten Elektronen) nach der *spin only*-Näherung erwarteten Wert von $2,83 \mu_B$. Die aus diesen Anpassungen erhaltene Weiss-Konstante ist mit $\theta \approx -1100 \text{ K}$ sehr stark negativ, was für eine starke antiferromagnetische

(AFM) Ordnung spricht. Aus den oben vorgestellten DFT-Berechnungen konnte ebenso ein antiferromagnetischer (AFM) Grundzustand ermittelt werden, mit einer magnetischen Austauschenergie ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) von 51 meV pro Ni-Atom. Das berechnete magnetische Moment beträgt hier $1,76 \mu_{\text{B}}$ pro Formeleinheit welches, da Lanthan keine freien Elektronen besitzt, erwartungsgemäß auf der Nickel-Lage lokalisiert ist. Eine AFM-Ordnung entspricht auch den Erwartungen nach den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln, welche für die linearen Superaustauschwechselwirkungen zwischen zwei halb gefüllten d-Orbitalen über ein gefülltes p-Orbital stark antiferromagnetische Wechselwirkungen besagen.^{105,106}

Das gleichzeitige Vorliegen eines starken Anstieges der Magnetisierung im Bereich der Ordnungstemperatur zusammen mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung sind die Signaturen eines Ferrimagneten, also eines Antiferromagneten, bei welchem ein unkompensiertes ordnendes Moment vorliegt. Im Tieftemperaturbereich (5 K) beträgt dieses unkompensierte Moment bei $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ etwa $10^{-3} \mu_{\text{B}}$ f.u.⁻¹. Dieser sehr geringe Wert kann über eine schwache Verkantung der antiferromagnetisch ordnenden Spinnomente erklärt werden. Dieser als spin canting bezeichnete Effekt tritt häufig bei antiferromagnetisch ordnenden Verbindungen auf und ist daher auch bereits für viele andere RP-Verbindungen gefunden worden.^{19,107,108}

Bei 125 K kommt es weiter zu einem zweiten magnetischen Übergang, welcher anhand eines wenig ausgeprägten Maximums in den ZFC-Messungen erkennbar wird. Dieses Maximum ist am stärksten in den Messungen mit kleinen externen Feldern unter 1 T ausgeprägt. Ebenso äußert sich dieses zusätzliche ordnende Moment in den FC-Messungen durch einen geringen Anstieg der Suszeptibilität unter Ausbildung einer zweiten kleinen Stufe, welche oberhalb von 1 T nicht erkennbar ist. Unterhalb von 50 K kommt es zu einem Anstieg der Suszeptibilität mit sinkender Temperatur, welcher sich gleichsam in den ZFC- und FC-Messungen ausdrückt und vor allem bei starken äußeren Feldern ($B \geq 0,5$ T) deutlich ausgeprägt ist. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist ein schwaches paramagnetisches Moment mit Curie-Weiss-Verhalten, welches möglicherweise einer Probenverunreinigung entstammt.

In weiterführenden Experimenten wurde untersucht ob die hier beschriebenen Übergänge möglicherweise mit strukturellen Phasenübergängen zusammenfallen. Hierzu wurden temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme von Raumtemperatur bis 100 K aufgenommen. In diesen, in dieser Arbeit nicht gezeigten, Messungen konnte eine erwartungsgemäße Verkleinerung der Elementarzelle beobachtet werden. Anzeichen eines Phasenüberganges wie z.B. das Auftauchen oder Verschwinden von Reflexen, wurden

allerdings nicht beobachtet. Auch Messungen der temperaturabhängigen Wärmekapazität sowie DSC Messungen bei tiefen Temperaturen konnten keine Auswertbaren Signale aufweisen. Die in den Suszeptibilitätsmessungen beobachteten Übergänge besitzen demnach sehr geringe Energien und hängen nicht mit einer strukturellen Änderung zusammen.

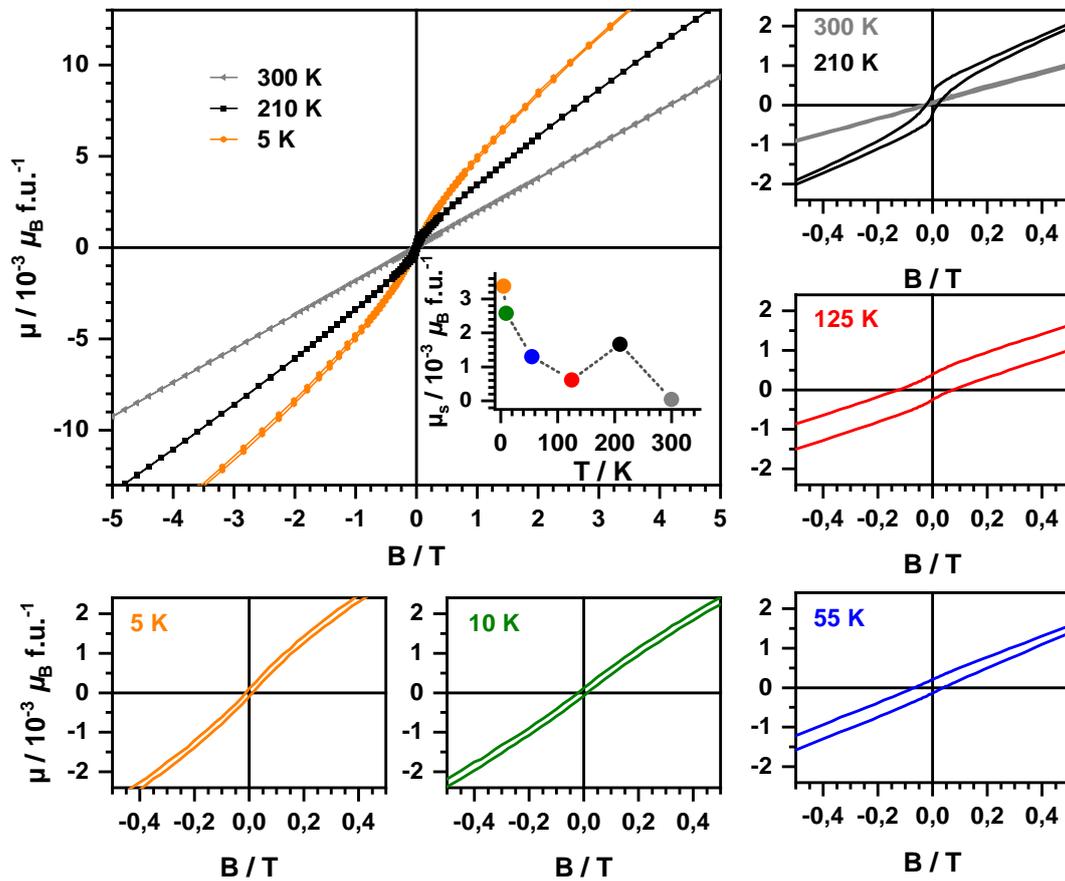


Abbildung 17: Feldabhängige isotherme Magnetisierungskurven von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, aufgenommen bei unterschiedliche Temperaturen zwischen 5 und 300 K. Oben links ist zusätzlich die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Temperatur als Inset dargestellt.

Neben den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen wurden feldabhängige isotherme Magnetisierungsmessungen (μ vs. B) für unterschiedliche Temperaturen durchgeführt. Aus diesen in Abbildung 17 dargestellten Messungen können weitere Informationen über das magnetische Verhalten von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ gewonnen werden. Die Probe ist bei 300 K eindeutig paramagnetisch was anhand der linearen Abhängigkeit der Magnetisierung vom äußeren Feld zu erkennen ist. Die hieraus abgeleitete Suszeptibilität von $0,0126 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegt in guter Übereinstimmung mit dem aus Abbildung 16 (a) für 9 T ermittelten Wert von $\chi_{\text{mol}} = 0,0124 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Bei 210 K bildet sich eine deutliche Hysterese aus, welche auf der beschriebenen unkompenzierten Komponenten des AFM-ordnenden Spinnomentes basiert. Diese Hysterese ist recht schmal und besitzt eine Koerzitivfeldstärke von 0,02 T sowie eine schwache Remanenzmagnetisierung von $0,3 \cdot 10^{-3} \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$. Die Sättigung ist bei ca. 0,5 T erreicht und wird durch ein

paramagnetisches Moment überlagert, welches sich in einem linearen Anstieg der Magnetisierung mit steigendem Feld äußert. Im Bereich des zusätzlichen magnetischen Übergangs bei 125 K kommt es zu einer starken Aufweitung der magnetischen Hysterese, welche eine etwa fünffach höhere Koerzitivfeldstärke von 0,1 T bei annähernd gleichbleibender Remanenzmagnetisierung ($0,4 \cdot 10^{-3} \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$) besitzt. Sowohl bei 125 K als auch bei niedrigeren Temperaturen können selbst bei 9 T keine geschlossenen Hysteresen erreicht werden.

Die Koerzitivfeldstärken nehmen bei kleineren Temperaturen wieder ab, sodass im Vergleich zu 125 K- bei den 55 K- und 10 K-Messungen deutlich schmalere Hysteresen vorliegen (vgl. Abbildung 17). Bei 5 K besitzt die gemessene Magnetisierungskurve annähernd die gleichen Koerzitivfeldstärken sowie Remanenzmagnetisierung wie bei 210 K. Allerdings steigt die Magnetisierung deutlich stärker mit dem Feld an. Die μ vs. B-Kurven sind für alle Temperaturen von einem paramagnetischen Moment überlagert. Es wurden lineare Anpassungen der Hochfeldregionen durchgeführt und aus der Extrapolation zu $B = 0 \text{ T}$ wurden die „pseudo“ Sättigungsmagnetisierung (μ_S) bei den einzelnen Temperaturen ermittelt. Diese Sättigungsmagnetisierungen sind als Inset in Abbildung 17 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Es ist ein nichtlinearer Anstieg von μ_S mit sinkender Temperatur von $1,7 \cdot 10^{-3} \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ bei 210 K auf $3,4 \cdot 10^{-3} \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ bei 5 K zu beobachten. Der Verlauf der Sättigungsmagnetisierung entspricht hierbei qualitativ dem Verlauf der χ vs. T-Kurven für hohe äußere Felder. Bei 125 K beträgt μ_S $0,6 \cdot 10^{-3} \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ es erfolgt also eine Schwächung des unkompensierten Momentes zwischen 210 K und 55 K, auf welche eine erneute Erhöhung bei niedrigeren Temperaturen folgt. Der in temperaturabhängigen Messungen beobachtete Anstieg der Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur beruht somit nicht auf dem ebenfalls vorhandenen Curie-Weiss-paramagnetischen Beitrag, welche ebenfalls als Inset in Abbildung 17 gezeigt ist.

Das Verhalten von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ weicht stark vom Ausgangsoxid ab: Für $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ist eine Abhängigkeit des magnetischen Verhaltens von der Sauerstoffstöchiometrie bekannt.¹⁰⁹ Für stöchiometrische Proben mit $\delta = 0$ wurde eine dreidimensionale antiferromagnetische (3D-AFM) Ordnung unterhalb 300 K mit Superaustauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen Perowskitschichten beschrieben.¹⁸ Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ($\delta > 0$) bewirkt eine drastische Verringerung der AFM Übergangstemperatur auf Werte unter 100 K ¹⁰⁹ und eine Schwächung des AFM Momentes von $1,62 \mu_B$ ¹¹⁰ für $\delta = 0$ auf $0,86 \mu_B$ ¹⁰⁹ für $\delta = 0,065$ aufgrund gestörter 3D-AFM Wechselwirkungen. Selbst geringe Mengen Sauerstoff auf den Zwischengitterplätzen bewirken somit eine erhebliche Störung der

Superaustauschwechselwirkungen zwischen den Perowskitschichten, was die drastische Erniedrigung von T_N bewirkt. Das 2F-Oxyfluorid $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ordnet ebenso antiferromagnetisch mit $T_N = 49$ K, was auf eine im Vergleich zum Oxid deutlichen Schwächung der 3D-Ordnung mit sehr schwachen Ni-F-F-Ni-Superaustauschwechselwirkung zwischen den Perowskitschichten zurückgeführt worden ist.³⁹ Untersuchungen an durch Reaktion mit NaH partiell defluoridiertem $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{2-\delta}$ ($\delta \approx 0,07$) mit monoklin verzerrter Struktur konnten eine deutliche Erhöhung der antiferromagnetischen Übergangstemperatur T_N von 49 K auf über 100 K zeigen.⁷⁵ Als möglicher Grund wird hier das Vorhandensein von vergleichsweise starken Ni-F-Ni-Superaustauschwechselwirkungen aufgrund der zusätzlichen $\text{Ni}(\text{O,F})_6$ -Oktaederverkippung angeführt. Verglichen mit dem 2F-Oxyfluorid besitzt $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ eine um mehr als 150 K höhere Übergangstemperatur. Eine deutliche Stärkung der Austauschwechselwirkungen zwischen den Perowskitlagen aufgrund der starken $\text{Ni}(\text{O,F})_6$ -Oktaederverkippung kann daher angenommen werden.

Zu den hier diskutierten möglichen Ordnungsphänomenen sei abschließend angemerkt, dass in der Literatur magnetische Frustration und vor allem eine Spinverkantung häufig als Begründung für Unterschiede in ZFC/FC-Messungen aufgeführt wird. Für den Beweis, dass eindeutig eine antiferromagnetische Ordnung vorliegt, sind allerdings zusätzliche Neutronendiffraktionsexperimente unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur nötig. Erst durch Kenntniss der magnetischen Zelle ist eine präzise Aussage über die tatsächlichen Ordnungsphänomene möglich. Solche Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit für $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ noch nicht durchgeführt werden, sollten aber in Zukunft die Grundlage weiterer Untersuchungen bilden. Vor allem, da magnetische Ordnungsphänomene in Ruddlesden-Popper-Verbindungen auf Grund ihrer Tendenz zur Supraleitung von besonderem Interesse sind.

4.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse diese Kapitels

Die Struktur des bisher unbekanntes Ruddlesden-Popper-Oxyfluorides $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ konnte erfolgreich auf Basis von Neutronen- und Röntgenpulverdiffraktionsdaten aufgeklärt werden. Die Verbindung wurde bei 370 °C aus La_2NiO_4 in einer topochemischen Reaktion mit PVDF gewonnen. Es konnte gezeigt werden, dass das Produkt in einer bisher nicht experimentell für RP-Verbindungen beobachteten tetragonalen Verzerrungsvariante der K_2NiF_4 -Struktur mit der Raumgruppe $P4_2/nmm$ kristallisiert. Damit konnte eine bisher nur theoretisch vorhergesagte Strukturvariante experimentell bestätigt werden. Die auftretende Oktaederverkippung bewirkt, wie auch für das weniger stark fluoridierte $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$, eine im

Vergleich mit anderen RP-Oxyfluoriden ungewöhnlich gering ausfallende Verlängerung entlang der langen Achse der Elementarzelle, d.h. senkrecht zu den Oktaederebenen. Durch theoretische Betrachtungen auf Basis von BVS- und DFT-Berechnungen wurde eine geordnete Anionenverteilung als am wahrscheinlichsten ermittelt, mit einer Besetzung der äquatorialen Oktaederpositionen durch Sauerstoff und Fluor auf den Oktaederspitzen, sowie einer bisher unbekannt 3/4-Besetzung der Zwischengitteranionenplätze mit 2/4 F⁻ und 1/4 O²⁻. Die thermische Stabilität von La₂NiO_{2,5}F₃ wurde durch temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktionsuntersuchungen sowie thermogravimetrischen Messungen untersucht und es wurde eine Zersetzungstemperatur von ~380 °C ermittelt. Diese relativ geringe Zersetzungstemperatur ist vermutlich der Grund, weshalb diese Verbindung zuvor nicht beschrieben wurde. Magnetisierungsmessungen belegen eine im Vergleich zum 2F-Oxyfluorid deutlich höhere antiferromagnetische Ordnungstemperatur von 210 K, welche auf deutlich stärkere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Perowskitlagen schließen lässt. Ein zusätzlich auftretender Ferrimagnetismus kann durch eine magnetische Frustration aufgrund einer Spinverkantung erklärt werden, wenngleich die genaue Untersuchung des komplexen magnetischen Verhaltens dieser Verbindung zukünftige Neutronbeugungsexperimente bei tiefen Temperaturen nötig macht.

4.2 Detaillierte Betrachtung der Fluoridierungsreaktion von La_2NiO_4 durch Hochtemperatur-*in situ*-XRD

Wie zu Beginn des vorherigen Kapitels beschrieben, ist die Synthese von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ aus La_2NiO_4 und PVDF stark von den exakten Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit/-temperatur) abhängig. Da die Reaktionsbedingungen darüber hinaus von der thermischen Vorgeschichte der verwendeten Ausgangsverbindung abhängig sind, ergibt sich ein komplexer Zusammenhang, welcher im Folgenden genauer beleuchtet werden soll. Diese Untersuchungen sind von großem Interesse für die Synthese weiterer verwandter Oxyfluoride, denn nur durch umfassende Kenntnis der bei der Reaktion auftretenden Neben- und Zwischenprodukte ist eine sinnvolle Synthesepaltung und somit ein systematisches Arbeiten möglich. Dieses Kapitel stellt somit eine detaillierte Untersuchung der Fluoridierungsreaktion vor. Hierbei wird vor allem die Verwendung der temperaturabhängigen Röntgenbeugung als hervorragendes Mittel zur Reaktionskontrolle und Planung vorgestellt.

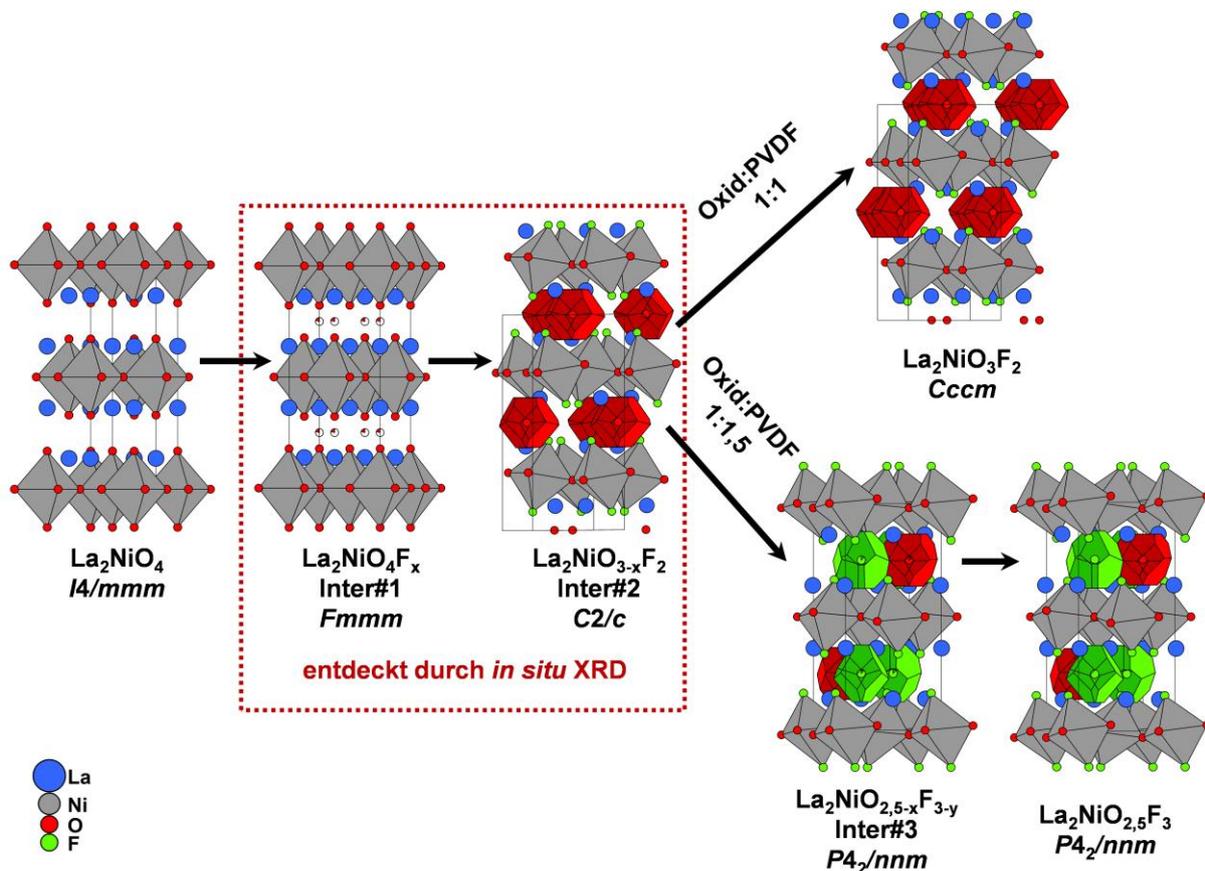


Abbildung 18: Reaktionsschema mit den Zwischenstufen der Fluorierung von La_2NiO_4 mit PVDF als graphische Zusammenfassung der in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse.

4.2.1 Qualitative Betrachtung der Fluoridierungsreaktion

In Abbildung 19 (a) ist der Kontourplot der beim Aufheizen des Reaktionsgemisches aus Oxid und PVDF im Verhältnis 1:1 (Reaktion zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$) in 10 °C-Intervallen aufgenommenen Diffraktogramme dargestellt.

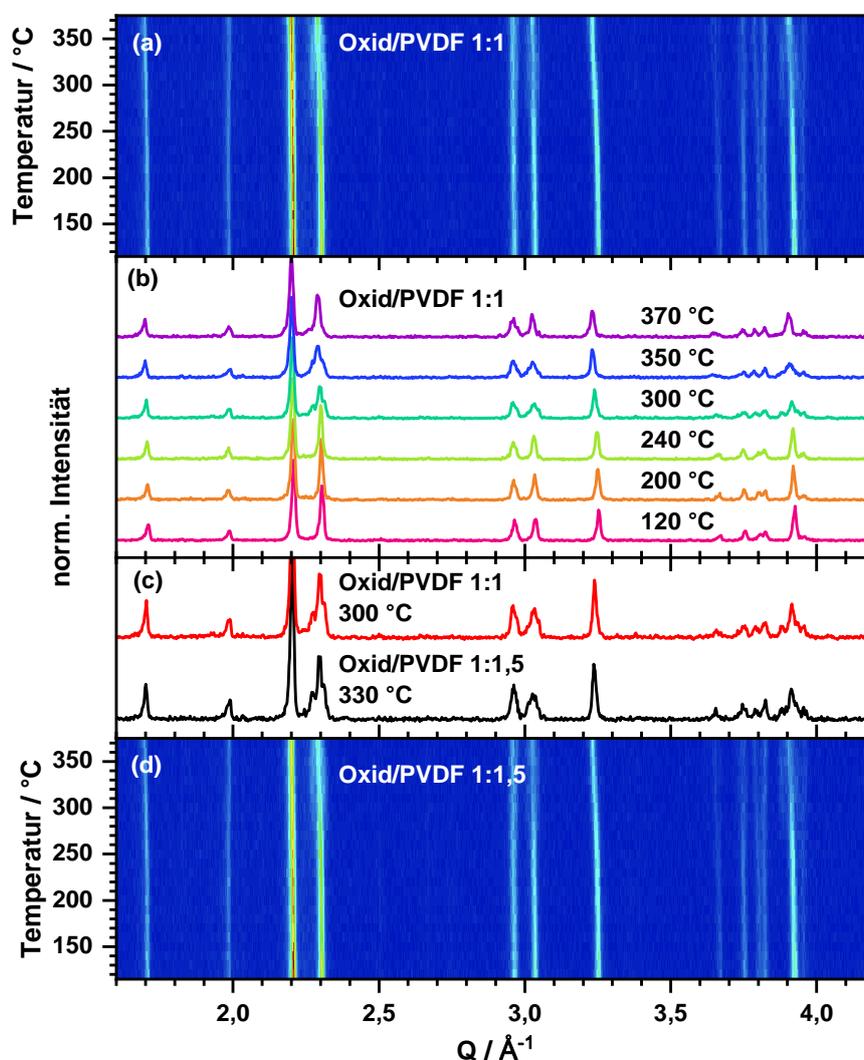


Abbildung 19: Röntgenpulverdiffraktogramme als Liniendiagramme (b) sowie Kontourplots (a) und (d) aus den Aufheizrampen der Reaktion von La_2NiO_4 mit PVDF im Verhältnis 1:1 (a), (b) bzw. 1:1,5 (d). In (c) ist ein Vergleich zweier Diffraktogramme mit qualitativ gleicher Phasenzusammensetzung aus beiden Verhältnissen gezeigt.

Neben einer aufgrund thermischer Ausdehnung der Elementarzelle erwartungsgemäßen temperaturabhängigen Reflexverschiebung kommt es ab etwa 300 °C zu einer zunehmenden Verbreiterung des (110) Reflexes des Oxides ($I4/mmm$) bei etwa $2,3 \text{ Å}^{-1}$. Diese Verbreiterung ist das Anzeichen einer Aufspaltung dieses Reflexes in (200) und (020) der entsprechenden F-zentrierten orthorhombischen Zelle, welche in den Flanken der ursprünglichen (110) Reflexe entstehen. Es ist somit ab 300 °C der Beginn einer Phasenumwandlung zu beobachten, welche die Fluoridierungsreaktion einleitet. Da eine solche Aufspaltung beim Aufheizen einer reinen

Oxid-Probe nicht auftritt, muss es sich bei der beobachteten Reflexaufspaltung bereits um das Entstehen einer ersten orthorhombischen Reaktionszwischenstufe handeln. Mit einer weiteren Steigerung der Temperatur auf die in der Literatur gebräuchlichen Synthesetemperatur von 370 °C kommt es in jedem Temperaturschritt zu einer Erhöhung der Intensität dieser Reflexe und somit zu einer Vergrößerung des Anteils dieser Phase verbunden mit einer Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung. Diese Beobachtungen sind für das Gemisch mit einem Verhältnis von 1:1,5 qualitativ identisch und die in Abbildung 19 (c) gezeigten Diffraktogramme aus beiden Gemischen sind nahezu deckungsgleich (die entsprechenden Daten der Aufheizrampe des 1:1 Gemischs sind in Abbildung 19 (d) gezeigt). Beide Fluoridierungsreaktionen beginnen somit deutlich unterhalb der Zersetzungstemperatur von PVDF, die je nach Hersteller zwischen 315 und 375 °C angegeben wird. Die qualitative Betrachtung der Fluoridierungsreaktion wird im Anschluss für beide Verbindungen anhand der Reaktion bei 300 °C durchgeführt, da hier die Reaktionszeit am größten ist und somit bei gleichen Zeitintervallen (15 min pro Diffraktogramm) die beste Auflösung für die einzelnen Stufen erhalten werden kann. Das für alle *in situ* Untersuchungen verwendete Ausgangsoxid stammte aus derselben Charge (Citratsynthese, kalziniert bei 1050 °C für 6 h), um einen Einfluss des Eduktes zu minimieren. Es sei an dieser Stelle allerdings angemerkt, dass es sich bei 300 °C weder für die 2F-Bildung noch für die 3F-Bildung um die optimale Reaktionstemperatur handelt. Diese wurde in weiteren Experimenten als 380 °C (2F) bzw. 330 °C (3F) ermittelt. Bei diesen Temperaturen läuft die Reaktion schnell und ohne Bildung von Zersetzungsprodukten ab.

Ausgehend von den in Abbildung 20 (a) und (c) (nächste Seite) dargestellten Kontourplots der *in situ* XRD-Untersuchungen bei 300 °C wird deutlich, dass die Fluoridierungsreaktion der beiden $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{PVDF}$ -Gemische (1:1 bzw. 1:1,5) über mehrere klar definierte Zwischenstufen verläuft. Die bereits beim Aufheizen auftretende orthorhombische Aufspaltung gehört zu Reflexen eines ersten Reaktionsintermediates (im Folgenden als Inter#1 bezeichnet). Nach Erreichen der maximalen Reaktionstemperatur werden diese Reflexe mit steigender Reaktionszeit unter Abnahme der Reflexintensität des Ausgangsoxides deutlich intensiver, bis sie nach ca. 3 h ihre Maximalintensität erreicht haben und kein La_2NiO_4 mehr vorliegt. Ab 3 h treten parallel zu Inter#1 Reflexe einer weiteren Phase auf. Es kommt somit zur Ausbildung einer zweiten Zwischenstufe (im Folgenden auch Inter#2), welche sich unter Abnahme der Reflexe von Inter#1 bildet. Aufgrund einer deutlichen Aufspaltung des (113) Hauptreflex von Inter#2, kann für diese Phase eine monokline Struktur angenommen werden. Die Reflexe dieser Phase haben bei 20 h bzw. 16 h ihre maximale

Intensität (2F- bzw. 3F-Oxyfluorid). Aus dieser monoklinen Zwischenstufe bilden sich im Folgenden die beiden Oxyfluoride $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, welche nach 39 bzw. 36 Stunden Reaktionszeit zu mehr als 95 % vorliegen. Es sind hierbei mehrere Auffälligkeiten zu bemerken. Zum einen handelt es sich bei den Zwischenstufen nicht um konkurrierende Phasen, so entsteht Inter#1 bei steigender Reaktionsdauer aus La_2NiO_4 und wandelt sich selbst bei fortschreitender Reaktion in Inter#2 um. Weiterhin sind Inter#1 und #2 qualitativ identisch für beide Eduktgemische und es kommt erst durch die weitere Fluoridierung von Inter#2 zur Bildung der beiden deutlich verschiedenen Produkte $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$.

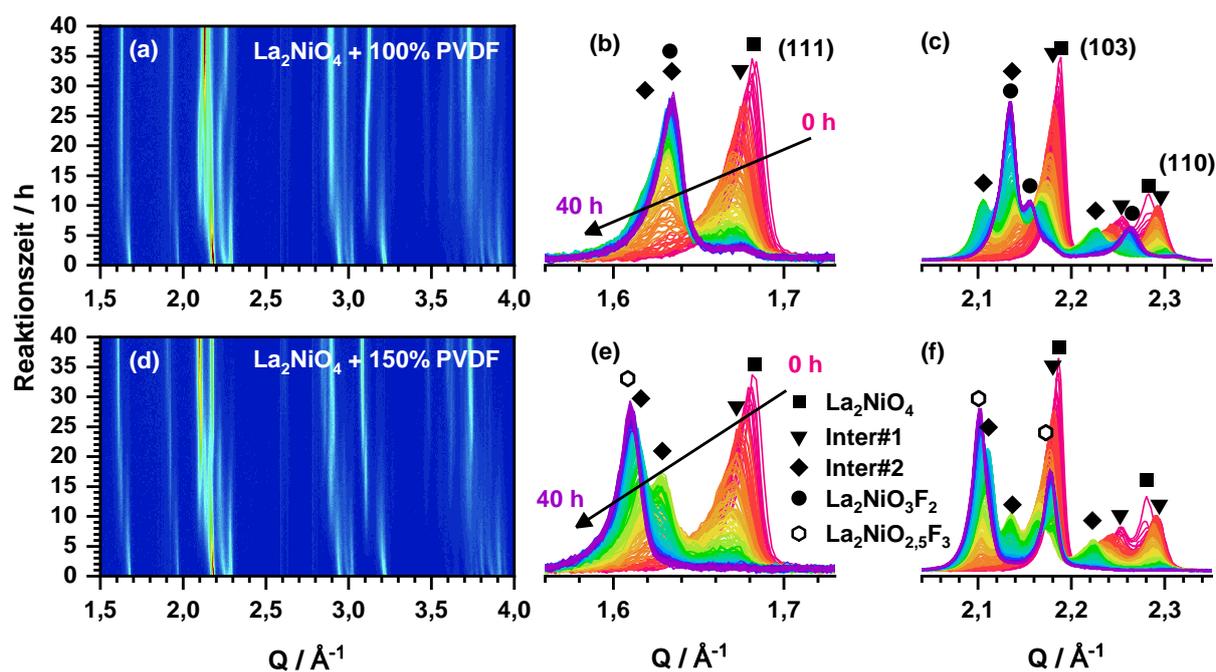


Abbildung 20: Konturplots der isothermen XRD bei 300 °C, für die Fluorierung von La_2NiO_4 mit PVDF im Verhältnis 1:1 (a) und 1:1.5 (d) vergrößert dargestellt ist die zeitabhängige ($\Delta t = 0,25$ h) Intensitätsentwicklung des (111) Reflex bei $Q = 1.56 - 1.73 \text{ \AA}^{-1}$ (b) und (e) und der Hauptreflexe (103) und (110) der K_2NiF_4 Struktur im Bereich von $Q = 2.03 - 2.35 \text{ \AA}^{-1}$ (c) und (f) (100% bzw. 150%). Die Reflexlagen der einzelnen Phasen sind mit Symbolen gekennzeichnet.

Bemerkenswert ist, dass das 3F-Oxyfluorid nicht durch fortschreitende Fluoridierung der 2F-Struktur gebildet wird. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass es ebenso nicht möglich ist, bereits hergestelltes 2F-Oxyfluorid durch die Reaktion mit 50% PVDF in das 3F-Oxyfluorid umzusetzen. Weiterhin sind keine Konkurrenzreaktion zur Bildung von Inter#1 sowie Inter#2 zu erkennen. Es ist deutlich, dass die Reaktion zum 3F-Oxyfluorid bei dieser niedrigen Temperatur eine geringere Zeit benötigt als die Bildung des 2F-Oxyfluorides (2F: ca. 40 Stunden; 3F: ca. 30 Stunden).

Bei höheren Reaktionstemperaturen kann für das 3F-Oxyfluorid eine im Vergleich zur 2F-Verbindung geringere thermische Stabilität beobachtet werden. Die Reflexe des 3F-Oxyfluorid sind in dem in Abbildung 21 gezeigten Experiment nach 10 Stunden bei

370 °C vollständig ausgebildet und ab ca. 12 Stunden Reaktionszeit ist anhand von Reflexverbreiterung und Intensitätsabnahme das Einsetzen einer deutlichen Zersetzung zu beobachten, sodass nach 16 Stunden Gesamtreaktionszeit die Intensität des Hauptreflexes der

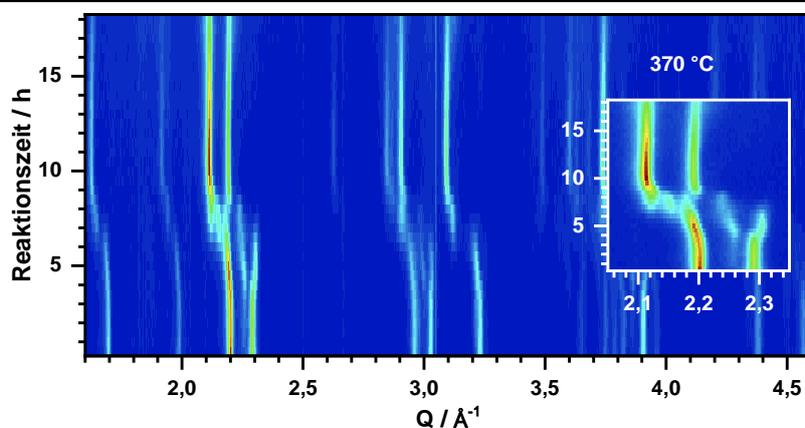


Abbildung 21: Kontourplot eines isothermen Röntgenbeugungsexperiments der Reaktion von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ mit 150% PVDF bei 370°C.

3F-Verbindung schon erheblich abgenommen hat. Hier liegt der Unterschied zum 2F-Oxidfluorid: die Reaktion ist in diesem Fall nach acht Stunden vollständig abgeschlossen und das Produkt ist stabil gegenüber längerer Reaktionszeit bei 370°C (die Diffraktogramme sind nicht gezeigt). An dieser Stelle wird deutlich, warum Wissel et al.³⁹ das 3F-Oxidfluorid in ihren Arbeiten nicht finden konnten. Bei den in der Literatur angegebenen Bedingungen (MO-Ausgangsoxid und 24 Stunden Reaktionszeit) hat sich das 3F-Oxidfluorid schon zum größten Teil zu $\text{La}(\text{OF})$, und NiO zersetzt. Fraglich bleiben dennoch die beschriebenen Reaktionsprodukte $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}(\text{OF})$, welche in den eigenen Untersuchungen so nicht aufgetreten sind.

Im Folgenden werden die Strukturen beider Zwischenstufen genauer beschrieben, um mit deren Hilfe quantitative Aussagen über die bei der Reaktion vorliegenden Phasenanteile treffen zu können.

4.2.2 Die erste Zwischenstufe der Fluoridierung von La_2NiO_4

Zur Isolierung der ersten Zwischenstufe wurden jeweils ca. 300 mg Proben eines $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{PVDF}$ -Gemisches (1:1,5) bei einer Reaktionstemperatur von 370 °C für Haltezeiten von 15, 30, 45 und 60 min zur Reaktion gebracht und die entstandenen Produktgemenge durch Röntgenpulverdiffraktion untersucht. Als Ergebnis konnten Gemenge aus La_2NiO_4 und der ersten Zwischenstufe (bis 30 min Reaktionszeit) bzw. aus der ersten und zweiten Zwischenstufe (ab 30 min Reaktionszeit) nach Quenchen gewonnen werden. Die im Folgenden analysierte Probe mit dem höchsten Anteil an Inter#1 wurde nach 30 min erhalten.

In einer aktuellen Veröffentlichung berichten Hancock und Slater über die Struktur eines Oxyfluorides, welches durch die topochemische Fluoridierung von La_2NiO_4 mit maximal 0,4 äquivalenten PVDF gewonnen werden kann.¹¹¹ Es handelt sich bei dieser Verbindung um eine orthorhombisch verzerrte Variante der K_2NiF_4 -Struktur mit teilweiser Besetzung der Anionenpositionen im LaO-Zwischengitter. Es ist eine naheliegende Annahme, dass es sich bei Inter#1 um eine analoge, partiell fluoridierte Verbindung handelt. Die Anpassung der Struktur dieser Verbindung erfolgte daher in der von Hancock beschriebenen Struktur mit der Raumgruppe $Fmmm$.

Tabelle 5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Inter#1 in der Raumgruppe $Fmmm$ gegen XRD-Daten (STADI MP) mit 12 Massen% La_2NiO_4 ($I4/mmm$) als zweite Phase.

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]
La	8i	1	0	0	0,3621(11)	0,0127(1)
Ni	4a	1	0	0	0	0,0124(1)
O1(äq)	8e	1	¼	¼	0	0,0284
O2(ap)	8i	1	0	0	0,1773(1)	0,0228(2)
O3(int)	8f	0,17(1)	¼	¼	¼	0,0284
a = 5,4234(3) \AA		b = 5,5427(3) \AA		c = 12,6483 (6) \AA		V = 380,21(4) \AA^3
Rw	5,17	Chi ²		3,16	GOF	1,74

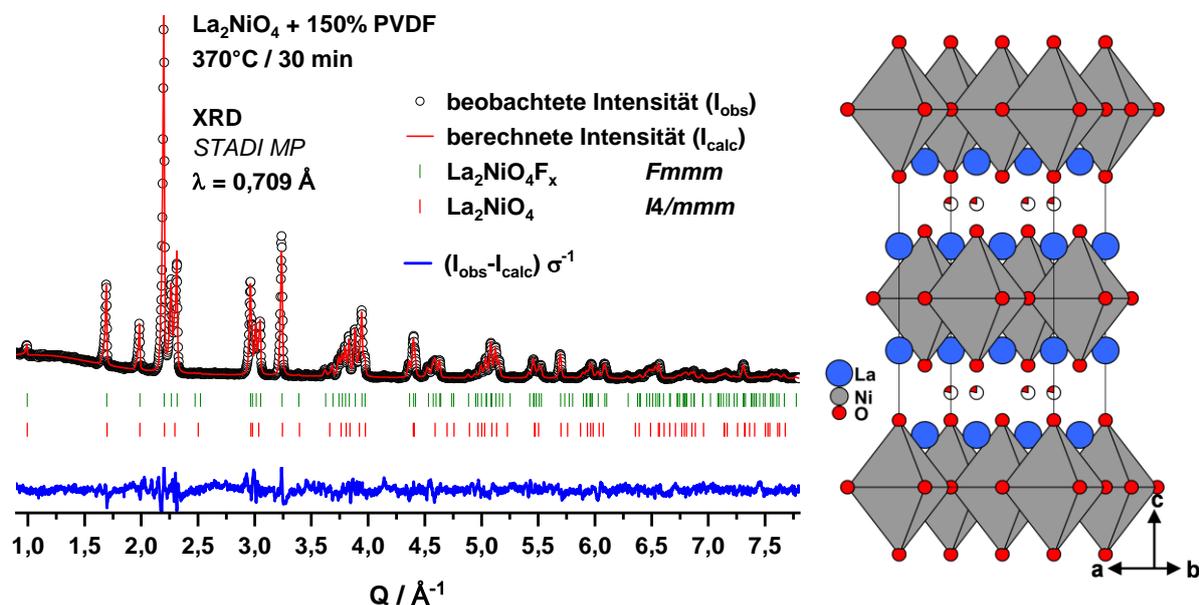


Abbildung 22: Rietveld-Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogrammes von Inter#1 in der Raumgruppe $Fmmm$ und Darstellung der verfeinerten Struktur mit Blickrichtung entlang $[130]$.

Da es sich bei der analysierten Probe um eine Momentaufnahme aus der Fluoridierungsreaktion handelt, wurde für die Anpassung der XRD-Daten als zweite Phase das tetragonale Ausgangsoxid La_2NiO_4 (Raumgruppe: $I4/mmm$) angenommen. Der Rietveld-Plot dieser Verfeinerung, sowie die Struktur von Inter#1 sind in Abbildung 22 dargestellt und die aus dieser Anpassung gewonnenen Strukturparameter sind in Tabelle 5 in aufgeführt.

Es ist weiterhin durchaus möglich, dass die orthorhombische Verzerrung ein Verkippen der $\text{Ni}(\text{OF})_6$ -Oktaeder bewirkt, welche für das apikalen Sauerstoff Atom auf **8i** in Raumgruppe $Fmmm$ nicht berücksichtigt werden kann. Diese Fragestellung wird auch bei Hancock nicht geklärt und sollte daher in zukünftigen Untersuchungen aufgegriffen werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Reflexe von Inter#1 gut mit dem angenommenen orthorhombischen Strukturmodell anpassen lassen, allerdings weichen die ermittelten Zellparameter und Atompositionen deutlich von den veröffentlichten Werten ab. Der Grund hierfür kann mit einer großen Variationsbreite des F^- -Gehalts dieser Zwischenstufe begründet werden. Deutlich wird diese Annahme durch die im nachfolgenden Kapitel betrachtete Entwicklung der Zellparameter von Inter#1 mit fortschreitender Fluoridierungsreaktion. So kommt es bei den *in situ* Reaktionsverfolgungen zu einer mit steigender Reaktionsdauer immer stärker werdenden Aufspaltung des (200)/(020) Reflexpaares und somit zu einer Vergrößerung der orthorhombischen Verzerrung, welche bei der partiell fluoridierten Verbindung von Hancock am stärksten ist ($a = 5,3678(7)$; $b = 5,6019(8)$).¹¹¹

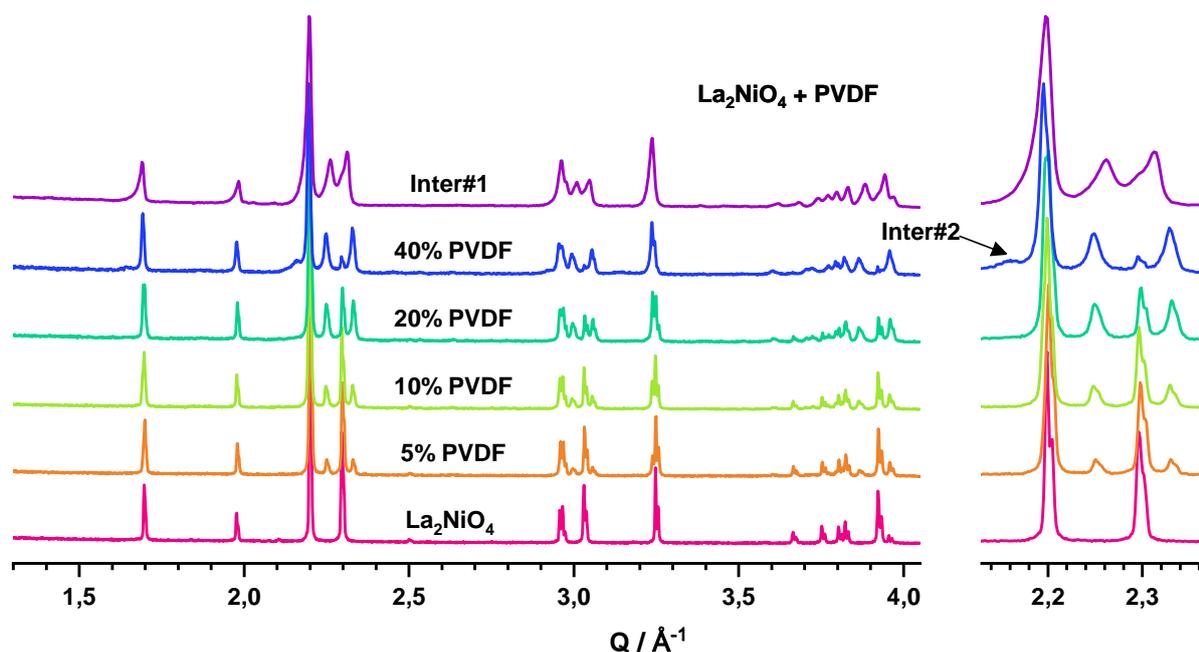


Abbildung 23: Röntgenpulverdiffraktogramme von La_2NiO_4 und den Produkten der Umsetzung mit PVDF (350°C ; 12 Stunden) in Äquivalenten von 5, 10, 20 und 40 Mol%. Zum Vergleich ist das Diffraktogramm der ersten Zwischenstufe Inter#1 dargestellt.

Es wurden durch Verwenden unterschiedlicher PVDF-Äquivalente von 5, 10, 20 und 40 mol% Versuche unternommen Verbindungen in dieser Struktur mit geringeren F^- -Gehalten zu synthetisieren. Die Diffraktogramme dieser Experimente (Abbildung 23) lassen deutlich werden, dass mit steigendem F^- -Gehalt der Anteil der von Hancock beschriebenen Phase mit orthorhombischer Reflexaufspaltung größer wird, wie es auch bei der isothermen Röntgenbeugung beobachtet wurde. Es kommt allerdings im Gegensatz zur isothermen

Reaktionsverfolgung nur zu einer schwachen Änderung der Zellparameter, welche anhand der annähernd unveränderten Position des (200)/(020)-Reflexpaares deutlich wird. Somit gelingt es auf diesem Weg nicht, die über Quenchen erzielte Phase (Inter#1) zu isolieren. Zur Synthese von Inter#1 scheint das Vorhandensein größerer Mengen PVDF nötig zu sein, sodass diese nur durch Quenchen von Ansätzen mit (100 % bzw. 150 % PVDF) zugänglich ist. Die von Hancock durch Fluoridierung mit $0,8 \text{ F}^-$ pro Formeleinheit beschriebene Verbindung¹¹¹ stellt somit die thermodynamisch stabile Verbindung mit dem größten Fluorgehalt in dieser Struktur dar.

Das hier beschriebene durch Quenchen gewonnene Produkt Inter#1 kann durch erneutes Tempern bei $370 \text{ }^\circ\text{C}$ zum entsprechenden 3F-Oxyfluorid weiter umgesetzt werden. Es muss somit noch unumgesetztes PVDF bzw. physikalisch gebundenes Fluorid in der Probe vorhanden sein. Das in dieser Probe enthaltene nicht umgesetzte PVDF besitzt aufgrund seiner nicht kristallinen Natur nur einen sehr geringen Beitrag zu den untersuchten Röntgenpulverdiffraktogrammen. Es kann allerdings über IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Hier sind deutliche Banden des PVDF sichtbar, welche sich durch den Vergleich mit dem IR-Spektrum eines Oxid/PVDF-Gemisches eindeutig identifizieren lassen. Aufgrund dieser Beobachtung wurde auf die Fluoridanalytik dieser Zwischenstufe verzichtet.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass durch Quenchexperimente die Synthese weiterer, bisher unbekannter schwach fluoridierter Verbindungen möglich ist. Die umfassende Charakterisierung und Strukturaufklärung dieser Verbindungen sollte der Gegenstand weiterführender Arbeiten sein. Von großem Interesse ist hierbei die Lage der zusätzlichen Anionen in der Elementarzelle vor allem im Hinblick auf die Eignung dieser Verbindungen als Einlagerungselektrode in Fluorid-Ionen-Batterien, da es im Gegensatz zu den höher fluoridierten Oxyfluoriden zu keiner starken strukturellen Änderung kommt und somit eine mechanische Belastung des Anodenmaterials verringert würde.

4.2.3 Die zweite Zwischenstufe der Fluoridierung von La_2NiO_4

Als zweites Zwischenprodukt (Inter#2) konnte eine monokline Phase durch weitere Haltezeitexperimente isoliert werden. Inter#2 wurde aus einem La_2NiO_4 /PVDF-Gemisch im Verhältnis 1:1,5 nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden bei $370 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls durch Quenchen gewonnen. Die Kristallstruktur dieser bisher unbekannt Phase wurde auf Basis von kombinierter Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktogrammen mittels Rietveld-Verfeinerung angepasst. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tabelle 6 aufgeführt und

die Differenzplots sowie die verfeinerte Struktur sind in Abbildung 24 dargestellt. Wie für Inter#1 sind auch im Diffraktogramm dieser Zwischenstufe Reflexe des Vorgängers, in diesem Fall Inter#1, mit geringer Intensität vorhanden. Die Anpassung erfolgte deshalb mit Inter#1 als zweite Phase. Die Zuordnung von O und F auf die einzelnen Lagen erfolgte aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit analog zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$.

Tabelle 6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Inter#2 in der Raumgruppe $C2/c$ anhand von XRD- (STADI MP) und NPD- Daten (POWGEN). Als zweite Phase wurde Inter#1 ($Fm\bar{m}m$, 9 Massen%) berücksichtigt.

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]	
La1	8f	1	0,1122(8)	0,7493(4)	-0,0213(2)	0,0145(3)	
Ni1	4c	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0,0170(2)	
O1(äq)	8f	1	0,2667(5)	-0,0260(13)	0,7736(13)	0,0232	
F1(ap)	8f	1	0,9151(5)	0,8483(7)	-0,0372(12)	0,0232	
O2(int)	4e	1	0	0,5173(15)	$\frac{1}{4}$	0,0232	
a = 12,9166(5) \AA		b = 5,7591(2) \AA		c = 5,6142(2) \AA		$\beta = 88,68(2)$	V = 417,52(4) \AA^3
Rw		2,814		$\chi^2(\text{NPD+XRD})$		5,8	GOF
						2,41	

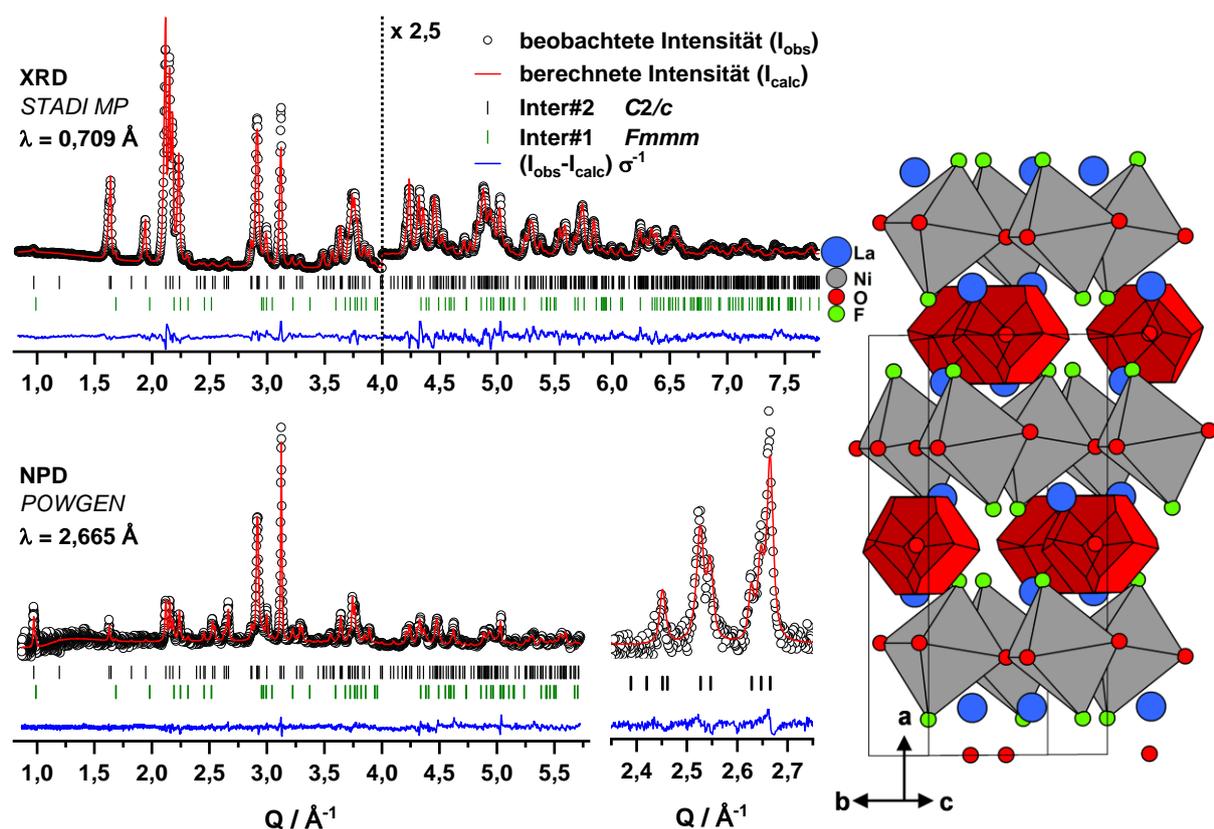


Abbildung 24: Differenzplots der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung von Inter#2 in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit Inter#1 ($Fm\bar{m}m$) als zweite Phase auf Basis von XRD- und NPD-Daten. Der vergrößerte Bereich dient zur Verdeutlichung der gelungenen Phasenanpassung. Zusätzlich ist die verfeinerte Struktur dargestellt.

Zur Anpassung wurde unter anderem $C2/m$, als höchstsymmetrische translationengleichen Untergruppe von $Fm\bar{m}m$ (Inter#1) verwendet. Diese Raumgruppe wurde unter der Annahme eines progressiven Symmetrieabbaus mit steigendem Fluoridierungsgrad gewählt. Als weitere Kandidaten wurden die Raumgruppen $C2/c$ und $P2/n$ gewählt, die jeweils eine

translationengleiche Untergruppe eines der beiden vollständig fluoridierten Oxyfluoride, welche in *Cccm* (2F-Oxyfluorid) bzw. *P4₂/nnm* (3F-Oxyfluorid) kristallisieren, darstellen.

Die Anpassung in *C2/m* war nicht erfolgreich, was sich in der schlechten Übereinstimmung der Intensitäten einiger Reflexe äußerte. Die Anpassungen in *C2/c* und *P2/n* hingegen führten beide zu ähnlich guten Ergebnissen. Da in der Anpassung in *C2/c* keine Reflexe auftreten, welche in der C-zentrierten Zelle integral ausgelöscht wären und bei der Anpassung in der niedersymmetrischeren Raumgruppe *P2/n*, trotz mehr verfeinerbarer Parameter, keine deutliche Verringerung von χ^2 erreicht werden konnte, wird *C2/c* als korrekte Raumgruppe für Inter#2 angenommen.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen der beiden Reaktionsintermediate Inter#1 und Inter#2 im Vergleich mit La_2NiO_4 , und $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$.

Bindung	Bindungslänge in Å			
	La_2NiO_4 ⁹⁵	Inter#1	Inter#2	$\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$ ⁷⁵
La-X1	2,610 [4x]	2,6079(8) [4x]	2,4943(7) [1x]	2,281 [1x]
			2,6109(3) [1x]	2,750 [1x]
			2,6406(7) [1x]	2,762 [1x]
			3,0659(7) [1x]	3,005 [1x]
La-X2	2,329 [1x] 2,779 [4x]	2,3943(12) [1x] 2,7473(18) [2x] 2,8451(17) [2x]	2,3672(5) [1x]	2,367 [1x]
			2,5727(6) [1x]	2,680 [1x]
			2,6264(6) [1x]	2,837 [1x]
			3,2091(6) [1x]	2,924 [1x]
La-X3	--	2,4017(7) [4x]	2,4808(5) [1x]	2,324 [1x]
			2,4906(5) [1x]	2,634 [1x]
Ni-X1	1,934 [4x]	1,9386(2) [4x]	2,0303(8) [2x]	2,024 [2x]
			2,0407(8) [2x]	2,063 [2x]
Ni-X2	2,242 [2x]	2,1853 [2x]	2,2068(7) [2x]	2,167 [2x]

In einer aktuellen Veröffentlichung, die sich mit der Reduktion von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ mit NaH befasst, wird eine sehr ähnliche Verbindung der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$ in der Raumgruppe *C2/c* beschrieben, welche durch die Verwendung von 0,25 Äquivalenten NaH isoliert wurde.⁷⁵ Die Struktur dieser Verbindung wurde auf Basis von Röntgen- und Neutronendiffraktionsexperimenten an den entsprechenden mehrphasigen $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2/\text{NaH}$ -Reaktionsgemischen verfeinert, da unter der Annahme, dass die gewonnen Oxyfluoride empfindlich gegen Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff sind, auf eine wässrige Aufarbeitung verzichtet wurde.

Der Unterschied zwischen Inter#2 und $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$ wird durch den Vergleich der unterschiedlichen in Tabelle 7 aufgeführten Bindungslängen deutlich. Vor allem der apikale Ni-X₂-Abstand ist in Inter#2 deutlich größer (2,167 $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$ vs. 2,207 Å Inter#2), sodass zusammen mit den etwas geringeren Ni-X₁-Abständen in Inter#2 stärker gestreckte Oktaeder vorliegen. Diese im Vergleich zum 2F-Oxyfluorid verstärkte Oktaederstreckung wird für

$\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{1,93}$ von Wissel et al. durch einen erhöhten Anteil an Jahn-Teller-aktiven Spezies (in diesem Fall Ni^{+}) in der Struktur begründet.

Es ist aufgrund des tendenziell reduktiven Charakters der Fluoridierung mit PVDF möglich, dass höhere Mengen an reduziertem Nickel in Inter#2 vorhanden sind. Die Bestimmung der Oxidationsstufe dieser Verbindung konnte jedoch nicht durch iodometrische Titration durchgeführt werden, da die Probe nicht vollständig gelöst werden konnte, was unter anderem auf Resten von nicht umgesetztem PVDF zurückzuführen ist. An dieser Stelle wären aufgrund der Überlagerung von La- und Ni-Signalen bei der XPS, XANES-Messungen der unterschiedlichen Zwischenstufen und finalen Produkte hilfreich, um einen genauen Einblick in den Verlauf der Oxidationsstufen zu erhalten.

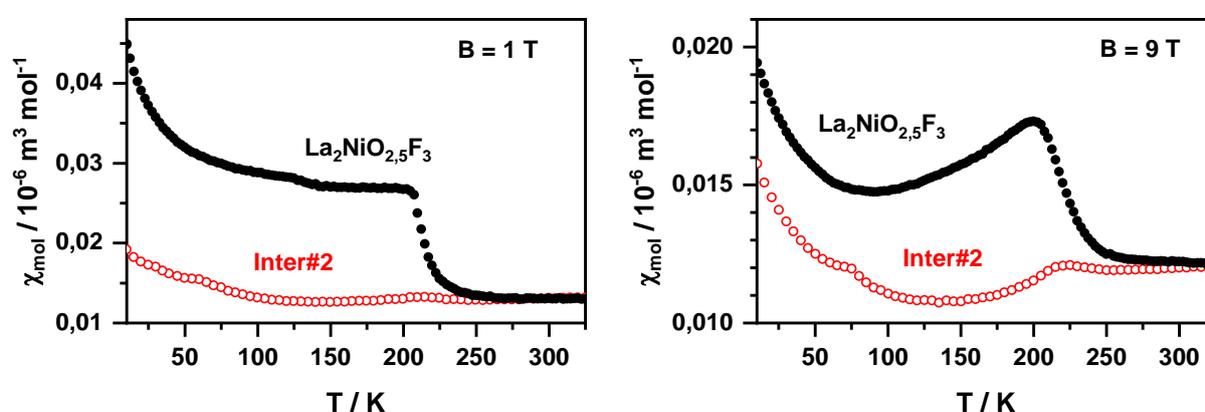


Abbildung 25: Temperaturabhängige Suszeptibilitätskurven von Inter#2 (rote Kreise) im Vergleich mit $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ (schwarze Punkte) gemessen unter FC-Bedingungen bei $B = 1 \text{ T}$ und 9 T .

Ein erhöhter Anteil an Ni^{+} müsste sich in temperaturabhängigen magnetischen Messungen durch eine deutliche Verringerung des paramagnetischen Moments bemerkbar machen. Die Inter#2-Probe besitzt in den χ vs. T Messungen (Abbildung 25) eine ähnliche Übergangstemperatur im Bereich von 200 K, allerdings mit einer deutlich geringeren Gesamtmagnetisierung, sowie einem deutlich vom 2F- und 3F-Oxyfluorid verschiedenen temperaturabhängigen Verhalten unterhalb der Ordnungstemperatur. Für diese Proben ist weiterhin kein Curie-Weiss-Verhalten feststellbar, sodass an dieser Stelle über das paramagnetische Moment keine Rückschlüsse auf die Nickeloxidationsstufe gezogen werden können.

An dieser Stelle sei betont, dass die beiden vorgestellten Zwischenprodukte bei Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen stabil sind und somit ein deutlich einfacherer Weg gefunden wurde, solche partiell fluoridierten Verbindungen herzustellen. Im Gegensatz zu den Produkten der Reaktion mit NaH sind die vorliegenden Verbindungen weder empfindlich gegenüber atmosphärischen Einflüssen noch liegen sie als Produktgemisch

anorganische Verbindungen vor, auch wenn Inter#1 und #2 PVDF bzw. dessen Zersetzungsprodukte enthalten.

4.2.4 Quantitative Beschreibung der Fluoridierungsreaktion

Mithilfe der zuvor beschriebenen Strukturen erfolgte eine Quantifizierung der Anteile einzelner Zwischenstufen. Hierzu wurden die entsprechenden isothermen Röntgenpulverdiffraktogramme zeitabhängig im Verlauf von 24 bis 48 h für mehrere Temperaturen zwischen 300 °C und 400 °C (2F-Oxyfluorid) bzw. 380 °C (3F-Oxyfluorid) aufgenommen. Eine sequentielle Anpassung der Diffraktogramme, mit den zuvor beschriebenen Strukturen, liefert Aufschluss über die Entwicklung der molaren Phasenzusammensetzung (mol%) der jeweiligen Reaktionsgemische in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

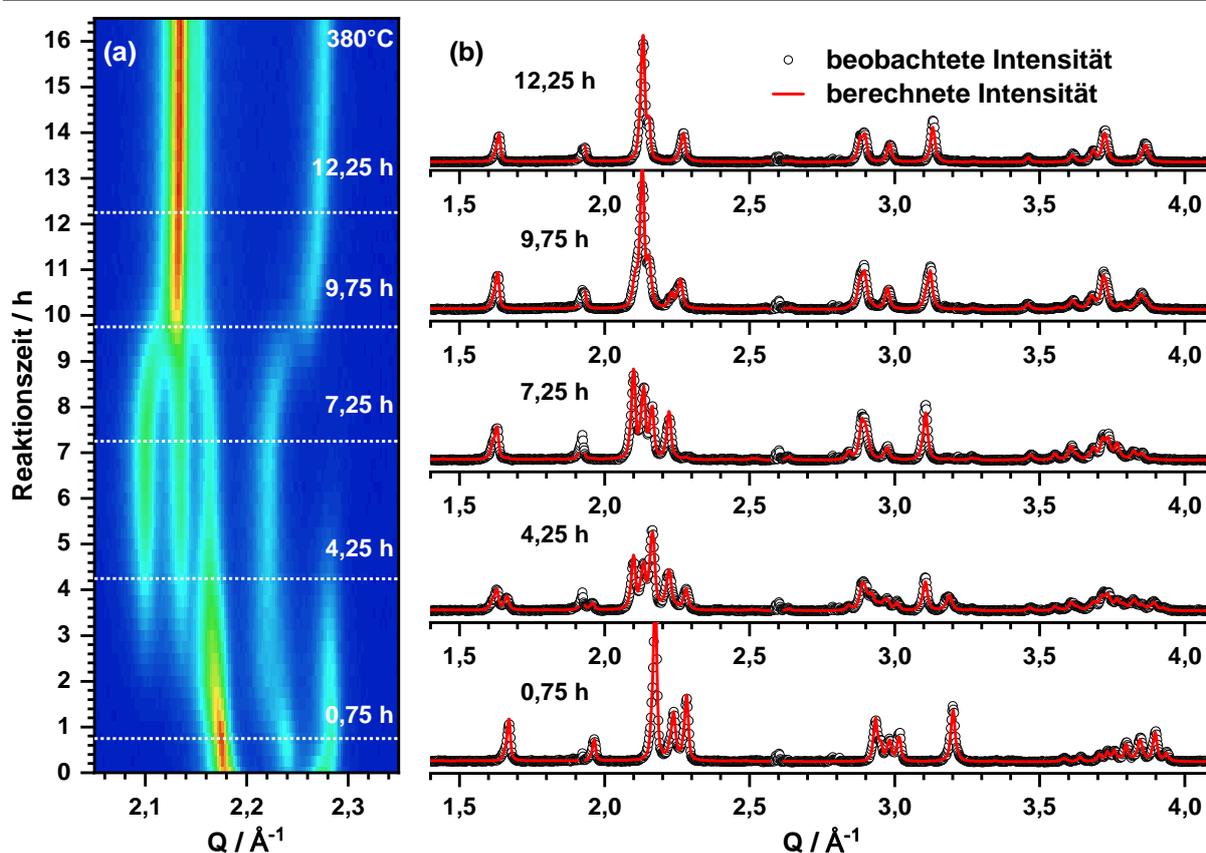


Abbildung 26: Kontourplots der isothermen *in situ* XRD-Daten der Reaktion von La_2NiO_4 mit PVDF im Verhältnis 1:1 bei 380 °C (a) und Darstellung der angepassten Diffraktogramme zu verschiedenen Zeiten im Reaktionsverlauf zur Verdeutlichung der gelungenen Anpassung (b).

In Abbildung 26 (a) ist eine Vergrößerung der isothermen *in situ* XRD-Daten im Bereich der intensivsten Reflexe dargestellt. Anhand der in Abbildung 26 (b) gezeigten angepassten Diffraktogramme der 1:1 (Oxid:PVDF)-Reaktion wird deutlich, dass diese zu jedem Zeitpunkt der Reaktion durch die zuvor beschriebenen Reaktionsintermediate Inter#1 und Inter#2 gut anzupassen sind. Die aus diesen Anpassungen erhaltenen mol%P vs. t-Daten sind

in Abbildung 27 (a) für die 1:1 Reaktion bei 380 °C und in Abbildung 27 (b) für die 1:1,5 Reaktion bei 330°C dargestellt. Es wird deutlich, dass es sich um separiert auftretenden Phasen handelt. Diese Beobachtung ermöglicht es, einen Verlauf mit Folgereaktion(en) 1. Ordnung als kinetisches Modell für die hier betrachteten Reaktionen auszuschließen, da solche Reaktionen immer zu stark überlappenden Prozessen führen und somit auch zu späteren Zeiten noch nachweisbare Anteile der früheren Reaktionsstufen vorliegen müssten.

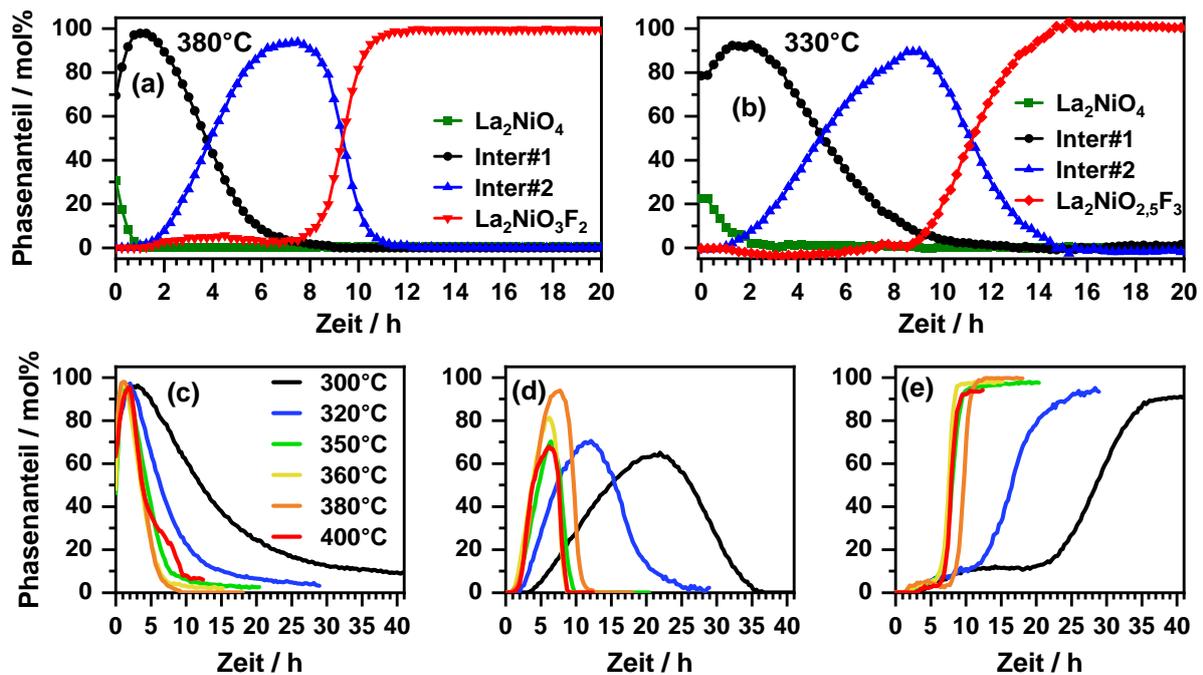


Abbildung 27: Zeitabhängige Darstellung der Phasenanteile von Oxid, Inter#1, Inter#2 und den Oxyfluoriden für die Reaktion zum 2F-Oxyfluorid bei 380 °C (a) und zum 3F-Oxyfluorid bei 330 °C (b), sowie eine separierte Darstellung der einzelnen Reaktionsprodukte (inter#1(c), Inter#2 (d) sowie $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ (e) für unterschiedliche Reaktionstemperaturen zwischen 300 °C und 400 °C.

Anhand dieser Daten wird deutlich, dass eine detaillierte Betrachtung der Reaktionskinetik die Verwendung anderer Modelle erfordert. Denkbar wäre z.B. das Vorliegen einer Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Kinetik (JMAK)¹¹², welche üblicherweise für Festkörperreaktionen auftritt. Auf Basis der verschiedenen isothermen Experimente ist es zwar, wie beispielhaft in Abbildung 27 (c-e) für die Reaktion zum 2F-Oxyfluorid gezeigt, möglich den Phasenanteil für jedes Intermediat separiert darzustellen allerdings ist es nicht möglich, diese Daten in der linearisierten Form der Zeitgesetze 1. bzw. 2. Ordnung oder auch einer JMAK-Kinetik aufzutragen. Eine einfache Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Teilschritte durch lineare Anpassung ist somit nicht möglich. Für eine kinetische Auswertung dieser stark korrelierten Daten wäre es nötig, die Reaktion als Ganze durch Verwendung unterschiedlicher kinetischer Modell zu simulieren und die Geschwindigkeitskonstanten auf Basis dieser Modellierungen zu gewinnen. Eine solche Datenauswertung konnte im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht erfolgen, sollte aber in weiterführenden Arbeiten

durchgeführt werden. Die aus den Diffraktionsexperimenten erzeugten mol% vs. t-Daten stellen allerdings einen starken Anknüpfungspunkt für zukünftige Untersuchungen dar, welche in Ergänzung mit *in situ* Neutronenbeugungsdaten einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der bei der Fluoridierungsreaktion von La_2NiO_4 ablaufenden Schritte leisten dürften.

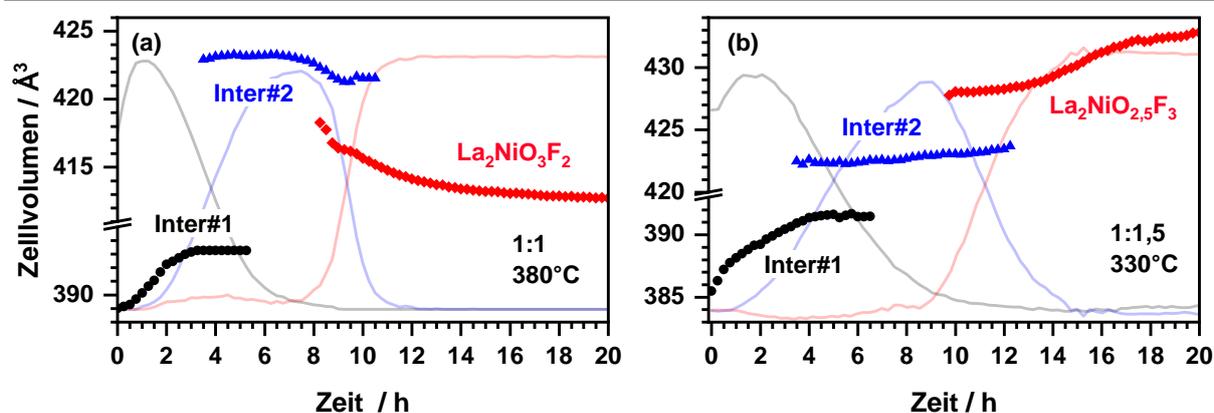


Abbildung 28: Entwicklung des Zellvolumens von Inter#1 (schwarze Symbole), Inter#2 (blaue Symbole) sowie der beiden Produkte $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ (a) und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ (b) (rote Symbole). Im Hintergrund ist zusätzlich der molare Phasenanteil aus Abbildung 27 gezeigt.

In Abbildung 28 (a) und (b) sind die Zellvolumina der einzelnen Phasen im Bereich ihrer größten Anteile dargestellt. Es wird deutlich, dass das Zellvolumen von Inter#1 für beide Eduktverhältnisse im Lauf der Reaktion zunimmt, wie es auch in Kapitel 4.2.2 bereits beschrieben wurde. Somit ist davon auszugehen, dass es hier zu einem fortschreitenden Fluorid-Einbau auf den Zwischenlagen kommt, welcher zu einer Aufweitung der Zelle führt. Die unterschiedlichen Absolutwerte zwischen Abbildung 28 (a) und (b) sind hierbei auf die abweichenden Reaktionstemperaturen (380 °C vs. 330 °C) zurück zu führen. Diese Temperaturen wurden gewählt, da die hier ablaufenden Reaktionen in Ihrer Reaktionszeit annähernd vergleichbar sind und darüber hinaus für das 3F-Oxyfluorid keine Zersetzung bei längerer Reaktionszeit eintritt. Das Volumen des zweiten Intermediates (inter#2) mit monokliner Struktur verhält sich im Bereich bis zum Vorliegen der maximalen Konzentration nach 7,5 h bzw. 8,5 h, ebenso wie Inter#1, annähernd gleich für beide Reaktionen. Es kommt auch hier zu einem schwachen Anstieg mit fortschreitender Fluoridierung. Nach Vorliegen der maximalen Konzentration von Inter#2 treten allerdings Abweichungen im weiteren Verhalten auf. Für die 1:1-Reaktionsmischung nimmt das Volumen in diesem Bereich ab, für die 1:1,5-Mischung hingegen zu. Es ist ein Zusammenhang zwischen dieser Änderung und dem Volumen der Reaktionsprodukte anzunehmen, welches im Fall des 2F-Oxyfluorides kleiner ist als für Inter#2, wohingegen das 3F-Oxyfluorid ein größeres Zellvolumen besitzt ($V_{\text{inter}\#2}$:

423 Å³ vs. V_{2F}: 417 Å³ und V_{3F}: 428 Å³). Möglicherweise erfolgt im ersten Fall ein Ausordnen und im zweiten Fall die Aufweitung der Zelle durch weitere F⁻/O²⁻ Einlagerung.

Die Volumina der beiden Reaktionsprodukte ändern sich mit fortschreitender Reaktionszeit, auch noch nach vollständiger Bildung. Es kommt im Fall des 2F-Oxyfluorides zu einer erheblichen Volumenabnahme 417 → 413 Å³, welche selbst nach 20 h Reaktionszeit nicht vollständig abgeschlossen ist, obwohl die Diffraktogramme bereits seit 7 h nur die Reflexe dieser finalen Phase aufweisen. Diese Volumenänderung des 2F-Oxyfluorids nach Ausbilden der finalen Struktur basiert auf einer anisotropen Verkleinerung der Elementarzelle, welche sich in einer deutlich stärkeren Verschiebung des (002) Reflex ($Q = 2,28 \text{ \AA}^{-1}$) zu höheren Winkeln ausdrückt. Es erfolgt somit nach Erreichen der finalen Struktur eine fortschreitende strukturelle Änderung, welche eine Verkleinerung der kürzeren orthorhombischen Achse und somit eine stärkere orthorhombische Verzerrung bedeutet. Über die Ursache dieser Verschiebung können an dieser Stelle nur Mutmaßungen geäußert werden. Es ist möglich, dass dieser Effekt auf einem Ausheilen von Fehlstellen im Anionengitter bzw. der Besetzung der Zwischengitterplätze mit Sauerstoff zurückzuführen ist, welche durch den reduktiven Charakter der Reaktion mit PVDF verursacht werden können. Abgeleitet ist diese Vermutung aus Experimenten der Synthese der beiden Oxyfluoride in N₂- und O₂-Atmosphäre. Während sich beide Oxyfluoride in reinem Sauerstoff, ähnlich wie in Luft, bereitwillig bilden, kommt es in Stickstoff zu einer erheblichen Reaktionszeiterhöhung und selbst nach 48 h zum Vorliegen von Verbindungen mit Inter#2-Struktur. Diese Beobachtung legt daher nahe, dass für die Umwandlung von Inter#2 in das finale Oxyfluorid zusätzlicher Sauerstoff benötigt wird.

Das Zellvolumen des 3F-Oxyfluorides verhält sich hingegen genau entgegengesetzt und es kommt zu einem Anstieg von 428 Å³ auf 432 Å³ zwischen 12 h und 20 h Gesamtreaktionszeit. An dieser Stelle wird ein weiterer Vorteil der Verwendung einer niedrigen Reaktionstemperatur wie 330 °C bei der Betrachtung der 3F-Oxyfluorid Bildung deutlich, denn bei dieser Temperatur ist die Reaktion langsam genug, um anhand der deutlichen Verschiebung des (113) Reflexes ($\sim 2,1 \text{ \AA}^{-1}$) (Abbildung 29 (a)) eine Aufspaltung der finalen Phase in zwei nacheinander vorliegende Produkte mit deutlich unterschiedlichem Zellparametern *c* zu beobachten. Daraus kann demnach das Vorliegen eines weiteren Reaktionsintermediates (Inter#3) abgeleitet werden. Anhand der in Abbildung 29 (b) und (c) dargestellten Reflexe zweier Proben, welche zum einen aus dem finalen 3F-Oxyfluorid und zum anderen aus einem 3F-Oxyfluorid und Inter#3 Gemisch bestehen, werden die

Unterschiede beider Phasen deutlich. Inter#3 weist dasselbe Reflexmuster wie das 3F-Oxyfluorid auf, allerdings liegen die hkl-Reflexe mit l-Anteil signifikant zu höheren Winkeln verschoben, sodass es zu einer Aufspaltung/Verbreiterung dieser Reflexe kommt. Im Gegensatz zum 2F-Oxyfluorid erfolgt hier bei fortschreitender Reaktionszeit keine progressive Änderung der Elementarzelle, vielmehr ist das Verschwinden der Reflexe dieser Phase und das gleichzeitige Anwachsen der Reflexe der finalen 3F-Phase zu beobachten. Es ist analog zum 2F-Oxyfluorid anzunehmen, dass auch diese Beobachtung mit Ordnungsprozessen im Anionengitter zusammenhängt, da die Besetzung der Zwischengitterplätze einen starken Einfluss auf die Ausdehnung der Elementarzelle entlang c besitzt.

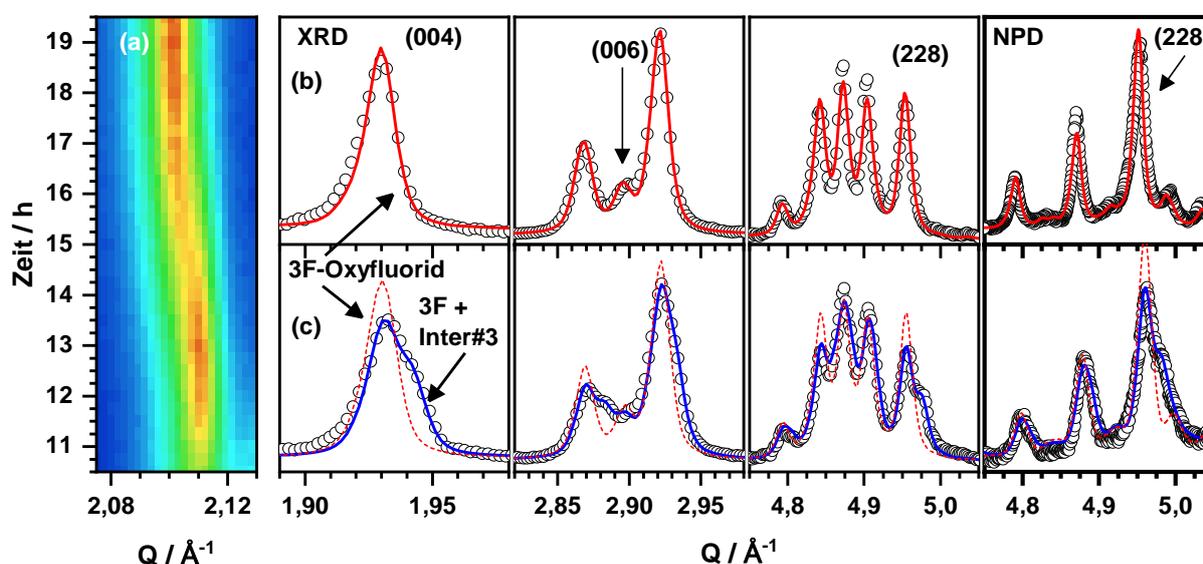


Abbildung 29: Kontourplot im Bereich (113)-Reflex aus den Diffraktogrammen der Bildungsreaktion von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ bei 330°C (a) und detaillierte Darstellung der Anpassung ausgewählter(hkl)-Reflexe mit hohem l-Anteil aus XRD und NPD von der 3F-Oxyfluorid Probe aus Kapitel 4.1.1 (b) und einer Probe mit Inter#3 Anteil (ca. 33%) (c). Die Anpassungen in (c) mit der 3F-Struktur (rot gestrichelt) und mit Inter#3 als zweite Phase (blaue Linie) verdeutlichen das Vorliegen einer Struktur mit verkürzter c-Achse.

Mithilfe von XRD- und NPD-Daten, die für die für das Phasengemisch aus Abbildung 29 (c) aufgenommen wurden, konnte die Struktur dieser Verbindung verfeinert werden (vgl. Abbildung 30 und Tabelle 8). Als Ergebnis dieser Verfeinerungen konnte das gleichzeitige Vorliegen zweier Phasen in Raumgruppe $P4_2/nmm$ bestätigt werden. Die Probe enthält zu ca. 2/3 das fertige 3F-Oxyfluorid und zu 1/3 die letzte Zwischenstufe (Inter#3) mit deutlich verkürzter c-Achse, was ebenso anhand der vergrößerten Darstellung einiger hkl-Reflexe mit hohem l-Anteil in Abbildung 29 (c) deutlich wird. Die a-Achse beider Phasen ist mit einer Differenz von $0,01 \text{ \AA}$ ($5,726 \text{ \AA}$ und $5,716 \text{ \AA}$, 3F vs. Inter#3 $\sim 0,17 \%$) annähernd gleich lang, während die c-Achse beider Verbindungen sich um etwa $0,075 \text{ \AA}$ unterscheidet ($13,004 \text{ \AA}$ vs. $12,929 \text{ \AA}$, 3F vs. Inter#3 $\sim 0,57 \%$), was zu einem um 4 \AA^3 verringerten Zellvolumen der

letzten Zwischenstufe im Vergleich zum 3F-Oxyfluorid führt. Die Zuordnung der Anionen erfolgte aufgrund der starken strukturellen Ähnlichkeit in Analogie zum 3F-Oxyfluorid.

Tabelle 8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von Inter#3 in der Raumgruppe $P4_2/nmm$ anhand von XRD-(STADI MP) und NPD-Daten (ECHIDNA). Die Probe besteht zu 2/3 aus dem 3F-Oxyfluorid ($P4_2/nmm$) und zu 1/3 aus Inter#3.

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]
La	8m	1	-0,0042(4)	0,0042(4)	0,36162	0,0220(4)
Ni	4f	1	0	0	0	0,0070
O1(äq)	4d	1	¼	¼	0	0,0137(3)
O2(äq)	4g	1	¾	¼	0,0203(9)	0,0069(1)
F1(ap)	8m	1	0,0769(11)	-0,0769(11)	0,1628(7)	0,0232
F2(int)	4c	0,88	¼	¼	¼	0,0232
O3(int)	2b	0,84	¾	¼	¼	0,0232
a = 5,7164(2) \AA		c = 12,9295(6) \AA		V = 422,51(4) \AA^3		
Rw	5,34	Chi ² (NPD+XRD)	3,92	GOF	1,98	

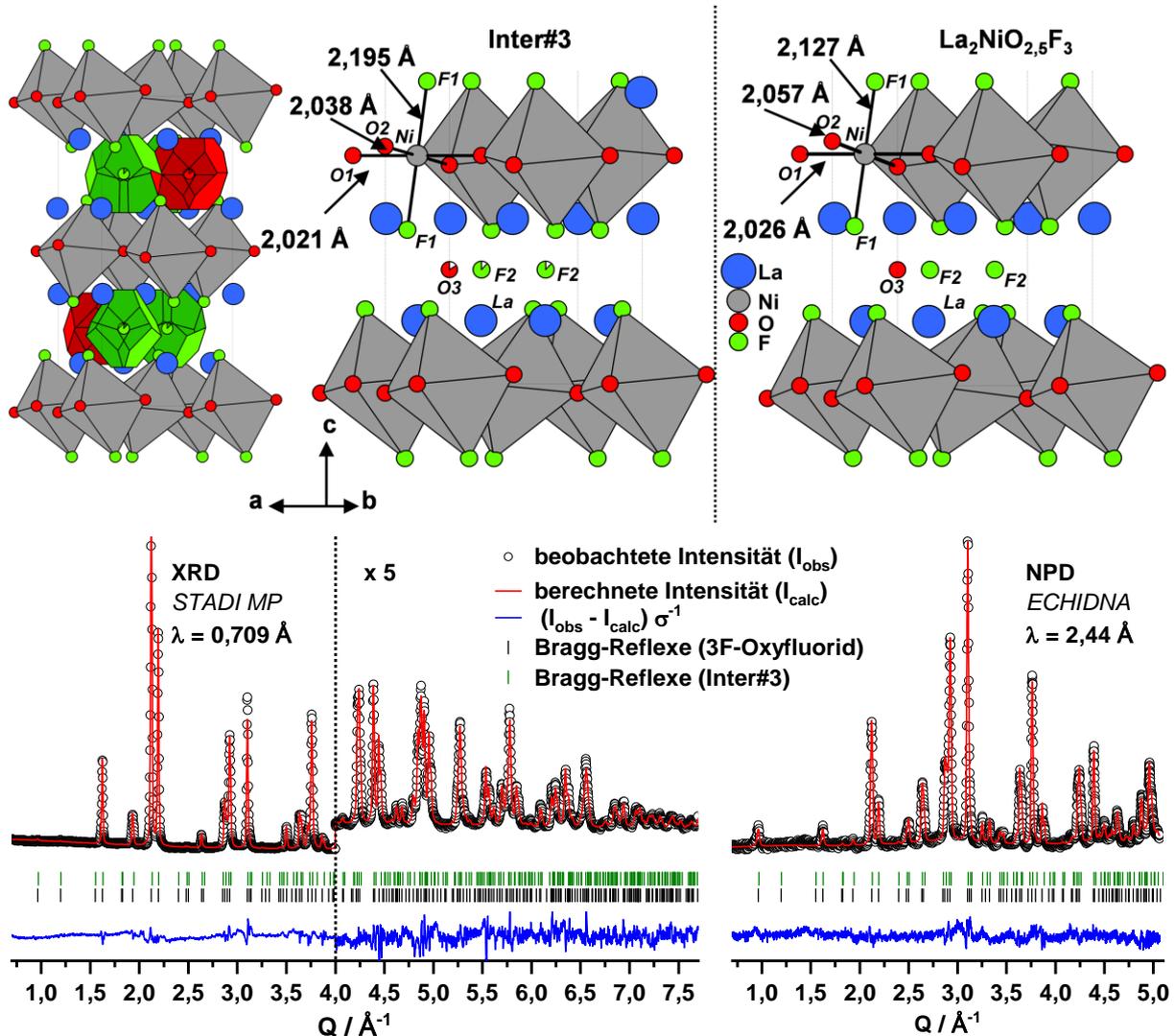


Abbildung 30: Struktur von Inter#3 im Vergleich mit $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ und Rietveld-Plots der Verfeinerung von XRD und NPD-Daten einer Probe, die zu etwa 2/3 aus $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ (schwarze Striche) und 1/3 aus Inter#3 besteht (grüne Striche).

Die Verfeinerung der Besetzungszahlen der Anionenlagen ergibt für Inter#3 eine Unterbesetzung der Zwischengitterplätze. Diese sind zu 84 % (**4c**) bzw. 88 % (**2b**) besetzt. Aus diesen Ergebnissen kann die Vermutung formuliert werden, dass die Reaktion über einen reduktiven Einbau der Fluorid-Ionen erfolgt und erst nach erfolgter Fluoridierung der durch die Reaktion des Polymers $(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$ zu CO_2 und H_2O verbrauchte Sauerstoff aus der Atmosphäre auf die in die Struktur noch freien Zwischenplätze (**2b**) eingelagert wird. Zur weiterführenden Klärung dieser Vermutung sind *in situ* XRD/NPD-Daten der Bildungsreaktion in Atmosphären mit definiertem Sauerstoffgehalt notwendig, ebenso wie die exakte Oxidationsstufenbestimmung der Produkte der Reaktion unter N_2 -Atmosphäre, da eine reduktive Fluoridierung sich in einer verringerten Nickel-Oxidationsstufe ausdrücken muss.

4.2.5 Zusammenfassung Ergebnisse diese Kapitels

Im vorliegenden Kapitel wurde die Fluoridierungsreaktion von La_2NiO_4 mit PVDF zu den entsprechenden 2F- und 3F-Oxyfluoriden im Detail beleuchtet. Es konnten mit Hilfe von *in situ* XRD-Untersuchungen zwischen 300 °C und 400 °C die optimalen Reaktionstemperaturen der beiden Reaktionen gefunden werden, welche für das 2F-Oxyfluorid 380 °C und für das 3F-Oxyfluorid ca. 330 °C betragen.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es für beide Reaktionsgemische zur Ausbildung zweier qualitativ identischer partiell fluoridierter Zwischenstufen kommt. Die Struktur dieser beiden Intermediate konnte für Inter#1 analog zu einer teilweise fluoridierten Verbindung mit orthorhombischer Raumgruppe (*Fmmm*) gefunden werden, welche auch gezielt über die Reaktion mit geringen Mengen PVDF herstellbar ist. Die Struktur der zweiten Zwischenstufe (Inter#2) wurde mittels XRD- und NPD-Daten verfeinert und es konnte das Vorliegen eines Intermediate mit monokliner Elementarzelle (*C2/c*) bestätigt werden. Für beide Zwischenstufen wurde darüber hinaus die Ähnlichkeit zu teilweise defluoridierten Verbindungen aufgezeigt, welche zuvor für die Reaktion von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ mit NaH gefunden wurden.⁷⁵ Damit konnte ein Hinweis auf die Reversibilität der Fluoridierungsreaktion aufgezeigt werden. Für die Reaktion zum 3F-Oxyfluorid wurde darüber hinaus das Auftreten einer dritten Zwischenstufe festgestellt, welche in der gleichen Struktur wie die Zielverbindung vorliegt, allerdings konnte aus NPD-Daten eine teilweise Unterbesetzung der im Produkt vollständig besetzten Zwischengitterplätze bestätigt werden. Aus sequentiellen Verfeinerungen der bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen *in situ* Diffraktogramme konnten Kenntnisse über die reaktionszeitabhängige Entwicklung der

Phasenzusammensetzung gewonnen werden, deren kinetische Auswertung in zukünftigen Arbeiten anzustreben ist.

Die Ergebnisse dieses Kapitels unterstreichen die Nützlichkeit von temperaturabhängiger *in situ* Röntgenbeugung zur grundlegenden Syntheseoptimierung dieser verhältnismäßig langsam ablaufenden Fluoridierungsreaktion mit PVDF sowie zum Gewinn tiefgreifender Kenntnisse der, bei der Reaktion beteiligten, Zwischenstufen. Besonders hervorzuheben ist, dass alle Reaktionsuntersuchungen auf einem kommerziellen Labordiffraktometer durchgeführt wurden und somit keine Messzeit an Großforschungseinrichtungen nötig war.

4.3 Die Oxyfluoride der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Die Fluoridierung von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ mit $x = 0 - 1$ wurde als zweites System für diese Arbeit gewählt, da die Synthese kupferhaltiger Ruddlesden-Popper-Verbindung hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften von besonderem Interesse ist. So wurde durch Bednorz und Müller 1987 mit $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$ ein erstes supraleitendes Oxid beschrieben¹⁷, eine Entdeckung welche schlussendlich zur Synthese des Hochtemperatursupraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ²² führte. Es existieren viele Veröffentlichungen zu schwach fluoridiertem $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_x$ ($x \approx 0,2$) mit kritischen Temperaturen T_C im Bereich um 40 K.^{37,113-117} Allerdings gibt es bisher sehr wenige Veröffentlichungen zur Struktur und Synthese höher fluoridierter Verbindungen. Ausnahmen stellen die Beobachtungen einer tetragonalen Phase mit ca. 0,9 F^- pro Formeleinheit dar¹¹⁸, welche durch die Fluoridierung mit ZnF_2 zugänglich ist. Eine ähnliche Phase wurde bereits zuvor durch Abakumov et al.¹¹⁹ über die Reaktion mit XeF_2 bei 250 °C synthetisiert und auf Basis von HRTEM-Untersuchungen charakterisiert. Weiterhin konnten die Autoren bei 300 °C einen Übergang von der innenzentrierten K_2NiF_4 -Zelle zu einer monoklinen Überstruktur mit der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{CuO}_{3,6}\text{F}_{0,8}$ beschreiben. Veröffentlichungen über ähnliche Oxyfluoride mit F^- -Gehalten >1 , wie sie zuvor für La_2NiO_4 beschrieben wurden, sind hingegen nicht in der Literatur zu finden.

Das Übertragen gewonnener Erkenntnisse auf chemisch ähnliche Verbindungen, z.B. durch Substitution eines d-Elements mit seinem Nachbarn im PSE, stellt ein stark genutztes Werkzeug des Festkörperchemikers dar. Diese Herangehensweise diente auch als Grundlage der Ausführungen dieses Kapitels. Nach den umfangreichen Untersuchungen der Struktur und des Reaktionsmechanismus der Fluoridierung von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ in den vorangegangenen beiden Kapitel beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Synthese sowie der Charakterisierung der 2F- und 3F-Oxyfluoride der Substitutionsreihenverbindungen ($\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$), was die erstmalige Beschreibung der höher fluoridierten kupferhaltigen Endglieder beinhaltet, welche aus der Reaktion von La_2CuO_4 mit PVDF hergestellt wurden.

4.3.1 Die Oxide der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Die Substitutionsreihe der zur Fluoridierung verwendeten Ausgangsoxide wurde über die Kalzinierung von *soft chemistry* Vorstufen aus der Citratsynthese hergestellt. Die Verwendung von reaktiveren Edukten aus der Citratsynthese wurde im Kapitel 4.1 als zweckdienlich zur Synthese des weniger stabilen $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ beschrieben, weshalb diese auch die Grundlage der Untersuchungen an der Substitutionsreihe darstellen. Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller hergestellten Oxide sind in Abbildung 31 dargestellt.

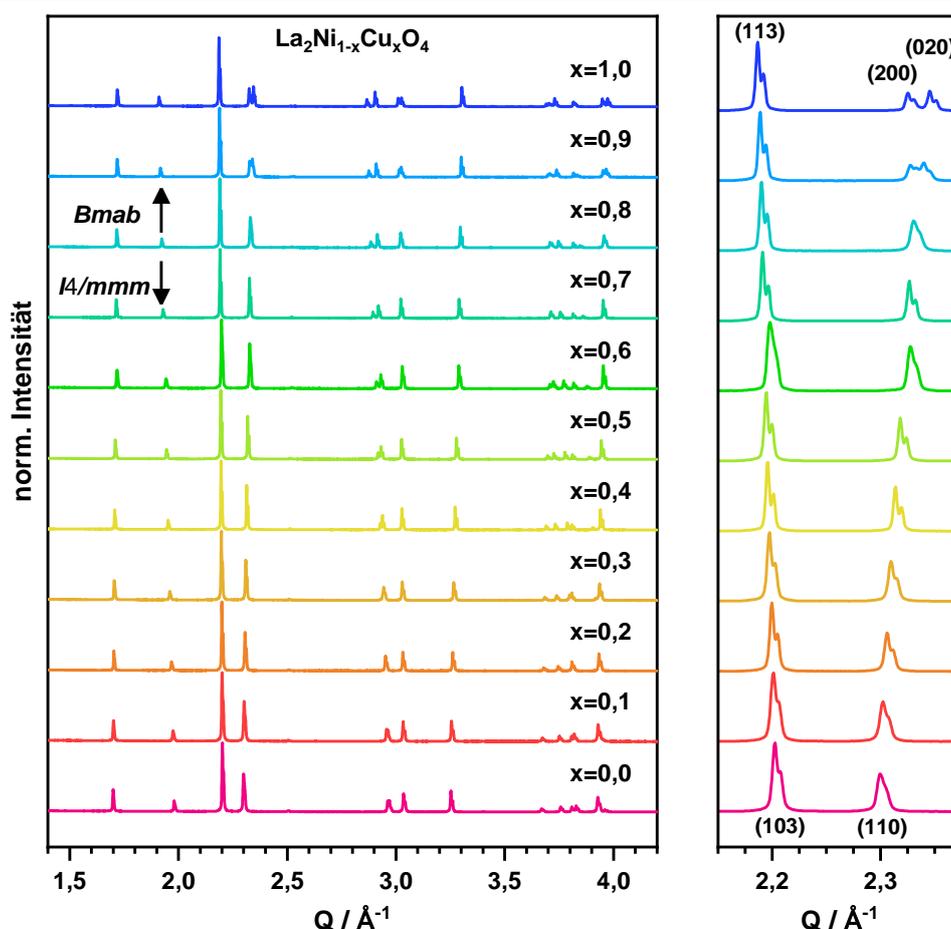


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, hergestellt über eine Citratsynthese, aufgenommen mit $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung. Vergrößert dargestellt ist der Bereich des Hauptreflex (103) sowie des (110) bzw. (200)/(020) Reflex im Bereich von $Q = 2.15 - 2.38 \text{ \AA}^{-1}$

Eine Vergrößerung der Elementarzelle entlang c mit steigendem Kupfergehalt x wird anhand der zunehmenden Reflexverschiebung des (103) bzw. (113) Reflex (siehe vergrößerte Darstellung) deutlich. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass es oberhalb $x = 0,7$ zu einer orthorhombischen Aufspaltung der zuvor tetragonalen Zelle kommt, was anhand der Aufspaltung des (110) Reflex in (200) und (020) deutlich wird. Es handelt sich hierbei um den Übergang der für La_2NiO_4 bekannten innenzentrierten Elementarzelle $I4/mmm$ zur B-zentrierten orthorhombischen Struktur von La_2CuO_4 in der Raumgruppe $Bmab$. Ein solcher

Übergang ist somit erwartungsgemäß und wurde bereits oberhalb $x = 0,6$ beobachtet.¹²⁰ Allerdings wurden in dieser Untersuchung keine Verbindungen zwischen $x = 0,6$ und 1 hergestellt. Auch andere Autoren beobachten diesen Übergang für entsprechende Kupfergehalte, wenngleich die genaue Lage von der Struktur der Nickelseite ($I4/mmm$ oder $Fm\bar{3}m$) und somit der Sauerstoffstöchiometrie abhängig ist.^{121,122}

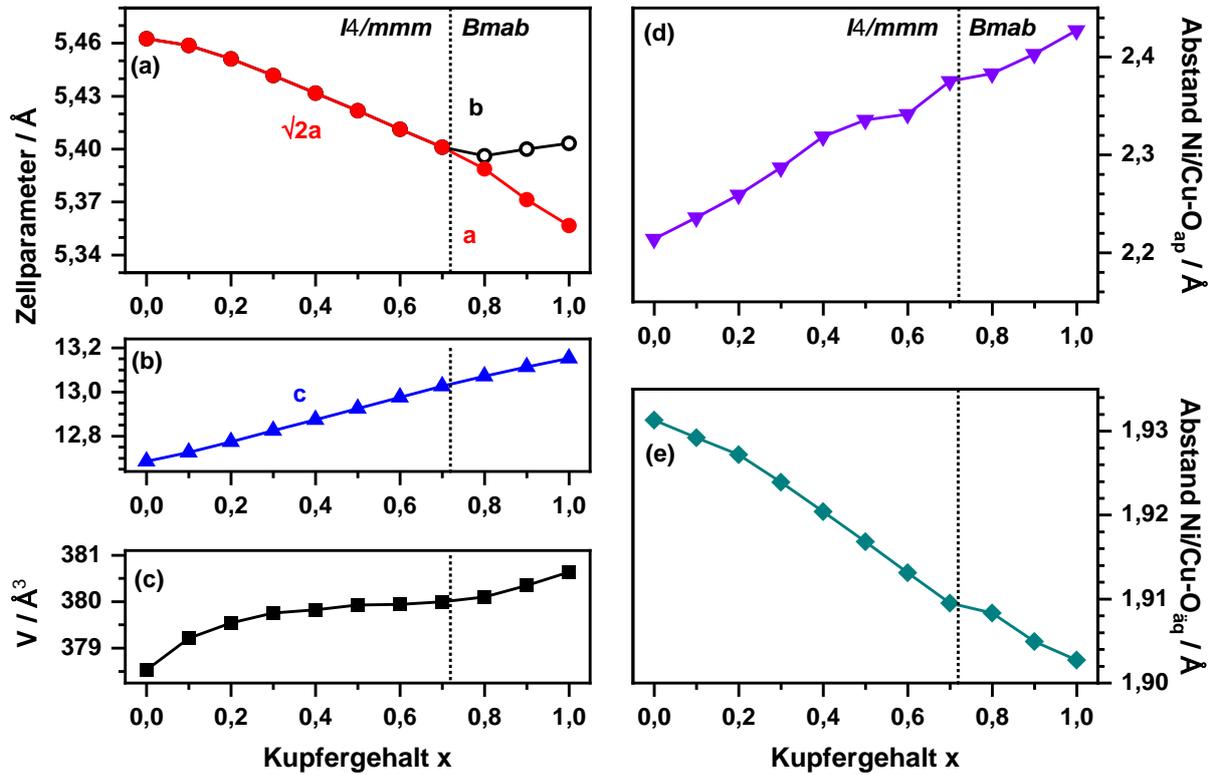


Abbildung 32: Auftragung der Zellparameter (a,b), des Zellvolumens (c) und der Oktaederbindungsabstände $Ni/Cu-O_{ap}$ (d) und $Ni/Cu-O_{eq}$ (e) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes x für die Oxide der Substitutionsreihe $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_4$ erhalten durch Rietveld-Verfeinerungen.

Rietveld-Verfeinerungen erlauben die Darstellung der Zellparameter sowie des Zellvolumens dieser Verbindungen in Abhängigkeit von x , wie in Abbildung 32 gezeigt (die angepassten Diffraktogramme sowie eine Tabelle mit den kristallographischen Daten sind Abbildung A 5, Abbildung A 6 und Tabelle A 1 im Anhang zu entnehmen). Es wird deutlich, dass es mit steigendem Kupfergehalt zu einer Vergrößerung der Elementarzelle kommt. Die beobachtete Zellvolumenzunahme ist allerdings stark anisotrop, was an einer gegenläufigen Änderung der Parameters a und c liegt. So kommt es mit zunehmendem x zu einer Abnahme des Zellparameters der kurzen Achse, welche sich im Bereich der orthorhombischen Verzerrung oberhalb von $x = 0,7$ in a weiter fortsetzt, wohingegen b ab $x = 0,8$ wieder ansteigt. Im Gegensatz dazu findet sich eine stetige Zunahme der langen Achse c . Der ebenfalls dargestellte Bindungsabstand von Nickel bzw. Kupfer zum apikalen Sauerstoffatom ($Ni/Cu-O_{ap}$) verdeutlicht eine starke Zunahme dieser Bindungslänge mit steigendem Kupfergehalt x . Ursächlich hierfür ist die für Kupfer (II) auftretende Oktaederstreckung, aufgrund

der für d^9 -Systeme zu erwartenden Jahn-Teller-Aktivität, welche für Nicke-(II) mit d^8 -Elektronenkonfiguration nicht auftritt, sodass die mittlere Oktaederstreckung mit steigendem Cu-Gehalt deutlich zunimmt. Da mit einer Oktaederstreckung aufgrund des Jahn-Teller-Effekts eine Verringerung des äquatorialen Bindungsabstandes einher geht, ist hier die Begründung der Zellparameterabnahme von a zu sehen. Gleichzeitig ist die zunehmende mittlere Oktaederstreckung oberhalb von $x = 0,7$ nicht ausschließlich durch eine Vergrößerung von c zu erreichen, weshalb eine zusätzliche Oktaederverkippung die orthorhombische Zellverzerrung bewirkt.

4.3.2 Strukturelle Untersuchung der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$

Die Oxide der Substitutionsreihe wurden zur Synthese der 2F-Phase mit 100 % PVDF vermischt und für 48 h bei 350 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsbedingungen sind von den Ergebnissen der zuvor diskutierten *in situ* Röntgenbeugungsexperimente abgeleitet, in welchen gezeigt werden konnte, dass sich $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ bei 350 °C bereitwillig bildet und bei dieser Temperatur langzeitstabil ist. Es wurde weiterhin mit 48 h bei 350 °C eine besonders lange Reaktionszeit gewählt um sicherzustellen, dass die Fluoridierungsreaktion möglichst vollständig abläuft. Als Ergebnis konnten für alle Ni/Cu-Verhältnisse von $x = 0 - 1$ die entsprechenden Verbindungen der 2F-Phase hergestellt werden. Dies gilt somit auch für die reine Kupferverbindung, bei der Vorversuche ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich waren.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme aller 2F-Oxyfluoride sind in Abbildung 33 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Verbindungen alle ohne nennenswerte Verunreinigungen vorliegen und die Diffraktogramme ein von $x = 0$ abgeleitetes Reflexmuster aufweisen. Allerdings kommt es zu einer Verringerung der orthorhombischen Verzerrung der Elementarzelle mit steigendem Kupfergehalt, was anhand des Zusammenrückens der (020)(002) Reflexe deutlich wird und im Folgenden durch Rietveld-Verfeinerungen quantifiziert wird. Weiterhin kommt es für $x \geq 0,2$ zu einer Aufspaltung verschiedener Reflexe, welche sich für den (311) Hauptreflex ab $x = 0,5$ besonders stark äußert. Diese Aufspaltung ist das Ergebnis einer monoklinen Verzerrung der Elementarzelle, welche mit steigendem Kupfergehalt zunimmt.

Eine Strukturaufklärung der neuen monoklinen Verzerrungsvariante erfolgte auf Basis simultaner Rietveld-Verfeinerungen von Neutronen und Röntgenpulverdaten für $x = 0,8$. Der Grund, weshalb die Strukturaufklärung nicht anhand des Endgliedes $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ vorgenommen wurde, liegt in der schlechten Zugänglichkeit dieser Verbindung. Es handelt sich hierbei um den einzigen Vertreter der ganzen Substitutionsreihe, welcher sich nicht

zuverlässig in großen Mengen reproduzieren lässt. Es kommt für größere Syntheseansätze von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ häufig zur unvollständigen Reaktion oder zur Bildung signifikanter $\text{La}(\text{OF})/\text{LaF}_3$ Mengen. Zwar ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, mehrere Chargen von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ herzustellen, allerdings beläuft sich die maximale Ansatzgröße hierbei auf ca. 0,8 g. Da für Neutronenbeugungsexperimente Proben in größerem Umfang benötigt werden und diese zum Zeitpunkt der Messzeitbewilligung nicht verfügbar waren, wurde auf das deutlich stabilere $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{8,8}\text{O}_3\text{F}_2$ zurückgegriffen, welches eine ähnlich starke Reflexaufspaltung aufweist und in Ansatzgrößen von mehreren Gramm hergestellt wurde.

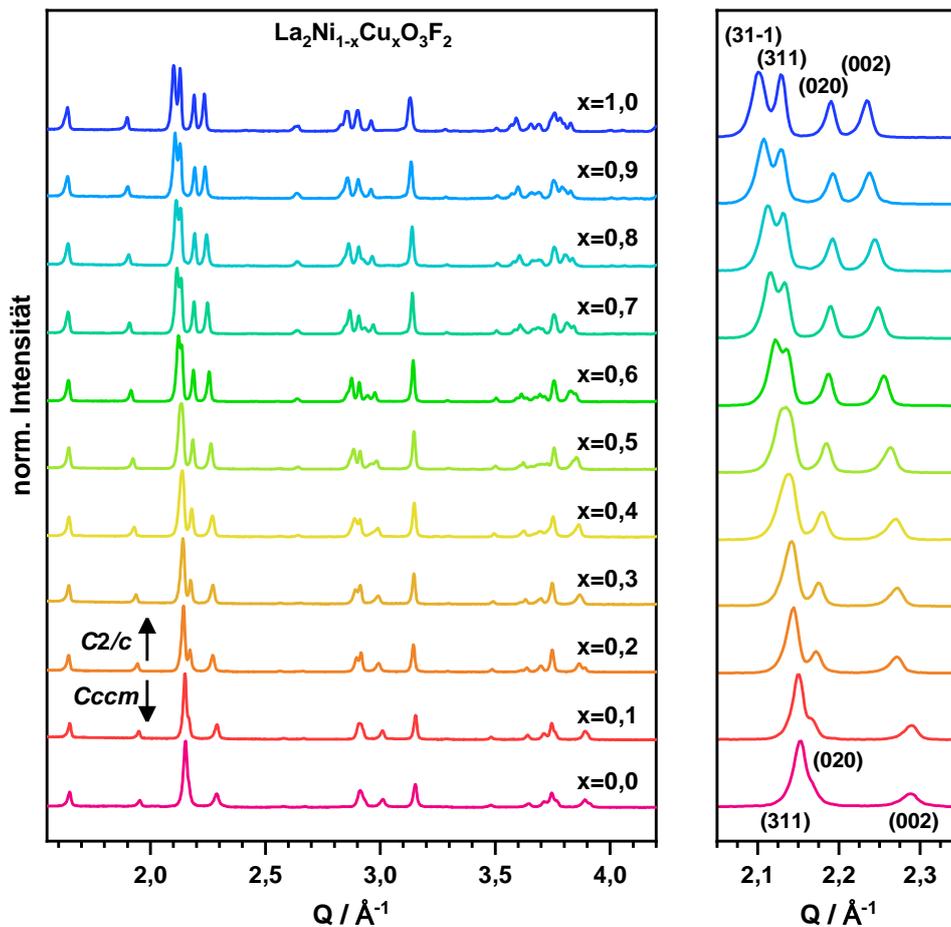


Abbildung 33: Röntgenpulverdiffraktogramme der 2F-Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ ($x = 0 - 1$) aufgenommen mit $\text{Mo K}\alpha_1$ Strahlung. Vergrößert dargestellt ist der Bereich der intensivsten Reflexe (311) und (020)(002) zwischen $Q = 2.05$ und 2.35 \AA^{-1} .

Zur Strukturanpassung wurden die translationengleichen, monoklinen Raumgruppen von $Cccm$ bzw. $Bmab$ ($C2/m$, $C2/c$ $P2_1/c$ und $P2/m$) verwendet. Diese Strukturmodelle wurden unter der Annahme eines progressiven Symmetrieabbaus entweder vom Oxid ($Bmab$) oder von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ($Cccm$) kommend gewählt. Die beste Anpassung konnte mit einem monoklinen Strukturmodell in der Raumgruppe $C2/c$ erzielt werden (siehe Abbildung 34 und Tabelle 9). Die Zuweisung von Sauerstoff und Fluor zu den entsprechenden Positionen

erfolgte aufgrund ihrer nicht vorhandenen Unterscheidbarkeit in beiden Diffraktionsmethoden analog zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ unter der Annahme einer starken strukturellen Verwandtschaft.

Tabelle 9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ in der Raumgruppe $C2/c$ anhand von XRD- (STADI MP) und NPD-Daten (ECHIDNA).

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]
La	8f	1	0,3897(9)	0,7676(1)	-0,0178(1)	0,0182(2)
Ni	4c	0,200(1)	1/4	1/4	0	0,0133(4)
Cu	4c	0,800(1)	1/4	1/4	0	0,0133(4)
O1 (äq)	8f	1	0,2682(1)	-0,0168(5)	0,2316(4)	0,0017(7)
F1a (ap)	8f	0,804(2)	0,5790(2)	0,6274(5)	-0,0594(6)	0,017(1)
F1b (ap)	8f	0,196(2)	0,5927(8)	0,6938(18)	0,0291(22)	0,017(1)
O2 (int)	4e	1	0	0,4781(7)	1/4	0,018(1)
a = 13,1880(3) \AA		b = 5,7244(1) \AA		c = 5,6007(1) \AA		$\beta = 90,85(1)^\circ$
V = 422,77(2) \AA^3		Rw = 5,116		$\chi^2(\text{NPD}+\text{XRD}) = 3,71$		GOF = 1,98

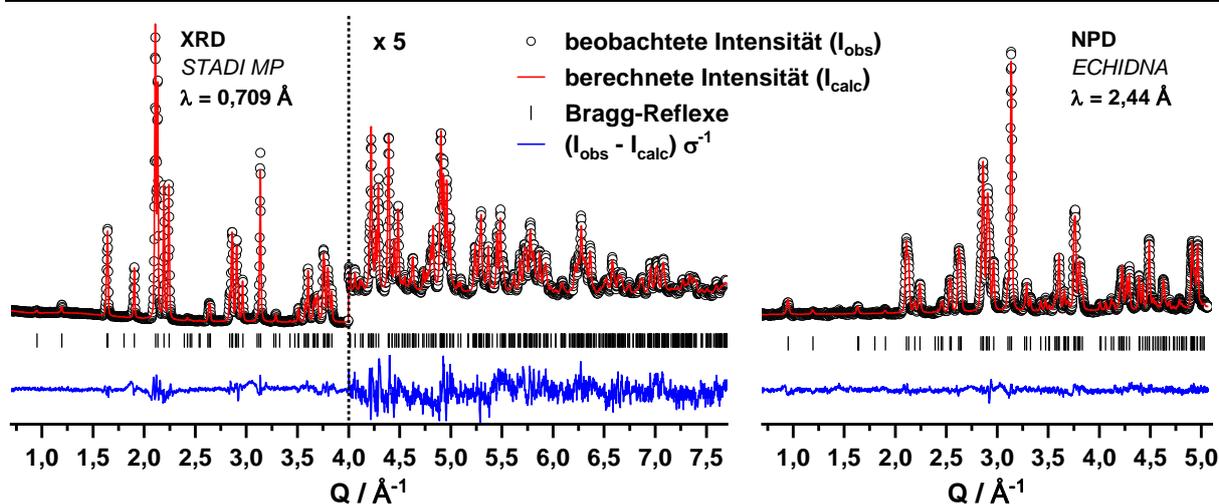


Abbildung 34: Rietveld-Plots der Strukturverfeinerung von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ in Raumgruppe $C2/c$ auf Basis von XRD- und NPD-Daten.

Sauerstoff besetzt demnach die äquatorialen Oktaederpositionen sowie die interstitiellen Lagen (8f und 4e) und Fluor wurde auf den Oktaederspitzen verortet (8f). Die Anpassung in $P2/m$ liefert ein zu $C2/c$ vergleichbar gutes Ergebnis, da aber weder in den Röntgen- noch in den Neutronenpulverdiffraktogrammen Reflexe auftreten, welche in einer C-zentrierten Zelle integral ausgelöscht wären, wurde die höher symmetrische Raumgruppe $C2/c$ gewählt. Die Bestätigung der angenommenen Anionenverteilung erfolgte durch BVS-Berechnungen für unterschiedliche Anionenverteilungen. Die entsprechenden BVS-Werte sowie der *global instability index* (GII) als Maß der Stabilität der einzelnen Konfiguration sind in Tabelle 10 aufgeführt. Als Ergebnis konnten für die angenommene $\text{O}_{\text{äq}}/\text{F}_{\text{ap}}/\text{O}_{\text{int}}$ Anionenverteilung die realistischsten BVS-Werte erreicht werden und der niedrige GII-Wert von 12, im Vergleich zu 34 für die zweit stabilste Konfiguration, dient als weitere Bestätigung.

Ein Vergleich dieser Struktur und ihrer ungewöhnlichen Anionenverteilung mit anderen Ruddlesden-Popper-Oxyfluoriden soll an dieser Stelle nicht erneut durchgeführt werden, da dies in Kapitel 4.1.1 bereits für $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ geschehen ist. Die Struktur von $x = 0,8$ ist in Abbildung 35 dargestellt. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem reinen nickelhaltigen Analogon durch eine zusätzliche Verkippungskomponente der $\text{Ni}/\text{CuO}_4\text{F}_2$ -Oktaeder entlang der zweiten kurzen Achse (c in der gewählten Aufstellung). Es handelt sich hierbei um einen zusätzlichen Freiheitsgrad, welcher durch die monokline Zellmetrik ermöglicht wird. Ein möglicher Auslöser für diese zusätzliche Verkippung ist die Jahn-Teller-Streckung der CuO_4F_2 -Oktaeder, wie sie auch zuvor bei den Ausgangsoxiden beobachtet wurde. Mit dieser Jahn-Teller-Streckung geht ein erhöhter Platzbedarf entlang der langen Achse (a in $C2/c$) einher, welcher in dieser Struktur durch die Kippung der Oktaederspitzen voneinander weg kompensiert wird.

Tabelle 10: Ausgewählte Ergebnisse der BVS-Berechnungen für $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$.

BVS	Konfiguration			
	Oäq-Fap-Oint	Fäq-Oap-Oint	Oäq-O/Fap-Fint	O/Fäq-O/Fap-Oint
La	2,971	2,973	2,853	2,973
Cu/Ni	1,879/1,776	1,628/1,611	1,915/1,80	1,752/1,693
äq	1,85	1,361	1,85	1,850/1,361
ap 80%	1,058	1,442	1,442/1,058	1,442/1,058
ap 20%	0,901	1,236	1,236/0,901	1,236/0,901
int	2,048	2,048	1,472	2,048
GII	12,2	43,4	36,85	34,93

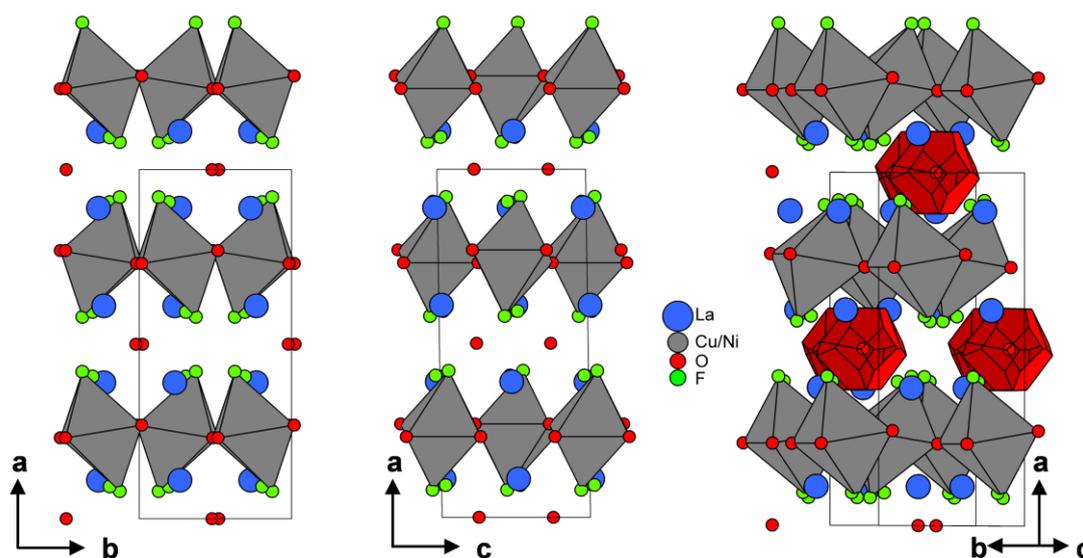


Abbildung 35: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ entlang unterschiedlicher Blickrichtungen. Gezeigt sind die $\text{Cu}/\text{Ni}-\text{O}1\text{F}1\text{a}$ Oktaeder und zusätzlich sind rechts die Voronoi-Polyeder der Zwischengitterpositionen dargestellt.

Aus den Verfeinerungen wurde anhand eines stark anisotropen Auslenkungsparameter für die apikale $8f$ Anionenposition festgestellt, dass es tatsächlich zu einer Aufspaltung dieser

Anionenlage im $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ in zwei unterschiedliche Lagen kommt, welche deutlich unterschiedliche Bindungsabstände von 2,38 Å und 2,11 Å für Ni/Cu-F1a bzw. F1b aufweisen. Die weiter vom Oktaederzentrum entfernte Anionenlage (F1a) ist hierbei deutlich stärker von der unverkippten Position ausgelenkt als die nähere Lage (F1b). Es resultiert ein Auslenkungswinkel der Oktaederspitze von der jeweiligen Position mit $z = 0$ von $8,1^\circ$ bzw. $-3,6^\circ$ (F1a vs. F1b, vgl. Abbildung 36). Eine Verfeinerung der Besetzungszahlen dieser apikalen Anionenpositionen, unter der Annahme einer in der Summe vollständigen Besetzung (100%), ergibt Werte von 80% für F1a und 20% für F1b. Dieses Ergebnis spiegelt exakt das Ni/Cu-Verhältnis in dieser Verbindung wieder, was eine Bestätigung der zuvor beschriebenen Jahn-Teller-Streckung der Oktaeder ist, die ausschließlich für Cu^{2+} erfolgt.

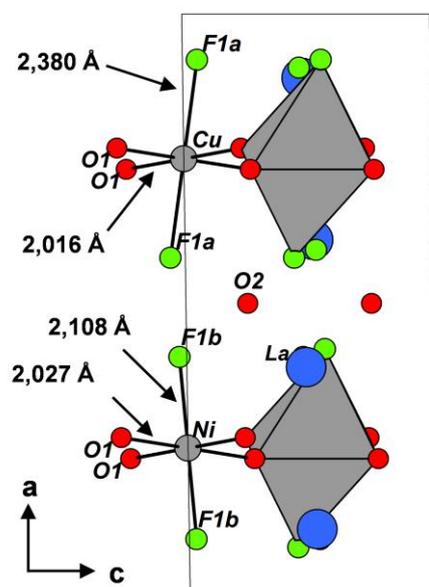


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Elementarzelle von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bindungslängen der $\text{Ni/CuO}_4\text{F}_2$ -Oktaeder.

Weitere Ruddlesden-Popper-Oxyfluoride mit ähnlicher monokliner Strukturverzerrung sind das reduzierte/defluoridierte $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_{2-a}$ ⁷⁵, ebenso wie die zweite Zwischenstufen der Bildungsreaktion von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ bzw. $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, welche beide im vorherigen Kapitel beschrieben wurden. Diese Beobachtungen legen die Frage nahe, ob es sich bei den monoklin verzerrten kupferhaltigen Oxyfluoriden in Wahrheit nicht lediglich um eine unterfluoridierte Verbindungen handelt. Diese Frage konnte über zwei Methoden geklärt werden. Zum einen wurde der F⁻-Gehalt für $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ über ISE zu 2,00(3) bestimmt, sodass sich mit den verfeinerten Anionenbesetzungszahlen von 5 Anionen pro Formeleinheit und einer Oxidationsstufe von Ni/Cu von +2 die Summenformel $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ ergibt, welche eine vollständige Umsetzung der eingesetzten PVDF-Menge voraussetzt. Zum anderen wurde für die hier betrachtete Verbindung mit $x = 0,8$ ebenso wie für $x = 1$ eine qualitative

Untersuchung der Bildungsreaktion mittels temperaturabhängiger *in situ* Röntgenbeugung vorgenommen. Diese, später in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen, haben gezeigt, dass die Reaktionsintermediate von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ andere sind als die, welche bei der Bildung von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ bzw. $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ auftreten. Die hier beschriebene monokline Struktur ist somit nicht das letzte Bildungsintermediat oder eine unterfluoridierte Verbindung. Es handelt sich vielmehr tatsächlich eine neue strukturelle Verzerrung, welche mit steigendem Cu-gehalt in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ auftritt.

Mit den Strukturen von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ (*Cccm*) bzw. $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ (*C2/c*) wurden Strukturverfeinerungen für die vollständige Substitutionsreihe durchgeführt. Für die Anpassungen wurden jeweils zwei unabhängige Datensätze von unterschiedlichen Röntgenpulverdiffraktometern verwendet, von denen einer mit monochromatischer Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung (STOE *STADI MP*) und der andere Datensatz mit Cu- $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung (BRUKER *D8*) aufgenommen wurde. Diese Herangehensweise ist insofern zweckdienlich, als dass eine höhere Redundanz erreicht werden kann. Darüber hinaus können somit die Vorteile beider Strahlungen verknüpft werden. Diese liegen bei Mo-Strahlung in einem (für die untersuchten Proben) sehr geringen Röntgenfluoreszenzuntergrund sowie des größeren zugänglichen Q-Bereichs, welche für eine genaue Bestimmung der Zellparameter sinnvoll ist. Für das mit Cu- $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung betriebene Diffraktometer ergibt sich hingegen der Vorteil einer höheren Winkelauflösung, welche hilfreich ist um auch schwache monokline Aufspaltungen zu erkennen. Exemplarische Verfeinerungen der Proben mit $x = 0,4 - 0,7$ mit einer Splitlage für die apikale Position führten zum Teil zu unsinnig stark ausgelenkten Oktaederspitzen. Die Aufspaltung der apikalen Anionenposition wurde daher für diese Verfeinerungen nicht berücksichtigt, da die Röntgenpulverdiffraktogramme durch die Beiträge der schweren Elemente La/Ni/Cu dominiert werden und für eine gesicherte Anpassung dieser Position Neutronendiffraktionsdaten benötigt würden. Die erhaltenen Ni/Cu- X_{ap} -Bindungslängen sind somit als mittlere Bindungslänge für diese Position aufzufassen.

Für $x = 0$ und $0,1$ konnten zufriedenstellende Anpassungen in *Cccm* durchgeführt werden. Die zuvor angemerkte progressive Verbreiterung des (311) Reflexe zwischen $x = 0,2$ und $0,4$ deutet auf das Vorliegen der monoklinen *C2/c*-Zelle und somit auf den Übergang von der orthorhombischen Struktur ab $x = 0,2$ hin. Die Anpassungen wurden deshalb ab $x = 0,2$ in dieser Raumgruppe durchgeführt. Die Rietveld-Plots sowie die tabellierten kristallographischen Parameter aller Anpassungen sind im Anhang aufgeführt (Abbildung A 7, Abbildung A 8 und Tabelle A 2). Die aus diesen Anpassungen gewonnen Zellparameter sind in Abbildung 37 (a-c) zusammengefasst. Die längsten Achse (a in beiden Raumgruppen) wird

mit steigendem Kupfergehalt deutlich größer, es kommt insgesamt zu einer Änderung um $0,4 \text{ \AA}$ von $12,84 \text{ \AA}$ bei $x = 0$ auf $13,24 \text{ \AA}$ für $x = 1$, aufgrund der Jahn-Teller-gestreckten CuO_4F_2 -Oktaeder, deren Cu-F_{ap} -Bindungsachse näherungsweise in a verläuft. Bei höheren

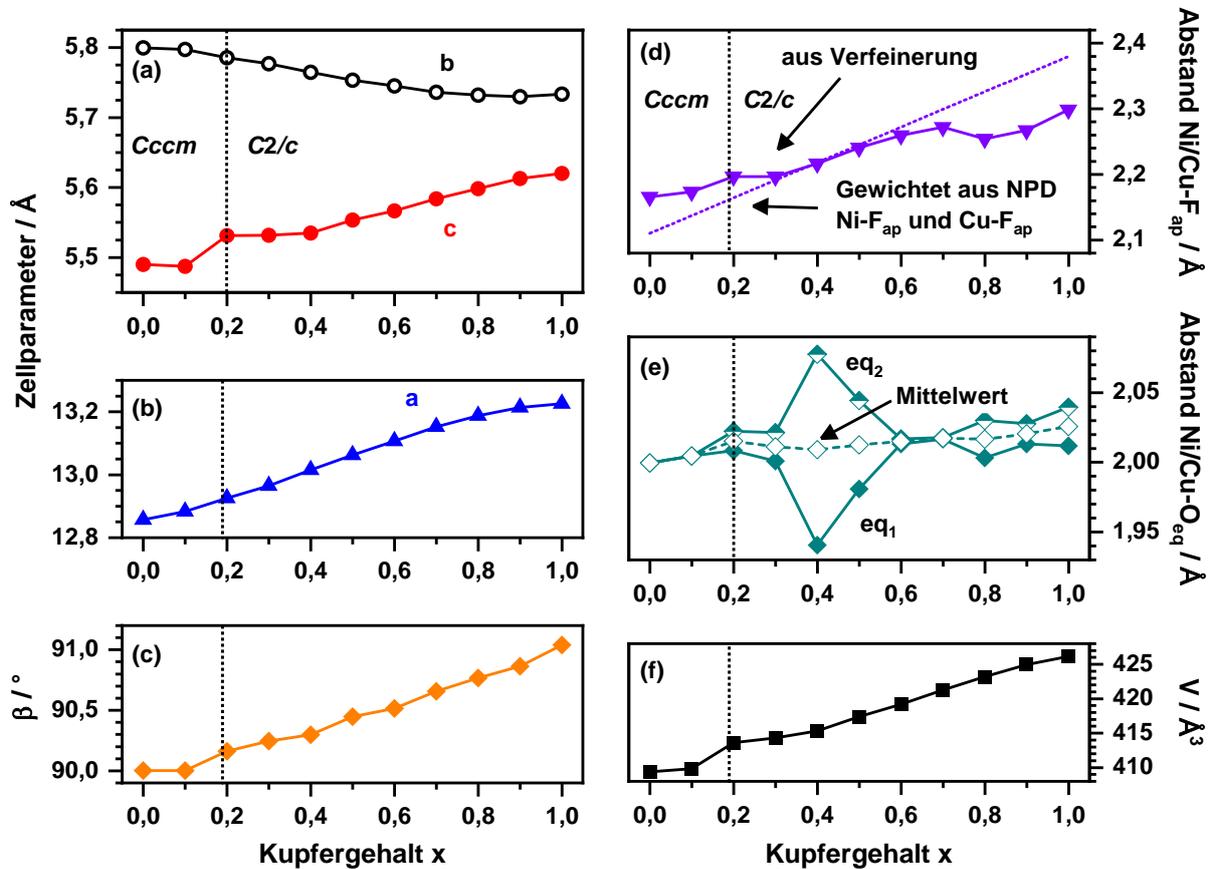


Abbildung 37: Auftragung der Zellparameter (a,b), des monoklinen Winkels β (c), der Oktaederbindungsängen $\text{Ni/Cu-F}_{\text{ap}}$ (d) und $\text{Ni/Cu-O}_{\text{eq}}$ (e) sowie des Zellvolumens (f) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes x für die 2F-Oxyfluoride der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ erhalten durch Rietveld-Verfeinerungen.

Kupfergehalten $x \geq 0,7$ ist eine Verringerung des Zellparameteranstiegs zu erkennen. hier ist davon auszugehen, dass die zusätzliche Verkipplungskomponente in c , welche für die monoklin verzerrte Struktur auftritt, den Platzbedarf kompensiert. Es resultiert ein erhöhter monokliner Winkel β . Zusätzlich kommt es mit steigendem Kupfergehalt zu einer Verringerung der Verzerrung der bc -Ebene, da b mit x kleiner wird und c als Resultat der zusätzlichen Oktaederverkipplung ansteigt. Das Zellvolumen erhöht sich im Gegensatz dazu annähernd linear. Die Substitutionsreihe folgt somit der Vegard'schen Regel. Anhand des mittleren $\text{Ni/Cu-X}_{\text{ap}}$ -Abstandes, welcher in Abbildung 37 (d) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes dargestellt ist, wird die Auswirkung der Substitution des Jahn-Teller-inaktiven Ni^{2+} durch Jahn-Teller-aktives Cu^{2+} deutlich. Diese Bindungslänge wird mit steigendem Kupfergehalt größer, allerdings kommt es im Vergleich zu den Oxiden zu einer stärkeren Abweichung vom erwarteten linearen Verhalten. Es werden darüber hinaus auch insgesamt geringere $\text{Ni/Cu-X}_{\text{ap}}$ -Werte gefunden als es für die Oxide der Fall war. Die stärkere

Abweichung vom linearen Trend ist durch die, im Vergleich zum Oxid, erhöhten Freiheitsgrade der apikalen Position zu erklären ((00z) vs. (xyz)). Der Vergleich der aus den NPD-Daten für $x = 0,8$ ermittelten Abstände ($\sim 2,38 \text{ \AA}$ für Cu-F_{ap} und $\sim 2,09 \text{ \AA}$ für Ni-F_{ap}) mit dem Wert der Röntgenbeugung von $2,25 \text{ \AA}$ verdeutlicht den Fehler dieser Bestimmung. Der anhand des nominellen Kupferhalts gewichtete mittlere Bindungsabstand, berechnet aus den NPD-Werten, ist daher zusätzlich als Orientierung dargestellt. Für die äquatorialen Oktaederabstände (Abbildung 37 (e)) sind die größten Abweichungen vom erwarteten Verhalten zu finden. Vor allem für $x = 0,4$ und $0,5$ existiert eine deutliche Abweichung der beiden unterschiedlichen Bindungslängen und somit zu teilweise deutlich verzerrten Oktaedern. Der Grund hierfür kann in der zuvor aufgeführten, wenig genauen Verfeinerbarkeit der Anionen neben den deutlich schwereren Kationen liegen. Aus dem zusätzlich dargestellten Mittelwert beider Abstände ist dennoch zu erkennen, dass es, im Gegensatz zu den Oxiden, zu einer schwachen Zunahme zwischen $2,00 \text{ \AA}$ und $2,03 \text{ \AA}$ mit steigendem Kupfergehalt kommt.

4.3.3 Strukturelle Charakterisierung der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$

Die Synthese der 3F-Oxyfluoride erfolgte aus derselben Oxid-Substitutionsreihe wie für die zuvor diskutierten 2F-Oxyfluoride. Es wurde jedoch eine größere Menge PVDF (1:1,5 Oxid: CH_2CF_2) eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden durch vorangegangene *in situ* Experimente optimiert, sodass die im Folgenden betrachteten Oxyfluoride für 28 Stunden bei $340 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden.

Bei der Fluoridierung mit der 3F-Phase als Ziel kommt es für alle Ni/Cu-Verhältnisse zur Bildung der entsprechenden Oxyfluoride, was anhand der auf der nächsten Seite in Abbildung 38 dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme deutlich wird. Anhand des Reflexmusters ist ersichtlich, dass eine Synthese der Verbindungen mit tetragonaler Struktur bis zu einem Kupfergehalt von $x = 0,9$ möglich ist. Alle Diffraktogramme ähneln qualitativ in Reflexmuster und -position dem von $x = 0$. Erst für $x = 1$ kommt es zur Ausbildung einer Schulter am (113) Reflex und zur systematischen Aufspaltung einiger Reflexe, welche eine starke Symmetrieeinbidrigung zur triklinen Metrik andeuten, die später genauer diskutiert wird.

Weiterhin konnten für die Verbindungen mit $x = 0,7 - 0,9$ durch eine Reaktionszeiterhöhung um zwei Stunden auf 30 Stunden bei gleicher Temperatur Chargen hergestellt werden, welche eine starke Aufspaltung des (200) Reflex in (200) und (020) aufweisen. Die Diffraktogramme dieser Verbindungen sind zusätzlich in Abbildung 38 dargestellt. Für diese

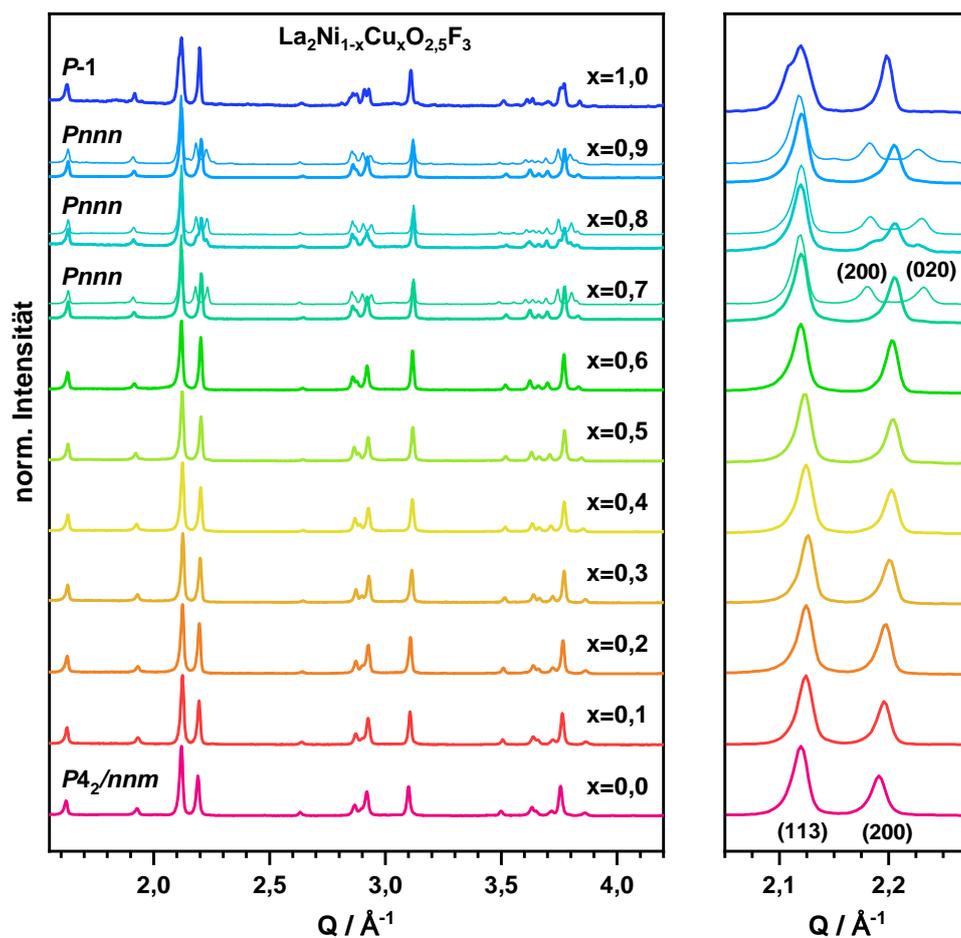


Abbildung 38: Röntgenpulverdiffraktogramme der 3F-Oxyfluoride der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2.5}\text{F}_3$ ($x = 0 - 1$). Vergrößert dargestellt ist der Bereich der intensivsten Reflexe (133) und (200) zwischen $Q = 2.025$ und 2.275 \AA^{-1} .

Zusammensetzungen kommt es somit reaktionszeitabhängig zur Ausbildung einer Struktur mit orthorhombischer Metrik, weshalb im Diffraktogramm der $x = 0,8$ Probe bereits Reflexe beider Strukturen vorliegen. Es existieren im System $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2.5}\text{F}_3$ daher mindestens drei unterschiedlich verzerrte Varianten der K_2NiF_4 -Struktur vor, deren detaillierte Aufklärung im Folgenden anhand von Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktionsdaten vorgenommen wird. Für die Proben mit $x = 0,3, 0,7, 0,9$ und $1,0$ wurden entsprechende kombinierte Datensätze erzeugt, wobei für $x = 0,7$ sowohl eine Probe mit tetragonaler als auch eine Probe mit orthorhombischer Metrik untersucht wurden.

4.3.4 Die tetragonal verzerrte K_2NiF_4 -Struktur mit Raumgruppe $P4_2/nm$

Die Anpassung der Struktur der Oxyfluoride mit $x = 0,3; 0,7$ und $0,9$ im tetragonalen Strukturmodell von $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ (Raumgruppe $P4_2/nm$) führt bei allen drei Kupfergehalten zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Es treten in den Diffraktogrammen weder zusätzliche Reflexe auf, die auf eine Symmetrierniedrigung hindeuten, noch sind Reflexe systematisch ausgelöscht, was auf das Vorliegen einer höher symmetrischen Raumgruppe hinweisen

würde. Analog zur zuvor diskutierten $x = 0,8$ 2F-Verbindung deutete sich in vorläufigen Verfeinerungen auch hier über stark „zigarrenförmige“ anisotrope Auslenkungsellipsoide eine Aufspaltung der apikalen Anionenposition an. Die finale Verfeinerung erfolgte deshalb im Strukturmodell von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ mit aufgespaltenen apikalen Anionenlagen. Alle drei Oxyfluoride konnten mit diesem Strukturmodell angepasst werden und die Ergebnisse dieser Anpassung sind auf den folgenden Seiten in Form von Strukturdaten (Tabelle 11) und als Rietveld-Plots in Abbildung 39 gezeigt. Sowohl für $x = 0,3$ als auch für $x = 0,7$ konnte die zuvor beobachtete Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_4F_2 -Oktaeder eindeutig anhand der deutlich aufgespaltenen apikalen Anionenpositionen (**8m**) bestätigt werden. Genau wie bei den 2F-Oxyfluoriden kommt es hier neben der Erhöhung des Cu-Fap Abstandes zu einer deutlich stärkeren Auslenkung der Spitze der CuO_4F_2 -Oktaeder verglichen mit der Auslenkung der NiO_4F_2 -Oktaederspitzen. Für $x = 0,9$ konnte diese Aufspaltung, trotz des Vorhandenseins stark anisotroper Auslenkungsfaktoren, nicht stabil verfeinert werden.

Im Gegensatz zur apikalen Position deutet sich für die äquatoriale Position (**4g**) keine Aufspaltung an, obwohl die stärkere Verkipfung der CuO_4F_2 -Oktaederspitzen eine kooperative Verkipfung der Oktaederebenen erwarten lassen würden. Es kommt somit zu einer deutlichen Abweichung des Oeq-Cu/Ni-Fap-Winkels von den erwarteten 90° , welche für die Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder stärker ausfällt (z.B. für $x = 0,7$: O2-Ni-F1a: $88,5^\circ$ vs. O2-Cu-F1b = $79,2^\circ$). Der Grund hierfür wird die mit der Jahn-Teller-Streckung einhergehende Kontraktion der äquatorialen Ebene sein, welche einer weiteren Auslenkung der äquatorialen Position (**4g**) entlang z entgegensteht. Basierend auf diesen Strukturverfeinerungen kann die zuvor für die reine Nickelverbindung ($x = 0$) gefundenen Struktur für alle Oxyfluoride mit Ausnahme von $x = 1$ bestätigt werden und es wird anhand eines fehlenden strukturellen Übergangs deutlich, dass die Struktur der 3F-Oxyfluoride eine deutlich höhere Toleranz für eine zusätzlich Oktaederstreckung besitzt als die Strukturvariante der 2F-Oxyfluoride. Dieses Ergebnis ist umso überraschender, da für die 2F-Oxyfluoride schon bereits ab $x = 0,3$ eine Symmetrierniedrigung eintritt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ für $x = 0,3, 0,7$ und $0,9$ in der Raumgruppe $P4_2/nm$ anhand von XRD- (STADI MP) und NPD-Daten (D2B). Die Besetzungszahlen der Ni/Cu-Position wurden auf das nominelle Verhältnis fixiert und die apikale Splitlage F1a/F1b in der Summe auf 1 fixiert. Die Besetzungszahlen aller anderen Positionen wurden zu 1 verfeinert und darum auf diesen Wert fixiert.

$\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$	$x =$	0,3	0,7	0,9		
	$a / \text{Å}$	5,7020(1)	5,6884(2)	5,6887(1)		
	$c / \text{Å}$	12,9961(3)	13,0985(5)	13,0936(3)		
	$\text{Vol} / \text{Å}^3$	422,53(2)	423,85(3)	423,73(2)		
La 8m	x / a	-0,0042(3)	-0,0084(24)	-0,0047(2)		
	y / b	0,0043(3)	0,0084(24)	0,0047(2)		
	z / c	0,3618(6)	0,3608(1)	0,3609(6)		
Ni/Cu 4f	x / a	0	0	0		
	y / b	0	0	0		
	z / c	0	0	0		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,0072(4)	0,0060(5)	0,0044(4)		
O1 (äq) 4d	x / a	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	y / b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	z / c	0	0	0		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,0196(3)	0,0217(2)	0,0280(3)		
O2 (äq) 4g	x / a	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$		
	y / b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	z / c	0,0196(7)	0,0205(7)	0,0200(6)		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,001(2)	0,004(1)	0,002 (2)		
F1a (ap) 8m	x / a	0,0611(10)	0,0409(22)	-		
	y / b	-0,0611(10)	-0,0409(22)	-		
	z / c	0,1606(8)	0,1560(18)	-		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,0261(23)	0,0240(11)	-		
Besetzungsfaktor		0,71	0,33	0		
F1b (ap) 8m	x / a	0,111(3)	0,0936(11)	0,0846(7)		
	y / b	-0,111(3)	-0,0936(11)	-0,0846(7)		
	z / c	0,1685(24)	0,1710(11)	0,1690(5)		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,0261(23)	0,0240(11)	0,0201(7)		
Besetzungsfaktor		0,29	0,67	1		
F2 (int) 4c	x / a	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	y / b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	z / c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,0232(24)	0,0310(29)	0,0337(27)		
O3 (int) 2b	x / a	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$		
	y / b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	z / c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$		
	$\text{Uiso} / \text{Å}^2$	0,024(4)	0,033(6)	0,031(5)		
$R_w / \%$		5,926	8,775	5,842		
χ^2 (NPD+XRD)		2,12	5,99	2,84		
GOF		1,46	2,45	1,69		
Anisotrope Auslenkungsparameter [Å^2]						
La	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
x = 0,3	0,0123	0,0123	0,0082	-0,0064	0,0023	-0,0023
x = 0,7	0,0141	0,0141	0,116	-0,0171	0,0044	-0,0044
x = 0,9	0,0147	0,0147	0,0118	-0,0010	0,0059	-0,0059

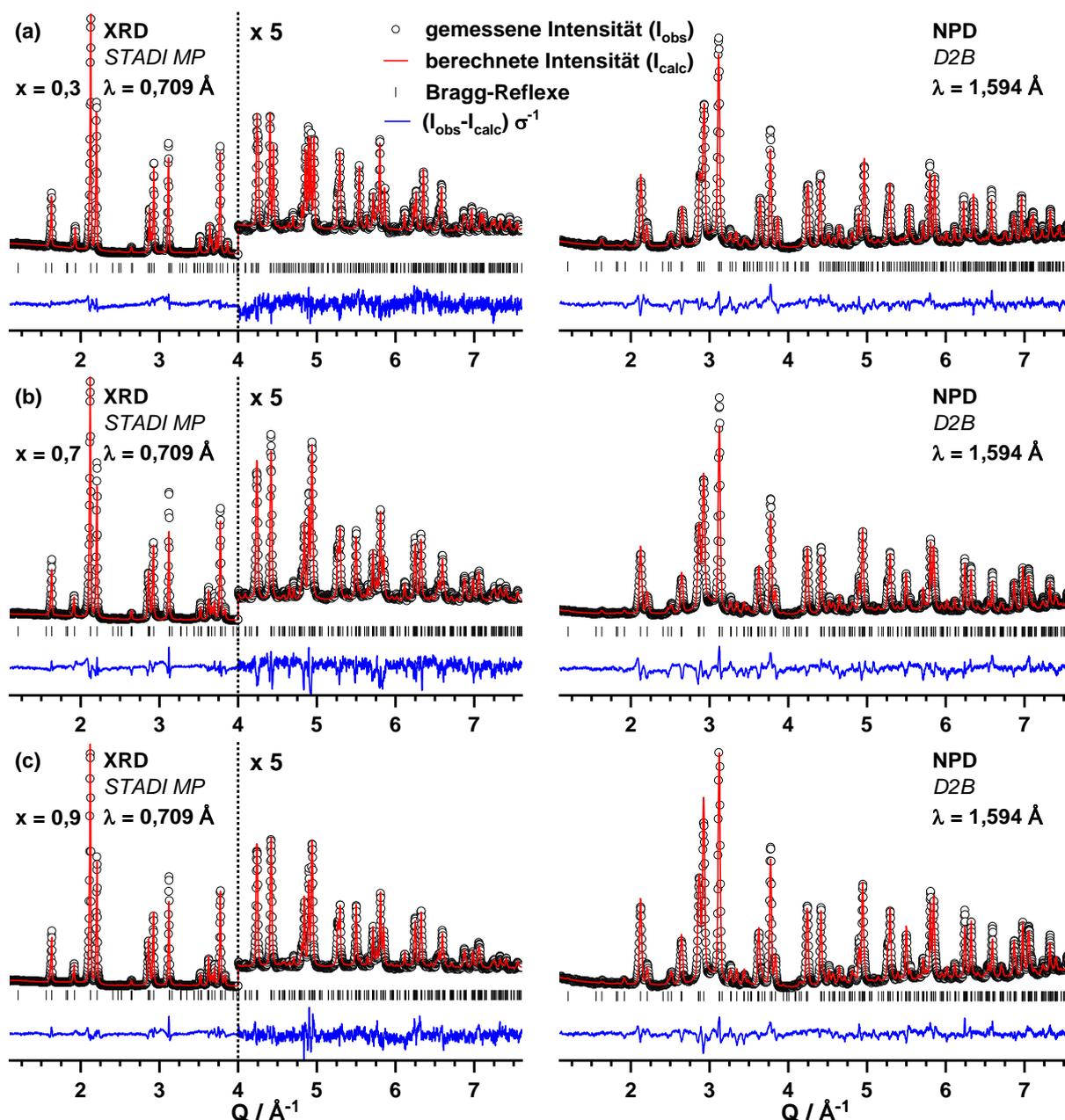


Abbildung 39: Rietveld-Plots der gekoppelten Verfeinerungen von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2.5}\text{F}_3$ ($x = 0,3$ (a), $0,7$ (b); und $0,9$ (c)) auf Basis von XRD- und NPD-Daten in der Raumgruppe $P4_2/nm$. Dargestellt sind sowohl die angepassten Röntgen- (links) als auch die Neutronendiffraktogramme (rechts).

Die Struktur der 3F-Oxyfluoride der übrigen Ni/Cu-Verhältnisse wurde nur auf Basis von Röntgenpulverdiffraktogrammen angepasst. Genau wie für die 2F-Oxyfluoride wurde hierbei nach vorläufigen Versuchen ebenfalls auf eine Aufspaltung der apikalen Position verzichtet. Die angepassten Diffraktogramme, sowie die tabellierten kristallographischen Parameter können der Abbildung A 9 und der Tabelle A 3 im Anhang entnommen werden.

Die Zellparameter, sowie die Bindungslängen der Oktaeder sind in Abbildung 40 dargestellt. Anhand des in Abbildung 40 (c) gezeigten Zellvolumens wird ersichtlich, dass die Änderung des Zellvolumens im Gegensatz zum 2F-Oxyfluorid nicht der Vegard'schen Regel folgt.

Vielmehr kommt es mit steigendem Cu-Gehalt zuerst zu einer Volumenkontraktion bis $x = 0,3$, gefolgt von einer Volumenexpansion bis $x = 0,6$, an welche sich erneut eine Volumenkontraktion anschließt. Die relative Volumenänderung ist darüber hinaus insgesamt deutlich geringer und beträgt im Maximalfall etwa $-0,9\%$ für $x = 0,3$. Dieser Befund stellt einen gravierenden Unterschied zu den 2F-Oxyfluoriden dar, bei welchen eine Ni/Cu-Substitution zu einer annähernd linearen Vergrößerung der Elementarzelle von $\sim 5\%$ führt. Beim Betrachten der Zellparameter a und c wird die Ursache für diese stark anisotrope Volumenänderung ersichtlich. Während Parameter a mit steigendem Kupfergehalt annähernd linear abnimmt, weist c einen stark s-förmigen Verlauf auf, mit einem Minimum bei $x = 0,1 - 0,2$ und einem Maximum bei $x = 0,8$. Die Differenz zwischen beiden Maxima beträgt $0,124\text{ \AA}$. Dies entspricht etwa $1/3$ der Änderung der langen Achse ($0,370\text{ \AA}$) der 2F-Oxyfluoride. Hingegen findet sich eine lineare Abnahme von a . Der Grund hierfür liegt in der Verringerung des mittleren äquatorialen Bindungsabstands der Oktaeder durch die Jahn-Teller-Streckung (vgl. Abbildung 40 (e)).

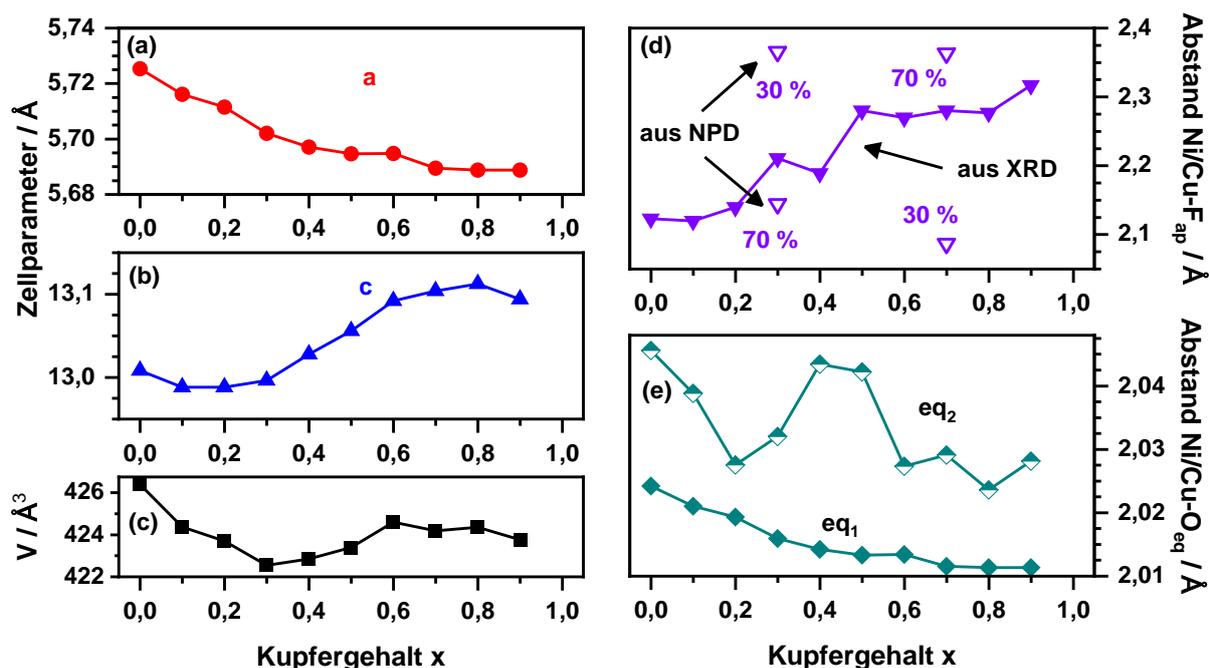


Abbildung 40: Auftragung der Zellparameter (a,b), des Zellvolumens (c) sowie der Oktaederbindungsängen Ni/Cu-F_{ap} (d) und Ni/Cu-O_{eq} (e) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes x für die 3F-Oxyfluoride mit $x \leq 0,9$ der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$, erhalten durch Rietveld-Verfeinerungen.

Die mittlere Ni/Cu-F_{ap} -Bindungslänge nimmt hingegen mit fortschreitender Cu-Substitution zu. Hier wäre daher auch eine entsprechende Zunahme von c zu erwarten. Allerdings erfolgt die Aufspaltung der F_{ap} -Position nicht entlang derselben Bindungsachse und die kupferhaltigen Oktaeder sind stärker gekippt als die Ni-Oktaeder, sodass der zusätzliche Platzbedarf dieser Oktaeder entlang c durch die Kippung entlang $[110]$ reduziert wird.

4.3.5 Die orthorhombische K_2NiF_4 -Struktur von $x = 0,7 - 0,9$ mit Raumgruppe $Pnmm$

Die Aufklärung der für $x = 0,7 - 0,9$ beobachteten orthorhombischen Strukturvariante erfolgt am Beispiel von $x = 0,7$. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, da in dieser Probe der Anteil von $La(OF)$, welches als Zersetzungsprodukt bei der Synthese dieser Verbindungen mit orthorhombischer Struktur entsteht, am geringsten ist. Dass $La(OF)$ ein Zersetzungsprodukt darstellt, wird im späteren Kapitel 4.3.8 erläutert, welches sich mit der thermischen Stabilität der Oxyfluoride beschäftigt. Als Strukturmodell wurde eine Strukturvariante mit der Raumgruppe $Pnmm$ verwendet, welche eine translationengleiche Untergruppe von $P4_2/nmm$ darstellt und ein ähnliches Oktaederverkippungsmuster ermöglicht. Die Zuweisung von O/F zu den entsprechenden Positionen erfolgte aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit analog zu $La_2NiO_{2,5}F_3$. Der Rietveld-Plot der Anpassung in $Pnmm$ ist für die XRD- und NPD-Daten in Abbildung 41 dargestellt.

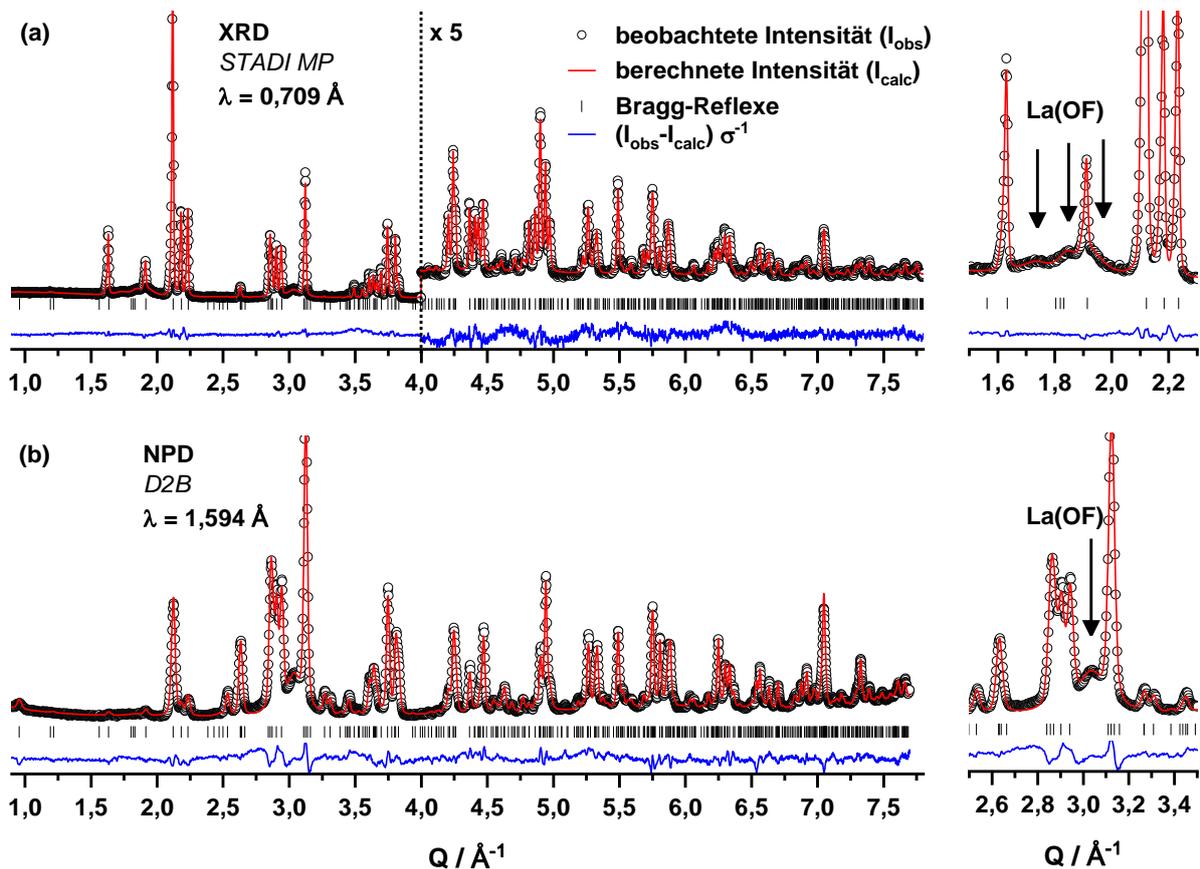


Abbildung 41: Rietveld-Plots der Strukturverfeinerung von $La_2Ni_{0,3}Cu_{0,7}O_{2,5}F_3$ in der Raumgruppe $Pnmm$ anhand von Röntgen- (a) und Neutronenpulverdiffraktionsdaten (b). Vergrößert dargestellt ist der Bereich in dem die (stark verbreiterten) $La(OF)$ -Reflexe auftreten.

An dieser Stelle sei auf die vier Untergrundreflexe bei $Q = 1,73 \text{ \AA}^{-1}$, $1,89 \text{ \AA}^{-1}$, $1,91 \text{ \AA}^{-1}$ und $3,03 \text{ \AA}^{-1}$ hingewiesen. Hierbei handelt es sich um Reflexe von $La(OF)$, mit nicht näher definiertem Fluorgehalt, die aufgrund ihrer starken Verbreiterung nicht sinnvoll anzupassen

sind, weshalb für die Anpassung auf die Beschreibung durch Untergrundreflexe zurückgegriffen wurde. Anhand des Differenzplots wird deutlich, dass die Anpassung im gewählten Strukturmodell erfolgreich ist und keine unangepassten Reflexe vorliegen. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt. Analog zu den vorherigen Beobachtungen für tetragonale 3F-Oxyfluoride mit unterschiedlichen Ni/Cu-Verhältnissen wurde auch hier nach Betrachtung der Differenz-Fourier-Karte die apikale Anionenposition als aufgespaltene Lage verfeinert. Die Verfeinerung ergibt, wie auch für die tetragonale Modifikation, zwei Lagen, von denen eine einen deutlich größeren Ni/Cu- F_{ap} -Abstand besitzt (2,22 Å vs. 2,47 Å). Die Besetzungszahlen dieser aufgespaltene Position spiegeln, im Gegensatz zu denen der tetragonalen Modifikation, allerdings nicht exakt das Ni/Cu-Verhältnis von 30/70 wieder. Vielmehr kommt es zu einer nahezu 50/50-Besetzung beider Positionen. Eine Fixierung der Besetzungszahlen auf 30/70 resultiert in einer leichten Steigerung der Gütefaktoren (χ : 3,91 und R_w : 4,67). Eine mögliche Erklärung für eine Unterrepräsentation der Jahn-Teller-gestreckten Oktaeder wäre das Vorliegen von Cu^{+1}/Cu^{3+} in der Verbindung, was zu einer Verringerung der Jahn-Teller-aktiven Kationen führen würde. Eine Bestätigung dieser Annahme wäre durch die genaue Kenntnis der Oxidationszustände der in Probe enthaltenen Kationen möglich. Bestrebungen zur Bestimmung dieser Oxidationszustände sollten zukünftig anhand von XANES- und XPS-Untersuchungen durchgeführt werden. Auch eine der drei interstitiellen Anionenpositionen ist nicht vollständig besetzt, sodass der Besetzungsfaktor der **2a** Position hier auf ca. 50 % konvergiert. Die Unterbesetzung dieser Position, welche in der tetragonalen Struktur mit Fluor besetzt ist, steht sehr wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Bildung von La(OH) als Zersetzungsprodukt. Eine Verfeinerung der Kationenbesetzungszahlen liefert weder für La noch für Ni/Cu eine Abweichung von einer vollen Besetzung, weshalb anzunehmen ist, dass die Probe neben La(OH) auch Ni/Cu-Oxide in amorpher Form enthält. Um eine höhere Symmetrie der Elementarzelle auszuschließen, wurde die Datenanpassung auch mit dem orthorhombischen Strukturmodell der 2F-Struktur mit der Raumgruppe *Cccm*, sowie in der orthorhombisch verzerrten Struktur von La_2CuO_4 (RG: *Bmab*) vorgenommen. Diese Verfeinerungen ermöglichten nicht die vollständige Anpassung aller Reflexe, was das Vorliegen der primitiven Elementarzelle bestätigt. Die hier vorliegende orthorhombische Verzerrungsvariante der K_2NiF_4 -Struktur mit der Raumgruppe *Pnnn* wurde zuvor, ebenso wie die tetragonale Struktur von $La_2NiO_{2,5}F_3$ theoretisch für apikal anionensubstituierte $n = 1$ RP-Verbindungen vorhergesagt.⁹⁴ Bisher waren allerdings keine Ruddlesden-Popper-Verbindungen mit dieser Raumgruppe bekannt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{O}_{2,5}\text{F}_{3-x}$ in der Raumgruppe $Pn\bar{m}n$ anhand von XRD- (STADI MP) und NPD-Daten (D2B).

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]
La	8m	1	-0,0104(2)	-0,0059(5)	0,3603(6)	0,0145(3)
Ni/Cu	4f	0,3/0,7	0	0	0	0,0117(2)
O1 (äq)	4k	1	¼	¼	-0,0141(6)	0,0101(8)
O2 (äq)	4l	1	¾	¼	0,0186(6)	0,0109(7)
F1a (ap)	8m	0,457(5)	0,1222(6)	-0,1125(14)	0,1740(3)	0,0233(8)
F1b (ap)	8m	0,543(5)	0,0860(11)	0,0174(13)	0,1650(5)	0,0233(8)
F2 (int)	2a	0,52(1)	¼	¼	¼	0,0153(6)
O3 (int)	2b	1	¾	¼	¼	0,0153(6)
F3 (int)	2c	1	¾	¾	¼	0,0152(6)

$a = 5,7541(1) \text{ \AA}$ $b = 5,6221(1) \text{ \AA}$ $c = 13,1262(2) \text{ \AA}$
 $V = 424,6(1) \text{ \AA}^3$ $R_w = 4,505$ $\chi^2(\text{NPD+XRD}) = 3,63$ $\text{GOF} = 1,90$

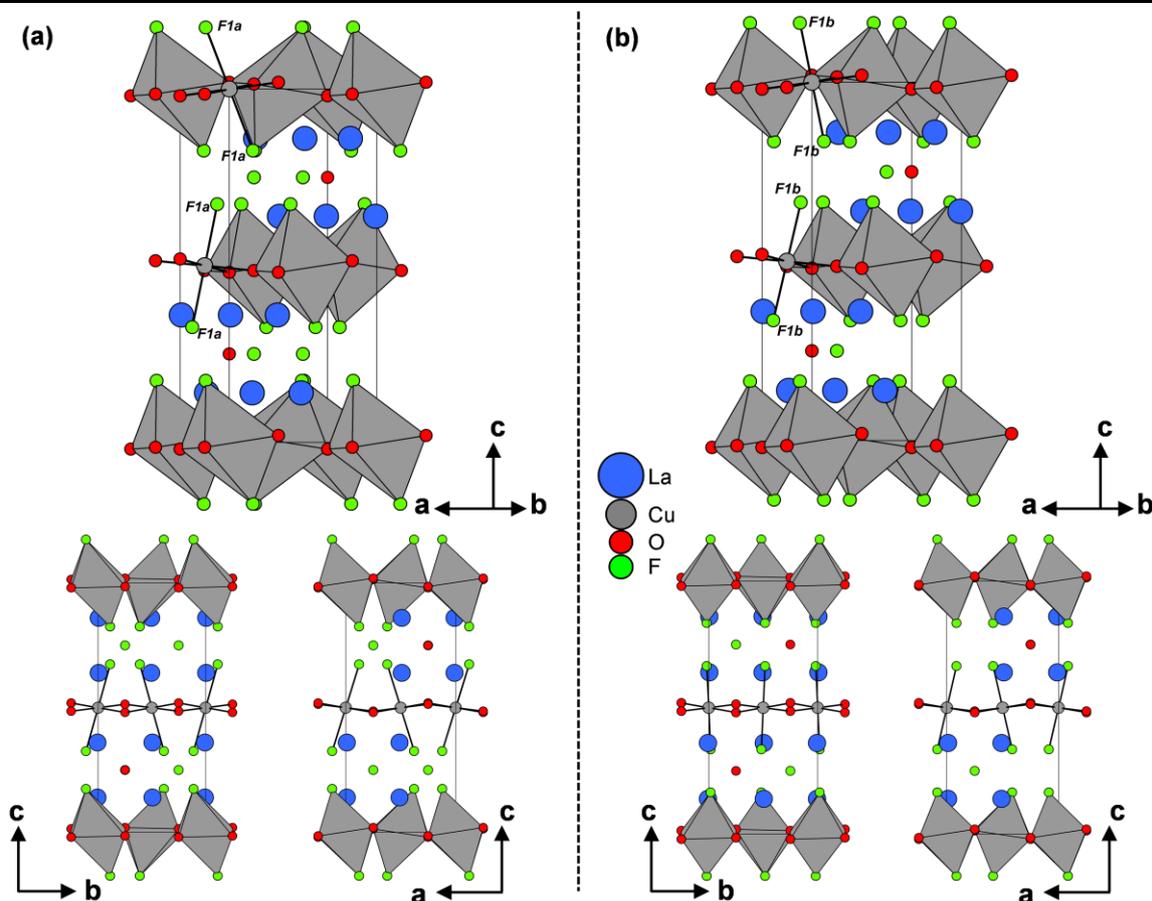


Abbildung 42: Elementarzelle von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ in der orthorhombisch verzerrten Variante mit Raumgruppe $Pn\bar{m}n$. Dargestellt sind die zwei Varianten der $\text{CuO}_4(\text{F}_{\text{ap}})_2$ -Oktaeder aufgrund der aufgespaltenen Anionenposition. In (a) ist die Struktur mit ausschließlich F1a Positionen und in (b) mit F1b Positionen jeweils mit Blickrichtung entlang $[130]$, $[100]$ und $[010]$ dargestellt.

Es ist anhand der Besetzungszahlen denkbar, dass sich die globale Struktur der untersuchten Verbindung aus einer statistischen Verteilung von zwei unterschiedlichen lokalen Strukturen zusammensetzt. Diese beiden Strukturen, eine mit $\text{Ni/CuO}_4(\text{F1a})_2$ - und eine mit $\text{Ni/CuO}_4(\text{F1b})_2$ -Oktaedern sind in Abbildung 42 dargestellt. Die apikale Anionenposition

dieser orthorhombischen Modifikation unterscheidet sich im Gegensatz zu den Split-Positionen der tetragonalen 3F-Struktur deutlich in ihren Atomkoordinaten, was zu zwei stark unterschiedlichen Gesamtstrukturen führt. Die Position F1a spiegelt in ihren Atomkoordinaten in etwa die Position der tetragonalen Struktur ($8m$ ($x, -x, z$)) wieder. Die F1a-Oktaeder besitzen somit das gleiche Verkippungsschema, wie die Oktaeder der tetragonalen 3F-Struktur. Die zweite apikale Position (F1a) besitzt eine ähnliche x-Koordinate, allerdings ist die Abhängigkeit $y = -x$ der tetragonalen 3F-Struktur deutlich aufgehoben. Diese F1b-Position besitzt die Koordinaten (0,0860, 0,0174, 0,1650). Es kommt somit zu einem Wegfall der Oktaederverkippung entlang (110) hin zu einem Verkippungsschema mit deutlicher Auslenkung entlang a wie es für die orthorhombische Modifikation der 2F-Oxyfluoride auftritt. Deutlich werden die unterschiedlichen Verkippungsmuster in Abbildung 42 durch die Blickrichtung entlang [100] und [010].

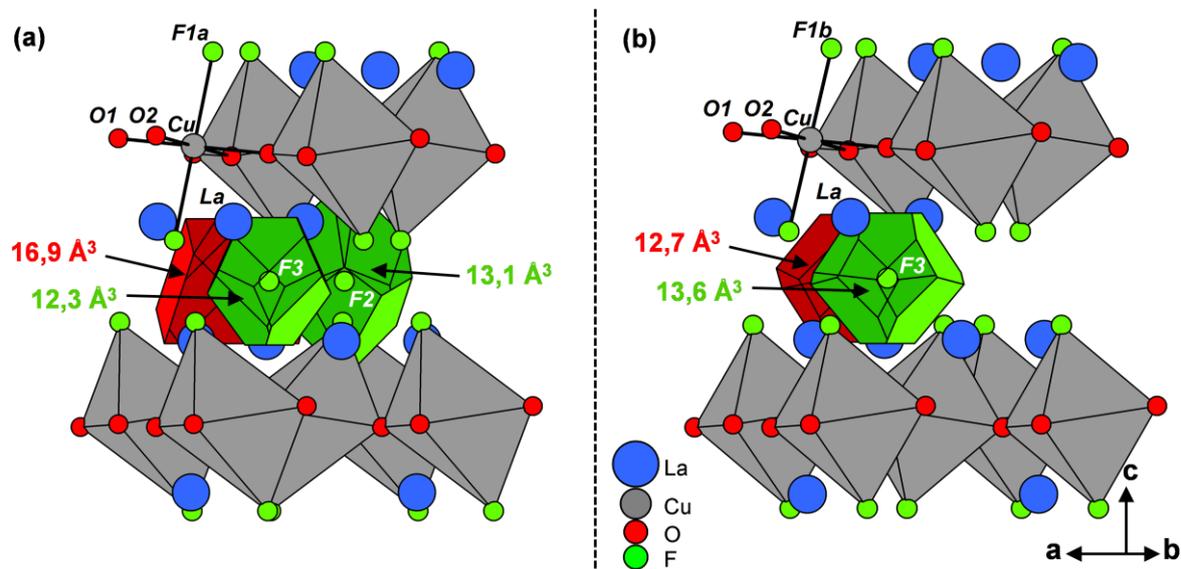


Abbildung 43: Detailansicht der Zwischengitterlage der beiden Strukturvarianten der orthorhombischen Elementarzelle von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}\text{O}_{2,5}\text{F}_3$. In (a) sind ausschließlich die apikalen F1a- und in (b) die F1b-Positionen als besetzt angenommen. Zusätzlich sind die Voronoi-Polyeder der besetzten Zwischengitterpositionen eingezeichnet.

Die unterschiedlich verzerrten Strukturen spiegeln sich in den Besetzungszahlen der Zwischengitterpositionen ($2a$, $2b$, $2c$) wieder. Während die $2b$ - und $2c$ -Position vollständig besetzt sind, konvergiert die Besetzungszahl der $2a$ -Position auf 50%. In den Ausschnitten der jeweiligen Strukturen ist daher in Abbildung 43 (a) die 3F-analoge Struktur mit F1a-Oktaedern und $\frac{3}{4}$ -Zwischengitterbesetzung und in Abbildung 43 (b) die 2F-analoge Struktur mit F1b-Oktaedern und der halb besetzten Zwischengitterlage dargestellt. In den Pulverdiffraktogrammen treten keine Überstruktureflecke auf, welche auf eine langreichweitige Ordnung der unterschiedlichen Oktaeder in der Elementarzelle schließen lassen würden, sodass von einer statistischen Verteilung dieser Oktaeder ausgegangen werden

muss. Die Gesamtstruktur setzt sich somit zu gleichen Teilen aus Bereichen mit 2F-Struktur und Bereichen der 3F-Struktur zusammen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für die hier vorgestellte Strukturlösung durch weitere Charakterisierungsmethoden (z.B. ^{19}F -MAS-NMR, HRTEM; PDF) nähere Informationen zur lokalen und globalen Struktur in zukünftigen Arbeiten gewonnen werden sollten.

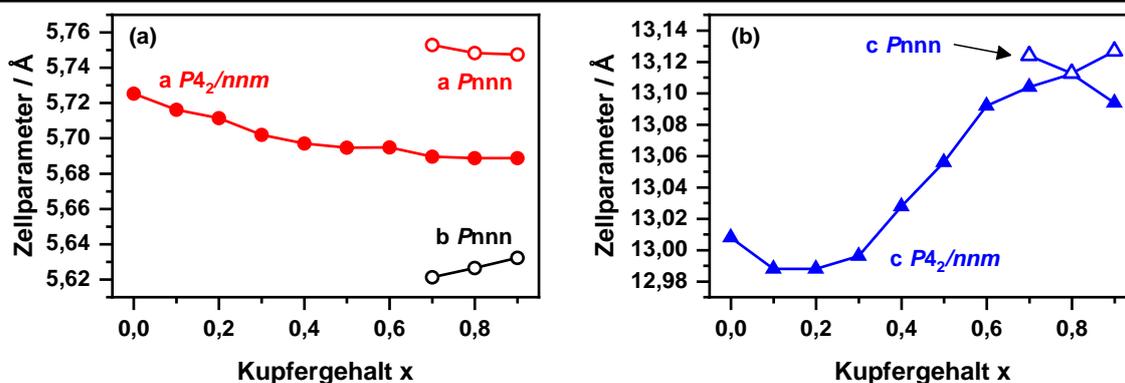


Abbildung 44: Vergleich der Zellparameter a, b (a) und c (b) der 3F-Oxyfluoride der orthorhombischen Modifikation (offene Symbole) mit den Zellparametern der Oxyfluoride der tetragonalen Modifikation (geschlossene Symbole).

Die gezielte Herstellung der Oxyfluoride mit dieser orthorhombischen Strukturvariante ist für $x = 0,7 - 0,9$ möglich gewesen, und die Zellparameter dieser Verbindungen sind in Abbildung 44 im Vergleich zur tetragonalen Struktur dargestellt. Es wird deutlich, dass die orthorhombische Aufspaltung bei annähernd konstantem Zellvolumen erfolgt, der Mittelwert aus a und b entspricht in etwa dem Zellparameter a der tetragonalen 3F-Struktur. In mehreren *in situ* Temperexperimenten konnten die orthorhombischen Verbindungen aus den tetragonalen Oxyfluoriden mit $x = 0,7 - 0,9$ erzeugt werden. Hierzu waren Haltezeiten von wenigen Minuten bei 360 °C für $x = 0,9$ bis zu zwei Stunden für $x = 0,7$ nötig. Selbst für $x = 0,6$ konnte *in situ* die orthorhombische Modifikation aus der tetragonalen Struktur erzeugt werden, allerdings war dazu eine vergleichbar lange Haltezeit von 8 Stunden bei 360 °C nötig. Es deutet sich an, dass es sich bei der orthorhombischen Modifikation um ein Zersetzungsprodukt handelt, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund der durch $\text{La}(\text{OF})$ -Bildung teilweise entvölkerten interstitiellen Anionenpositionen gebildet wird. Eine genauere Betrachtung der thermischen Stabilität der 3F-Oxyfluoride sowie der Zersetzungsreaktion wird daher in einem späteren Kapitel aufgegriffen.

4.3.6 Die triklone Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$

Die dritte strukturelle Modifikation, welche für die 3F-Oxyfluoride des $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ -Systems auftritt, ist die Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{2+x}\text{F}$. Diese Verbindung wurde, ebenso wie die tetragonalen Mitglieder der Substitutionsreihe ($x = 0,0 - 0,9$), aus einem Reaktionsgemisch

von La_2CuO_4 und PVDF im Verhältnis 1:1,5 bei 340°C gewonnen. Die genaue Anionenstöchiometrie wurde bisher nicht untersucht, weshalb die Summenformel an die Formel der anderen vollständig fluoridierten Verbindungen angelehnt ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Verbindung ebenso geringe Mengen $\text{La}(\text{OF})$ als Zersetzungsprodukt enthält und die genaue Analyse des Anionengehaltes in zukünftigen Untersuchungen durchgeführt werden sollte. Für eine $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ Probe wurde ein Neutronenpulverdiffraktogramm aufgenommen, auf dessen Basis an dieser Stelle eine vorläufige strukturelle Betrachtung durchgeführt werden soll.

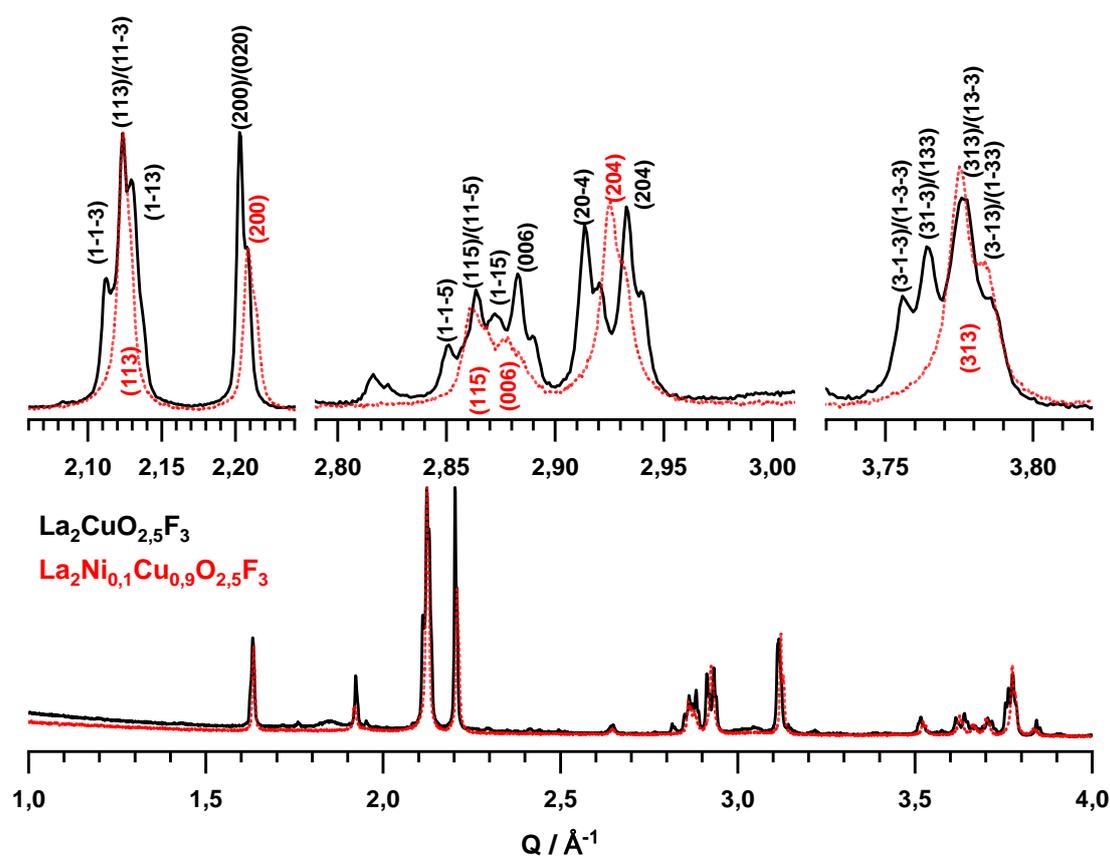


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ (rot) und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ (schwarz), sowie vergrößerte Darstellung einiger Reflexe und deren Miller Indices zur Verdeutlichung der für $x = 1$ auftretenden Symmetrierniedrigung von tetragonal zu triklin.

Wie zu Beginn des Kapitels 4.3.3 bereits festgestellt, kommt es bei der rein kupferhaltigen Probe, im Vergleich zu den restlichen 3F-Oxyfluoriden mit tetragonaler Einheitszelle, zur Aufspaltung einzelner Reflexe. Einige solcher Reflexe sind zur Verdeutlichung in Abbildung 45 im Vergleich zum tetragonalen Oxyfluorid mit $x = 0,9$ dargestellt. Anhand des (113) Hauptreflexes wird beispielsweise deutlich, dass im Gegensatz zum 2F-Oxyfluorid hier nicht nur eine monokline Aufspaltung in (113) und (1-13) vorliegt, welche zu einem Duplett führen würde, es kommt vielmehr zur Bildung eines Reflex-Triplets, welches durch eine triklone Verzerrung der Elementarzelle bedingt wird. Natürlich wäre eine solches

Reflexmuster auch durch das Vorliegen einer zweiten monoklinen Phase neben der tetragonalen 3F-Struktur möglich, allerdings wäre in diesem Fall die ebenfalls gezeigte Aufspaltung des (204) Reflexes in (20-4) und (204) nicht in der vorliegenden Gestalt zu beobachten. Eine analoge Aufspaltung in (204) und (024) müsste mit stark unterschiedlichen Zellparametern für a und b verknüpft sein, was z.B. eine deutliche Aufspaltung des (200) Reflexes bedingen würde. Dieser Reflex ist allerdings nicht aufgespalten, weshalb eine triklone Elementarzelle mit $a \approx b$ vorliegen muss. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Abakumov et al. in ihrem Artikel zur Anionenordnung in mit XeF_2 bei 250°C fluoridiertem La_2CuO_4 ein Diffraktogramm zeigen, welches dem hier abgebildeten sehr ähnlich ist.¹¹⁹ Die Autoren interpretieren die vorliegende Struktur als tetragonale K_2NiF_4 Struktur, mit unterschiedlich stark verbreiterten Reflexen, was der Auflösung des Diffraktogramms geschuldet sein mag. Allerdings ist auch für den von den Autoren als (114) indizierten Reflex eine deutliche Aufspaltung analog zu der hier beobachteten Aufspaltung von (204) zu erkennen, weshalb ihre Interpretation nicht zutreffen kann.

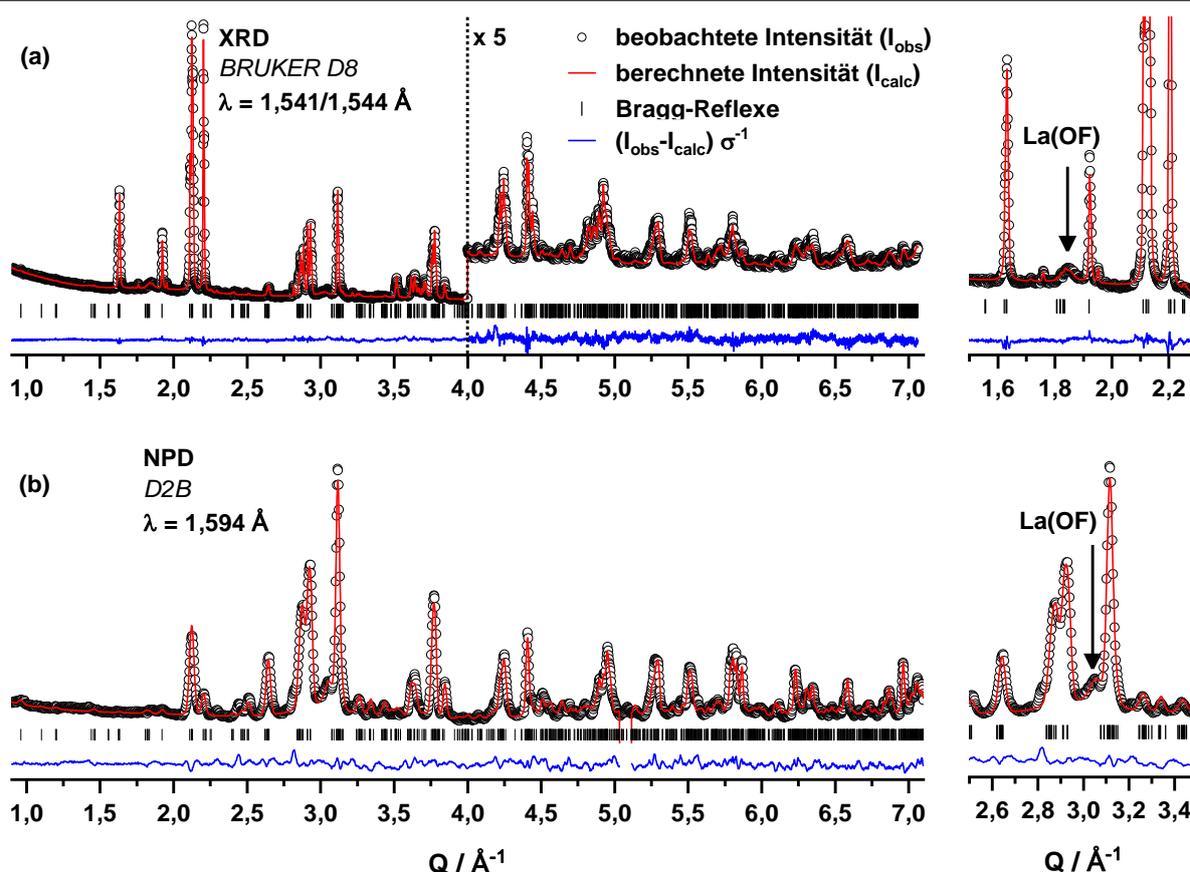


Abbildung 46: Rietveld-Plot der Strukturverfeinerung von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ anhand von XRD- (a) und NPD-Daten (b). Vergrößert dargestellt ist der Bereich der La(OF) Hauptreflexe.

Die Strukturverfeinerung für $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ wurde anhand von XRD- und NPD-Daten sowohl in einem Strukturmodell der Raumgruppe $P1$ als auch in $P\bar{1}$ durchgeführt und die Differenzplots der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ in $P\bar{1}$ sind in Abbildung 46

dargestellt. Es konnten erwartungsgemäß in beiden Raumgruppen erfolgreiche Verfeinerungen durchgeführt werden. Nachdem bei der Verfeinerung der Anionenbesetzungszahlen die Besetzung der apikalen F4 Position(2i) in $P\bar{1}$ auf 75 % konvergiert und dieser Wert in $P1$ für die beiden entsprechenden im Rahmen des Fehlers inversionssymmetrischen Positionen ebenso 75% erreicht, wurde als Strukturmodell das mit der höher symmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ gewählt. Die aus den Anpassungen erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ anhand von XRD-(STADI MP) und NPD-Daten (D2B).

Atom	Wyckoff Position	Besetzungsfaktor	x/a	y/b	z/c	Uiso [\AA^2]
La1	2i	1	0,5226(10)	0,0208(9)	0,6402(5)	0,0018
La2	2i	1	0,9767(10)	0,5149(9)	0,3648(5)	0,0068
La3	2i	1	0,4936(13)	0,5153(10)	0,1405(6)	0,0034
La4	2i	1	0,9901(14)	1,0053(11)	0,1379(6)	0,0181
Cu1	1c	1	0	1/2	0	0,0055
Cu2	1d	1	1/2	0	0	0,0055
Cu3	1b	1	0	0	1/2	0,0055
Cu4	1h	1	1/2	1/2	1/2	0,0055
O1 (äq)	2i	1	0,231(5)	0,745(5)	0,0135(21)	0,0177
O2 (äq)	2i	1	0,216(5)	0,764(5)	0,4921(17)	0,0115
O3 (äq)	2i	1	0,746(5)	0,756(6)	0,4858(18)	0,0148
O4 (äq)	2i	1	0,731(5)	0,742(6)	0,0178(20)	0,0224
F1 (ap)	2i	0,98(4)	0,561(4)	0,904(5)	0,8225(14)	0,0261
F2 (ap)	2i	0,94(5)	0,390(5)	0,388(5)	0,3288(20)	0,0261
F3 (ap)	2i	1,10(5)	0,046(4)	0,066(3)	0,3395(15)	0,0261
F4 (ap)	2i	0,75(4)	0,076(5)	0,362(5)	0,1624(19)	0,0215
F5 (int)	2i	0,90(4)	0,266(5)	0,762(6)	0,7337(20)	0,0196
F6 (int)	2i	1,06(5)	0,206(4)	0,723(4)	0,2236(12)	0,0259
O5 (int)	2i	1,02(4)	0,707(4)	0,771(6)	0,2464(23)	0,0250
$a = 5,7095(1) \text{\AA}$ $b = 5,7093(1) \text{\AA}$ $c = 13,0850(2) \text{\AA}$ $\alpha = 89,65(1)^\circ$ $\beta = 90,42(1)^\circ$ $\gamma = 90,08(3)^\circ$ $V = 426,51(1) \text{\AA}^3$ $Rw = 5,116$ $\chi^2 (\text{NPD}+\text{XRD}) = 1,19$ $\text{GOF} = 1,09$						

In den Diffraktogrammen treten nur wenige unangepasste Reflexe auf, welche teilweise einer Verunreinigung durch La(OF) zugeordnet werden können. Diese Reflexe wurden durch Untergrundreflexe angepasst. Weitere, deutlich schärfere Reflexe die in den XRD-Daten bei $1,7 \text{\AA}^{-1}$ und $1,9 \text{\AA}^{-1}$ auftreten und ebenso nicht zum Oxyfluorid gehören, konnten keiner bisher bekannten Struktur zugeordnet werden und bleiben daher unindiziert. Die Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ ist in Abbildung 47 dargestellt und ähnelt stark der Struktur der tetragonalen 3F Nickel-Verbindung. Allerdings kommt es für die zum Teil stark gestreckten CuO_4F_2 -Oktaeder einer Perowskitschicht neben der Verkippung in [110] Richtung zu einer zusätzlichen schwachen Verkippung in [-110] Richtung. Allerdings sind die Oktaeder unterschiedlich stark

gestreckt, was zu großen Unterschieden in den in Tabelle 14 aufgeführten Cu-F_{ap}-Abständen führt. Hierbei ist auffällig, dass einer der vier Oktaeder einen mit 2,115 Å deutlich geringeren apikalen Bindungsabstand aufweist als die restlichen drei.

Tabelle 14: Bindungslängen- und Winkel der CuO₄F₂-Oktaeder in La₂CuO_{2,5}F₃ (P $\bar{1}$).

Zentralatom	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Cu-O _{äq} [Å]	1,949 [2x] 2,082 [2x]	1,974 [2x] 2,102 [2x]	1,838 [2x] 1,982 [2x]	2,079 [2x] 2,214 [2x]
Cu-F _{ap} [Å]	2,295 [2x]	2,409 [2x]	2,115 [2x]	2,4457 [2x]
O _{äq1} -Cu-O _{äq2}	89,3 °	87,9 °	88,3 °	89,3 °
O _{äq1} -Cu-F _{ap}	75,2 °	80,8 °	83,1 °	73,5 °
O _{äq2} -Cu-F _{ap}	87,9 °	88,3 °	89,0 °	87,4 °
Oktaederstreckung	13 %	15,4%	9,6%	12,2%

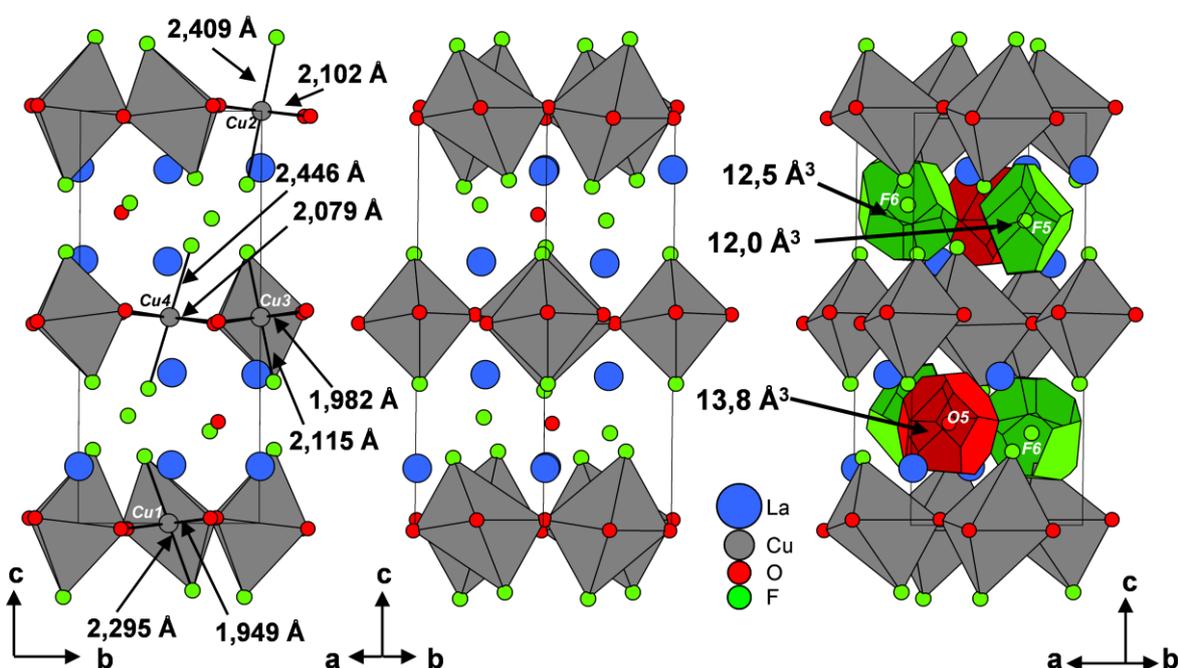


Abbildung 47: Darstellung der Elementarzelle von La₂CuO_{2,5}F₃ mit der Raumgruppe P $\bar{1}$ entlang unterschiedlicher Blickrichtungen [100], [110] bzw. [130]. Es sind die einzelnen Bindungsabstände der CuO₄F₂-Oktaeder aufgeführt ebenso rechts die Volumina der Voronoi-Polyeder der besetzten Zwischengitterplätze.

Eine Verringerung der Jahn-Teller-Verzerrung wäre durch die partielle Reduktion bzw. Oxidation von Cu²⁺ zu Cu⁺ bzw. Cu³⁺ möglich, weshalb anzunehmen ist, dass die Gesamtoxidationsstufe von Kupfer in dieser Verbindung von +2 abweicht. Aufgrund der reduktiven Natur der Fluoridierung mit PVDF ist die mittlere Oxidationsstufe wahrscheinlich geringer als +2. Diese Vermutung wird durch die teilweise Entvölkerung der apikalen F4-Position (2*i*), welche etwa zu ¾ besetzt ist, gestützt. Für eine abschließende Bestätigung dieser Annahme ist neben der Bestimmung der exakten Anionenstöchiometrie somit auch eine genaue Bestimmung der Kupferoxidationsstufe notwendig. In Zukunft ist die Anwendung komplementärer Analysemethoden wie ¹⁹F-NMR zur Identifikation der

unterschiedlichen Anionenplätze wünschenswert. Es sei allerdings an dieser Stelle festgehalten, dass es sich bei $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ um den bisher am stärksten fluoridierten Vertreter des La_2CuO_4 -Systems handelt.

4.3.7 *In situ* Betrachtung der Fluoridierung von La_2CuO_4

Inspiziert von den zuvor vorgestellten Ergebnissen zur Reaktionsverfolgung der Fluoridierung von La_2NiO_4 , die gezeigt haben, dass sich die isotherme Röntgenbeugung mit einem konventionellen (Labor)Röntgenpulverdiffraktometer sehr gut eignet, neue teilfluoridierte Reaktionsintermediate auszumachen und zu isolieren, wurden auch die Bildungsreaktionen der beiden Cuprat-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ durch entsprechende Experimente untersucht. Hierbei wurden analog zu den nickelhaltigen Verbindungen La_2CuO_4 :PVDF-Gemische im Verhältnis 1:1 und 1:1,5 in Kapillaren zur Reaktion gebracht und die Reaktion in Schritten von 15 Minuten verfolgt. Durch diese Experimente konnten zwei Bildungsintermediate identifiziert werden, welche im Folgenden qualitativ vorgestellt werden.

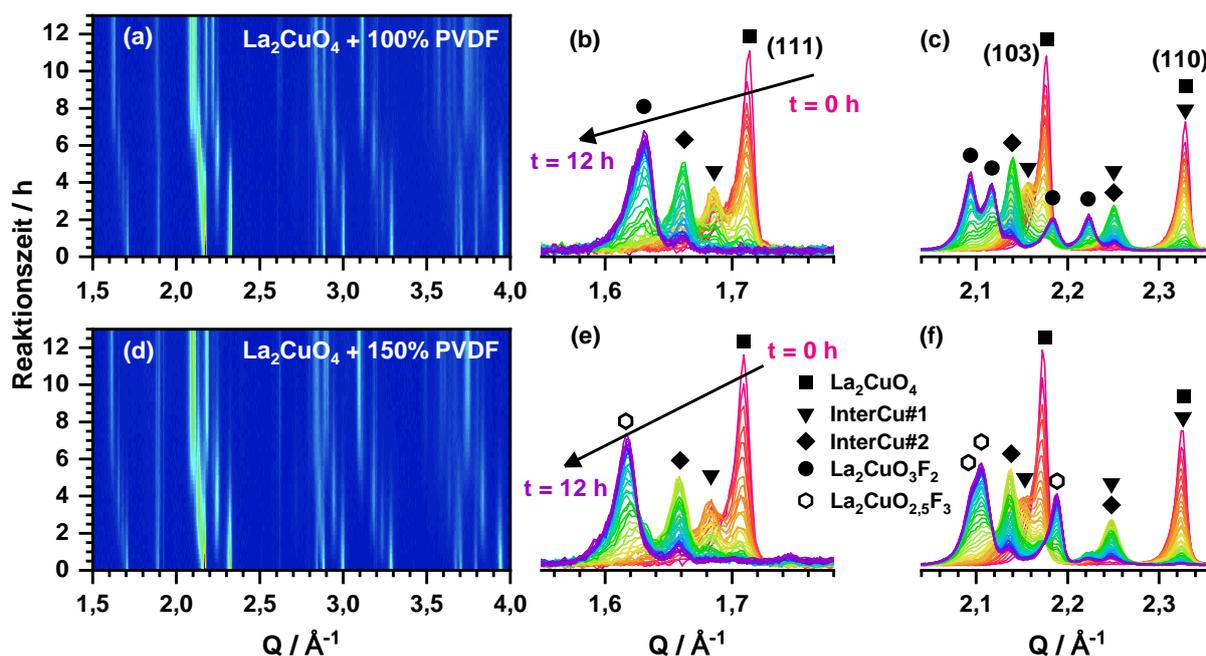


Abbildung 48: Konturplots der isothermen Röntgenbeugung bei 300 °C für die Fluoridierung von La_2CuO_4 mit PVDF im Verhältnis 1:1 (a) und 1:1,5 (d). Vergrößert dargestellt ist die zeitabhängige ($\Delta t = 0,25$ h) Intensitätsentwicklung des (111) Reflexes bei $Q = 1,55 - 1,78 \text{ \AA}^{-1}$ (b) und (e) und der Hauptreflexe (103) und (110) der K_2NiF_4 -Struktur im Bereich von $Q = 2,02 - 2,38 \text{ \AA}^{-1}$ (100 % (c) bzw. 150 % (f)).

Die bei 300 °C erhaltenen XRD-Konturplots sind in Abbildung 48 dargestellt. Im Vergleich zu den Nickelverbindungen wird deutlich, dass die Fluoridierungsreaktion von La_2CuO_4 erheblich schneller stattfindet. Beide gezeigten *in situ* Experimente wurden bei 300 °C durchgeführt und es ist bereits nach 12 Stunden Haltezeit das Auftreten der Endprodukte zu beobachten. Hierbei handelt es sich um einen gravierenden Unterschied zur Reaktion der

analogen Ni Verbindung mit 100% PVDF, welche bei 300°C erst nach ca. 40 h vollständig abgeschlossen ist. An dieser Stelle wird der erste Grund deutlich, weshalb die Synthese von stärker fluoridiertem La_2CuO_4 in der Literatur zuvor nicht beschrieben wurde: Es kommt bei den gebräuchlichen Synthesebedingungen von ca. 370 °C lediglich zu einer Zersetzung in $\text{La}(\text{OF})$ und CuO , welche auch in eigenen Experimenten bei diesen Temperaturen beobachtet wurde.

Der Vergleich der Diffraktogramme beider Eduktverhältnisse lässt weiterhin keinen gravierenden Unterscheid in der Reaktionszeit zwischen 1:1 und 1:1,5 erkennen. In beiden Fällen treten nach ca. 12 h nur noch die Reflexe der Zielphasen auf. Anhand des vergrößert dargestellten (111) Reflexes (Abbildung 48 (b) und (e)) kann das Auftreten neuer Reflexe zweier definierter Zwischenphasen für diese Reaktionen beobachtet werden, welche nacheinander im Reaktionsverlauf existieren. Zu Beginn der Reaktion sind ausschließlich die Reflexe der tetragonalen K_2NiF_4 -Struktur zu beobachten. Diese gehören zur tetragonalen Hochtemperaturmodifikation von La_2CuO_4 mit der Raumgruppe $I4/mmm$, die sich oberhalb von 160 °C durch eine bekannte Phasenumwandlung aus der orthorhombischen RT-Modifikation ($Bmab$) bildet.¹²³ Mit zunehmender Haltezeit bildet sich die erste mutmaßlich orthorhombische Zwischenstufe aus, welche eine deutlich Aufspaltung des (110) Reflexes bei $Q = 2,32 \text{ \AA}$ in (200) und (020) zeigt. Hier ist eine Analogie zur Fluoridierung von La_2NiO_4 zu finden, bei welcher die erste Zwischenstufe Inter#1 ebenfalls eine orthorhombische Struktur besitzt (diese Zwischenstufe wird analog als InterCu#1 bezeichnet). Mit fortschreitender Reaktion verschwinden die Reflexe dieser Zwischenstufe und es entstehen die Reflexe einer zweiten Zwischenstufe. Die zuvor beobachtete orthorhombische Aufspaltung ist für diese Verbindung nicht mehr vorhanden. Es finden sich vielmehr nur Reflexe, die einer tetragonalen Elementarzelle, mit im Vergleich zum Oxid, deutlich vergrößerter ab-Ebene zugeordnet werden können. Es kommt somit zu einer Symmetrienerhöhung mit fortschreitender Fluoridierung (diese Zwischenstufe erhält die Bezeichnung InterCu#2). Hier besteht ein starker Kontrast zu Inter#2 der analogen Reaktion von La_2NiO_4 , welches eine monokline Struktur aufweist. Ausgehend vom zweiten Intermediat erfolgt bei der Fluoridierung die Bildung der fertigen Oxyfluoride mit monokliner (2F) bzw. trikliner Struktur (3F), wobei die 2F-Bildung in dem gezeigten Zeitabschnitt nicht vollständig erfolgt. Im Rahmen der Temporexperimente hat sich außerdem herausgestellt, dass die zweite Zwischenstufe zur Nebenreaktion neigt. So bildet sich InterCu#2 für alle Reaktionstemperaturen von 300 °C bis 370 °C ohne Nebenreaktion, allerdings kommt es mit zunehmender Reaktionstemperatur im weiteren Verlauf zur vermehrten Bildung von $\text{La}(\text{OF})$

neben dem fertigen Reaktionsprodukt, was schlussendlich zur unvollständigen Umsetzung der zweiten Zwischenstufe führt, da dem System so Fluorid entzogen wird. Es werden daher Produktgemische aus 2F, InterCu#2 und La(O_F) mit sinkendem Produktanteil für steigende Synthesetemperaturen erhalten. Dies stellt eine wichtige Erkenntnis für die Synthese dieser deutlich metastabilen RP-Oxyfluoride dar.

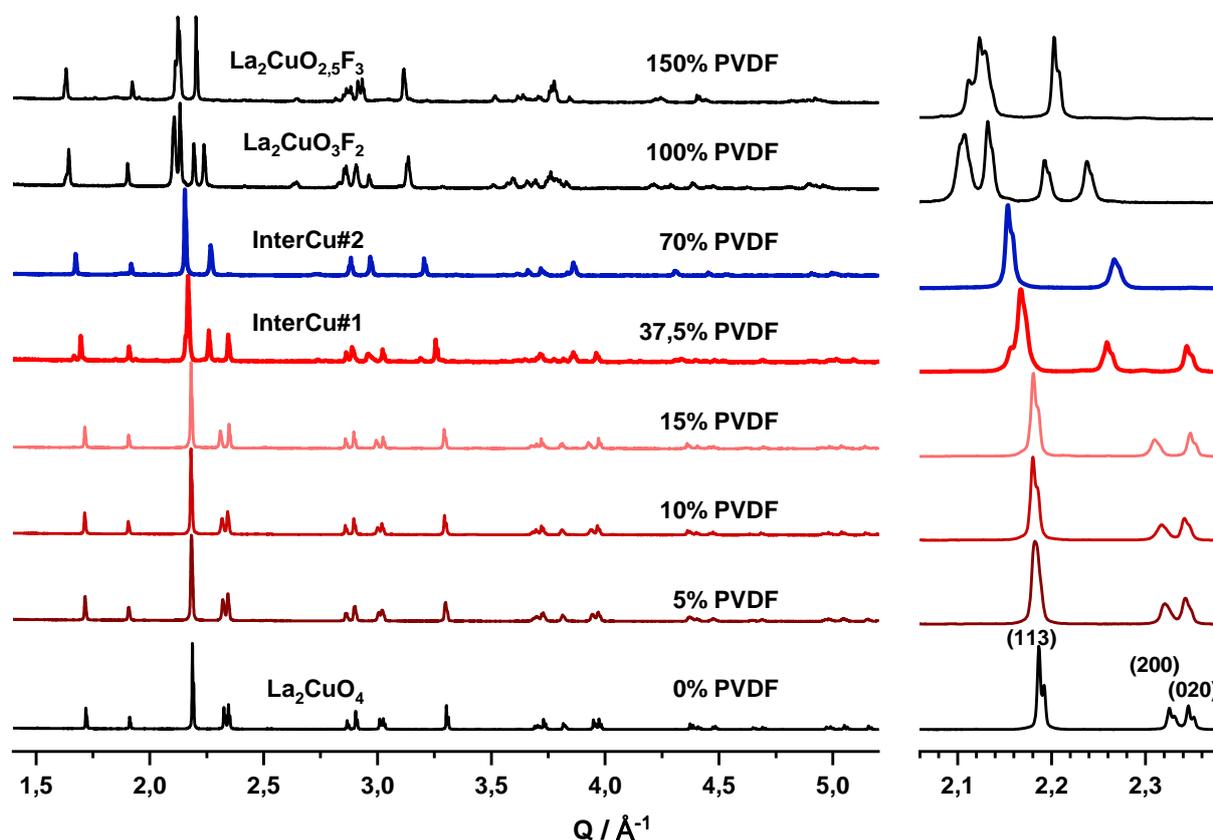


Abbildung 49: Raumtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Cuprat-Oxyfluoride, gewonnen aus der Reaktion von La_2CuO_4 mit PVDF in unterschiedlichen Verhältnissen von 1:0,05 bis 1:1,5 aufgenommen mit Cu- $K\alpha_{1,2}$ -Strahlung.

Im Gegensatz zu Inter#1 und #2 der Ni-Fluoridierung sind für die gezielte Herstellung beider Zwischenstufen keine Quenchexperimente notwendig. Vielmehr lassen sich durch die Wahl unterschiedlicher Oxid:PVDF-Verhältnisse (1:0,375 (InterCu#1) und 1:0,7 (InterCu#2)) Proben mit einem hohen Anteil der entsprechenden Zwischenstufe isolieren. Die erste Zwischenstufe konnte nach 2 Stunden bei 350 °C isoliert werden. Sie besitzt eine orthorhombische Struktur mit einer stärkeren Aufspaltung der ab Ebene als sie bisher für schwach fluoridierte Verbindungen des Typs $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{F}_x$ beschrieben wurde. Verdeutlicht wird diese stärkere Aufspaltung unter anderem beim qualitativen Vergleich der in Abbildung 49 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme. Hier sind neben den Diffraktogrammen der beiden Zwischenstufen und der jeweiligen Endprodukte weitere Diffraktogramme des Ausgangsoxids sowie von drei schwach fluoridierten Verbindungen

gezeigt, welche durch den Einsatz von 5, 10 sowie 15 % PVDF erhalten wurden. Im Vergleich des (200)/(020) Reflexpaares von InterCu#1 mit der Lage dieser Reflexe in den schwächer fluoridierten Verbindungen bzw. des Oxids wird die stärkere orthorhombische Aufspaltung ersichtlich. Aus vorläufigen Strukturverfeinerungen der Röntgenpulverdaten wurden die Zellparameter von InterCu#1 zu $a = 5,3597(2) \text{ \AA}$, $b = 5,5610(3) \text{ \AA}$ und $c = 13,1679(6) \text{ \AA}$ bestimmt. Ein Vergleich des Verhältnisses von a/b für das Oxid mit InterCu#1 und einer elektrochemisch fluoridierten Verbindung mit einem nominellen F-gehalt von $0,25^{38}$ ($a/b = 0,991$ vs. $0,964$ vs. $0,982$ Oxid, InterCu#1 und elektrische Fluoridierung) verdeutlicht die Stärke dieser Aufspaltung. Das Vorliegen einer orthorhombischen Struktur für InterCu#1 stellt eine Ähnlichkeit zur Fluoridierung von La_2NiO_4 dar, bei welcher Inter#1 ebenfalls in einer orthorhombischen Struktur vorliegt, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Zellparametern. Diese Ähnlichkeit existiert für die zweite Zwischenstufe (InterCu#2) nicht. Diese konnte nach 8 h bei $320 \text{ }^\circ\text{C}$ isoliert werden und die Reflexe dieser Verbindung konnten mit einer primitiven tetragonalen Elementarzelle ($a = 5,5481(4) \text{ \AA}$ und $c = 13,1144(6) \text{ \AA}$) indiziert werden und erste Verfeinerungen anhand von XRD- und NPD-Daten weisen auf eine T^* -analoge strukturelle Verzerrung hin. Diese Verbindung besitzt somit eine deutlich symmetrischere Elementarzelle als das monoklin verzernte Inter#2 ($C2/c$). Umso erstaunlicher ist es, dass die Struktur der finalen kupferhaltigen Oxyfluoride deutlich weniger symmetrisch ist als die Struktur der Nickelanaloge ($C2/c$ 2F-Cu vs. $Cccm$ 2F-Ni und $P\bar{1}$ 3F-Cu vs. $P4_2/nm$ 3F-Ni). Ebenso verwunderlich ist, dass sich die Oxyfluoride der Ni/Cu-Substitutionsreihe trotz dieser unterschiedlichen Zwischenstufen in jedem Verhältnis bilden und ähnliche strukturelle Verzerrungsvarianten aufweisen. Die Bestimmung der Struktur beider Intermediate basierend auf XRD- und NPD-Daten in Verbindung mit einer Bestimmung der Kupferoxidationsstufe stellen einen interessanten Anknüpfungspunkt für zukünftige Arbeiten dar. Hierbei wäre weiterhin die Frage der Reversibilität der Fluoridierungsreaktion durch Reaktion der finalen Oxyfluoride mit Defluoridierungsreagenzien wie CaH_2 , NaH oder NaNH_2 von Interesse für potentielle Anwendungen in F-Ionen-Batterien.

4.3.8 Untersuchungen zur thermischen Stabilität der 2F- und 3F-Oxyfluoride

Die Bestimmung der thermischen Stabilität der Oxyfluoride beider Substitutionsreihen erfolgte durch temperaturabhängige Röntgenbeugung. Für die Untersuchungen wurden von allen Proben Diffraktogramme in 10°C -Intervallen im Bereich von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen mit einer Messzeit von 3 Minuten pro Diffraktogramm. Für die 2F-Oxyfluoride

sind Ausschnitte der erhaltenen Diffraktogramme im Bereich der intensivsten Reflexe zwischen $Q = 1,75 \text{ \AA}^{-1}$ und $2,35 \text{ \AA}^{-1}$ in Abbildung 50 (b) dargestellt. Es wurde, um die Übersichtlichkeit zu wahren, auf die Darstellung der Proben mit $x = 0,2, 0,4, 0,6$ und $0,8$ verzichtet, da der Verlauf dieser Proben einer Interpolation der Verläufe der Nachbarn entspricht. Überraschenderweise kommt es beim Aufheizen der Oxyfluoride für die Mitglieder der Substitutionsreihe zur Bildung unterschiedlicher Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit des Kupfergehaltes, was anhand der bei 650 °C aufgenommenen Diffraktogramme (Abbildung 50 (a)) deutlich wird. Für die Verbindungen mit hohem Kupfergehalt kommt es bei dieser Temperatur vornehmlich zur Bildung von $\text{La}(\text{OF})$ als kristalline Phase (rote Dreiecke). Da auch in den hier nicht gezeigten Bereichen der Diffraktogramme keine Reflexe von kupfer- oder nickelhaltigen Verbindungen auftauchen, ist weiterhin davon auszugehen, dass diese amorph vorliegen, so wie es auch für die thermische Zersetzung von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ beschrieben wurde.³⁹ Für die Verbindungen mit geringerem

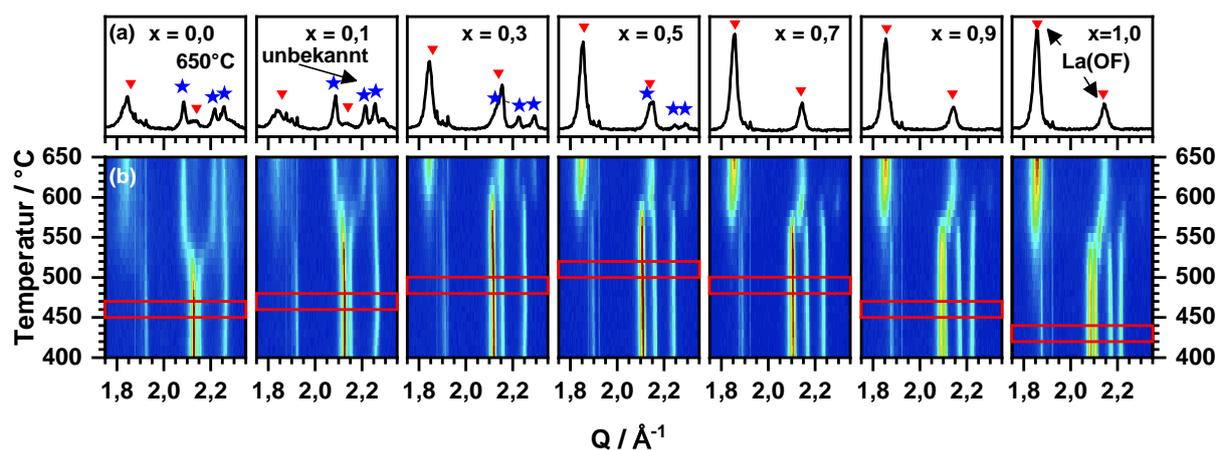


Abbildung 50: Ausschnitte der Röntgenpulverdiffraktogramme der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ aufgenommen bei 650 °C (a) und Kontourplots der temperaturabhängigen XRD-Messungen (b) in der Region der intensivsten Reflexe (103) und (110) der K_2NiF_4 -Struktur ($Q = 1,75 - 2,35 \text{ \AA}^{-1}$). In (a) sind die Reflexe von $\text{La}(\text{OF})$ mit roten Dreiecken und die Reflexe einer weiteren unbekannt Phase mit blauen Sternen markiert. Die roten Kästen in (b) geben den aus Rietveld-Verfeinerungen ermittelte Zersetzungsbereich an.

Kupfergehalt $x \leq 0,5$ treten Reflexe einer zusätzlichen Phase auf (markiert durch blaue Sterne in $x = 0 - 0,5$), welche möglicherweise einer unbekannt Phase der K_2NiF_4 Struktur zuzuordnen sind. Der Anteil dieser Phase in den Diffraktogrammen bei 650 °C ist für $x = 0,1$ am höchsten und nimmt mit steigendem Kupfergehalt kontinuierlich ab. Es wurde versucht, diese Phase durch Tempern von $x = 0,1$ bei 570 °C (hier treten die Reflexe dieser Phase zuerst auf) zu isolieren, allerdings führte dieser Versuch lediglich zu einem Gemisch derselben Produkte, die auch bei 650 °C erhalten wurden. Aus den in Abbildung 50 (b) gezeigten Diffraktogrammen können erste Erkenntnisse zur thermischen Stabilität der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ abgeleitet werden. Aus der Intensitätsentwicklung des Hauptreflexe lässt

sich die Probe mit $x = 0,3$ als die Verbindung mit der höchsten thermischen Kurzzeitstabilität ausmachen. Hier ist der (311) Hauptreflex selbst oberhalb von 570 °C noch präsent.

Für die 2F-Oxyfluoride ist die aus Rietveld-Verfeinerungen ermittelte temperaturabhängige relative Änderung von a , b und c bezogen auf 50 °C in Abbildung 51 (a-c) dargestellt. Wie anhand dieser Abbildung deutlich wird, verlängern sich die lange Achse a und orthorhombische Achse b mit steigender Temperatur bis zum Beginn der Zersetzung annähernd linear. Diese Zellparameteränderung ist stark anisotrop und die relative Ausdehnung der Zelle in b ist etwa halb so groß wie die Änderung der langen Achse a . Die thermische Ausdehnung findet somit vornehmlich entlang der langen Achse und nicht in den Perowskitschichten statt. Diese Werte entsprechen sowohl qualitativ als auch quantitativ den Beobachtungen von Wissel et al. für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_3$.³⁹ Der dritte Zellparameter c steigt ebenfalls linear bis ca. 400 °C an, wobei sich das Verhältnis der Längenänderungen der beiden orthorhombischen Achsen mit steigendem x umkehrt. Für kleinere Kupfergehalte ist die Änderung in c größer und für hohe Kupfergehalte hingegen die Änderung in b .

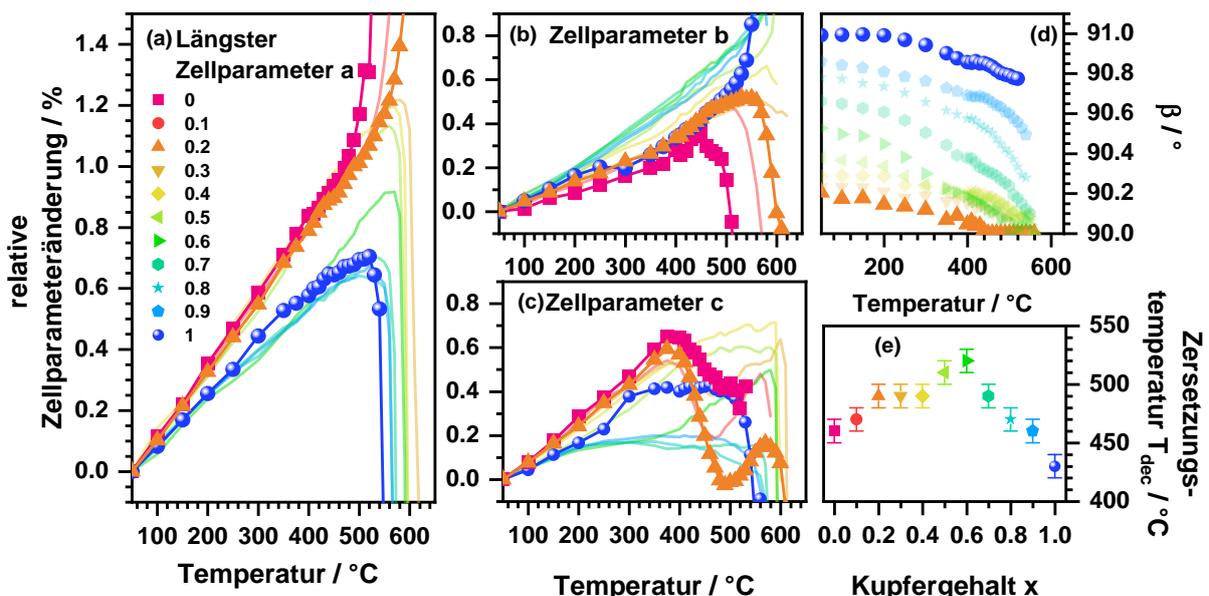


Abbildung 51: Relative Änderung der Zellparameter a (a), b (b) und c (c) sowie die Entwicklung des monoklinen Winkels β (d) in Abhängigkeit der Temperatur. Weiterhin ist die aus den Verfeinerungen ermittelte Zersetzungstemperatur T_{dec} in Abhängigkeit des Kupfergehalts dargestellt (e).

Oberhalb von 400 °C kommt es für c zu einer starken Abweichung von diesem linearen Verlauf auf, welche für die Proben mit $0 \leq x \leq 0,3$ besonders stark ausgeprägt ist. Um diese Zellparameteränderung näher zu beleuchten, wurde ein *in situ* XRD-Temperexperiment für die Probe mit $x = 0,2$ durchgeführt (dargestellt im Anhang, Abbildung A 10), in welchem die Probe zuerst von 350 °C auf 470 °C aufgeheizt wurde, gefolgt von einer Abkühlrampe auf 350 °C und erneutem Aufheizen auf 470 °C sowie einem anschließenden isothermen Segment bei dieser Temperatur. Dieses Programm wurde gewählt, da bei 350 °C der Zellparameter am

größten und die Zellparameterabnahme bei 470 °C abgeschlossen war. Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass es beim Aufheizen oberhalb von 400 °C zu einer Verringerung des Zellparameters c kommt, während sich die Zelle entlang a und b erwartungsgemäß ausdehnt. Diese Änderung lässt sich für c weiterhin nicht durch Abkühlen umkehren bzw. durch erneutes Aufheizen wieder hervorrufen. Es handelt sich somit um eine irreversible Umwandlung. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden alle 2F-Oxyfluorid Proben bei 450 °C ($0 \leq x \leq 0,6$) bzw. 400 °C ($x > 0,6$) für zwei Stunden nachgetempert und erst dann für die weitere magnetische Charakterisierung verwendet. Auch die in Kapitel 4.3.2 zur Strukturlösung verwendeten Diffraktogramme stammen von bereits nachgetemperten Proben. Aus der in Abbildung 51 (c) dargestellten Temperaturabhängigkeit des monoklinen Winkels β wird deutlich, dass sich die monokline Verzerrung der Elementarzelle mit zunehmender Temperatur deutlich verringert und sich β für $x = 0,2 - 0,6$ im Rahmen des Fehlers einem Winkel von 90° annähert, bevor die Zersetzungstemperatur erreicht wird. Es ist somit anzunehmen, dass für diese Verbindungen ($x = 0,2 - 0,6$) beim Aufheizen eine Phasenumwandlung von monoklin zu orthorhombisch auftritt, zu deren genaueren Untersuchung Diffraktogramme in einem höheren Winkelbereich mit einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis hilfreich wären.

Neben der Entwicklung der Zellparameter ist in Abbildung 51 (d) die Zersetzungstemperatur T_{dec} in Abhängigkeit des Kupfergehaltes dargestellt. T_{dec} wurde als die Temperatur ermittelt, bei welcher es zu einem deutlichen Anstieg des R_w -Wertes ($R_w \approx 10 \rightarrow 15$) in den sequentiellen Verfeinerungen kommt. Diese Methode wurde gewählt, da sich der R_w -Wert am empfindlichsten gegenüber dem Auftreten zusätzlicher Reflexe oder einer einsetzenden Reflexverbreiterung herausgestellt hat. Eine alternative Bestimmungsmethode wäre durch eine Tangentenkonstruktion an Parameter a gegeben. Die Zersetzung beginnt allerdings durch eine Reflexverbreiterung, welche keinen Einfluss auf die Zellparameter besitzt. Die über R_w ermittelten Zersetzungstemperaturen stellen daher die untere Grenze von T_{dec} dar und liegen somit unterhalb von den zuvor qualitativ bestimmten Werten. Dies wird in Abbildung 50 deutlich, die über die hier beschriebene Methode bestimmten Werte sind als rote Kästchen dargestellt und liegen offenkundig in Bereichen, in welchem subjektiv noch keine Änderung in den Diffraktogrammen auftritt. Basierend auf diesen T_{dec} -Werten wird deutlich, dass die Verbindung mit $x = 0,6$ die höchste Zersetzungstemperatur von ~520 °C besitzt. Diese nimmt zu beiden Endglieder annähernd linear ab und beträgt für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ~460 °C und für $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ ~430 °C. Die Endglieder der Mischreihe sind somit am wenigsten stabil und es

konnte durch Ni/Cu-Substitution ein Weg gefunden werden, die thermische Stabilität der 2F-Oxyfluoride um bis zu 80 °C zu erhöhen.

Für die 3F-Oxyfluoride, deren Kontourplots in Abbildung 52 dargestellt sind, ergibt sich ein deutlich anderes Zersetzungsverhalten. Hier entstehen abhängig vom Kupfergehalt beim Aufheizen unterschiedliche Produkte mit scharfen Reflexen. Im Fall der reinen Nickelspezies wurde bei diesen Untersuchungen im Vergleich zu den in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Ergebnissen bis zu höheren Temperaturen geheizt (650 °C statt 500 °C), sodass neben der Bildung des zuvor beschriebenen Zersetzungsprodukts mit mutmaßlich tetragonaler K_2NiF_4 -Struktur bei ~500 °C auch das Entstehen einer weiteren orthorhombischen Phase mit Aufspaltung des (110) Reflexes in (200)/(020) beobachtet werden kann.

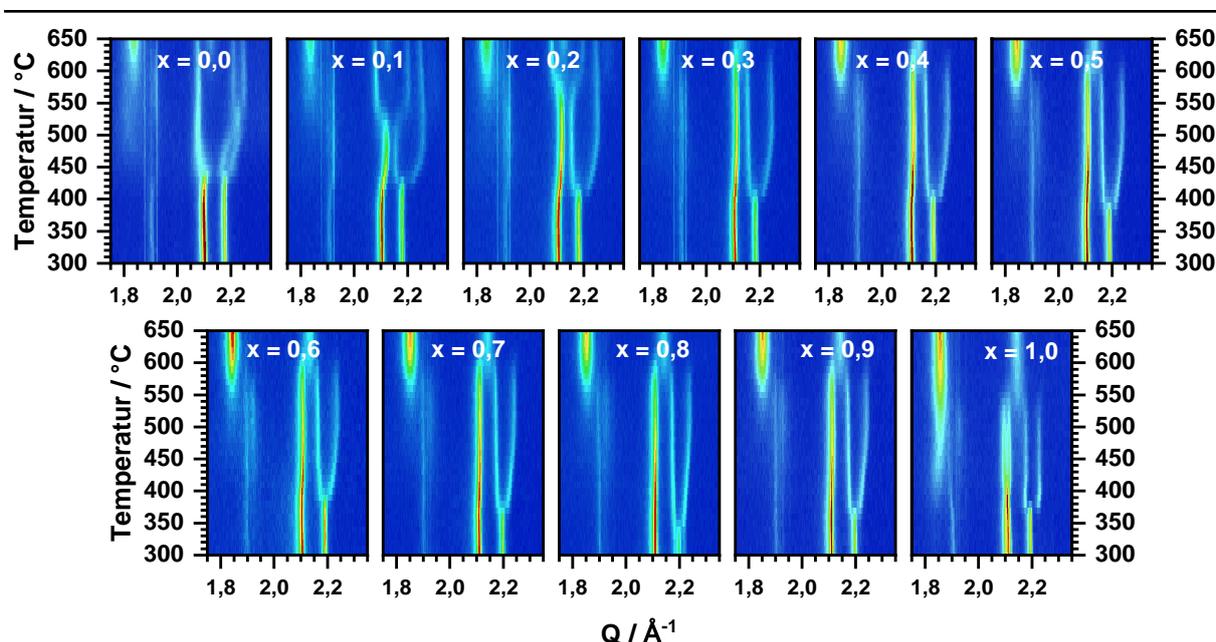


Abbildung 52: XRD-Kontourplots der thermische Zersetzung der 3F-Oxyfluoride $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_{2,5}F_3$ in der Region der intensivsten Reflexe (103) und (110) der K_2NiF_4 -Struktur ($Q = 1,75 - 2,35 \text{ Å}^{-1}$).

Die Reflexe dieser Phase liegen oberhalb von 560 °C neben den Reflexen von La(OF) vor und es scheint sich aufgrund der Reflexlage hierbei um das gleiche Zersetzungsprodukt wie im Falle der 2F-Oxyfluoride zu handeln. Darüber hinaus ist in den hier gezeigten Messungen das Auftreten eines weiteren orthorhombischen Intermediates zu erkennen, welches sich ebenso durch eine Aufspaltung des (200)/(020) Reflexes ($Q \approx 2,175 \text{ Å}^{-1}$) zwischen 450 °C und 500 °C äußert. Es treten somit vor der endgültigen Zersetzung in La(OF) und NiO drei unterschiedliche Zwischenstufen auf, welche alle die K_2NiF_4 -Struktur annehmen. Diese Intermediate konnten erst aufgrund der zu Kapitel 4.1.3 verschiedenen Messbedingungen mit verringerter Messzeit (3 min) pro Temperaturstufe erkannt werden.

Zum qualitativen Vergleich der Zersetzungsprodukte sind die bei ausgewählten Temperaturen aufgenommenen Diffraktogramme in Abbildung 53 (a) zusammen mit denen der 2F-

Oxyfluoride bei derselben Temperatur dargestellt. Für die 3F-Verbindungen mit $x = 0,1$ und $0,2$ kommt es hingegen zur Entstehung zweier Zersetzungsstufen. Zuerst treten ab ca. 420 °C die Reflexe einer stark orthorhombisch verzerrten K_2NiF_4 -Struktur auf (sichtbar ist die große Aufspaltung von (200) und (020)), welche in ihrer Lage stark denen der 2F-Oxyfluoride ähneln (vgl. Abbildung 53 (b)). Darauf folgt mit weiterer Zersetzung die Umwandlung in eine zweite orthorhombische Struktur wie sie ebenso für $x=0$ auftritt. Für die weiteren Verbindungen mit $0,3 \leq x \leq 1,0$ kommt es nicht mehr zur Entstehung dieser letzten Zersetzungsstufe, hier sind ähnlich zu den 2F-Oxyfluoriden nur noch die Reflexe von La(OF) zu beobachten. Die

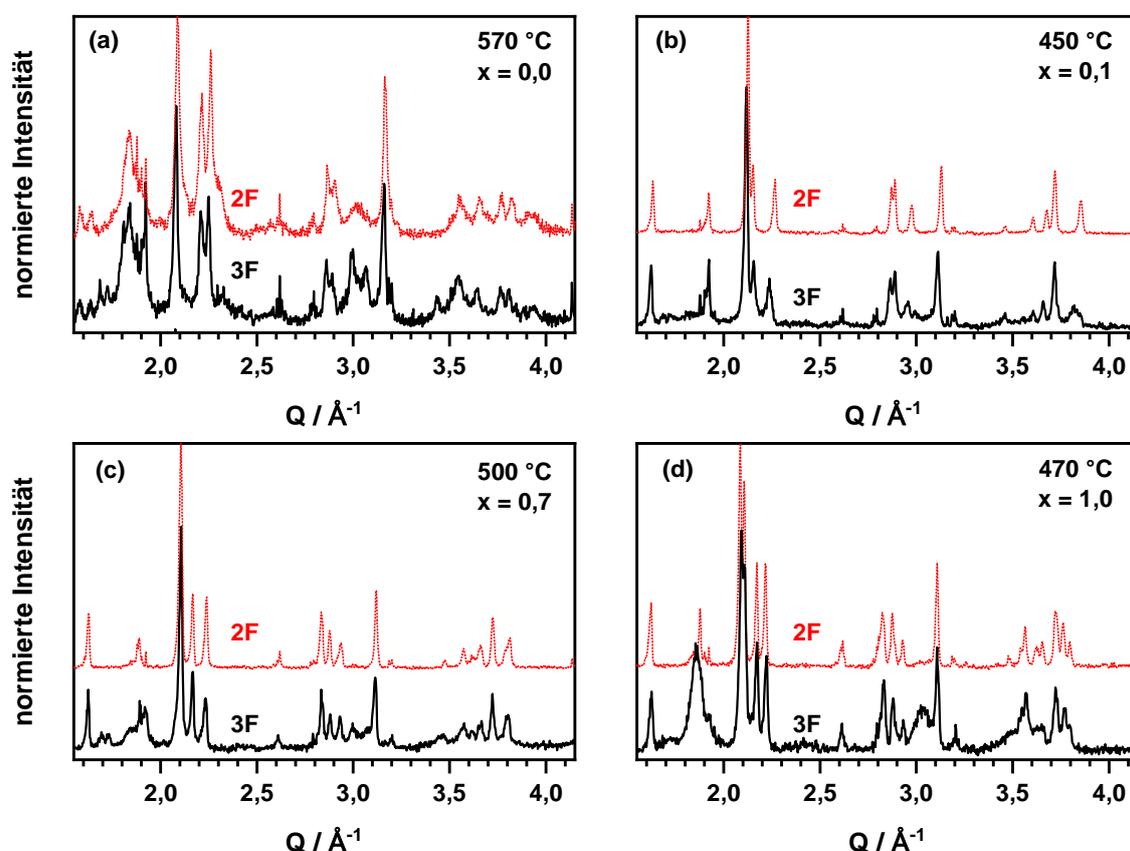


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen bei unterschiedlichen Temperaturen für die 3F-Oxyfluoride mit einem Kupfergehalt von $x = 0; 0,1; 0,7$ und $1,0$ ((a), (b), (c) und (d)). Zum qualitativen Vergleich der Zersetzungsprodukte sind zusätzlich die Diffraktogramme der Reaktion der 2F-Oxyfluoride bei gleicher Temperatur gezeigt.

Zersetzungsreaktion dieser höher substituierten Verbindungen verläuft dennoch über zwei Zwischenstufen. Es bildet sich zuerst eine orthorhombische Struktur mit Reflexen analog zur für $x = 0,7$ beschriebenen Verbindung mit der Raumgruppe $Pnnn$. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Zunahme der orthorhombischen Aufspaltung und schlussendlich zur Umwandlung in die mutmaßlich 2F-Oxyfluorid analogen Strukturen (orthorhombisch/monoklin). Auch das reine $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ zersetzt sich über diese orthorhombische Zwischenstufe, welche im Bereich von $380 - 430\text{ °C}$ besteht und sich danach in die

monokline Struktur von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ umwandelt, was durch den Vergleich der Diffraktogramme für $T = 470\text{ °C}$ in Abbildung 53 (d) deutlich wird.

Dass die Zersetzung der 3F-Oxyfluoride mit Ausnahme von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ sehr wahrscheinlich über die Bildung der zugehörigen 2F-Oxyfluoride erfolgt stellt einen guten Anknüpfungspunkt für eine zukünftige elektrochemische Charakterisierung im Rahmen von Fluorid-Ionen-Batterien dieser Verbindungen dar. Die hier gemachten Beobachtungen zur Zersetzungsreaktion weisen auf die hierzu notwendige Reversibilität der Fluoridierungsreaktion hin.

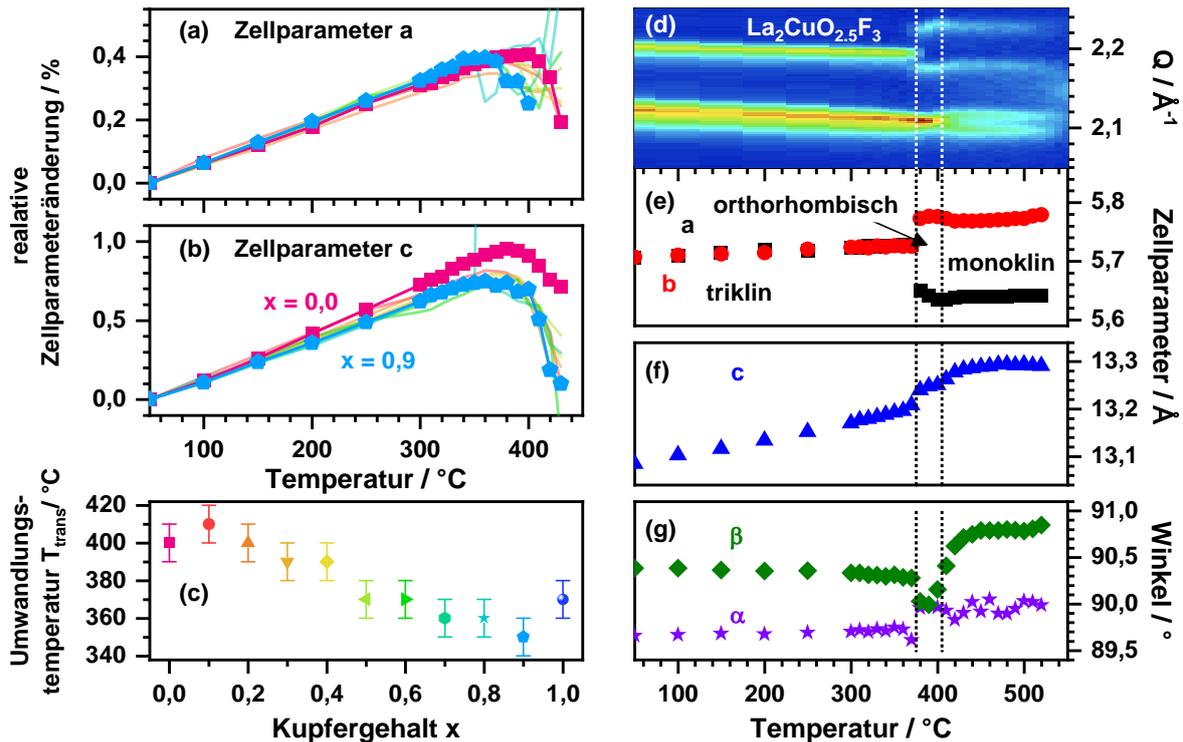


Abbildung 54: Temperaturabhängige relative Änderung der Zellparameter a und c für $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ mit $x \leq 0,9$ (a) und (b) sowie die Darstellung der Umwandlungstemperatur T_{trans} in Abhängigkeit des Kupfergehaltes (c). Für $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ sind der XRD-Kontourplot (d), die Zellparameter a, b, c (e) und (f) und die Winkel α und β (g) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Für die 3F-Oxyfluoride erfolgte die Anpassung der temperaturabhängigen Diffraktogramme ebenfalls zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Zellparameter und der Zersetzungstemperatur. Da für die Zersetzungsprodukte der 3F-Oxyfluoride die Struktur nur teilweise bekannt ist, wurden die Diffraktogramme der Verbindungen mit $0,0 \leq x \leq 0,9$ einphasig mit dem tetragonalen Strukturmodell der Ausgangsphase angepasst. Die als Ergebnis aus diesen Anpassungen gewonnenen auf 50 °C bezogenen relativen Zellparameteränderungen sind in Abbildung 54 (a) in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Es wird analog zu den 2F-Oxyfluoriden ersichtlich, dass sich die Elementarzelle der 3F-Verbindungen annähernd unabhängig vom Kupfergehalt gleichartig anisotrop ausdehnt und eine etwa doppelt so große Änderung in der langen Achse c im Vergleich zu a erfolgt.

Wie zuvor gezeigt, kommt es beim Tempern dieser Proben vor der endgültigen Zersetzung zu einer Phasenumwandlung. Die aus den R_w -Werten bestimmte Umwandlungstemperatur T_{trans} ist in Abbildung 54 (c) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes dargestellt. Diese sinkt durch Kupfersubstitution im Bereich zwischen $x = 0,1 - 0,9$ von 410 auf 350 °C. Der metastabile Charakter der tetragonalen 3F-Struktur nimmt mit steigendem Kupfergehalt zu und die stärker Cu-substituierten Oxyfluoride sind deshalb auch nur durch sehr genaue Reaktionsführung herstellbar. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied zur Stabilität der 2F-Oxyfluoride, die in der Mitte der Substitutionsreihe eine deutlich erhöhte Zersetzungstemperatur aufweisen.

Für das triklinen $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ ist die Temperaturabhängigkeit der Zellparameter separat in Abbildung 54 (e) – (g) dargestellt. Das triklinen Strukturmodell dieser Verbindung ermöglicht erwartungsgemäß die Anpassung aller Reflexe der zusätzlich auftretenden, höhersymmetrischen Reaktionsprodukte in einer pseudo-triklinen Struktur, bei der die Winkel annähernd 90° annehmen (orthorhombische Phase 370 °C – 400 °C) bzw. nur ein Winkel deutliche Abweichung von 90° zeigt ($C2/c$, monokline Phase ≥ 410 °C). Es ist somit anhand dieser Zellparameteränderung möglich, die Stabilitätsbereiche und die Elementarzelle der einzelnen Reaktionsprodukte zu beschreiben. Wie anhand Abbildung 54 (d) zu erkennen ist, treten bei der Zersetzung drei Bereiche mit signifikant unterschiedlicher Struktur auf. Es finden sich zwischen 50 °C und 370 °C die Zellparameter der triklinen Ausgangsstruktur. Diese Struktur wandelt sich oberhalb von 370 °C in eine Struktur mit orthorhombischer Metrik um, was anhand der abrupt einsetzenden Aufspaltung von a und b und der starken Änderung in α und β auf annähernd 90° zu erkennen ist (Abbildung 54 (e) – (g)). Der Winkel γ ist nicht aufgeführt, da dieser im Rahmen des Fehlers annähernd konstant 90° beträgt. Im weiteren Verlauf kommt es ab 430 °C zu einem erneuten Anstieg von β auf ca. 90,8° und es entsteht das zweite Reaktionsprodukt mit monokliner Metrik, welches, wie zuvor in Abbildung 53 (d) gezeigt, qualitativ der 2F-Verbindung entspricht. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass es sich bei der triklinen Verbindung um eine Struktur mit großer Analogie zur restlichen Substitutionsreihe handelt und die Zersetzungsreaktion über ähnliche Produkte wie für die Verbindungen mit $x \geq 0,3$ abläuft.

Eine Anpassung der temperaturabhängigen Diffraktogramme der weiteren 3F-Oxyfluoride mit einer zweiten orthorhombischen Phase wurde zusätzlich am Beispiel von $x = 0,5$ durchgeführt. Diese Anpassung dient als Beleg der zuvor anhand der Konturplots getroffenen Befundes, dass sich im Rahmen der Zersetzungsreaktion für die 3F-Oxyfluoride mit $0,3 \leq x \leq 1,0$ erst die orthorhombische Verzerrungsvariante mit Raumgruppe $Pnnn$ und danach die 2F-Struktur ausbildet, welche sich schlussendlich in La(O_F) und amorphe Nickel-

und Kupferverbindungen zersetzt. Die Zellparameter, der XRD-Kontourplot und die verfeinerten Phasenanteile sind für $x = 0,5$ in Abbildung 55 in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Es wird anhand dieser Phasenanteile deutlich, dass die Umwandlung der tetragonalen Struktur durch thermische Zersetzung bei ca. 340 °C einsetzt und es zur Ausbildung der Reflexe der orthorhombischen Phasen kommt. Die mit dieser Umwandlung verbundene Symmetrierniedrigung ist in der Aufspaltung von a in stark unterschiedliche Zellparametern a und b zu erkennen. Bei 420 °C ist diese Umwandlung vollständig abgeschlossen, d.h. es liegt nur noch die orthorhombische Phase vor. Anhand der Zellparameter ist zu erkennen, dass es mit steigender Temperatur und somit fortschreitender

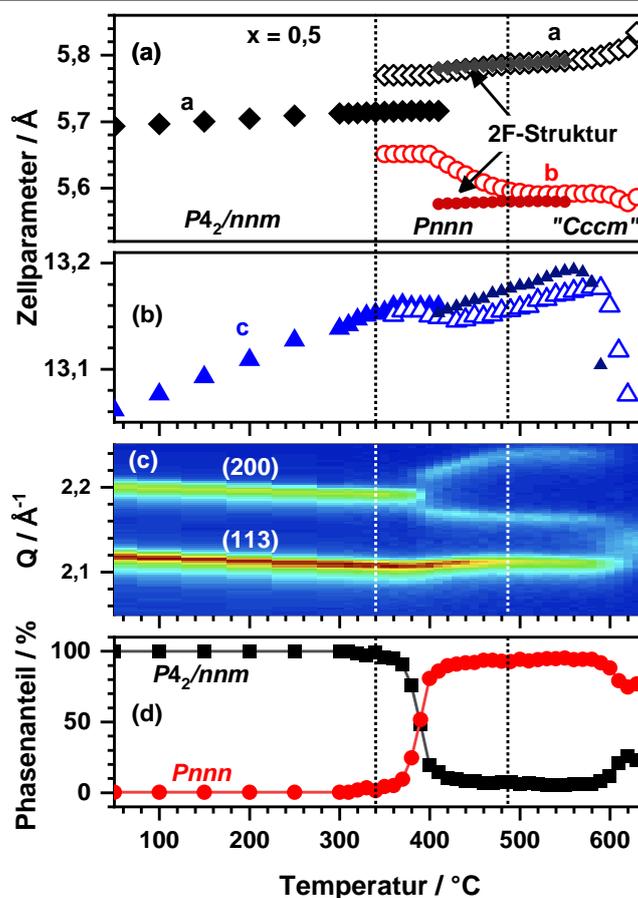


Abbildung 55: Entwicklung der Zellparameter (a), (b) und der Phasenanteile (c) der tetragonalen 3F Struktur ($P4_2/nnm$) und des orthorhombischen Zersetzungsproduktes für $x = 0,5$ in Abhängigkeit der Temperatur. Zusätzlich ist ein Ausschnitt des XRD-Kontourplots dieser Verbindung in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

Reaktion zu einer Steigerung der orthorhombischen Aufspaltung kommt, welche sich vor allem in b bemerkbar macht. Diese starke orthorhombische Verzerrung in b ist analog der 2F-Struktur und stellt damit ein weiteres Indiz für das Vorliegen dieser Phase dar. Um diese Annahme zu untermauern, sind in Abbildung 55 (a) zusätzlich die Zellparameter der 2F-Verbindung mit $x = 0,5$ gezeigt, welche ab ca. 500 °C den Parametern des Reaktionsproduktes entsprechen. Es ist somit davon auszugehen, dass die Zersetzung der 3F-Oxyfluoride tatsächlich zuerst über eine orthorhombische Verbindung mit $Pnnn$ -Struktur

abläuft, welche sich durch fortschreitende Selbstdefluoridierung in die 2F-Struktur umwandelt, was sich in Kapitel 4.3.5 zum Teil bereits in den deutlich unterschiedlichen Oktaedern der für $x = 0,7$ gefundenen orthorhombischen Struktur andeutet.

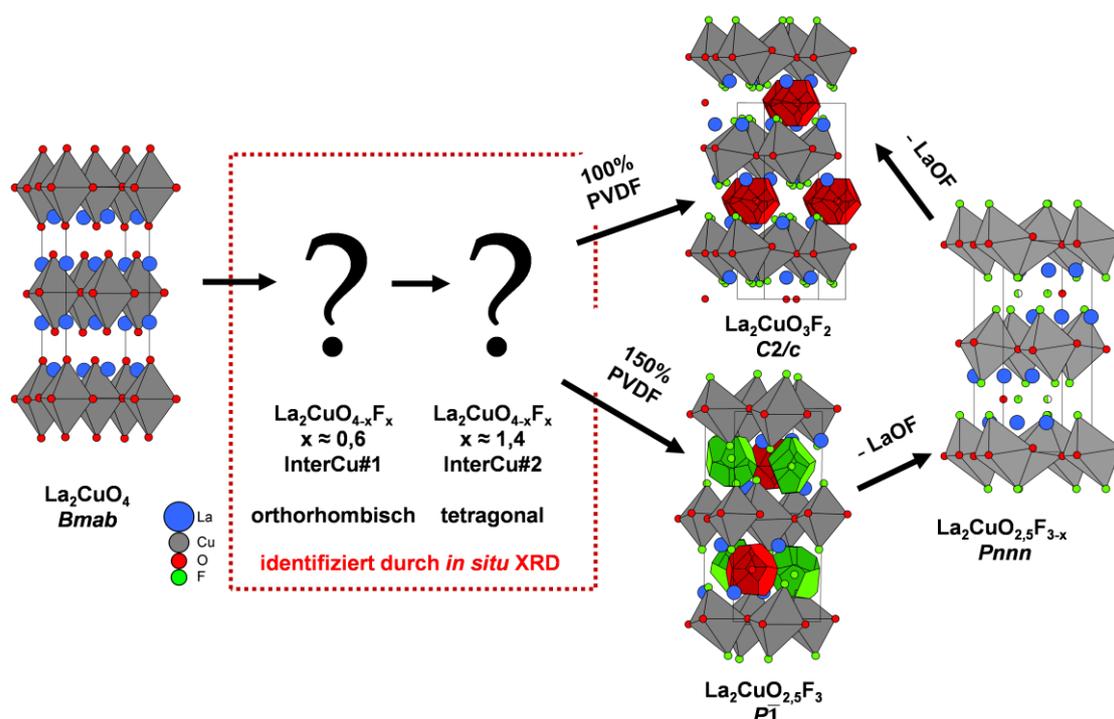


Abbildung 56: Reaktionsschema der Fluoridierung von La_2CuO_4 mit PVDF, sowie die Zersetzung des gebildeten 3F-Oxyfluorides durch Selbstdefluoridierung als Zusammenfassung der in Kapitel 4.3.2 – 4.3.8 durchgeführten strukturellen Untersuchungen.

Anhand der in diesem Kapitel vorgestellten temperaturabhängigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Fall der 2F-Oxyfluoride durch Ni/Cu-Substitution eine Stabilisierung der Struktur eintritt und es zu einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu $80\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich mit den Endgliedern kommt. Weiter konnte anhand der Verbindung mit $x = 0,2$ für die gering substituierten 2F-Verbindungen eine irreversible Vergrößerung der orthorhombischen Aufspaltung zwischen $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $470\text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden, welche auf eine strukturelle Änderung innerhalb der Zwischenlagen zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung wurde zum Anlass genommen, alle Oxyfluoride vor der magnetischen und strukturellen Charakterisierung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $400\text{ }^\circ\text{C}$ zu tempern.

Im Fall der 3F-Oxyfluoride konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen eine deutlich geringere thermische Stabilität mit Umwandlungstemperaturen im Bereich von $340\text{ }^\circ\text{C}$ – $380\text{ }^\circ\text{C}$ besitzen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen über mehrere definierte Zwischenstufen reagieren, welche sich abhängig vom Kupfergehalt voneinander unterscheiden. Im Fall der Oxyfluoride mit $x \geq 0,3$ konnte für die Verbindung mit $x = 0,5$ quantitativ gezeigt werden, dass sich während der Zersetzung eine

orthorhombische Phase analog zur für $x = 0,7 - 0,9$ verfeinerten Struktur ($Pnmm$) ausbildet. Diese wandelt sich in eine zur 2F-Struktur analogen Struktur um. Es kommt bei längeren Haltezeiten oder höheren Temperaturen, bedingt durch die Bildung von $\text{La}(\text{OF})$, zu einer Selbstdefluoridierung. Diese Beobachtungen sind besonders wertvoll im Kontext reversibler Fluoridierung und sollten in weiterführenden Arbeiten vertieft untersucht werden. Besonders von Interesse ist hierbei die Reaktion mit anderen Defluoridierungsreagenzien wie z.B. NaH , CaH_2 oder NaNH_2 . Das Ergebnis der strukturellen Untersuchungen aus den Kapiteln 4.3.2 – 4.3.8 ist für La_2CuO_4 in Abbildung 56 zusammengefasst.

4.3.9 Das temperaturabhängige magnetische Verhalten der Oxide $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Für die Oxide der Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ wurden temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen beim Abkühlen im äußeren Feld ($B = 1 \text{ T}$) im Bereich von 10 K bis 300 K durchgeführt. Anhand dieser Daten wurden für alle Proben Anpassungen der inversen Suszeptibilitätsdaten nach dem Curie-Weiss-Gesetz unter Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen Beitrages χ_0 durchgeführt (Gleichung (13)). Hierbei ist C die Curie-Konstante und θ die als Weiss-Konstante bezeichnete paramagnetische Curie-Temperatur.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\frac{C}{(T - \theta)} + \chi_0} \quad (13)$$

Die temperaturabhängigen Suszeptibilitätsdaten sind in Abbildung 57 (a) dargestellt und in Abbildung 57 (b) und (c) sind exemplarisch die Anpassungen für $x = 0,0$ und $0,5$ gezeigt.

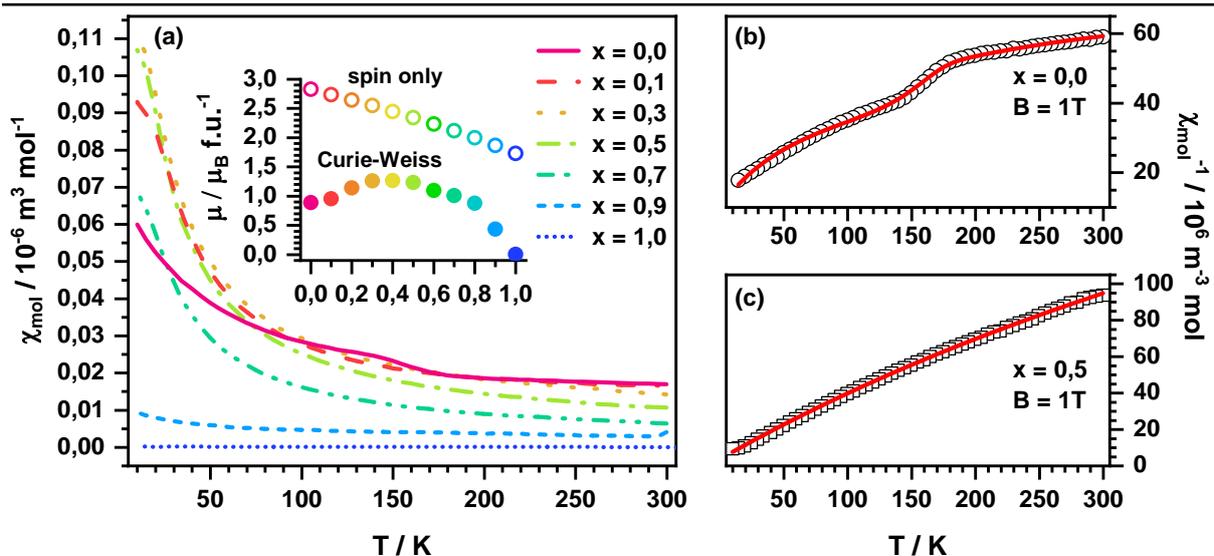


Abbildung 57: Temperaturabhängige Suszeptibilitäten für die Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (a) und exemplarische Darstellung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur mit den entsprechenden Curie-Weiss-Anpassungen von $x = 0,0$ (b) und $0,5$ (c.). Als Inset sind in (a) die aus den Anpassungen ermittelten paramagnetischen Momente (geschlossene Kreise) zusammen mit den Erwartungswerten nach der spin-only-Näherung (offene Kreise) dargestellt.

Anhand der χ vs. T-Daten ist für keine der Proben ein deutlicher magnetischer Übergang festzustellen. Lediglich für La_2NiO_4 ist bei ca. 150 K eine kleine Stufe zu beobachten.

Eine solche Stufe in den Messwerten kann intrinsisch sein oder durch eine Fremdphase verursacht werden. Da diese Stufe auch bei weiteren La_2NiO_4 Proben auftritt, handelt es sich trotz der geringen Ausprägung wahrscheinlich um einen intrinsischen Effekt. Für die Anpassung dieser Daten im gesamten Messbereich wurde das Curie-Weiss-Gesetz daher um einen weiteren temperaturabhängigen Term ergänzt, welcher es ermöglicht diese Stufe zu beschreiben, sodass der gesamte Temperaturbereich für die nichtlineare Anpassung verwendet werden kann. Diese modifizierte Form ist in Gleichung (14) zu finden. Hierbei sind a und b Skalierungsfaktoren, welche die Höhe und Steigung der Stufe modellieren. Die Lage der Stufe wird wiederum durch die kritische Ordnungstemperatur T_C definiert.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\frac{C}{T-\theta} + \chi_0 + a \cdot e^{-e^{b \cdot (T-T_C)}}} \quad (14)$$

Die aus den Curie-Weiss-Anpassungen erhaltenen paramagnetischen Anteile sind als Inset in Abbildung 57 (a) im Vergleich mit den Erwartungswerten aus der *spin only*-Näherung dargestellt. Es wird deutlich, dass die ermittelten Werte deutlich unter den Erwartungswerten liegen. Es handelt sich bei den Oxiden der Mischreihe demnach um Proben mit einem Pauli paramagnetischen Verhalten, welche einen zusätzlichen Curie-Weiss-Anteil besitzen. Dieser Curie Weiss-Anteil ist für La_2CuO_4 annähernd 0, sodass hier ein reiner Pauli Paramagnet mit dem charakteristischen temperaturunabhängigen Verhalten vorliegt. Diese Beobachtung deckt sich mit der Literatur, in welcher für $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ mit $d \approx 0$ von einem unmagnetischen Grundzustand berichtet wird.¹²⁴

Es kann in den χ vs. T-Daten für $x = 0,1 - 0,7$ eine einsetzende Krümmung im Bereich von 10 – 25 K beobachtet werden, womit sich ein Übergang andeutet. Diese Krümmung wird in der Literatur ebenfalls für $x = 0,5 - 0,7$ beobachtet und ohne weitere Begründung einem *Spin Glas*-Verhalten zugeschrieben.¹²⁵ In eigenen, nicht gezeigten, zusätzlich durchgeführten AC-Messungen fehlt allerdings die deutliche Frequenzabhängigkeit dieses Übergangs welche ein *Spin Glas*-Verhalten bestätigen würde. Die aus den Anpassungen erhaltenen Weiss-Konstanten (θ) sind im Anhang in Abbildung A 11 (a) aufgeführt. Die erhaltenen Werte sind alle negativ und liegen im Bereich zwischen -10 K und -30 K. Es ist daher wahrscheinlicher, dass es sich bei dieser Krümmung um das Einsetzen einer antiferromagnetischen Ordnung handelt.

4.3.10 Das magnetische Verhalten der 2F-Oxyfluoride

Die Charakterisierung des magnetischen Verhaltens der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ erfolgte anhand temperaturabhängiger Magnetisierungsmessungen im Bereich von 5 K bis 350 K. Diese Messungen wurden für alle Zusammensetzungen bei einem hohen externen Feld von 9 T durchgeführt. Die resultierenden χ vs T-Daten sind in Abbildung 58 (c) dargestellt. Zusätzlich wurden für die beiden Endglieder $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ ZFC/FC-Messungen bei 0,1 T durchgeführt, um das magnetische Verhalten auf zusätzliche Ordnungsphänomene bei kleinen Feldern zu überprüfen. Anhand von Abbildung 58 (a) und (b) wird deutlich, dass sowohl $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ als auch $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ eine deutlich ZFC/FC-Aufspaltung der Magnetisierungskurven aufweisen.

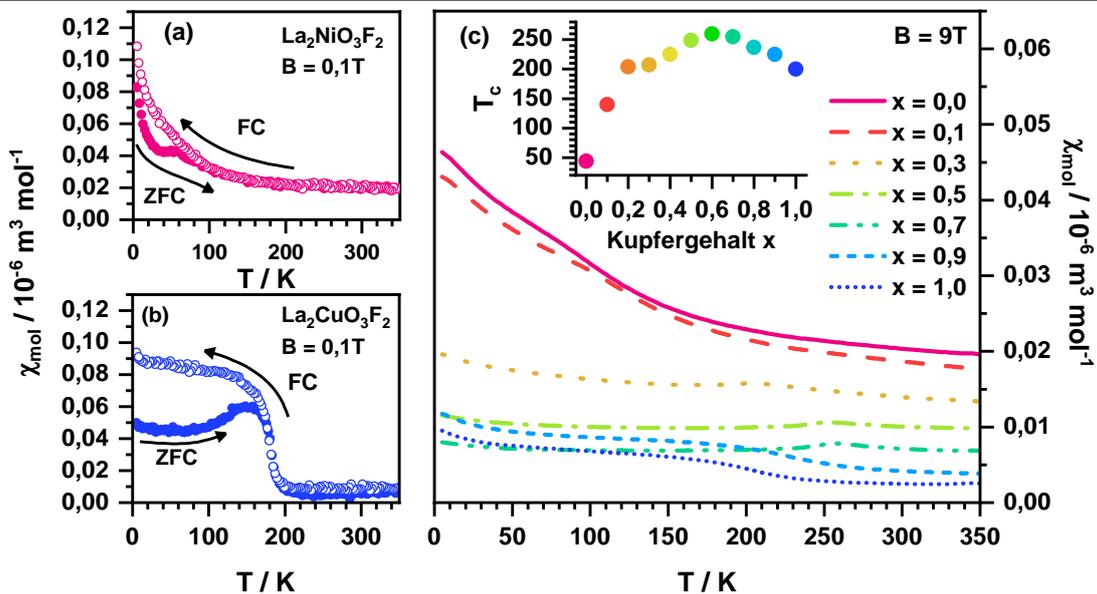


Abbildung 58: Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen im Bereich von 5 K bis 350 K aufgenommen unter ZFC/FC-Bedingungen in einem äußeren Feld von 0,01 T für $x = 0$ (a) und $x = 1$ (b), sowie die χ vs. T-Daten der vollständigen Substitutionsreihe gemessen in einem Feld von 9 T. Als Inset ist die kritische Ordnungstemperatur (T_c) in (c) dargestellt.

Für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ tritt unterhalb von ca. 55 K ein Buckel in der ZFC-Messung auf. Diese Signatur kann für unterschiedliche Proben beobachtet werden und ist ebenso in der Literatur zu finden, wo diesem Buckel ein antiferromagnetischer Übergang zugeordnet wird. Der zu niedrigen Temperaturen weiterhin vorhandene Anstieg wird ebenso beobachtet und auf eine ferromagnetische Komponente als Resultat einer Verkantung der antiferromagnetisch ordnenden Spinmomente zurückgeführt.^{39,75} Im Gegensatz zu diesen Veröffentlichungen zeigt die hier betrachtete Probe eine deutliche ZFC/FC-Aufspaltung, deren Ursprung nicht weiter geklärt ist. Eine naheliegende Begründung durch das Auftreten von Fremdphasen ist allerdings unwahrscheinlich, da dieses Verhalten an mehreren Probenchargen beobachtet wurde.

$\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ besitzt im Gegensatz zu der Nickelverbindung einen deutlichen Übergang bei einer vergleichsweise hohen kritischen Temperatur von $T_C \approx 190$ K. Unterhalb dieser Temperatur ist die Suszeptibilität annähernd temperaturunabhängig. Es kommt somit zur Sättigung der magnetischen Momente und es liegt eine ferro- oder ferrimagnetische Ordnung vor. Auch für alle weiteren Mitglieder der Substitutionsreihe können magnetische Übergänge in Form von Stufen beobachtet werden. Die kritische magnetische Ordnungstemperatur T_C dieser Übergänge, welche als Maximum aus $d\chi/dT$ vs. T Darstellungen ermittelt wurde, ist als Inset in Abbildung 58 (c) gezeigt. Mit steigendem Kupfergehalt x nimmt ihr Wert zunächst zu und beträgt 260 K für $x = 0,6$. Diese ist ein drastischer Anstieg um mehr als 200 K im Vergleich zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$. Oberhalb von $x = 0,6$ sinkt T_C mit steigendem Kupfergehalt bis auf 180 K für $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ ab. Zusätzlich kann für die Verbindungen mit $0,8 \leq x \leq 1$ aus einer deutlichen Änderung des Verlaufs der χ vs. T -Kurve unterhalb von T_C eine vom Rest der Substitutionsreihe verschiedene Art der magnetischen Ordnung abgeleitet werden.

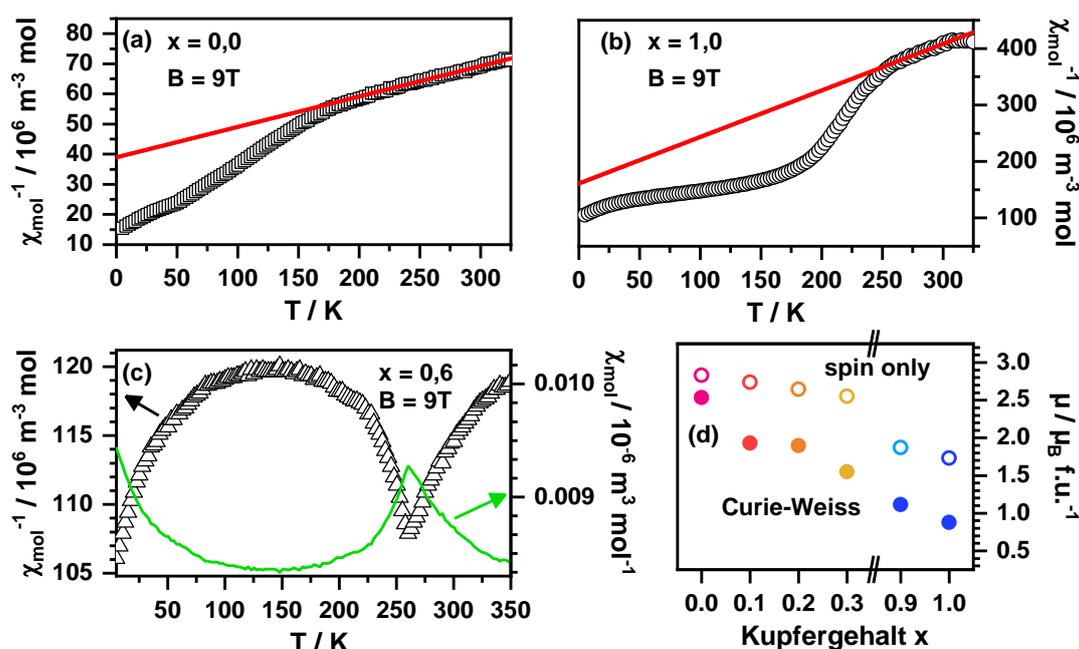


Abbildung 59: Auftragungen der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur für die 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ mit $x = 0,0$ (a), $1,0$ (b) und $0,6$ (c). In (a) und (b) sind die linearen Anpassungen nach dem Curie-Weiss-Gesetz im Hochtemperaturbereich eingezeichnet und die erhaltenen paramagnetischen Momente sind in (d) in Form geschlossener Kreise im Vergleich mit den aus der spin only-Näherung zu erwartenden Werten (offene Kreise) aufgetragen. In (c) sind zusätzlich die χ vs. T -Daten aufgetragen zur Verdeutlichung des antiferromagnetischen Verhaltens.

Eine nähere Untersuchung der Art der Ordnungsphänomene erfolgt anhand der Curie-Weiss-Anpassungen der inversen Suszeptibilitätsdaten. Für die Verbindungen mit $x = 0,0 - 0,3$ und $0,9 - 1,0$ konnten erfolgreich Anpassungen des Hochtemperaturbereichs in der linearisierten Form des Curie-Weiss-Gesetz durchgeführt werden. Exemplarische Anpassungen sind in Abbildung 59 (a) und (b) für $x = 0,0$ und $1,0$ dargestellt. Für die Proben mit $0,4 \leq x \leq 0,8$ ist

die Übergangstemperatur hingegen so hoch, dass selbst im Bereich zwischen 350 K und 280 K kein lineares Verhalten erreicht wird. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 59 (c) die χ^{-1} -Daten für $x = 0,6$ aufgetragen. Eine Anpassung ist für die Verbindungen mit $0,4 \leq x \leq 0,8$ somit nicht in der linearen Form des Curie-Weiss-Gesetz möglich. Die Verwendung der erweiterten Formeln aus Gleichung (13) und (14) ist allerdings ebenso wenig sinnvoll, da keine Stufe auftritt und der der Temperaturbereich oberhalb T_C für die nicht lineare Anpassung deutlich zu klein ist. Anhand des in Abbildung 59 (c) zusätzlich dargestellten χ vs. T-Verhaltens ist für die Verbindung allerdings sehr deutlich die Signatur eines Antiferromagneten zu erkennen, welchem bei tiefen Temperaturen ein schwacher Curie-Weiss-Paramagnetismus überlagert ist, sodass auch ohne Kenntnis der Weiss-Konstanten für $0,4 \leq x \leq 0,8$ eine antiferromagnetische Ordnung mit ungewöhnlich hohen Ordnungstemperaturen abgeleitet werden kann.

Die aus den Anpassungen erhaltenen paramagnetischen Momente sind für die übrigen Verbindungen in Abbildung 59 (d) aufgetragen. Für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ wird ein Wert von $2,5\mu_B$ f.u.⁻¹ erhalten, der im Bereich der für Ni^{2+} aus der *spin only*-Näherung zu erwartenden $2,8\mu_B$ f.u.⁻¹ liegt. Die paramagnetischen Momente der anderen Verbindungen finden sich hingegen deutlich unterhalb der Erwartungswerte aus der *spin only*-Näherung. hier liegt analog zu den Oxiden ein Pauli-Paramagnetismus mit Curie-Weiss-Komponente oberhalb der Ordnungstemperatur vor. Die Weiss-Konstanten sind in Abbildung A 11 (b) im Anhang dargestellt. Alle ermittelten Werte sind stark negativ und nehmen von ca. -400 K für $x = 0,0$ auf -190 K für $x = 1,0$ zu. Eine negative Weiss-Konstante spricht für das Vorliegen einer antiferromagnetischen Ordnung, aus der ein Ferrimagnetismus resultieren kann. Für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ ist diese antiferromagnetische Ordnung bereits anhand von Magnetisierungsmessungen und Neutronenbeugung bei 10 K bestätigt worden⁷⁵. Die ZFC/FC-Messungen von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ deuten hingegen auf das Vorliegen eines schwachen Ferrimagnetismus hin.

Für eine Zuordnung der Ordnungsphänomene wurden daher zusätzlich feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei 5 K durchgeführt. Diese μ vs. B-Daten sind für ausgewählte Kupfergehalte in Abbildung 60 dargestellt. Die Verbindungen mit $0,0 \leq x \leq 0,8$, von denen aus Übersichtlichkeitsgründen nicht alle gezeigt sind, besitzen einen schwach sigmoidalen Verlauf, dessen Ausprägung mit steigendem Kupfergehalt geringer wird. Darüber hinaus ist für keine der Proben mit $0,4 \leq x \leq 0,8$ im Rahmen der Genauigkeit des Messgerätes (± 2 mT) eine magnetische Hysterese zu finden. Die Proben mit $x = 0,0 - 0,3$ besitzen hingegen schwache Hysterese mit Koerzitivfeldstärken von ~ 30 mT. Ähnliche Werte wurden auch für

$\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ berichtet.³⁹ Für $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und die Verbindung mit $x = 0,9$ ist die Magnetisierungskurve im Bereich von $\pm 1,1$ T zusammen mit den Daten von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ als Inset in Abbildung 60 dargestellt. $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ zeigt im Gegensatz zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ eine ausgeprägte magnetische Hysterese mit einer Koerzitivfeldstärke von 800 mT und auch $\text{La}_2\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{O}_3\text{F}_2$ besitzt eine solche Hysterese mit einer geringeren Koerzitivfeldstärke von 260 mT. Diese Werte zusammen mit dem zuvor beschriebenen deutlichen stufenförmigen Anstieg in den χ vs. T-Messungen von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ lassen auf einen schwachen Ferrimagnetismus für $x \geq 0,9$ schließen. Aus der linearen Extrapolation der Hochfelddaten auf $B = 0$ T wurden die Sättigungsmagnetisierungen ermittelt. Diese μ_S Werte sind als Inset in Abbildung 60 dargestellt. Die Sättigungsmagnetisierungen sind sehr gering und besitzen im Maximalfall für $x = 0$ einen Wert von $0,01 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$. Diese Werte nehmen mit zunehmendem Kupfergehalt ab und betragen für $x = 0,4 - 0,8$ quasi 0. Für $x \geq 0,9$ steigt dieser Wert sprunghaft an, bleibt aber dennoch sehr gering.

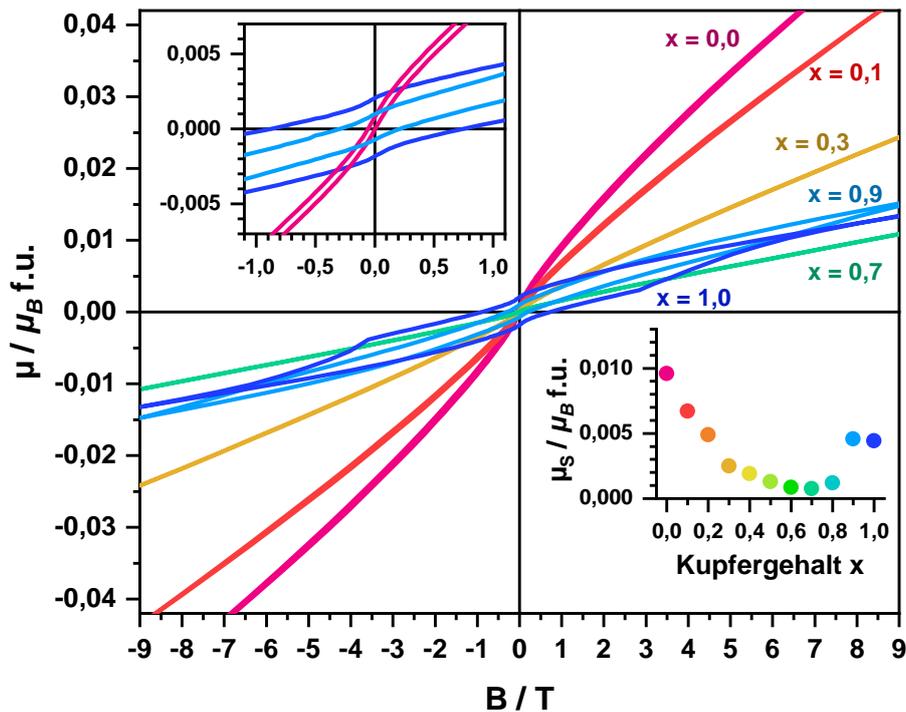


Abbildung 60: Feldabhängige Magnetisierungskurven der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ mit $x = 0,0, 0,1, 0,3, 0,7, 0,9$ und $1,0$ im Bereich von -9 T bis 9 T. Als Inset ist zum einen für $x = 0,0, 0,9$ und $1,0$ der Bereich von $\pm 1,1$ T und zum anderen die Sättigungsmagnetisierung (μ_S) in Abhängigkeit vom Kupfergehalt dargestellt.

Im Vergleich mit den zuvor vorgestellten Ausgangsoxiden wird somit deutlich, dass die Fluoridierung einen erheblichen Einfluss auf die magnetische Struktur der Verbindungen hat. Während die Oxide mit $0,1 \leq x \leq 0,9$ keine magnetische Ordnung oberhalb 15 K aufweisen findet sich bei den Oxyfluoriden $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ eine antiferromagnetische Ordnung im Bereich 150 – 260 K, die sich für 0,9 und 1,0 in einem schwachen Ferrimagnetismus äußert, dessen Größenordnung auf eine Spinverkantung als Ursache hindeutet.

Für $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ wurden zusätzliche AC-Messungen durchgeführt. Bei dem in Abbildung 61 (a) gezeigten Vergleich der temperaturabhängigen DC- und AC-Messungen wird deutlich, dass in den AC-Daten ein deutliches Maximum bei ca. 190 K auftritt, das mit dem Wendepunkt des Anstieges in der DC-Suszeptibilität zusammenfällt. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhanges ist in Abbildung 61 (a) zusätzlich $d\chi_{\text{DC}}/dT$ vs. T-dargestellt. Weiterhin ist im AC-Signal eine Schulter bei ca. 180 K erkennbar. Der in der DC-Magnetisierungsmessung beobachtete starke Anstieg von χ resultierte damit wahrscheinlich aus zwei unterschiedlichen Ordnungsprozessen.

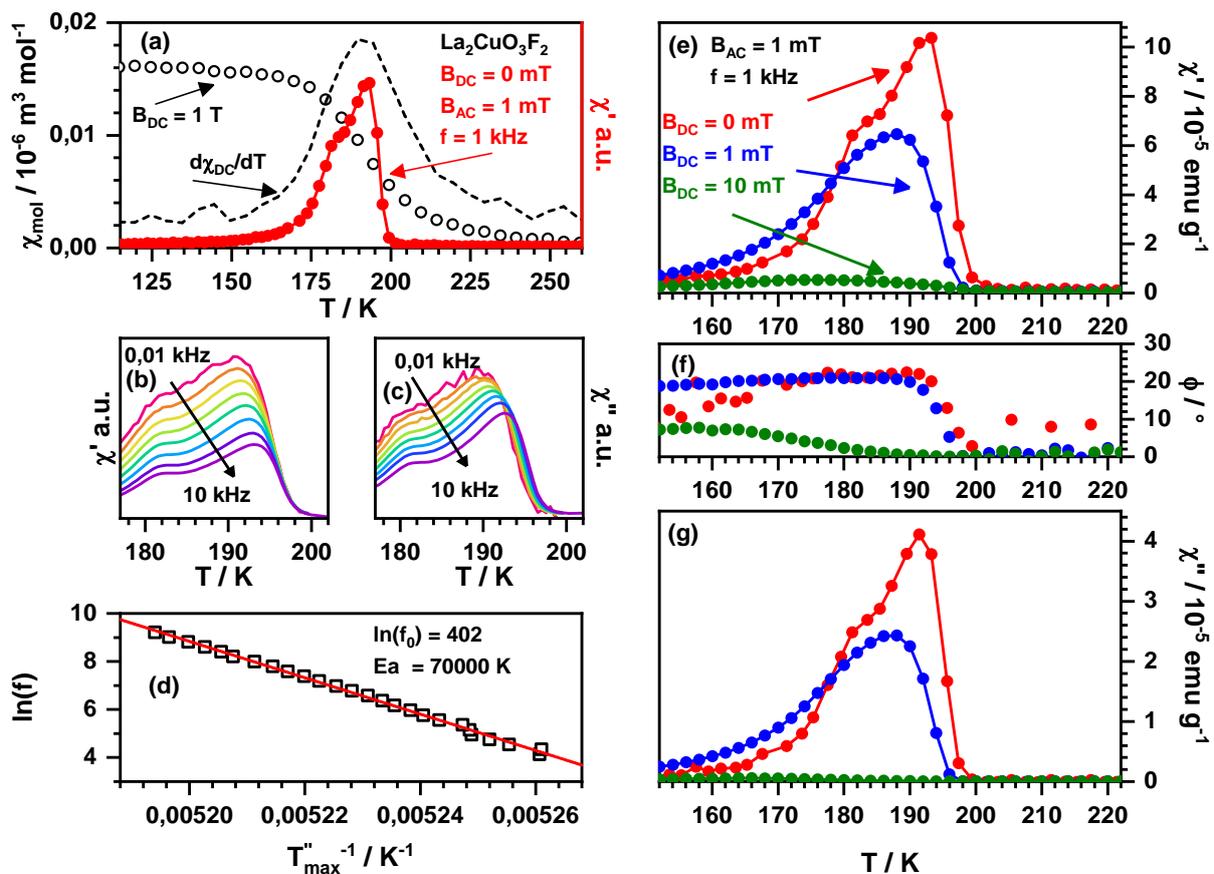


Abbildung 61: Vergleich der temperaturabhängigen DC- und AC-Magnetisierung von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ (a) sowie die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit des Real- (b) und Imaginärteils (c) der AC-Suszeptibilität. Arrhenius-Plot der Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des Maximums von χ'' (d) und Abhängigkeit der AC-Suszeptibilität (e, g) und des Phasenwinkel Φ (f) vom äußeren statischen Feld.

AC-Messungen zwischen 0,01 kHz und 10 kHz (Abbildung 61 (b) und (c)) zeigen, dass die Lage beider Maxima schwach frequenzabhängig ist. Diese Abhängigkeit ist für das erste Maximum bei 190 K stärker ausgeprägt und weist ein Arrhenius-Verhalten auf, wie aus der in Abbildung 61 (d) dargestellten $\ln(f)$ vs. $T_{\text{max}}''^{-1}$ -Abhängigkeit zu erkennen ist. T_{max}'' ist hierbei die Temperatur bei der das Maximum des Imaginärteils der AC-Suszeptibilität χ'' liegt. Die Werte von T_{max}'' wurden graphisch aus dem Nulldurchgang der zweiten Ableitung von χ'' nach der Temperatur ermittelt. Aus einer linearen Anpassung mit Gleichung (15)

können Werte von $E_a/k_B = 70000$ K für die Aktivierungsenergie dieses Übergangs gewonnen werden, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist.

$$\ln(f) = \ln(f_0) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T''_{max}} \quad (15)$$

Diese Aktivierungsenergie ist ebenso wie die Relaxationszeit f_0 von e^{-402} Hz unsinnig hoch. Bei dem hier betrachteten magnetischen Übergang handelt es sich demnach nicht um ein klassisches Phänomen wie *Spin Glas*- ($f_0 \approx 10^{-10} - 10^{-13}$ Hz) oder *Cluster Glas*-Verhalten ($f_0 \approx 10^{-7} - 10^{-10}$ Hz).¹²⁶⁻¹²⁸

Es wird weiterhin anhand der in Abbildung 61 (e-g) gezeigten Werten von χ' , dem Phasenwinkel Φ und χ'' bei unterschiedlichen äußeren DC-Feldern deutlich, dass das bei $B_{DC} = 0$ sehr stark ausgeprägte Signal bereits durch Erhöhen des äußeren Feldes auf nur 10 mT beinahe vollständig unterdrückt wird. Die bei 185 K aufgenommene feldabhängige DC-Magnetisierungskurve von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$, dargestellt im Anhang (Abbildung A 12), besitzt einen sigmoidalen Verlauf mit sprunghafter Änderung der Magnetisierung um $B = 0$, aber keine magnetische Hysterese. Dies deutet darauf hin, dass das schwache ordnende Moment schon bei sehr geringen Feldern vollständig ausgeordnet ist, weshalb es einem externen Wechselfeld von 1 mT nicht mehr folgen kann.

Anhand der hier vorgestellten Ergebnisse wird deutlich, dass $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ ein komplexes magnetisches Verhalten aufweist, dessen weitere Untersuchung ein ertragreiches Thema für weiterführende Arbeiten darstellen sollte.

4.3.11 Das magnetische Verhalten der 3F-Oxyfluoride

Zur Beschreibung der magnetischen Ordnung der 3F-Verbindungen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ wurden analog zu den vorherigen Abschnitten Curie-Weiss-Anpassungen der inversen Suszeptibilitätsdaten durchgeführt. Da, mit Ausnahme von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, keine der Verbindungen ein lineare T-Abhängigkeit von χ^{-1} im Hochtemperaturbereich zeigte, wurde analog zu La_2NiO_4 das modifizierte Curie-Weiss-Gesetz aus Gleichung (14) zur Anpassung verwendet. Dies geschah unter der Annahme des Vorhandenseins eines probeneigenen Curie-Weiss-Anteils, dem die zusätzlich auftretenden Ordnungsphänomene überlagert sind. Exemplarische Anpassungen sind für $x = 0,3$, $0,5$ und $0,7$ in Abbildung 62 (a) zu Verdeutlichung einer gelungenen Anpassung dargestellt.

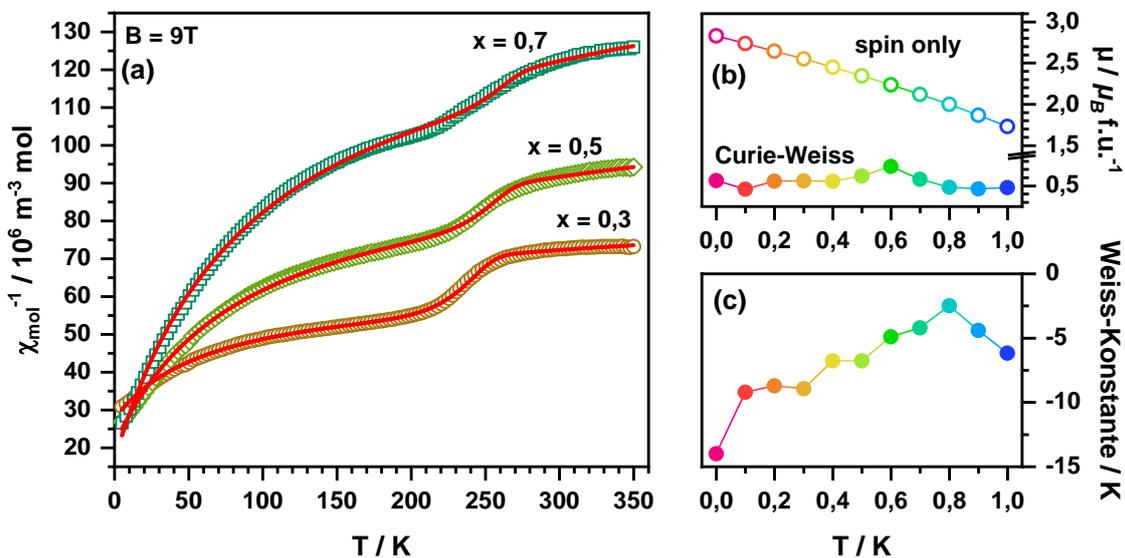


Abbildung 62: Anpassung der inversen Suszeptibilität mit der modifizierten Form des Curie-Weiss-Gesetz (a). Aus den Anpassung erhaltene paramagnetische Momente (b) und Weiss-Konstanten (c).

Die aus diesen Anpassungen erhaltenen paramagnetischen Momente sind in Abbildung 62 (a) aufgeführt. Für alle Proben werden Werte im Bereich von $0,5 - 0,7 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ ohne ersichtliche Abhängigkeit vom Kupfergehalt gefunden. Diese Momente sind sehr gering und liegen deutlich unter dem ebenfalls dargestellten Erwartungswerten aus der *spin only*-Näherung. Es liegt somit auch hier analog zu den vorherigen Beobachtungen ein Pauli Paramagnetismus mit schwacher Curie-Weiss-Komponente vor. Die aus den Anpassungen erhaltene Weiss-Konstante (Abbildung 62 (c)) ist für die vollständige Substitutionsreihe schwach negativ und nimmt von -15 K für $x = 0$ auf $-2,5 \text{ K}$ für $x = 0,8$ zu, bevor sie zu $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ erneut auf -7 K abnimmt. Diese Werte erscheinen deutlich realistischer als der zuvor anhand der lineareren Curie-Weiss-Anpassung für $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ gefundene Wert von $\theta \approx -1100 \text{ K}$. Es können aus dem negativen Vorzeichen von θ für alle Verbindungen der Substitutionsreihe

antiferromagnetische Wechselwirkungen abgeleitet werden, welche sich im Fall unkompensierter magnetischer Momente in einem schwachen Ferrimagnetismus ausdrücken. In Abbildung 63 sind die aus DC-Messungen bei 1 T gewonnenen Suszeptibilitäten der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ dargestellt. Für $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ zeigt sich in den FC-Daten unterhalb von 200 K ein stufenartiger Anstieg der Suszeptibilität, welcher in Kapitel 4.1.4 als Signatur einer schwachen ferrimagnetischen Komponente der antiferromagnetischen

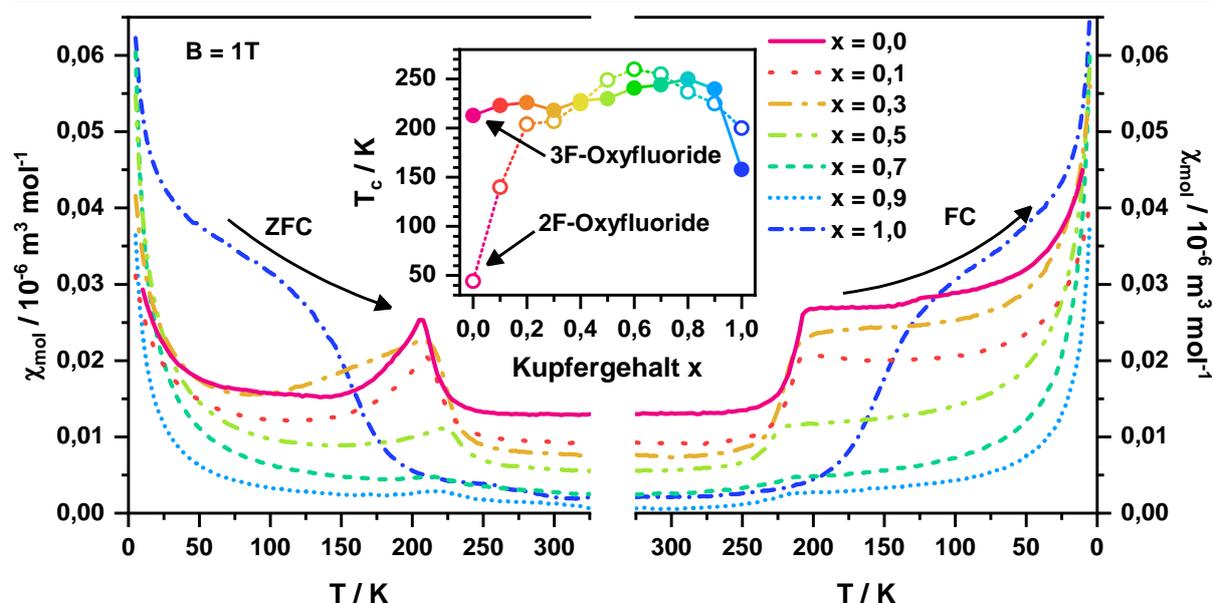


Abbildung 63: Temperaturabhängige Suszeptibilitäten der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ mit $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ und $1,0$ gemessen unter ZFC- (links) und FC-Bedingungen (rechts). Darstellung der kritischen Temperatur der magnetischen Ordnung (T_c) in Abhängigkeit des Kupfergehaltes x für die 2F- (offene Symbole) und 3F-Oxyfluoride (geschlossene Symbole) als Inset.

Wechselwirkung dieser Verbindung zugeordnet wurde. Ebenso ist die starke ZFC/FC-Aufspaltung dieser Probe zu erkennen. Diese Aufspaltung ist in der Substitutionsreihe bis zu einem Kupfergehalt von $x = 0,5$ deutlich sichtbar und die zugehörige Stufe in den FC-Messungen ist für alle Verbindungen vorhanden, wenngleich die Höhe der Stufe mit steigendem Kupfergehalt bis $x = 0,9$ abnimmt. Die Abhängigkeit der kritischen Ordnungstemperatur (T_c) vom Kupfergehalt ist ebenfalls in Abbildung 63 dargestellt. Ermittelt wurde T_c als Lage der Stufe aus den Anpassungen der χ^{-1} -Daten. T_c ändert sich im Vergleich zu den 2F-Oxyfluoriden weniger stark und nimmt für $x = 0$ bis $0,8$ von 210 K auf 240 K zu. Zu größeren x -Werten erfolgt eine erneute Abnahme von T_c auf 160 K für $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$. Das sehr ähnliche magnetische Verhalten aller Verbindungen mit $0,0 \leq x \leq 0,8$ ist möglicherweise in der annähernd gleichbleibenden Struktur dieser Verbindungen begründet, da aufgrund der sehr ähnlichen atomaren Abstände auch vergleichbare Wechselwirkungen zu erwarten sind. Im Gegensatz dazu findet sich bei den 2F-Oxyfluoriden eine deutlich größere Verzerrung der Struktur mit zusätzlicher Verkippungskomponente der

Oktaeder entlang der zweiten orthorhombischen Achse, was auch die magnetischen Wechselwirkungen beeinflussen wird. Für eine nähere Aufklärung der Art der magnetischen Ordnung in weiterführenden Untersuchungen sind Neutronendiffraktionsmessungen unterhalb der Ordnungstemperatur unerlässlich, da nur durch diese Messungen ein Kenntnis der Spin-Strukturen gewonnen werden kann.

Auch für die 3F-Oxyfluoride wurden feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei 5 K durchgeführt. Die resultierenden μ vs. B-Kurven sind in Abbildung 64 dargestellt. Alle Verbindungen besitzen analog zu den 2F-Verbindungen sigmoidale μ vs. B-Abhängigkeiten. Aus der Extrapolation der Hochfelddaten auf $B = 0$ wurden die „pseudo Sättigungsmagnetisierungen“ (μ_s) bestimmt. Diese in Abbildung 64 als Inset dargestellten Werte sind sehr gering und in Kombination mit einer negativen Weiss-Konstante kann demnach für alle Verbindungen eine antiferromagnetische Ordnung bestätigt werden. Für $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ ist zusätzlich eine schwach ausgeprägte Hysterese zu beobachten, welche für $B = \pm 0,55$ T als Inset in Abbildung 64 dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um einen sehr schwachen Ferrimagnetismus, welcher wahrscheinlich durch eine Spin-Verkantung erklärt werden kann. Diese Beobachtung ist analog zu den 2F-Oxyfluoriden, bei denen $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ ebenso ein, im Vergleich zur restlichen Substitutionsreihe deutlich verändertes, feldabhängiges Verhalten zeigt.

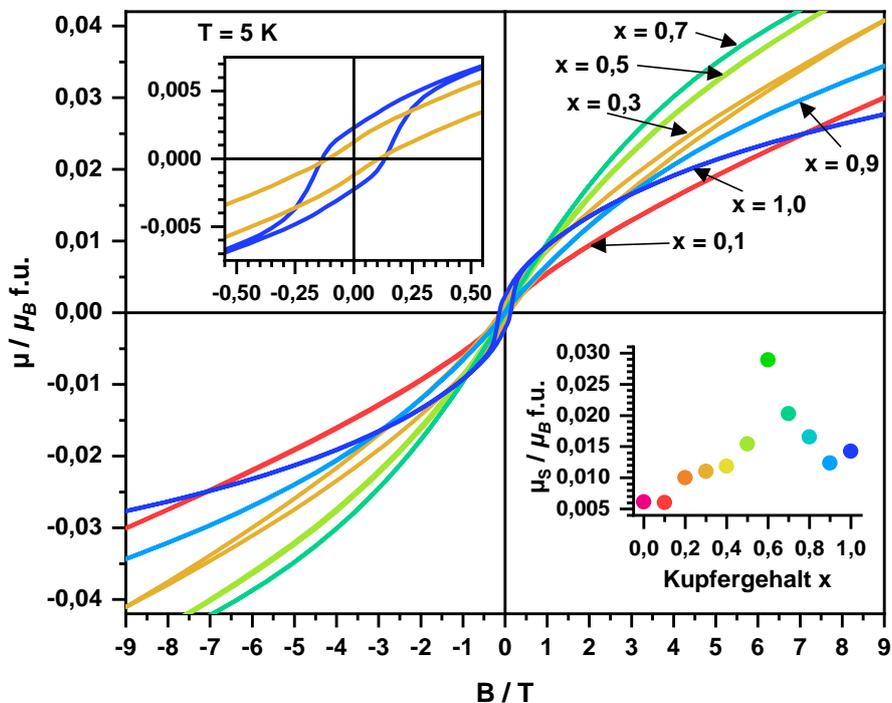


Abbildung 64: Feldabhängige Suszeptibilitäten der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ für ausgewählte Kupfergehalte. Als Inset ist der Bereich von $\pm 0,55$ T für $x = 0,3$ und $1,0$ dargestellt, ebenso wie die Sättigungsmagnetisierung (μ_s) in Abhängigkeit von x .

4.3.12 Optische Eigenschaften der 3F-Oxyfluoride

In Abschnitt 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ eine im Vergleich mit dem Oxid und dem 2F-Oxyfluorid ungewöhnlich große Bandlücke von 3,4 eV besitzt, was mit einem grau/weißen Farbeindruck der Proben einhergeht. Ein analoger Trend zur Bandlückenvergrößerung durch Fluorideinbau ist ebenso für die Verbindungen der 3F-Mischreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_2$ zu beobachten.

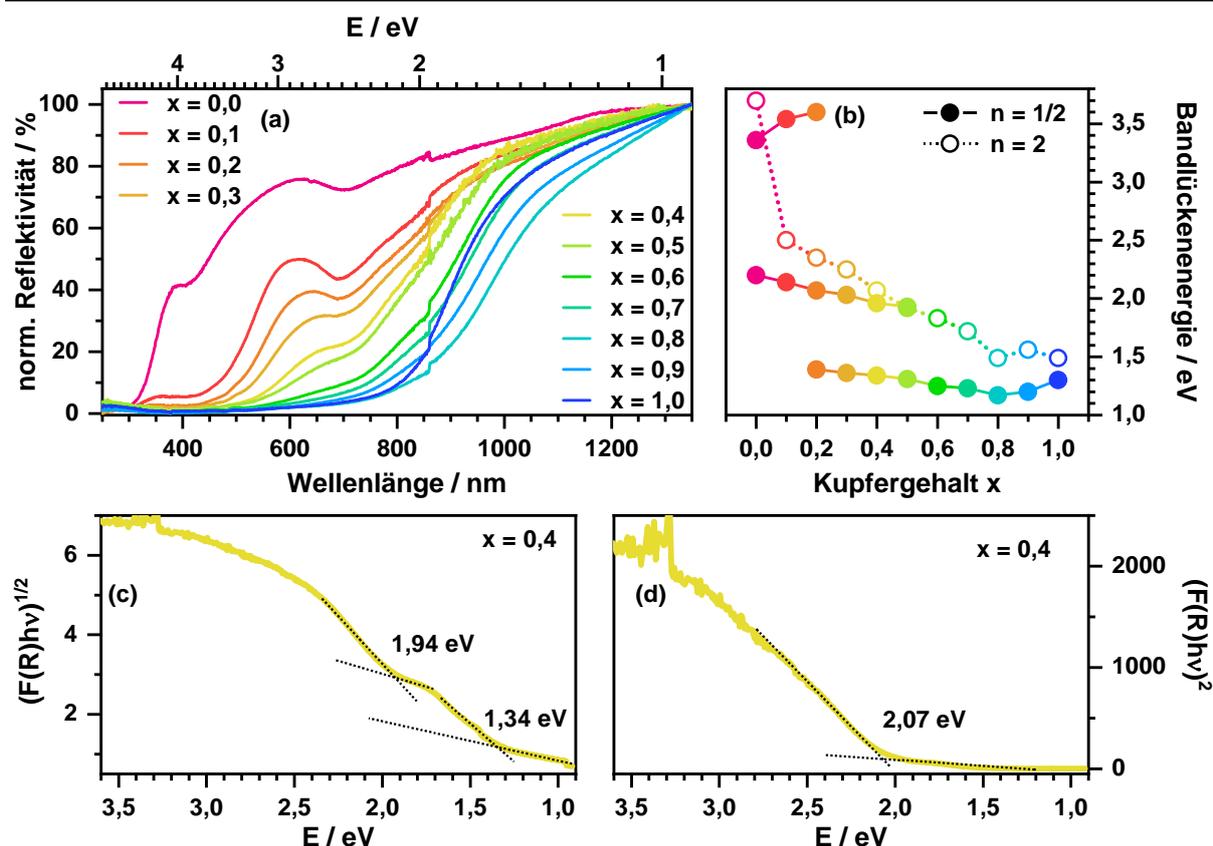


Abbildung 65: Normierte UV-Vis-Spektren der 3F-Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$, aufgenommen in diffuser Reflexion (a). Die ermittelten Bandlücken sind in (b) dargestellt. Weiterhin sind für $x = 0,4$ beispielhaft die Tangentenkonstruktionen zur Ermittlung der Bandlückenenergie (E_g) unter Annahme eines indirekten (c) sowie eines direkten Überganges (d) gezeigt.

Die in Abbildung 65 (a) dargestellten UV-Vis-Spektren weisen für die Verbindungen mit $x = 0 - 0,5$ mehrere Strukturen auf, welche auf unterschiedliche Übergänge im Bereich der Bandlücke schließen lassen. Zur Bestimmung der Bandlückenenergie dieser Übergänge wurde die Kubelka-Munk-Funktion¹²⁹ mit Exponenten von $1/2$ (indirekter Übergang) und 2 (direkter Übergang) verwendet. Diese Kubelka-Munk-Auftragungen sind am Beispiel von $x = 0,4$ in Abbildung 65 (c) und (d) gezeigt. Die Tangentenkonstruktion zur Ermittlung der Bandlückenenergie ist ebenso dargestellt. Es wird deutlich, dass die Annahme eines indirekten Überganges die Bestimmung der Energien beider Übergänge ermöglicht, wohingegen, unter Annahme des direkten Überganges, die Stufe bei höheren Energien sehr

stark bevorzugt ist. Die Kubelka-Munk-Auftragungen lassen demnach keine klare Unterscheidung der Art der Übergänge zu. Die Bestimmung der Bandlückenenergien erfolgte daher für alle Verbindungen mit beiden Exponenten. Die Werte von E_g sind in Abbildung 65 (b) in Form offener (indirekter Übergang) und geschlossener Symbole (direkter Übergang) dargestellt. Die Größe der Symbole entspricht dem geschätzten Fehler der Bestimmungsmethode. Für $n = 2$ konnte nur jeweils ein Übergang vernünftig ausgewertet werden und im Vergleich zu $n = 1/2$ werden größere Werte von E_g ermittelt.

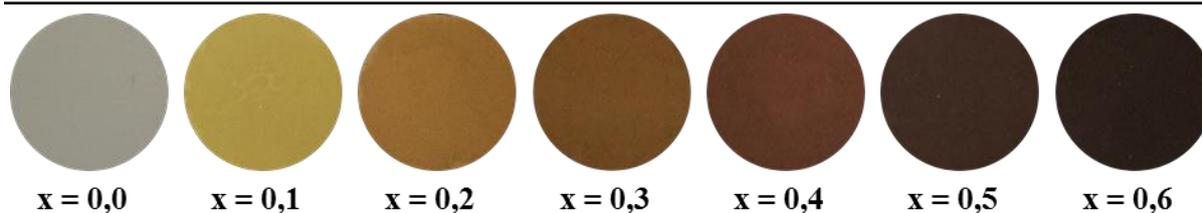


Abbildung 66: Photographien von Pulverproben der Verbindungen der Mischreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ zur Verdeutlichung der Farbeindrücke.

In Abbildung 66 sind Photographien der Pulverproben bis $x = 0,6$ gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Änderung in E_g mit einer Farbänderung der Oxyfluoridpulver einhergeht. Diese erfolgt von grau/weiß ($x = 1$) über ocker nach dunkelrot für $x = 0,5$ (E_g $n = 1/2$: 1,93/1,31 eV). Ab $x \geq 0,6$ sind die Proben schwarz gefärbt. Hier wird im Fall eines direkten Bandüberganges immer noch ein Wert von 1,83 eV ermittelt, welcher deutlich zu groß ist. Über die Verwendung eines Exponenten von $1/2$ wird eine realistischere Bandlückenenergie im nahen IR-Bereich von 1,25 eV erhalten. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich bei den beobachteten Strukturen analog zu $x = 0,0$ um indirekte Bandübergänge handelt.

Im Fall der nach Becke-Johnson berechneten Bandstruktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ (gezeigt in Kapitel 4.1.2) besitzt das Valenzband nahe der Bandlücke starke Nickel-d-Anteile. Es ist daher denkbar, dass eine Substitution von Nickel (d^8 -Elektronenkonfiguration) durch Kupfer (d^9 -Elektronenkonfiguration) aufgrund der beobachteten starken Jahn-Teller-Verzerrung zu einer Anhebung der d-Anteile des Valenzbandes führt, was die Verringerung von E_g bewirkt. Zur Klärung dieser Annahme wären weitere detaillierte DFT-Bandstrukturrechnungen wichtig, die aufgrund der gemischten Besetzung der Ni/Cu-Position allerdings einen „cluster expansion“ Ansatz erfordern und somit sehr viel Rechenzeit benötigen.

4.3.13 Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

In diesem Kapitel wurde die erstmalige Synthese der 2F- sowie 3F- Oxyfluoride der vollständigen Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{O}, \text{F})_{4+y}$ vorgestellt. Im Vergleich zur Synthese der rein nickelhaltigen Verbindungen sind noch mildere Fluoridierungsbedingungen nötig und die Reaktionszeiten sind viel kürzer zu wählen (z.B. 40 h vs. 12 h bei 300 °C; $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ vs. $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$). Weiterhin konnten durch Strukturverfeinerungen anhand von XRD- und NPD-Daten neue Verzerrungstypen der K_2NiF_4 -Struktur beschrieben werden. So liegen die Mitglieder der 2F-Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ ab $x \geq 0,2$ in einer monoklin verzerrten Form ($C2/c$) vor, während die Proben mit geringerem Cu-Gehalt in einer orthorhombischen Strukturvariante ($Cccm$) kristallisieren.

Im Fall der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ tritt ausschließlich für $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ eine trikline Verzerrung ($P\bar{1}$) der tetragonalen Nickel-3F-Struktur ($P4_2/nmm$) auf und darüber hinaus kommt es für Kupfergehalte von $x = 0,7 - 0,9$ bei geeigneter Reaktionsführung zur Bildung von Verbindungen mit einer orthorhombischen Verzerrungsvariante ($Pnnn$). Diese orthorhombisch verzerrte Struktur konnte durch *in situ* XRD-Experimenten als durch Selbstdefluoridierung erzeugte Zersetzungsstufe der 3F-Oxyfluoride identifiziert werden. In diesen temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten konnte weiterhin gezeigt werden, dass für die 2F-Oxyfluoride eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur um bis zu 80 °C in der Mitte der Substitutionsreihe auftritt, welche für die 3F-Oxyfluoride nicht vorhanden ist. Die magnetischen Eigenschaften aller Verbindungen wurden ebenfalls in diesem Kapitel betrachtet. Es konnten erhebliche Einflüsse des Ni/Cu-Verhältnisses sowie des Fluoridgehaltes auf die Temperatur der magnetischen Ordnung aufgezeigt werden und es wurden Hinweise auf eine magnetische Frustration mancher Proben erhalten. Darüber hinaus konnten für die 3F-Oxyfluoride mit $x \leq 0,5$ Bandlückenenergien zum Teil im sichtbaren Bereich zwischen 2,5 eV und 1,4 eV ermittelt werden, die mit steigendem Kupferhalt abnehmen.

Schließlich wurde die Bildungsreaktion der Verbindungen $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ untersucht und es konnten zwei neue Intermediate gefunden werden, deren Charakterisierung einen Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen darstellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ruddlesden-Popper-Oxyfluoride $\text{La}_2(\text{Ni,Cu})\text{O}_{4-x}\text{F}_y$ ($x \leq 1,5$; $y \leq 3$) über topochemische Fluoridierungen oxidischer Verbindungen mit PVDF hergestellt.

Zuerst wurde die Aufklärung der Struktur von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, dem ersten Vertreter der im Rahmen dieser Arbeit als 3F-Oxyfluoride bezeichneten Verbindungen, vorgestellt. Phasenreine Proben dieses Oxyfluorides wurden aus der Reaktion eines über eine Citratsynthese hergestellten La_2NiO_4 mit Polyvinylidenfluorid ($(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$, PVDF) im molaren Verhältnis 1:1,5 (Oxid: CH_2CF_2) nach 12,5 h bei 370 °C gewonnen. Die Struktur dieser Verbindung wurde basierend auf Röntgenpulverdiffraktionsdaten (XRD) sowie Neutronenpulverdiffraktionsdaten (NPD) aufgeklärt und es konnte gezeigt werden, dass eine für $n = 1$ Ruddlesden-Popper-Verbindungen bisher unbekannte tetragonale Verzerrungsvariante mit der Raumgruppe $P4_2/nnm$ vorliegt. Dabei sind die Oktaeder schichtweise in der ab-Ebene gegeneinander verdreht und diese Verdrehung ist zwischen den Oktaederschichten um 90° versetzt. Dieses in der Glazer-Notation mit $a\bar{b}^0c^0/b^0a\bar{c}^0$ bezeichnete Verkippungsmuster war bisher lediglich theoretisch vorhergesagt worden und konnte beim 3F-Nickeloxyfluorid erstmalig experimentell bestätigt werden. Die thermische Stabilität dieses neuen Oxyfluorides wurde über Thermogravimetrie und temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktion untersucht. Durch letztere Methode konnte gezeigt werden, dass $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ eine Zersetzungstemperatur von ca. 380 °C besitzt, welche somit nur unwesentlich höher als die Synthesetemperatur ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das 3F-Oxyfluorid eine metastabile Verbindung ist, deren Isolation eine genaue Reaktionsführung voraussetzt. Dies ist vermutlich der Grund, warum diese Verbindung in der Literatur zuvor nicht beschrieben wurde. Magnetisierungsmessungen belegen ein vom Ausgangsoxid sowie 2F-Oxyfluorid deutlich verschiedenes magnetisches Verhalten. Die 3F-Verbindung zeigt einen magnetischen Übergang unterhalb von 210 K, der die Signatur einer antiferromagnetischen Ordnung (negative Weiss-Konstante) in Kombination mit einer schwachen unkompenzierten Komponente aufweist. Die deutlich erhöhte Übergangstemperatur im Vergleich zum literaturbekannten 2F-Oxyfluorid $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ (~55 K) ist ein Hinweis auf deutlich gestärkte antiferromagnetische Wechselwirkungen in den Perowskitschichten, während nicht kompenzierte Moment durch eine verkantete Spinanordnung erklärt werden kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden *in situ* Röntgenbeugungsexperimente vorgestellt, welche sowohl dynamisch beim Aufheizen der Reaktionsgemische $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{:PVDF}$ 1:1 und 1:1,5 wie auch statisch nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur durchgeführt wurden. Das Ziel hierbei war unter anderem eine Optimierung der Reaktionsparameter, da zuvor festgestellt wurde, dass die 3F-Oxyfluoridbildung abhängig vom Ausgangsoxid zu unterschiedlichen Syntheseerfolgen führte. Es wurden neben der erfolgreichen Oxyfluoridbildung einerseits teilweise Zersetzungen und andererseits auch unvollständige Reaktionen beobachtet. In den temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten wurde festgestellt, dass die Oxyfluoridbildung schon deutlich unterhalb der üblichen Synthesetemperatur von 370 °C , nämlich bereits bei 300 °C einsetzt, eine Temperatur, die unterhalb der Zersetzungstemperatur von PVDF liegt. Dieses Wissen ist hinsichtlich der Synthese weiterer potentiell weniger stabiler RP-Oxyfluoride besonders wertvoll. Aus den Experimenten konnten die optimalen Reaktionstemperaturen für die Bildung beider Oxyfluoride abgeleitet werden ($\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$: $360 - 380\text{ °C}$; $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$: 330 °C). Eine besonders wichtige Erkenntnis dieser Untersuchungen war das Vorliegen mehrerer, bisher unbekannter Zwischenstufen, deren Existenzbereiche scharf abgegrenzt sind. Von diesen neuen Zwischenstufen wurden erstmalig strukturelle Untersuchungen, an durch Quenchen erhaltene Proben, durchgeführt. Für das erste Intermediat (Inter#1) konnte gezeigt werden, dass es in der orthorhombische Raumgruppe *Fmmm* kristallisiert und große strukturelle Ähnlichkeit zu einer bereits veröffentlichten partiell fluoridierten Verbindung ($\text{La}_2\text{NiO}_4\text{F}_{0,8}$) besitzt. Die Struktur des zweiten Intermediates (Inter#2) wurde auf Basis von Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktogrammen verfeinert und es wurde eine bisher unbekannte Struktur-Variante mit monokliner Raumgruppe (*C2/c*) gefunden. Beide Zwischenstufen weisen eine Ähnlichkeit mit in der Literatur bekannten Proben auf, die durch eine Reduktion von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ mit NaH hergestellt wurden. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen sind die hier isolierten Intermediate aber nicht luftempfindlich und weisen keine röntgenographisch störenden Nebenphasen auf, was eine Strukturbestimmung deutlich vereinfacht. Die Ähnlichkeit zu den durch Reduktion erhaltenen Verbindungen weist auf eine Reversibilität der Oxyfluoridbildung hin, wie sie für den Einsatz in Fluorid-Ionen-Batterien notwendig ist. Überraschenderweise konnte auf Basis der Röntgenpulverdiffraktogramme kein Unterschied zwischen den Intermediaten festgestellt werden, wenn das Verhältnis Ausgangsoxid:PVDF 1:1 bzw. 1:1,5 variiert wird. Die Bildung der deutlich unterschiedlichen Oxyfluoridphasen (2F bzw. 3F) erfolgt demnach für beide Verbindungen aus dem Zwischenprodukt Inter#2. Diese

Tatsache erklärt auch, weshalb die Reaktion von $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ mit weiteren PVDF-Äquivalenten nicht zur Bildung des 3F-Oxyfluorids führt.

Im Fall des 3F-Oxyfluorides konnte eine zusätzliche Phase (Inter#3) beschrieben werden, die in einer durch Abschrecken erhaltenen Probe strukturell anhand von Röntgen- und Neutronendiffraktions Untersuchungen charakterisiert wurde. Für diese Verbindung wurde eine 3F-analoge Struktur mit teilweise unbesetzten Zwischengitterplätzen erhalten. Aus dieser Beobachtung kann abgeleitet werden, dass die Fluoridierungsreaktion zuerst über einen reduktiven Fluorideinbau erfolgt, an den sich eine Reoxidation mit Atmosphärensauerstoff anschließt. In diesem Zusammenhang wären *in situ* Neutronenbeugungsexperimente für eine genau Kenntnis der Anionenbesetzungszahlen im Verlauf der Reaktion besonders wertvoll. Solche Experimente würden einen erheblichen Beitrag zum Verständnis der Fluoridierung mit PVDF liefern, über deren Mechanismus bisher wenig bekannt ist.

Basierend auf den Erkenntnissen zu den reinen Nickeloxyfluoriden wurde im dritten Abschnitt dieser Arbeit versucht weitere Ruddlesden-Popper-Oxyfluoride zu synthetisieren. Die Wahl fiel hierbei zuerst auf La_2CuO_4 , für das zuvor keine Oxyfluoride mit Fluorgehalten größer als 0,8 F pro Formeleinheit bekannt waren, während über schwach fluoridierte Cuprate hingegen in der Vergangenheit schon häufiger berichtet wurde. Da erste Synthesversuche der entsprechenden rein kupferhaltigen 2F- und 3F-Oxyfluoride scheiterten, wurde von der oxidischen Substitutionsreihe $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ausgegangen. Der Substitutionsreihenansatz wurde gewählt, um das Ni/Cu-Substitutionslimit auszutesten und mögliche Änderungen der resultierenden Strukturen in Abhängigkeit des Kupfergehaltes identifizieren zu können. Es zeigte sich, dass es möglich ist, alle Mitglieder der jeweiligen Substitutionsreihen (Oxide, 2F-Oxyfluoride sowie 3F-Oxyfluoride) einschließlich der beiden Endglieder $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ phasenrein herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte somit zum ersten Mal die Beschreibung höher fluoridierter Cuprate.

Die strukturelle Charakterisierung der Verbindungen erfolgte ebenfalls durch Röntgenbeugungsexperimente, welche in einigen Fällen mit Neutronenpulverdiffraktionsdaten kombiniert werden konnten. Im Fall der 2F-Oxyfluoride wurde ab einem Kupfergehalt von 20 % eine Änderung der Symmetrie von orthorhombisch (*Cccm*) zu monoklin (*C2/c*) beobachtet. Die Struktur der monoklinen Variante wurde anhand der Verbindung $\text{La}_2\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_3\text{F}_2$ aufgeklärt. Die Rietveld-Verfeinerung der XRD- und NPD-Daten dieser Verbindungen belegte das Vorliegen der Raumgruppe *C2/c* mit 2F-Struktur, bei der es weiterhin zur Ausbildung der charakteristischen Anionenkanäle im Zwischengitter kommt.

Für die 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ konnte gezeigt werden, dass die für die reine Nickelverbindung verfeinerte 3F-Struktur ($P4_2/nmm$) bis zu einem Kupfergehalt von 90% stabil ist, was für $x = 0,3, 0,7$ und $0,9$ auch durch NPD-Daten belegt werden konnte. Die Struktur der neuen Verbindung $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ wurde in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ verfeinert und es wurde eine verzerrte Variante der 3F-Struktur erhalten. Hierbei erfolgt analog zur Ni-3F-Struktur eine geordnete $\frac{3}{4}$ -Besetzung der Zwischenlagenanionenpositionen unter Bildung einer vierten, deutlich kleineren, unbesetzten Lage. Für die Verbindungen $x = 0,7 - 0,9$ konnte bei längerer Reaktionsdauer das Auftreten einer weiteren orthorhombischen Struktur beschrieben werden. Für $x = 0,7$ wurden hier erste Rietveld-Verfeinerungen anhand kombinierter XRD- und NPD-Datensätze durchgeführt und es konnte das Vorliegen einer Verbindung mit der Raumgruppe $Pnnn$ belegt werden. Das Auftreten einer aufgespaltenen, jeweils halb besetzten apikalen Anionenposition mit erheblich unterschiedlichen Atomkoordinaten deutete hierbei auf eine deutlich komplexerer Struktur hin, welche zu gleichen Teilen Merkmale der 2F-Struktur sowie der 3F-Struktur (bezogen auf Oktaeder-Verkippungskomponenten und Zwischenlagenbesetzungen) aufweist. In nachfolgenden *in situ* XRD-Experimenten zur thermischen Stabilität konnte diese Verbindung als ein durch Selbstdefluoridierung entstandenes Intermediat beschrieben werden. Weiterhin konnte beispielhaft für $x = 0,5$ gezeigt werden, dass die Zersetzung der 3F-Oxyfluoride mit $x \geq 0,3$ über die Bildung dieser orthorhombischen $Pnnn$ Struktur verläuft, welche sich mit steigender Reaktionstemperatur in die 2F-Struktur ($Cccm$) umwandelt und anschließend zersetzt. In diesen Experimenten konnten weiterhin eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur der 2F-Verbindungen um bis zu $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($x = 0,6$) zur Mitte der Substitutionsreihe beobachtet werden. Diese Temperaturerhöhung trat die 3F-Oxyfluoride hingegen nicht auf.

Auch für die rein kupferhaltigen Endglieder $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ wurden *in situ* XRD-Experimente durchgeführt. Diese zeigten eine, im Vergleich zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$, deutlich erhöhte Reaktivität der Kupferverbindungen. Durch diese Experimente konnte zusätzlich das Auftreten zweier Bildungsintermediate belegt werden, welche im Gegensatz zu den Intermediaten der Nickel-Reaktion sogar durch gezielte Synthese isoliert wurden. Vorläufige LeBail-Anpassungen konnten zeigen, dass die beiden als InterCu#1 und InterCu#2 betitelten Verbindungen deutlich von den entsprechenden Nickelintermediaten verschiedene Strukturen aufweisen, wobei der Unterschied vor allem bei der zweiten Zwischenstufe (monoklin vs. tetragonal) besonders gravierend ausfällt. Eine genaue Aufklärung der Strukturen dieser Verbindungen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden und soll daher in zukünftigen Arbeiten erfolgen. Neben der strukturellen

Charakterisierung sind definitiv auch die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen von großem Interesse.

Die magnetischen Eigenschaften der 2F- und 3F-Oxyfluoridsubstitutionsreihen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ wurden untersucht und es konnten erhebliche Einflüsse der Kupfersubstitution auf die Temperatur der magnetischen Ordnung gezeigt werden, welche vor allem für $x = 0,5$ und $0,6$ mit ca. 250 K besonders hoch ist. Als magnetische Ordnung wurde analog zu den reinen Nickeloxyfluoriden ein antiferromagnetischer Übergang angenommen, wenngleich in einigen Proben (2F und 3F) auch kleinere unkompenzierte Momente verbleiben, die sich bei 5 K mit sehr schwachen Sättigungsmomenten ausdrücken. Für $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{CuO}_{2,5}\text{F}_3$ treten bei dieser Temperatur zusätzlich Hysteresen auf. Dieser sehr schwache Ferrimagnetismus wurde analog zu $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ mit einer Spinverkantung im Zusammenhang mit der antiferromagnetischen Ordnung erklärt. Eine detailliertere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und der Natur der magnetischen Ordnung muss allerdings in zukünftigen Arbeiten aufgegriffen werden. Hilfreich wäre hier eine Analyse der elektronischen Struktur mittels DFT-Berechnungen, welche vor allem auch hinsichtlich der Bandlückenenergie der 3F-Oxyfluoride von hohem Interesse wären, da für diese Verbindungen Bandlücken im Bereich des sichtbaren Lichtes ermittelt wurden (2,5 – 1,4 eV). Diese Bandlücken machen die 3F-Oxyfluoride auch für die potentielle Verwendung als Photokatalysatoren interessant.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten somit nicht nur die neuartigen Strukturen bisher unbekannter Oxyfluoride aufgeklärt werden, es konnte vielmehr demonstriert werden, dass die Methode der Reaktionsverfolgung und -optimierung anhand der *in situ* Röntgenbeugung exzellent für die Fluoridierungsreaktion mit PVDF geeignet ist. Vor allem konnte verdeutlicht werden, dass es sehr sinnvoll sein kann, die Reaktionstemperaturen möglichst gering zu wählen, um die bei der Reaktion auftretenden Zwischenstufen gezielt identifizieren zu können und somit zu Verbindungen abseits der maximalen Fluoridgehalte zu gelangen. Es dürfte keinesfalls verwunderlich sein, wenn durch solche Untersuchungen in zukünftigen Arbeiten auch für bereits bekannte Oxyfluoridsysteme neue Verbindungen mit anderen Fluoridgehalten und interessanten physikalischen Eigenschaften gefunden würden.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Greaves et al., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1998, **3**, 132–136, doi:10.1016/S1359-0286(98)80077-6.
- [2] E. E. McCabe et al., *J. Fluor. Chem.*, 2007, 128, 448–458.
- [3] Y. Tsujimoto et al., *Appl. Sci.*, 2012, **2**, 206–219, doi:10.3390/app2010206.
- [4] O. Clemens et al., *Rev. Inorg. Chem.*, 2013, **33**, 105–117, doi:10.1515/revic-2013-0002.
- [5] S. N. Ruddlesden et al., *Acta Crystallogr.*, 1957, **10**, №7, 538–539.
- [6] S. N. Ruddlesden et al., *Acta Crystallogr.*, 1958, **11**, 54–55, doi:10.1107/s0365110x58000128.
- [7] K. S. Aleksandrov et al., *Phase Transitions*, 2001, **74**, 255–335, doi:10.1080/01411590108228754.
- [8] S. Takahashi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**, 2329–2333, doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03743.x.
- [9] S. Xu et al., *Chem. Mater.*, 2018, **30**, 7166–7177, doi:10.1021/acs.chemmater.8b03146.
- [10] Y. Huang et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**, 761–766, doi:10.1016/j.solmat.2009.12.020.
- [11] X. Sun et al., *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7445–7453, doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01042.
- [12] J. Oliva et al., *Ceram. Int.*, 2017, **43**, 14074–14081, doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.143.
- [13] L. E. Verduzco et al., *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 17079–17086, doi:10.1016/j.ceramint.2018.06.155.
- [14] X. Q. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**, 202903, doi:10.1063/1.4921624.
- [15] T. Nagai et al., *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 6257–6261, doi:10.1021/acs.chemmater.9b02373.
- [16] G. Nirala et al., *J. Adv. Ceram.*, 2020, **9**, 129–148.
- [17] J. G. Bednorz et al., in *Z. Phys. B-Condensed Matter*, 1986, vol. 64, pp. 267–271.
- [18] J. Rodriguez-Carvajal et al., *J. Phys. Condens. Matter*, 1991, **3**, 3215–3234, doi:10.1088/0953-8984/3/19/002.
- [19] P. D. Battle et al., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 658–664, doi:10.1021/cm970647r.

- [20] I. D. Fawcett et al., *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3643–3651, doi:10.1021/cm980380b.
- [21] J. C. Burley et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 620–628, doi:10.1021/ja012023z.
- [22] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 908–910, doi:10.1103/PhysRevLett.58.908.
- [23] M. Al-Mamouri et al., *Nature*, 1994, **369**, 382–384, doi:10.1038/369382a0.
- [24] L. D. Aikens et al., *Chem. Commun.*, 2000, 2129–2130, doi:10.1039/b007045i.
- [25] G. S. Case et al., *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2821–2827, doi:10.1039/a905730g.
- [26] M. V. Lobanov et al., *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 19–22, doi:10.1016/S1293-2558(01)01209-2.
- [27] E. I. Ar-nikova et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1995, **253**, 259–265, doi:10.1016/0921-4534(95)00540-4.
- [28] C. K. Blakely et al., *J. Solid State Chem.*, 2020, **289**, 121490, doi:10.1016/j.jssc.2020.121490.
- [29] P. R. Slater et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1995, **253**, 16–22, doi:10.1016/0921-4534(95)00475-0.
- [30] R. Li et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **62**, 3811–3815, doi:10.1103/PhysRevB.62.3811.
- [31] P. R. Slater et al., *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 291–294, doi:10.1039/b106574m.
- [32] P. R. Slater et al., *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2035–2038, doi:10.1039/b103891p.
- [33] P. R. Slater, *J. Fluor. Chem.*, 2002, **117**, 43–45, doi:10.1016/S0022-1139(02)00166-5.
- [34] O. Clemens et al., *J. Solid State Chem.*, 2013, **198**, 262–269, doi:10.1016/j.jssc.2012.10.017.
- [35] O. Clemens et al., *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2870–2876, doi:10.1016/j.jssc.2011.08.037.
- [36] Y. Kobayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9849–9855, doi:10.1021/ja9040829.
- [37] M. H. Delville et al., *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7962–7969, doi:10.1021/ic900912d.
- [38] S. Vasala et al., *APL Mater.*, 2021, **9**, 41107, doi:10.1063/5.0040997.
- [39] K. Wissel et al., *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 6549–6560, doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00661.
- [40] C. A. Hancock et al., *J. Solid State Chem.*, 2012, **186**, 195–203, doi:10.1016/j.jssc.2011.12.016.
- [41] K. Wissel et al., *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 1153–1163, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b02783.
- [42] T. Katayama et al., *Dalt. Trans.*, 2019, **48**, 5425–5428, doi:10.1039/c9dt00874h.
- [43] F. Galasso et al., *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 1318–1320, doi:10.1021/j100813a025.

- [44] A. L. Hector et al., *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 527–532, doi:10.1039/b008321f.
- [45] T. Baikie et al., *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 119–123, doi:10.1039/b416330c.
- [46] M. A. Nowroozi et al., *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 3441–3453, doi:10.1021/acs.chemmater.6b05075.
- [47] M. A. Nowroozi et al., *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 4658–4669, doi:10.1039/c7ta09427b.
- [48] H. Kohlmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, 2019, 4174–4180.
- [49] G. Rose, *Ann. Phys.*, 1839, **124**, 551–573, doi:10.1002/andp.18391241205.
- [50] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 477–485, doi:10.1007/BF01507527.
- [51] D. Weber, *Zeitschrift für Naturforsch.-Sect. B*, 1978, **33**, 1443–1445, doi:10.1515/znb-1978-1214.
- [52] X. Hao, *J. Adv. Dielectr.*, 2013, **03**, 1330001, doi:10.1142/s2010135x13300016.
- [53] T. Kanata et al., *Solid State Commun.*, 1987, **62**, 765–767, doi:10.1016/0038-1098(87)90044-5.
- [54] T. Walther et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**, 1502–1507, doi:10.1111/jace.14744.
- [55] T. Walther et al., *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4792–4799, doi:10.1039/c6tc00995f.
- [56] J. Fontcuberta et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 1122–1125, doi:10.1103/PhysRevLett.76.1122.
- [57] J. Jacobs et al., *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2018, **644**, 1832–1838, doi:10.1002/zaac.201800357.
- [58] S. G. Ebbinghaus et al., *Prog. Solid State Chem.*, 2009, **37**, 173–205.
- [59] N. G. Park, *Mater. Today*, 2015, **18**, 65–72.
- [60] M. K. Assadi et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **81**, 2812–2822.
- [61] R. Zhang et al., *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 9988–9995, doi:10.1021/acs.inorgchem.7b01525.
- [62] R. Zhang et al., *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 3169–3174, doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00114.
- [63] P. J. Hickey et al., *Phys. Rev. B*, doi:10.1103/PhysRevB.75.024113.
- [64] H. Sawa et al., *Nat.* 1989 3376205, 1989, **337**, 347–348, doi:10.1038/337347a0.
- [65] H. Müller-Buschbaum et al., *ZAAC.*, 1975, **414**, 76–80, doi:10.1002/zaac.19754140110.
- [66] B. H. Chen, *J. Solid State Chem.*, 1996, **125**, 63–66, doi:10.1006/jssc.1996.0265.
- [67] H. Wilhelm et al., *J. Solid State Chem.*, 2000, **151**, 231–240, doi:10.1006/jssc.2000.8645.

- [68] J. F. Bringley et al., *J. Solid State Chem.*, 1990, **86**, 310–322, doi:10.1016/0022-4596(90)90148-Q.
- [69] R. L. Needs, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1219–1224, doi:10.1039/jm9960601219.
- [70] H. Salamati, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 6344–6345, doi:10.1143/jjap.40.6344.
- [71] L. D. Aikens et al., *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 264–267, doi:10.1039/b105550j.
- [72] E. Z. Kurmaev et al., *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 2390–2394, doi:10.1103/PhysRevB.52.2390.
- [73] T. Baikie et al., *Chem. Commun.*, 2003, **3**, 1580–1581, doi:10.1039/b303402j.
- [74] F. J. Berry et al., *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**, 2185–2190, doi:10.1016/j.jssc.2008.05.015.
- [75] K. Wissel et al., *Chem. Mater.*, 2020, **32**, 3160–3179, doi:10.1021/acs.chemmater.0c00193.
- [76] K. Wissel et al., *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 499–512, doi:10.1021/acs.chemmater.0c01762.
- [77] C. Guo et al., *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2007, **269**, 254–259, doi:10.1016/j.molcata.2007.01.029.
- [78] D. Zagorac et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2019, **52**, 918–925, doi:10.1107/S160057671900997X.
- [79] S. Gražulis et al., *Nucleic Acids Res.*, , doi:10.1093/nar/gkr900.
- [80] A. Huq et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2019, **52**, 1189–1201, doi:10.1107/S160057671901121X.
- [81] O. Arnold et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, 2014, **764**, 156–166, doi:10.1016/j.nima.2014.07.029.
- [82] M. Avdeev et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2018, **51**, 1597–1604, doi:10.1107/S1600576718014048.
- [83] E. Suard et al., *Neutron News*, 2001, **12**, 30–33, doi:10.1080/10448630108245006.
- [84] B. H. Toby et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, **46**, 544–549, doi:10.1107/S0021889813003531.
- [85] R. B. Von Dreele et al., *J. Appl. Crystallogr.*, 1982, **15**, 581–589, doi:10.1107/s0021889882012722.
- [86] G. A. Bain et al., *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 532–536, doi:10.1021/ed085p532.
- [87] P. E. Blochl, *Phys. Rev. B Vol.*, **50**, 24.
- [88] G. Kresse et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186, doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.

- [89] G. Kresse et al., *Comput. Mater. Sci.*, 1996, **6**, 15–50, doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [90] A. van de Walle, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 2009, **33**, 266–278, doi:10.1016/j.calphad.2008.12.005.
- [91] J. Jacobs et al., *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 13646–13657, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01957.
- [92] A. Mehta et al., *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 563–571, doi:10.1103/PhysRevB.49.563.
- [93] M. Medarde et al., *Zeitschrift für Phys. B-Condensed Matter*, 1997, **102**, 307–315, doi:10.1007/s002570050293.
- [94] J. K. Harada et al., *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 13229–13240, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b02077.
- [95] H. Müller-Buschbaum et al., *ZAAC*, 1978, **447**, 47–52, doi:10.1002/zaac.19784470104.
- [96] R. Zhang et al., *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 8399–8406, doi:10.1021/acs.chemmater.6b03931.
- [97] I. D. Brown, in *Industrial Chemistry Library*, 1981, vol. 2, pp. 1–30.
- [98] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 1976, **32**, 751–767, doi:10.1107/S0567739476001551.
- [99] H. C. Wang et al., *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 8501–8513, doi:10.1039/d0ta10781f.
- [100] H. C. Wang et al., *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 14705–14711, doi:10.1039/c9ta01456j.
- [101] P. Pistor et al., *Scr. Mater.*, 2020, **184**, 24–29, doi:10.1016/j.scriptamat.2020.03.040.
- [102] A. D. Becke et al., *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 221101, doi:10.1063/1.2213970.
- [103] F. Tran et al., *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 226401, doi:10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [104] S. Boumaza et al., *J. Solid State Electrochem.*, 2020, **24**, 329–337, doi:10.1007/s10008-019-04470-8.
- [105] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 564–573, doi:10.1103/PhysRev.100.564.
- [106] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **10**, 87–98, doi:10.1016/0022-3697(59)90061-7.
- [107] E. E. McCabe et al., *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5774–5781, doi:10.1021/cm061661j.
- [108] G. Cao et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997, **55**, R672–R675, doi:10.1103/PhysRevB.55.R672.
- [109] T. Freltoft et al., *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, 5046–5056, doi:10.1103/PhysRevB.44.5046.
- [110] G. H. Lander et al., *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 4463–4471, doi:10.1103/PhysRevB.40.4463.

- [111] C. A. Hancock et al., *ChemRxiv*, 2020., doi:10.26434/chemrxiv.12581321.v1
- [112] M. Fanfoni et al., *Nuovo Cim. della Soc. Ital. di Fis. D - Condens. Matter, At. Mol. Chem. Physics, Biophys.*, 1998, **20**, 1171–1182, doi:10.1007/BF03185527.
- [113] S. Adachi et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1997, **291**, 59–66, doi:10.1016/S0921-4534(97)01707-3.
- [114] B. Chevalier et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1990, **167**, 97–101, doi:10.1016/0921-4534(90)90491-V.
- [115] M. H. Tuilier et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1992, **200**, 113–121, doi:10.1016/0921-4534(92)90327-9.
- [116] C. Robin-Brisson et al., *J. Alloys Compd.*, 1992, **188**, 69–74, doi:10.1016/0925-8388(92)90645-P.
- [117] S. T. Lees et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1996, **270**, 305–310, doi:10.1016/S0921-4534(96)00507-2.
- [118] X. Chen et al., *J. Alloys Compd.*, 2015, **626**, 239–244, doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.027.
- [119] A. M. Abakumov et al., *J. Solid State Chem.*, 1999, **142**, 440–450, doi:10.1006/jssc.1998.8064.
- [120] A. Aguadero et al., *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 393–400, doi:10.1016/j.ssi.2008.01.099.
- [121] E. Boehm et al., *Solid State Sci.*, 2003, **5**, 973–981, doi:10.1016/S1293-2558(03)00091-8.
- [122] B. Zhao et al., *Catal. Letters*, 2009, **132**, 41–49, doi:10.1007/s10562-009-0041-9.
- [123] C. Rial et al., *Phys. C Supercond. its Appl.*, 1999, **319**, 21–33, doi:10.1016/S0921-4534(99)00276-2.
- [124] D. C. Johnston et al., *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 4007–4010, doi:10.1103/PhysRevB.36.4007.
- [125] T. Machi et al., in *Physica C: Superconductivity and its Applications*, North-Holland, 2003, vol. 388–389, pp. 233–234.
- [126] F. H. Bhat et al., *AIP Adv.*, 2021, **11**, 2–7, doi:10.1063/9.0000142.
- [127] A. Malinowski et al., *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2011, **84**, 024409, doi:10.1103/PhysRevB.84.024409.
- [128] P. Bag et al., *Phys. Rev. B*, 2018, **98**, 144436, doi:10.1103/PhysRevB.98.144436.
- [129] P. Makuła et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 6814–6817.

Anhang

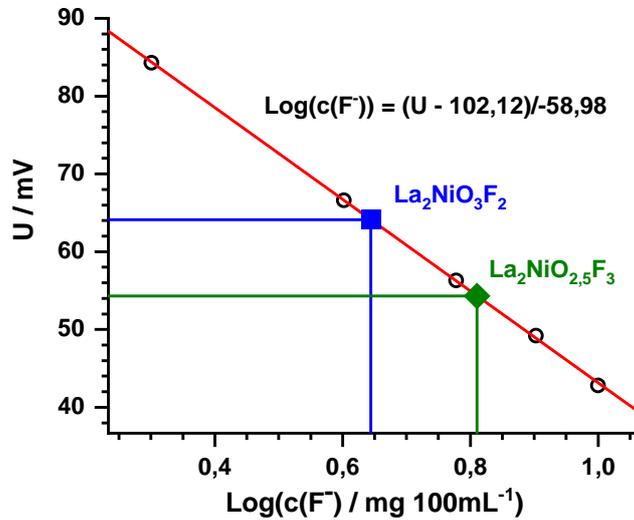


Abbildung A 1: Kalibriergerade der Fluoridgehaltsbestimmung. Es sind die Messwerte einer $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ - und einer $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ -Probe eingezeichnet. Ebenso ist die Gleichung der resultierenden Kalibrierfunktion angegeben.

Für $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ wird bei einem Messwert von 64,1 mV eine Konzentration von 4,41 mg/100 mL erhalten. Bei einer Einwaage von 50,1 mg in einem 100 mL Maßkolben beträgt der Erwartungswert 4,51 mg/100 mL. Der ermittelte Fluoridgehalt entspricht 1,96 F pro Formeleinheit.

Für $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ wird bei einem Messwert von 54,3 mV eine Konzentration von 6,47 mg/100 mL erhalten. Bei einer Einwaage von 49,8 mg in einem 100 mL Maßkolben beträgt der Erwartungswert 6,55 mg/100 mL. Der ermittelte Fluoridgehalt entspricht 2,96 F pro Formeleinheit.

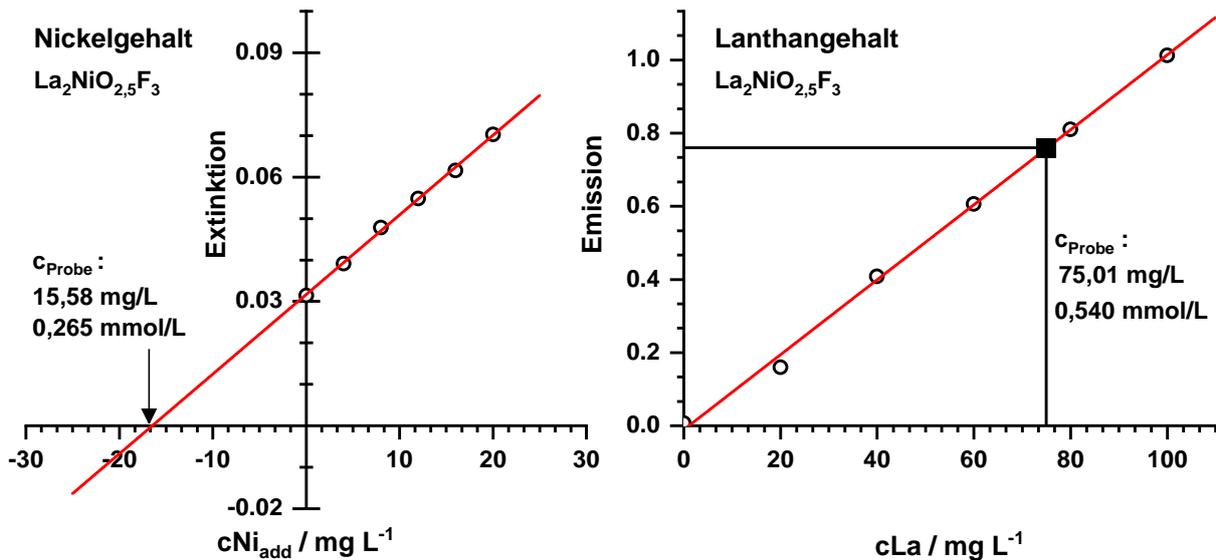


Abbildung A 2: Kalibriergeraden der Nickel- und Lanthangehaltsbestimmung mittels AAS bzw. AES. Im Fall von Nickel erfolgte die Bestimmung über das Verfahren der Standardaddition in Additionsschritten von 4,0, 8,0, 12,0, 16,0 und 20,0 mg/L. Die durch Extrapolation auf $y = 0$ ermittelte Probenkonzentration von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ ist eingezeichnet. Für Lanthan wurde eine lineare externe Kalibrierung verwendet in 20 mg/L-Schritten zwischen 0 und 100 mg/L. Der Messwert von $\text{La}_2\text{NiO}_{2,5}\text{F}_3$ ist eingezeichnet.

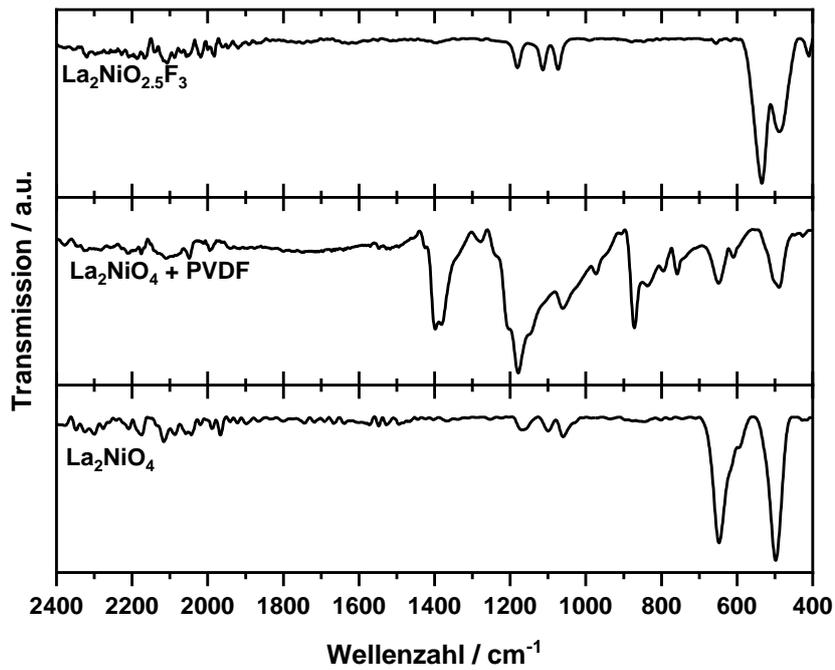


Abbildung A 3: IR-Spektren von La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ sowie einem Oxid/PVDF-Gemisch. Es wird deutlich, dass die 3F-Oxyfluoridprobe keine nennenswerten Mengen PVDF enthält.

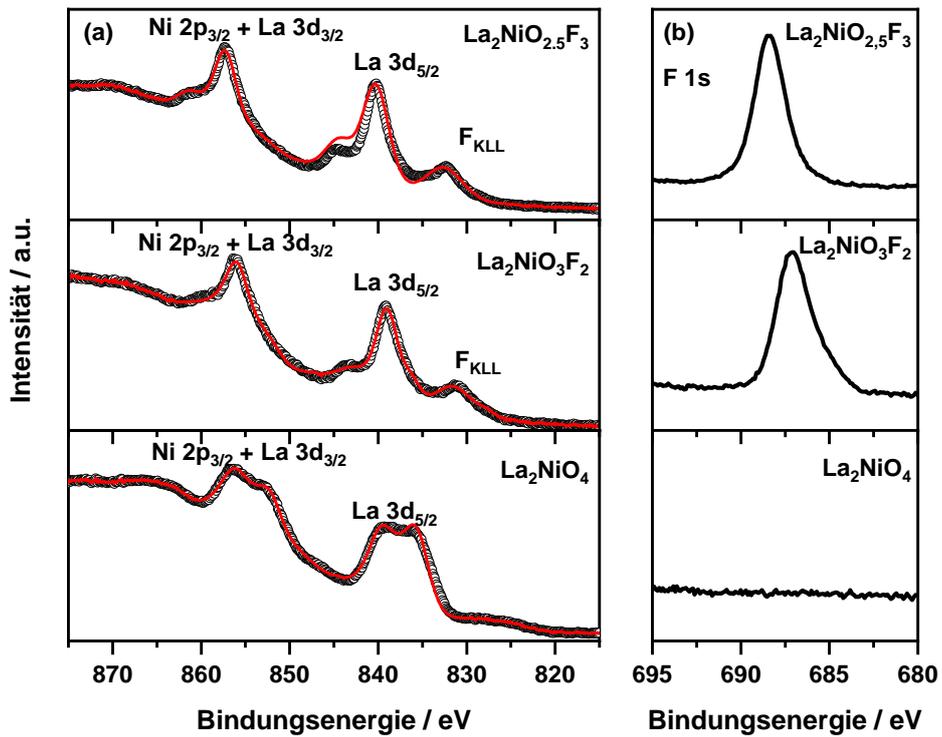


Abbildung A 4: XPS-Spektren von La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{NiO}_3\text{F}_2$ und $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$ im Bereich der Ni-2p- und La-3d-Signale (a) und im Bereich des F-1s-Signals (b).

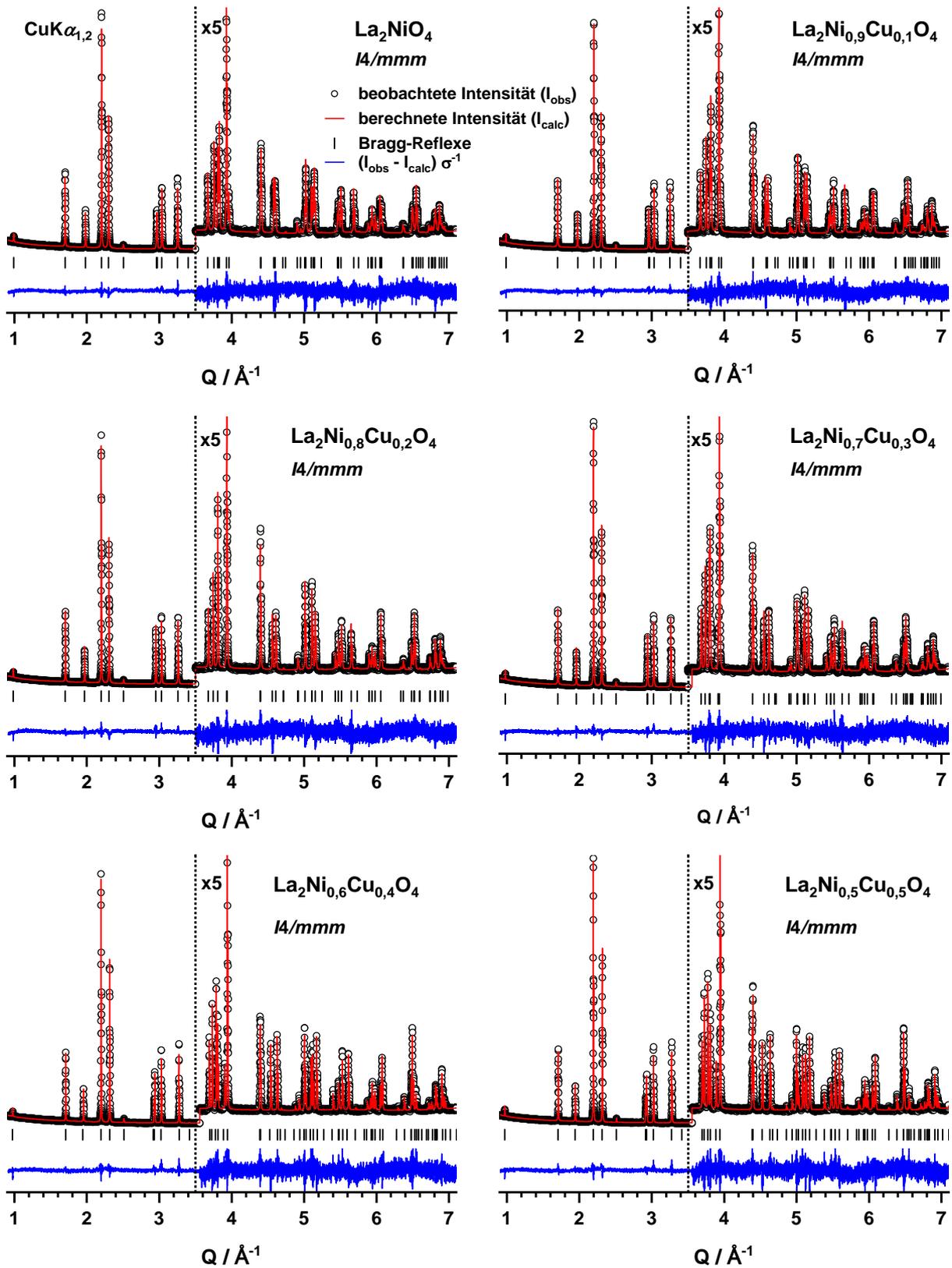


Abbildung A 5: Rietveld-Plots der Angewandten Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ für $x = 0,0 - 0,5$ aufgenommen mit $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung.

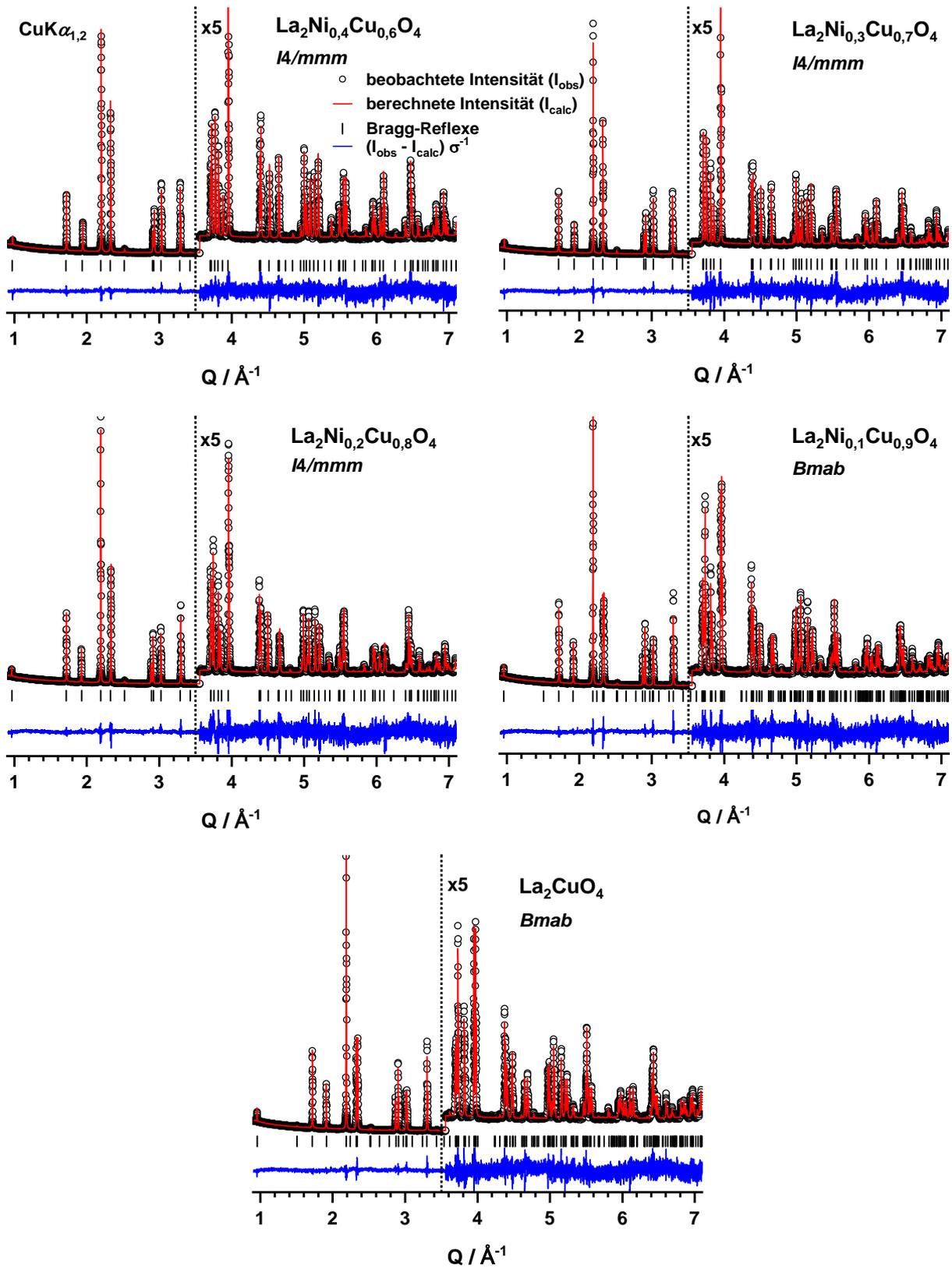


Abbildung A 6: Rietveld-Plots der Angepassten Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ für $x = 0,6 - 1,0$ aufgenommen mit $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung.

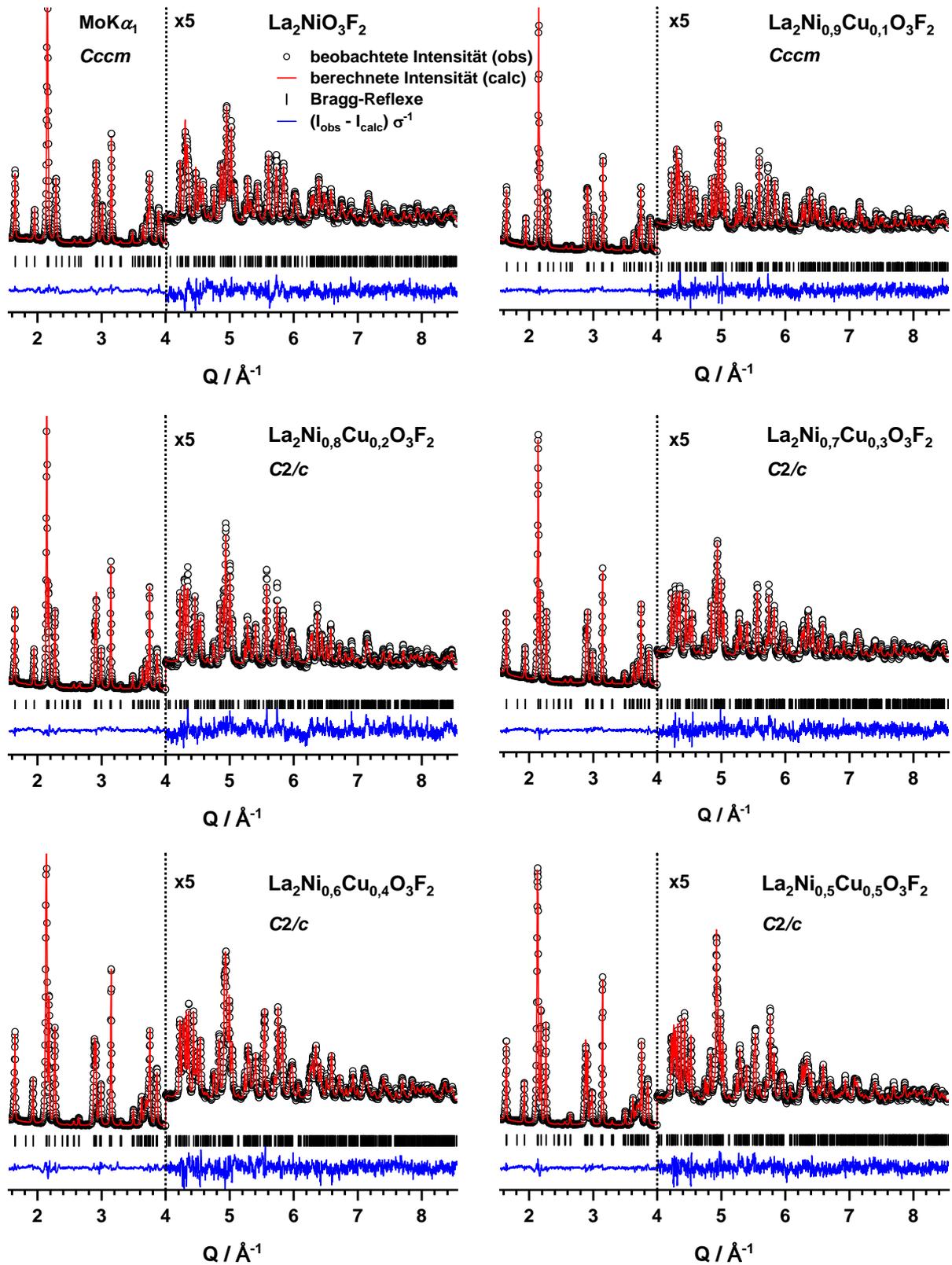


Abbildung A 7: Rietveld-Plots der Angepassten Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ für $x = 0,0 - 0,5$ aufgenommen mit MoK α_1 -Strahlung.

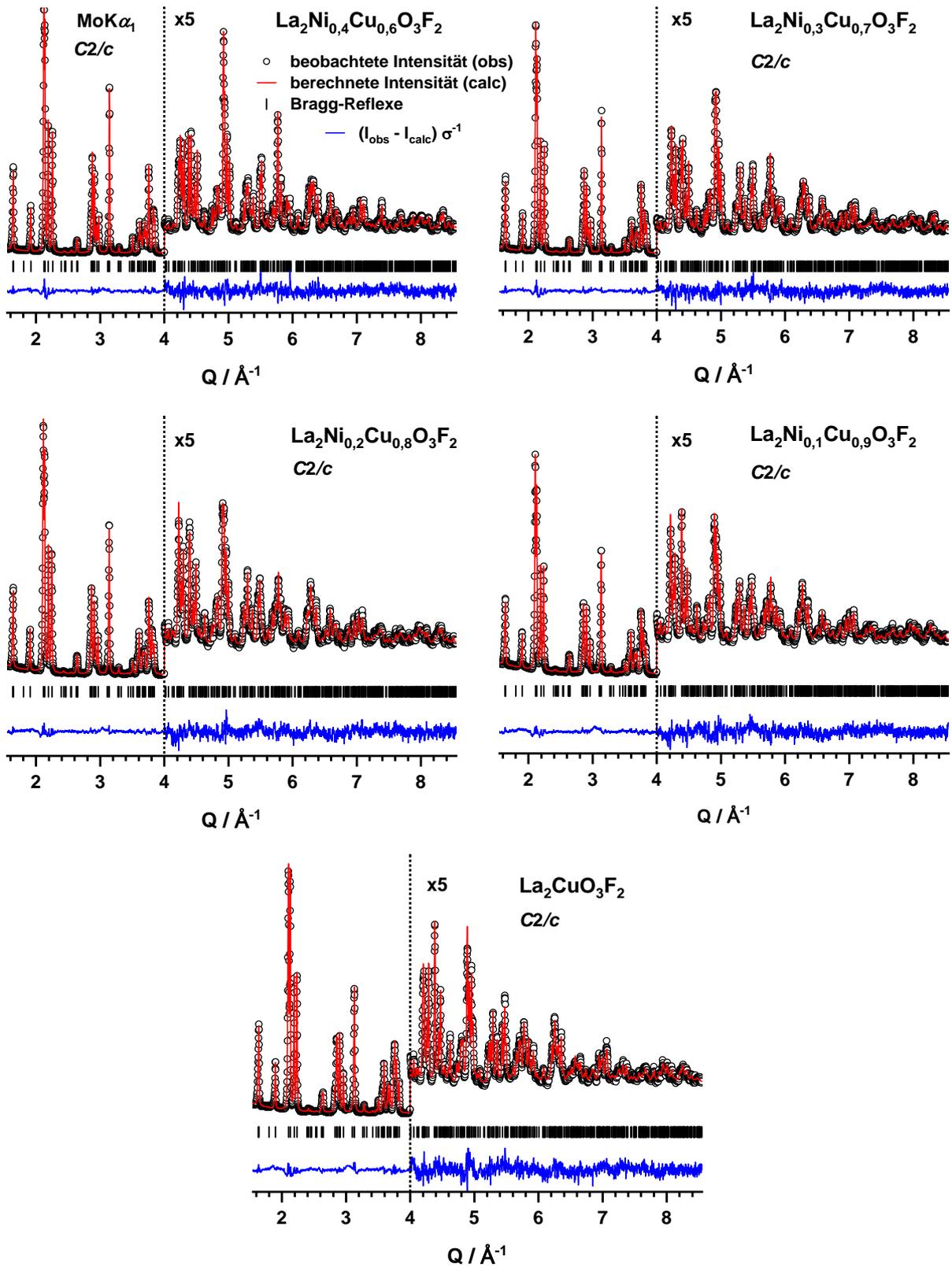


Abbildung A 8: Rietveld-Plots der angepassten Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ für $x = 0,6 - 1,0$ aufgenommen mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung.

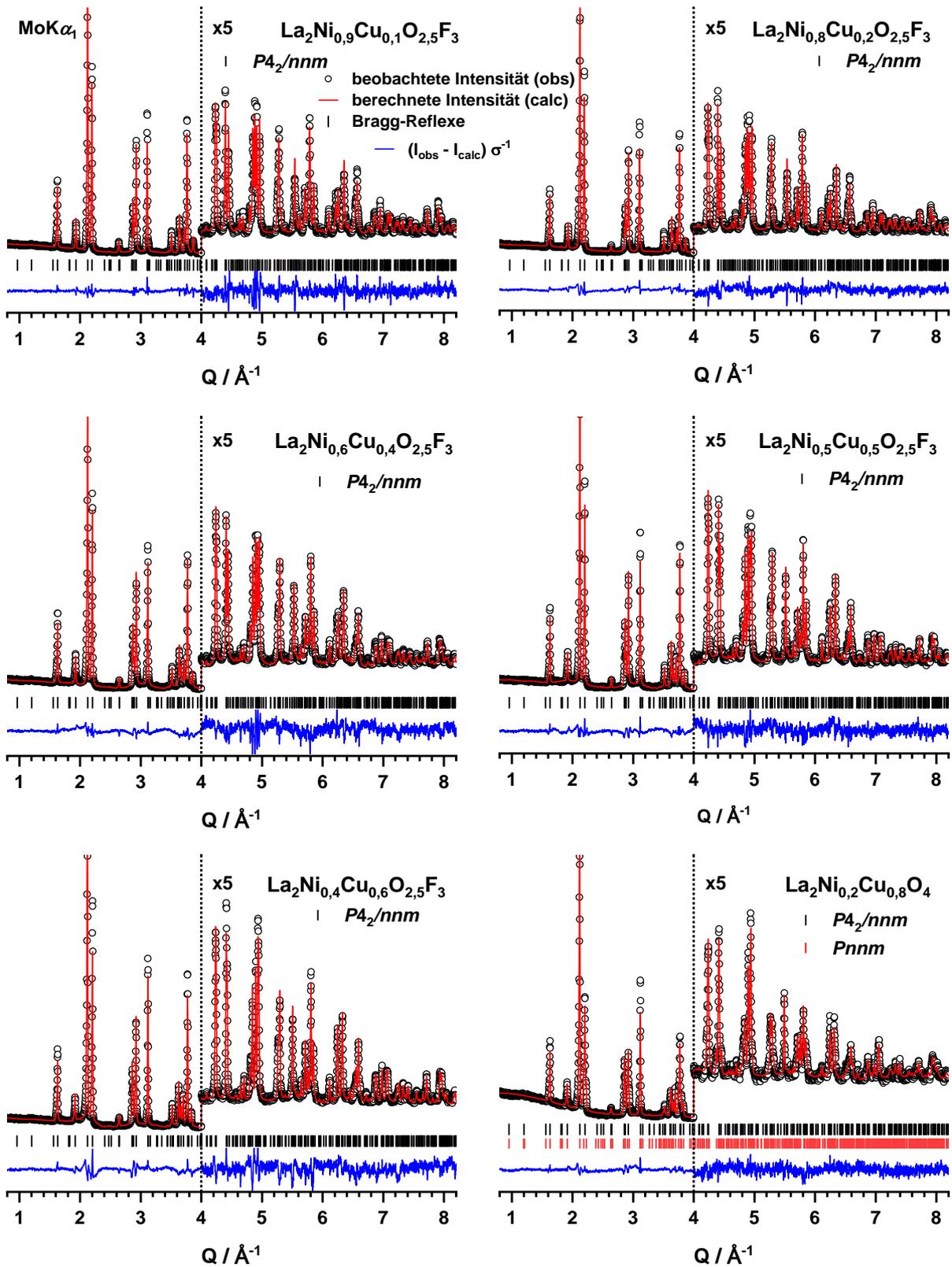


Abbildung A 9: Rietveld-Plots aller angepassten Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ für $x = 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$ und $0,8$, welche zuvor noch nicht im Text gezeigt wurden, aufgenommen mit MoK α_1 -Strahlung.

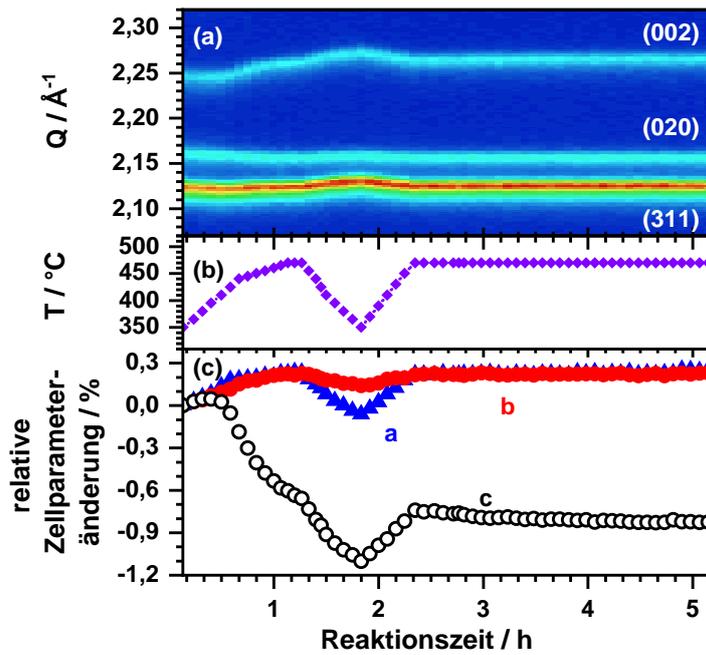


Abbildung A 10: Konturplot im Bereich der intensivsten Reflexe ((311), (020) und (002)) von $\text{La}_2\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3\text{F}_2$. (a) von während des Temperns dieser Verbindung aufgenommen Röntgenpulverdiffraktogramme. Das Temperaturprogramm ist in (b) und die relative Änderung der Zellparameter a,b und c ist in (c) dargestellt.

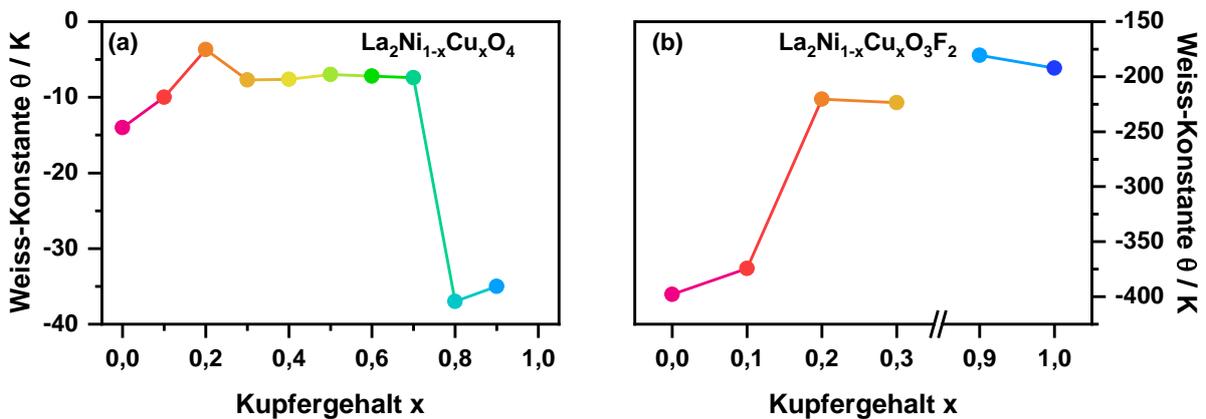


Abbildung A 11: Weiss-Konstanten für die Mitglieder der Mischreihen $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (a), $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ (b) und erhalten aus den Anpassungen der inversen Suszeptibilitäts Daten nach dem Curie-Weiss-gesetzt.

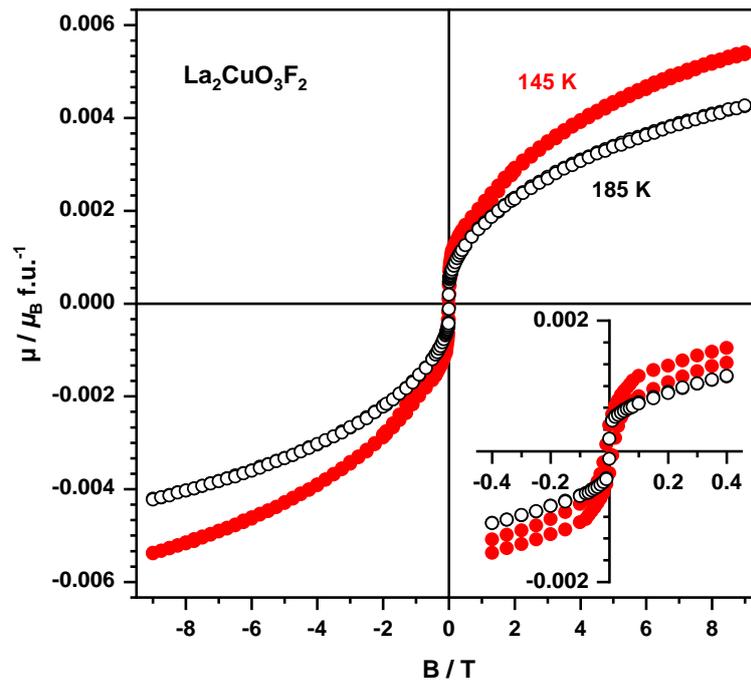


Abbildung A 12: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen (M vs. B) von $\text{La}_2\text{CuO}_3\text{F}_2$ bei 145 K und 185 K. Vergrößert dargestellt ist der Bereich kleiner Messfelder zur Verdeutlichung, dass keine magnetische Hysterese vorliegt.

Tabelle A 1: Strukturparameter der Oxide $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ erhalten aus der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung zweier unabhängiger XRD-Datensätze (Cu-K $\alpha_{1,2}$ und Mo-K α_1) pro Probe.

x in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Raumgruppe	<i>I4/mmm</i>	<i>Bmab</i>	<i>Bmab</i>	<i>Bmab</i>							
a / Å	3,8626(3)	3,8600(1)	3,8545(4)	3,8479(3)	3,8408(1)	3,8338(2)	3,8264(3)	3,8192(3)	5,3888(2)	5,3713(1)	5,3567(2)
b / Å									5,3962(1)	5,3999(3)	5,4032(2)
c / Å	12,6854(1)	12,7256(2)	12,7729(2)	12,8240(2)	12,8737(1)	12,9243(1)	12,9747(2)	13,0256(1)	13,0710(1)	13,1131(1)	13,1509(0)
Vol / Å³	189,26(2)	189,60(1)	189,77(2)	189,88(2)	189,91(2)	189,96(1)	189,97(3)	190,00(1)	380,09(2)	380,34(1)	380,63(2)
Wyckoff	<i>4e</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>							
La											
x / a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y / b	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,0020(7)	-0,0058(3)	-0,0074(2)
z / c	0,3608(1)	0,3608(3)	0,3607(4)	0,3608(1)	0,3610(4)	0,3610(3)	0,3611(3)	0,3612(3)	0,3614(3)	0,3615(4)	0,3615(1)
Uiso / Å²	0,0058(1)	0,0061(2)	0,0067(1)	0,0070(1)	0,0069(1)	0,0081(1)	0,0050(1)	0,0067(1)	0,0053(1)	0,0040(1)	0,0028(1)
Wyckoff	<i>2a</i>	<i>4a</i>	<i>4a</i>	<i>4a</i>							
Ni/Cu											
x / a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y / b	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
z / c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Uiso / Å²	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040	0,0040
Wyckoff	<i>4c</i>	<i>8e</i>	<i>8e</i>	<i>8e</i>							
O1@X1 (äqu)											
x / a	0	0	0	0	0	0	0	0	¼	¼	¼
y / b	½	½	½	½	½	½	½	½	¼	¼	¼
z / c	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,008(3)	-0,0025(17)	-0,0025(13)
Uiso / Å²	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400
Wyckoff	<i>4e</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>							
O2@X2 (ap)											
x / a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
y / b	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0205(24)	0,0182(24)	0,0184(19)
z / c	0,1746(3)	0,1758(3)	0,1769(3)	0,1783(4)	0,1800(3)	0,1806(3)	0,1804(3)	0,1822(3)	0,1814(3)	0,1829(3)	0,1843(3)
Uiso / Å²	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400
R_w / %	4,53	4,280	4,592	4,396	5,113	5,007	5,078	5,168	5,679	6,253	5,533
χ²	2,34	2,04	2,32	2,08	2,55	2,55	2,31	2,49	2,93	3,45	2,69
GOF	1,53	1,43	1,52	1,44	1,60	1,60	1,52	1,58	1,71	1,86	1,62

Tabelle A 2: Strukturparameter der 2F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$ erhalten aus der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung zweier unabhängiger XRD-Datensätze (Cu- $K\alpha_{1,2}$ und Mo- $K\alpha_1$) pro Probe. Die einzelnen Lagen wurden als voll besetzt angenommen und es wurde das theoretische Ni/Cu-Verhältnis für die Verfeinerungen verwendet.

x in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3\text{F}_2$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
Raumgruppe	<i>Cccm</i>	<i>Cccm</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>							
a / Å	12,8562(3)	12,8828(2)	12,9266(2)	12,9690(2)	13,0199(3)	13,0632(2)	13,1065(2)	13,1527(2)	13,1874(3)	13,2130(4)	13,2257(2)	
b / Å	5,7995(1)	5,7972(1)	5,7845(1)	5,7767(1)	5,7649(1)	5,7537(1)	5,7457(1)	5,7366(1)	5,7323(1)	5,7296(2)	5,7341(1)	
c / Å	5,4902(1)	5,4874(1)	5,5317(1)	5,5324(1)	5,5360(1)	5,5539(1)	5,5665(1)	5,5839(1)	5,5984(1)	5,6130(2)	5,6204(1)	
β °	90	90	90,14(2)	90,23(2)	90,29(1)	90,44(1)	90,51(1)	90,65(1)	90,76(1)	90,856(1)	91,04(1)	
Vol / Å³	409,34(7)	409,82(2)	413,62(3)	414,47(1)	415,52(1)	417,43(2)	419,17(5)	421,28(7)	423,16(4)	424,88(6)	426,17(2)	
Wyckoff	<i>8l</i>	<i>8l</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>							
La	x / a	0,3883(4)	0,3882(3)	0,3882(4)	0,3883(1)	0,3884(4)	0,3887(4)	0,3891(4)	0,3895(4)	0,3901(5)	0,3906(6)	0,3903(5)
	y / b	0,7462(3)	0,7464(2)	0,7492(3)	0,7503(3)	0,7517(2)	0,7553(2)	0,7594(1)	0,7635(1)	0,7664(1)	0,7609(2)	0,7745(1)
	z / c	0	0	-0,0056(3)	-0,0074(2)	-0,0097(2)	-0,0108(2)	-0,0130(1)	-0,0150(11)	-0,0159(1)	-0,0177(2)	-0,0193(1)
	Uiso / Å²	0,0148(1)	0,0149(1)	0,0217(1)	0,0195(1)	0,0164(1)	0,0204(1)	0,0190(1)	0,0166(1)	0,0174(1)	0,0145(2)	0,0178(1)
	Wyckoff	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	<i>4c</i>	
Ni/Cu	x / a	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	
	y / b	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	
	z / c	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Uiso / Å²	0,0181(5)	0,0167(4)	0,0171(4)	0,0148(4)	0,0110(4)	0,0123(4)	0,0106(3)	0,0084(3)	0,0091(4)	0,0080(5)	0,0124(2)
O1@X1	Wyckoff	<i>8g</i>	<i>8g</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	
(äqu)	x / a	0,2585(7)	0,2647(4)	0,2660(4)	0,2659(4)	0,2654(5)	0,2669(4)	0,2682(4)	0,2684(4)	0,2656(5)	0,2666(6)	0,2699(4)
	y / b	0	0	-0,0155(3)	-0,005(4)	0,0157(3)	-0,0041(3)	-0,0070(2)	-0,0089(2)	-0,0112(2)	-0,0129(2)	-0,0069(2)
	z / c	1/4	1/4	0,2350(39)	0,242(3)	0,2492(3)	0,2376(3)	0,2434(2)	0,2412(2)	0,2352(2)	0,2353(3)	0,2401(2)
	Uiso / Å²	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583
O2@X3	Wyckoff	<i>4b</i>	<i>4b</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	<i>4e</i>	
(int)	x / a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	y / b	1/2	1/2	0,489(3)	0,4870(3)	0,4896(3)	0,4825(2)	0,4826(2)	0,04802(2)	0,4844(2)	0,4817(2)	0,4732(2)
	z / c	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	
	Uiso / Å²	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583	0,01583
F1@X2	Wyckoff	<i>8l</i>	<i>8l</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	<i>8f</i>	
(ap)	x / a	0,5869(4)	0,5868(3)	0,5868(3)	0,5870(3)	0,5857(3)	0,5846(3)	0,5841(3)	0,5840(2)	0,5856(4)	0,5852(5)	0,5840(4)
	y / b	0,6567(8)	0,6554(6)	0,6505(6)	0,6498(6)	0,6501(6)	0,6504(5)	0,6465(5)	0,6448(5)	0,6458(6)	0,6444(8)	0,6382(7)
	z / c	0	0	-0,0382(12)	-0,0279(2)	-0,0158(2)	-0,0314(1)	-0,0312(9)	-0,0351(9)	-0,0332(1)	-0,0389(1)	-0,0481(1)
	Uiso / Å²	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989	0,02989
R_w / %	4,593	4,043	4,426	4,331	4,715	4,491	4,642	4,582	5,152	5,728	5,594	
χ^2	2,25	1,69	1,94	1,87	2,23	1,93	2,04	1,93	2,32	2,72	2,69	
GOF	1,50	1,30	1,39	1,37	1,49	1,39	1,43	1,39	1,52 (XRD+NPD)	1,65	1,64	

Tabelle A 3: Strukturparameter der 3F-Oxyfluoride $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$ erhalten aus der gekoppelten Rietveld-Verfeinerung zweier unabhängiger XRD-Datensätze (Cu-K α 1,2 und Mo-K α 1) pro Probe. Die einzelnen Lagen wurden als voll besetzt angenommen und es wurde das theoretische Ni/Cu-Verhältnis verwendet. Die Fehlenden Datensätze wurden auf Basis von XRD- und NPD-Daten erzeugt und sind im Hauptteil dieser Arbeit bereits berücksichtigt. [weitere Positionen: (**4f** (0,0,0)); (**O1@X1a** (äqu)); (**4d** (1/4,1/4,0)); (**F2@X3a** (int)); (**4c** (1/4,1/4,1/4)) und (**O3@X3b** (int)); (**2b** (3/4,1/4,1/4)).

x in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2,5}\text{F}_3$		0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Raumgruppe		$P4_2/nmm$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmm$	$P4_2/nmm$
a / Å		5,7161(1)	5,7115(2)	5,6971(1)	5,6946(1)	5,6948(2)	5,6888(2)
c / Å		12,9880(3)	12,9879(4)	13,0278(4)	13,0559(3)	13,0921(4)	13,1124(7)
Vol / Å³		424,37(2)	423,69(3)	422,85(3)	423,38(2)	424,59(2)	424,35(4)
Wyckoff		8m	8m	8m	8m	8m	8m
La	x / a	-0,0069(2)	-0,0044(3)	-0,0065(2)	-0,0056(2)	-0,0070(3)	-0,0055(5)
	y / b	0,0069(2)	0,0044(3)	0,0065(2)	0,0056(2)	0,0070(3)	0,0055(5)
	z / c	0,3614(6)	0,3616(6)	0,3620(8)	0,3615(7)	0,3611(9)	0,3608(14)
	Uiso / Å²	0,0095(5)	0,0103(2)	0,0081(2)	0,0095(5)	0,0067(2)	0,0167(10)
Wyckoff		4g	4g	4g	4g	4g	4g
O2@X1b (äqu)	x / a	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
	y / b	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	z / c	0,0207(2)	0,0138(3)	0,0264(2)	0,0262(14)	0,0181(3)	0,017(3)
	Uiso / Å²	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
Wyckoff		8m	8m	8m	8m	8m	8m
F1@X2 (ap)	x / a	0,0771(9)	0,0645(12)	0,0703(11)	0,0744(10)	0,0722(13)	0,0710(17)
	y / b	-0,0771(9)	-0,0645(12)	-0,0703(11)	-0,0744(10)	-0,0722(13)	-0,0710(17)
	z / c	0,1560(6)	0,1599(6)	0,1623(8)	0,1685(7)	0,1676(9)	0,1681(13)
	Uiso / Å²	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225	0,0225
R_w / %		6,414	8,048	7,462	6,498	8,446	5,773
χ^2		3,39	5,40	4,81	3,79	6,27	2,35
GOF		1,84	2,32	2,19	1,95	2,50	1,53

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen Personen danken, ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Mein erster Dank gilt meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus. Ich danke Ihnen, dass Sie mir die Möglichkeit gegeben haben in Ihrer Arbeitsgruppe zu forschen. Dass Sie es mir ermöglicht haben, mich vollständig frei in meinem Thema zu bewegen rechne ich Ihnen hoch an. Ohne Ihr Vertrauen in meine Fähigkeiten und die damit verbundene Möglichkeit mich in unserem Gerätepark auszutoben, wären die Ergebnisse dieser Arbeit nicht in der jetzigen Form entstanden. Danke außerdem für Ihre Hilfe bei der Erstellung der Publikationen und ebenso für die kritischen Reflektionen zu dieser Dissertationsschrift.

Mein weiterer Dank gilt den Geräteverantwortlichen Melanie Kirkham (ORNL), James Hester (ANSTO) und Clemens Ritter (ILL), sowie den zugehörigen Einrichtungen, welche die Neutronenpulverdiffraktionsuntersuchungen dieser Arbeit ermöglicht haben.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Miguel A. L. Marques und Dr. Hai-Chen Wang für die Durchführung der theoretischen Rechnungen, für die erfolgreiche Zusammenarbeit und für die Bereitschaft auch in zukünftigen Projekten weiter zu kooperieren.

Eik Koslowski und Emil Dieterich danke ich für die XPS Daten und für die äußerst freundliche Zusammenarbeit.

René Habegger und Beatrix Hopfe möchte ich für die unzähligen Proben danken, welche sie in ihrer Zeit als HiWis für mich reproduziert und analysiert haben. Ohne euer Zuarbeiten wäre diese Arbeit um einige Ergebnisse ärmer.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Florian Oehler bedanken. Du hast mich seit meiner Bachelorarbeit in dieser Arbeitsgruppe begleitet und unterstützt. Danke, dass du ein so guter Freund bist.

Tim (Timmy) Fricke danke ich für die erheiternden Gespräche und das unterstützen meines *Hirnfasching*, vor allem aber auch für die fruchtbaren Diskussionen über den *Physikerkram* von dem ich doch zu wenig verstehe.

Den ehemaligen Mitarbeitern dieser Arbeitsgruppe, Dr. Till Walther, Dr. Martin Breitenbach und Dr. Norman Quandt danke ich, dass sie mich als „kleinen Bachelor“ in ihren Kreis aufgenommen haben. Danke, für die Feiern, das Grillen, all den Unfug und vor allem, dass ihr meine Freund seid.

Der Ganzen Arbeitsgruppe Festkörperchemie danke ich schließlich für das großartige Arbeitsklima und für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft bei Problemen jeglicher Art.

Weiterhin danke ich meinen Freunden für jede Weinwanderung, jedes Grillen, jede weitere glorreiche Unternehmung sowie manch unvergessenen Abend. Ihr habt mir die notwendige Abwechslung und Erholung ermöglicht ohne die ich nicht so weit gekommen wäre.

Bei meinen Eltern Barbara und Markus sowie meinen Geschwistern Leonie und Marius möchte ich mich außerordentlich bedanken. Danke, dass ihr mich aus der Ferne immer unterstützt habt. Danke, dass ihr mir beigebracht habt immer neugierig zu sein und, dass ihr es mir ermöglicht habt meinen Weg so frei zu gehen.

Rhea und Bernd, auch euch bin ich zu Dank verpflichtet. Danke für die Aufnahme in eurer Familie und für die heiteren Sonntagabende, sowie das rege Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Helen Bedanken. Danke, dass du die letzten Jahre meinen Weg mit mir gegangen bist und danke für deine grenzenlose Unterstützung. Danke, dass du so ein starkes Vertrauen in meine Fähigkeiten hast, welches mich immer weiter antreibt mein Bestes zu geben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name

Jonas Jacobs

Geburtsdatum / -ort

03.06.1992 in Aachen

Ausbildung

05.2017 bis

voraussichtlich 05.2022

Promotionsstudium

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Dissertation:

„Synthese und Untersuchungen stark fluoridierter Ruddlesden-Popper-Oxyfluoride und Charakterisierung der Fluoridierungsreaktion durch in situ Röntgenbeugung“

10.2014 bis 01.2017

Studium der Chemie (Master)

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Masterarbeit:

„ ABO_2N Oxidnitride: Syntheseoptimierungen, Strukturuntersuchungen und photokatalytische Charakterisierungen“

10.2011 bis 10.2014

Studium der Chemie (Bachelor)

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Bachelorarbeit:

„Synthese und Bestimmung der photokatalytischen Aktivität modifizierter Erdalkalimetall-Tantal-Oxidnitride“

2011

Abitur

Max-Planck-Gymnasium Göttingen

Beruflicher Werdegang

Seit 05.2017

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie, Festkörperchemie,

Halle, 2022

Publikationsliste

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- (1) Jacobs, J.; Marques, M. A. L.; Wang, H. C.; Dieterich, E.; Ebbinghaus, S. G. Structure, Magnetism, and Thermal Stability of $\text{La}_2\text{NiO}_{2.5}\text{F}_3$: A Ruddlesden-Popper Oxyfluoride Crystallizing in Space Group $P4_2/nm$. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (17), 13646–13657. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01957>.
- (2) Jacobs, J.; Oehler, F.; Schettlock, J.; Ebbinghaus, S. G. Structure, Optical, and Photocatalytic Properties of Oxynitride Solid Solutions $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_2\text{N}$, $\text{CaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2\text{N}$, and $\text{SrNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2\text{N}$ Prepared from Soft-Chemistry Precursors. *ZAAC.* **2018**, *644* (24), 1832–1838. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800357>.

Vorträge

- (1) Jacobs, J., Ebbinghaus, S. G., Topochemical Fluorination: New Ruddlesden-Popper Oxyfluorides Discovered by *in situ* Powder Diffraction. STOE-Usermeeting, STOE & Cie. GmbH, Darmstadt, **01-02.09.2021**

Posterpräsentationen

- (1) Jacobs, J., Oehler, F. und Ebbinghaus, S.G., Highly Reactive Soft Chemistry Precursors for Oxynitride Solid Solutions, ISRS-19, Universität Bayreuth, Bayreuth, **15.–18.07.2018**
- (2) Jacobs, J., Oehler, F. und Ebbinghaus, S.G., Photokatalytisch aktive Oxidnitrid-Nanokristalle (MANS-14), MLU Halle-Wittenberg, Halle (Saale), **15.09.2016**

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Die inhaltlich oder wörtlich entnommenen Stellen der benutzten Werke wurden als solche kenntlich gemacht. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen vergeblichen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer anderen Fakultät oder Universität vorgelegen hat.

Halle (Saale), den 17.06.2022

Jonas Jacobs