

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON
STANNAT-KERAMIKEN FÜR DIE VERWENDUNG
ALS HOCHLEISTUNGSWERKSTOFF**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes
von

Dipl. Mineraloge Achim Müller

Saarbrücken 2003

Doktorvater: Prof. Dr. H. P. Beck
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. R. Clasen
Dekan: Prof. Dr. H. Vehoff

Tag des Kolloquiums: 06.06.2003

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. U. Kazmaier

Die vorliegende Arbeit wurde an der Universität des Saarlandes am Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie, Fachrichtung 8.14 der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, in der Zeit von Oktober 1999 bis Februar 2003 unter der Leitung von Prof. Dr. H. P. Beck angefertigt.

An dieser Stelle sei allen Personen und Institutionen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit mit Rat und Tat beigetragen und mich auf meinem Lebensweg begleitet haben.

- ❖ Herrn Prof. Dr. H. P. Beck danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine Diskussionsbereitschaft und sein Interesse an diesem Thema und meiner Zeit in Heidelberg sowie seine Anregungen hinsichtlich Synthese- und Analytikfragen.
- ❖ Herrn Dr. R. Haberkorn danke ich für die weitreichende und wertvolle Unterstützung in allen Fragen der Röntgenanalytik, insbesondere bei GRAPH2D und FORMFIT, für die Hilfestellung bei sämtlichen Grundfragen zu Beginn meiner Zeit in Saarbrücken. Ferner für sein Interesse an Mineralogie und Geologie!
- ❖ Frau T. Allgayer, Frau J. Bartelmus, Frau Ch. Haßler, Herrn R. Purper und Herrn H. Steffen danke ich für die Unterstützung bei chemischen Alltagsfragen und -tätigkeiten.
- ❖ Frau H. Brückner und Herrn H. Reck danke ich in gleicher Weise für Hilfestellungen bei verwaltungsspezifischen Fragen.
- ❖ Danke an alle Mitglieder des AKs (inkl. an die Ehemaligen) und im Besonderen an Herrn Dipl. Chem. A. Tücks und Herrn Dipl. Chem. P. Weis für die Aufnahme in diesen Kreis und eine schöne Zeit, auch außerhalb des Institutes.
- ❖ Herrn Prof. Dr. R. Clasen und allen StipendiatInnen und KollegiatInnen (inkl. der Ehemaligen) danke ich für eine sehr gute Atmosphäre und die Unterstützung im Graduiertenkolleg. An dieser Stelle ergeht auch mein Dank für die finanzielle Unterstützung als Stipendiat (10/99 bis 09/02) des Graduiertenkollegs 232 „Neue Hochleistungswerkstoffe für effiziente Energienutzung“.
- ❖ Besonderen Dank ergeht an meine Eltern, meinen Bruder mit Familie und an die Eltern und Familie meiner Verlobten Stefanie.

*In Dankbarkeit
meiner Familie und meiner Verlobten Stefanie gewidmet
und zum Gedenken an meinen Großvater*

*Die Straße gleitet fort und fort,
Weg von der Tür, wo sie begann,
Weit über Land von Ort zu Ort,
ich folge ihr, so gut ich kann.
Ihr lauf ich müden Fußes nach,
Bis sie sich groß und breit verflücht
Mit Weg und Wagnis tausendfach.
Und wohin dann ? Ich weiß es nicht.*

John Ronald Reuel Tolkien (1892 - 1973)

ABSTRACT

New optimised wet-chemical routes (precipitation, polymerisation and sol-gel) for the production of pure, homogenic and nanocrystalline perovskitic earth alkali stannate powders (Ba- and SrSnO₃) were investigated. One of the routes was used to synthesise substituted partly new stannate ceramics (Ba₂YSnO_{5.5}, Ba₂NdSnO_{5.5} and nonstoichiometric compositions). The characterisation includes thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, x-ray diffraction and quantitative phase analysis. Further, results of impedance spectroscopy on the substituted powders are discussed. Thermal analysis data provide information about the precursor i. e. phase transition, ordering onset and mass changes. FTIR spectroscopy is both used to identify functional groups in the precursor and to compare with starting reagents as well as to investigate the surface behaviour of the calcined powders, i. e. adsorption of CO₂ or water. X-ray diffraction data are used to compare the products in terms of phase purity and identification of additional phases as well as determination of crystallite size and distribution, structural parameters and quantitative phase analysis (target product and additional phases). The synthesis routes are compared and evaluated. The polymerisation and sol-gel-routes provide the best products in terms of material specific parameters. Different impedance spectra of Ba₂YSnO_{5.5}, Ba₂NdSnO_{5.5} and "nonstoichiometric" ceramics measured between RT and ca. 600 °C are presented and calculated values for the specific conductance are shown. Ba₂YSnO_{5.5} can be applied as good conductive compound, Ba₂NdSnO_{5.5} and nonstoichiometric compositions as possible candidates for a membrane in a SOFC or as sensor material.

ZUSAMMENFASSUNG

Neue optimierte nasschemische Wege (Fällung, Polymerisation und Sol-Gel) zur Darstellung reiner, homogener und nanokristalliner perowskitischer Erdalkalistanat-Pulver (Ba- und SrSnO₃) wurden untersucht. Eine der Methoden wurde zur Synthese substituierter, teilweise neuer Stannat-Keramiken (Ba₂YSnO_{5.5}, Ba₂NdSnO_{5.5} und nichtstöchiometrische Verbindungen) verwendet. Die Charakterisierung umfasst thermische Analysen, FTIR Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und quantitative Phasenanalyse. Ferner werden die Ergebnisse von Impedanzspektroskopie an den substituierten Pulvern diskutiert. Daten der thermischen Analyse liefern Informationen über den Precursor, z. B. Phasenübergänge, Ordnungsbeginn und Massenveränderungen. Die FTIR Spektroskopie wird sowohl zur Identifizierung funktioneller Gruppen im Precursor und zum Vergleich mit Ausgangsreagenzien benutzt als auch zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der kalzinierten Pulver, z. B. Adsorption von CO₂ und Wasser. Die Röntgenbeugungsdaten werden zum Vergleich der Produkte in Bezug auf Phasenreinheit und Identifizierung von Nebenphasen verwendet als auch zur Berechnung von Kristallitgrößen und deren Verteilung, Strukturparametern sowie zur quantitativen Phasenanalyse (Ziel- und Nebenphasen). Die Syntheserouten werden verglichen und bewertet. Die Polymerisation- und Sol-Gel-Route liefern die besten Produkte in Bezug auf werkstoffspezifische Parameter. Verschiedene Impedanzspektren von Ba₂YSnO_{5.5}, Ba₂NdSnO_{5.5} und „nichtstöchiometrischen“ Stannaten, gemessen zwischen RT und ca. 600 °C, werden präsentiert und Werte der spezifischen Leitfähigkeit aufgeführt. Ba₂YSnO_{5.5} kann damit als gute leitfähige Keramik, Ba₂NdSnO_{5.5} und nichtstöchiometrische Verbindungen als mögliche Kandidaten für eine Membran in einer SOFC oder als Sensormaterial verwendet werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Ziele	1
1.2	Perowskite	3
1.3	Anwendungen von Perowskiten	6
1.3.3	Allgemein	6
1.3.4	Erdalkalistannate	8
1.3.5	Dotierte Erdalkalistannate	10
2	Theoretischer Teil	15
2.1	Verwendete Methoden zur Charakterisierung	15
2.1.1	Thermoanalyse	15
2.1.2	IR-Spektroskopie	16
2.1.3	Röntgendiffraktometrie	19
2.2	Methoden zur Phasenanalyse	22
2.2.1	Theorie	22
2.2.1.1	Qualitative Bestimmung	22
2.2.1.2	Quantitative Bestimmung	23
2.2.2	Kristallitgrößenbestimmung	24
2.2.3	Die „Whole-Powder-Pattern-Decomposition“-Methode	28
2.2.3.1	Theorie	28
2.2.3.2	Das Programm TOPAS	29
2.3	Bekannte Synthesen zur Stannat-Präparation	30
2.3.1	Festkörperreaktionen	30
2.3.2	Fällungsreaktionen	31
2.3.3	Hydrothermalsynthesen	31
3	Experimenteller Teil	33
3.1	Festkörper- versus nasschemische Synthesen	33
3.2	Neue Synthesen zur Stannat-Präparation	34
3.2.1	Acetat-Methode	34
3.2.2	Citrat-Methoden	35
3.2.3	EDTA-Methode	36
3.2.4	Sol-Gel-Reaktionen	36
3.2.5	Diol-Methode	38
3.3	Charakterisierung und Diskussion der perowskitischen Verbindungen	38
3.3.1	Acetat-Route	39

3.3.1.1	Thermisches Verhalten	39
3.3.1.2	IR-Spektroskopie	42
3.3.1.3	Röntgendiffraktometrie	46
3.3.1.4	Phasenanalyse	49
3.3.1.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	49
3.3.1.4.2	Phasenquantifizierung	52
3.3.1.5	Zusammenfassung der Acetat-Route	54
3.3.2	Citrat1-Route	55
3.3.2.1	Thermisches Verhalten	55
3.3.2.2	IR-Spektroskopie	57
3.3.2.3	Röntgendiffraktometrie	61
3.3.2.4	Phasenanalyse	63
3.3.2.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	63
3.3.2.4.2	Phasenquantifizierung	65
3.3.2.5	Zusammenfassung der Citrat1-Route	67
3.3.3	Citrat2-Route	68
3.3.3.1	Thermisches Verhalten	68
3.3.3.2	IR-Spektroskopie	70
3.3.3.3	Röntgendiffraktometrie	74
3.3.3.4	Phasenanalyse	76
3.3.3.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	76
3.3.3.4.2	Phasenquantifizierung	80
3.3.3.5	Zusammenfassung der Citrat2-Route	81
3.3.4	EDTA-Route	82
3.3.4.1	Thermisches Verhalten	82
3.3.4.2	IR-Spektroskopie	83
3.3.4.3	Röntgendiffraktometrie	87
3.3.4.4	Phasenanalyse	90
3.3.4.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	90
3.3.4.4.2	Phasenquantifizierung	93
3.3.4.5	Zusammenfassung der EDTA-Route	94
3.3.5	Alkoholat-Route	95
3.3.5.1	Thermisches Verhalten	95
3.3.5.2	IR-Spektroskopie	97
3.3.5.3	Röntgendiffraktometrie	102
3.3.5.4	Phasenanalyse	104
3.3.5.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	104
3.3.5.4.2	Phasenquantifizierung	107
3.3.5.5	Zusammenfassung der Alkoholat-Route	109
3.3.6	Diol-Route	109
3.3.6.1	Thermisches Verhalten	109

3.3.6.2	IR-Spektroskopie	110
3.3.6.3	Röntgendiffraktometrie	113
3.3.6.4	Phasenanalyse	115
3.3.6.4.1	Kristallitgrößenberechnungen	115
3.3.6.4.2	Phasenquantifizierung	116
3.3.6.5	Zusammenfassung der Diol-Route	118
3.3.7	Vergleich der neuen Routen	118
3.4	Charakterisierung und Diskussion der substituierten Verbindungen	127
3.4.1	Stand der Forschung	127
3.4.2	Untersuchungen an Ba ₂ YSnO _{5,5}	130
3.4.2.1	Röntgenografische Untersuchungen	130
3.4.2.2	Dichtebestimmungen	131
3.4.3	Untersuchungen an Ba ₂ NdSnO _{5,5}	132
3.4.3.1	Röntgenografische Untersuchungen	132
3.4.3.2	Dichtebestimmungen	133
3.4.4	Untersuchungen an nichtstöchiometrischen Stannaten M _{1-x} Sn _{1-x} O _{3-δ}	134
3.4.4.1	Röntgenografische Untersuchungen	134
3.4.4.2	Dichtebestimmungen	135
3.4.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
3.5	Anwendungsbezogene Messungen	137
3.5.1	Impedanzspektroskopie	137
3.5.1.1	Theorie 2Sio	137
3.5.1.2	Messapparatur	140
3.5.1.3	Diskussion der Messergebnisse	141
3.5.1.3.1	Ba ₂ YSnO _{5,5}	142
3.5.1.3.2	Ba ₂ NdSnO _{5,5}	144
3.5.1.3.3	Nichtstöchiometrische Stannat-Verbindungen MSn _{1-x} O _{3-δ}	147
3.5.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	152
3.5.2	Beurteilung im Hinblick auf Anwendungen	153
3.6	Zusammenfassung aller Untersuchungen	154
4	Ausblick	157
	Literaturverzeichnis	A

1 EINLEITUNG

1.1 MOTIVATION UND ZIELE

Effiziente Energienutzung - zwei Schlagworte, die immer öfter in den Medien zu lesen und zu hören sind. Damit verbindet der Leser nicht nur Energieeinsparung, sondern auch die optimale Umsetzung von Energie in Leistung und Nutzen. Dies schließt dabei sowohl den privaten Nutzer als auch die industriellen Bereiche ein. Der private Verbraucher möchte ein sparsames Auto mit gleichbleibender hoher Leistung, ein Mobiltelefon, mit dem er über einen immer längeren Zeitraum telefonieren kann, ohne das Gerät an das Stromnetz anschließen zu müssen, oder eine kostengünstige und doch optimale Wärmedämmung beim Hausbau. Diese Aufzählung im Privatbereich kann beliebig fortgesetzt werden. Auch auf dem industriellen Sektor lassen sich unendliche Beispiele nennen, wie ein Unternehmen bestrebt ist, Energie effizient in der Produktion umzusetzen. Im Zusammenhang mit dem Thema dieser Arbeit sei exemplarisch auf die Herstellung von keramischen Produkten, insbesondere die von Hochleistungskeramiken hingewiesen.

Auf den Begriff Hochleistungskeramik soll etwas näher eingegangen werden, da dieser immer öfter im Zusammenhang mit Energieeffizienz und -einsparung fällt. Die Produktion von neuen qualitativ immer hochwertigeren Geräten erfordert den Einsatz von ebenso gleichwertigen Werkstoffen. Solche Werkstoffe, seien sie aus Metallen oder Kunststoffen, gelangen nicht selten an ihre Grenzen. Die Industrie setzt z. B. im elektronischen und in anderen Bereichen immer häufiger auf den Einsatz von Hochleistungskeramiken. Die Vorteile der hohen Härte und Festigkeit bei extremen Temperaturen, des hohen Verschleißwiderstands, die ausgezeichnete chemische Beständigkeit und die gute Temperaturwechselbeständigkeit, aber auch die zum Teil physiologische Unbedenklichkeit im Vergleich zu in der Vergangenheit verwendeten Materialien liegen auf der Hand. Hochleistungskeramiken kommen in praktisch allen Geräten des täglichen Gebrauchs vom PC, Mobiltelefon, über Fahrzeuge bis zum Küchengerät zum Einsatz. Der „Otto-Normalverbraucher“ kann sich kaum vorstellen, wie viel Know-how und Hochleistungstechnik im gerade von ihm benutzten Gerät steckt.

Die Herstellung von Hochleistungskeramiken in hoher Qualität erfordert nicht zuletzt aufgrund der zunehmenden Globalisierung der Industrieproduktion die optimale Nutzung vorhandener Ressourcen, wie Personal, Material, Energie und dergleichen. Im Zuge knapper und damit teurer werdender Energie für die Herstellung setzt die Industrie immer mehr auf optimale Energienutzung bzw. -einsparung. Beispielsweise wird angestrebt, eine Keramik bei

geringeren Kalzinationstemperaturen bereits mit optimalen Eigenschaften zu erhalten. Gleichzeitig sollte dieser Herstellungsprozess eine vielleicht bessere Keramik bezüglich der Homogenität und Nanokristallinität erzielen. Konkret auf Hochleistungskeramiken bezogen werden diese Werkstoffe meist noch über pulverförmige Edukte in Festkörperreaktionen hergestellt. Um phasenreine, die Qualitätsnormen erfüllende Keramiken zu erhalten, ist dazu eine teilweise extrem hohe Prozesstemperatur erforderlich, die damit für dieses Unternehmen wiederum einen sehr hohen Energiebedarf und letztlich Kosten bedingt. Darüber hinaus ist das Material so grobkörnig, dass es vor der Verwendung meist erst auf kleinere Korngrößen heruntergemahlen werden muss.

Die Ziele und damit die motivierende Kraft für diese Arbeit sind zum einen die Charakterisierung und Optimierung diverser Synthese- und Prozesswege für Erdalkalistannate, zum zweiten die Neuentwicklung und Untersuchung von Herstellungsrouten mit Blick auf eine effizientere Energieumsetzung und zum dritten die Erschließung von Einsatzgebieten diverser Zinnoxid-Verbindungen mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden.

In der Literatur werden überwiegend Festkörperreaktionen, teilweise mit Variierung der Edukte, unterschiedliche Prozessschritte und Heizatmosphären oder abgewandelte Mahl- und Aufbereitungstechniken für die Präparation von Erdalkalistannaten aufgeführt¹⁻¹⁴. Etwas detaillierter auf die verschiedenen bereits bekannten Festkörperreaktionen wird im Kapitel 2.3 dieser Arbeit eingegangen. Alles in allem erfordern diese Reaktionsmethoden sehr hohe Prozesstemperaturen, die auch durch Variierung der Edukte nicht signifikant reduziert werden können. Allerdings besitzen sie den Vorteil der einfachen Umsetzung, ohne Einsatz von Lösungsmitteln und größere Mengen an Glasgeräten.

Um im Bereich der Reduzierung der Prozesstemperatur entscheidende Veränderungen zu erzielen, wurden bereits für andere Keramiken, wie z. B. BaTiO_3 , nasschemische Reaktionswege erprobt und detaillierter untersucht^{15,16} (und dort zu BaTiO_3 zitierte Literatur). Solche Methoden haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie in Bezug auf Nanokristallinität und Homogenität Verbesserungen erzielen. Zu nennen sind beispielsweise Cofällungs-, Komplexierungs- und Sol-Gel-Reaktionswege. Gerade letztere Methode gewinnt immer mehr an Bedeutung, da sie mittlerweile für nahezu alle Bereiche der Keramik-Darstellung äquivalent eingesetzt werden kann. Über Sol-Gel-Synthesen kann nicht selten eine Reduzierung der notwendigen Kalzinationstemperatur um einige hundert Grad Celsius im direkten Vergleich zur Pulverreaktion erzielt werden. Jedoch ist zur Stannat-Präparation auf diesem Gebiet bislang wenig bekannt. Aber auch recht einfache nasschemische Methoden,

wie z. B. Komplexierungsrouten sind wenig erprobt. Dieser Zustand ist ein Grund, sich diesem Bereich detaillierter zu widmen.

Doch was nutzt eine befriedigende Reduzierung der Prozesstemperatur, wenn das Produkt sehr heterogen, grobkristallin und mit Fremdphasen stark „verunreinigt“ vorliegt? Aus diesem Grund ist es unumgänglich, die diversen Schritte einer Herstellungsrouten mit analytischen Mitteln zu beleuchten. Das weitere Ziel dieser Dissertation ist die Anwendung verschiedener analytischer Instrumente, wie Röntgendiffraktometer, spektroskopische und thermoanalytische Geräte, zur Charakterisierung sowohl der Edukte, Precursoren und Zwischenstufen als auch der Endprodukte. Die gewonnenen Daten und der Vergleich der diversen Herstellungsrouten untereinander können damit im Hinblick auf die Anwendbarkeit als Hochleistungskeramik weiter effizient genutzt werden. Im dritten Bereich dieser Arbeit wird ein Bogen gespannt von der Charakterisierung der Keramik zu den Einsatzgebieten, indem bekannte, aber auch neue Dotierungen bzw. Substitutionen auf nasschemischem Wege durchgeführt wurden, um diese Keramiken als Protonenleiter beispielsweise in der Brennstoffzellentechnik einsetzen zu können. Hierzu wurden Messungen u. a. mit Impedanzspektroskopie durchgeführt.

Diese Arbeit will also bewusst die präparative Festkörperchemie mit dem analytischen und dem werkstoff-technischen Bereich verknüpfen und deren Möglichkeiten aufzeigen.

1.2 PEROWSKITE

Das Wort Perowskit leitet sich vom Entdecker seiner Kristallstruktur, dem Grafen L. A. Perowskij, ab. Das dieser Strukturfamilie den Namen gebende Mineral Perowskit (sensu stricto, Abb. 1.1.) hat die Formel CaTiO_3 mit den Strukturdaten Raumgruppe Pnma, orthorhombisch (bei Raumtemperatur), $a = 538$, $b = 765$, $c = 544$ pm und wird überwiegend im Erdmantel in Tiefen um ca. 400 - 1000 km gebildet^{17,18}. Es handelt sich dabei also um ein Hochdruckmineral, welches in Gesteinen zu finden ist, die im Zuge von geologischen Prozessen wie beispielsweise Vulkanismus aus großen Tiefen an die Erdoberfläche gelangen. Die Verbreitung solcher Minerale ist aber eher gering. Sie treten akzessorisch in Kimberliten des südafrikanischen Massivs, aber auch in Plutoniten der Halbinsel Kola auf. Meist sind sie assoziiert mit anderen Kalzium- und Magnesiummineralen, bei denen der Gesamtchemismus als siliziumarm charakterisiert werden kann (sogenannter basischer bis alkalischer Chemismus). Auch baut das Mineral nicht nur Kalzium, sondern viele andere Elemente, wie Eisen, Natrium, Strontium, Seltene Erden sowie anstelle von Titan Niob auf die entsprechenden Plätze im Kristallgitter ein.



Abb. 1.1. Das Mineral Perowskit

In der Festkörperchemie haben Perowskite die Grundformel ABX_3 . Dabei ist A ein Kation aus der Gruppe der Seltenen Erden, Erdalkali- oder Alkalimetalle, B ein Kation der 3d-, 4d- oder 5d-(Übergangs-)metalle. Je nach Wertigkeit der beteiligten Metalle gibt es Strukturen vom Typ $A^+B^{5+}O_3$, $A^{2+}B^{4+}O_3$ und $A^{3+}B^{3+}O_3$. Das A-Ion ist dabei stets das größere der beiden Kationen, um die typische perowskitische Kristallstruktur ausbilden zu können. In Abbildung 1.2. ist die hochsymmetrische perowskitische Kristallstruktur dargestellt. Die ideale Kristallsymmetrie ist also kubisch und dicht gepackt, mit $a = 4xx \text{ pm}$, $Z = 1$ und der Raumgruppe Pm-3m. Die Atomkoordinaten lauten: A ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$); B (0 0 0); X ($\frac{1}{2} 0 0$). Das B-Ion in dieser Abbildung ist umgeben von regelmäßigen Oktaedern von Sauerstoffen (ReO_3 -Struktur, $Z = 6$), die über Eckenverknüpfung ein drei-dimensionalen Netzwerk aufbauen¹⁷, und dieses besetzt ein Viertel der Oktaederlücken. Die A-Ionen besetzen die Lücken zwischen den Oktaedern, und jedes Ion ist umgeben von zwölf Sauerstoffen ($Z = 8$). Die allgemeine Formel kann dadurch folgendermaßen formuliert werden: $A^{[12]}B^{[6]}O_3^{[4+2]}$.

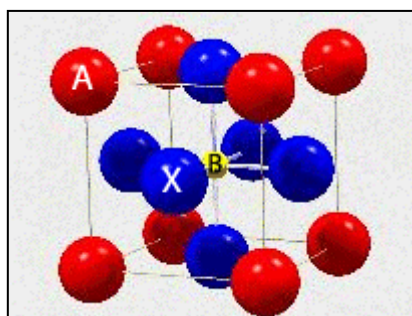


Abb. 1.2. Die Darstellung der idealen perowskitischen Kristallstruktur (Raumgruppe Pm-3m). B: zentrales B-Kation, X: Sauerstoff-Anion, A: A-Kation

Diese ideale und höchst mögliche Symmetrie¹⁷ besitzt z. B. $SrTiO_3$ (Tausonit): kubisch, Raumgruppe Pm3m, $a = 390 \text{ pm}$. Der Bereich, in dem die kubische Form existent ist, lässt sich nach der folgenden Goldschmidt-Formel berechnen: $t = \frac{r(A) + r(X)}{\sqrt{2}[r(B) + r(X)]}$, wobei t für Toleranzfaktor steht, $r(A)$, $r(B)$ und $r(X)$ repräsentieren Ionenradien. Ist $0,89 < t < 1$, liegt die

kubische Form vor, bei $0,8 < t < 0,89$ ein verzerrter Perowskit (s. u.) und $t < 0,8$ der Ilmenit-Typ¹⁷.

Aufgrund der unterschiedlichen Größe der eingebauten Kationen können Verzerrungen im Gitter auftreten. In der Perowskit-Familie unterscheidet man mehrere Arten. Der bekannteste und am besten untersuchte Fall ist die sogenannte BX_6 -„oktaedrische Verkippung“, wie sie z. B. bei kubischen Perowskiten zu beobachten ist. Vergleichsweise kleine B-Kationen haben noch Platz in den oktaedrischen Lücken, aber das Kation orientiert sich mehr zu einem benachbarten Sauerstoffatom. Es herrscht ein Missverhältnis zwischen der Größe der kubo-oktaedrischen Lücke in den Ecken, die das oktaedrische Netzwerk aufbauen, und dem Ionenradius des A-Ions (vgl. o. g. Formel für den Toleranzfaktor t). Hierdurch wird z. B. bei $BaTiO_3$ die Symmetrie von kubisch ($Pm-3m$) zu tetragonal ($P4mm$) reduziert. Das Symmetriezentrum geht also verloren. Sehr gut charakterisiert sind ebenso die Phasenübergänge bei $BaTiO_3$. Die kubische Phase ist bis zu einer Temperatur von 120 °C stabil. Darunter bildet sich die tetragonale Phase, die bis 5 °C stabil ist. Unter 5 °C tritt eine Phase mit orthorhombischer Symmetrie auf. Bei -90 °C schließlich bildet sich $BaTiO_3$ mit rhomboedrischer Struktur¹⁷.

Aufgrund von Verzerrungen im Gitter entsteht beim Phasenübergang von kubisch nach tetragonal eine Richtungspolarisation, die zur Bildung von Dipolmomenten führt. Dabei wird das B-Kation entlang der kubischen c -Achse ($[001]$ -Richtung) nach oben oder nach unten verschoben. Die kubische Struktur ist oberhalb der Curie-Temperatur T_c stabil, unterhalb von T_c ist das Gitter verzerrt. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann das B-Kation von der oberen in eine untere Position verschoben werden. Die Polarisation hat daher zwei mögliche Richtungen, die sich um 180 ° unterscheiden, und sie tritt nur auf, wenn durch ein elektrisches Feld die Polarisation umgedreht werden kann. Diese Eigenschaft kennzeichnet diesen Perowskit-Typ als ferroelektrisch. Die Ferroelektrizität ist ein Spezialfall der Piezo- bzw. Pyroelektrizität. Insgesamt 21 der 32 Klassen (bis auf eine Ausnahme), die kein Symmetriezentrum besitzen, sind piezoelektrisch. Von diesen 20 besitzen zehn eine polare Achse und ohne mechanische Belastung ein elektrisches Dipolmoment. Diese zehn Klassen sind wiederum pyro- (d. h. die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments) bzw. piezoelektrisch (d. h. durch Druckbelastung).

In ferroelektrischen Kristallen besteht zwischen den Dipolen eine Wechselwirkung, die eine Parallelstellung hervorruft. Bei einer großen Ausrichtung über den gesamten Kristall bestehen jedoch Streufelder, zu deren Aufbau viel Energie notwendig ist. Um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen, spaltet die Polarisation in einzelne Domänen

auf, in denen sie parallel steht, in angrenzenden Domänen jedoch fast orthogonal (91° bei BaTiO_3) bzw. antiparallel ist. Zwischen diesen Domänen liegen Wände, in denen die Polarisation ihre Richtung ändert. Gibt es nur einen Bereich im Kristall, in dem die Polarisation umgedreht ist, spricht man von einem Monodomänenkristall; bei mehreren Bereichen handelt es sich um einen Polydomänenkristall.

Wird nun eine ferroelektrische Keramik, die idealerweise nach außen hin makroskopisch keine Polarisation aufweist, in ein elektrisches Feld gebracht, richten sich die Domänen in diesem Feld aus. Alle Domänen, vor allem die „ungünstigen“, werden nach diesem Feld gepolt. Die Polarisation steigt bei ausreichend hohem elektrischem Feld auf den Wert P_s , die Sättigungspolarisation, an. Wird schließlich das Feld abgeschaltet, so geht die Polarisation auf einen remanenten Wert P_r zurück. Um die verbliebene Polarisierung rückgängig zu machen, muss jedoch wieder ein bestimmter Energiewert in das System gesteckt werden. Man nennt diesen Wert die Koerzitivfeldstärke E_c , die in entgegengesetzter Richtung (negativ) erforderlich ist. Diese Hystereseschleife (Abb. 1.3.)¹⁹ ist typisch für Ferroelektrika.

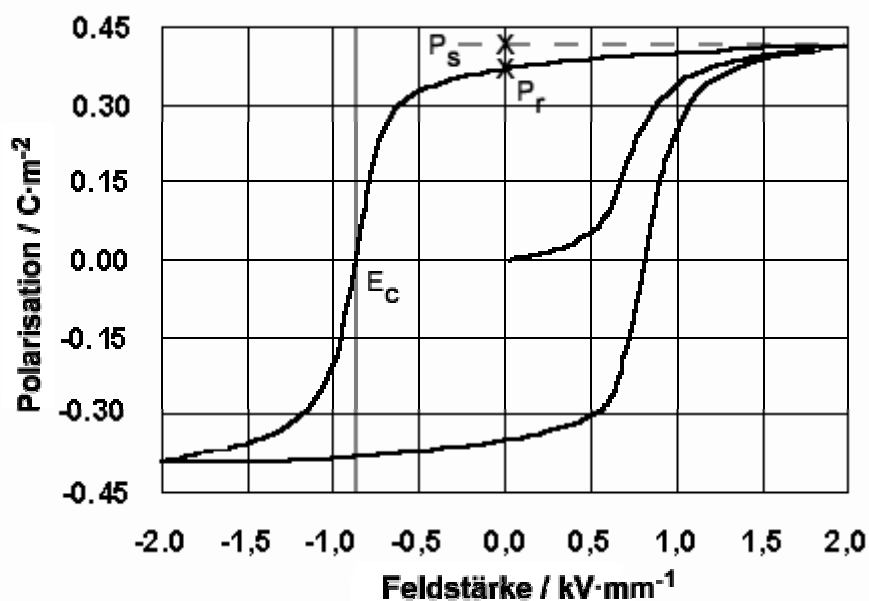


Abb. 1.3. Typische Hystereseschleife von Ferroelektrika. P_s : Sättigungspolarisation, P_r : remanente Polarisation, E_c : Koerzitivfeldstärke (aus Hölzle (ed.), 1995)¹⁹

1.3 ANWENDUNGEN VON PEROWSKITEN

1.3.3 ALLGEMEIN

Durch die im Prinzip sehr großen Kombinationsmöglichkeiten von in Frage kommenden chemischen Elementen lassen sich immer neue Anwendungsgebiete von Perowskiten mit „maßgeschneiderten“ Eigenschaften („chemical tailoring“) erschließen. Insbesondere durch

Dotierungen und den Einbau von bislang ungewöhnlichen Elementen wie beispielsweise Halogeniden können in Zukunft weitere Einsatzfelder erschlossen werden²⁰⁻²⁵.

Im Folgenden sollen die bekannten Anwendungsgebiete perowskitischer Verbindungen dargestellt werden („state of the art“). Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften werden Perowskite in der Technik als Bauteile mit zwei Piezo-Effekten eingesetzt¹⁹: zum einen der direkte Effekt, bei dem die Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie geschieht, zum Beispiel bei Generatoren und Sensoren, zum anderen der indirekte / inverse Effekt, bei dem elektrische Energie in mechanische, beispielsweise bei Aktuatoren, umgewandelt wird, die im Kristall zur Ausdehnung (Dilatation) bzw. Kontraktion führt. Eine Art Kombination, d. h. elektrische in mechanische und wieder in elektrische, ist möglich. In Tabelle 1.4. sind technische Bauteile, eingeteilt nach diesen zwei Effekten und deren Kombination, aufgeführt.

Tabelle 1.4. Anwendungsgebiete perowskitischer Verbindungen

Direkter Effekt	Inverser Effekt	Kombination
Taster	Energiewandler (Aktuator)	Elektromechanische Filter
Gaszündung (Feuerzeug)	Vielschichtkondensator	Akustoelektrische Verstärker
Mikrofon	Resonanz-Aktuator	Grafiküberträger
Tonabnehmer	Feinpositionierung	Verzögerungsleitung
Gassensor	Ultraschallerzeugung	
Temperatursensor	Feinzerstäuber	
Membranpumpe	Vibrationsmotoren	
	Mikropiezo-Steller (AFM)	

Der Einsatz von ersten perowskitischen keramischen Bauteilen geht auf das Jahr 1943 zurück, wo BaTiO₃ als Bestandteil eines Kondensators eingesetzt wurde. Diese ersten Materialien bestanden aus einem monolithischen Block, bei dem die Elektroden nach dem Tempern auf den Endflächen abgeschieden wurden. Die piezoelektrischen Eigenschaften wurden durch Polen aktiviert¹⁹. Typische Bauformen waren Quader bzw. Platten, runde Scheiben und Ringe. Diese Formen haben den Nachteil, dass für den Betrieb eine sehr hohe Spannung erforderlich ist. Dieses Problem wurde jedoch mit der Entwicklung von gestapelten Piezoscheiben gelöst. Eine neue Bauform kam schließlich mit der Vielschicht-Keramik auf, die aus einer Folge von Piezo- und Elektrodenschichten besteht, die zu einem monolithischen Block getempert sind.

Im Jahre 1955 wurde PZT, d. h. die Verbindung $\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, für piezoelektrische Wandler und Filter, eingesetzt. Für Laser-Modulatoren und holografische Speicher wurde 1960 LiNbO_3 entwickelt. $\text{K}_{0.65}\text{U}_{0.35}\text{NbO}_3$ kam im Jahre 1967 als Ultraschallverzögerungsbauteil zum Einsatz, 1968 PLZT ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) für elektrooptische Speicher sowie YFeO_3 als Magnetospeicher.

1.3.4 ERDALKALISTANNATE

Die Literatur liefert hinsichtlich der Kristallografie speziell von Ba- und SrSnO_3 ausreichende Informationen. Für die Gitterparameter von BaSnO_3 finden sich übereinstimmende Werte (vgl. JCPDS-Karte Nr. 15-0780, Jahr 1995) im Bereich von $4,1x \text{ \AA}$ und mit einem einfachen primitiven kubischen Gitter²⁶⁻²⁹. Jedoch im Falle des SrSnO_3 finden sich in der Literatur auseinandergelagerte Meinungen bezüglich der Gitterparameter und Einheitszelle. Megaw²⁶ und Coffeen²⁹ beschreiben 1946 bzw. 1953 die Struktur als kubische Zelle mit $a = 4,033 \text{ \AA}$, während Smith und Welch 1960 den Aufbau als „verdoppelte“ (= Verachtfachung) kubische Einheitszelle mit $a = 8,07 \text{ \AA}$ indizieren²⁸ (vgl. JCPDS-Karte Nr. 22-1442, Jahr 1995). Daten aus der ICSD-Datenbank weisen darüber hinaus auf eine orthorhombische Struktur mit $a = 5,707$, $b = 5,707$ und $c = 8,064 \text{ \AA}$ (Raumgruppe Pbnm) hin. Gleiche Gitterparameter errechnen auch Vegas et al. 1986. Sie definieren die Struktur jedoch als tetragonal und lehnen die Raumgruppe Pbnm ab. Darüber hinaus berichten sie von 3D-„multi“-Verzwilligungen³⁰. Die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigen jedoch die Annahme einer verachtfachen kubischen Einheitszelle, nicht zuletzt durch das Auftreten von weniger intensiven Peaks, die bei einer "einfachen" kubischen Zelle nicht auftreten. Nähere Details werden im Kapitel 3 in den jeweiligen Unterkapiteln zur Röntgendiffraktometrie aufgeführt.

Thermodynamische Daten, insbesondere ein Phasendiagramm, sind nur in Grundzügen bekannt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit konnte nur der Artikel von Wagner und Binder³¹ aus dem Jahre 1958 für nähere Betrachtungen herangezogen werden, die die Phasenbeziehungen im System BaO-SnO_2 untersucht haben. Sie berichten von der Orthophase Ba_2SnO_4 , haben diese jedoch nicht ihr Diagramm einbezogen. Das publizierte rudimentäre Phasendiagramm ist in Abbildung 1.5. dargestellt, wobei die Phase Ba_2SnO_4 vom Autor dieser Dissertation nachträglich eingezeichnet wurde.

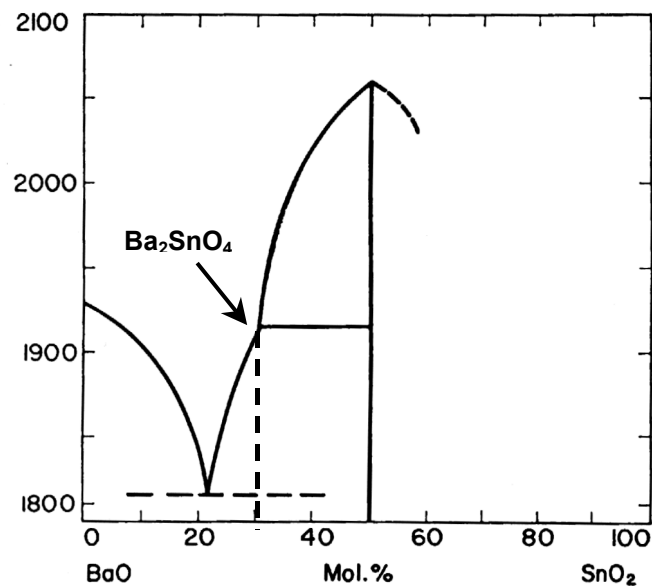


Abb. 1.5. Teildiagramm des Systems BaO-SnO₂ (Wagner und Binder, 1958)³¹. Phase Ba₂SnO₄ nachträglich vom Autor der Dissertation eingezeichnet.

Perowskitische Stannatverbindungen werden als technische Bauteile hauptsächlich mit direkten piezokeramischen Effekt-Eigenschaften eingesetzt (vgl. 1.3.1.). Die „reinen“ Endglieder (BaSnO₃, SrSnO₃) solcher Verbindungen finden unter anderem als Sensoren Verwendung. An erster Stelle sei hier der Einsatz als Gassensoren genannt. Diskutiert werden z. B. Bauteile zur Detektion gasförmiger Verbindungen wie CO, CO₂, H₂, Cl₂, NO_x sowie organische Verbindungen wie Ethanol oder Kraftstoffe (Benzin, Diesel)^{32,33}. Neben der Detektion dieser unter Umständen die Gesundheit beeinträchtigen Stoffen muss die Anwendung als Feuchtigkeits- und Temperatursensoren erwähnt werden. Sie finden aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit besonders in Bereichen Verwendung, wo sehr geringe Mengen (ppm) Luftfeuchte negative Auswirkungen mit sich bringen können. Aber auch für höhere absolute Luftfeuchtebereiche (bis theoretisch 100 %) ist der Einsatz denkbar³⁴. Der Einsatz der Stannate in der Sensortechnik steht noch relativ am Anfang, jedoch ist anzunehmen, dass in Zukunft ihre Verwendung immer wichtiger werden wird. Gassensoren spielen in zunehmendem Maße auf den Gebieten Umweltüberwachung, Kontrolle von Prozessen in der chemischen Fertigung sowie Fernkontrolle von Stoffen eine Rolle. Zu erwähnen sind dabei die Gebiete der Luftanalytik (z. B. Luftschadstoffe) und der Kraftfahrzeugtechnik. Bei letzterem Anwendungsbereich ist der Einsatz eines selektiven Sensors zur Kraftstoffkontrolle in einer methanolbetriebenen Brennstoffzelle nicht unbedingt abwegig. Aber auch der Bereich der Landwirtschaft, der Medizin und sogar des Weltraums werden inzwischen für den Einsatz von Gassensoren in Erwägung gezogen³³.

Ein typisches Gebiet von Perowskiten ist auch der Einsatz als Dielektrikum. Erdalkalistannate werden in diesem Zusammenhang als Bestandteil in einem dielektrischen

keramischen Bauteil diskutiert³⁵. In Abhängigkeit von der Temperatur (zwischen 0 und 150 °C) werden im binären System BaTiO₃-BaSnO₃ Werte der dielektrischen Konstanten von bis zu 10000 berechnet³⁶. Diese dielektrischen Eigenschaften machen die Keramik interessant für „boundary-layer“ Kondensatoren^{37,38}. Auch kann die Mischreihe Ba(Ti, Sn)O₃ benutzt werden, um solche Bauteile zu fertigen. Diese Bauteile sind aufgrund der Temperaturbeständigkeit von perowskitischen Stannatverbindungen für thermisch stabile Kondensatoren nutzbar.

Ein schon seit längerer Zeit bekanntes Einsatzgebiet der Erdalkalistannate ist der Zusatz zu Emailen zur verbesserten Alkaliresistenz²⁹. Keramische Produkte können dadurch effektiver gegen den Angriff von Säuren oder Laugen geschützt werden. In einen ähnlichen Bereich geht der Einsatz als Hochtemperatur-Keramik. Stannate haben mit ungefähr 2600 °C einen extrem hohen Schmelzpunkt. Diese Eigenschaft ist beispielsweise bei Verbundkeramiken in der Weltraumtechnik von Nutzen; Verkleidungen an Spaceshuttles können damit resistenter gegen Hitzeschäden beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre gemacht werden.

Die Aufzählung von Anwendungen der „reinen“ Endglieder von perowskitischen Erdalkalistannaten kann noch fortgesetzt werden, doch sind die oben genannten Bereiche die derzeit wichtigsten und bekanntesten Einsatzgebiete.

1.3.5 DOTIERTE ERDALKALISTANNATE

Wegen der wie unter 1.3.1 erwähnten großen Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung von Perowskiten lassen sich durch Dotierungen bzw. Substitutionen mit bestimmten chemischen Elementen folglich eine große Zahl an dotierten Erdalkalistannaten herstellen. Die Anwendungsgebiete gehen zum Teil in die gleiche Richtung wie die der Endglieder, jedoch wurden und werden durch Dotierungen neue Bereiche erschlossen.

Durch Dotierungen mit Sb^{5+/3+} kann beispielsweise SrSnO₃, das in undotierter Form eine geringe Aktivität zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen besitzt, aktiviert werden^{1,2}. Die Verbindung SrSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ} (für 0 ≤ x ≤ 0,85) wird als möglicher Katalysator in diesem Zusammenhang diskutiert. Nach Huang et al. zeigt zumindest bei BaSn_{1-x}Sb_xO_{3-δ} das Antimon gemischte Valenzen². Ob in der dotierten Sr-Verbindung ebenfalls gemischte Valenzen vorliegen, wird von Roberts et al. nicht erläutert¹, ist jedoch aufgrund der Ähnlichkeiten der Verbindungen anzunehmen.

Ein komplett neues Feld erschließt sich durch die Dotierung mit Elementen einer bestimmten Ladung. Dabei gibt es generell je nach Ionenradien verschiedene Möglichkeiten

der Belegung im Perowskitgitter. Belegt das Dotierungskation die A-Position, liegt in der Verbindung ein Überschuss an positiver Ladung vor, der durch negative Ladungsträger im System ausgeglichen werden muss, z. B. durch O^{2-} -Ionen vor. Dieser Ausgleich mit Ladungen macht die Verbindung zu einem Sauerstoffionenleiter. Eine theoretisch gut untersuchte Verbindung ist z. B. $LaMnO_3$ (mit Sr^{2+} auf der La^{3+} -Position)³⁹. Ein anderer Fall ist für dotierte Erdalkalistanate von Relevanz. Ist das Dotierungskation kleiner und dreiwertig positiv geladen, strebt es an, die B-Position in der Kristallstruktur zu besetzen. Da das Ion aber nur eine dreifach positive Ladung besitzt, herrscht im System ein Ladungsdefizit und auch Sauerstofffehlstellen. Bringt man positive Ladungen, z. B. H^+ -Ionen, in das System, wird dadurch der Ladungsausgleich stattfinden. Eine dritte Möglichkeit, der Kationen-Transport, wird des Weiteren diskutiert, soll aber hier nicht vertieft werden (s. hierzu Publikation von Islam 2000)³⁹.

Die genannten Eigenschaften von verschiedenartigen (Ionen-)Leitfähigkeiten macht man sich in der Technik, z. B. in der Brennstoffzelle, in Batterien oder Gassensoren, zunutze. In Abbildung 1.6. sind schematisch der Aufbau und das Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle dargestellt. In einer Feststoff-Brennstoffzelle (= SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) besteht die Elektrolyt-Grenzschicht aus einer Oxidkeramik. Wie zu erkennen ist, werden die Bereiche der positiven Ladungen durch diese Grenzschicht (Membran) vom Bereich der negativen Ladungen getrennt. Um aber einen Stromfluss, d. h. einen Elektronenfluss, zu erhalten, muss die Membran für Ionen durchlässig sein. Damit geht in die Qualität einer Brennstoffzelle auch der Parameter der Leitfähigkeit der Membran ein: je besser die Leitfähigkeit, desto leistungsfähiger (bzgl. der Strom-, „Menge“) ist die Brennstoffzelle.

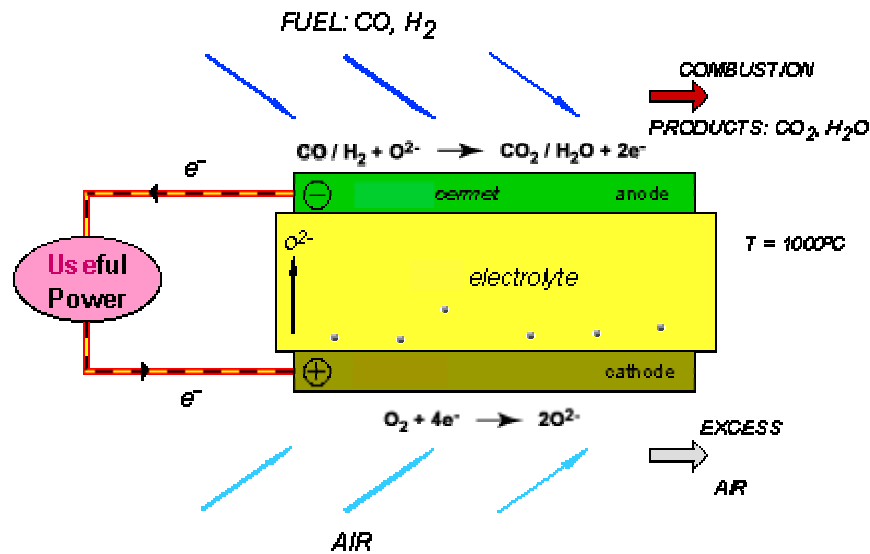


Abb. 1.6. Aufbau und Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle⁴⁰

SOFC-Einheiten haben noch heute unter anderem den Nachteil, dass sie nur bei verhältnismäßig hohen Betriebstemperaturen (900 °C und mehr) befriedigend arbeiten. Durch verbesserte Eigenschaften, d. h. gute Leitfähigkeiten bei geringeren Temperaturen, gerade bei der Membran, kann die Qualität und Leistungsfähigkeit einer SOFC gesteigert werden. Bereits in naher Zukunft ist der Einsatz von SOFCs in dezentralen Kraftwerken zur Stromproduktion angedacht. Auf Kraftwerke wird sich der Einsatz von SOFCs sicherlich beschränken, da eine Polymer-Elektrolyt-Membran (polymer electrolyte membrane = PEM) Brennstoffzelle nach wie vor und in Zukunft bei weitaus geringen Temperaturen betrieben werden kann. Daher ist der Einsatz einer SOFC im mobilen Bereich (KFZ u. a.) schwer denkbar.

Nichts desto trotz werden bereits neue dotierte perowskitische Stannatverbindungen für den Einsatz in einer SOFC in der Literatur diskutiert^{22,24,41,42}. Aber zum Zeitpunkt dieser Arbeit ist das Auftreten dotierter Stannatverbindungen als leitfähige Keramik in der Literatur selten zu finden. Die Dotierungen bzw. Substitutionen erfolgten fast ausschließlich über den Weg der Festkörperreaktion und wurden u. a. von einem Mitglied in diesem Arbeitskreis⁴³ über einen in dieser Dissertation vorgestellten nasschemischen Weg erfolgreich synthetisiert. Es handelt sich dabei um die Verbindung $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}\square_{0.5}$ (im weiteren Verlauf vereinfacht $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ bzw. BYSO geschrieben), deren Kristallstruktur im Rahmen der o. g. Arbeit näher untersucht wurde und in Abbildung 1.7. schematisch dargestellt ist. Die Dotierung mit In^{3+} erfolgte in einem Arbeitskreis am Forschungszentrum Jülich²⁴. In der Publikation wird zwar von guten Leitfähigkeiten berichtet; es wird aber beobachtet, dass sich die Keramik beim Einsatz unter höheren Temperaturen und in einer reduzierenden Wasserstoff-

Atmosphäre zersetzt. Hierbei wurde die Bildung von In- und Sn-Metall beobachtet. Diese Tatsache macht die Anwendung in einer Brennstoffzelle, wo solche Atmosphären herrschen, unwahrscheinlich.

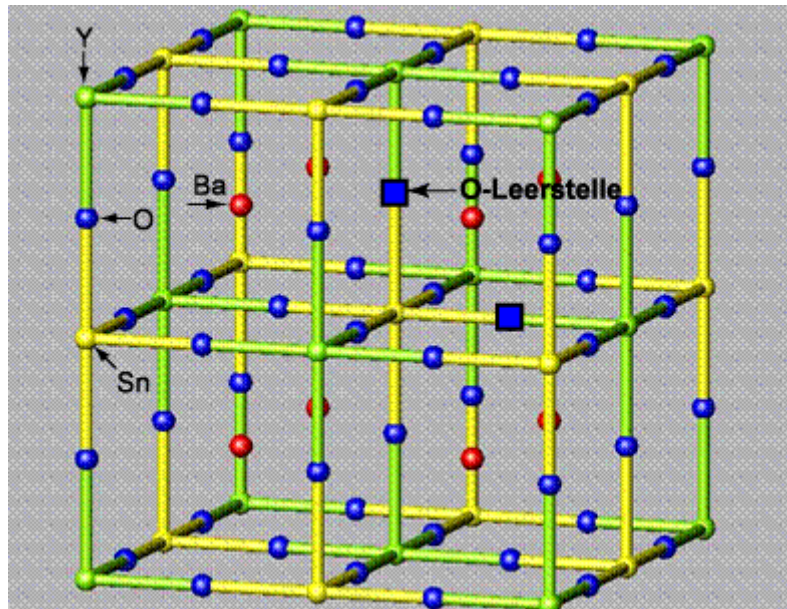


Abb. 1.7. Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ □_{0.5}

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 VERWENDETE METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG

2.1.1 THERMOANALYSE

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zwischenstufen und insbesondere die Precursoren der bekannten und neuen nasschemischen Routen mittels Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse untersucht. Mit Hilfe dieser Analysen lassen sich gezielt physikalische und chemische Parameter von Stoffen in Abhängigkeit der Temperatur oder der Zeit bestimmen. Solche Parameter sind beispielsweise die Temperaturen von Phasenumwandlungen, Schmelzpunkten, Kristallisationsvorgängen oder Massenveränderungen. Auf diese Weise werden wertvolle Daten über einen Stoff, seine Zusammensetzung und Eigenschaften gewonnen.

Für diese Dissertation wurde mit einem TG-DTA-Gerät der Firma Netzsch, Typ STA 409, gemessen⁴⁴. Die Temperaturkammer lässt sich von Raumtemperatur bis auf eine Temperatur von maximal 1600 °C aufheizen, wobei die Temperatur über ein Thermoelemente-Paar aus PtRh10%-Pt für Probe und Referenzkammer geregelt wird. Der Ofen ist mit einer Steuereinheit vernetzt, über die sich beliebige Aufheiz- und Abkühlzyklen fahren lassen. Das Wägesystem besteht zum einen aus einem mechanischen und zum anderen aus einem elektrischen Abgleich (elektromagnetische Kompensation). Der Grobausgleich erfolgt mit Schaltgewichten und einem ständig arbeitenden Taraausgleich. Die Heizkammer kann unter Luft- und unter Schutzgasatmosphäre (z. B. Ar oder N₂) betrieben werden. Die Messdaten und Graphen können sowohl auf einem Plotter ausgedruckt als auch mit einer Speicheroutine als ASCII-Dateien auf Diskette exportiert werden.

Von den Proben wurde je nach Konsistenz der Substanz zwischen ca. 15 und 65 mg in eine Quarz-Ampulle eingewogen. Die Aufheizrate beträgt 5 K·min⁻¹. Die Abkühlrate, die jedoch nicht für alle Substanzen ermittelt wurde, lag bei 10 K·min⁻¹. Alle Messungen wurden unter Luftatmosphäre ausgeführt. Als Referenz diente eine leere offene Quarzampulle. Eine Vergleichsmessung zur Grundlinienkorrektur für die DTA und die Auftriebskorrektur für die TG erfolgte mit einer leeren Probeampulle, wobei das Gerät im gleichen Temperaturbereich und mit gleicher Aufheiz- und Abkühlrate gefahren wurde.

Die Thermoelemente sind in der DTA unterhalb der Probe- und Referenzkammer angelegt. Während der Messung wird die Temperatur (ermittelt über die Thermospannung) der Probekammer mit der Temperatur der Referenz verglichen. Diese Thermodifferenz-Daten ergeben die DTA-Kurven. Bei der Betrachtung von DTA-Kurven ist zwischen positiven und

negativen Peaks (in Bezug auf eine vorab ermittelte Nulllinie, d. h. eine Messung ohne Probe) zu unterscheiden. Steigt die Temperatur in der Probe langsamer als die „Umgebungstemperatur“, ist ein negativer Peak, d. h. ein endothermer Vorgang in der Substanz, zu beobachten. Ein positiver Peak repräsentiert einen exothermen Vorgang. Darüber hinaus muss beim Signal seine Schärfe bzw. Breite mit in die Betrachtungen einbezogen werden. Scharfe Peaks zeigen beispielsweise einen physikalischen Übergang, wie einen Schmelzpunkt, an; ein gezackter Kurvenverlauf kann auf eine Zersetzung der Substanz hindeuten. Wichtig ist auch, dass Parameter wie Korngrößen, Probenmenge und -dichte und Heizrate einen Einfluss auf die DTA-Messung haben können.

In dieser Arbeit wurden die DTA-TG-Kurven nur qualitativ betrachtet. Durch geeignete Referenzsubstanzen und -messungen lassen sich aber durchaus quantitative Aussagen treffen, beispielsweise die Menge an Kristallwasser in der Probe bestimmen.

2.1.2 IR-SPEKTROSKOPIE

Diese Messmethode dient neben der Routineanalytik zur Identitäts- und Reinheitsprüfung auch der Identifizierung unbekannter Substanzen und ihrer Struktur, der Symmetrie- und Bindungsverhältnisse.

Die theoretischen Grundlagen sollen im Folgenden nur am Rande angeschnitten werden. Der Bereich der Infrarot(IR)-Strahlung bewegt sich zwischen ca. 0,8 und 500 μm des elektromagnetischen Spektrums. Der für die IR-Spektroskopie analytisch relevante Bereich erstreckt sich von 2,5 bis 25 μm bzw. in Wellenzahlen 4000 bis 400 cm^{-1} .

In Molekülen werden durch die Absorption von Lichtenergie unterschiedliche mechanische Schwingungen von Atomen und funktionellen Gruppen erzeugt. Die Anregung erfolgt hierbei über die polychromatische IR-Strahlung. Neben Schwingungen können in den Molekülen auch Rotationsphänomene auftreten. Die Molekülschwingungen sind vergleichbar mit der harmonischen Schwingung einer Spiralfeder, wobei man sich an den Enden zwei Kugeln einer bestimmten Masse denke, die über die Feder verbunden sind, die wiederum die chemische Bindung darstellt. Bezüglich der genauen physikalischen Betrachtung sei auf entsprechende Fachliteratur verwiesen⁴⁵.

Im IR-Spektrum wird zwischen Banden von Valenzschwingungen, im Bereich 4000 - 1500 cm^{-1} , und Deformationsschwingungen, im Bereich 1500 - 400 cm^{-1} , unterschieden. Banden im Bereich 1600 - 1000 cm^{-1} werden durch Gerüstschwingungen erzeugt. Dieser Abschnitt wird Fingerprint-Bereich genannt. Valenzschwingungen treten beispielsweise bei OH-Molekülen auf; sie liegen zwischen 4000 und 3000 cm^{-1} . Mehrfach doppelt und dreifach

gebundene Atome zeigen Banden zwischen 2800 und 2100 Wellenzahlen. Doppelbindungen mit O- und N-Atomen sowie Doppelbindungen zwischen zwei C-Atomen erstrecken sich im Bereich 2500 und 2100 cm^{-1} . Deformationsschwingungen werden ausschließlich Einfachbindungssystemen, wie z. B. der Änderung der Winkel von C-H-, C-O- oder O-H-Bindungen, zugeordnet. Auch Metall-O-Valenzschwingungen haben kleine Wellenzahlen ($< \text{ca. } 800 \text{ cm}^{-1}$).

Im Folgenden wird der Aufbau eines IR-Spektrometers besprochen, wobei etwas intensiver auf das für diese Arbeit verwendete Gerät eingegangen wird. Als IR-Lichtquelle dient eine Keramik, der sogenannte Nernst-Stift, der durch elektrisches Aufheizen die benötigte IR-Strahlung liefert. Das polychromatische Licht wird durch einen Monochromator (Gitter) räumlich aufgefächert. Mit einem Spalt wird ein begrenzter Wellenbereich ausgewählt. Dieser Teil des Wellenspektrums gelangt auf die Probe. Die durchgelassene Strahlung registriert ein Detektor. Durch Drehen des Gitters fallen nacheinander alle Wellenlängen auf die Probe und die Transmission für jede Wellenlänge wird ermittelt.

Um im Gegensatz zu konventionellen IR-Spektrometern den Wellenzahl-Bereich kleiner 400 cm^{-1} erschließen zu können, benutzt man statt des Spektralapparats (Monochromator, Spalt) ein sogenanntes Interferometer, womit die verschiedenen Wellenlängen der polychromatischen IR-Lichtquelle frequenzabhängig moduliert werden. Das Ergebnis ist ein Interferogramm, das zu jedem Punkt spektrale Informationen über die Wellenlängen der Strahlungsquelle enthält. Es liefert keine Signalintensitäten als Funktion der Wellenlänge, sondern Intensitäten in einer Zeitdomäne. Die Fourier-Transformation als eine mathematische Methode, die die gemessene Kurve in eine Summe aus Sinus- und Kosinusfunktionen zerlegt, liefert letztlich das typische IR-Spektrum. Das allgemein verbreitete Interferometer ist das Michelson-Interferometer, das in Abbildung 2.1. dargestellt ist. Der Strahlteiler besteht aus einem Kristall, der den auftreffenden Strahl zur Hälfte reflektiert und zur anderen Hälfte durchlässt. Trifft der IR-Strahl auf den Strahlteiler, wird er also in zwei Strahlen zerlegt. Der eine Teil wird auf den feststehenden Spiegel reflektiert, der andere Teil geht durch den Kristall und trifft auf den frei beweglichen Spiegel. Beide Strahlen werden an den Spiegeln reflektiert, gelangen dadurch wieder durch den Strahlteiler und überlagern sich. Je nach Position des beweglichen Spiegels kommt es für jede einzelne gemessene Wellenlänge zu unterschiedlichen Interferenzen (konstruktiv oder destruktiv). Der Detektor misst die Signalintensität in Abhängigkeit der optischen Weglängendifferenz, was das Interferogramm ergibt.

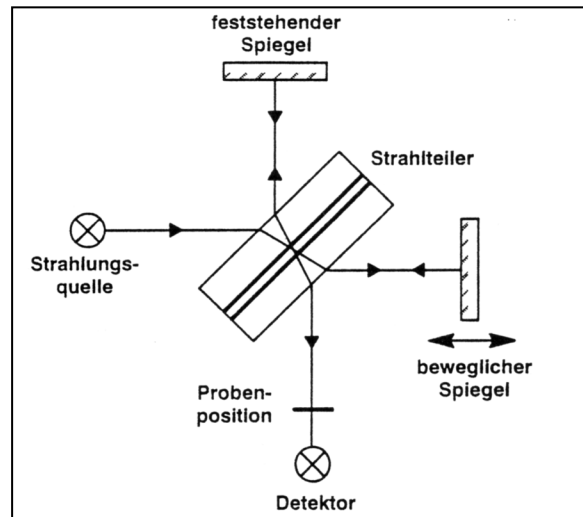


Abb. 2.1. Prinzip des Michelson-Interferometers⁴⁶

FTIR-Spektrometer zeichnen sich durch einige Vorteile gegenüber dispersiven IR-Spektrometern aus. Alle Wellenlängen in einem Interferogramm werden simultan gemessen. Aufgrund von bestimmten Blenden wird ein größerer Lichtdurchsatz erreicht. Die Geräte sind zur Messung des Interferogramms und als interner Wellenlängenstandard mit einem Helium-Neon-Laser ausgestattet, wodurch eine sehr hohe Wellenlängengenauigkeit erzielt wird. Das Streulicht ist zu vernachlässigen, ebenso treten aufgrund wegfallender Gitter- und Filterwechsel keine „Umschaltpeaks“ mehr auf.

Für diese Arbeit wurde ein FTIR-Gerät der Firma PERKIN ELMER, Typ Spectrum 2000, benutzt. Dieses Spektrometer ist mit einem modifizierten Michelson-Interferometer ausgestattet. Das Bauprinzip ist in Abbildung 2.2. dargestellt. Statt der linearen Bewegung des Spiegels wird die optische Weglängendifferenz (OPD) über einen elektromagnetisch angetriebenen Drehtisch mit zwei parallelen Spiegelpaaren erzeugt.

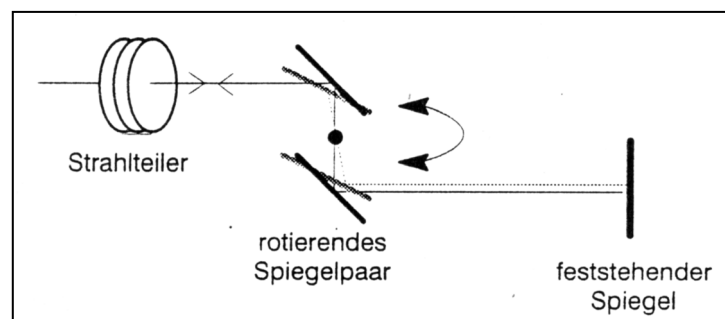


Abb. 2.2. Aufbau des modifizierten Michelson-Interferometers im Spectrum 2000⁴⁶

Dieses System zeichnet sich durch die Stabilität der Strahljustierung aus. Die Justierung des austretenden Strahls bleibt auch während der Erzeugung der Weglängendifferenz erhalten.

Zur Steuerung des Spektrometers und zum Datenexport wurde die mit dem Gerät mitgelieferte Software SPEKTRUM FOR WINDOWS von Perkin Elmer benutzt. Die Messdaten wurden jedoch nicht mit dieser Software ausgewertet, sondern mit einer Speicheroutine als ASCII-Files exportiert und mit einem Tabellenkalkulationsprogramm bearbeitet.

Die FTIR-Spektroskopie hat weiterhin den Vorteil, dass sie nur eine kurze Probenvorbereitung benötigt, sofern die Analysen mit Feststoffen durchgeführt werden. Zu Beginn einer Messung muss das Hintergrund-Spektrum (Background) bestimmt werden. Als Reagenz hierfür wird Kaliumbromid, KBr, mit einem Reinheitsgrad > 99,0 %, verwendet. In einem Mörser wird das KBr fein verrieben. Der Probenträger hat eine konische Form, in dessen spitzer Oberseite das Probenpulver, wenige Milligramm, eingefüllt und glatt gestrichen wird. Nach Messung des Backgrounds wird die Probe ebenso fein vermörsert, ein Teil Probe mit ca. 40 Teilen KBr vermischt und schließlich analysiert. Führt man alle Analysen an einem Tag durch, ist es nicht mehr notwendig, den Background erneut aufzunehmen.

Im Rahmen dieser Rahmen wurden qualitative Analysen der Precursoren, Zwischenprodukte sowie der bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Produkte gemacht und Vergleichsspektren von Edukten und Produkten gegenüber gestellt. Weiterhin wurden die in der Probe auftretenden Banden den verschiedenen, bezüglich der Probe zu erwartenden Molekülschwingungen zugeordnet. Quantitative Untersuchungen sind mit der FTIR-Spektroskopie möglich, jedoch erfordern sie einen größeren Aufwand (Messatmosphäre, Basislinienbestimmung usw.).

2.1.3 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Röntgenstrahlen entstehen beim Auftreffen von Strahlung hoher Energie (0,1 bis 100 keV) auf Materie (vgl. Abbildung 2.3.). Eine Art der Entstehung liegt vor, wenn Elektronen aus der K-Schale eines Atoms herausgeschlagen werden, sodass Lücken entstehen. Von den äußeren Schalen L und M springen Elektronen in diese Lücken, wobei die Energiedifferenz meist als Röntgenstrahlung definierter Wellenlänge abgegeben wird (charakteristische Strahlung). Die Übergänge werden nach der Schale bzw. nach dem Energieniveau benannt, auf die Elektronen von höher gelegenen Schalen zurückfallen, z. B. als K-Serien oder L-Serien. Die Übergänge werden gesplittet, z. B. in $K_{\alpha 1}$ oder $K_{\alpha 2}$. Die Intensitäten I verhalten sich bei ausreichend hoher Ordnungszahl ungefähr wie $I_{\alpha 1} : I_{\alpha 2} : I_{\beta} = 100 : 50 : 20$. Jedes Element hat dabei ein anderes charakteristisches Spektrum (vgl. Moseleysches Gesetz)⁴⁷.

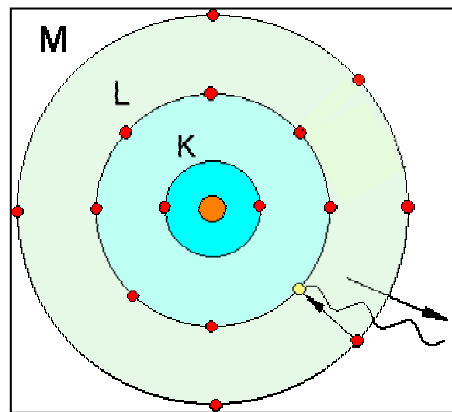


Abb. 2.3. Schalenmodell eines Atoms

Auf eine weitere Art entstehen Röntgenstrahlen, wenn die schnellen Elektronen beim Passieren eines Atomkerns mehr oder weniger stark abgebremst werden. Sie geben dabei ihre kinetische Energie ganz oder teilweise in Form von Röntgenstrahlen ab. Hierdurch entsteht ein charakteristisches kontinuierliches Bremspektrum (Bremskontinuum).

Röntgenstrahlen werden gerätetechnisch meist mit einer Röntgenröhre erzeugt. In einer Vakuumröhre werden durch Anlegen einer Hochspannung (z. B. 40 kV) die aufgrund der Glühemission aus einer Metallkathode (aus Wolfram) freigesetzten Elektronen beschleunigt. Sie treffen auf die Anode (meist Kupfer oder Molybdän) und werden dort abgebremst. Hierbei wird Röntgenstrahlung der Wellenlänge 10^{-8} und 10^{-11} m (bzw. zwischen 10 und 0,01 nm), aber vor allem auch Wärme (> 99 %) produziert.

Mit der Röntgenbeugung (aber auch mit Hilfe von Neutronenbeugung) gewinnt man Informationen über die kristalline Struktur, z. B. Position, Art, thermische Schwingungen und Ladungszustand der Atome, die dreidimensional translatorisch periodisch angeordnet sind. Bei kristallinen Strukturen ergibt sich aus der Überlagerung der Teilwellen, dass in diskrete Raumrichtungen die emittierte Strahlung Intensitätsmaxima aufweist, die als „Reflexe“ beobachtet werden können. Die Lage einer Beugungsrichtung hängt von der Orientierung des Gitters zum Primärstrahl, den Gitterdimensionen und der verwendeten Wellenlänge ab, die Intensität der gebeugten Strahlen u. a. von der Verteilung der Atome in der Elementarzelle. Für diese Zusammenhänge ist die Braggsche Gleichung von Bedeutung: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$, wobei λ für die Wellenlänge der Strahlung (in dieser Arbeit meist Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung: 1,54056 Å), d für den Netzebenenabstand und Θ für den Beugungswinkel stehen, d. h. der Winkel zwischen einfallenden und abgebeugten Strahl mit den Netzebenen. Wichtig für die gängigen Messvarianten ist, dass ein monochromatischer Röntgenstrahl auf die Probe trifft, d. h. man möchte nur mit der $K_{\alpha 1}$ -Strahlung eines Elementes (z. B. Cu) arbeiten. Ein α_2 -Anteil wird aus Gründen der hohen Intensität des Primärstrahls oft in Kauf genommen. Die

Monochromatisierung ist auf drei Arten möglich, indem man entweder 1) ein geeignetes Filtermaterial, 2) einen Einkristall-Monochromator (im Guinier-Verfahren) oder 3) einen Diskriminator (bei der Zählrohrmethode) wählt. Die Filtermethode macht Gebrauch davon, dass der lineare Absorptionskoeffizient μ eines Elements keine stetige Funktion von λ ist, sondern Unstetigkeiten, sogenannte Absorptionskanten, aufweist. Bei Wahl eines Elements mit günstiger Lage der Absorptionskante können die β -Strahlung und der kurzwellige Teil des Bremspektrums weitgehend herausgefiltert werden. $K_{\alpha 2}$ und Teile des Bremskontinuums bleiben jedoch neben $K_{\alpha 1}$ erhalten. Für weitere Details bzgl. der Theorie zur Röntgenbeugung wird auf entsprechende Lehrbücher verwiesen⁴⁸.

Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Röntgendiffraktometer, Typ D5000 der Firma SIEMENS, verfügt über die heute vorwiegend verbreitete Methode der Einkristall-Monochromatisierung. Dieser hier verwendete Quarzmonochromator vom Typ Johansson ist so justiert, dass seine stärkste Linie in Reflexionsstellung ist. Diese abgebeugte Linie dient als Primärstrahl für die Beugung am Präparat, das hier als Reflexionsplanpräparat in fokussierender Bragg-Brentano-Geometrie vermessen wird. Je nach Justage des Monochromators können verschiedene Beugungsbedingungen eingestellt werden. Für CuK_{α} -Strahlung erlaubt dieser Monochromator eine Monochromatisierung auf fast reine $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Das Gerät verfügt über eine Röhre vom Typ FK60-04Cu mit einem Feinfokus von $8,0 \cdot 0,04 \text{ mm}^2$, Abnahmewinkel 6° . Um einen niedrigen Streuanteil der Luft und des Probenträgers zu gewährleisten sowie relativ schmale Reflexe zu erreichen, wird neben schmalen primärseitigen Divergenzblenden noch ein Schneidblendensystem oberhalb der Probe verwendet. Neben weiteren sekundärseitigen Blenden sind zur Verminderung der Höhendivergenz noch Sollerblenden vor dem ortsauflösenden Proportionaldetektor OED angebracht. Das D5000 ist komplett rechnergesteuert und mit dem Software-Paket DIFFRAC PLUS der Firma Bruker ausgestattet, das teilweise zu Auswertungszwecken der gewonnenen Beugungsdaten verwendet wird.

Die nach dem Kalzinieren fein vermörserten Pulverproben werden auf Glasprobenträger mit eingefräster Vertiefung glatt eingestrichen. Die bestrahlte Fläche hat ungefähr die Maße $10 \cdot 25 \text{ mm}$. Allerdings mussten teilweise Träger mit kleineren flächenartigen Vertiefungen gewählt werden, wenn die Probenmenge nicht ausreichte. Jedoch haben diese Träger den Nachteil, dass der Anteil an amorpher Streuung bedingt durch das Glas im Diffraktogramm erheblich stärker und eine optimale quantitative Auswertung negativ beeinflusst wird. Die meist für die Messungen verwendete Hochspannung der Röntgenröhre liegt bei 40 kV und bei 25 mA Stromstärke. Die Standardmessdauer für die Proben beläuft sich auf zwei Stunden,

was für eine qualitative wie quantitative Charakterisierung ausreicht. Die Messdaten (.RAW-Dateien) sind gezählte Impulse zu äquidistanten 2Θ -Werten. Diese Files werden in entsprechende Auswertprogramme importiert (Kapitel 2.2.).

2.2 METHODEN ZUR PHASENANALYSE

2.2.1 THEORIE

Mit Hilfe der Daten aus Röntgenbeugungsdiagrammen lassen sich für kristalline Substanzen zahlreiche Informationen gewinnen. Angefangen von der Indizierung (Metrikbestimmung, Elementarzelle, Symmetrie, Kristallklasse, Raumgruppe) einer oder mehrerer Substanzen geht es über zur Identifizierung einer oder mehrerer unbekannter Phasen (qualitative Phasenanalyse) bis hin zur quantitativen Phasenanalyse (vgl. 2.2.1.2.). Zusätzlich lassen sich Mischkristalle, polymorphe und isotype Substanzen sowie der Realbau (z. B. Kristallitgröße, Mikroverzerrung), Textur und Domäneneffekte von Phasen charakterisieren. Ein weiterer Punkt, die Strukturverfeinerung, ist möglich, wurde aber in dieser Arbeit nicht angewendet.

2.2.1.1 Qualitative Bestimmung

Für die qualitative Betrachtung sind kristallografische Kenntnisse Voraussetzung. Bei der Auswertung von Pulverdaten erhält man zunächst die Beugungswinkel sämtlicher Interferenzen. Hieraus können nach der Bragg'schen Gleichung (s. o.) die Netzebenenabstände d_{hkl} berechnet werden. Diese können unabhängig vom Kristallsystem der Phase(n) mittels der verwendeten Röntgenwellenlänge ermittelt werden. Die auftretenden Interferenzen können einer oder mehrerer Phasen zugeordnet werden.

Ein Beugungsdiagramm ist für jede Substanz charakteristisch und kann daher, vergleichbar mit einem Fingerabdruck, für eine Identifizierung herangezogen werden. Da eine manuelle Auswertung enorm zeitaufwendig ist, bedient man sich spezieller Datenbanken. Für diese Arbeit stand die Datenbank PDF2_51 bis Satz 45 der JCPDS (Datenbank des Joint Committee on Powder Diffraction Standards) zur Verfügung. Diese Powder-Diffraction-Files sind auch als elektronische Datenbank zugänglich. Die mittlerweile mehr als 130000 Einträge enthalten zahlreiche kristallografische, physikalische und chemische Informationen sowie Autorenangaben.

Vor der Zuhilfenahme der PDF-Datenbank sollte man sich vorab überlegen, welche Fremd-/Nebenphasen neben der Ziel-/Hauptphase in der Pulverprobe möglicherweise zu finden sind. Diese Kenntnis erleichtert die Suche und den Vergleich mit den JCPDS-Vergleichsdaten. Für diese Arbeit wurden die benötigten Datenblätter mit dem Programm

PDFIND (Paket ERLRAY)⁴⁹ exportiert. Diese Exportfiles können als Vergleichsdaten in die Auswertprogramme GRAPH2D, FORMFIT⁴⁹ (Kapitel 2.2.2.) oder EVA (DIFFRAC PLUS, Fa. Bruker) eingelesen und im gemessenen Beugungsdiagramm dargestellt werden. Treten allerdings unbekannte Reflexe im Diffraktogramm auf, ist eine manuelle Bestimmung zusätzlich notwendig.

2.2.1.2 Quantitative Bestimmung

Neben der qualitativen Bestimmung ist für diese Arbeit die quantitative Bestimmung der Ziel- und auch Fremdphasen von Interesse. Wenn eine oder mehrere Substanzen in einer Probe nebeneinander vorliegen und diese mit Röntgenstrahlung vermessen wird, erscheinen die Interferenzen der einzelnen Phasen nebeneinander im Diffraktogramm. Wichtig ist ferner, dass die Nachweisbarkeit bei der Phasenanalyse mittels Röntgenbeugungsaufnahmen teilweise geringer ist als bei anderen analytischen Bestimmungsmethoden (z. B. spezielle spektroskopische Bestimmungen wie ICP-MS). Dabei spielen Parameter wie die Symmetrie, die Kristallinität und die Atomarten der Substanz eine wichtige Rolle. Letzteres bedeutet, dass kubische Phasen mit schweren Atomen und hohem Kristallisationsgrad eine günstigere Nachweisgrenze liefern. Das Absorptionsvermögen für die Röntgenstrahlen hat ebenso einen Einfluss; sind Ziel- und / oder Fremdphasen stark absorbierend, wird eine quantitative Bestimmung schwieriger. Die Intensitäten werden stets durch stark absorbierende Substanzen geschwächt. Weitere Probleme können auftreten, wenn die auftretenden Phasen viele Gitterfehler oder sehr kleine Teilchengrößen aufweisen. Die Ergebnisse besitzen Messfehler im Bereich von 5 % absolut (bei geeigneten Systemen 1 bis 2 % absolut).

Die Phasenanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer speziellen Software durchgeführt, die auf der „Pattern-Decomposition“- und Rietveld-Methode basiert. Näheres zu diesen Methoden wird im Abschnitt 2.2.3. erläutert. Das Computerprogramm TOPAS (Fa. Bruker) wird im Abschnitt 2.2.3.2. näher vorgestellt. Über importierte Strukturdaten, die ein für TOPAS lesbares Format haben müssen (z. B. .CIF-Files aus der ICSD-Datenbank), wird über eine Peakpassung und die relativen Phasenverhältnisse zueinander der Anteil jeder Phase sowie der amorphe Anteil und Textur quantitativ bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse ist mit einer Methode möglich, bei der mit einem inneren Standard gearbeitet wird. Hierbei wird eine kristalline Standardprobe mit einem gleichbleibendem Volumen und eine geeignete Referenzprobe der reinen Komponente der Probe beigemischt, gut homogenisiert und vermessen. Über mathematische Gleichungen und Berechnungen lassen sich aus den Intensitätsverhältnissen

von Standard und Ziel- und Fremdphasen deren Gehalte gut bestimmen. Dieses Verfahren erfordert jedoch einen größeren Zeitaufwand und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Allerdings wurde zu dieser Arbeit auch mit einem inneren kristallinen Standard operiert, um den Anteil an nicht kristallinen Komponenten zu bestimmen. Auf diesen Punkt wird bei der Charakterisierung im Kapitel 3.3. detailliert eingegangen.

2.2.2 KRISTALLITGRÖßENBESTIMMUNG

Die Teilchengrößenbestimmung an pulverförmigen Präparaten gewinnt im Zusammenhang mit Nanokristallinität immer mehr an Bedeutung. Die Fachwelt nennt Kristallite (sensu lato) kleiner 100 nm nanoskalig. Mittels Einsatz nanokristalliner Pulver erhofft man sich die Entdeckung innovativer Materialien mit hervorragenden Werkstoffeigenschaften und neuen Einsatzmöglichkeiten. Die Bestimmungsmethoden variieren und reichen von Elektronenmikroskopaufnahmen (REM) über Größenbestimmung mittels Laserbeugung bis zu röntgenografischen Methoden. Von großer Wichtigkeit ist, dass die mit diesen Messarten gewonnenen Informationen nicht unbedingt miteinander verglichen werden können. Bei den o. g. ersten beiden Methoden spiegeln die Daten anzahl-(REM) oder volumengewichtete (Laser) Teilchengrößen wider. Hingegen werden bei der Röntgenbeugung stets die den Primärstrahl kohärent streuenden Gitterbereiche erfasst, d. h. die Kristallite eines Präparats, die gerade in Reflexionsstellung stehen. Das bedeutet, dass beispielsweise die Größe eines einzelnen Kristallits bestimmt wird, der vielleicht aber Teil eines mehrere hundert Nanometer großen Agglomerats ist. Dieses Resultat kann zu unrichtigen Interpretationen führen. Falsche Resultate können ferner bei Substanzen auftreten, die größere Gitterbaufehler, Mikroverzerrungen zeigen und zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Interferenzen führen.

Verschiedene Methoden der röntgenografischen Kristallitgrößenbestimmung sind bekannt. Zu nennen sind die Methode nach Scherrer⁵⁰, der den Einfluss der Teilchengrößen auf die Linienbreite als erster beschrieb. Hierbei wird die mittlere Kristallitgröße über die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität berechnet. Williamson und Hall beschrieben die Breiten vieler Reflexe und differenzierten zwischen mittlerer Kristallgröße sowie mittlerer Mikroverzerrung⁵¹. Eine weitere Bestimmungsart wurde von Warren und Averbach⁵² entwickelt, die inzwischen neben der Williamson-Hall-Plot-Methode auch in einigen Softwarepaketen von Röntgendiffraktometern einbezogen ist. Sie werteten die Form einiger Reflexe über Fouriertransformation aus, um die Säulenhöhen- und Mikroverzerrungsverteilung für eine kristallografische Orientierung zu bestimmen. Auf die genannten Methoden wird hier aber nicht näher eingegangen, sondern auf die entsprechenden

Publikationen der Autoren verwiesen. Eine dritte Methode ist die „Whole-Powder-Pattern-Decomposition“-Methode (WPPD), zu der auch der Spezialfall der Rietveld-Verfeinerung zählt. Auf die WPPD und Rietveldverfeinerung wird intensiver in Kapitel 2.2.3. zur quantitativen Phasenanalyse eingegangen.

Im Folgenden wird das Programm FORMFIT (Paket ERLRAY)⁴⁹, welches u. a. zur Kristallitgrößenberechnung verwendet wird, genauer vorgestellt.

Wie schon eingangs in diesem Kapitel erwähnt ist ein Kristallit definiert als der röntgenografisch kohärent streuende Bereich, wobei der zugehörige Kristall mindestens so groß wie der darin vorliegende Kristallit ist. Beugungsdiagramme liefern Aussagen über Struktur, Gitterparameter, Kristallitgrößen, Kristallitgrößenverteilung, Mikroverzerrungen (Atomverrückungen im geordneten Gitter), „Metrikverzerrungen“⁴⁹ (Kopplungen bei Gitterparameter-Fluktuationen) und Domäneneffekte (z. B. Stapelfehler).

Im Arbeitskreis wurde von Haberkorn eine Software, das Programm FORMFIT⁴⁹, entwickelt, das die Peaks aller der mit dem Röntgendiffraktometer D5000 gemessenen Reflexe nach der WPPD-Methode (vgl. Kapitel 2.2.3.) bei der Verfeinerung einbezieht. Ein neuartiger Entfaltungsalgorithmus wurde eigens für FORMFIT entwickelt.

Dabei wird die apparative Verbreiterung, der Einfluss der Kristallitgrößen und der Mikroverzerrung jeweils über split-pseudo-Voigt-Funktionen (spV) beschrieben, die über den entwickelten Näherungsalgorithmus zu einer einzigen spV gefaltet werden, die das beobachtete Beugungsprofil beschreibt. Nähere Informationen sind der Publikation von Krill, Haberkorn und Birringer zu entnehmen⁵³. Unter der Voraussetzung bestimmter Randbedingungen können aus Linienverbreiterung und Formeinflüssen folgende Parameter zu einem Reflex ermittelt werden und auf den Realbau übertragen werden: Maximumlage $2\theta_0$, Maximumintensität I_0 , Linienbreite B , der Cauchy-Anteil η und der Asymmetrieterm z . Der Vorteil in der spV-Anpassung liegt darin, dass zusätzlich zur Halbwertsbreite eines Peaks die Asymmetrie verfeinert werden kann. Der Cauchy-Anteil wird auf beiden Peakflanken als gleich betrachtet („Common shape“). Der Peak wird aber bei der Asymmetrie-Verfeinerung in zwei vertikale Hälften mit unterschiedlichen Breitenparametern geteilt. Die Asymmetrie wird als relativer Unterschied der Breite diskreter Reflexe aufgestellt.

Bei der Verfeinerung mit FORMFIT lassen sich dann die folgenden Parameter aus Beugungsdaten berechnen, falls ein auf Realbau basierendes Modell gewählt wird. Folgende Gleichungen, die für die Untersuchungen im Rahmen der Arbeit von Relevanz sind, sollen dabei berücksichtigt werden:

- Die mittlere Kristallitgröße (d. h. mittlere Säulenhöhe) L:

$$\beta_{iD} = \frac{\lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

wobei β_{iD} : integrale Linienbreite λ : Wellenlänge 2θ : Reflexlage

- Mittlere Mikroverzerrung ε_0 : $\beta_\varepsilon = 4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan\theta$

wobei β_ε : Halbwertsbreite

- Varianz σ_D :

$$\alpha_D = h(\eta)$$

empirisch gewonnene Beziehung zwischen η und σ , die in FORMFIT implementiert wurde.

- Verteilungsfunktion $g_{LN}(D)$

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \ln\sigma} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(D/D_0)}{\ln\sigma}\right]^2\right\}$$

wobei D_0 und σ konstante Parameter sind, die den Median und die Verteilungsbreite beschreiben⁵³ (Kristallitdurchmesser kugelförmiger Kristallite)

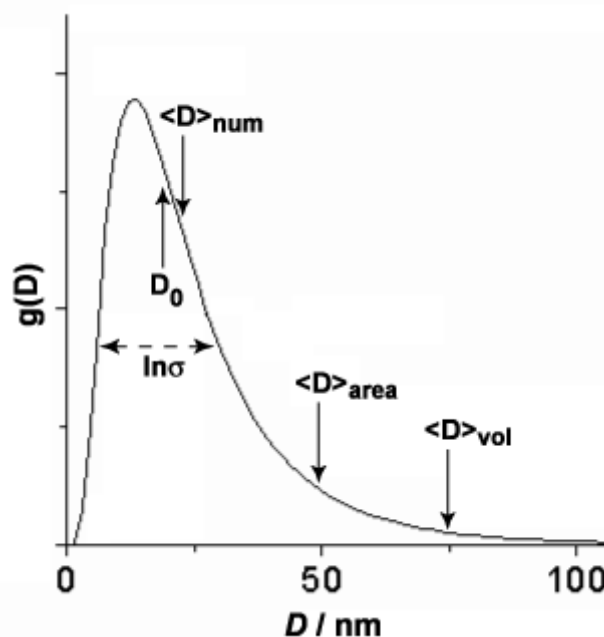


Abb. 2.4. Kristallitgrößenverteilung in Form einer lognormal-Funktion. Zu den einzelnen Parametern siehe Text (verändert nach Krill et al. 2000)⁵³.

Bei der Berechnung der Kristallitgrößen, deren Verteilung sowie der Wert σ (Verteilungsbreite und Kurvenform) mit FORMFIT können Interpretationsfehler und -probleme entstehen. Das Programm berechnet die Graphen über die Gewichtung verschiedener mittlerer Korngrößenparameter (vgl. Abb. 2.4.). Der Wert $\langle D \rangle_{\text{num}}$ gibt die anzahlgewichtete mittlere Kristallitgröße an, d. h. die meisten Kristallite in der Probe haben die angegebene Größe. $\langle D \rangle_{\text{area}}$ repräsentiert die Gewichtung einer bestimmten Kristallitgröße

im Verhältnis zu einer Querschnittsfläche. Der dritte Parameter $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ bezeichnet eine volumengewichtete Größenverteilung und wird in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Kristallitgrößenverteilung herangezogen. In den aufgeführten Tabellen muss dabei beachtet werden, dass sich die angegebenen Kristallitgrößen auf den Parameter L_0 (d. h. die mittlere Säulenhöhe) beziehen, die durch den LaB_6 -Standard limitiert ist. Für die Säulenhöhe gilt die Beziehung $L_0 \leq D_0$ (vgl. Abb. 2.4.). Wie später zu sehen ist, können dabei die Kristallitgrößen sowie die Werte von $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ zu höheren Kalzinationstemperaturen abnehmen, was i. d. R. nicht sinnvoll ist. Der Grund liegt darin, dass L_0 bzw. $\langle D \rangle_{\text{vol}}$ in jeder Probe unterschiedlicher Temperatur an einer jeweils anderen Stelle jeder Probe bzw. an anderen Punkten der Verteilungskurve (für $\langle D \rangle_{\text{vol}}$) ermittelt wird. Nähere Details sind der Publikation von Krill et al. 2000 zu entnehmen⁵³.

Den Wert σ betreffend liefert FORMFIT teilweise Ergebnisse, die kleiner 1 sind. Dies ist dann der Fall, wenn die Probe eine grundlegend andere Kristallitgrößenverteilung aufweist als die Referenzsubstanz LaB_6 (s. u.). Die Referenz ist zwar gut kristallin, besitzt jedoch auch sehr feinkristalline Anteile. Das Programm versucht, die Verfeinerung möglichst nahe an die von LaB_6 vorgegebenen Bedingungen anzupassen, was u. a. durch ein $\sigma < 1$ geschieht. Physikalisch gesehen ist dieser Vorgang jedoch nicht sinnvoll.

In der Software wurde für diese Arbeit von isotropen Kristalliten, also Kugeln, ausgegangen. FORMFIT besitzt aber bei der Verfeinerung des Realbaus die Option, von anisotropen Kristallitformen auszugehen.

Für die Verfeinerung müssen apparative und physikalisch relevante Parameter importiert werden. Die Kopplung von instrumentellen und für jedes Beugungsdiagramm individuellen Parameter erlaubt auch eine Verfeinerung beispielsweise der Nullpunktverschiebung der Probe. Die apparativen Größen werden für diese Arbeit über die Messung der gut kristallinen Referenzsubstanz, LaB_6 , ermittelt und in regelmäßigen zeitlichen Abständen für das D5000 Diffraktometer bestimmt. Diese Substanz hat einen definierten Teilchengrößenbereich. Besitzt nun die Probensubstanz Kristallite, deren Größe oberhalb des Referenzbereichs von ca. 300 nm des LaB_6 -Standards liegt, so führen die Peakverfeinerungen zu keinen vernünftigen Resultaten. Oft tritt dieses Ereignis dann ein, wenn es sich um bei hohen Temperaturen kalzinierte Pulver handelt, die sehr große Kristallite besitzen.

Die Qualität der Verfeinerung lässt sich in FORMFIT anhand verschiedenartig errechneter R-Werte beurteilen, z. B. R_{wp} -Wert als „weighted pattern“ und R_{back} (R Wert ohne Untergrund). Für Realbauverfeinerungen allgemein, speziell für detaillierte Analysen, wie sie mit FORMFIT möglich sind, sollen ein niedriger Streuuntergrund und besonders gut plane

Probenoberflächen verwendet werden.

2.2.3 DIE „WHOLE-POWDER-PATTERN-DECOMPOSITION“-METHODE

2.2.3.1 Theorie

Diese Methode zur Reflexverfeinerung wurde 1981 von Pawley publiziert⁵⁴ und beschreibt die Form aller Reflexe einer Phase über winkelabhängige Formparameter, die auch ein Modell der Realbauparameter enthalten können. Ein Spezialfall der WPPD ist benannt nach ihrem Entwickler, Rietveld, und wurde erstmals 1966 publiziert. Anfangs fand das Verfahren noch kaum Akzeptanz, allenfalls für Neutronenbeugungsdaten; erst ab dem Jahre 1977 wurde die Methode auf Röntgendaten übertragen und nach und nach immer verbreiteter und in der Fachwelt angenommen⁵⁵. Bei der Rietveld-Analyse werden die Intensitäten der Reflexe über strukturelle Parameter beschrieben. In der ursprünglichen Methode schrieb Rietveld jedoch nichts von Realbau.

Man spricht bei der WPPD- und Rietveld-Methode auch von einer Verfeinerung des Gesamtströmungsprofils. Hierbei wird eine „least-squares“-Verfeinerung solange durchgeführt, bis das gemessene Beugungsmuster als Ganzes (Diff_{obs}) und das komplette auf der Basis der simultan mitverfeinerten Modelle für Struktur, instrumentelle Parameter und andere Faktoren berechnete Diffraktogramm ($\text{Diff}_{\text{calc}}$) möglichst kleine Unterschiede gegenüber den Messdaten zeigt und damit akzeptabel erscheint. Die verfeinerbaren Modellparameter schließen neben Atompositionen, Temperaturfaktoren und Besetzungsparametern auch den Untergrund, die Gitterparameter und instrumentelle Einstellungen, Probenorientierungen sowie auch Realbauparameter mit ein. Allgemein für alle Phasen geltende Einstellungen (global features) sind instrumentelle Profile sowie 2Θ -Verschiebung, Wellenlänge, Absorption usw..

Für die WPPD- und Rietveldmethode werden ähnlich wie bei anderen Verfeinerungen (z. B. bei FORMFIT) verschiedene Kriterien, z. B. R-Werte, entwickelt, die die Qualität einer Berechnung zeigen. Die erhaltenen Zahlen sind nicht alleine zu betrachten, sondern zusammen mit dem grafischen Plot und den daraus zu lesenden Informationen. Sogenannte „numerische Kriterien“ sind R_F („R-Strukturfaktor“, engl. structure factor), R_B („R-Bragg-Faktor“), R_p („R-Muster“, engl. pattern) und R_{wp} („R-gewichtetes Muster“, engl. weighted pattern). Ferner werden Indikatoren, wie der S-Wert („Die Fit-Güte“, engl. Goodness-of-fit) und der D-Wert, der über eine „Durbin-Watson Statistik“ berechnet wird, zur Beurteilung der Anpassung herangezogen. Da die mathematisch-statistischen Formeln zum Teil von komplexer Art sind, werden sie hier nicht näher besprochen, sondern es wird insbesondere

auf die Veröffentlichung von Pawley⁵⁴ zur WPPD- und auf das Buch von Young⁵⁵ speziell zur Rietveldmethode für nähere Details verwiesen. An dieser Stelle sei auf die sogenannte „estimated standard deviation“ (esd) verwiesen. Die „esd“ ist definiert als der kleinstmögliche Fehler, der alleine aus dem zufälligen Fehler hervorgeht. Diese Abweichung ist i. d. R. kleiner als die tatsächlich auftretenden möglichen Fehler, da Modell bedingte systematische Fehler meist nicht berücksichtigt werden. Die „esd“ zeigt im Prinzip, wie präzise eine Verfeinerung durchgeführt wurde, d. h. ob das gewählte Modell das am besten geeignete ist und wie im gesamten die Beugungsdaten qualitativ zu sehen sind. Bei der Betrachtung einer „ungenauen“ Verfeinerung (misfits) gibt es Gründe zum einen in der Zählstatistik (statistischer Fehler für jeden Messpunkt), zum anderen in der Kristallitstatistik (auch ein statistischer Fehler). Die Kristallitstatistik kann für einen einzigen Punkt, von Reflex zu Reflex und auch innerhalb eines einzelnen Peaks variieren. Auf die Vorgehensweise bei einer WPPD- bzw. Rietveldverfeinerung wird bei der Vorstellung des Programms TOPAS eingegangen (Kapitel 2.2.3.2.).

2.2.3.2 Das Programm TOPAS

Für die quantitative Phasenanalyse wurde die Software TOPAS, Version 2.0, der Firma BRUKER, benutzt. TOPAS ist ein grafikunterstütztes Programm zur Analyse von Pulverdaten aus Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen mittels eines nichtlinearen „least-squares-fitting“ Systems. Es werden verschiedene allgemein verbreitete Profilanpassungsmethoden, wie z. B. die WPPD- (vgl. Kapitel 2.2.3.) und Rietveld-Verfeinerung unterstützt, wobei bei der WPPD-Methode die Intensitäten nach Pawley und LeBail behandelt werden können.

Das Programm zeichnet sich neben der Möglichkeit der Verfeinerung einer praktisch unbegrenzten Anzahl an Datenpunkten, Peaks und Parametern durch viele zusätzliche Fitting-Möglichkeiten aus. So kann u. a. die Profilform mit Pseudo-Voigt und Pearson VII wahlweise angepasst werden. Die Asymmetrie und Kristallitgröße können analytisch angepasst und berechnet werden. Die Kristallitgröße wird über die Scherrer-Methode (vgl. 2.2.2.) ermittelt. Des Weiteren können Fundamentalparameter, wie instrumentelle Einstellungen, Realbau (Kristallitgröße und Mikroverzerrung) und spezielle Probeneigenschaften (Absorptionskoeffizienten und Probendicke) angepasst werden. Zusätzlich wird der Import anderweitig gemessener Instrumentaldaten unterstützt (z. B. Daten aus FORMFIT). Strukturanpassungen umfassen verschiedene Fittingmethoden auch mit fest vorgegebenen Phasen für ausgewählte Peaks oder einzelne Peaks, für die man speziell Realbauparameter

oder auch quantitative Anteile bestimmen kann. Für alle Strukturanalysen werden allgemein verbreitete kristallografische Datenbankformate, wie PDF-, DIF- und CIF-Files, unterstützt, die für die Phasen Anpassung importiert werden.

Für die Anpassung der Beugungsdaten und quantitative Bestimmung in dieser Arbeit wurden die mit dem D5000 gemessenen RAW-Beugungsdaten in TOPAS eingelesen. Kristallstrukturdaten wurden aus der ICSD-Datenbank als CIF-Dateien (Cystallographic Information File) exportiert und in TOPAS eingelesen. Nicht in dieser Datenbank vorhandene Strukturen werden in TOPAS zum Teil als neue Struktur („Add Structure“) oder auch als hkl-Phase („Add hkl phase“, d. h. eine reine „pattern decomposition“) generiert und verfeinert.

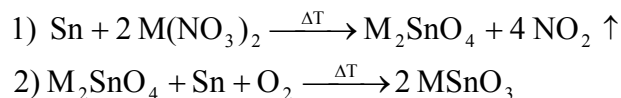
Bei allen Anpassungen und Verfeinerungen muss sich der Anwender stets bewusst sein, ob die Anzahl frei gegebener und folglich zu verfeinernden Parameter sinnvoll ist. Treten beispielsweise in einer Phase nie Stapelfehler auf, so wäre es im Prinzip fehlerhaft, diesen Parameter zu verfeinern. Auch zu beachten sind Probleme, die aufgrund der Absorption der Röntgenstrahlen in einer Phase auftreten.

2.3 BEKANNTE SYNTHESSEN ZUR STANNAT-PRÄPARATION

2.3.1 FESTKÖRPERREAKTIONEN

Diese Methode zur Darstellung von Erdalkalistanaten ist in der Literatur weitverbreitet¹⁻⁹. Das Erdalkalikalium wird als Karbonat im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis mit SnO₂ eingewogen, im Achatmörser homogenisiert und in einen Korundtiegel verbracht. Das Gemisch wird im Ofen mehrere Stunden kalziniert. Teilweise werden die Edukte vor dem Kalzinieren im Achatbecher gemahlen, um die Reaktion aufgrund kleinerer Agglomerate zu begünstigen. Nach Abschluss des Kalzinierungsvorganges wird das Produkt erneut im Achatmörser pulverisiert.

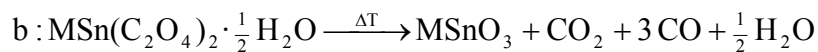
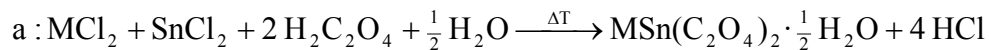
Eine abgewandelte Form der konventionellen Festkörperreaktion mit Karbonaten benutzt Erdalkalinitrate und elementares Zinnpulver^{10,11,56} als Edukte. Die Reagenzien werden im ersten Schritt gemäß Gleichung 1 eingewogen und vier Stunden bei 280 °C kalziniert.



Zum Erhalt der Zwischenstufe M₂SnO₄ (vgl. Gleichung) werden die Edukte zwölf Stunden bei 800 °C kalziniert. Hierzu wird schließlich die einfache Menge Zinn zugegeben (vgl. Gleichung 2) und das Gemisch zwischen 800 und 1200 °C erneut zwölf Stunden erhitzt. Das Produkt wird zur Analyse im Achatmörser fein gemahlen.

2.3.2 FÄLLUNGSREAKTIONEN

Diese Fällungsreaktion wird ebenfalls in der Literatur beschrieben¹²⁻¹⁴. Als Edukte werden Chloride benutzt, die möglichst kristallwasserfrei und getrocknet sein sollten. Dies erleichtert die Einwaage, da die angegebenen Mengen an Kristallwasser nicht exakt sind und dadurch die Einwaagen und letztlich die exakten Zusammensetzungen verfälscht werden. Die Edukte werden im stöchiometrischen Verhältnis in einem Becherglas zusammengegeben und mit entionisiertem Wasser gelöst. Die mindestens zweifache molare Menge an Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) wird ebenso in H_2O gelöst. Nach Zugabe der Oxalsäure zu den gelösten Edukten wird noch weitergerührt. Der endgültige Precursor wird erhalten, indem die gefällte Vorstufe bei ca. 80 °C eingeengt wird (vgl. Gleichung a)). Zum Erhalt des Produktes wird der Precursor bei verschiedenen Temperaturen kalziniert (vgl. Gleichung b)) und nach Abkühlen im Mörser fein pulverisiert.



2.3.3 HYDROTHERMALSYNTHESSEN

Diese Methode wurde für die Präparation von BaSnO_3 von Kutty und Vivikanadan 1987 publiziert³⁵. Ausgehend von SnCl_4 wird über die Zugabe von NH_4OH ein $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - ($5 < x < 12$) Gel hergestellt, zu dem eine $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gegeben wird. Das Gemisch wird in einen mit Teflon ausgekleideten Hydrothermal-Autoklaven überführt. Die Reaktionstemperatur von ca. 260 °C bei einem Druck von 2,5 bis 25 führt zur Bildung einer Hydratphase, $\text{BaSn}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die nach einer weiteren Behandlung erneut bei 260 °C im Autoklaven erhitzt wird, wodurch sich BaSnO_3 nach vier bis acht Stunden endgültig bildet. Ähnliche Versuche sind für MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) von Zheng et al. 1996 veröffentlicht, die das Produkt bei ähnlichen Temperaturen herstellten (280 °C)⁵⁷.

Weiterführende Untersuchungen im Bereich des Temperatur- und Druckverhaltens dieser Methode publizierten Udawatte und Yoshimura 2001 und stellten fest, dass die Bildung von BaSnO_3 von der Reaktionstemperatur, nicht aber vom Druck während der Hydrothermalsynthese abhängig ist³⁸.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 FESTKÖRPER- VERSUS NASSCHEMISCHE SYNTHESSEN

In der Einleitung wurden bereits einige Bereiche der keramischen Herstellung dargestellt, die für eine qualitativ hochwertige Hochleistungskeramik von Wichtigkeit sind, aber zum Teil aufgrund des hohen Energiebedarfs hohe Kosten verursachen. Die zurzeit meist verbreitete Präparationsmethode für Erdalkalistannate ist die konventionelle Festkörperreaktion (vgl. 2.3.1.). Sie bietet den Vorteil eines schnellen, einfachen und im Prinzip auch ungefährlichen Synthesevorgangs. Die Edukte, meist Karbonate oder Nitrate und Oxide, sind im Anschaffungspreis relativ niedrig. Des Weiteren können mit dieser Methode beliebig große Mengen recht problemarm im Vergleich zu nasschemischen Synthesen dargestellt werden.

Der entscheidende Nachteil, der sich auch aus ökonomischer Sicht negativ auswirkt, ist die hohe Prozesstemperatur, die zum Erhalt eines guten phasenreinen Produkts erforderlich ist. Erdalkalistannat-Keramiken erfordern eine Temperatur von $> 1300\text{ °C}$ und eine Kalzinierungsdauer von mehreren Stunden. Für solch hohe Temperaturen sind bereits spezielle Hochtemperaturkammeröfen nötig. Aufgrund dieser hohen Temperaturen liegen die Keramiken nicht mehr nanokristallin vor, d. h. die Korngrößen sind größer 100 nm und zusätzlich agglomeriert. Zur Weiterverarbeitung sind daher mehrstufige Mahl- und Aufbereitungsprozesse erforderlich. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass sich hoch kalzinierte Pulver sehr schlecht zu Tabletten pressen lassen (vgl. 3.5.1.).

Nasschemische Präparationen von Stannaten erfordern einen größeren zeitlichen Aufwand aufgrund mehrstufiger Synthesen. Oft werden unterschiedliche Lösungsmittel, komplexere Edukte und Komplexbildner benötigt. Des Weiteren ist gerade bei Sol-Gel-Synthesen der Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit von Wichtigkeit, um eine erfolgreiche Synthese zu garantieren. Auch bei nasschemisch hergestellten Pulvern kann zum Teil eine Aufbereitung mit Mahlen notwendig sein.

Doch die Vorteile einer nasschemischen Präparation liegen auf der Hand. Zum einen sind die Elemente im Precursor homogen verteilt. Aufgrund der Homogenität kann das gewünschte Produkt schon bei geringeren Temperaturen erhalten werden. Auch wenn das Precursor-Netzwerk aus organischen Komponenten aufgebaut ist und diese die Bildung von karbonatischen Phasen bedingen, lässt sich eine phasenreine Keramik bei viel geringeren Temperaturen im Vergleich zu Pulverreaktionen erhalten. Die Karbonatphasen lassen sich spätestens durch eine zweite Heizphase oberhalb des Zersetzungspunkts des Karbonats leicht eliminieren. Zum zweiten ist die Produktphase bei geringeren Temperaturen und kürzeren

Heizphasen signifikant feinkristalliner, in den meisten Fällen sogar nanokristallin (< 100 nm). Selbst wenn der Precursor so hoch geheizt wird wie bei Festkörperreaktionen (< 1300 °C) zeigt das Produkt kleinere Kristallite als äquivalente Pulver aus Festkörperreaktionen. Diese genannten Parameter unterstreichen den positiven Beitrag für effiziente Energienutzung.

Weiterhin ist es bei nasschemischen Produkten um einiges einfacher, Presstabletten zu präparieren (vgl. 3.5.1.). Dies ist im Hinblick auf weitere Untersuchungen und Anwendungen ein weiteres entscheidendes Plus für nasschemische Methoden.

Eine industrielle Umsetzung dieser nasschemischen Methoden scheint zwar auf den ersten Blick umständlich, aber die Anwendung der bereits in der Produktion verbreitet eingesetzten Reaktoren lässt sich äquivalent auf Methoden zur Präparation von Erdalkalistannaten übertragen. Nähere Informationen zur industriellen Umsetzung nasschemischer Verfahren sind entsprechender Literatur zu entnehmen⁵⁸.

Die einzelnen für diese Dissertation neu entwickelten Präparationsmethoden werden in den folgenden Abschnitten detailliert besprochen. Alle hier vorgestellten Vor- und Nachteile von Festkörpersynthesen und nasschemischen Versuchen beziehen sich in erster Linie auf im Verlauf der Laborversuche gemachten Erfahrungen.

3.2 NEUE SYNTHESSEN ZUR STANNAT-PRÄPARATION

3.2.1 ACETAT-METHODE

Im folgenden Abschnitt wird die Acetat-Methode vorgestellt. Der Vorteil dieser Methode ist der relativ geringe apparative und zeitliche Aufwand.

Für diese Reaktion wird als Zinn-Reagenz Zinn-Acetat benutzt, das zum größten Teil für diese Route gemäß der Vorschrift von Donaldson⁵⁹ dargestellt wurde. Hierzu wird für ca. 5 g Produkt (je nach Erdalkalimetall) von 0,01645 mol SnO ($M = 134,69$ g·mol⁻¹) ausgegangen, das bei ca. 120 °C in rund 100 ml 60 %iger Essigsäure und mehrstündigem Rückfluss zum Sn(CH₃COO)₂ ($M = 236,8$ g·mol⁻¹) umgesetzt wird. Die restliche Säure wird mit einem Rotationsverdampfer abgezogen, sodass das Zinn-Acetat als pulvriger Feststoff zurückbleibt. Die Vorstufe wird in einer Sublimationsapparatur im Vakuum weiter gereinigt. Das nun weiße Zinn-Acetat hat eine watteartige Konsistenz. Nähere Informationen hinsichtlich Charakterisierung der Edukte sind in Kapitel 3.3.1.2. zu finden.

Auch das Erdalkalium wird in Acetat-Form als Edukt eingesetzt. Beide vorab bei ca. 130 °C getrockneten Edukte werden im stöchiometrischen Verhältnis (0,01645 mol) eingewogen und in einem Rundhalskolben zusammengegeben ($M(\text{Ba-Acetat}) = 255,43$ g·mol⁻¹, $M(\text{Sr-Acetat}) = 205,71$ g·mol⁻¹). Die restlichen Gehalte an Kristallwasser in den getrockneten

Edukten wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und die Werte bei der Einwaage berücksichtigt. Zu den Reagenzien wird ca. 100 ml 60 %ige Essigsäure gegeben und mehrere Stunden unter Rückfluss bei ca. 120 °C und Rühren gekocht. Die überschüssige Essigsäure wird mit einem Rotationsverdampfer im Vakuum abgezogen. Der MSn-Acetat-Precursor hat eine hellbraune Farbe. Der leicht feuchte Precursor wird in einem Alsint-Tiegel bei verschiedenen Temperaturen kalziniert und nach Abschluss der einzelnen Kalzinierungsschritte zur Analyse des Produkts im Achatmörser fein gemörsert.

3.2.2 CITRAT-METHODEN

Eine weitere Methode benutzt Zitronensäure als Komplexbildner. Für andere Verbindungen wurde diese Art von Fällungsreaktion bereits beschrieben und ist in der Literatur verbreitet¹⁵, aber auch hier ist in Bezug auf perowskitische Zinnoxide wenig bekannt. Citrat-Komplexe sind aufgrund ihrer Stabilität für die Darstellung von Metalloxiden gut geeignet. Der Nachteil hierbei ist der höhere Gehalt an Kohlenstoff, der bei der Kalzinierung die Bildung von karbonatischen Fremdphasen begünstigt.

Die erste Methode wird Citrat1-Route genannt. Als Startreagenz für Zinn wird selbst dargestelltes $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ ($M = 367,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet. Für 5 g Produkt wird im stöchiometrischen Verhältnis (0,01645 mol) dieses Edukt mit $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($M(\text{BaNO}_3) = 261,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{SrNO}_3) = 211,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in schwach salzsaurem Wasser (pH 5) unter Rühren gelöst. Eine wässrige Lösung von Zitronensäure ($M = 192,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) im Stoffmengenverhältnis 6:1 (Zitronensäure : MSn-Lösung) wird zugetropft. Das sechsfache Verhältnis ergibt sich aus den Kationenladungen von M^{2+} und Sn^{4+} . Dieses Lösungsgemisch wird unter Rückfluss erwärmt und am Ende bis zur Trockne eingedampft. Der entstandene Precursor besitzt eine weiße bis gelbe, im Falle von Strontium eine hellgrüne Farbe. Als Vorbereitung zur Kalzinierung wird der Precursor im Exsikkator bzw. Trockenschrank vorgetrocknet, in einen Alsint-Tiegel überführt und schließlich bei unterschiedlichen Temperaturen getempert.

Die zweite Methode - Citrat2 genannt - ist vergleichbar mit der Route nach Udawatte⁶⁰. Jedoch werden in dieser Arbeit statt $\text{SnCl}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 0,01645 mol kristallwasserfreies SnCl_2 ($M = 189,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) eingesetzt, welches für ca. 5 g Produkt in Ethylenglykol im molaren Verhältnis von 1:40 gelöst wird. Hierzu wird die zehnfache molare Menge an getrockneter Zitronensäure ($M = 192,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) zugegeben. Statt MCO_3 - wie bei Udawatte - wird zu diesem transparenten Gemisch $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($M(\text{BaNO}_3) = 261,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{SrNO}_3) = 211,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) gegeben. Nach Erwärmen zum Rückfluss über mehrere Stunden wird das Lösungsmittel

verdampft, wodurch ein goldfarbendes Polymer mit honigartiger Konsistenz und Farbe zurückbleibt. Dieser Citratkomplex wird im ersten Heizschritt bei 350 °C in einem Porzellantiegel pyrolysiert. Im zweiten Schritt wird diese Zwischenstufe fein gepulvert, nun in einen Alsint-Tiegel überführt und bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert. Alternativ wurden die beiden Schritte in einem entsprechenden Temperaturprogramm zusammengefasst, wobei die Reaktion komplett in einem Alsint-Tiegel durchgeführt wurde.

3.2.3 EDTA-METHODE

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, $M = 372,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besitzt gute Komplexierungsfähigkeiten für eine Vielzahl von Kationen. In der Literatur wird teilweise zur Herstellung von Metalloxiden von EDTA-Komplexen als Precursor berichtet⁶¹, allerdings ist auf dem Gebiet der Stannat-Präparation nichts bekannt.

Für das Zinn-Edukt wird wiederum von 0,01645 mol SnO ($M = 134,69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ausgegangen, das zusammen mit dem Erdalkalimetall in Form von $M(\text{NO}_3)_2$ ($M(\text{BaNO}_3) = 261,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{SrNO}_3) = 211,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. alternativ M-Acetat ($M(\text{Ba-Acetat}) = 255,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Sr-Acetat}) = 205,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in stöchiometrischen Mengen (0,01645 mol für ca. 5 g Produkt) in einen Kolben gegeben wird. Die Reagenzien werden in 60 %iger Essigsäure unter Rühren gelöst. In molarem Verhältnis entsprechend der Kationenladung wird ca. 150 ml einer ammoniakalischen EDTA-Salzlösung vorsichtig zugetropft. Die Gesamtlösung wird mehrere Stunden unter Rückfluss und Rühren erwärmt. Der EDTA-Komplex-Precursor wird erhalten, indem die Lösung bis zur Trockne eingedampft wird. Die Farbe des Precursors ist überwiegend grau bis teilweise pink. Der MSn-Komplex wird in einen Alsint-Tiegel überführt und mehrere Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen zum Pulver kalziniert.

3.2.4 SOL-GEL-REAKTIONEN

Sol-Gel-Reaktionen gewinnen in der Darstellung von keramischen Pulvern einen immer höheren Stellenwert in der Werkstoffwissenschaft. Ihr entscheidender Vorteil ist in erster Linie die Möglichkeit, Pulver bei niedrigen Temperaturen herzustellen, die weit unter denen von klassischen Festkörperreaktionen liegen. Darüber hinaus können mit einem auf diese Weise präpariertem Polymer verschiedenartige Werkstoffe produziert werden. Man denke beispielsweise an gespritzte dünne Schichten, Filme oder Mehrschichtkomponenten.

Ein Sol ist eine kolloidale Dispersion von Feststoffen, die nahezu zeitlich unbegrenzt erhalten werden kann. Ein Gel ist ein porenartiges dreidimensionales Netzwerk. Dieses

Netzwerk enthält sowohl flüssige wie auch feste Phasen. Wird die Flüssigphase aus dem Gel entfernt, erhält man einen Übergangszustand, das Xerogel. Durch die thermische Behandlung wird die flüssige Phase komplett aus dem Polymer verdrängt und das Metalloxid erhalten.

Für Sol-Gel-Reaktionen im Allgemeinen werden am häufigsten Alkoxide als Ausgangsreagenzien benutzt, da sie in organischen Lösungsmitteln löslich und leicht hydrolysierbar sind. Ferner ist die Fähigkeit, bei niedrigen Temperaturen das dreidimensionale Netzwerk aufzubauen, sehr gut. Bezüglich der Herstellung einer Stannat-Keramik über ein M_{Sn}-Alkoxid ist bisher nur eine Arbeit bekannt, die 2002 von Lü als Dissertation abgeschlossen wurde⁶².

Das Alkoxid für das Erdalkalium wird wie im Falle von BaTiO₃ über das reine Metall dargestellt¹⁵. Für ca. 5 g Produkt werden 0,01645 mol des Erdalkalimetalls (M(Ba) = 137,327 g·mol⁻¹, M(Sr) = 87,62 g·mol⁻¹) in einer Argonbox in kleine Späne geschnitten und in einen Kolben gegeben. Durch Zugabe von 100 ml absolutem Isopropanol (alternativ kann auch Ethanol benutzt werden) bildet sich das M-Alkoxid. Als Zinnedukt wird Zinn-Acetat (M = 236,8 g·mol⁻¹) benutzt. Zinn-Alkoxide sind zwar käuflich erhältlich, haben jedoch einen zu hohen Preis, um es für die Synthese von Stannat-Keramiken einzusetzen. Das Zinn-Acetat wird vorab getrocknet und im stöchiometrischen Verhältnis (0,01645 mol) eingewogen in einen Kolben gegeben. Hierzu werden 100 ml Ethylenglykolmonomethylether (2-Methoxyethanol) zugegeben. Diese Methode wurde in ähnlicher Weise für die Synthese von PbTiO₃ von Blum⁶³ verwendet. Dieses Lösungsmittel hat den Vorteil, ein Alkoxid mit einem größeren Rest zu erhalten. Der größere Rest wird die recht schnelle Bildung von SnO₂ (unter Umständen bereits im Verlauf der Synthese) unterbinden bzw. behindern. Beide Kolben werden während der gesamten Darstellung unter trockener Schutzgasatmosphäre (Argon) gehalten, um die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Beide überwiegend transparente Lösungen werden schließlich zusammengegeben und erneut unter Rühren und Rückfluss mehrere Stunden erwärmt. Die Hydrolyse erfolgt nach dem Abkühlen der Mischung über das langsame Zutropfen von salpeter- bzw. salzsaurem Wasser (pH 5). Die H₂O-Konzentration ist dabei so gering wie notwendig zu halten. Nachdem das kolloidale Gemisch noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird mittels eines Rotationsverdampfers das restliche Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, wobei ein leicht gelblicher Precursor übrig bleibt. Das M_{Sn}-Alkoxid wird in einen Alsint-Tiegel überführt und mehrere Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen zum fertigen keramischen Pulver kalziniert.

3.2.5 DIOL-METHODE

Eine andere Methode, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, wird Diol-Methode benannt. Von dieser Methode berichten u. a. Feldmann und Jungk⁶⁴⁻⁶⁷, die damit nanoskalige binäre und ternäre Oxide aus einer Suspension bei sehr niedrigen Temperaturen herstellen. Jedoch ist eine Präparation perowskitischer Verbindungen in der Literatur nicht erwähnt. Es bietet sich daher an, diese Methode auf die Stannat-Synthese anzuwenden.

Als Ausgangsreagenzien für beide Kationen werden Acetate ($M(\text{Ba-Acetat}) = 255,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Sr-Acetat}) = 205,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Sn-Acetat}) = 236,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet. Diese besitzen den Vorteil einer recht guten Löslichkeit in Diolen, wie z. B. Diethylenglykol. Beide Edukte werden vorab getrocknet und im stöchiometrischen Verhältnis (0,01645 mol für ca. 5 g Produkt) in einen Kolben gegeben. Nach Zugabe von 100 ml Diethylenglykol wird das Gemisch unter Rühren zwei Stunden auf 140 °C erwärmt. Nach vollständigem Lösen wird mit ca. 4 ml essigsaurem Wasser durch tropfenweise Zugabe hydrolysiert und der Ansatz erneut zwei Stunden auf 180 °C unter Rühren bis zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die trübe Suspension in der Zentrifuge bei 3000 U·min⁻¹ abgetrennt. Der erhaltene Rückstand wird mit Ethanol mehrmals gewaschen, um das Diethylenglykol zu entfernen, und wieder zentrifugiert. Dieser Vorgang wird im Gesamten noch zweimal wiederholt. Der erhaltene Precursor wird im Trockenschrank getrocknet, anschließend in einen Porzellan- bzw. Alsint-Tiegel überführt und mehrere Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzt.

3.3 CHARAKTERISIERUNG UND DISKUSSION DER PEROWSKITISCHEN VERBINDUNGEN

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen neu entwickelten Routen zur Herstellung von Erdalkalistannaten anhand des Datenmaterials charakterisiert und diskutiert. Die verschiedenen angewendeten Analysearten liefern Informationen, die zur Beurteilung einer Methode und der materialspezifischen Eigenschaften der hergestellten Produkte notwendig sind. Die Thermoanalyse zeigt viele Unterschiede im Verhalten der Precursoren auf, das vorwiegend von Art und Menge eingesetzter Lösungsmittel bzw. Komplexbildner geprägt ist. An dieser Stelle sei exemplarisch auf die Daten der Alkoholat- und Citrat-Precursoren hingewiesen. Die IR-Spektroskopie liefert neben dem Spektrenvergleich der Precursoren mit den eingesetzten Reagenzien interessante Details zum Oberflächenverhalten der Produktpulver gegenüber Bestandteilen wie H₂O und CO₂ (vgl. auch Dissertation Poth)¹⁶. Ein Augenmerk ist sowohl auf die Unterschiede der Methoden untereinander als auch auf die von Sr- und BaSnO₃-Produkten sowie ihr Verhalten in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur

zu richten. Die Daten der Röntgendiffraktometrie bieten eine Fülle an Informationen. Neben strukturellen Details (Gitterparametern / Zellvolumen und Grad der Verzerrung) und qualitativen Unterschieden der einzelnen Methoden sind v. a. quantitative Merkmale, wie Kristallitgrößenentwicklung und -verteilung sowie prozentuale Anteile an Ziel- und Fremdphasen (auch in Abhängigkeit der Temperatur) interessante Ansatzpunkte zu Diskussionen. Beispielsweise sei auf das Auftreten der Orthophase (M_2SnO_4) bei Ba- und vor allem Sr-Proben hingewiesen. Sr_2SnO_4 tritt im Vergleich zu Ba_2SnO_4 meist bei höheren Kalzinationstemperaturen auf, womit der direkte Zusammenhang zwischen höherer Zersetzungstemperatur von $SrCO_3$ zu SrO im Vergleich zu $BaCO_3$ und Bildung von Sr_2SnO_4 gesehen werden kann. Die Menge an vorhandenem Karbonat als Nebenphase und dessen Einfluss auf die Kristallitgröße spielen eine weitere wichtige Rolle. Die Daten der Phasenanalyse zeigen aber auch Entwicklungen, die zu Beginn der Arbeit nicht so zu erwarten waren, in welcher Weise z. B. amorphe Ziel- und Nebenphasen einen signifikanten Einfluss haben.

3.3.1 ACETAT-ROUTE

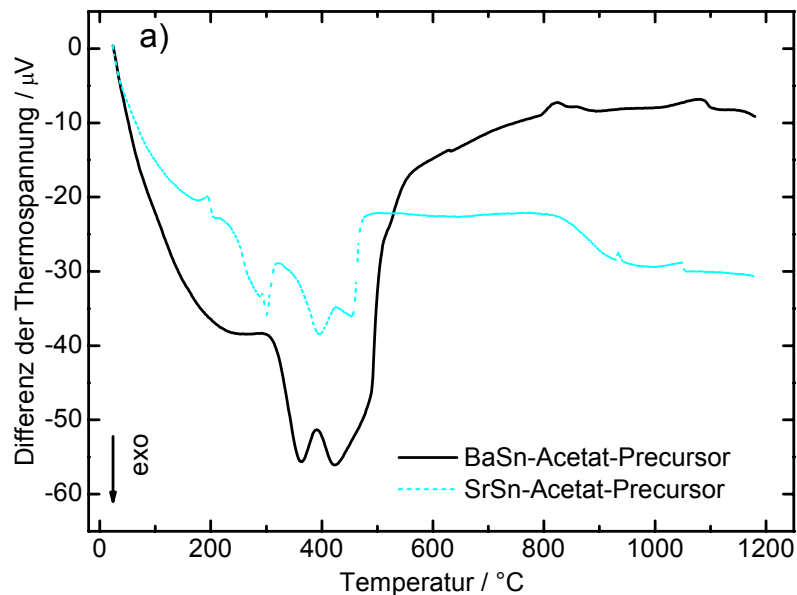
3.3.1.1 Thermisches Verhalten

Wie bei der theoretischen Betrachtung zur DTA-TG in Kapitel 2.1. bereits erwähnt wurde, lassen sich mit Hilfe der Thermoanalyse wertvolle Informationen über den Precursor, seine Eigenschaften und das entstehende Produkt gewinnen.

Abbildung 3.1. a) zeigt die DTA-Kurven für die beiden Acetat-Precursoren. Aufgrund des eingesetzten Lösungsmittels, Essigsäure (CH_3COOH), zeichnet sich das thermische Verhalten dieser Vorstufe hauptsächlich durch den Abbau der Organik aus. Im Großen und Ganzen vollzieht sich dieser Prozess in drei Stufen. Die erste Phase ist der Verbrennung zu H_2O und CO_2 zuzuordnen, die zwischen ca. 250 (bei Sr) und ca. 300 °C (bei Ba) vorläufig endet. Damit wird bestätigt, dass der Sr-Precursor eine geringere thermische Stabilität besitzt als der Ba-Precursor. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der Abbau der karbonathaltigen und restlichen organischen Phasen, wobei sich im Bereich zwischen ca. 320 und 450 °C nicht stabile „Zwischenphasen“ bilden. Im Falle von Sr kann sich die Karbonatphase früher bilden als bei Ba. Die organischen Abbau- bzw. Zersetzungsprozesse sind oberhalb rund 450 °C weitgehend beendet und Ordnungsvorgänge beginnen. Sie beginnen beim Sr-Precursor etwas früher, was mit dem etwas schnelleren Diffusionsvermögen des Sr^{2+} -Ions zusammenhängt. Die Kristallisation des Produkts bzw. die Ordnungsvorgänge setzen sich mit steigender Temperatur fort, wobei bis ungefähr 850 (bei Ba) bzw. 950 °C (bei Sr) weiterhin die

Karbonatphase vorhanden ist. Die relativ langsame Zersetzung des Karbonats oberhalb dieser Temperaturen ist durch die leicht abfallende Kurve gekennzeichnet. Die kleinen Peaks zwischen ca. 800 und 1100 °C können auch in einer DTA von reinen Karbonatreagenzien beobachtet werden (vgl. Abb. 3.2.).

Dieser mehrstufige Abbau des Precursors spiegelt sich auch in der Massendifferenz wider (vgl. Abb. 3.1. b). Ein erster signifikanter Gewichtsverlust ist in einem Temperaturbereich von 200 und 300 °C zu beobachten, wobei der Abfall beim Sr-Precursor – äquivalent zur DTA – bei niedrigerer Temperatur eintritt. Der Abbau des Sr-Precursors läuft in zwei Stufen bis ca. 450 °C ab, angezeigt durch einen zusätzlichen Sprung bei ca. 300 °C. Die bei beiden Precursoren beginnenden Ordnungsvorgänge zum Produkt zeigen sich durch einen weiteren Gewichtsverlust bei rund 450 °C an. Die komplette Auskristallisierung und der Abbau der restlichen Karbonatphasen spiegeln weitere Massenverluste bis ca. 1100 °C (Ba) und 1050 °C (Sr und Ba) wider.



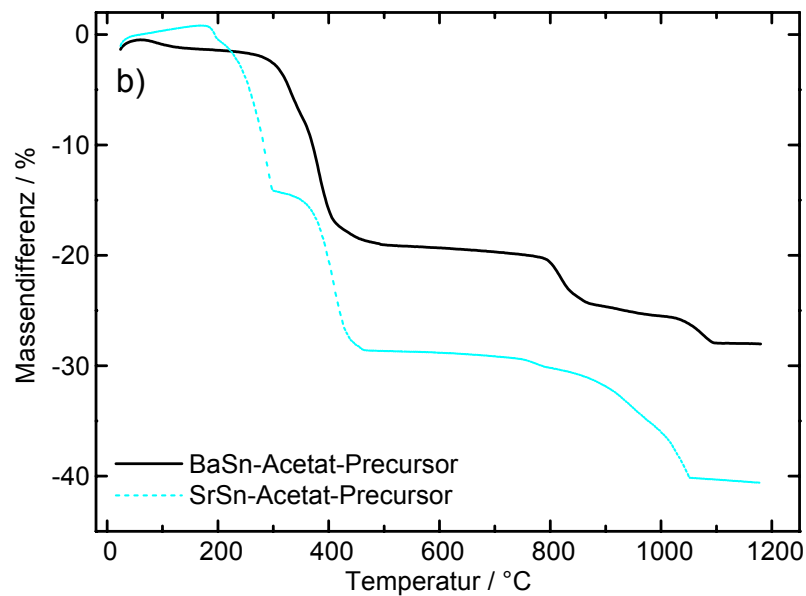


Abb. 3.1. a) DTA des BaSn- und SrSn-Acetat-Precursors, b) TG

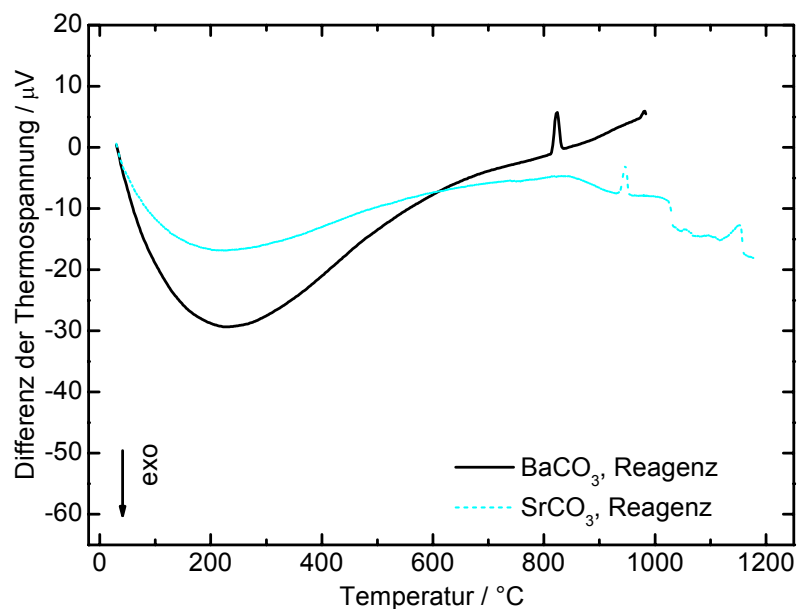


Abb. 3.2. DTA von Ba- und SrCO₃

Einen ähnlichen Kurvenverlauf bzgl. der Gewichts- und Thermovoltagedifferenz ist für andere perowskitische Pulver zu beobachten. Eiser¹⁵ stellt in seinen Untersuchungen ebenso einen mehrstufigen Abbau bei ähnlichen Temperaturübergängen eines Ba-Ti-Acetat-Precursors fest, wenngleich er statt eines Ti-Acetats ein Ti-Alkoxid als Startreagenz einsetzt. Dieser Unterschied wirkt sich aber nicht signifikant auf das thermische Verhalten aus, sondern mehr auf die Höhe des Massenverlustes.

3.3.1.2 IR-Spektroskopie

Bei der Charakterisierung der verschiedenen Routen mit dem FTIR-Spektrometer wurden sowohl der Precursor als auch die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Pulver untersucht. Im Falle des Precursors wurden die Spektren der bei dieser Synthese eingesetzten Acetat-Edukte zum Vergleich gemessen. Die Spektren von Ba- und SrSn-Acetat sind in den Abbildungen 3.3. bzw. 3.4. dargestellt. Die Parallelen der Banden der Edukte mit dem Precursor sind auffällig. Charakteristische Banden treten im Bereich von ca. 2900 und 3000 und bei 1400 cm^{-1} auf, die $\text{CH}_3\text{-C=O}$ -Banden (Acetat) zuzuordnen sind. Bei ca. 1600 cm^{-1} ist die COO^- -Bande erkennbar. Die Acetat-Bande bei ca. 1200 cm^{-1} ist nicht sehr ausgeprägt und von der COO^- -Bande überlagert. Unterhalb von 1100 cm^{-1} , insbesondere bei 1100 und 850 cm^{-1} , können die Banden von C-C- bzw. C-O-Streckschwingungen identifiziert werden. Unterhalb ca. 800 cm^{-1} , dem Fingerprint-Bereich, sind die auftretenden Banden M-O-Schwingungen zuzuordnen.

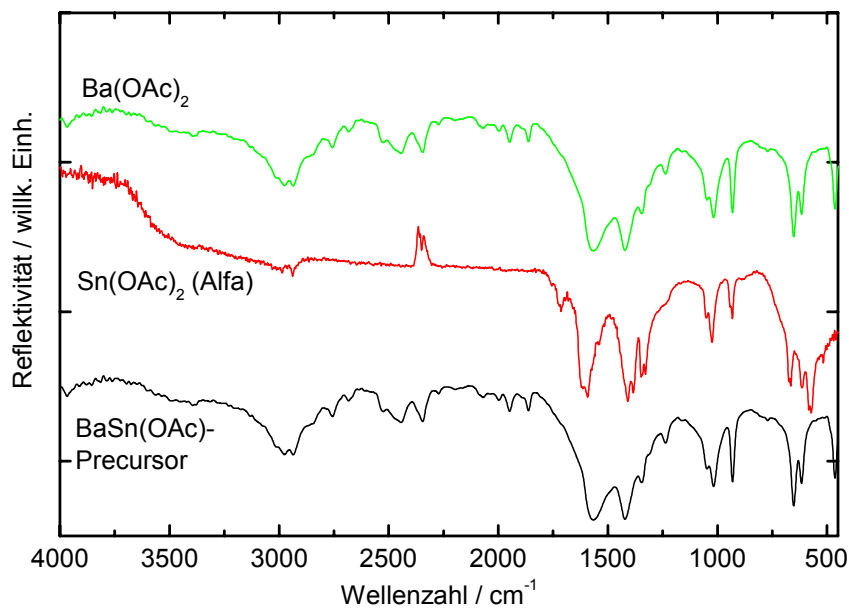


Abb. 3.3. FTIR-Spektren der Acetat-Edukte und des BaSn-Acetat-Precursors

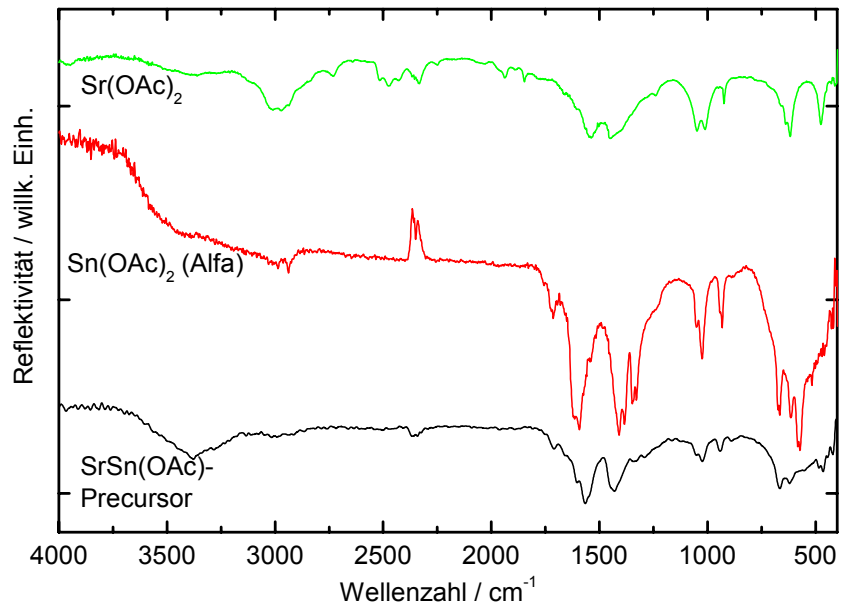


Abb. 3.4. FTIR-Spektren der Acetat-Edukte und des SrSn-Acetat-Precursors

Um das Verhalten des Precursors in Abhängigkeit der Temperatur zu erfassen, wurden die Produkte der verschiedenen Temperaturen (400 – 1400 °C, in 200 °C-Schritten) gemessen (vgl. Abbildungen 3.5. a) und b) und 3.6. a) und b)). In den Spektren wurden zum Vergleich die am häufigsten auftretenden Fremdphasen mitgemessen und aufgetragen. Identifizierbar sind hauptsächlich Karbonatbanden (Nr. 1-5) und die M-O-Schwingung bei ca. 650 cm⁻¹, die jedoch im Fingerprint-Bereich sehr stark verbreitert ist.

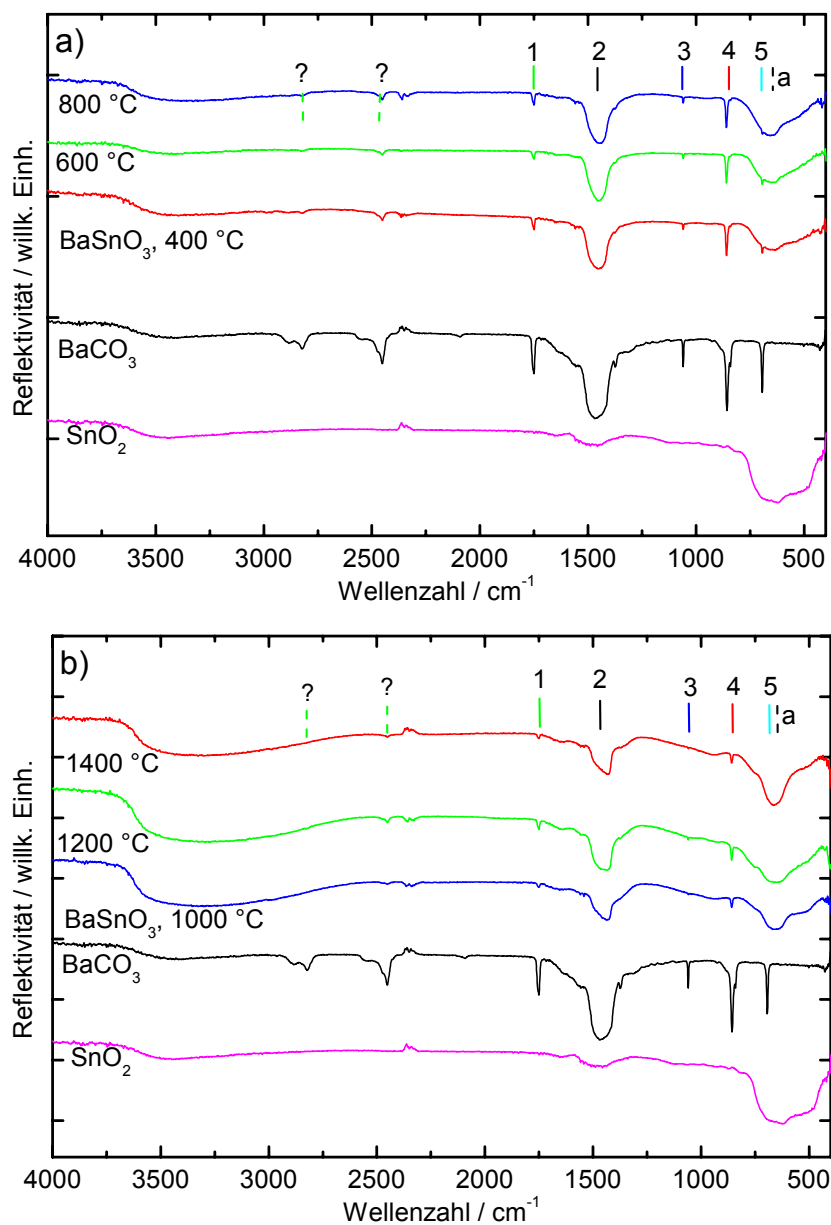


Abb. 3.5. a) und b) FTIR-Spektren von BaSnO₃, Acetat-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen

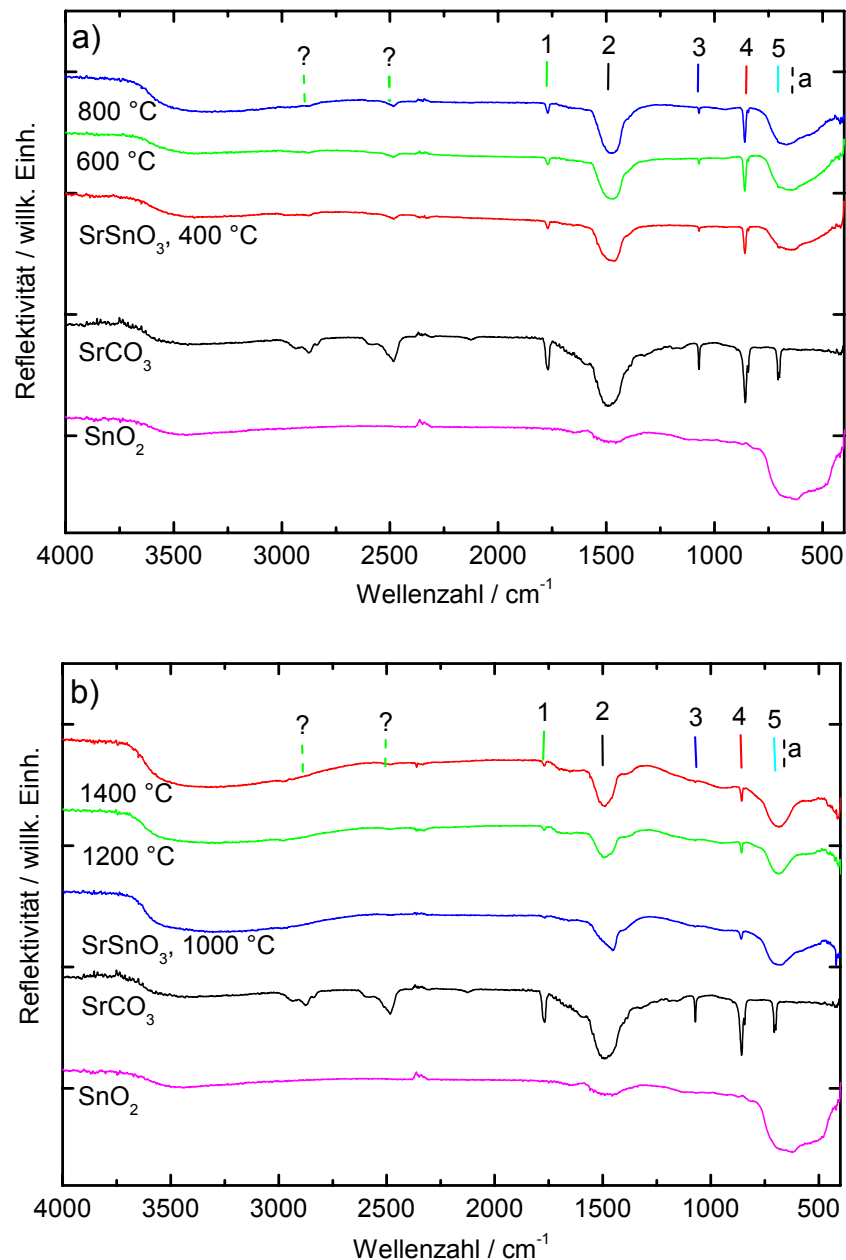


Abb. 3.6. a) und b) FTIR-Spektren von SrSnO₃, Acetat-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν_{1-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen}

Ins Auge springt beim Vergleich aller Spektren, dass einschließlich der bei 1400 °C kalzinierten Proben immer noch „Karbonat“ vorhanden ist, obwohl, wie im Abschnitt 3.3.1.3. gezeigt wird, röntgenografisch keine Karbonatphase in den hoch kalzinierten Proben bestimmt werden kann. Bestimmte Banden, insbesondere die mit Nr. 1 und 3 bezeichneten Streckschwingungen, werden zwar schwächer, doch vollständig verschwindet keine der Banden. Die mit den Fragezeichen markierten Banden sind OH-Schwingungen zuzuordnen. Diese Banden treten mit zunehmender Temperatur jedoch in den Hintergrund. Sowohl die Spektren von BaSnO₃ als auch SrSnO₃ sind fast identisch mit denen, die bei Nyquist und

Kagel zu finden sind⁶⁸. Sie ordnen anscheinend die auftretenden CO_3^{2-} -Banden Verunreinigungen in ihren Proben zu. Es sind jedoch keine Hinweise in dieser Publikation zu finden, wie und bei welcher Temperatur die Proben präpariert wurden. Eine andere Erklärung für die Karbonatbanden gibt aber die Arbeit von Poth¹⁶. Er beobachtete bei SrTiO_3 -Pulvern, hergestellt über Combustion-Synthesen, ebenfalls bei höher kalzinierten Proben Karbonatbanden und untersuchte gezielt das Verhalten mit FTIR-Spektroskopie. Eine Begründung sieht er darin, dass die perowskitischen Keramiken aufgrund ihrer Struktur an der Oberfläche verschiedenartig terminiert sind, wobei oft die $\{100\}$ -Flächen an der Kristallitoberfläche abschließen. Das bedeutet, dass es eine statistische Verteilung sogenannter SrO-, aber auch TiO_2 -Terminierungen gibt. Da SrO aufgrund der im Vergleich zu SnO_2 höheren Basizität und in vergleichbarem Maße auch BaO eine Affinität zu dem in der Luft vorhandenem CO_2 hat¹⁶, reagiert dieses sehr leicht mit dem instabilem SrO zu SrCO_3 . Da die FTIR-Spektroskopie eine sehr hohe Empfindlichkeit hat, können bei Messungen selbst geringe Spuren an CO_2 bzw. CO_3^{2-} detektiert werden. Dies ist auch für die hier untersuchten Erdalkalistannate eine plausible Erklärung. Jedoch spielen zusätzlich Kristallitgrößen und deren statistische Größenverteilung in den gemessenen Proben eine Rolle. Untersuchungen bezüglich der SrO- bzw. BaO-Terminierungen, wie sie von Poth gemacht wurden, sind im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt worden. Weitere Details sind der Arbeit von Poth und der dort zitierten Literatur zu entnehmen¹⁶.

3.3.1.3 Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Daten zeigen, dass die Zielphase bis zu einer Temperatur von 1000 °C u. a. mit MCO_3 und SnO_2 als Fremdphasen assoziiert ist (vgl. Abbildungen 3.7. a) und b)). Zu geringeren Temperaturen ist aufgrund seiner thermischen Stabilität v. a. die Karbonatphase vorhanden. Zu höheren Temperaturen (> 800 °C) zersetzt sie sich zu Ba- bzw. SrO (vgl. DTA-TG-Daten) und CO_2 entweicht aus dem System, wobei BaO bzw. SrO sehr gut mit noch nicht zum Produkt umgesetzten SnO_2 weiter zur Zielphase reagieren kann. Im Bereich des (110)-Reflexes (BaSnO_3) bzw. des (220)-Reflexes (SrSnO_3) des Produkts ($2\Theta = 30^\circ$) tritt eine weitere Fremdphase hervor, die als Orthophase (M_2SnO_4) identifiziert werden kann. Das Auftreten dieser Phase verifiziert die Beobachtung von Wagner und Binder³¹, die in ihren Untersuchungen von BaSnO_3 bei geringeren Temperaturen (1000 °C) Ba_2SnO_4 plus SnO_2 und erst zu höheren Temperaturen die (reine) 1:1-Zielphase erhalten haben.

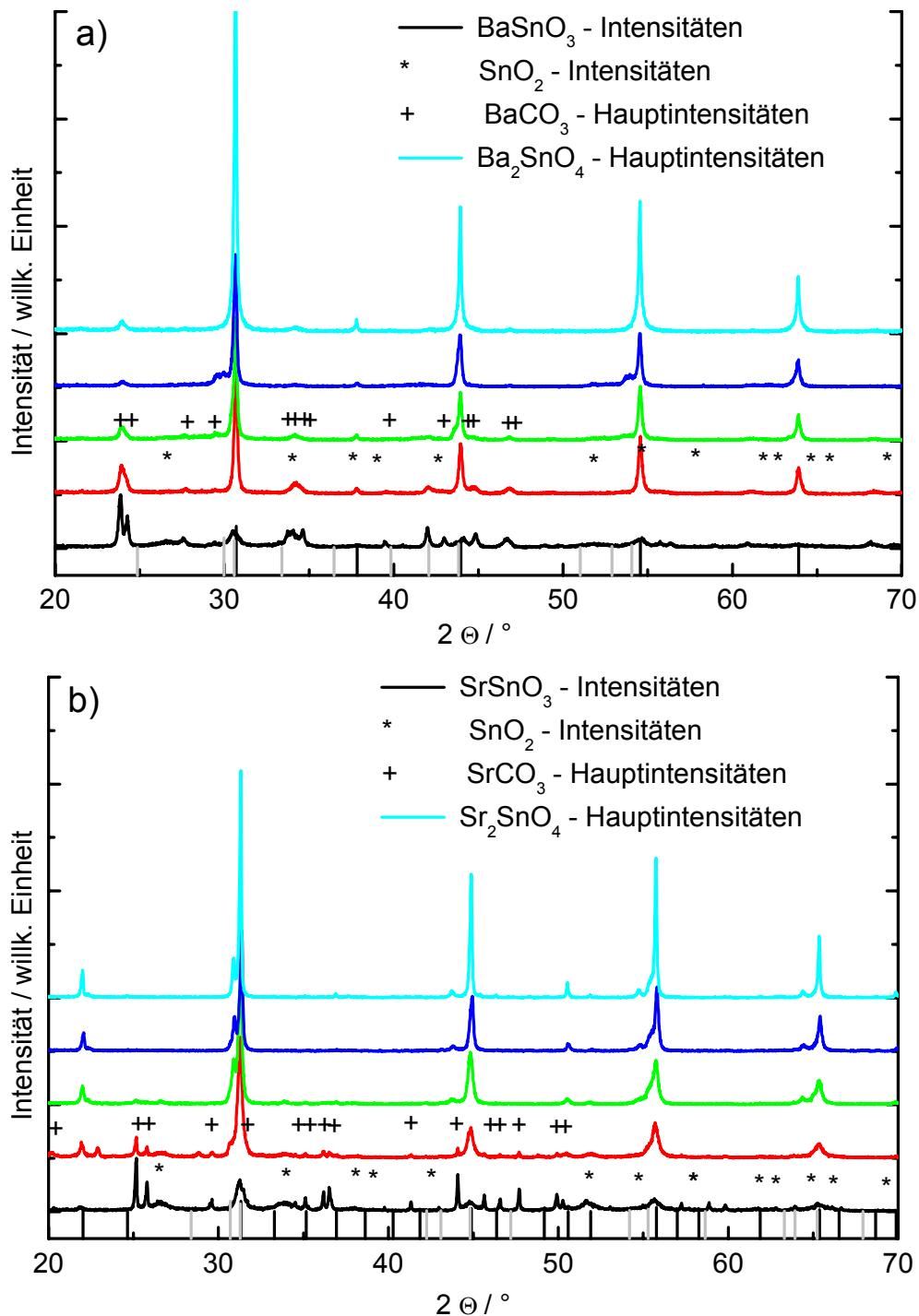
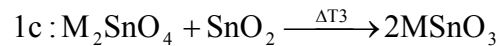
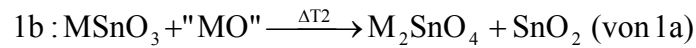
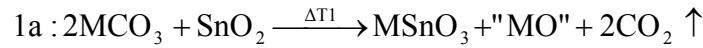


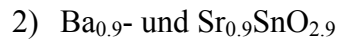
Abb. 3.7. a) und b) Diffraktogramme der Proben der Acetat-Route. a) BaSnO_3 , b) SrSnO_3 , jeweils 600, 800, 1000, 1200 und 1400 °C, von unten nach oben

Wie jedoch die Messungen von Zielphasen, die über andere Routen hergestellt wurden, zeigen, ist dieses signifikante Auftreten nicht nur im Falle der Acetat-Route zu beobachten (s. nachfolgende Kapitel). Speziell über diesen Syntheseweg wird die Ausscheidung der Orthophase dadurch begünstigt, dass bei niedrigen Temperaturen neben der Zielphase reaktives MO sowie SnO_2 entstehen, die zum größten Teil zwar die stabilere Zielphase bilden, die wiederum aber mit dem sehr reaktionsfreudigem BaO bzw. SrO zu einer

metastabilen M_2SnO_4 -Phase reagieren kann. Parallel dazu wird durch MO und SnO_2 die 1:1-Phase nach wie vor gebildet. Die „Zwischenstufe“ wandelt sich dann bei höheren Temperaturen um bzw. reagiert mit noch vorhandenem SnO_2 zur Zielphase. Dieser Vorgang ist in den Gleichungen 1a bis c ausgedrückt (man beachte die verschiedenen Temperaturschritte T1, T2 und T3).



Um dieses Phänomen näher zu beleuchten, wurden über die Acetat-Route jeweils Ba-ärmere und Sn-reichere bzw. Ba-reichere und Sn-ärmere Verbindungen synthetisiert. Dadurch sollte geklärt werden können, ob das Auftreten von M_2SnO_4 synthesebezogene (Abweichungen bei der Edukteinwaage), kalzinationsspezifische (Abbau des Precursors) oder andere Ursachen (unterschiedliches Verhalten von Sr- bzw. Ba-Phasen) hat. Im Einzelnen sind dies die Verbindungen:



Bei den röntgenografischen Untersuchungen, insbesondere bei den Anpassungen mit dem Programm FORMFIT bzw. GRAPH2D, konnten die in Tabelle 3.8. aufgeführten Werte ermittelt werden. Zum Vergleich sind Werte für die 1:1-Phase und für Literaturdaten aufgeführt.

Tab. 3.8. Lageverfeinerung der (110)-und (321)-Reflexe der nichtstöchiometrischen Proben. FORMFIT-Verfeinerung über „flexible peak“-Anpassung⁴⁹

Verbindung	Lage $2\Theta / ^\circ$	R-Wert (Fit-Güte) / %
$BaSn_{0,9}O_{2,8}$	30,65 / 88,85	2,9 / 5,1
$BaSn_{0,8}O_{2,6}$	30,67 / 88,86	4,5 / 7,0
$Ba_{0,9}SnO_{2,9}$	30,68 / 88,86	3,4 / 6,5
$Ba_{0,8}SnO_{2,8}$	30,67 / 88,86	4,4 / 6,2
$BaSnO_3$	30,66 / 88,86	3,5 / 6,8
Literaturwerte	30,69 / 88,87	

Durch die Präparation dieser von der 1:1-Stöchiometrie bis zu 20 mol% jeweils abweichenden Proben wird gezeigt, dass im Rahmen des Rechenfehlers keine Unterschiede in der Lage der Reflexe, d. h. eine Lageverschiebung, festgestellt werden kann. Selbst zu

größeren Winkeln wirkt sich die „Nichtstöchiometrie“ nicht signifikant auf die Reflexlagen aus. Auch tritt bei den berechneten Proben, die bei 1300 °C kalziniert wurden, ausschließlich die 1:1-Phase auf. Daraus ist zu folgern, dass die Bildung des stöchiometrischen Produkts stets favorisiert wird, auch wenn über den Temperaturbereich der Kalzinierung vorübergehend andere zusammengesetzte Phasen, wie die 2:1-Phase, zu erkennen sind. Diese zeigen eine geringere thermische Stabilität und werden zu Gunsten der Endphase zu hohen Temperaturen „umgewandelt“. Aus diesem Grund ist weiterhin abzuleiten, dass es im Verlauf einer Synthese nicht, wie teilweise im Zusammenhang mit dem Auftreten der Orthophase vermutet wurde, zu „Verlust“ von Sn-Reagenzien kommt, woraus sich ein Überschuss von Ba- bzw. Sr-Anteilen ergeben kann. Wie weitere Herstellungsrouten zeigen, ist besonders das Auftreten der Orthophase Sr_2SnO_4 im Zusammenhang mit den unterschiedlichen thermischen Eigenschaften (z. B. Zersetzung) von Ba- bzw. SrCO_3 zu sehen.

3.3.1.4 Phasenanalyse

3.3.1.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

Die mit dem Programm FORMFIT berechneten Kristallitgrößen und die jeweiligen Fehler sind in Tab. 3.9. aufgeführt und in Abb. 3.10. in Abhängigkeit ihrer Temperatur grafisch dargestellt. Die Tabelle enthält ferner die mittlere volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v und die Varianz σ , die Verzerrung e und das Zellvolumen.

Tab. 3.9. Berechnete Phasenparameter der Acetat-Proben

BaSnO₃	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D_v / nm	σ $\langle D_v \rangle$	Verzerrung e / %	Zellvolumen / Å ³
800 °C	57	4	16	1,51	0,112	69,68
1000 °C	64	1	64	1,48	0,114	69,63
1200 °C	95	6	77	1,08	0,113	69,76
1400 °C	88	1	119	1,08	0,087	69,70
SrSnO₃						
600 °C	30	1	34	1,24	0,413	528,8
800 °C	45	1	54	1,24	0,266	525,7
1000 °C	84	4	93	1,51	0,224	526,3
1200 °C	93	2	103	1,49	0,120	525,6
1400 °C	146	3	196	< 1	0,055	525,5

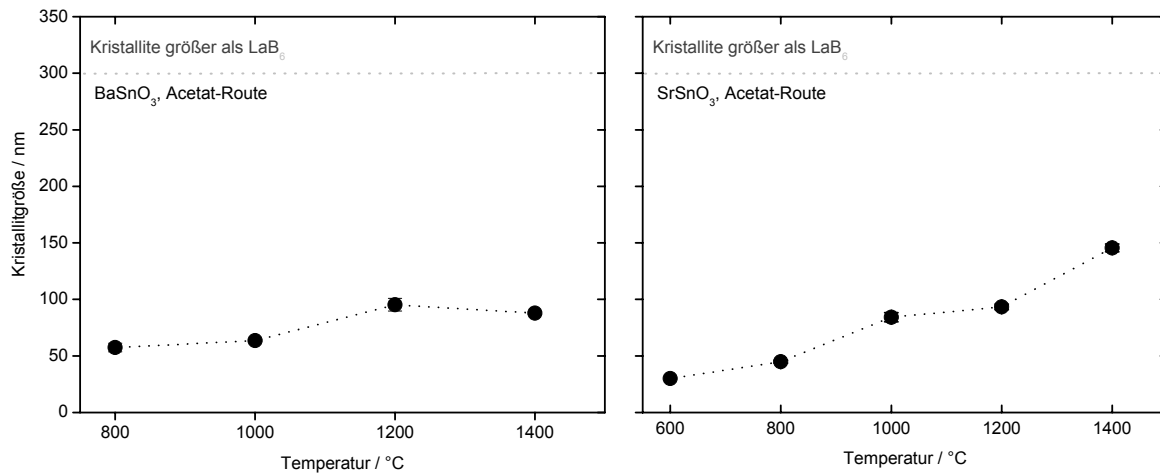


Abb. 3.10. Mit FORMFIT berechnete Kristallitgrößen und Fehler der Acetat-Proben

Ein normaler Trend, die Zunahme der Kristallitgröße mit steigender Temperatur, ist zu beobachten, jedoch ist bei BaSnO₃ über diese Herstellungsrouten bei 1200 °C das Kristallitwachstum nahezu abgeschlossen. Die Kristallitgröße des bei 1400 °C kalzinierten Pulvers unterscheidet sich im Rahmen des Fehlers nicht sehr signifikant von der 1200 °C-Probe. Die SrSnO₃-Proben jedoch sind durch einen deutlicheren Anstieg der Größe bei den 1200 und 1400 °C kalzinierten Proben charakterisiert, die eine Differenz von rund 50 nm aufweisen.

In Abbildung 3.11. a) und b) sind die volumengewichteten Größenverteilungen ($\langle D_v \rangle$) der Kristallite, welche mittels FORMFIT berechnet wurden, für verschiedene Temperaturen grafisch veranschaulicht. Zeigen die Berechnungen der Varianz σ (vgl. Tab. 3.9.) Werte < 1 , die physikalisch nicht sinnvoll sind (s. dazu Diskussion unter 2.2.2.), so wurden keine Verteilungskurven dargestellt.

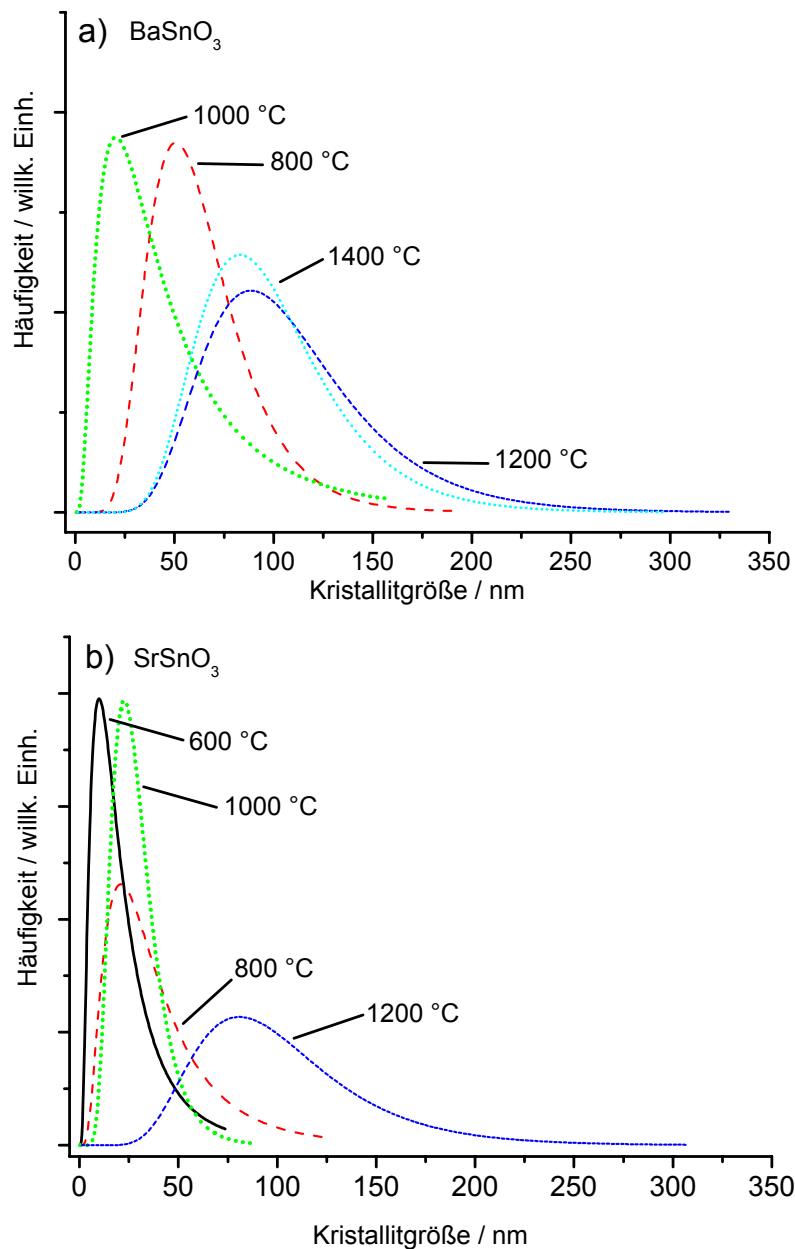


Abb. 3.11. a) und b) Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für verschiedene Temperaturen (Acetat-Route)

Wie quantitative Berechnungen mit TOPAS verdeutlichen (s. detaillierte Betrachtungen unter 3.3.1.4.2), zeigt die Ba-Phase im Gegensatz zur Sr-Phase eine mehr bimodale Kristallitgrößenverteilung. Mit Hilfe des Programms TOPAS ist es möglich, die Peakform der Zielphasen so zu differenzieren, dass über die Peakfläche und die Anpassung ein Teil einem „grobkristallinen“ Anteil und der Rest einem „feinkristallinen“ Anteil zugerechnet wird. Konkret bedeutet dies, dass, wenn kleinere Kristallite vorliegen, die Peakbasis verbreitert ist, und umgekehrt deuten scharfe schmale Peaks auf größere Kristallite hin. Dieser der Anpassung zugrunde liegende Gedankengang ist in Abbildung 3.12. ausgedrückt.

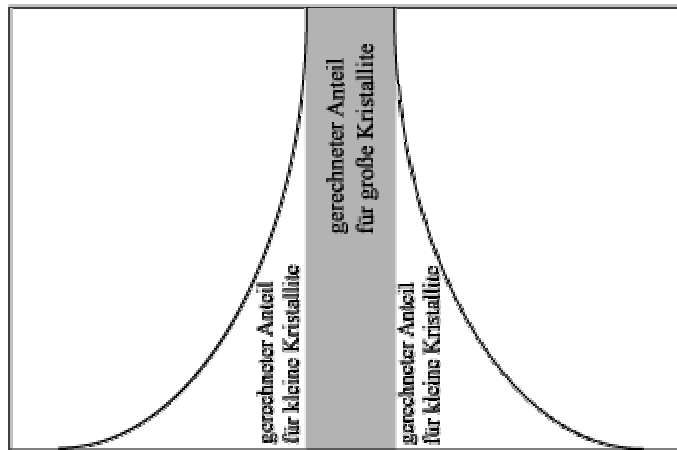


Abb. 3.12. Schematische Darstellung bzgl. der Berechnung von kleinen und großen Kristallit-Anteilen über die Peakform

Für BaSnO_3 konnte ein feinkristalliner Anteil je nach Temperatur zwischen 20 und 30 % ermittelt werden, wohingegen der berechnete feinkristalline Anteil bei SrSnO_3 vernachlässigbar ist. Auf die Entwicklung der Kristallitgrößen bezogen ist es also möglich, dass bezüglich ihrer Größenverteilung monomodal vorliegende Kristallite durch weitere Energiezufuhr in ihrer Größe zunehmen (im Falle von SrSnO_3). Eine mehr bimodale Größenverteilung (hier bei BaSnO_3) verursacht ein geringeres bzw. langsames Wachstum der Kristallite. Die Kristallite von BaSnO_3 können nur durch noch größere Energiezufuhr (Kalzinationstemperatur $> 1400\text{ °C}$) an die Größe der Sr-Phase herankommen.

Diese Beobachtung stützt ferner einen physikalisch-chemischen Grundsatz, dass kleinere Ionen (hier Sr^{2+}) im Vergleich zu größeren Ionen (Ba^{2+}) schneller diffundieren, d. h. sie sind beim Stofftransport im Vorteil.

Hinsichtlich der Verzerrung ϵ ist der normale Trend zu erkennen, dass mit zunehmender Herstellungstemperatur der Grad der Verzerrung sukzessive kleiner wird. Die Begründung liegt im mit steigender Temperatur zunehmenden Ordnungsgrad des Kristallgitters. Gleichmaßen hierzu verhalten sich die Werte der Zellparameter, die mit zunehmender Kalzinationstemperatur eine Verkleinerung des Zellvolumens zeigen. Hier heilen Gitterfehler (z. B. Fehlstellen) aus, die Folge ist ein Schrumpfen des Volumens. Bestimmte Schwankungen in den Werten liegen im Rahmen des Fehlers in der Verfeinerung der Reflexe mit FORMFIT, vergewertet man sich, dass in die Berechnung des Zellvolumens die dritte Potenz des Gitterparameters a eingeht.

3.3.1.4.2 Phasenquantifizierung

Was qualitativ bereits im Diffraktogramm unter Abschnitt 3.3.1.3. gezeigt wurde, wird mittels TOPAS-Verfeinerung und der damit möglichen Ziel- und

Fremdphasenquantifizierung verdeutlicht (vgl. Abbildungen 3.13. a) und b)). Die Karbonatphase wird bei Ba- und SrSnO_3 zwar in unterschiedlichen Mengen bei der Reaktion gebildet, doch der Abbau mit zunehmender Temperatur geht sukzessive vonstatten (vgl. DTA-TG-Daten, Kapitel 3.3.1.1.). SnO_2 hingegen wird bei der Ba-Phase in größeren Mengen gebildet, bei der Sr-Phase vernachlässigbar. Markant sind ferner das Auftreten und die Menge der Orthophase. Im Falle von BaSnO_3 tritt sie erst bei 1000 °C auf und verschwindet schon wieder bei 1200 °C ; bei SrSnO_3 ist sie schon bei 600 °C in signifikanten Anteilen anwesend und verschwindet auch nicht bei der höchsten Kalzinationstemperatur von 1400 °C . Die Tatsache, dass beim Sr-Produkt gänzlich SnO_2 abwesend ist, aber Karbonat vorhanden, lässt den Schluss zu, dass dadurch von Beginn an auch die Sr-reichere Fremdphase gebildet wird, wobei bei BaSnO_3 erst bei einer Temperatur von 800 °C ein Karbonatüberschuss im Verhältnis zu SnO_2 herrscht und dadurch die Orthophase entsteht. Mit diesen Untersuchungen werden die Behauptung des Abschnittes 3.3.1.3. und die Gleichung 1 b gestützt. Sr im „Überschuss“ (in Form von SrCO_3) bildet sowohl die 2:1- als auch die 1:1-Phase. Wie die thermoanalytischen Daten (vgl. Abbildung 3.2.) von SrCO_3 zeigen, zersetzt sich das Karbonat später als BaCO_3 . Diese Eigenschaft stützt damit ebenfalls die o. g. Behauptungen.

Interessant wird damit, dass BaSnO_3 bei niedrigen Temperaturen gebildet wird, aber die Orthophase später entsteht und nicht sehr lange existent ist. SrSnO_3 tritt bei vergleichbaren Temperaturen wie BaSnO_3 erstmals auf, Sr_2SnO_4 besitzt aber eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität, die im Zusammenhang mit dem Vorhandensein von SrO - gebildet aus SrCO_3 - steht. Solange SrO vorhanden ist, kann es mit bereits gebildetem SrSnO_3 die Orthophase bilden. Die Alternative (wie nachfolgende Methoden zeigen) besteht darin, dass SrO (im „Überschuss“) mit SnO_2 bei entsprechend hohen Prozesstemperaturen Sr_2SnO_4 bildet. Die „Umwandlung“ von Sr_2SnO_4 beginnt erst bei 1400 °C , wie der sinkende Anteil verdeutlicht, eine noch höhere Prozesstemperatur ist notwendig.

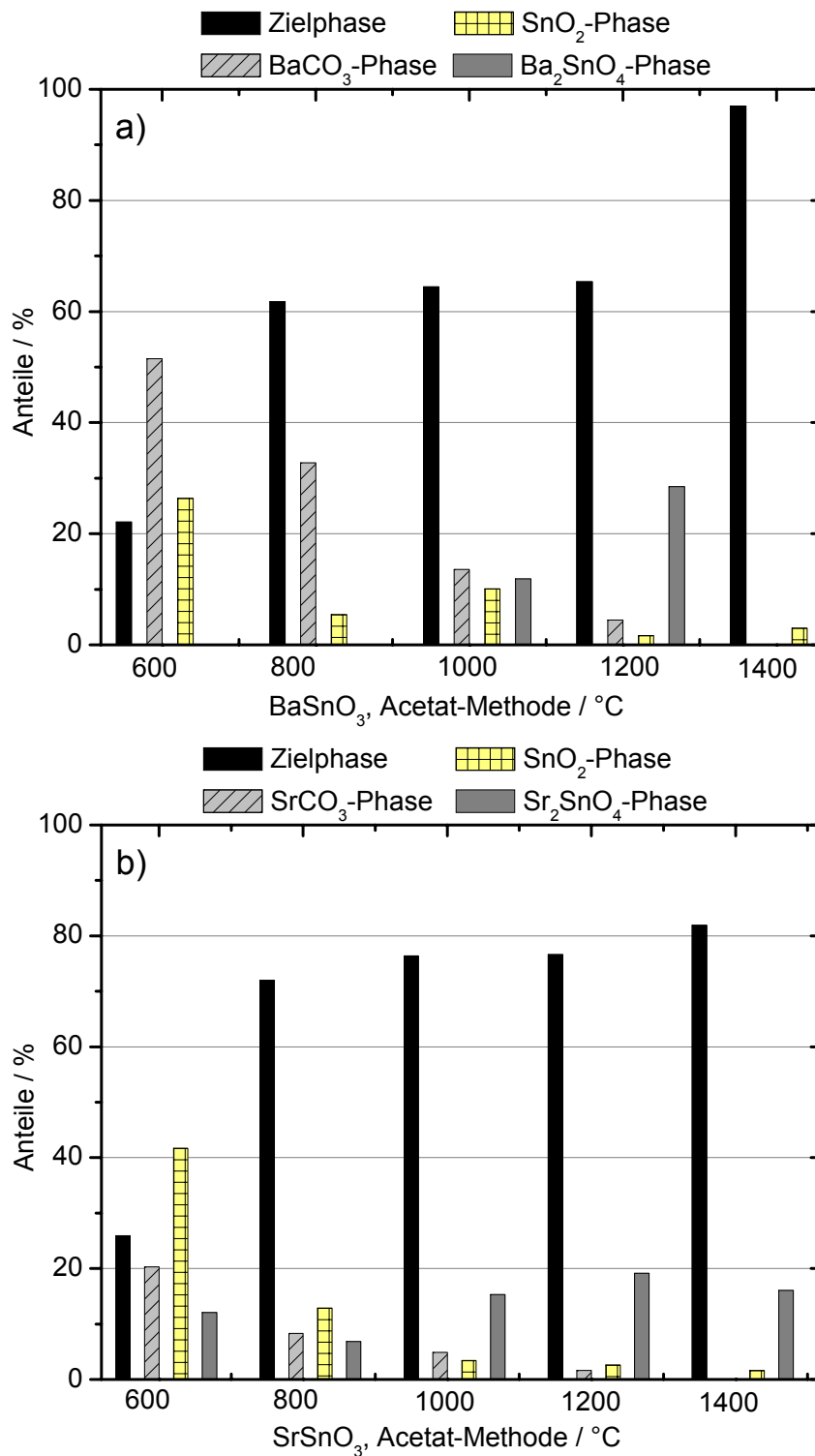


Abb. 3.13. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der Acetat-Methode

3.3.1.5 Zusammenfassung der Acetat-Route

Diese Methode zeigt, dass das Verhalten der Vorstufe und das entstehende Produkt sehr stark von der Art des Lösungs-/Fällungsmittels bzw. des im Precursor vorhandenen organischen Restes beeinflusst werden. Beim thermischen Abbau und dem Übergang in die kristalline

Zielphase spielen karbonatische Phasen und deren Zersetzungsprodukte (MO) eine Rolle. Die mit der FTIR-Spektroskopie gezeigten Eigenschaften im Hinblick auf die CO₂-Adsorbierung an Oberflächenterminierungen ist ein Verhalten, das auch bei Proben der folgenden Methoden zu sehen ist. Ein Überblick zum Auftreten der Orthophase (vor allem bei den Sr-Proben) und den besonderen Eigenschaften wird in Kapitel 3.3.7. in Form einer Schemazeichnung gegeben. Die maximalen Kristallitgrößen liegen im Bereich der Nanoskalinität, wobei die Pulver zusätzlich mit elektronenoptischen Messmethoden (Agglomerate) charakterisiert werden müssen. Obwohl die Methode ihre Nachteile im Auftreten größerer Mengen Fremdphasen hat, liegt der Vorteil vor allem im einfachen und damit schnellen Syntheseweg. Aus diesem Grund wurde für Untersuchungen im Hinblick auf die Anwendung als Hochleistungswerkstoff die Acetat-Methode zur Herstellung substituierter Erdalkalistannatkeramiken eingesetzt (vgl. Kapitel 3.4.).

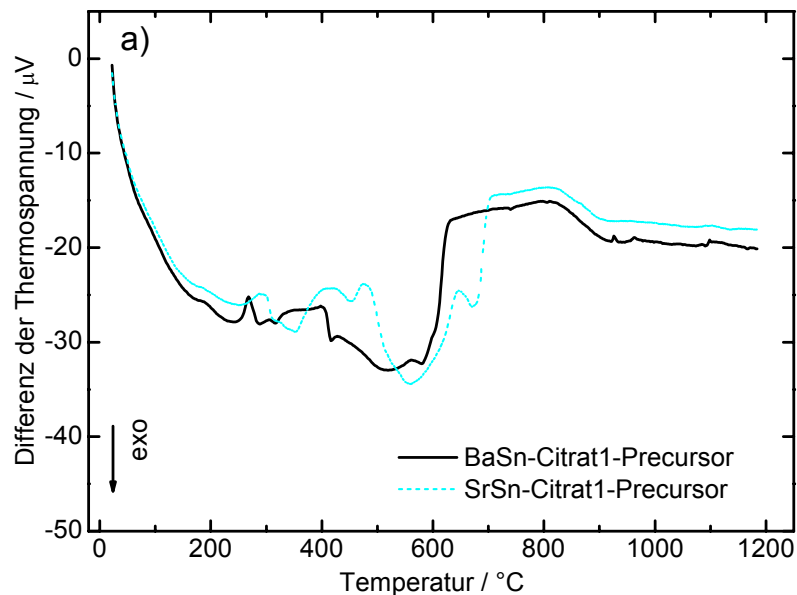
3.3.2 CITRAT1-ROUTE

3.3.2.1 Thermisches Verhalten

Die zahlreichen Peaks spiegeln das komplexe thermische Verhalten dieser Vorstufen wider (Abbildung 3.14. a)). Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Vorgänge des Sr-Precursors im Vergleich zur Ba-Vorstufe nahezu parallel ablaufen, diese jedoch um wenige Zehnergrad später vonstatten gehen. Der erste Schritt läuft bis zu einer Temperatur von 250 (bei Ba) und ca. 300 °C (bei Sr) ab und steht im Zusammenhang mit dem Verlust von H₂O und weniger stark gebundenen CO₂-haltigen Komponenten, die aus dem System vollständig ausgasen. Bei dieser Temperatur tritt eine Umlagerung bzw. Zersetzung in der Struktur auf, was die jeweils kleinen Peaks erklären. Da auch diese Syntheseart in wässrigem Milieu durchgeführt wird, liegen bei diesen Temperaturen nur noch stärker in die Precursorstruktur gebundene OH- und kohlenstoffhaltige Komponenten vor. Das weitere Verbrennen und Zersetzen von Organik und weitere Reaktionen liegen im Temperaturbereich zwischen 320 und 400 °C (Ba) bzw. 350 und 500 °C (Sr) vor. Das Einsetzen eines Prozesses, den man der Bildung der Zielphase zuordnen kann, ist zeitlich bzw. thermisch gesehen bei den Phasen umgekehrt. Der steile Anstieg startet beim Sr-Citrat1-Precursor bei ca. 570 °C, beim Ba-Citrat1-Precursor bei ca. 600 °C. Dies hängt mit dem etwas schnelleren Transport der Sr²⁺-Ionen im Vergleich zu den Ba²⁺-Ionen zusammen. Allerdings geht der Ordnungsvorgang beim Sr nicht kontinuierlich vonstatten, was der Einbruch bei ca. 700 °C anzeigt. Wie es auch bei der Acetat-Methode zu beobachten ist, liegt noch Karbonat als Phase mit organischen Anteilen vor, das bei beiden Vorstufen ab einer Temperatur von rund 850 °C nach und nach

abgebaut wird, d. h. sich zu MO und CO₂ zersetzt, wobei dies durch kleine Peaks in der Kurve zu erkennen ist.

Die Parallelen im thermischen Verhalten beider Precursoren sind auch in der TG deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 3.14. b)). Die Sprünge in der Massendifferenz im Falle des Sr-Precursors sind ebenso zu etwas höheren Temperaturen verschoben. Der Massenverlust vollzieht sich bei beiden Präparaten grob gesehen in vier Stufen. Die erste Stufe erstreckt sich bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C und geht über in einen weniger ausgeprägten Massenverlust, der mit den Umstrukturierungen in den Precursoren korrespondiert. Er reicht bis zu einer Temperatur von ca. 620 °C (Ba) bzw. ca. 700 °C (Sr). Von hier an machen sich die möglichen Ordnungsvorgänge auch in der Massendifferenz bemerkbar. Signifikante Abbau- und Verbrennungsprozesse liegen nicht mehr vor, die einen größeren Verlust nach sich ziehen. Lediglich oberhalb ca. 900 bis 1000 °C sinkt die TG-Kurve noch schwach ab, was mit der vollständigen Zersetzung der Karbonatphasen zu tun hat.



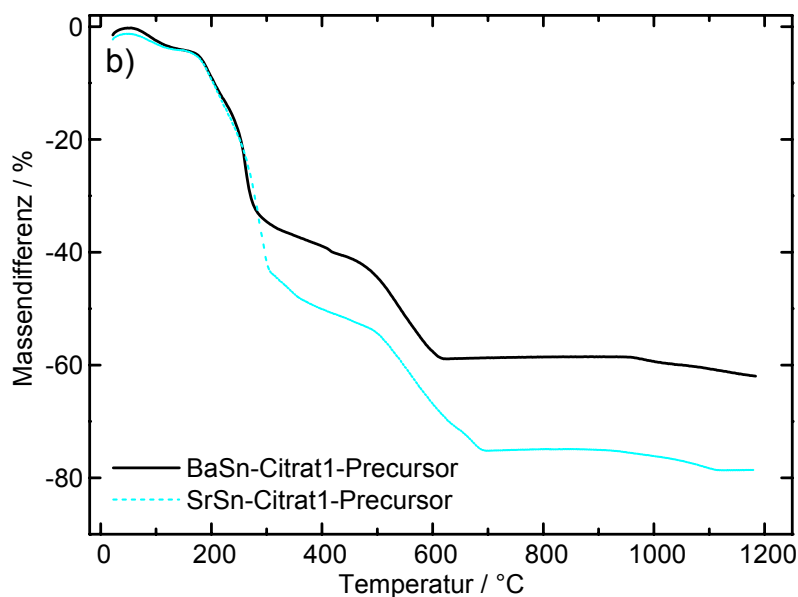


Abb. 3.14. a) DTA des Ba- und SrSn-Citrat1-Precursors, b) TG

3.3.2.2 IR-Spektroskopie

Sowohl die Vorstufen als auch die bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Pulver wurden mit FTIR-Spektroskopie analysiert. Im Falle des Citrat1-Precursors wurden die Spektren der bei dieser Synthese eingesetzten Zitronensäure zum Vergleich gemessen. Die anderen Edukte (z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$) ebenfalls zu untersuchen, ist nicht sinnvoll, da sie zum einen anorganischen Charakter haben sowie wasserlöslich sind und zum anderen von der Zitronensäure bei der Analyse überprägt werden. Die Spektren von Ba- und SrSn-Citrat1 sind in den Abbildungen 3.15. bzw. 3.16. dargestellt.

Obwohl das Spektrum der Zitronensäure im Bereich zwischen 1750 und ca. 700 cm^{-1} viele zusätzlich kleinere Banden aufweist, kann trotzdem von auffälligen Übereinstimmungen mit den Precursoren gesprochen werden. Der recht scharfe Peak bei ca. 3500 cm^{-1} ist OH-Banden der Carboxylat-Gruppen bzw. Kristallwasser zuzuordnen, das jedoch beim SrSn-Precursor nicht vorhanden ist. Im Bereich von 1750 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} treten typische Banden der Karbonsäuren (z. B. COO^- -Banden) hervor. Mehrere scharfe Peaks zwischen 1350 und 800 cm^{-1} sind Schwingungen von Alkyl- bzw. CH_2 -Gruppen zuzuordnen.

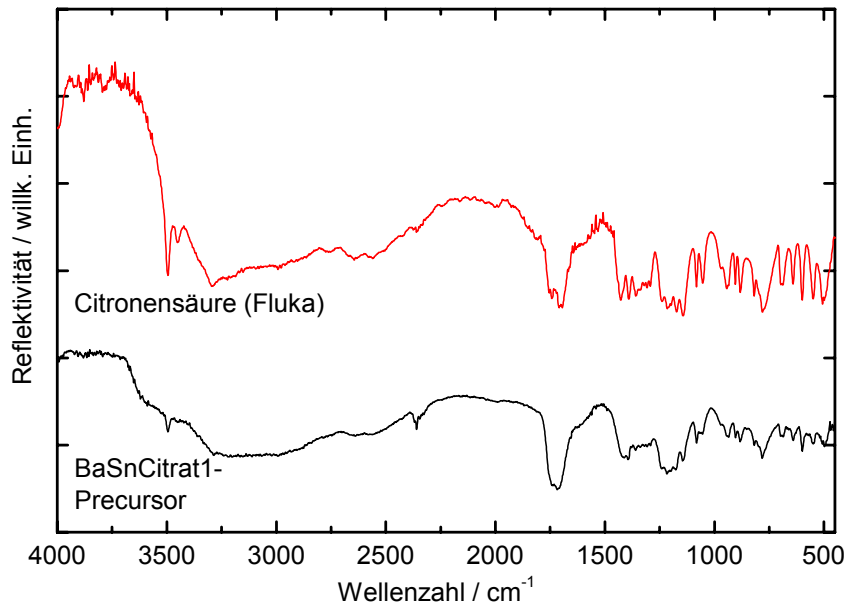


Abb. 3.15. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des BaSn-Citrat1-Precursors

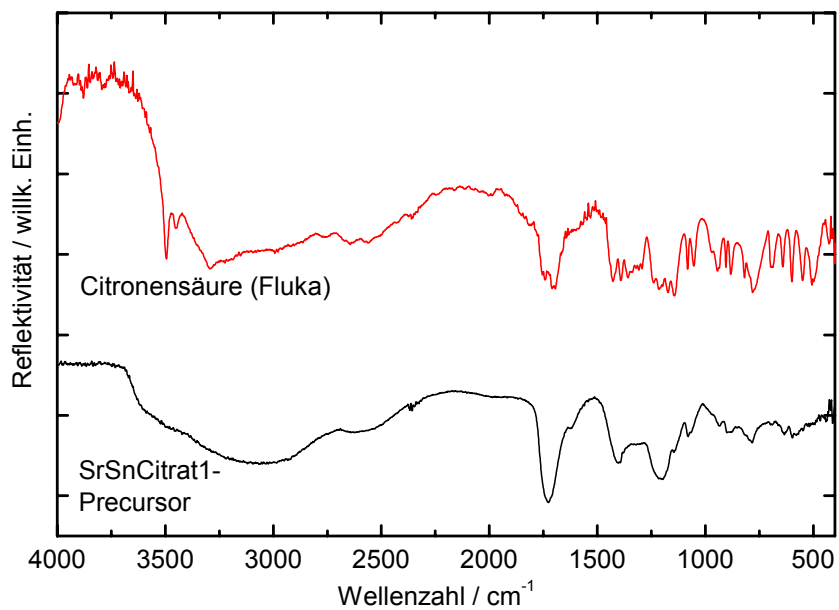


Abb. 3.16. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des SrSn-Citrat1-Precursors

Die Abbildungen 3.17. und 3.18. zeigen die Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Proben von Ba- und SrSnO_3 .

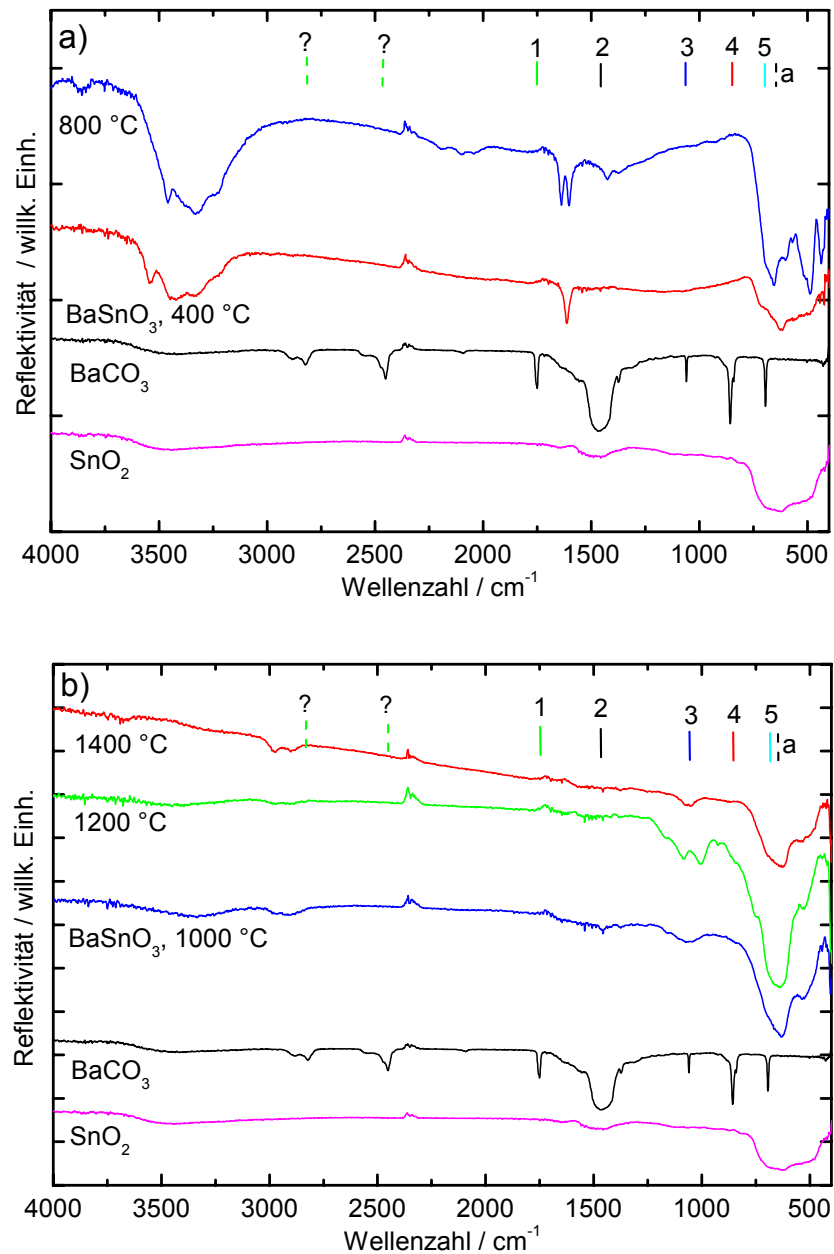


Abb. 3.17. a) und b) FTIR-Spektren von BaSnO₃, Citrat1-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

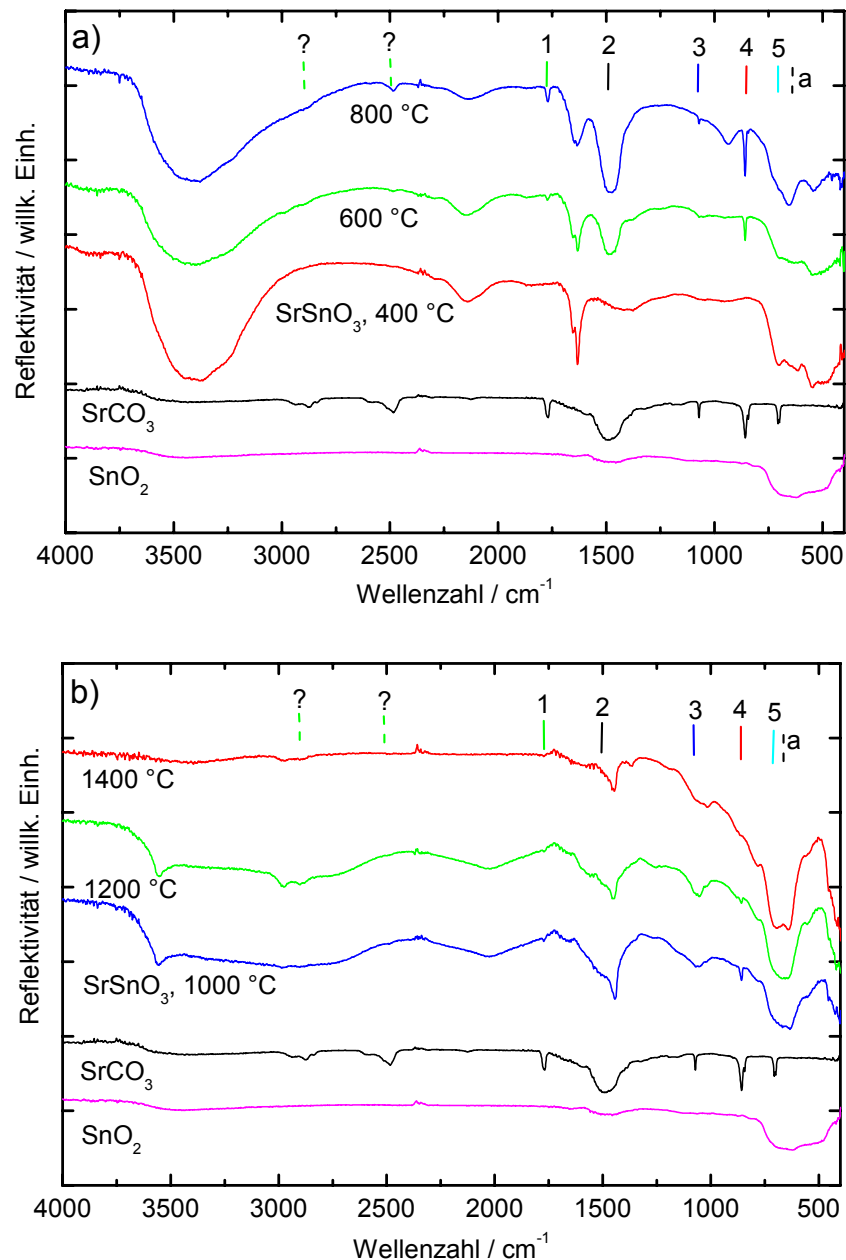


Abb. 3.18. a) und b) FTIR-Spektren von SrSnO₃, Citrat1-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

Parallelen mit Spektren in der Literatur und mit Messungen anderer Proben sind festzustellen. Zu identifizieren sind neben den Karbonatbanden die M-O-Schwingungen im unteren Wellenzahlbereich kleiner 1000 cm⁻¹. In den o. g. Spektren sind bei SrSnO₃ stärkere CO₃²⁻-Banden zu sehen als bei BaSnO₃, was die stärkere Affinität der SrO-Terminierungen zu Luft-CO₂ und die damit verstärkte Bildung von SrCO₃ zeigt. Zu beobachten ist bei den hoch kalzinierten Proben eine Peakverbreiterung, insbesondere im Falle des Peaks Nummer 2. Zusätzliche Peaks treten bei den 400- bis 800 °C-Proben bei SrSnO₃ bzw. bei den 400- und 800 °C-Proben bei BaSnO₃ im Bereich von 1630 cm⁻¹ auf. Eine Vermutung ist, dass es sich z.

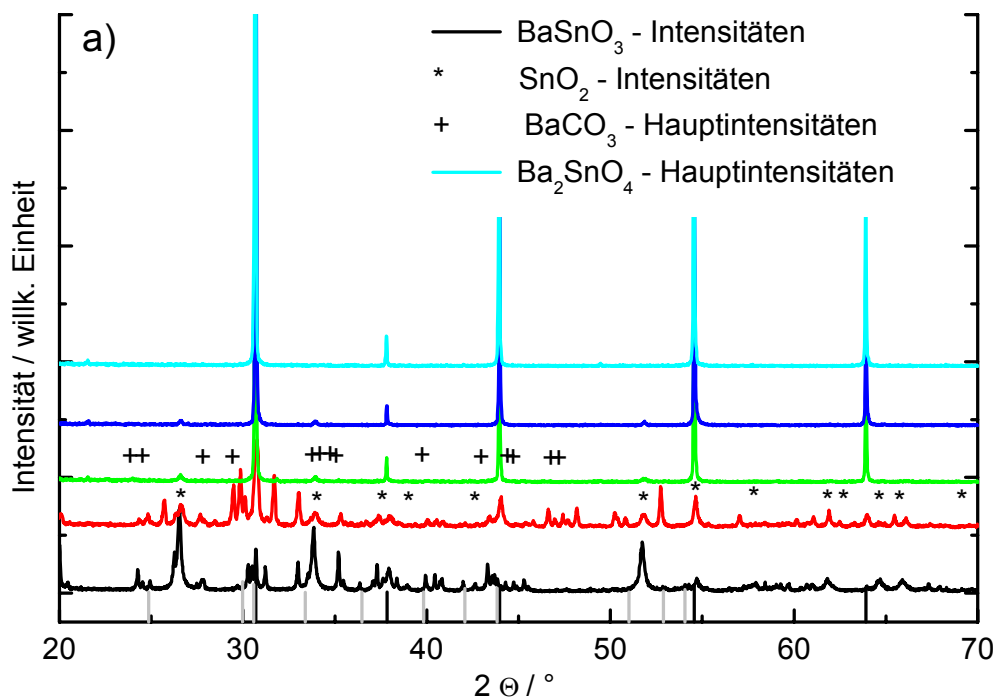
T. um adsorbierte Luftfeuchtigkeit handelt, was auch von Poth beobachtet wurde¹⁶. Eine zweite Annahme ist, dass es sich um Reste des Citrat-Komplexes, z. B. R-COO⁻ oder eine spezielle Karbonatspezies, handelt, die eine verhältnismäßig hohe thermische Stabilität haben. Die dritte Möglichkeit liegt bei Molekülen mit Bindungen zu Cl-Atomen, die intensive Banden bei ca. 3500 cm⁻¹ und zwischen 1300 und 1700 cm⁻¹ besitzen, jedoch wie im Precursor von organischen Bestandteilen deutlich überlagert werden. Die Temperaturgrenze, ab der alle vermuteten Banden nahezu verschwinden, liegt oberhalb von 800 °C, wie die FTIR-Spektren in den Abbildungen 3.17. a) und 3.18. a) zeigen. Eine breite OH-Bande im Bereich 3400 cm⁻¹ ist für beide Proben – bei SrSnO₃ etwas ausgeprägter und breiter - von 400 bis teilweise 1200 °C zu erkennen, die durch Hydroxide entsteht, welche sich an SrO- bzw. auch BaO-Oberflächenterritorien bilden können. Diese Hydroxide werden jedoch auch aufgrund von Resten aus dem Precursor gebildet. Grundsätzlich lässt sich mittels FTIR-Messungen nicht zwischen bereits in der Probe vorhandenem OH oder H₂O bzw. adsorbierten OH-Molekülen aus der Luft unterscheiden.

3.3.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Abbildungen 3.19. a) und b) zeigen die Röntgenbeugungsdaten der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Ba- bzw. SrSnO₃-Proben. Bei einer Temperatur von 600 °C treten Reflexe der Zielphase mit kleiner Intensität auf, jedoch liegen vorwiegend SnO₂ und Karbonat sowie eine Phase vor, die hier nicht in Form von Vergleichsdaten aufgeführt ist. Durch einen Vergleich mit der PDF-Datenbank zeigt sich, dass es sich um Ba- bzw. SrCl₂·xH₂O handelt, welches bei 600 und 800 °C noch in geringen Konzentrationen in der Probe vorhanden ist. Mit steigender Temperatur wird zunehmend mehr Zielphase unter gleichzeitigem Abbau der Nebenphasen (und der Erdalkalichloride) gebildet. Chlor entweicht in Form von gasförmiger HCl, gebildet aus Kristallwasser plus Chlorid, aus der Probe. Im Falle von BaSnO₃ liegt ein qualitativ phasenreines Produkt ab einer Prozesstemperatur von rund 1000 °C vor. Im Gegensatz dazu steht SrSnO₃, das bis zu einer Kalzinationstemperatur von 1200 °C zusammen mit Sr₂SnO₄, der Orthophase, auftritt. Wie andere Methoden in den folgenden Kapiteln zeigen, wird durch ein größeres Verhältnis von SrCO₃ zu SnO₂, wenn auch in teilweise geringerem Ausmaße, aufgrund der Bildung von reaktivem SrO konkurrierend zur 1:1-Phase das Auftreten der Orthophase begünstigt. Dieser Effekt hängt u. a. mit dem besseren Diffusionsvermögen der Sr²⁺-Ionen zusammen. Wie die Beugungsdaten belegen, gewinnt die 2:1-Phase zu höheren Temperaturen sogar an Intensität. Erst bei 1400 °C wird diese „umgewandelt“ (vgl. Gleichung 1b unter 3.3.1.3.), und es liegt schließlich nur

noch reines SrSnO_3 vor. In geringer Intensität sind auch die kleinen Reflexe (221), (310), (311), (222), (320), (321) usw. teilweise zu erkennen, die sich aber erst bei Hochtemperaturproben ausbilden. Diese strukturelle Eigenschaft von SrSnO_3 wird auch von anderen Autoren, z. B. Pfaff (2000), beobachtet⁶⁹ und ist damit ein Indiz, dass eine "verdoppelte" (= Verachtfachung) kubische Zelle vorliegt.

Diese Fällungsreaktion zeigt sich insbesondere für die Präparation von BaSnO_3 als gut geeignet. Für SrSnO_3 ist sie anwendbar, wenngleich höhere Temperaturen für ein phasenreines Produkt – ohne Orthophase – notwendig sind.



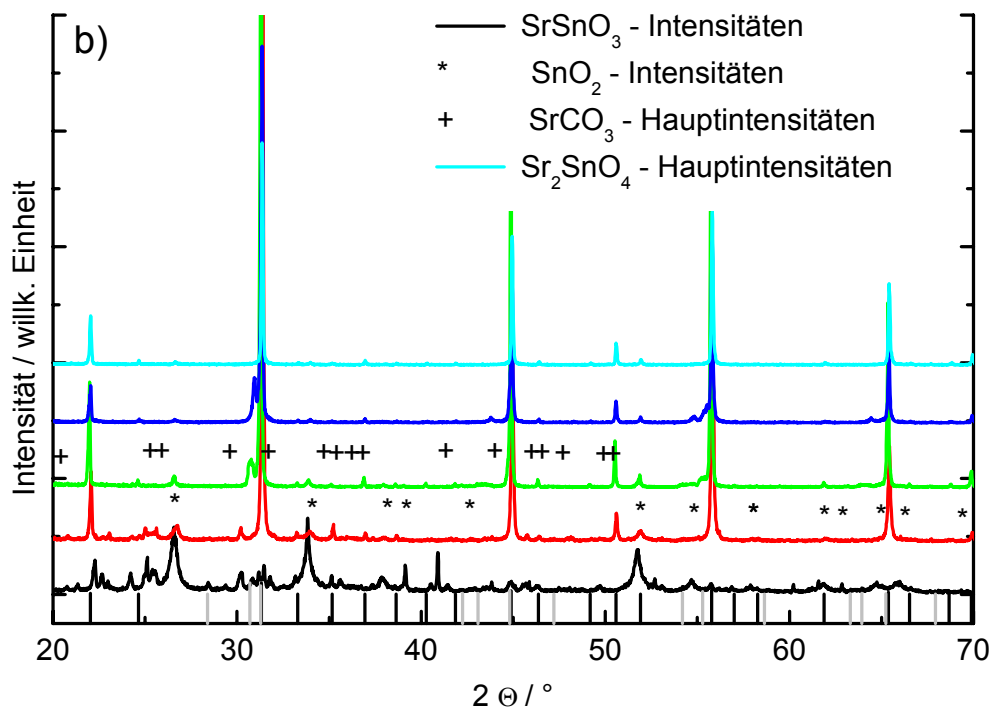


Abb. 3.19. a) und b) Diffraktogramme der Proben der Citrat1-Route. a) BaSnO₃, b) SrSnO₃, jeweils 600, 800, 1000, 1200 und 1400 (1300 bei BaSnO₃) von unten nach oben

3.3.2.4 Phasenanalyse

3.3.2.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

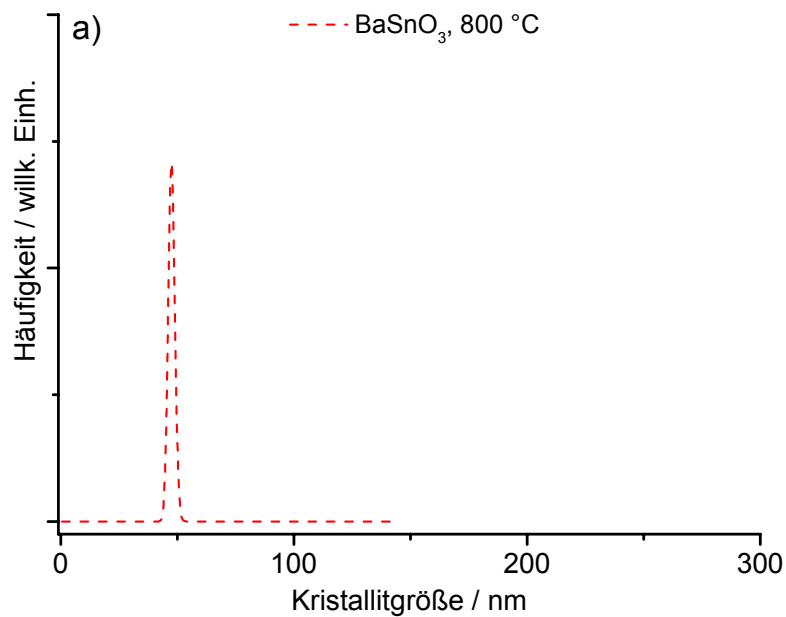
Bei der Betrachtung der Kristallitgrößenentwicklung (Tab. 3.20. und Abb. 3.21. a) und b)) zeigt sich, dass die Pulver beider Probenserien bereits bei 1000 °C die Maximalgröße des LaB₆-Standards überschreiten. Eine Erklärung bietet sich durch die Interpretation der Verteilungsbreite σ der BaSnO₃-Probe. Sie ist bereits bei 800 °C nahe 1, was bedeutet, dass fast ausschließlich Kristallite der angegebenen Größe vorliegen und wenige kleinere Kristallite. Auf die Entwicklung bezogen heißt dies, dass mit zunehmender Prozesstemperatur (ab 1000 °C) die Größe der Kristallite stark ansteigt. Die gesamte Energie fließt in das Wachstum der bereits vorliegenden größeren. Bezüglich σ zeigt sich für SrSnO₃ ein etwas anderes Bild, da die Varianz insbesondere bei der 1200 °C-Probe eine breite Verteilung zeigt. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu BaSnO₃ bei dieser Temperatur neben den großen Kristalliten auch noch mehr kleinere Kristallite im Pulver vorliegen. Dieser Effekt ist auf das Vorhandensein der Orthophase bei den Sr-Proben (und letztlich auf mehr SrO aus SrCl₂ und SrCO₃) zurückzuführen, die zu höheren Temperaturen zu Gunsten der Zielphase „umgewandelt“ wird. Sie kann in erster Linie kleinere Kristallite als die bereits anwesenden 1:1-Phasen bilden.

Die Werte der Verzerrung ϵ ergeben für BaSnO₃ keine interpretierbaren Ergebnisse. Für

SrSnO_3 zeigen sich ebenso kaum signifikante Unterschiede hinsichtlich der Berechnungen für e . Die Zellvolumina differieren ebenso nur geringfügig im Verlauf der Kalzinationsschritte, was damit den normalen Trend widerspiegelt.

Tab. 3.20. Berechnete Phasenparameter der Citrat1-Proben. Kursiv gedruckte Angaben sind angenommene Größen

BaSnO_3	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D_v / nm	σ $\langle D_v \rangle$	Verzerrung e / %	Zellvolumen / \AA^3
800 °C	38	2	48	1,03	0,000	69,65
1000 °C	<i>300</i>	 	938	1,0	0,000	69,76
1200 °C	<i>300</i>	 	 	1,0	0,000	69,80
SrSnO₃						
600 °C	 	 	 	 	 	525,6
800 °C	 	 	 	 	 	524,8
1000 °C	<i>300</i>	 	 	 	 	525,2
1200 °C	<i>300</i>	 	 	1,61	0,038	525,0
1400 °C	<i>300</i>	 	 	 	0,043	525,3



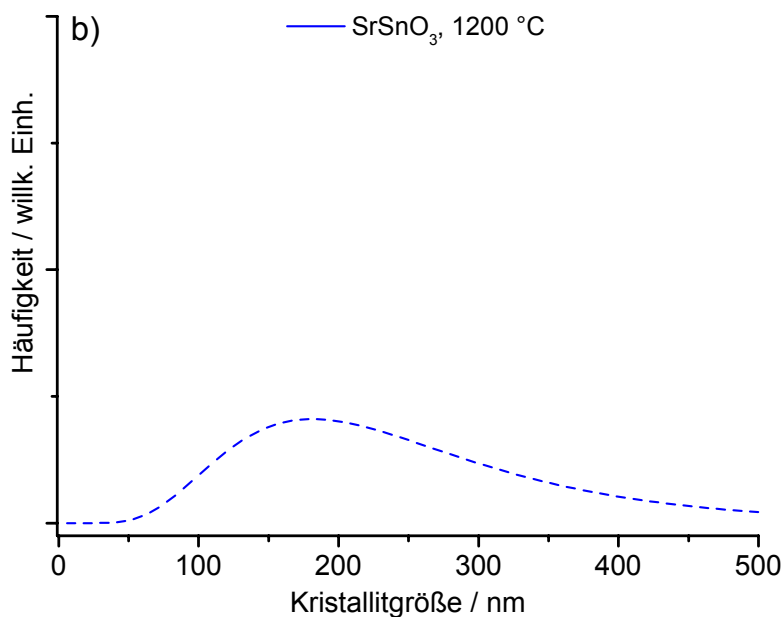


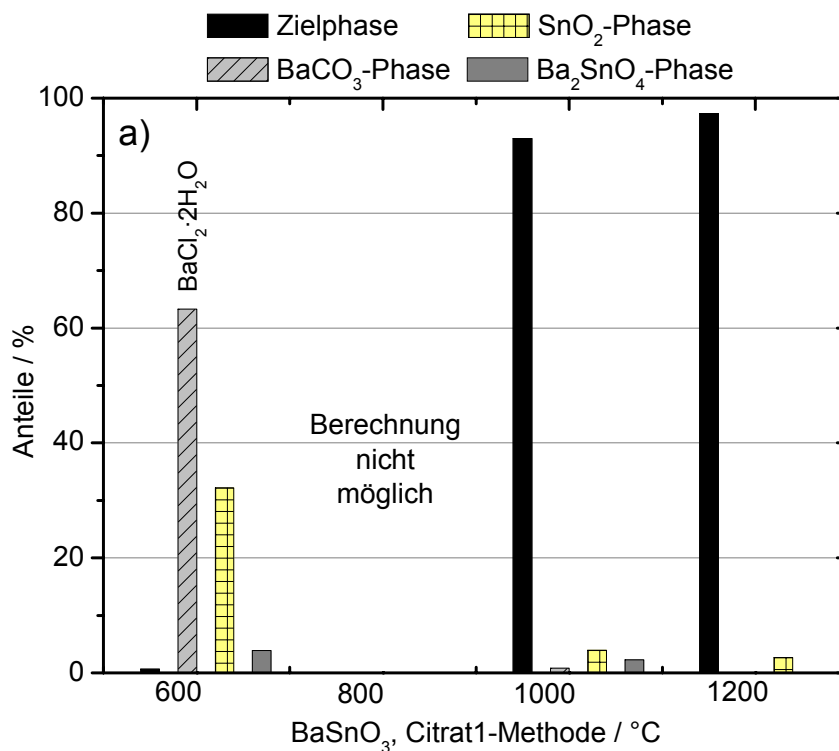
Abb. 3.21. a) und b) Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für verschiedene Temperaturen (Citrat1-Route)

3.3.2.4.2 Phasenquantifizierung

Ein klareres Bild bezüglich der Phasenreinheit zeigt sich bei der quantitativen Phasenanalyse. Die Histogramme in Abb. 3.22. a) und b) zeigen die prozentualen Anteile aller mit dem Programm TOPAS berechneten Phasen. Der Anteil der Zielphasen erreicht sukzessive mit zunehmender Kalzinationstemperatur nahezu einen Anteil von 100 %. Für die 600 °C Probe konnte kein BaCO₃ mit TOPAS angepasst werden. Stattdessen handelt es sich vollständig um die Phase BaCl₂·2H₂O, die einen beträchtlichen Anteil von mehr als 60 % ausmacht. Die Zielphase ist bei der geringsten Kalzinationstemperatur noch nicht auskristallisiert. Erst ab der nächst höheren Temperatur von 800 °C erscheint sie, während die Chlorid-Phase in eine kristallwasserfreie Phase umgewandelt wird. Die Reflexe bei 2Θ ca. 29, 31 und 33 ° konnten nicht exakt mit Standard-PDF-Daten zur Übereinstimmung gebracht werden. Unter Zuhilfenahme des Programms EVA (Fa. Bruker) konnte jedoch eine recht gute Übereinstimmung zu einer außergewöhnlichen Cl-Phase, Ba₄OCl₆, gefunden werden. Insgesamt ist bei BaSnO₃-Proben der Anteil an Fremdphasen zu hohen Temperaturen vernachlässigbar. Ein etwas anderes Bild zeigt sich bei den SrSnO₃-Pulvern, in denen bei 600 und 800 °C eine Karbonatphase bestimmt werden kann, die dann mit zunehmender Temperatur zum Nachteil der 1:1-Phase mit SnO₂ die Orthophase bildet. Auffällig ist, dass sich ihr Anteil bei 1200 °C erhöht und der Prozentsatz des Zielprodukts wieder etwas abnimmt. Eine Erklärung liegt darin, dass sich im Verlauf des Heizprozesses aufgrund des höheren Anteils an Sr²⁺-Ionen und des im Verhältnis geringeren Anteils an SnO₂ im

Gesamtsystem das Gleichgewicht mehr in Richtung der 2:1-Phase verschieben kann. Die Kristallisation des 1:1-Produkts wird dadurch thermodynamisch betrachtet etwas behindert. Erst bei 1400 °C kann die Orthophase im Vergleich zur Zielphase in- bzw. metastabil und zu Gunsten von SrSnO_3 umgewandelt werden bzw. kann mit restlichem SnO_2 das Zielprodukt bilden (vgl. Gleichung 1b unter 3.3.1.3. sowie Schema unter 3.3.7.)

Diese und die folgenden Synthesen zeigen, dass jede Methode ihre individuellen Eigenschaften aufweist, was die Bildung bestimmter Nebenphasen betrifft (aber auch die Reihenfolge ihres Auftretens). Eine wichtige Rolle spielt dabei u. a. die Zusammensetzung des Precursors und seiner organischen Bestandteile.



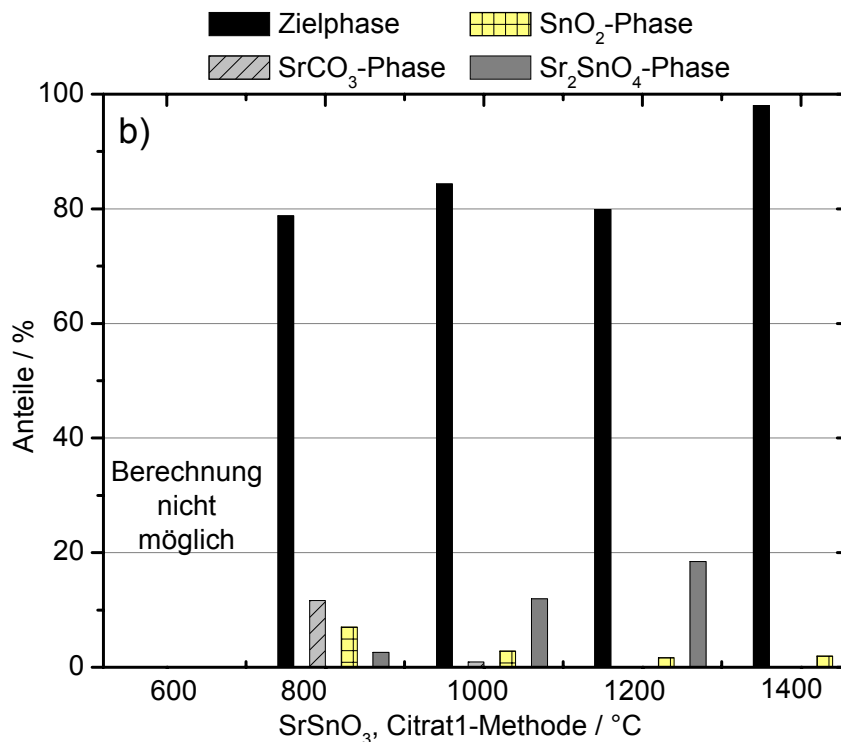


Abb. 3.22. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der Citrat1-Methode. Bei der 600 °C Probe (a) handelt es sich statt um BaCO₃ um BaCl₂·2H₂O

3.3.2.5 Zusammenfassung der Citrat1-Route

Diese Route besitzt ihre Stärken insbesondere in den Kalzinierungseigenschaften des BaSnO₃-Precursors, da trotz des Einsatzes der Organik diese sich bei der Kalzinierung nicht auf ein verstärktes Auftreten von karbonatischen Fremdphasen auswirkt und bereits bei 1000 °C ein nahezu phasenreines Produkt hervorbringt. Eine Begründung für dieses Verhalten liegt im Sn-Reagenz (NH₄)₂SnCl₆, das bei der Kalzinierung des Precursors statt BaCO₃ vorrangig BaCl₂(·xH₂O) entstehen lässt, da freie Cl⁻-Ionen reaktionsfreudiger als CO₃²⁻ sind. Dieses Kalzinierungsverhalten trifft auch auf SrSnO₃ zu. Die Produkte zeigen aber, was bei vielen Synthesen von SrSnO₃ eintritt, eine vorübergehende Bildung der 2:1-Nebenphase, welche eine frühe (bzgl. der Temperatur) vollständige Kristallisation des 1:1-Produkts behindert. Ein ungewöhnliches Kristallitwachstum bereits bei geringeren Temperaturen wird beobachtet, wobei neben dem Auftreten der Orthophase andere Faktoren, wie Fehlen von Fremdphasen und eine enge Verteilungsbreite, eine Rolle spielen. Die Affinität der Probenoberflächen, CO₂ und H₂O aus der Luft zu adsorbieren, kann mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden und ist verstärkt bei niedrig kalzinierten Pulvern zu beobachten. Hierbei spielen zusätzlich Reste des abgebauten Precursors in der Probe eine Rolle, was am Auftreten CO₃²⁻ bzw. OH⁻ spezifischer IR-Banden erkannt werden kann.

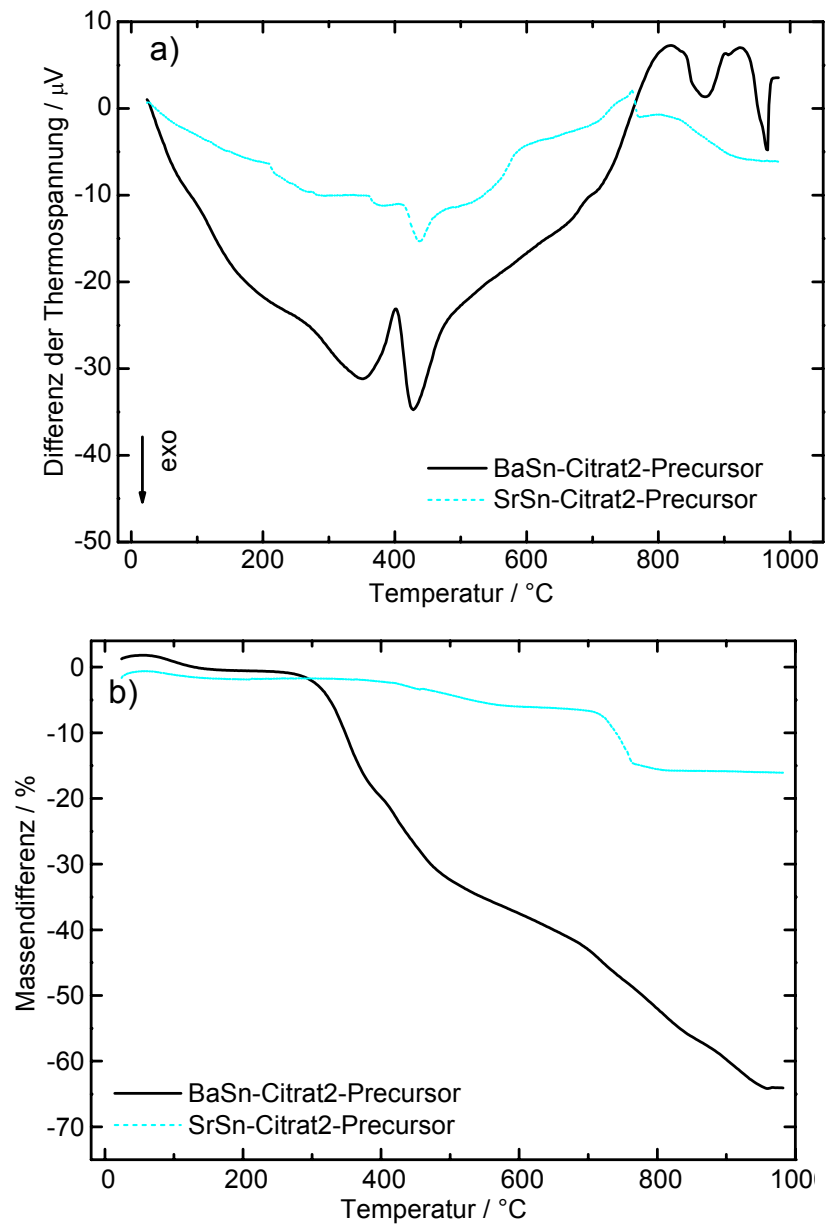
3.3.3 CITRAT2-ROUTE

3.3.3.1 Thermisches Verhalten

Die Abbildungen 3.23. a) und b) zeigen die Plots der thermoanalytischen Daten der Citrat2-Proben. Es sei darauf hingewiesen, dass die Analysen mit Precursoren durchgeführt wurden, die vorab im Muffelofen bei ca. 350 °C pyrolysiert wurden. Diese Vorbehandlung ist notwendig, da bei DTA-TG-Analysen mit frisch synthetisierten Vorstufen die Probesubstanz aus der Quarzglasampulle herauswanderte und verdampfte, sodass die Messungen nicht verwertbar waren.

Das Verhalten beider Precursoren ist durchaus vergleichbar, nur dass die thermischen Charakteristika bei den Sr-Proben bzgl. der Temperatur leicht verschoben sind. Das Verbrennen der organischen und der Verlust der wässrigen Bestandteile des Precursors laufen beim BaSn-Precursor bis ca. 350 °C und beim SrSn-Precursor bis ca. 450 °C ab. Oberhalb dieser Temperaturen können Ordnungs- bzw. Umlagerungsvorgänge abgelesen werden. Dieser Prozess verläuft im Falle der Ba-Probe in zwei Reaktionsschritten ab. Der erneute Peak bei ca. 450 °C deutet auf das restliche Verbrennen bzw. Zersetzen der Organik-Bestandteile hin, was aufgrund der Peaksteilheit als starke Reaktion zu interpretieren ist. Dieser zweite Peak fehlt gänzlich bei der Sr-Probe. Auch die Ordnungsvorgänge können beim Ba-Precursor schneller ablaufen als beim Sr-Precursor, was der steile Anstieg belegt. Die Zersetzung des Karbonats setzt bei SrSnO₃ bei bereits ca. 750 °C ein, bei BaSnO₃ jedoch erst bei etwas mehr als 800 °C.

Der Massenverlust beider Vorstufen lässt sich in zwei bis drei Stufen unterteilen (vgl. Abb. 3.23. b)). Aufgrund der vorangegangenen Pyrolyse bei 350 °C verläuft die TG bis zu dieser Temperatur nahezu horizontal, da leicht flüchtige Bestandteile, wie H₂O, das System bereits verlassen haben. Erst oberhalb davon beginnt mit dem Verbrennen stärker gebundener organischer Bestandteile ein signifikanter Massenverlust, der allerdings im Falle des Sr-Precursor weitgehend schwach ausfällt, was ebenfalls mit der Vorpyrolyse zusammenhängt. Parallel zu den exothermen Reaktionen (s. DTA) ist die Steilheit der Kurve etwas größer, wie im Bereich 400 bis 500 °C bei der Ba-Probe. Bei der Zersetzung der Karbonatphasen ab oberhalb ca. 750 °C (Sr) bzw. größer 800 °C (Ba) fällt die TG-Kurve etwas stärker ab. Markant ist, dass die Ordnungsvorgänge, durch die kaum eine stärkere Massenänderung zu erkennen ist, bei SrSnO₃ bereits ab einer Temperatur von ca. 770 °C einsetzen, hingegen dies im Falle des BaSnO₃ erst ab einer Temperatur von rund 950 °C zu sehen ist (rechter Teil der TG-Kurve).



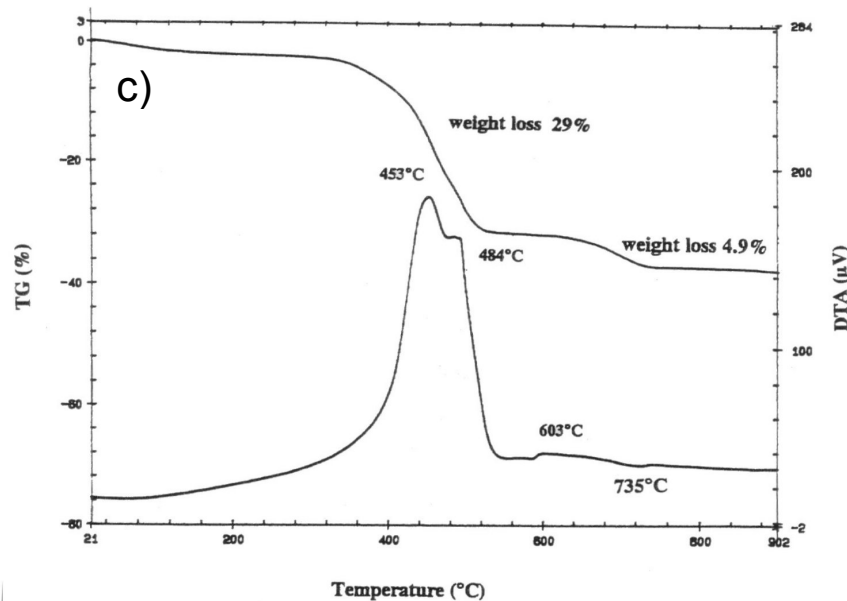


Abb. 3.23. a) und b) DTA des Ba- und SrSn-Citrat2-Precursors, b) TG. Sr-Probe vorpyrolysiert, c) DTA / TG-Daten aus Udawatte 1998⁶⁰

Obwohl diese Methode eine veränderte Route nach Udawatte ist⁶⁰, lassen sich im Vergleich mit den Daten dieser Autoren meist Gemeinsamkeiten erkennen (vgl. Abb. 3.23. c)). Die DTA-Daten zeigen Parallelen des BaSn-Citrat-Precursors mit dem BaSn-Citrat-Komplex bei Udawatte, die exotherme Peaks bei an Luft kalzinierten Proben zwischen 300 und ca. 500 °C identifizieren. Diese Verbrennungs- bzw. Ordnungsvorgänge laufen auch in zwei Schritten ab. Ebenso tritt ein (endothermer) Peak im Bereich um 700 °C auf, den die Autoren mit dem Auftreten und nachfolgender Zersetzung bzw. Reaktion von Karbonat (mit SnO₂) in Verbindung bringen. Ein ähnlicher Kurvenverlauf ist ferner für die TG-Daten zu erkennen, wenngleich der Gesamtgewichtsverlust bei den hier untersuchten Proben aufgrund der vorab durchgeführten Pyrolyse nicht so stark ausfällt.

3.3.3.2 IR-Spektroskopie

Wie bei der Citrat1-Methode wurde bei den Precursoren der Citrat2-Route Zitronensäure als Vergleichsreagenz mit FTIR-Spektroskopie vermessen (Abbildungen 3.24. und 3.25.). Von dem ebenfalls eingesetzten Ethylenglykol wurde aus der Literatur ein Vergleichspektrum zur Untersuchung herangezogen (vgl. Abbildung 3.26.), bei dem sich um eine Flüssigfilm-IR-Messung handelt⁷⁰. Identifizierbar sind die Peaks bei ca. 3500 cm⁻¹, die beim BaSn-Citrat2 mehrfach aufgespalten, bei der Sr-Vorstufe jedoch stark verbreitert sind. Sie sind OH-Banden der Carboxylat-Gruppen bzw. Kristall- oder adsorbiertem H₂O zuzuordnen. Im Bereich von 1750 cm⁻¹ und bei der Ba-Probe zusätzlich bei 1200 cm⁻¹ treten Banden der Karbonsäuren (z. B. COO⁻-Banden) hervor, die teils schwächere, teils stärkere Signale zeigen. Die Peaks bei

ca. 1550 cm^{-1} (Ba) bzw. 1450 cm^{-1} (Sr) treten auch im reinen Ethylenglykol auf und lassen sich als $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe identifizieren. Die Banden im Fingerprint-Bereich ($500 - 900\text{ cm}^{-1}$) sind in ähnlicher Weise im Polymer und im Ethylenglykol-Spektrum zu sehen und weisen auf Signale von CH_2 -Gruppen. Zum Teil lassen sie sich auch als Ba-O / Sr-O- bzw. Sn-O-Schwingungen definieren. Die Bande bei ca. 850 cm^{-1} im Sr-Precursor deutet auf CO_3^{2-} hin, das sich aufgrund der thermischen Vorbehandlung gebildet hat.

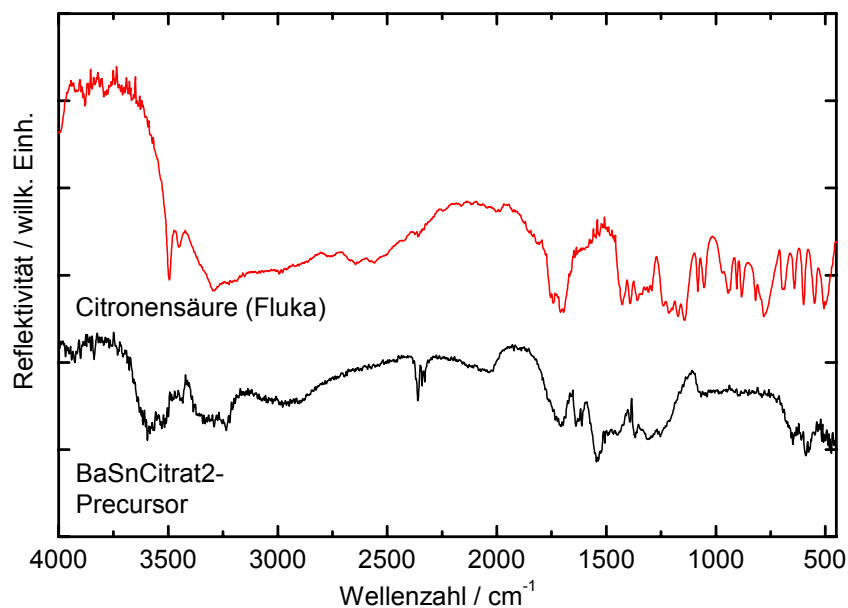


Abb. 3.24. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des BaSn-Citrat2-Precursors

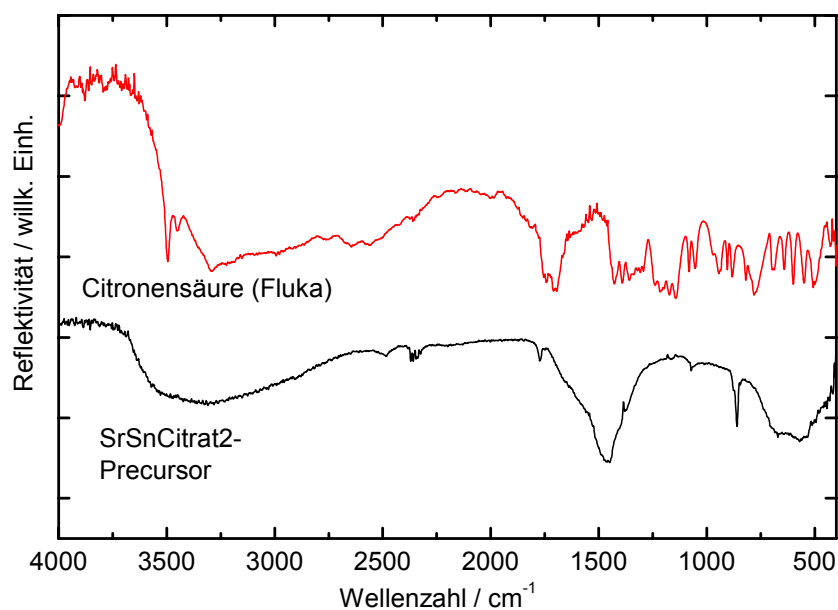


Abb. 3.25. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des SrSn-Citrat2-Precursors

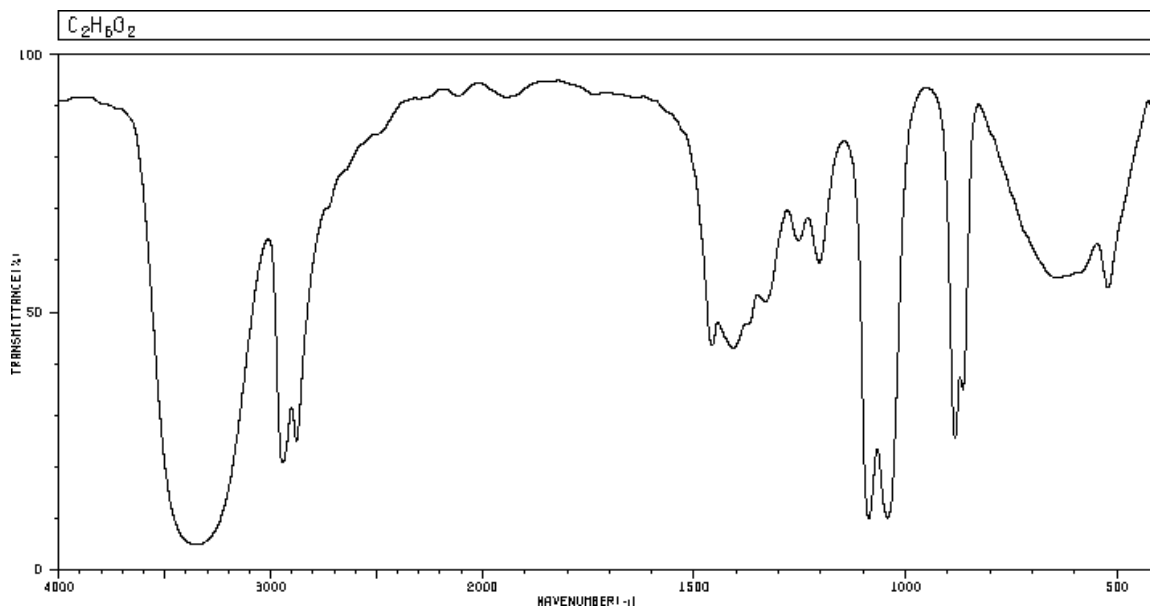


Abb. 3.26. IR-Spektrum von Ethylenglykol, Flüssigfilm⁷⁰

Das Verhalten der bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Proben der Citrat2-Route wurde auch mit FTIR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.27. a) und b) bzw. 3.28. a) und b) dargestellt. Wie in den vorangehenden Methoden zu beobachten ist, zeigen beide Probenreihen bei allen Temperaturen Karbonatbanden (vgl. Nummern 1 – 4). Bei BaSnO_3 werden insbesondere die Signale mit den Nummern 3 und 4 schärfer. Die Schwingungen mit den Nummern 1 und 3 verschwinden bei der bei 1200 °C kalzinierten Probe teilweise. Das Verhalten der SrSnO_3 -Pulver ist etwas differenzierter. Die Bande 1 wird mit zunehmender Kalzinationstemperatur schwächer und verschwindet schließlich. Hingegen zeigen nahezu alle Banden (2, 3 und 5) eine signifikante Verbreiterung zu höheren Temperaturen. Auffällig ist die OH-Bande im Wellenzahlbereich 3500 cm^{-1} , die ähnlich wie bei der Citrat1-Route bei den Sr-Proben stärker auftritt als bei den Ba-Proben. Bei den SrSnO_3 -Proben 1000 und 1200 °C ist ferner eine Verschmälerung dieser Bande zu sehen. Erst bei der bei 1400 °C kalzinierten Probe ist diese Bande nicht mehr zu identifizieren. Wie auch bei den Citrat1-Pulvern tritt im Bereich von 1630 cm^{-1} bei SrSnO_3 eine Bande hervor, die sich auf eine Beobachtung stützt, die auch Poth bei SrTiO_3 -Proben gemacht hat¹⁶. Es handelt sich um adsorbierte Luftfeuchtigkeit. Ein Beleg dafür sind die bei dieser Temperatur kleineren Kristallite mit ihrer größeren Oberfläche, die ein besseres Adsorptionsvermögen für H_2O (und auch CO_2) aus der Luft besitzen. Dieser Effekt wirkt sich bei den Ba-Proben weniger stark aus. Darüber hinaus handelt es sich bei dieser 1630 cm^{-1} -Bande um Polymerreste, die eine thermische Stabilitätsgrenze haben, da dieser Peak bei den oberhalb 1000 °C kalzinierten Proben gänzlich verschwindet.

Auch hier zeigt sich die Komplexität der gewonnenen FTIR-Spektren und ihre

Interpretation. Die Oberflächenterminierungen der Pulver, aber auch die Kristallitgrößen und ihre Verteilung haben signifikante Einflüsse auf die Intensität der Peaks und ihre Form. Jedoch spielen externe Bedingungen, wie Luftfeuchtigkeit oder Raumtemperatur, weniger eine Rolle, was IR-Messungen identischer Proben unter veränderten Bedingungen zeigten.

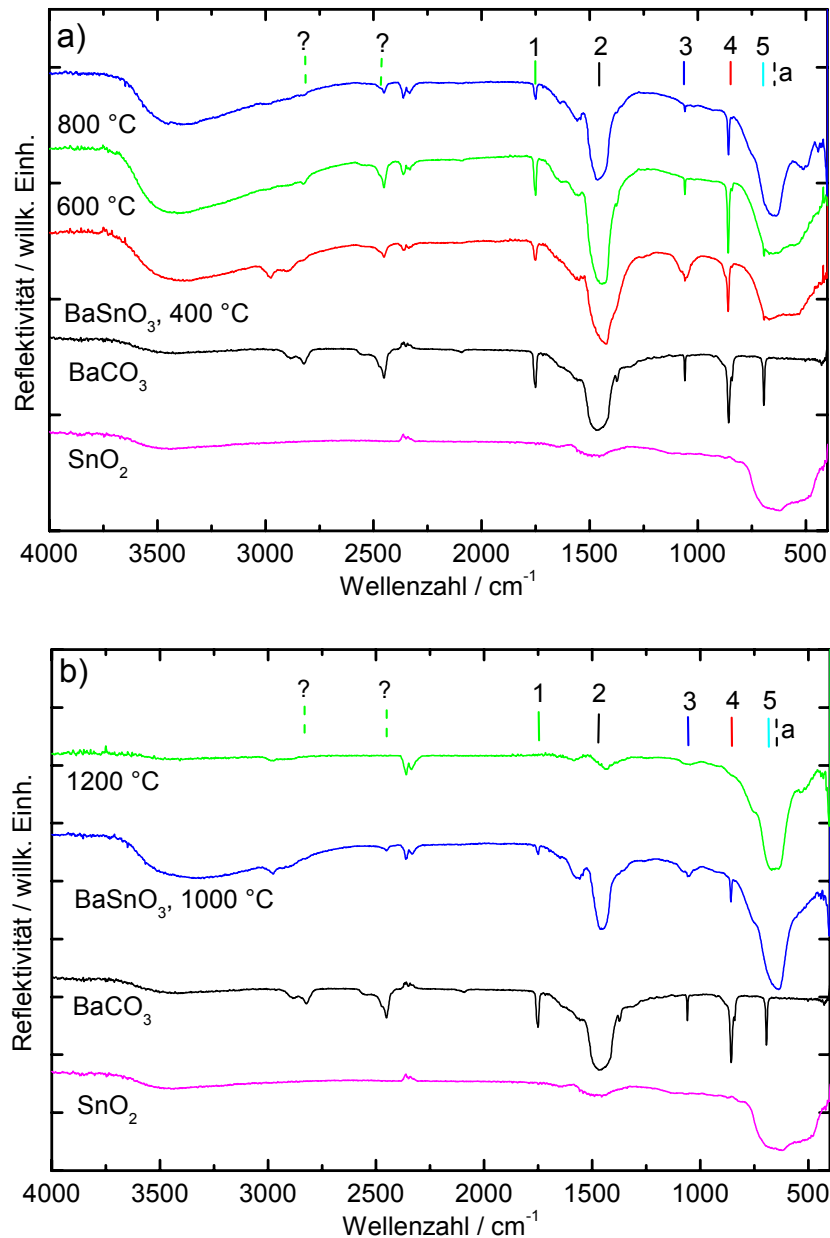


Abb. 3.27. a) und b) FTIR-Spektren von BaSnO₃, Citrat2-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

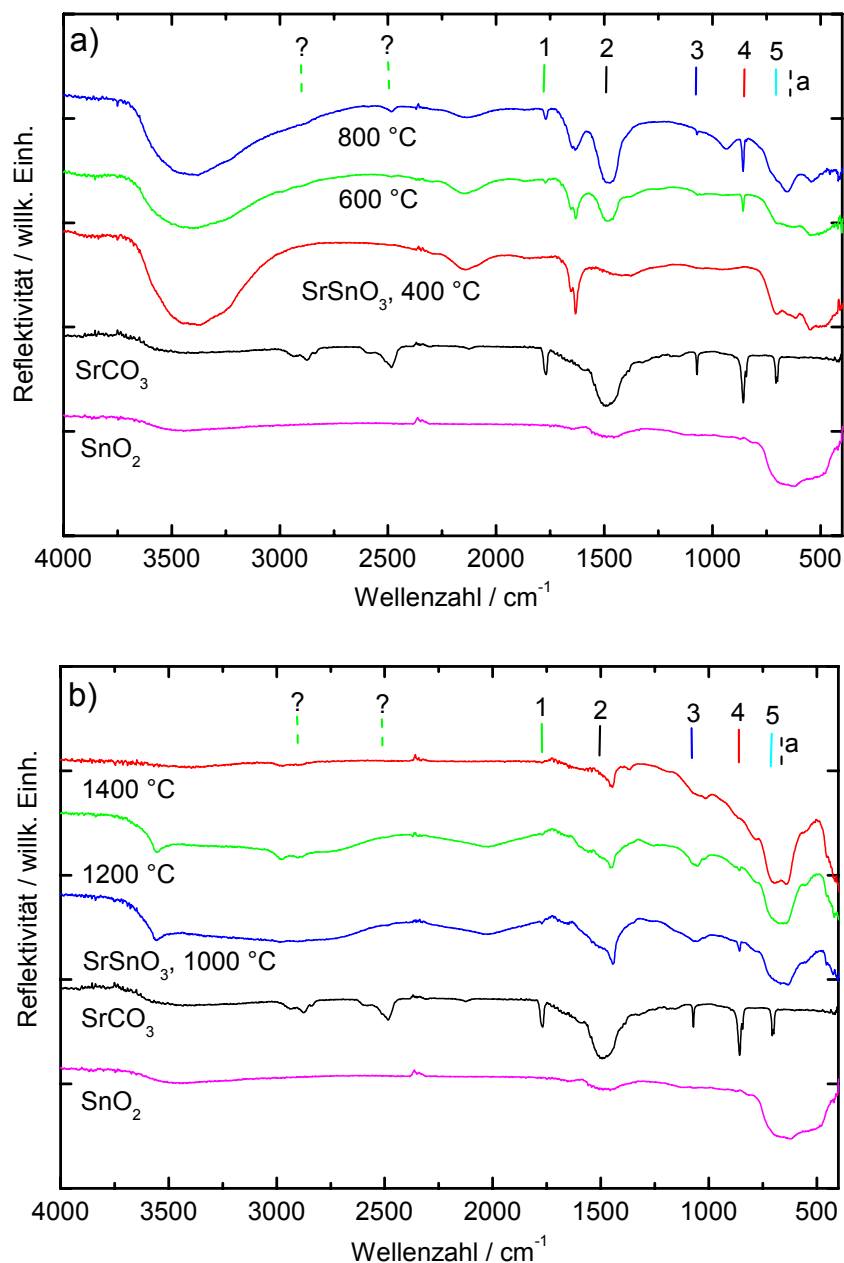


Abb. 3.28. a) und b) FTIR-Spektren von SrSnO₃, Citrat2-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

3.3.3.3 Röntgendiffraktometrie

In den Abbildungen 3.29. a) und b) sind die Beugungsdaten der Sr- und BaSnO₃-Proben der Citrat2-Methode dargestellt. Bereits bei einer Kalzinationstemperatur von 600 °C ist die Zielphase messbar, verunreinigt mit den Fremdphasen MCO₃ und in geringerer Intensität SnO₂. Der rauschende Untergrund weist auf einen signifikanten Anteil amorpher Komponenten in den Proben hin. Ab einer Kalzinationstemperatur von 800 °C treten nur noch kleine Reflexe der Karbonatphasen im Beugungsmuster auf. Positiv ist, dass trotz des

Einsatzes großer Mengen organischer Reagenzien das Auftreten karbonatischer Fremdphasen äußerst gering ist. Bei der BaSnO₃-Probe von 1200 °C erscheinen ferner kleinere Reflexe von SnO₂, was aber bei SrSnO₃ nicht zu beobachten ist. Auch die 2:1- oder andere von der 1:1-Stöchiometrie abweichende Fremdphasen sind bei diesem Syntheseweg nicht zu identifizieren. Ab einer Temperatur von 1200 °C sind beim Sr-Produkt die kleineren Peaks (mit hkl (221), (310), (311), (222), (320), (321) usw.), zu sehen, die auch beispielsweise Pfaff (2000) beobachtet⁶⁹, wodurch die "verdoppelte" Zelle bestätigt wird.

Das bei dieser Route eingesetzte Citrat-Glykol-Polymer besitzt ideale Prozesseigenschaften, die im Prinzip unmittelbar, ohne Bildung größerer Mengen an Fremdphasen, zum 1:1-Produkt führen. In der Literatur wurde bislang nur die Methode auf eine BaSnO₃-Keramik angewendet und andere Edukte benutzt, aber die gezeigten Beugungsdaten belegen, dass dieser Syntheseweg auf andere Kationen erfolgreich ausgeweitet werden kann. Es ist von Vorteil, für das Erdalkalium statt des Karbonats - wie in der Literatur⁶⁰ - das Nitrat als Edukt zu verwenden, da dadurch das Auftreten der karbonatischen Fremdphase beim Kalzinierungsprozess von vorneherein unterbunden wird, da Nitrate reaktiver als Karbonate sind. Der Einsatz von zweiwertigem Zinn (SnCl₂) im Gegensatz zum vierwertigen (SnCl₄) wirkt sich ebenso günstig auf die geringere Bildung von SnO₂ aus. Denn bereits beim Zutropfen des rauchenden und sehr reaktiven SnCl₄ kann und wird sich im Precursorgemisch rasch SnO₂ bilden, was bei SnCl₂ weitaus langsamer ist.

Die gute Produktausbeute dieser Methode zeigt sich auch in der Phasenanalyse im folgenden Abschnitt.

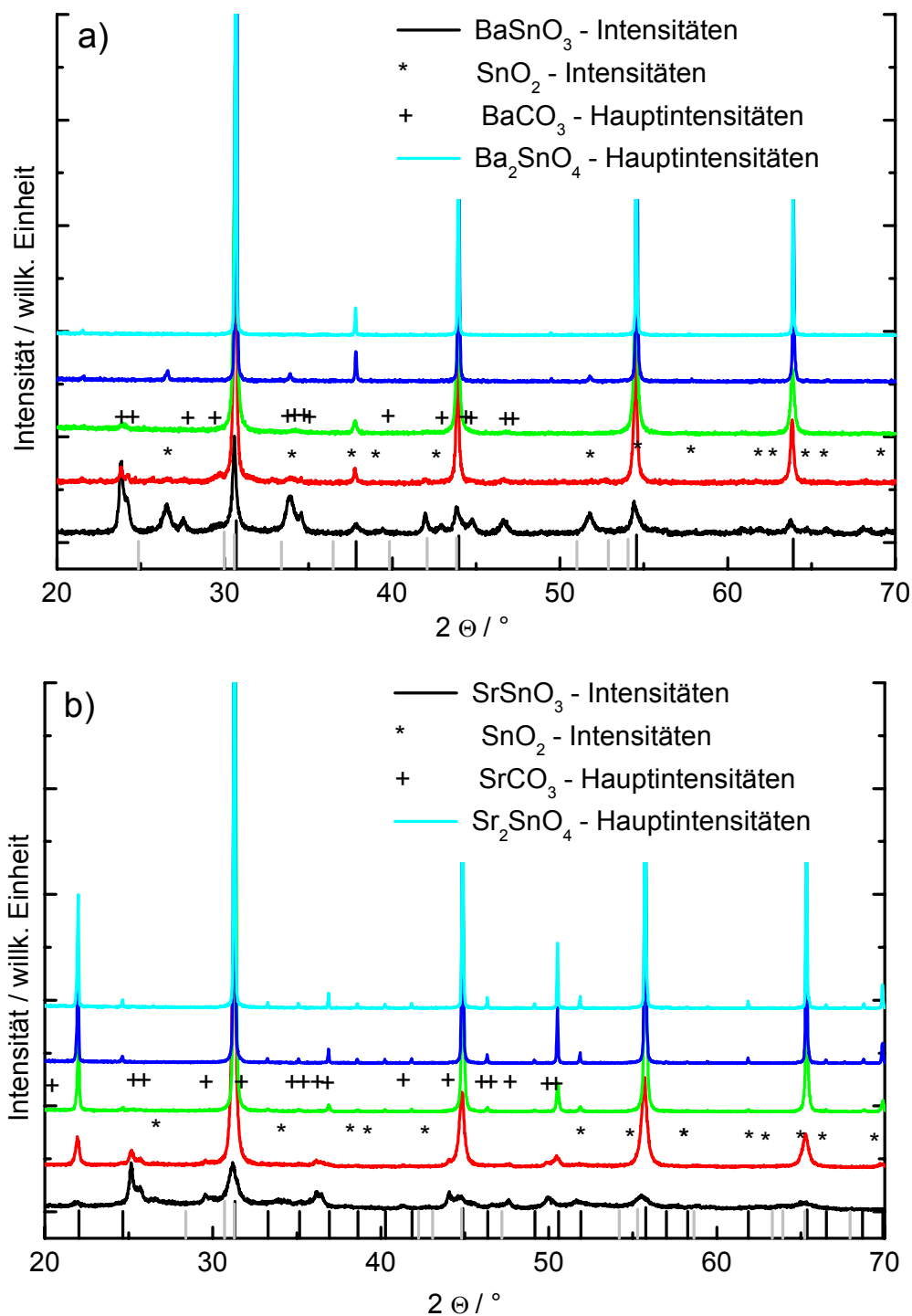


Abb. 3.29. a) und b) Diffraktogramme der Proben der Citrat2-Route. a) BaSnO₃, b) SrSnO₃, jeweils 600, 800, 1000, 1200 und 1400 °C, von unten nach oben

3.3.3.4 Phasenanalyse

3.3.3.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

In Tabelle 3.30. sind die mit FORMFIT berechneten phasenspezifischen Parameter aufgeführt und als Kurven in Abbildung 3.31. veranschaulicht. Für die Zellen mit Kreuzen konnten

keine Werte berechnet werden bzw. die Kristallitgrößen der Proben übersteigen die des LaB_6 -Standards. Hierbei entstehen bei der Verfeinerung unsinnig große Werte für die Proben.

Erwartungsgemäß lässt sich hinsichtlich der Kristallitgrößen erkennen, dass die Werte mit steigender Kalzinationstemperatur zunehmen. Jedoch zeigt sich, dass der sprunghafte Anstieg der Größe bei BaSnO_3 erst bei 1400 °C zu beobachten ist, bei SrSnO_3 schon bei 1200 °C . Ferner erreichen die Kristallite beim Sr-Produkt einen größeren Wert als beim Ba-Proben. Dieser Trend zeigt erneut, dass kleinere Ionen (Sr^{2+}) in einer Verbindung bei gleicher Energiezufuhr aufgrund des günstigeren Diffusionsvermögens größere Kristallite bilden als äquivalente Verbindungen mit einem größeren Ion (d. h. Ba^{2+}). Interessant bei beiden Proben und für diese Citrat2-Route ist, dass eine Erhöhung der Temperatur von 1200 auf 1400 °C eine enorme Wachstumssteigerung hervorruft. Die Kristallitgrößen steigen um das rund 2,5 bis 3fache an. Da die Varianz σ bei den 1000 und 1200 °C -Proben kleiner 1 ist, bedeutet dies, dass eine Mehrzahl an Kristalliten in der berechneten volumengewichteten Größenverteilung vorliegt, d. h. mit einer schmalen Verteilungsbreite, die unterhalb der von LaB_6 liegt. Auf das Wachstum der Kristallite bezogen heißt dies, dass nur noch wenige kleine Kristallite mit einer größeren Oberfläche vorliegen, einen ungünstigen Energiezustand bedingen und „abgebaut“ werden müssen. Die zugeführte Energie kann daher überwiegend von den schon mehrheitlich größeren Kristalliten genutzt werden, um in ihrer Größe weiter zuzunehmen. Zur Veranschaulichung der Größenverteilung sind die Daten in Abbildung 3.32. a) und b) grafisch dargestellt. Die Kurven zeigen insbesondere für die SrSnO_3 -Proben, dass eine sehr enge Kristallitgrößenverteilung (d. h. monomodal) mit einem sehr hohen Anteil in den Proben vorliegt, bereits bei einer geringen Kalzinationstemperatur von 600 °C . Dies gilt ebenso, wenn auch nicht so drastisch, für die Ba-Proben. Die These für das Kristallitwachstum wird damit bestätigt. Jedoch konnten mit FORMFIT nicht für alle Temperaturen Verteilungsgraphen berechnet werden (vgl. 2.2.2.).

Tab. 3.30. Berechnete Phasenparameter der Citrat2-Proben

BaSnO_3	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D_v / nm	σ $\langle D_v \rangle$	Verzerrung e / %	Zellvolumen / \AA^3
600 °C	38	1	42	1,51	0,227	70,01
800 °C	86	1	89	1,64	0,089	69,80
1000 °C	49	1	161	< 1	0,059	69,71
1200 °C	125	1	165	< 1	0,040	69,72
1400 °C	299	12	367	1,14	0,040	69,71
SrSnO₃						
600 °C	35	7	39	1,49	0,485	531,2
800 °C	49	4	65	< 1	0,249	525,7
1000 °C	106	1	136	< 1	0,059	525,6
1200 °C	> 300	17	454	< 1	0,040	525,5
1400 °C	> 300	17	454	< 1	0,040	525,5

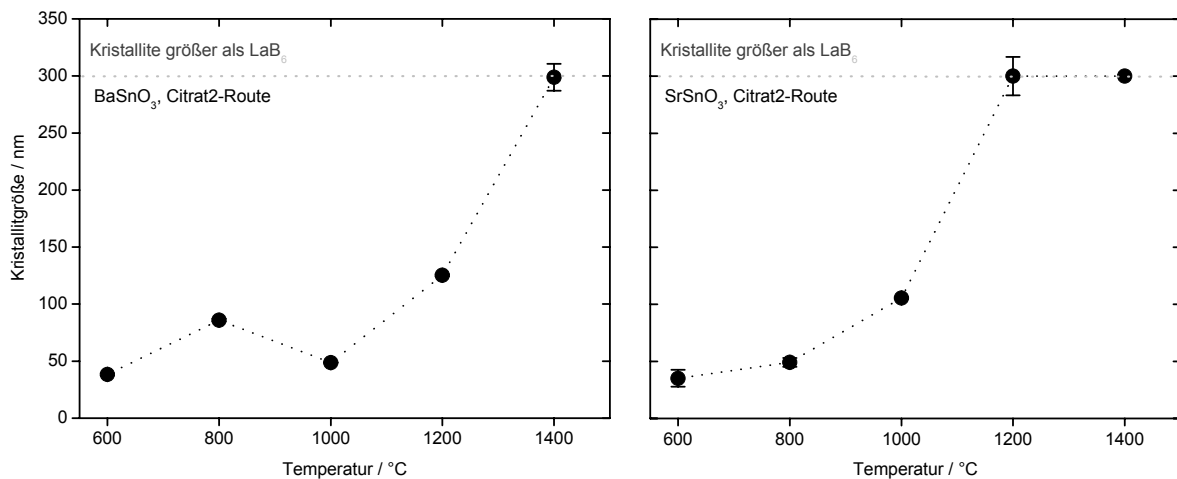


Abb. 3.31. Mit FORMFIT berechnete Kristallitgrößen und Fehler der Citrat2-Proben

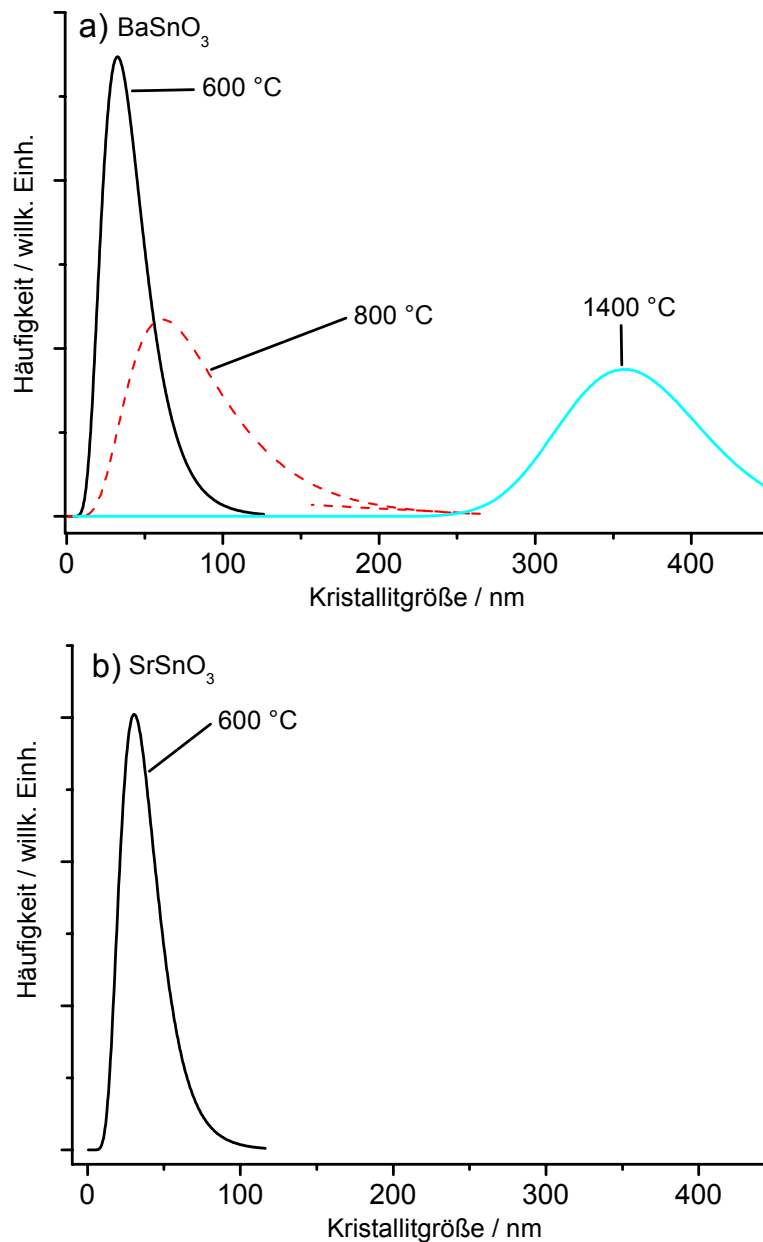
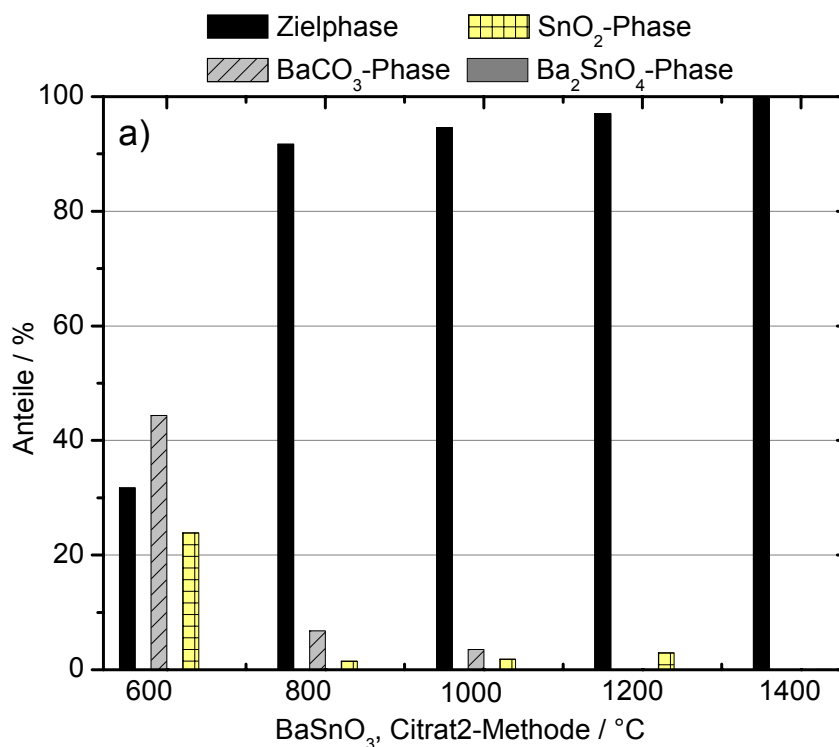


Abb. 3.32. a) und b) Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für verschiedene Temperaturen (Citrat2-Route)

Bezüglich der Verzerrung e fällt auf, dass zwar erwartungsgemäß der Grad mit steigender Temperatur abnimmt, dass aber bei 800 bzw. 1000 °C in beiden Proben eine etwas größere Differenz vorliegt. Dies hängt damit zusammen, dass noch vorhandene Fremdphasen zu Gunsten von weiterer Zielphase abgebaut werden und Unregelmäßigkeiten sukzessive „ausheilen“ können. Ebenfalls dem allgemeinen Trend entsprechend schrumpft das Zellvolumen mit zunehmender Temperatur. Dieser Vorgang zeigt kein anomales Verhalten im Temperaturverlauf. Ein kurzfristiges minimales Ansteigen des Volumens ist damit begründet, dass es erneut zu Fehlstellen oder Unordnungen im Gitter aufgrund der hohen Energiezufuhr kommen kann, jedoch aufgrund der Rechengenauigkeit nicht zu stark bewertet werden darf.

3.3.3.4.2 Phasenquantifizierung

Dass es sich bei der Citrat2-Route um eine sehr effiziente Methode zur Herstellung von Stannaten handelt, demonstrieren die mit TOPAS berechneten Ziel- und Fremdphasenanteile. Die Werte sind in Abbildung 3.33. a) und b) als Säulendiagramme dargestellt. Ein sehr hoher Anteil an Zielphase tritt bei beiden Probenreihen schon bei einer Kalzinationstemperatur von 800 °C auf. Mit zunehmender Temperatur werden die noch vorhandenen Nebenphasen nahezu vollständig abgebaut bzw. weitere Zielphase gebildet. Die Ausbeute bei 1400 °C ist fast 100 %. Eine Orthophase (d. h. 2:1-Stöchiometrie) ist nur bei der Sr-Probe in geringen Mengen vorhanden. Ein wichtiger Grund ist, wie das Verhältnis von zuerst gebildeter 1:1-Phase und Karbonat- zu SnO_2 -Phase ist. Liegt erst wenig Zielphase vor und ist gleichzeitig sehr viel Karbonatphase im Verhältnis zu SnO_2 anwesend, tritt die Bildung der Orthophase in Konkurrenz zur Zielphase, da dadurch die eher instabile Karbonatphase weiter abgebaut werden kann. Erst wenn kaum mehr Karbonat vorliegt, bildet sich weitere Zielphase aus der Orthophase, die hierbei abgebaut wird. Dieser Effekt lässt sich anhand der Säulenhöhe der einzelnen Phasen darstellen. Darüber hinaus spielt die Zusammensetzung und Stabilität des eingesetzten Precursors eine wichtige Rolle, ob und wie lange eine Orthophase vorhanden ist.



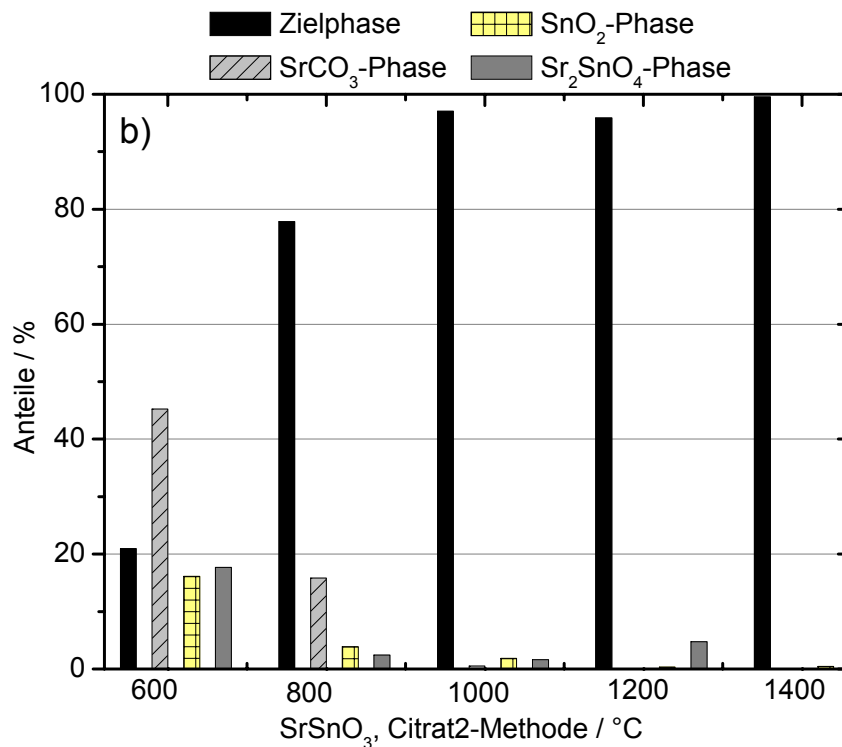


Abb. 3.33. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der Citrat2-Methode

3.3.3.5 Zusammenfassung der Citrat2-Route

Diese Citrat-Polymerisationsmethode zeigt, dass mit Hilfe bestimmter Komplexbildner und Fällungsmittel ein Precursor synthetisiert werden kann, der hervorragende Kalzinierungseigenschaften besitzt, so dass trotz großer Mengen organischer Komponenten verhältnismäßig wenig Karbonatphasen entstehen und die 1:1-Phase favorisiert wird. Da das Produkt bei relativ niedriger Prozesstemperatur mit schon hoher Ausbeute (> 90 %) vorliegt, sind die Kristallitgrößen noch gering und eine Kalzinierung bei höheren Temperaturen ist nicht erforderlich. Jedoch ist der Gewichtsverlust wegen des hohen Anteils an Kohlenstoff groß, sodass entweder eine Vorpyrolyse oder der Einsatz größerer Mengen Precursor notwendig ist, um so viel Produkt zu erhalten, damit eine Weiterverarbeitung möglich ist. Wie auch schon bei vorangehend beschriebenen Methoden liegt eine CO₂-Adsorption an MO-Oberflächenterminierungen vor, die bei den Sr-Proben ausgeprägter ist und im Zusammenhang mit den kleineren Kristalliten als bei den Ba-Proben steht.

3.3.4 EDTA-ROUTE

3.3.4.1 Thermisches Verhalten

In den Abbildungen 3.34. a) und b) sind die DTA- und TG-Daten in Abhängigkeit der Temperatur für Ba- und SrSnO₃ dargestellt. BaSnO₃ zeigt bzgl. des Temperaturverhaltens andere Eigenschaften als die Sr-Probe. Während der Ba-Precursor bis ca. 350 °C einen markanten exothermen Peak hat, ist der Sr-Precursor bis rund 550 °C durch insgesamt drei exotherme Peaks charakterisiert. Der Peak bei BaSnO₃ deutet auf ein relativ schnelles Verbrennen der Bestandteile des eingesetzten Komplexierungsreagenz' EDTA hin, bei dem OH-, C- und N-Verbindungen das System gasförmig verlassen. Dieser Prozess läuft beim Sr-Äquivalent mehrstufig ab und spiegelt damit eher eine Zersetzung als einen kontinuierlichen Verbrennungsprozess wider⁴⁷. Die Ordnungsprozesse setzen bei BaSnO₃ bei ca. 400 °C, bei SrSnO₃ erst oberhalb einer Temperatur von ca. 550 °C ein, wobei in beiden Proben dieser Prozess aufgrund der signifikanten Steigung über einen kleinen Temperaturbereich, also sehr schnell abläuft. Dieser Verlauf ist weiter charakterisiert durch den langsamen Abbau der Karbonatphasen, die sich beim Sr-Precursor bei ca. 750 °C und beim Ba-Precursor bei rund 800 °C zersetzen. Im Gegensatz zu vorangehenden Methoden zersetzt sich das BaCO₃ zu BaO etwas später als bei SrCO₃. Allerdings sollte die Differenz von 50 °C nicht überbewertet werden, da ferner bei der Sr-Probe ein leichtes Absinken der DTA-Kurve bis 1000 °C zu erkennen ist, was ebenfalls auf einen Abbau hindeutet.

Hinsichtlich der Massendifferenz zeigen beide Proben ein überwiegend paralleles Verhalten mit zunehmender Temperatur. Der Abbau des Precursors geht in drei Stufen vonstatten. Lediglich bei der Sr-Vorstufe ist bereits ab einer Temperatur von ca. 100 °C ein erster Massenverlust zu erkennen. Aufgrund der Verbrennungs- und Zersetzungsvorgänge organischer Komponenten setzt ein signifikanter Verlust bei ca. 300 °C ein, bei der Sr-Probe geringfügig früher als bei der Ba-Probe. Dieser Vorgang in Form der steilen TG-Kurve setzt sich bis zu einer Temperatur von 550 °C fort. Die ersten Ordnungsvorgänge bedingen eine schwache Massendifferenz bis ca. 750 °C. Durch die Zersetzungsvorgänge der karbonatischen Phasen und weitere Bildung von Zielphase ist wieder eine stärkere Massendifferenz in beiden Proben zu sehen. Wenn auch nicht exakt identische Beobachtungen, aber doch vergleichbar, konnten z. B. Sato et al. in ihren Untersuchungen von SrTi-EDTA-Precursoren für die Darstellung von SrTiO₃ machen⁷¹.

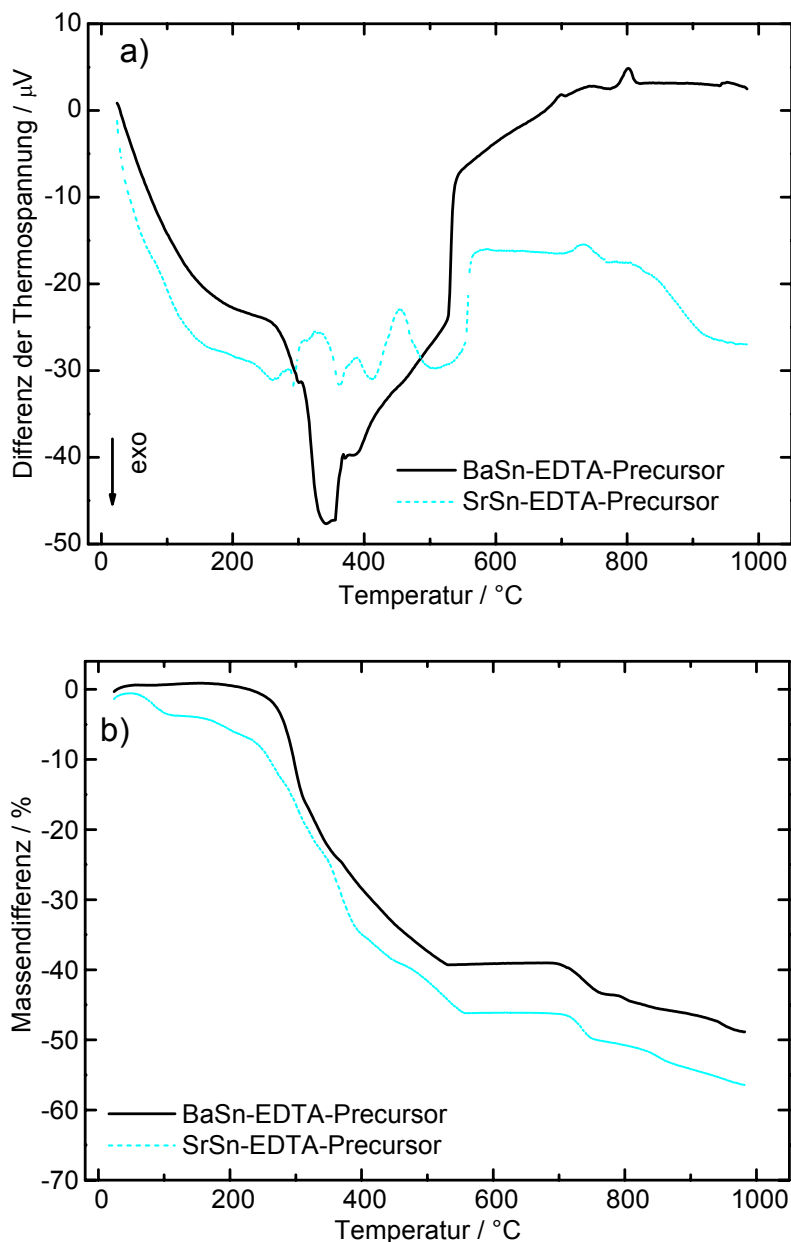


Abb. 3.34. a) DTA des Ba- und SrSn-EDTA-Precursors, b) TG

3.3.4.2 IR-Spektroskopie

Die Charakterisierung des EDTA-Precursors und der Vergleich mit dem eingesetzten EDTA-Salz zeigen deutliche Übereinstimmungen. Die Daten der FTIR-Spektroskopie sind in den Abbildungen 3.35. und 3.36. dargestellt. Im Bereich 3700 und 2700 cm^{-1} treten breite Banden von OH-Schwingungen auf, die insbesondere bei der Sr-Vorstufe markant verbreitert sind. Im Gegensatz zum EDTA-Reagenz handelt es sich bei den Precursoren vorwiegend um Kristall- bzw. adsorbiertes H_2O , wenngleich das Reagenz mindestens zwei Kristallwasser enthält. Gemeinsame Streck- und Deformationsschwingungen können zwischen ca. 1300 und 1750 cm^{-1} identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um COOH bzw. COO^- -Banden, OH- und

CH-Deformationsschwingungen sowie Banden, die Aminen zuzuweisen sind. Diese Banden sind im Edukt deutlicher zu erkennen als in den Precursoren. Insbesondere die Gruppen, an die Kationen gebunden sind, z. B. Carboxylate, sind zu unterschiedlichen Wellenzahlen verschoben. Die Bande bei ca. 1600 cm^{-1} tritt beim Sr-Precursor bei kleineren Wellenzahlen als beim Ba-Precursor auf. Im Fingerprint-Bereich unterhalb von 1300 cm^{-1} treten zahlreiche Banden auf, die aus Wechselwirkungen der verschiedenen teilweise mit Kationen gebundenen funktionellen Gruppen resultieren, wie z. B. Alkyl- und Amingruppen.

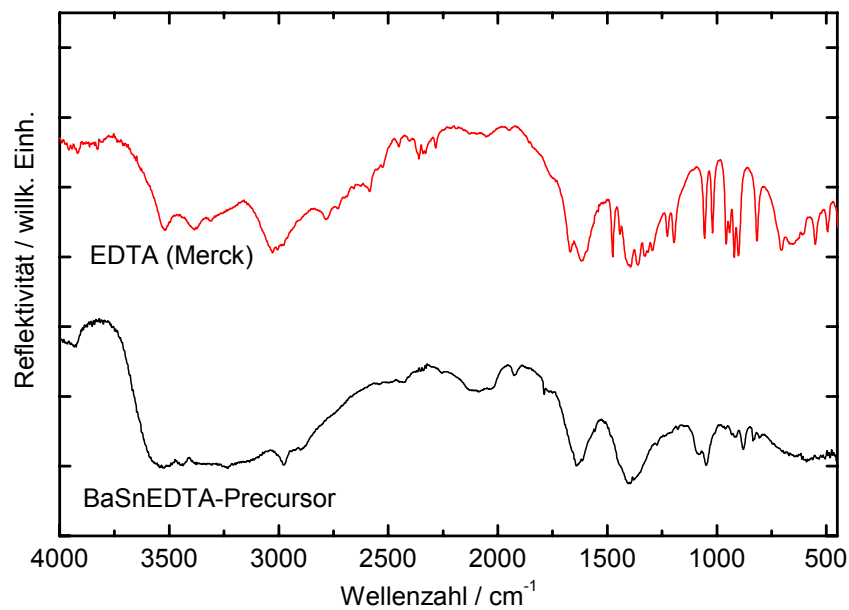


Abb. 3.35. FTIR-Spektren der EDTA-Edukte und des BaSn-EDTA-Precursors

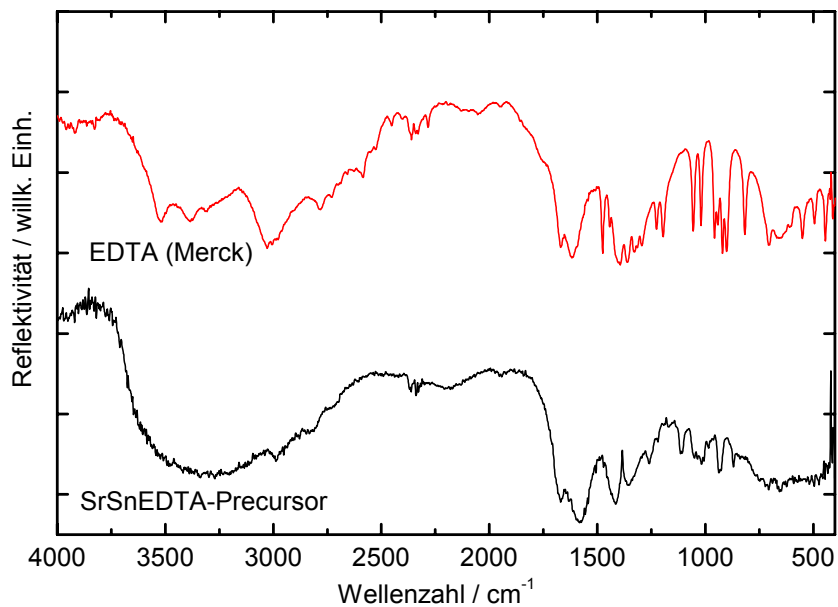


Abb. 3.36. FTIR-Spektren der EDTA-Edukte und des SrSn-EDTA-Precursors

Die Abbildungen 3.37. a) und b) bzw. 3.38. a) und b) veranschaulichen das Verhalten der Proben mit steigender Temperatur, insbesondere was das Auftreten von Karbonatspezies betrifft. Bei den BaSnO₃-Proben treten bis 1000 °C im Bereich 3700 und 2700 cm⁻¹ OH-Schwingungen auf, wobei die Bande extrem verbreitert ist. Es spricht dafür, dass es sich sowohl um adsorbierte Luftfeuchtigkeit als auch um OH-Reste aus dem Precursor bzw. Kristallwasser handelt. Letzteres liegt besonders bei den niedrig kalzinierten Proben vor. Erst bei 1200 °C sind diese Banden überwiegend verschwunden. Schwingungen, die CO₃²⁻ zugeordnet werden können, treten bei allen Temperaturen auf und sind bei den Proben 400 bis 800 °C sehr scharf. Die mit Nummern bezeichneten Banden verbreitern sich zu höheren Temperaturen, allerdings nehmen die Intensitäten ab. Die Banden 1 und 3 werden bei den Proben 1000 und 1200 °C zusätzlich aufgespalten, was die Ursache ebenso in adsorbiertem H₂O bzw. CO₂ hat. Bei der 1200 °C-Probe führen die Sn-O-Schwingungen zu einer zusätzlichen Verbreiterung und beeinflussen bzw. überlagern das Signal mit der Nummer 5. Vergleichbare Eigenschaften lassen sich auch für die SrSnO₃-Proben erkennen. Die OH-Banden sind etwas intensiver, treten aber mit zunehmender Kalzinationstemperatur in den Hintergrund. Eine Aufspaltung tritt ebenso auf, insbesondere bei dem Signal mit der Nummer 4. Erst bei einer Temperatur von 1200 °C ist die Probe überwiegend frei von H₂O, auch die stärkste CO₃²⁻-Bande (Nr. 2) verliert signifikant an Intensität. Der Grund dafür liegt u. a. in der großen Kristallitgröße, die speziell für diese Probe berechnet wurde (vgl. 3.3.4.4.1.). Größere Kristallite zeigen eine geringere Tendenz, CO₂ bzw. H₂O aus der Luft zu adsorbieren und damit Karbonat und / oder Hydroxide an Oberflächenterminierungen zu bilden. Die äquivalente BaSnO₃-Probe besitzt um die Hälfte kleinere Kristallite, sodass der Peak mit der Nummer 2 noch sehr intensiv ist.

Diese Methode zeigt deutlich den Zusammenhang von Kristallitgröße und Adsorption von CO₂ aus der Luft (und H₂O-Molekülen) und daraus die Bildung der Karbonatspezies.

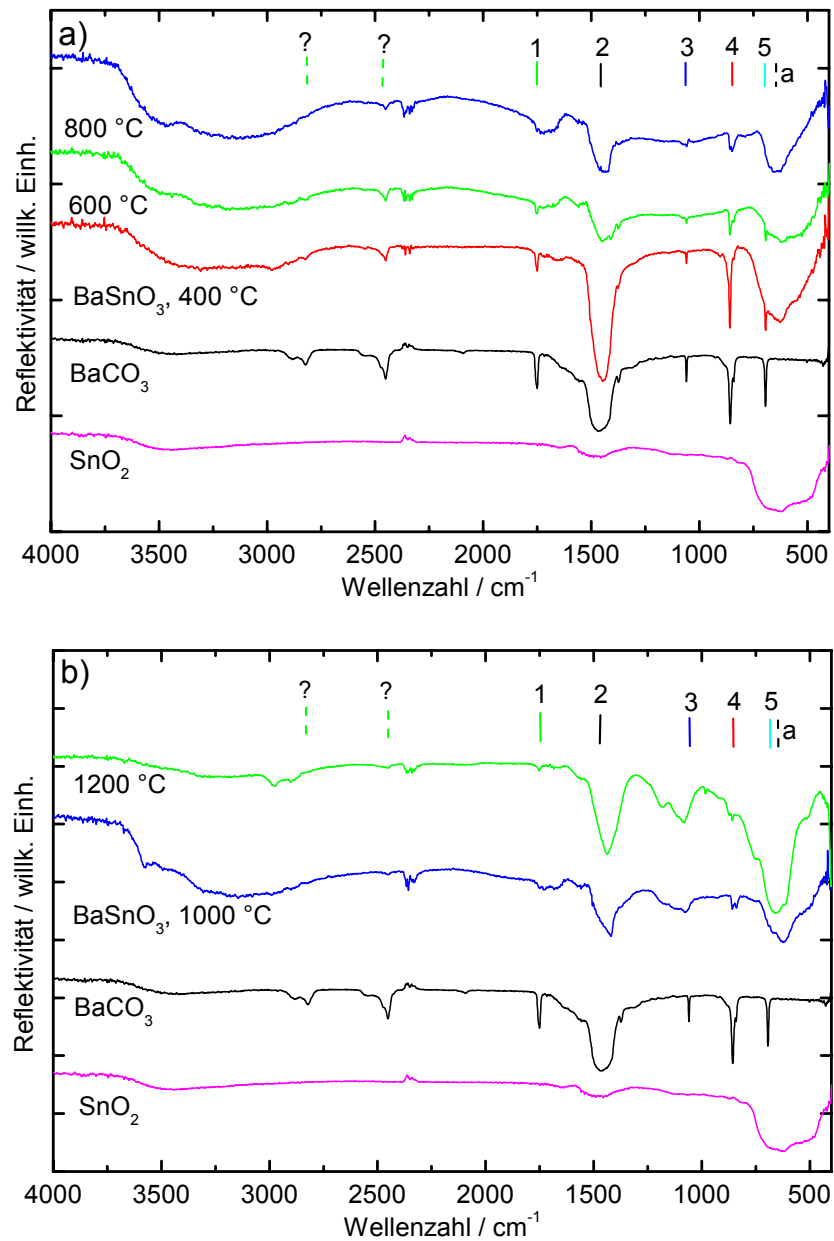


Abb. 3.37 a) und b) FTIR-Spektren von BaSnO₃, EDTA-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. "Positive" Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

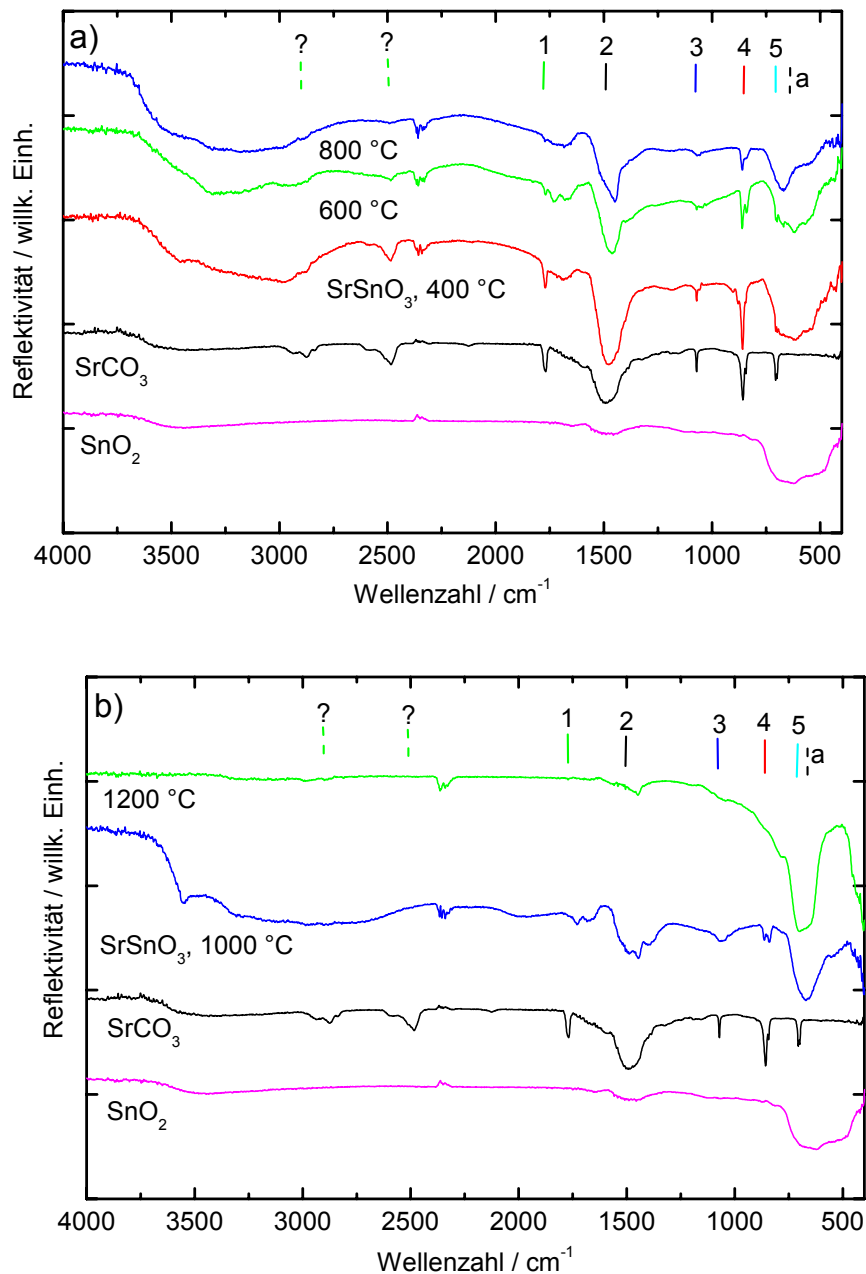


Abb. 3.38 a) und b) FTIR-Spektren von SrSnO₃, EDTA-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

3.3.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsdaten für die EDTA-Route wurden von kalzinierten Proben bis zu einer Temperatur von 1200 °C gewonnen und sind in den Abbildungen 3.39. a) und b) zu sehen. Für die 600 °C-Probe ist sowohl bei Ba- als auch SrSnO₃ zu sehen, dass die auskristallisierten Phasen vorwiegend MCO₃ und SnO₂ sind. Geringere Mengen von Zielphase sind nur bei SrSnO₃ vorhanden. Der unregelmäßige und hohe Untergrund des Beugungsmusters indiziert größere Mengen amorpher Bestandteile in der Probe. Ab einer Temperatur von 800 °C

beginnt das Produkt auszukristallisieren. Entscheidend ist dabei, dass als Nebenphase nur noch Karbonat anzutreffen ist; SnO_2 ist nahezu vollständig zu Gunsten der Zielphase verschwunden. Die Sr-Phase bei 800 °C und die Ba-Phase bei 1000 °C zeigen kleinere Reflexe, die mit keinen Daten aus Standard-Datenbanken zu einer Übereinstimmung führten. Diese Phasen liegen nur metastabil bei diesen Temperaturen vor, denn die Reflexe treten zu höheren Temperaturen nicht mehr auf. SrSnO_3 jedoch ist bei 1000 °C signifikant mit der Orthophase (Sr_2SnO_4) verunreinigt, was damit zusammenhängt, dass vorwiegend SrCO_3 vorliegt, jedoch reaktives SnO_2 aus einem Reservoir bereits für die Zielphase aufgebraucht wurde. Bei 1200 °C reagieren das restliche Karbonat bzw. „MO“ und parallel dazu die Orthophase mit noch nicht vollständig auskristallisiertem SnO_2 weiter. Alle Nebenphasenreflexe sind bei beiden Proben der 1200 °C-Kalzinierung vollständig verschwunden. Bei den bei hohen Temperaturen kalzinierten SrSnO_3 -Proben sind sehr gut die schwächeren Reflexe mit hkl (221), (310), (311) usw. zu erkennen, was die "verdoppelte" Einheitszelle bestätigt (vgl. auch Citrat-Routen und Pfaff 2000)⁶⁹.

Bezüglich der Bildung und dem Vorhandensein der Orthophase zeigt sich ähnlich wie bei der Acetat-Methode, dass das Verhältnis Nebenphase, speziell karbonatischer, zu bereits vorhandenem Produkt und Art der organischen Bestandteile im Precursor, eine wichtige Rolle spielen. Die Bedingungen im BaSn- und im SrSn-EDTA-Precursor sind doch relativ verschieden. U. a. wirkt das kleinere Sr^{2+} -Ion und sein schnelleres Diffusionsvermögen entscheidend mit. Da neben EDTA auch Essigsäure als Lösungs- bzw. Fällungsmittel Gebrauch findet und das Nebenphasenphänomen ebenso bei der Acetat-Methode zu beobachten ist, liegt ein Zusammenhang vor, dass Essigsäure einen Einfluss auf die Kinetik und damit auf die Bildung der Karbonatphase und letztlich der Orthophase hat. Erneut sei an dieser Stelle auf den Überblick in Form eines Flussdiagramms und die Diskussion in Kapitel 3.3.7. hingewiesen.

Trotzdem zeigt diese Methode, dass EDTA sich gut für die Darstellung von phasenreinen Stannat-Pulvern eignet, denn es besitzt für nahezu alle zwei- und höherwertigen Kationen günstige Komplexierungseigenschaften.

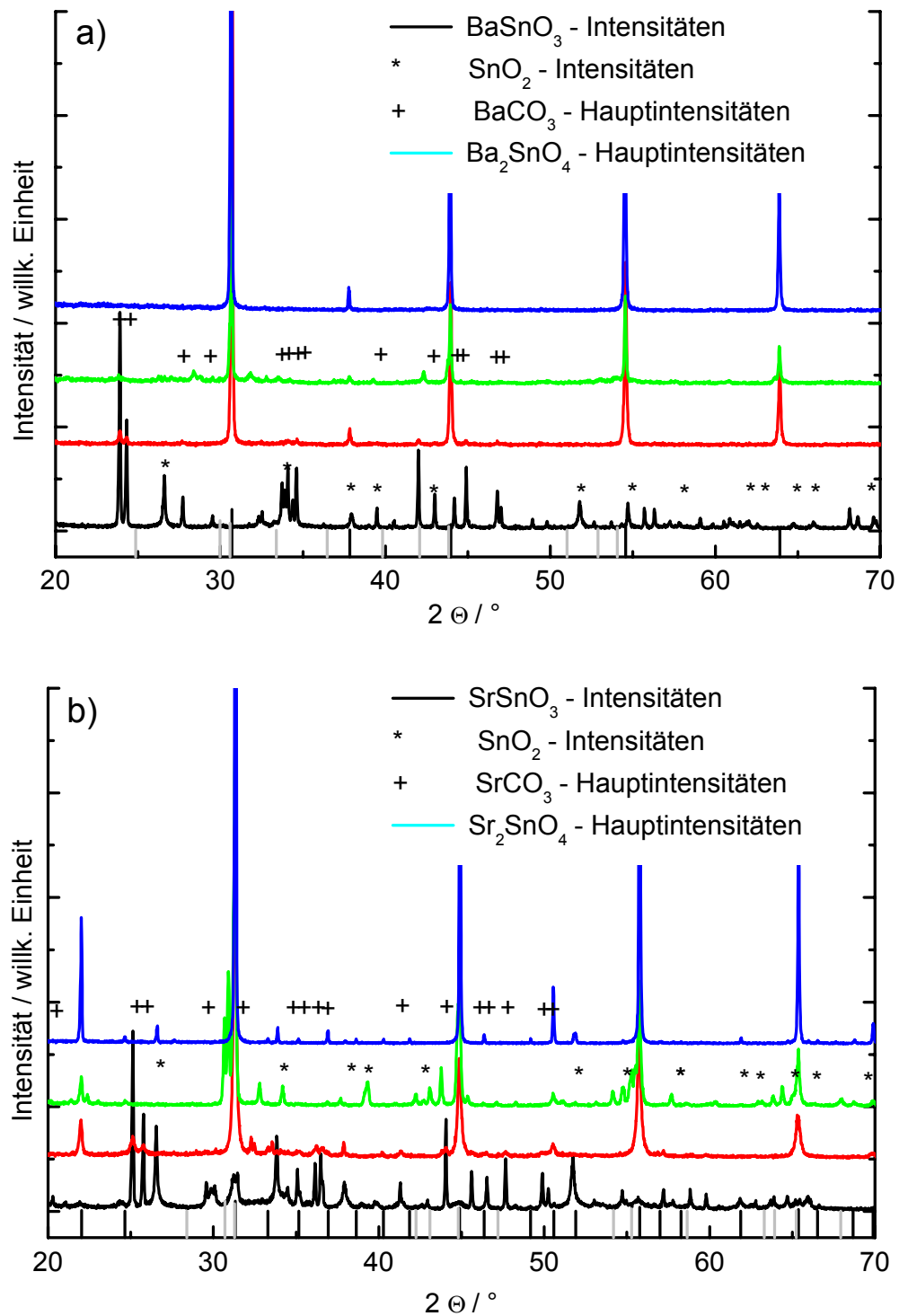


Abb. 3.39. a) und b) Diffraktogramme der Proben der EDTA-Route. a) BaSnO₃, b) SrSnO₃, jeweils 600, 800, 1000 und 1200 von unten nach oben

3.3.4.4 Phasenanalyse

3.3.4.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

Die Berechnungen der Kristallitgrößen mit Hilfe von FORMFIT ergeben aufgrund der unbekanntem Fremdphasen bzw. der sehr geringen Anteile von Zielphase bei 600 °C teilweise keine verwendbaren Ergebnisse. Daher ist die Tabelle 3.40. etwas lückenhaft. Dennoch können mit den erzielten Daten einige Rückschlüsse auf die Eigenschaften der EDTA-Proben gezogen werden.

In Abbildung 3.41. sind die Kristallitgrößen zur Veranschaulichung grafisch dargestellt. Die Kristallite der Ba-Proben bleiben im Rahmen des Fehlers nahezu über die gesamte Temperatur konstant, wohingegen die Sr-Proben die erwartete Tendenz zeigen, zu höheren Temperaturen zu wachsen. Wie schon bei anderen Methoden ist bei SrSnO₃ ein stärkeres Wachstum zu verzeichnen als bei gleicher Temperatur bei BaSnO₃. Die Sr-Proben sind bei 1200 °C mehr als doppelt so groß wie bei den Ba-Proben. Der Grund ist zum einen wiederum das günstigere Diffusionsvermögen von Sr²⁺ im Vergleich zu Ba²⁺. Zum anderen ist der Anteil an Orthophase, aber auch SrCO₃ bei SrSnO₃ deutlich höher, sodass die Zielphase durch Zersetzung und Reaktion zur 1:1-Phase effektiv weiterwachsen kann. Ebenso tendieren kleine Kristallite mit großer Oberfläche bei Energiezufuhr bevorzugter dazu zu wachsen, als dass schon relativ große Kristallite (wie die von BaSnO₃) mit kleinerer Oberfläche stark in ihrer Größe zunehmen können. Darüber hinaus kann – was analog für andere Methoden gilt – ein größeres Anteil an Karbonat zu ebenfalls größeren Kristalliten führen, das folgerichtig u. a. auch zur Orthophase führt. Diese Beobachtung konnte für SrTiO₃ auch Poth in seiner Arbeit machen¹⁶. Diese Beobachtungen zeigen wiederum die vielen Einflüsse auf die Eigenschaften und Parameter des Produktes in Abhängigkeit der Temperatur.

Tab. 3.40. Berechnete Phasenparameter der EDTA-Proben. Kursiv gedruckte Angaben sind angenommene Größen

BaSnO₃	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D _v / nm	σ <D _v >	Verzerrung e / %	Zellvolumen / Å ³
800 °C	145	2	176	1,21	0,067	69,80
1000 °C	143	3	154	1,51	0,040	69,76
1200 °C	142	1	175	1,12	0,041	69,72
SrSnO₃						
800 °C	52	1	57	1,51	<i>0,080</i>	525,7
1000 °C	64	2	70	1,51	<i>0,080</i>	525,5
1200 °C	> 300	 	 	< 1	0,057	525,4

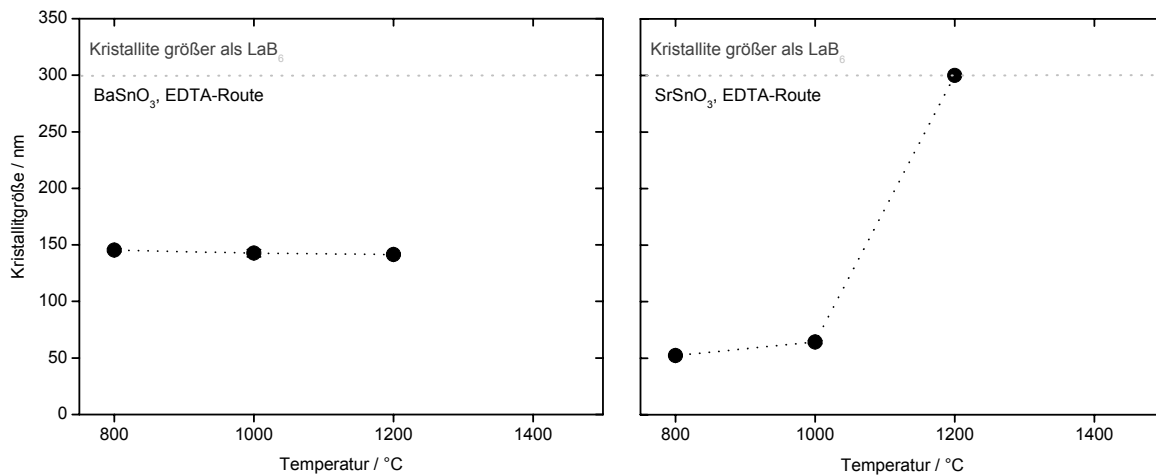


Abb. 3.41. Mit FORMFIT berechnete Kristallitgrößen und Fehler der EDTA-Proben

Die Graphen der volumengewichteten Kristallitgrößenverteilung D_v sind in den Abbildungen 3.42. a) und b) dargestellt, wobei nicht für alle Temperaturen Graphen aus FORMFIT exportiert werden konnten. Ein Grund war die Kristallitgröße > 300 nm oder die praktisch unendliche Verteilungsbreite, die FORMFIT für Proben bei bestimmten Kalzinationstemperaturen berechnet. Für BaSnO₃ ist für die 800- und 1200 °C-Proben eine enge und damit monomodale Verteilung zu sehen, für die 1000 °C-Probe hingegen eine sehr breite bimodale Kristallitgrößenverteilung, die ihr Maximum bei rund 150 nm hat. Die Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten liegen sicherlich sowohl beim Verhältnis Ziel- zu Fremdphase (auch in einem „amorphen Reservoir“) als auch beim Verhältnis von kleinen zu größeren Kristalliten. Bei 800 °C liegt wenig Zielphase, jedoch mit nur kleinen Kristalliten vor, bei 1000 °C können die Kristallite zum einen weiterwachsen, zum anderen bildet sich aus den Fremdphasen (Karbonat und bislang amorphes SnO₂) neue Zielphase mit kleinen Kristalliten. Bei 1200 °C wachsen die kleinen Kristallite aufgrund der günstigeren Oberflächenenergien stärker weiter als die bereits größeren. Obwohl für SrSnO₃ nur zwei geeignete Graphen berechnet werden können, lässt sich ein ähnliches Verhalten bezüglich der Kristallitgrößenverteilung identifizieren. Bei 800 °C liegen ebenso nur kleine Kristallite, assoziiert mit großen Mengen Fremdphasen vor, die erst bei 1000 °C zu weiterer Zielphase auskristallisieren und bereits vorhandene Produktphase in der Größe zunehmen. Daher ist bei 800 eine monomodale und bei 1000 °C eine bimodale Größenverteilung festzustellen.

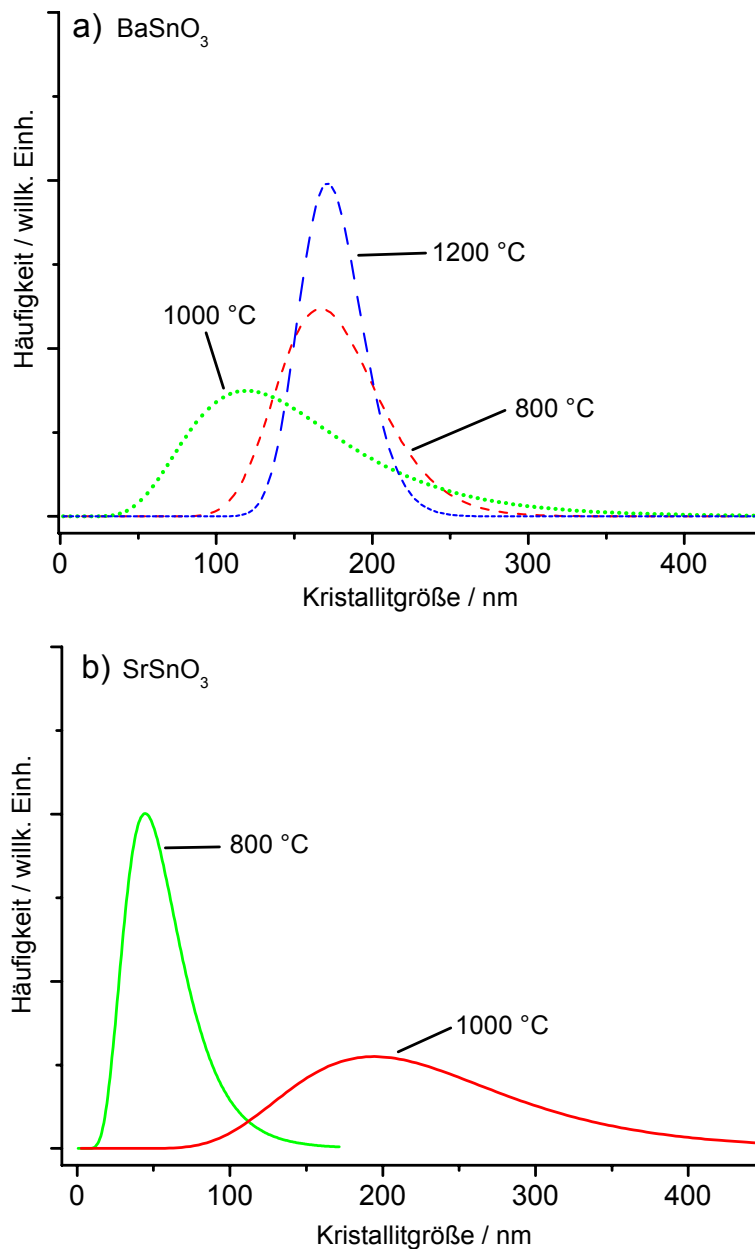


Abb. 3.42. a) und b) Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für verschiedene Temperaturen (EDTA-Route)

BaSnO₃ ist charakterisiert durch die Verringerung des Verzerrungsgrades mit steigender Kalzinationstemperatur, wobei der Wert bei der höchsten Kalzinationstemperatur nicht weiter abnimmt, sondern stagniert. In jedem Fall zeigt sich in diesem normalen Verhalten, dass die Ordnungsvorgänge mit steigender Prozesstemperatur zunehmen. Die Höhe der Verzerrung für SrSnO₃ konnte nicht zuverlässig verfeinert werden. Es ist aber sicher, dass der Wert relativ hoch ist und für die Verfeinerung anderer Parameter auf mindestens 0,08 manuell gesetzt werden muss. Erste passable Werte werden für 1200 °C erhalten, wo der Prozentsatz auf ca. 0,057 reduziert wird, d. h. ab dieser Temperatur beginnen Ordnungsvorgänge bzw. das Ausheilen von Gitterfehlern im Zielprodukt.

Erwartungsgemäß verringern sich mit zunehmender Temperatur die Zellvolumina, da Unordnungen bzw. Lücken zunehmend ausheilen und für eine Schrumpfung der Zelle führen.

3.3.4.4.2 Phasenquantifizierung

Durch die Anpassung der Peaks mit Hilfe des Programms TOPAS konnten die Anteile an Ziel- und Nebenphasen quantitativ bestimmt werden. Die prozentualen Anteile sind in Form von Säulendiagrammen in den Abbildungen 3.43. a) und b) dargestellt. Die Ba-Proben sind im Vergleich zu den Sr-Proben dadurch charakterisiert, dass bei den Ba-Proben bei 600 °C keine Zielphase in bedeutender Höhe bestimmt werden kann, sondern nur Karbonat und SnO₂. Mit zunehmender Temperatur ist zwar signifikant mehr Zielphase vorhanden, jedoch liegt bei den 1000 °C-Proben scheinbar weniger Produkt vor als bei 800 °C. Wichtig an dieser Stelle ist, dass stets immer vom unkalzinierten Precursor ausgegangen und auf die entsprechende Temperatur erhitzt wird. Es zeigt sich, dass beim Aufheizen auf 800 °C größere Mengen amorpher Komponenten (z. B. SnO₂) vorhanden sein müssen und in der TOPAS-Verfeinerung nicht erfasst werden können, da die Software stets eine Summe von 100 annimmt. Bei 1000 °C kristallisieren diese Bestandteile - wie bei den Ba-Proben - zu SnO₂ aus. Bei den Sr-Proben hingegen bildet sich vorwiegend die Orthophase (Sr₂SnO₄), da das Verhältnis von Karbonat und SnO₂ größer eins ist. Erst bei 1200 °C setzt sich die Kristallisation der Zielphase vollständig fort, wobei sich die Orthophase zersetzt bzw. SrO mit (amorphem) SnO₂ sukzessive die 1:1-Phase bildet (vgl. Diskussion unter 3.3.7.). Bei 1200 °C ist der Anteil an Zielprodukt größer als 95 %.

Über diese Methode kann sich SrSnO₃ zwar schon bei geringen Temperaturen bilden, jedoch tritt die Orthophase in Konkurrenz und verhindert vorübergehend eine weitere Bildung von Zielphase. Die Ba-Phase bildet sich zwar bei höheren Temperaturen, ihre Entwicklung wird jedoch nicht von der Orthophase behindert, lediglich SnO₂ ist in größeren Konzentrationen vorhanden. Dass die Orthophase verstärkt bei den Sr-Proben vorhanden ist, nicht aber bei den Ba-Proben, belegt insbesondere die Citrat2-Route. Gründe liegen ebenso in den unterschiedlichen Eigenschaften von Sr²⁺ und Ba²⁺ und deren Nebenphasen (wie Karbonat), die zwar klein, aber doch entscheidend sind, welche Phasen sich primär in Abhängigkeit der Temperatur bilden.

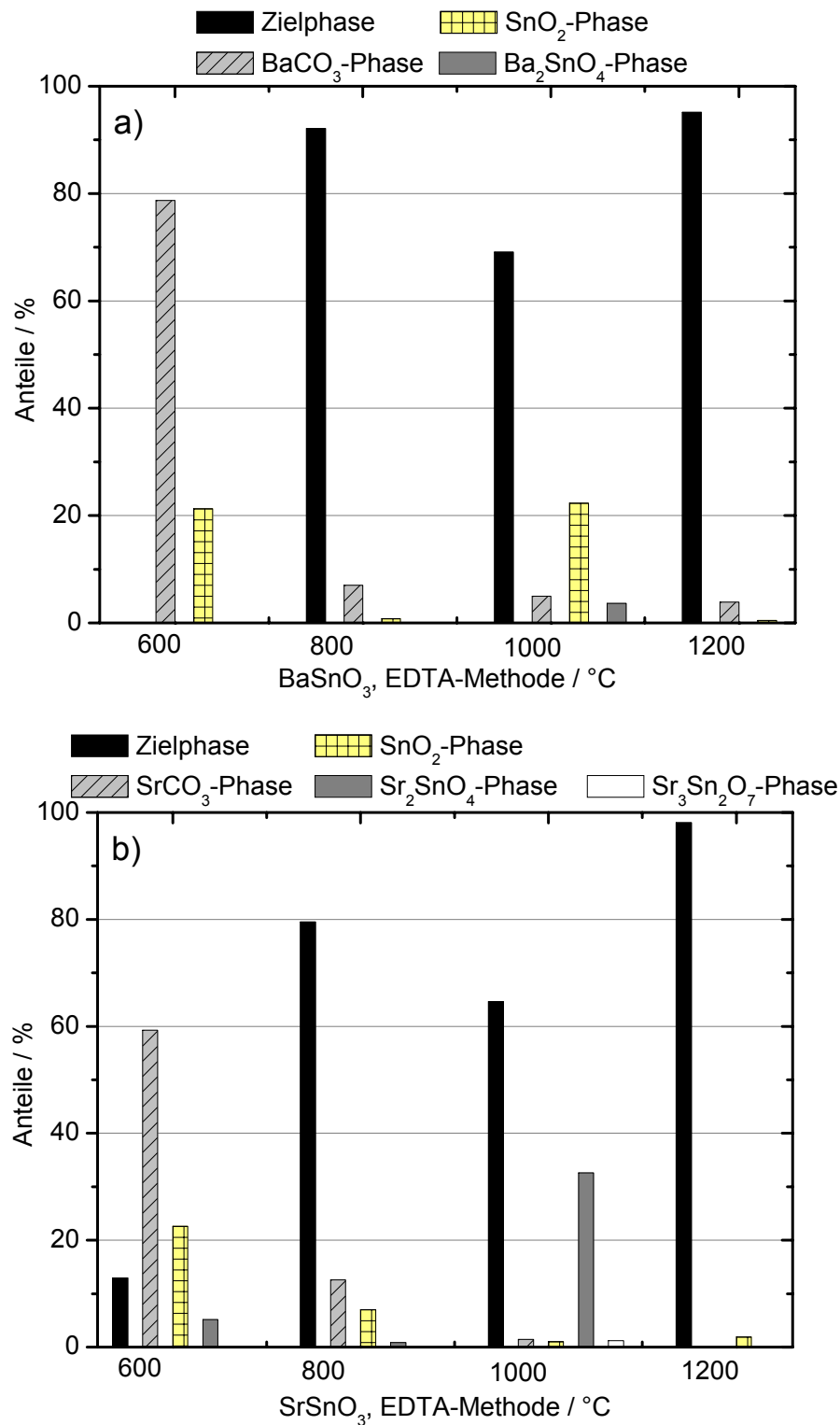


Abb. 3.43. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der EDTA-Methode

3.3.4.5 Zusammenfassung der EDTA-Route

Die in der Literatur wenig verbreitete Methode, EDTA als Komplexbildungsmittel für die Precursor-Herstellung zu verwenden, zeigt hinsichtlich der Umsetzung zum Produkt einige

Nachteile. Das Auftreten einer unbekanntenen nicht bestimmbarer Nebenphase bei beiden Zielprodukten ist wahrscheinlich auf die Reaktion der eingesetzten Reagenzien mit dem EDTA-Salz - in welcher Art auch immer - zurückzuführen. Es besteht die Möglichkeit, dass die Fremdphase die optimale Auskristallisation der Zielphasen beeinflusst. Ein Einfluss auf die Kristallitgrößenentwicklung ist nicht auszuschließen, was z. B. die fast konstant bleibenden Kristallitgrößen bei BaSnO₃ zeigen. Diese Parameter machen eine Auswertung der Röntgenbeugungsdaten relativ schwierig. Als positiv sind der hohe Anteil Zielphase bei 1200 °C (> 95 %) und die verhältnismäßig kleinen Kristallite bis 1000 °C anzusehen.

3.3.5 ALKOHOLAT-ROUTE

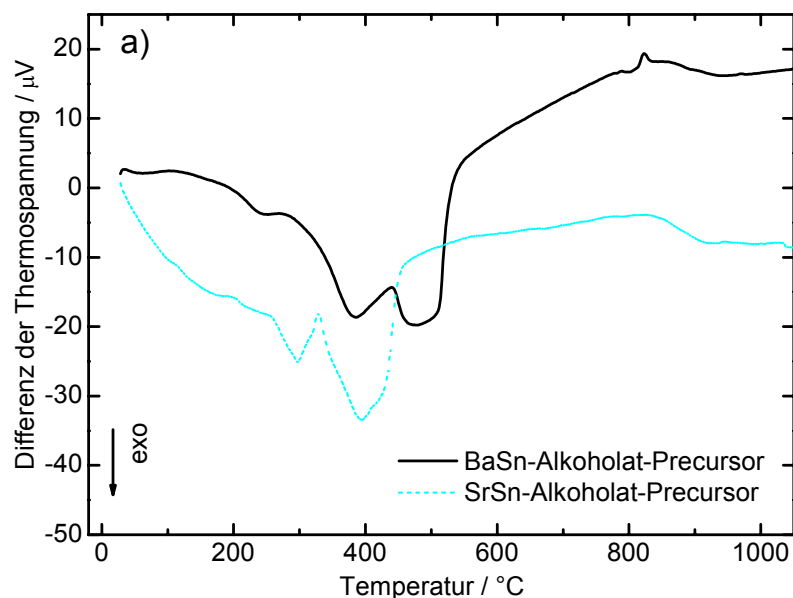
3.3.5.1 Thermisches Verhalten

Die thermoanalytischen Daten für die Ba- und Sr-Precursoren der Alkoholat-Route sind in den Abbildungen 3.44. a) und b) dargestellt. Von den Proben wurden Datenpunkte im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 1200 °C aufgenommen. Bei Betrachtung der DTA-Daten zeigen sich im Verhalten beider Precursoren deutliche Parallelen. Die entsprechenden Vorgänge im Precursor, wie Verbrennungs- oder Ordnungsvorgänge, sind bei der Sr-Probe zu geringeren Temperaturen verschoben. Die erste Stufe ist durch Verbrennungsprozesse C- und OH-haltiger Komponenten (vorwiegend alkoholische Lösungsmittel) charakterisiert und endet mit einem Peak bei ca. 280 (Sr) bzw. 380 °C. Diese Abbauprozesse der Organik setzen sich bis ca. 400 (Sr) bzw. 500 °C fort. Die organischen Bestandteile verbrennen in der zweiten exothermen Reaktion etwas stärker als in der ersten, was durch die größere Temperaturdifferenz gekennzeichnet ist. Außerdem ist diese Differenz beim SrSn-Alkoholat größer als beim BaSn-Alkoholat. Ordnungsvorgänge in der Probe zur Zielphase beginnen bei SrSnO₃ bei einer Temperatur von ca. 450 °C und bei ca. 520 °C bei BaSnO₃. Bei diesem Punkt ist ein Anstieg der DTA-Kurven zu verzeichnen, was auf eine Verbrennung hindeutet. Die letzten organischen Reste in Form von Karbonat werden bei BaSnO₃ bei ca. 830 °C, bei SrSnO₃ etwas später bei ca. 850 °C abgebaut. Dieser Vorgang wird durch die leichte Schwelle in der Kurve an den angegebenen Punkten angezeigt. Charakteristisch ist hierbei, dass der Zersetzungsprozess von Karbonat über einen relativ langen Temperaturbereich vonstatten geht und damit mit den vollständigen Ordnungsvorgängen zur Zielphase konkurriert.

Das parallele Verhalten spiegelt sich ebenfalls im thermogravimetrischen Verhalten der Precursoren wider und ist durch vier Stufen gekennzeichnet. Die erste Stufe (bis ca. 400 - 430 °C) fällt aufgrund der Verbrennungsprozesse am stärksten aus, da die organischen

Komponenten das System gasförmig verlassen. Der zweite Bereich erstreckt sich bis zu einer Temperatur von rund 800 °C und wirkt sich kaum auf die Massendifferenz aus, da nur erste Ordnungsvorgänge in der Probe ablaufen. Oberhalb dieser Temperatur ist wieder ein stärkerer Gewichtsverlust zu verzeichnen, da die Zersetzung der karbonatischen Phasen einsetzt und CO₂ das System verlässt. Vollständig zersetzt sind diese Phasen erst bei einer Temperatur von ca. 1050 (Sr) bzw. 1100 °C, da die Massenkurve sich auf eine horizontale Linie einpendelt, d. h. die Probe enthält keine Komponenten mehr, die das System verlassen und zu einer Gewichtsveränderung führen. Die Massendifferenz im Gesamten beträgt nur rund 20 bis 30 %, obwohl der Precursor große Mengen Organik enthält.

Hinsichtlich der DTA-Daten können keine Übereinstimmungen mit der Alkoholat-Methode, wie sie von Eiser¹⁵ angewendet wurde, gesehen werden. Gemeinsamkeiten hingegen, insbesondere was den vierstufigen Abbau des Precursors betrifft, sind bei den thermogravimetrischen Daten deutlich zu erkennen.



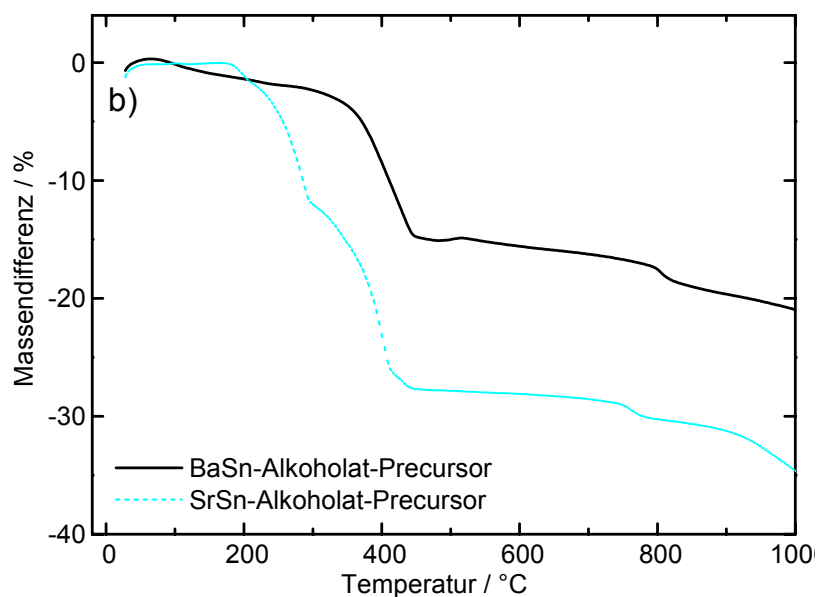


Abb. 3.44. a) DTA des Ba- und SrSn-Alkoholat-Precursors, b) TG

3.3.5.2 IR-Spektroskopie

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie aufgeführt, die sowohl mit den Alkoholat-Precursoren als auch mit den bei verschiedenen Temperaturen kalzinierten Probenpulvern durchgeführt wurde. In Abbildung 3.45. und 3.46. sind die Spektren der Precursoren zusammen mit dem Startreagenz Zinnacetat dargestellt. Als Lösungsmittel wurde für das Zinnreagenz Ethylenglykolmonomethylether (2-Methoxyethanol) und für das Erdalkalikation 2-Propanol (Isopropanol) verwendet. Um den Precursor, der Bestandteile der Lösungsmittel enthält, zu charakterisieren, wurden Vergleichsspektren (Flüssigfilme) aus der Literatur mit einbezogen (vgl. Abbildungen 3.47.)⁷⁰. Durch Vergleiche mit allen Spektren lassen sich Parallelen erkennen, wobei die Precursoren durch fast identische Spektren gekennzeichnet sind. Im Bereich 3700 und 2700 cm^{-1} sind Banden OH-Schwingungen zuzuteilen, die bei beiden Precursoren stark verbreitert sind. Es handelt sich hierbei meist um Bestandteile der eingesetzten Reagenzien und Lösungsmitteln. Eine Übereinstimmung von Acetat-Reagenz und Alkoholat-Vorstufe zeigt sich insbesondere im Bereich um die Wellenzahl 1500 cm^{-1} . Diese starken Banden werden durch Carboxylat-Moleküle erzeugt, wobei bestimmte Banden (bei 1720 und 1320 cm^{-1}) bei Sn-Acetat auftreten, im Alkoholat aber sehr stark zurücktreten. Im Bereich 1200 bis ca. 900 cm^{-1} , d. h. im Fingerprint-Bereich, sind die mittelstarken Banden teils alkoholischen Komponenten, teils Ether-Bestandteilen zuzuordnen. Letztere zeigen ferner durch Pendelschwingungen Peaks im unteren Wellenzahlbereich bei rund 600 cm^{-1} . Jedoch zeigt sich, dass wegen des Einsatzes mehrerer

unterschiedlicher organischer Komponenten eine eindeutige Zuordnung der Banden sich nicht einfach gestaltet, da quasi eine Mischung dieser Bestandteile im Precursor vorliegt.

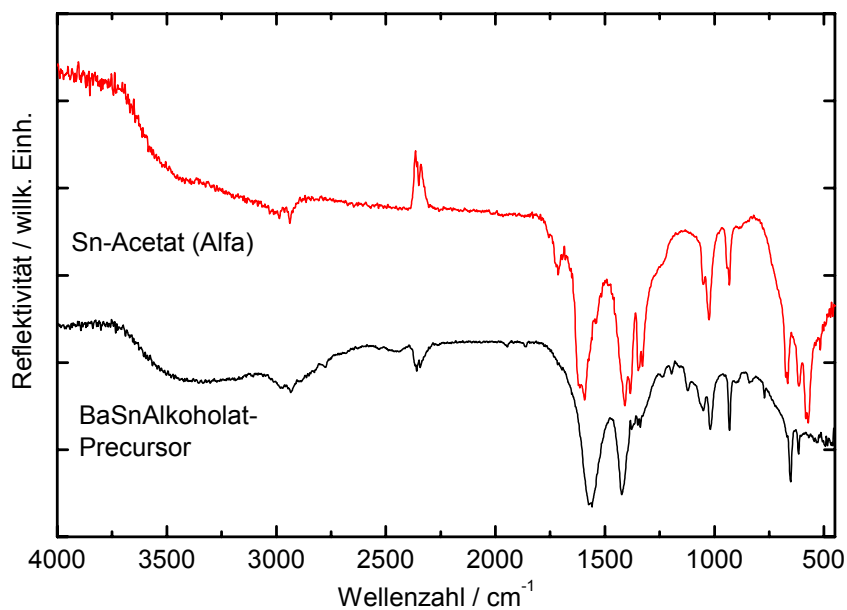


Abb. 3.45. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des BaSn-Alkoholat-Precursors. "Positive" Peaks bei ca. 2300 cm^{-1} sind gerätebedingte Artefakte.

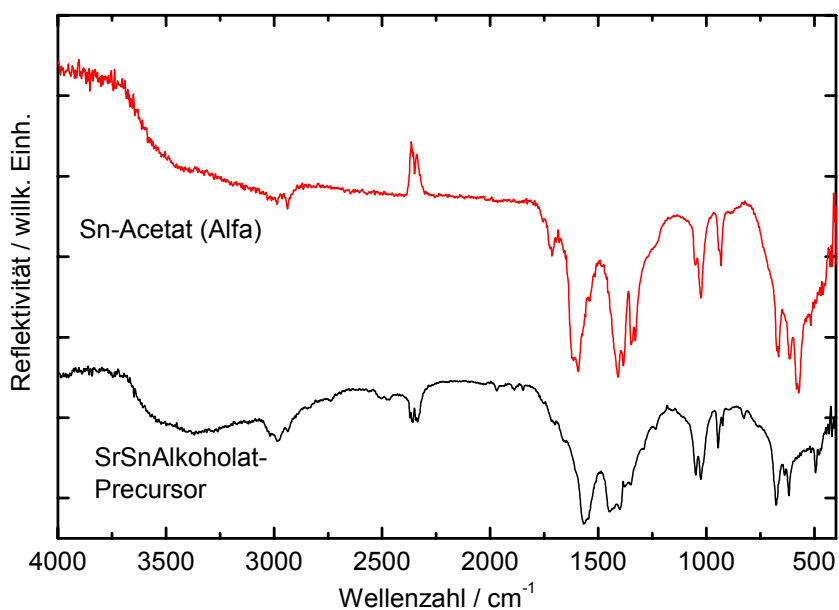


Abb. 3.46. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des SrSn-Alkoholat-Precursors. "Positive" Peaks bei ca. 2300 cm^{-1} sind gerätebedingte Artefakte.

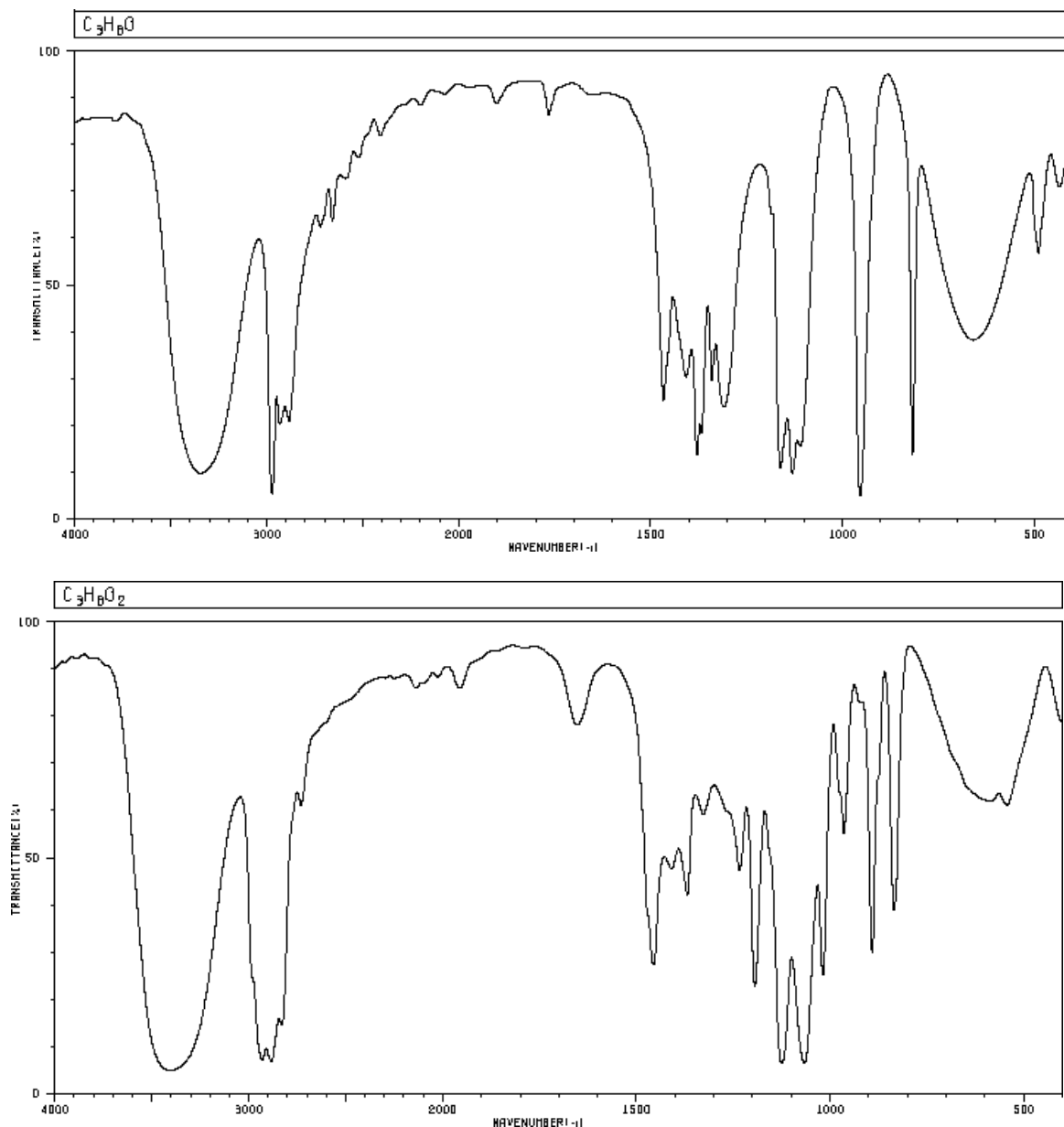
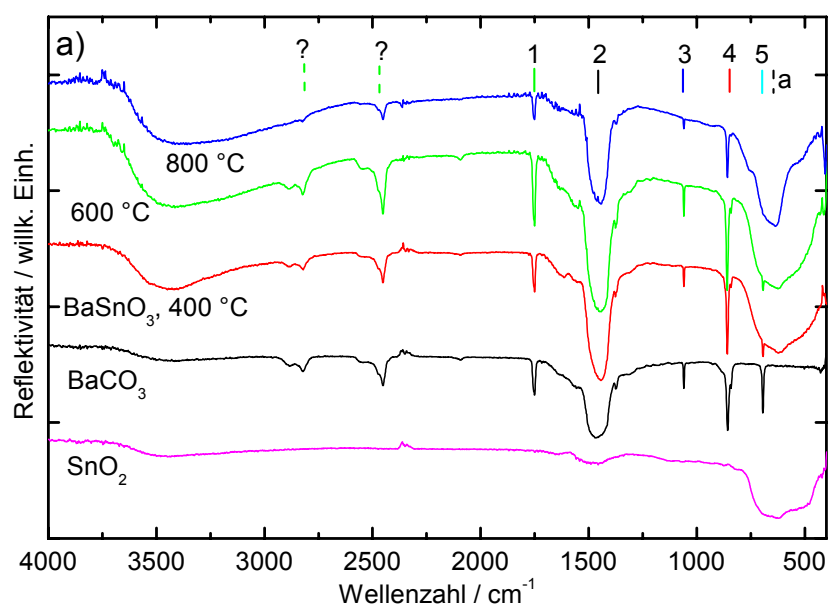


Abb. 3.47. IR-Spektrum von 2-Propanol (Isopropanol), oben, und Ethylenglykolmonomethylether (2-Methoxyethanol), Flüssigfilm⁷⁰

Auch bei dieser Synthese-Route wurden die kalzinierten Proben mit IR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.48. a) und b) für die $BaSnO_3$ -Proben und in den Abbildungen 3.49. a) und b) für die $SrSnO_3$ -Proben dargestellt. Das IR-Verhalten beider Zielphasen ist in Abhängigkeit der Temperaturen nahezu identisch. Im Bereich 3700 und 2700 cm^{-1} ist das breite Signal von OH-Banden bei allen Temperaturen zu sehen, das jedoch mit steigender Prozesstemperatur signifikant schwächer wird, jedoch nicht vollständig verschwindet. Der Grund liegt in adsorbierten OH-Molekülen an Kristallitoberflächen. Die Eigenschaft, dass diese Moleküle adsorbiert werden können, ist stark geprägt von der Größe der Kristallite. Bei größeren Kristalliten, die zu hohen Temperaturen verstärkt vorliegen,

nimmt diese Eigenschaft mehr und mehr ab, sodass das Signal schwächer wird. Die mit einem Fragezeichen versehenen Signale im Bereich zwischen 2500 und 3000 Wellenzahlen sind in beiden Proben anzutreffen, wobei diese Peaks zu höheren Temperaturen sich deutlich verringern. Wie schon in vorangegangenen Kapiteln erwähnt sind sie OH- bzw. C-O-Schwingungen zuzuordnen und beispielsweise von Hydroxiden o. ä., die sich an den Kristallitoberflächen bilden, resultieren. Dafür spricht erneut die Tatsache, dass die Signale auch im reinen Karbonatreagenz gemessen werden. Des Weiteren ist festzustellen, dass die CO_3^{2-} -Peaks mit den Nummern 1, 3 und 4 (und bei BaSnO_3 auch die Nummer 5) mit steigender Kalzinationstemperatur schwächer werden und bei den höchst kalzinierten Proben gänzlich verschwinden. Lediglich die stärkste Bande (Nr. 2) bleibt erhalten, verbreitert sich (und wird asymmetrisch) mit steigender Temperatur. Erneut sind diese Beobachtungen u. a. den zunehmenden Kristallitgrößen in Abhängigkeit zur Temperatur zuzuordnen.

Erneut zeigen die Untersuchungen mit IR, dass die Wahrscheinlichkeit, Kristallitoberflächen mit Sr- bzw. BaO-Terminierungen anzutreffen, bei kleineren Kristalliten und damit bei geringeren Temperaturen kalzinierten Proben wahrscheinlich höher ist. Durch die größere Oberfläche dieser kleinen Kristallite resultiert eine höhere Affinität, CO_2 (und H_2O) aus der Luft zu adsorbieren und Karbonat (und teilweise Hydroxide) zu bilden. Ferner kann man sagen, dass mit zunehmender Temperatur die Oberflächen verstärkter SnO_2 -Terminierungen aufweisen dürften, die nicht in der Lage sind, CO_2 und OH-Moleküle an sich zu binden und daraus entsprechende IR-aktive Verbindungen zu bilden. Hierzu sind aber detailliertere Untersuchungen wie bei Poth¹⁶ notwendig.



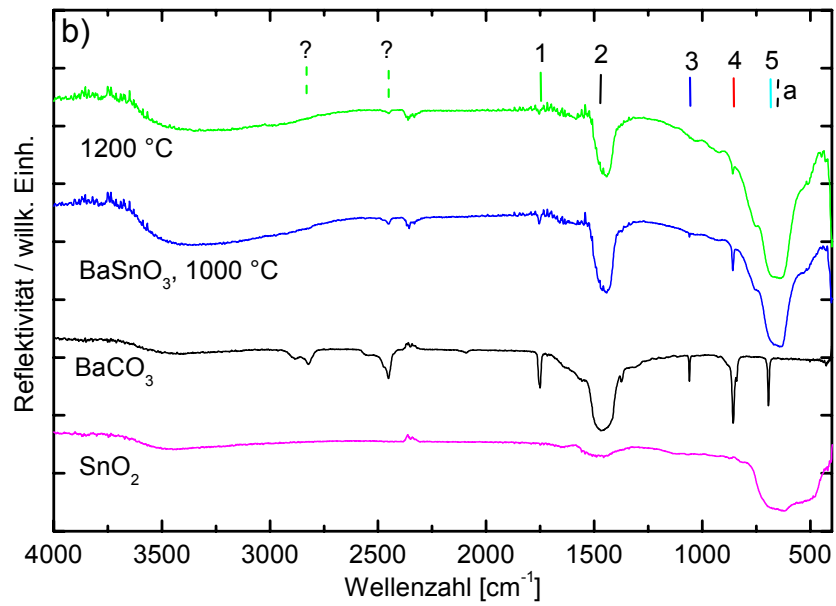
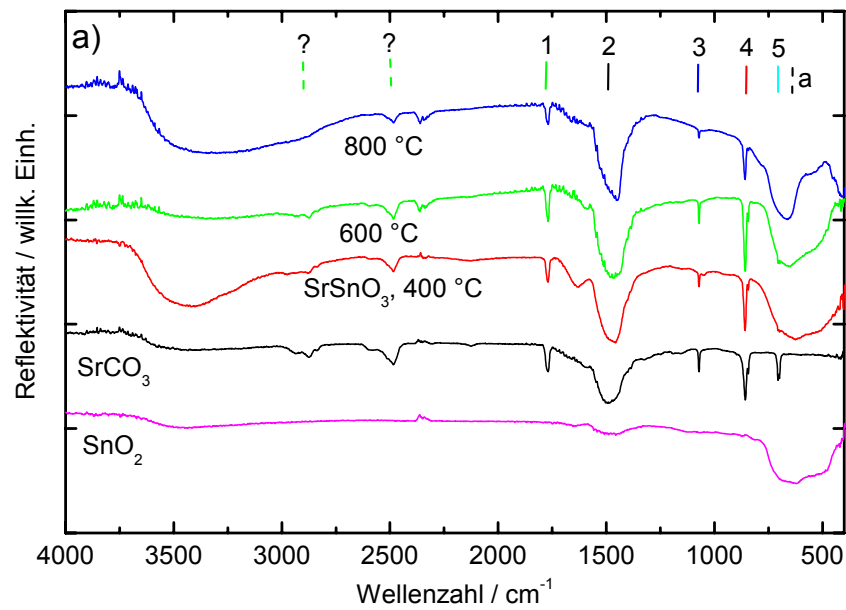


Abb. 3.48. a) und b) FTIR-Spektren von BaSnO₃, Alkoholat -Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-v₁-v₃, 2: CO₃²⁻-v₃, 3: CO₃²⁻-v₁, 4: CO₃²⁻-v₂, 5: CO₃²⁻-v₄, a: Sn-O-Schwingungen. "Positive" Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.



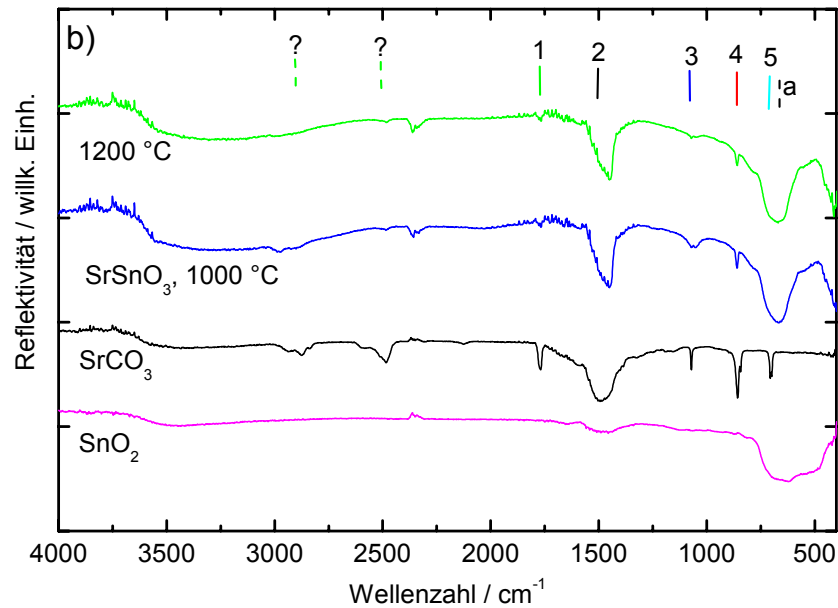


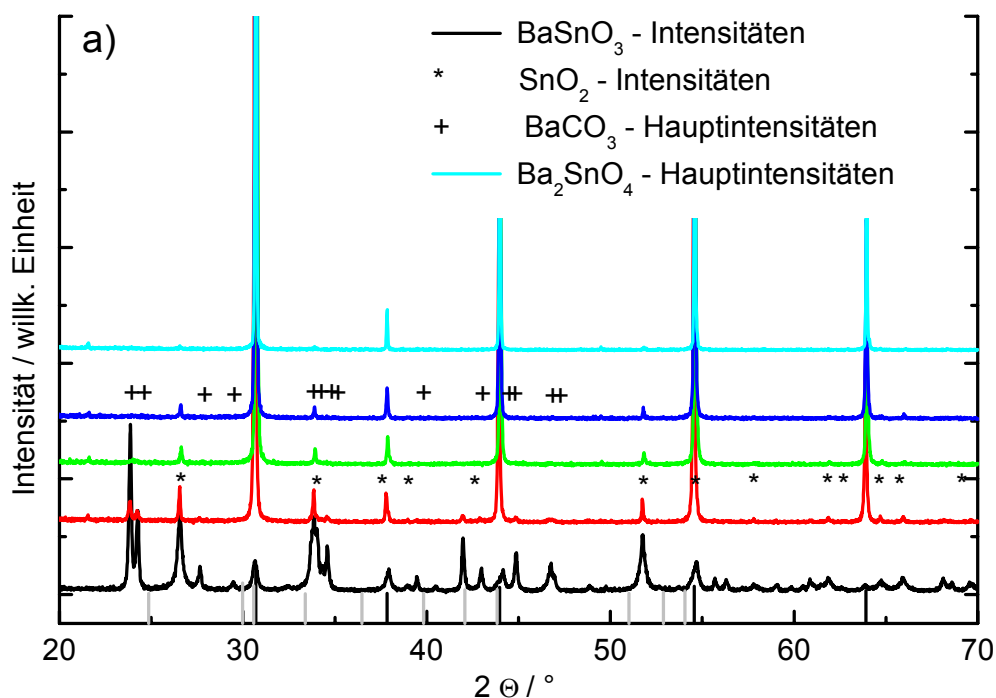
Abb. 3.49. a) und b) FTIR-Spektren von SrSnO₃, Alkoholat-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

3.3.5.3 Röntgendiffraktometrie

Gewisse Unterschiede in der Bildung von Ziel- und Fremdphasen bei Ba- und SrSnO₃ sind anhand der Röntgenbeugungsdaten zu sehen, welche in den Diagrammen 3.50. a) und b) abgebildet sind. Bei der gering kalzinierten Probe (600 °C) verhalten sich beide Alkoholat-Precursoren ähnlich. Es wird zuerst die karbonatische Phase zusammen mit SnO₂ gebildet. Aber auch die Zielphase tritt in kleinen Intensitäten bereits auf. Die Entwicklung von BaSnO₃ geht mit steigender Temperatur weiter, sodass verstärkt die 1:1-Zielphase kristallisiert und die Nebenphasen zu Gunsten des Produkts abgebaut werden. Ab 1000 °C ist BaCO₃ vollständig verschwunden und nur SnO₂ ist als Fremdphase anwesend. Von einem phasenreinen Pulver kann bei einer Kalzinierungstemperatur von 1400 °C gesprochen werden. Einen separaten Weg geht erneut (wie bei anderen Methoden) SrSnO₃ ab 800 °C, indem zwar mehr und mehr 1:1-Zielphase auskristallisiert, jedoch eine weitere Nebenphase, die 2:1-Orthophase, auftritt und sich mit steigender Kalzinationstemperatur intensiviert. Interessant ist, dass dieser Prozess auf Kosten der karbonatischen Nebenphase und SnO₂ abläuft, denn ab 800 °C sind diese nahezu verschwunden. Obwohl, wie später in der quantitativen Phasenanalyse zu sehen ist, bei beiden Präparaten der Anteil von Karbonat zu SnO₂ nahezu identisch ist, wird bei der Sr-Phase konkurrierend zur 1:1-Phase zusätzlich die Orthophase gebildet. Bei 1000 °C hat Sr₂SnO₄ die größte Intensität und wird erst ab 1200 °C beginnend sukzessive abgebaut. Dieser relativ träge Zersetzungs- bzw. Umwandlungsprozess hat zur Folge, dass das SrSnO₃-

Pulver erst bei 1400 °C frei von Nebenkomponenten ist (vgl. hierzu Kapitel 3.3.7.). Zu erwähnen sind die deutlichen feinen Reflexe bei Hochtemperatur-SrSnO₃, die den hkl (221), (310), (311), (222), (320), (321) usw. zuzuordnen sind, die Bestätigung der "verdoppelten" kubischen Zelle (vgl. Citrat- und EDTA-Routen sowie z. B. Pfaff 2000)⁶⁹. Erneut wird durch diesen Vergleich von Sr- mit BaSnO₃ gezeigt, dass die Phasenentwicklung über die Temperatur gesehen zum einen stark von Diffusionseigenschaften der Kationen, und damit von ihrer Größe, abhängig ist. Trotz des kleinen Ionenradius-Unterschieds von Sr²⁺ und Ba²⁺, wirkt sich diese Differenz als besonders gravierend auf das Auftreten der 2:1-Phase aus. Diese Beobachtung kann, wie schon erwähnt, bei der EDTA-, Citrat1 und schwächer bei der Citrat2-Route gemacht werden. Wie schon bei der Acetat-Methode diskutiert wurde, begünstigt zum anderen die Anwesenheit von SrCO₃, woraus sich während der Kalzinierung reaktionsfreudiges SrO bildet, die Entstehung von Sr₂SnO₄, wobei die Kristallitgrößen und damit die Oberflächenenergien eine wichtige Rolle bei der Kristallisation spielen. Im Klartext heißt das, dass durch die Reaktion von SrO mit kleineren Kristalliten von SrSnO₃ unter ungünstigen Umständen die 2:1-Phase kristallisieren kann.

Diese Sol-Gel-Alkoholat-Methode wurde in dieser Art bislang noch nicht für die Synthese von Erdalkalistanaten angewendet. Insbesondere im Hinblick auf die rasche Entwicklung eines phasenreinen Pulvers, speziell für BaSnO₃, zeigt dieser Alkoholat-Precursor günstige Kalzinierungseigenschaften, was sich in der Kristallitgrößenentwicklung widerspiegelt (s. Kapitel 3.3.5.4.1.).



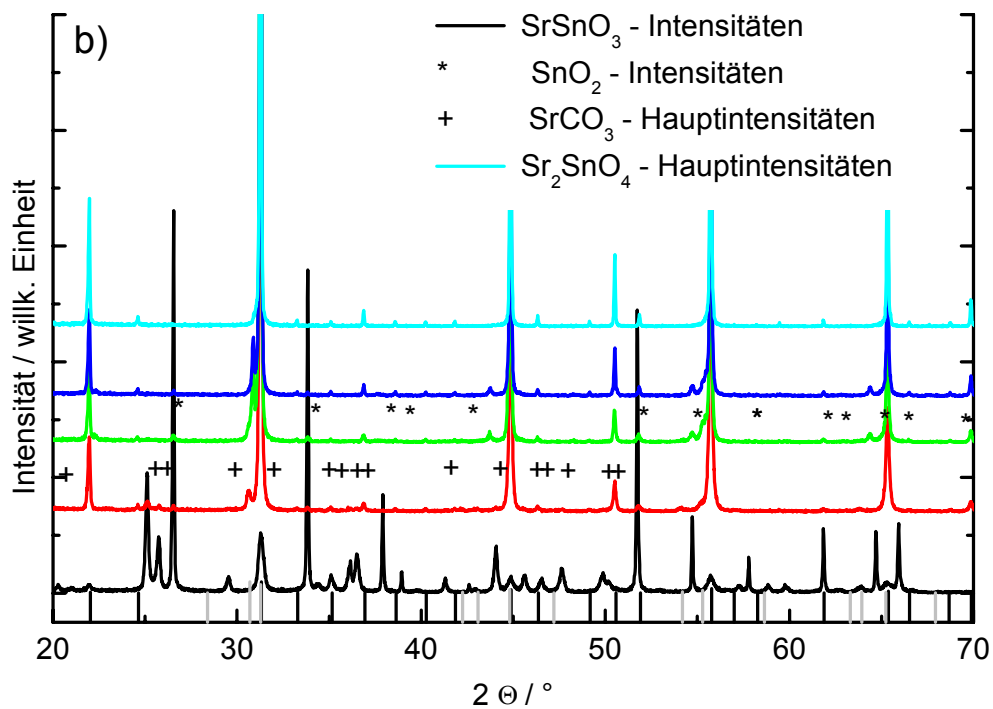


Abb. 3.50. a) und b) Diffraktogramme der Proben der Alkoholat-Route. a) BaSnO_3 , b) SrSnO_3 , jeweils 600, 800, 1000, 1200 und 1400 von unten nach oben

3.3.5.4 Phasenanalyse

3.3.5.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

In Tabelle 3.51. sind die verschiedenen Parameter aufgelistet, die über die XRD-Daten und deren Verfeinerung ermittelt wurden. Beginnend mit der Betrachtung der Kristallitgrößen zeigt sich, was bereits bei den Röntgendaten zu sehen ist. Insgesamt sind die Kristallite über nahezu alle Kalzinierungstemperaturen bei BaSnO_3 größer als bei SrSnO_3 . Da der Fehler bei der 600 °C-Probe sehr groß ist, muss dieser Wert nur als Anhaltspunkt gesehen werden. Die Entwicklung der Kristallite wird bei SrSnO_3 durch einen normalen Trend, d. h. den allmählichen Anstieg der Größe mit steigender Temperatur, repräsentiert. Einen anomalen Verlauf kennzeichnet hingegen das Verhalten der Ba-Präparate (vgl. Abbildung 3.52.). Bei 800 °C ist ein Anstieg um mehr als das dreifache zu sehen, der damit begründet ist, dass eine extreme enge und monomodale Kristallitgrößenverteilung bereits bei sehr geringer Kalzinationstemperatur vorliegt (vgl. 600 °C) und dieser Effekt bei weiterer Energiezufuhr verstärkt wird. Die Folge ist ein starkes Wachstum der vorliegenden Kristallite. Dass die mittlere Kristallitgröße bei 1000 °C sich etwas verringert, kann die Ursache darin haben, dass die bislang vorliegenden Fremdphasen weitere Zielphase bilden, allerdings in Form von kleinen Kristalliten. Diese Verringerung der Größenangaben ist auch ein Berechnungs- bzw. Messproblem, da jede Probe hinsichtlich ihrer Kristallitgröße (d. h. Säulenlänge L_0) und

statistischen Verteilung stets einen anderen Charakter hat (vgl. Kapitel 2.2.2.). Allerdings ist zu erwarten, dass die Verteilung σ mit zunehmender Temperatur wieder steigt und zu einer mehr bimodalen Größenverteilung übergeht, d. h. dass sowohl kleine Kristallite, die aus den Nebenphasen auskristallisieren, als auch größere Kristallite, die sich bereits bei niedriger Temperatur bildeten, zusammen vorliegen. Jedoch kann für die Ba-Proben nur eine Varianz, die kleiner 1 ist, angenommen werden (vgl. 2.2.2.). Dass die Verteilung - im Gegensatz zu anderen Herstellungsmethoden - mit zunehmender Temperatur jedoch breiter wird, zeigt der Wert σ für die 1400 °C-Probe.

Die Betrachtung von σ zeigt den großen Gegensatz der Ba- zu den SrSnO₃-Pulvern. Wie schon zuvor diskutiert, ist die Verteilungsbreite bei den Ba-Proben enger. Die Sr-Präparate zeigen eine durchweg bimodale Kristallitgrößenverteilung, wobei die Kurven bei 800 und 1200 °C eine schmalere Verteilung anzeigen (vgl. Abbildung 3.53. b)). Diese Eigenschaften zeigen den Trend an, dass bei 800 °C die bereits existierenden Kristallite etwas weiterwachsen können. Bei 1000 °C bildet sich zusätzlich aus den vorhandenen Fremdphasen weitere Zielphase, jedoch mit kleineren Kristallitgrößen. Die Folge ist eine mehr bimodale Verteilung. Mit steigender Temperatur wachsen die kleineren Kristallite weiter, sodass sich σ mehr und mehr einer monomodalen Verteilung annähert (σ wird kleiner), die schließlich bei 1400 °C erreicht ist. Es steht für alle Kristallite genügend Energie bereit, um vollständig zu wachsen. Ein Verhalten, das als normal für einen Kalzinationsprozess angesehen werden kann.

Die Verzerrung e nimmt bei beiden Pulvern mit zunehmender Kalzinationstemperatur sukzessive ab, da Fehlstellen und Versetzungen mehr und mehr ausheilen und eine vollständige Kristallisation vorliegt. Das Zellvolumen V verändert sich im Rahmen der Rechengenauigkeit und aufgrund der dritten Potenz bei der Berechnung des Zellvolumens kaum, was andere Methoden ebenso gezeigt haben.

Tab. 3.51. Berechnete Phasenparameter der Alkoholat-Proben

BaSnO₃	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D_v / nm	σ $\langle D_v \rangle$	Verzerrung e / %	Zellvolumen / Å ³
600 °C	49	 	52	1	0,256	69,81
800 °C	176	2	256	< 1	0,038	69,68
1000 °C	152	1	222	< 1	0,031	69,74
1200 °C	117	1	164	< 1	0,000	69,71
1400 °C	> 300	 	 	1,83	0,000	69,66
SrSnO₃						
600 °C	63	19	57	1,42	0,373	526,0
800 °C	115	1	164	1,24	0,076	525,0
1000 °C	142	3	150	1,62	0,055	525,1
1200 °C	118	1	214	1,48	0,038	525,0
1400 °C	> 300	 	 	< 1	0,033	525,3

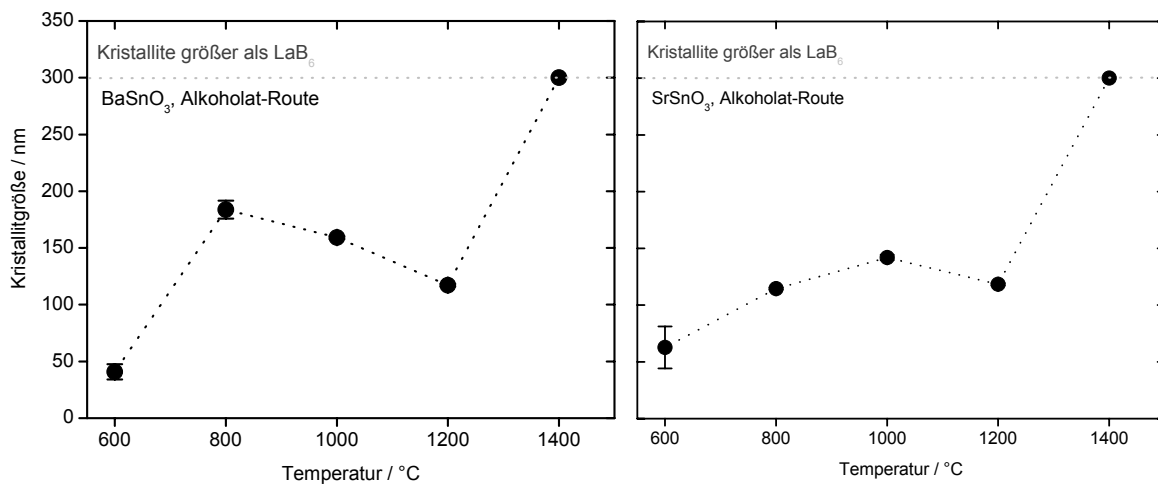
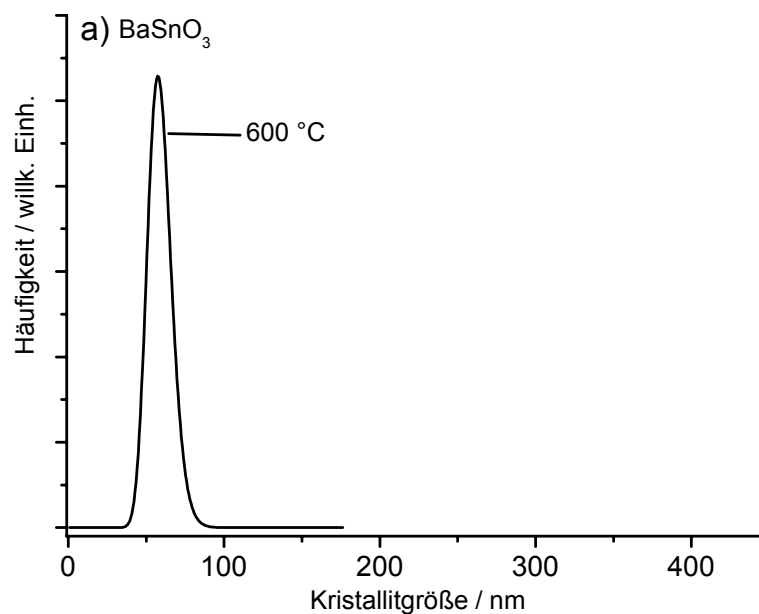


Abb. 3.52. Mit FORMFIT berechnete Kristallitgrößen und Fehler der Alkoholat-Proben



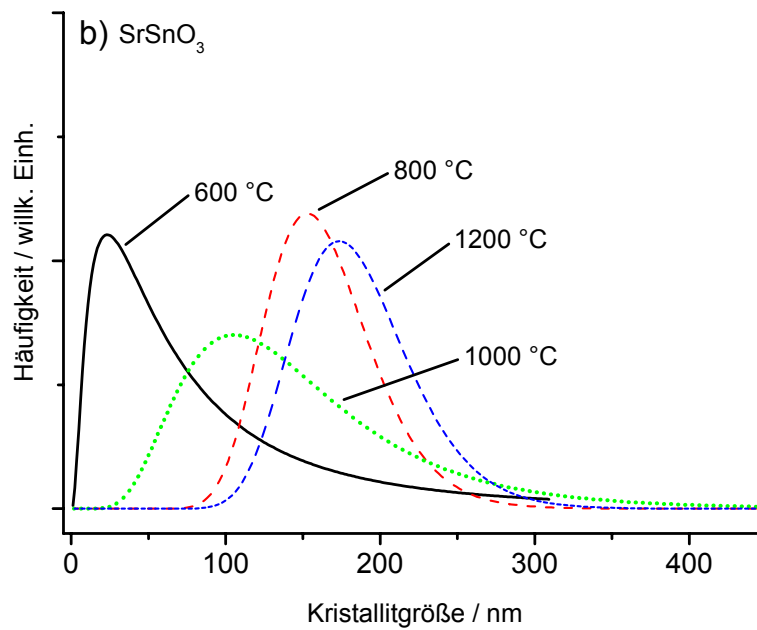


Abb. 3.53. a) und b) Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für verschiedene Temperaturen (Alkoholat-Route)

3.3.5.4.2 Phasenquantifizierung

Dass die Alkoholat-Route in Bezug auf die Ausbeute eine ebenso effiziente Methode ist, zeigen die über die TOPAS-Verfeinerung berechneten Säulendiagramme in Abbildung 3.54. a) und b). Bei den BaSnO_3 -Präparaten wird mit steigender Temperatur der Anteil an Zielphase stetig höher. Interessant für beide Proben ist der starke Sprung zwischen 600 und 800 °C, wo eine Verachtfachung der Produktmenge zu erkennen ist. Der Unterschied zwischen Ba- und SrSnO_3 wird hierdurch verdeutlicht, dass bei den Ba-Proben die Nebenphase mit steigender Kalzinationstemperatur abgebaut werden und zu weiterer Zielphase kristallisieren kann. Ein anderes Verhalten liegt bei den Sr-Proben vor, wo der Abbau der Nebenphasen neben wenig weiterer Zielphase vor allem die Orthophase hervorbringt. Diese 2:1-Phase konkurriert mit der 1:1-Phase, sodass die Ausbeute nicht an 100 % heranreichen kann, selbst bei der am höchsten kalzinierten Probe. Vergleichbar insbesondere mit den Beobachtungen der Citrat2-Proben, wo nur bei den Sr-Proben eine Orthophase vorhanden ist, muss Sr_2SnO_4 bei der hohen Ausbeute an Zielphase ein behindernder Faktor sein. Weshalb die 2:1-Phase verstärkt bei den Sr-Proben anzutreffen ist, ist dadurch zu begründen, dass unterschiedliche Stofftransporte eine Rolle spielen, und dass auch die Menge von Nebenphasen (wie Karbonat und sich daraus bildendes SrO) und ihr Verhältnis zueinander in die Betrachtungen miteinbezogen werden. Positiv ist der sehr geringe Anteil an SnO_2 , da diese Phase eine relativ hohe thermische Stabilität hat, unter gewissen Reaktionsbedingungen „amorphe Reservoirs“ bilden kann und über weite

Temperaturbereiche mit der Bildung der Zielphase in Konkurrenz tritt (vgl. Diagramm unter 3.3.7.).

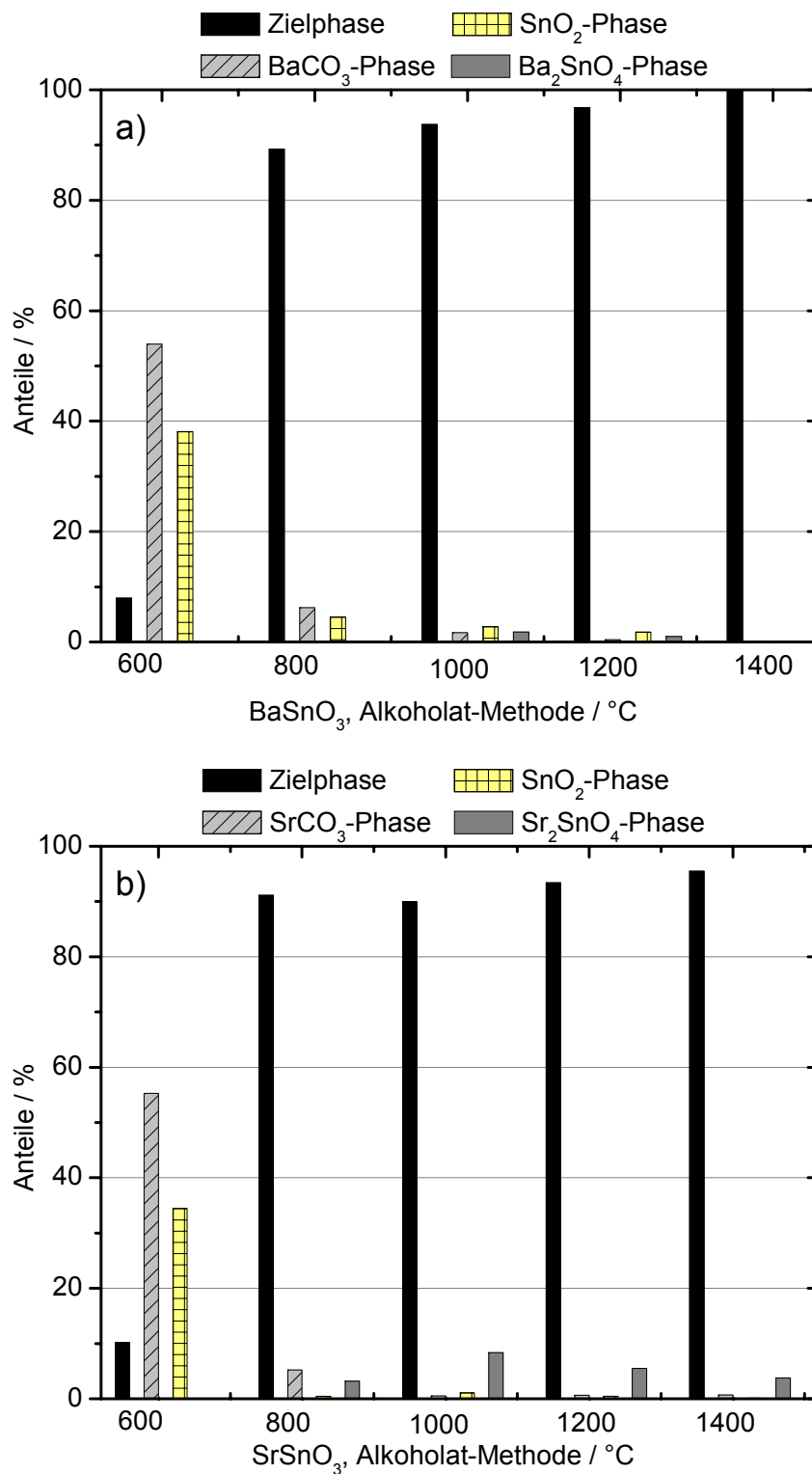


Abb. 3.54. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der Alkoholat-Methode

3.3.5.5 Zusammenfassung der Alkoholat-Route

Diese Sol-Gel-Reaktion zur Darstellung von Erdalkalistannaten zeigt, dass bereits bei geringen Kalzinierungstemperaturen ein gutes, nahezu phasenreines Produkt gewonnen werden kann. Dies gilt insbesondere für BaSnO_3 , bei dem über alle Bereiche kaum störende Nebenphasen auftreten. Jedoch gilt dies nicht äquivalent für SrSnO_3 , wo bis zur am höchsten kalzinierten Probe (1400 °C) die 2:1-Orthophase auftritt und erhalten bleibt. Allerdings sind die Anteile aller Nebenphase kleiner als neun Prozent. Ein verhältnismäßig ungewöhnliches Verhalten in Bezug auf die Kristallitgrößenentwicklung, zeigen die Ba-Phasen. Im normalen Trend liegen die Sr-Proben. Wie schon in den vorangehenden Methoden liegt bei allen Pulvern eine CO_2 - und teilweise OH-Adsorption an Kristallitoberflächen vor, die zur Bildung von Karbonatspezies führt und eine IR-Aktivität zeigt. Ferner ist der Gewichtsverlust des Precursors, wie die thermogravimetrischen Daten veranschaulichen, relativ gering, was für den Herstellungsprozess als positiv zu bewerten ist.

3.3.6 DIOL-ROUTE

Diese Methode, von der u. a. Feldmann und Jungk⁶⁴⁻⁶⁷ berichten, wurde auf die Stannat-Präparation übertragen. Man macht sich den hohen Siedepunkt des Doppelalkohols zunutze, um die Edukte in Lösung zu bringen und eine gute Homogenität zu gewährleisten. Durch die entsprechende Menge des zugegebenen Wassers ist es möglich, die Kristallitgröße quasi während der Reaktion zu steuern. Um nanoskalige Pulver zu erhalten, ist daher die geringst notwendige Zugabe von H_2O erforderlich.

Vorab sei darauf hingewiesen, dass diese Methode nur zum Teil zu guten Präparaten führt, insbesondere für BaSnO_3 , jedoch auch zu Pulvern, die trotz gleicher Vorgehensweise mit erheblichen Anteilen an Fremdphasen verunreinigt sind. Im Folgenden sollen die Daten der Proben aufgeführt werden, die reproduzierbare Daten lieferten.

3.3.6.1 Thermisches Verhalten

In Abbildung 3.55. sind die DTA-Daten des Ba-Diol-Precursors dargestellt. Es stehen keine Daten für den Sr-Precursor zur Verfügung. Das Verhalten ist bis zu einer Temperatur von rund 600 °C von den organischen Bestandteilen des Precursors, insbesondere des Glykols, gekennzeichnet. Die endgültige Verbrennung wird durch den exothermen Peak bei rund 300 °C angezeigt. Oberhalb dieser Temperatur beginnen die allmählichen Ordnungsvorgänge im Präparat. Bei einer Temperatur von ca. 580 °C setzt die Kristallisation ein, wodurch die

Kurve in einen steilen Anstieg übergeht. Der restliche Kohlenstoffgehalt, der nur in karbonatischer Form vorliegt, verlässt ab einer Temperatur von rund 800 °C das System. Dieser Vorgang führt zu einem extrem breiten exothermen „Peak“ bis zu einer Temperatur von ca. 1050 °C. Weshalb die Kurve ab einer Temperatur von 1100 °C erneut nach unten abgknickt, kann thermodynamisch nicht begründet werden und lässt sich auf einen gerätebedingten Fehler zurückführen.

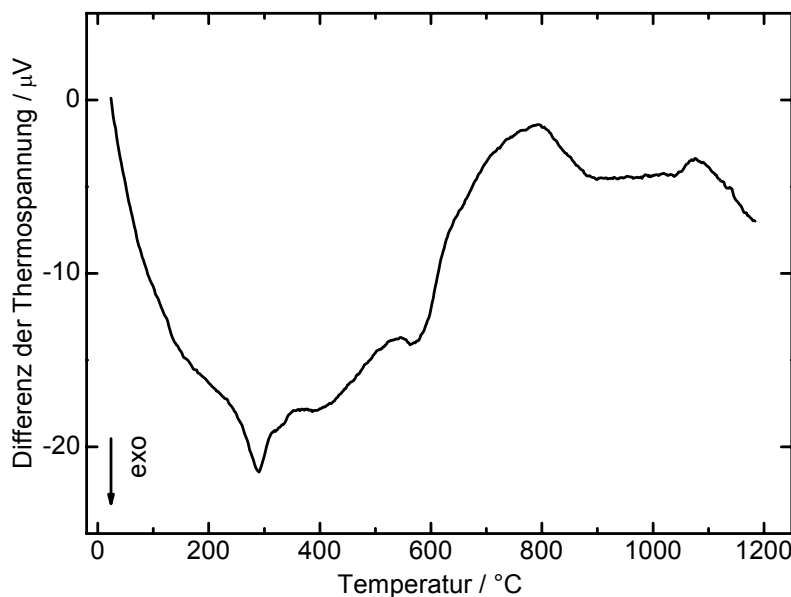


Abb. 3.55. DTA des Ba-Diol-Precursors

3.3.6.2 IR-Spektroskopie

Ebenso wie im Falle der thermogravimetrischen Daten stehen nur IR-Daten des BaSn-Diol-Precursors zur Verfügung. Sie sind in Abbildung 3.56. zusammen mit den Vergleichsspektren der Edukte dargestellt. Im Bereich 3700 und 2700 cm^{-1} treten breite Banden von OH-Schwingungen auf, wobei es sich meist um an der Probe adsorbiertes Wasser handelt. Eine Übereinstimmung mit dem Ba-Acetat-Edukt zeigt die Bande bei ca. 2900 cm^{-1} , die sich auf im Precursor vorliegendes Kristallwasser und / oder OH-Moleküle des Doppelalkohols zurückführen lassen. Als Vergleichsspektrum hierfür ist in Abbildung 3.57. das IR-Spektrum von Diethylenglykol, aufgetragen als Flüssigfilm, verwendet worden. Des Weiteren treten Parallelen sowohl mit den Edukten als auch mit dem Spektrum von Diethylenglykol im Bereich von rund 1500 sowie ca. 1100 bis 900 cm^{-1} auf. Auffallend ist die breite Bande unterhalb von 750 cm^{-1} , die in den eingesetzten Edukten nicht vorhanden ist. Es zeigt sich, dass bereits im Precursor durch die Synthese bei 180 °C SnO_2 gebildet wurde, das zwar röntgenamorph ist, aber im IR-Spektrum zu identifizieren ist.

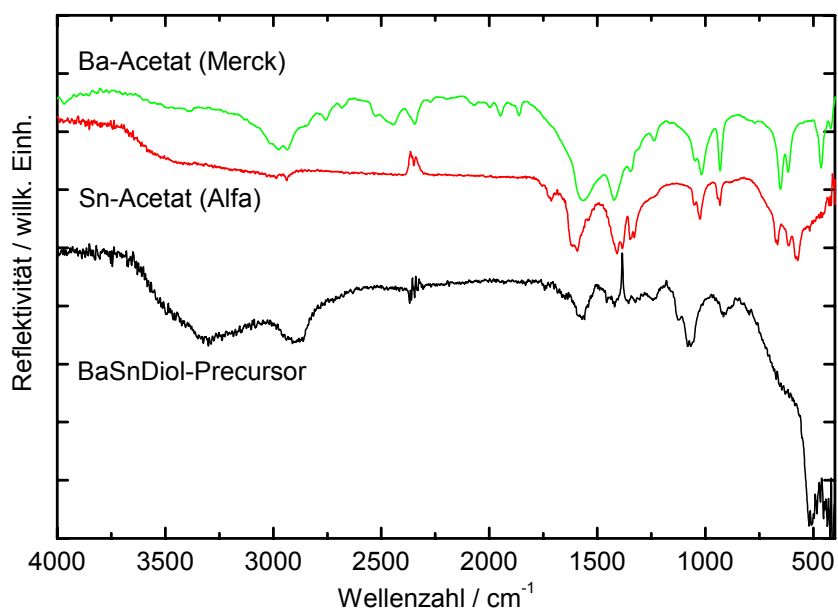


Abb. 3.56. FTIR-Spektren des Vergleichsreagenzes und des BaSn-Diol-Precursors. "Positive" Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

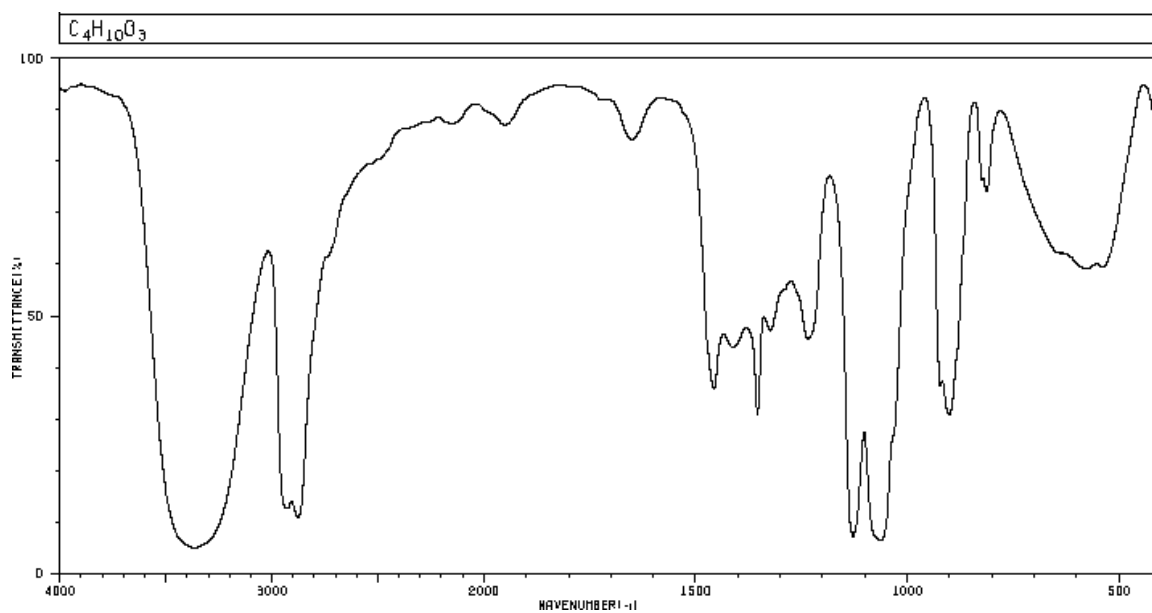


Abb. 3.57. IR-Spektrum von Diethylglykol, Flüssigfilm⁷⁰

IR-Spektren von kalzinierten Proben konnten sowohl von Ba- als auch von Sr-Proben gemessen werden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.58. bzw. 3.59. dargestellt. Wie schon bei vorangegangenen Methoden sind bei den Diol-Proben IR-aktive CO₃²⁻-Banden zu erkennen, die zum größten Teil von CO₂ aus der Luft resultieren, das an MO-Terminierungen zur Bildung der Karbonatspezies führt. Ferner lässt sich bei der BaSnO₃-Probe im oberen Wellenzahlbereich größer 2750 cm⁻¹ die breite OH-Bande identifizieren. Ursache dafür sind

die bei dieser 1000 °C-Probe sehr kleinen Kristallite (vgl. Kapitel 3.3.6.4.1.), deren große Oberfläche zu einer begünstigten Adsorption von Luftfeuchtigkeit und mit den MO-Terminierungen zu Bildung von Hydroxiden führen. Die SrSnO₃-Proben zeigen dieses Verhalten zwar auch, aber bei geringeren Temperaturen. Diese Bande wird mit zunehmender Kalzinationstemperatur schwächer. Gleiches lässt sich bezüglich aller Karbonatbanden sagen. Auch hier haben die Kristallite einen Einfluss. Da die Kristallitgröße teilweise erhebliche Größenschwankungen und geringere Zunahmen aufweisen, ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei anderen Synthese-Methoden. Es ist darauf hinzuweisen, dass der recht hohe Anteil an SnO₂ bei allen Pulvern (vgl. Abschnitt 3.3.6.3.) auch in den IR-Spektren im unteren Wellenzahlbereich kleiner 750 cm⁻¹ zu erkennen ist. Diese Sn-O-Schwingungen führen insbesondere bei den Sr-Proben zu einer auffällig breiten Bande in diesem Bereich.

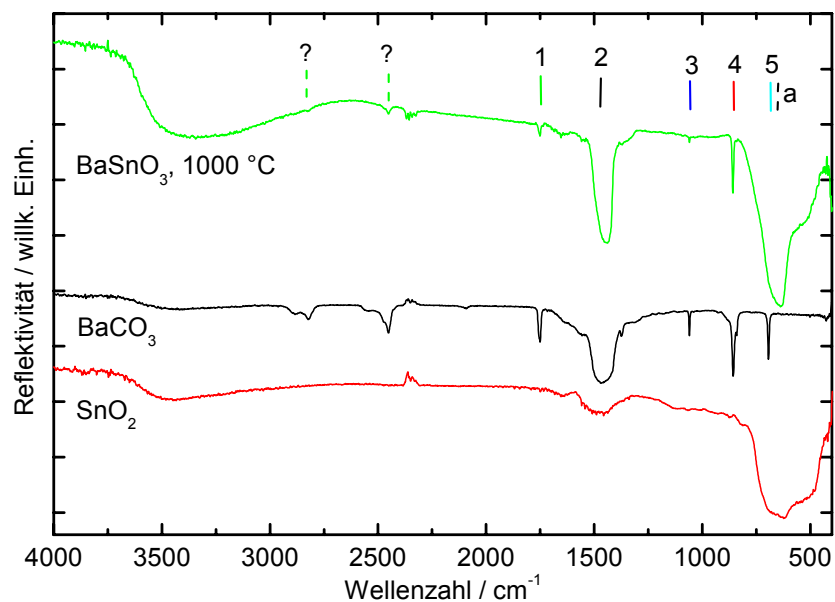


Abb. 3.58. FTIR-Spektrum von BaSnO₃, Diol-Methode, 1000 °C. Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

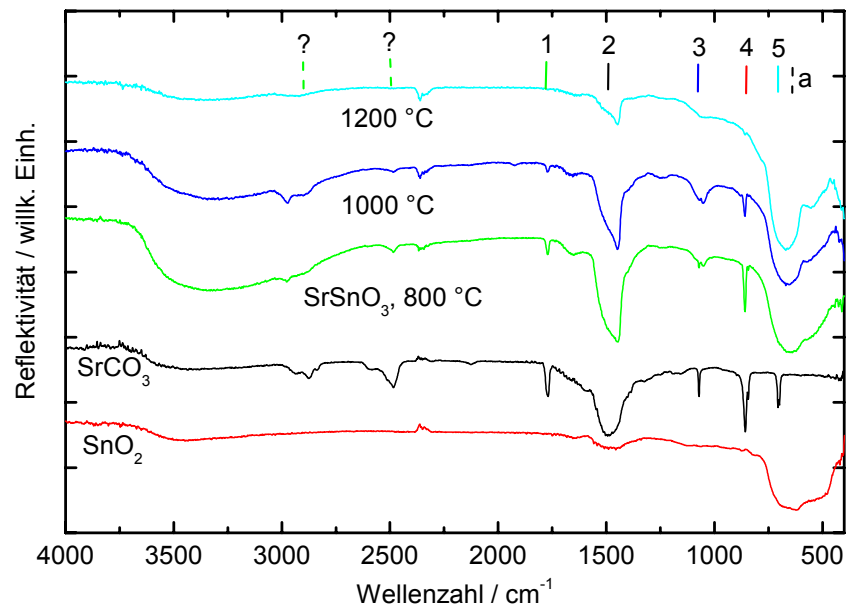


Abb. 3.59. FTIR-Spektrum von SrSnO₃, Diol-Methode, in Abhängigkeit der Temperatur.
Signaturen: 1: CO₃²⁻-ν₁-ν₃, 2: CO₃²⁻-ν₃, 3: CO₃²⁻-ν₁, 4: CO₃²⁻-ν₂, 5: CO₃²⁻-ν₄, a: Sn-O-Schwingungen. “Positive” Peaks bei ca. 2300 cm⁻¹ sind gerätebedingte Artefakte.

3.3.6.3 Röntgendiffraktometrie

In den Abbildungen 3.60. a) und b) sind die Daten der Röntgendiffraktometrie dargestellt. Im Falle von BaSnO₃ konnten Ergebnisse nur für die 1000 °C-Probe gewonnen werden. Beim Vergleich von Ba- und Sr-Proben sind trotz des exakt gleichen Synthesevorgangs deutliche qualitative Unterschiede zu erkennen. Das Pulver von BaSnO₃ ist bei einer Temperatur von 1000 °C relativ wenig mit Nebenphasen verunreinigt. Es zeigt sich, dass nur eine Nebenphase, nämlich SnO₂, vorliegt, jedoch in deutlich geringerem Maße als bei SrSnO₃. Bei der Sr-Probe erhält man über die Diol-Route selbst bei einer Kalzinationstemperatur von 1200 °C kein phasenreines Pulver. Die Zielphase liegt zwar in verhältnismäßig großer Intensität vor, jedoch mit großen Anteilen an SnO₂ und der Orthophase Sr₂SnO₄. Bei 1200 °C verschwindet diese Fremdphase zu Gunsten der 1:1-Phase praktisch vollständig, die Reflexe von SnO₂ nehmen bei dieser Temperatur aber in signifikantem Maße zu. Durch diese Betrachtung zeigt sich, dass während des Synthesevorgangs von Ba- und SrSnO₃ die Homogenität der Edukte in Diethylenglykol nicht gewährleistet ist. Der hohe Anteil an SnO₂ begründet diese Behauptung. Zusätzlich spielen die unterschiedlichen Eigenschaften von Ba²⁺ und Sr²⁺ eine Rolle. Eine Tatsache, die fast bei allen vorausgehend beschriebenen Synthesen zu beobachten ist. Oft tritt bei den Sr-Proben die Orthophase auf, während sie bei BaSnO₃ vollkommen abwesend ist. Interessanterweise tritt bei dieser Präparationsmethode nur bei 600 °C und in geringerem Maße als Nebenphase Karbonat auf, obwohl die Menge an organischen

Komponenten sehr groß ist. Bereits bei der Citrat2-Methode, bei der Ethylenglykol als Lösungsmittel eingesetzt wird, führt der Doppelalkohol nicht zwangsläufig zum Auftreten größerer Mengen Karbonat im Verlauf der Kalzinierung. Hieraus ist zu folgern, dass Doppelalkohole günstigere Eigenschaften hinsichtlich der Wirkung auf die Entstehung von Karbonatphasen haben als einfache Alkohole, wie Ethanol und Isopropanol.

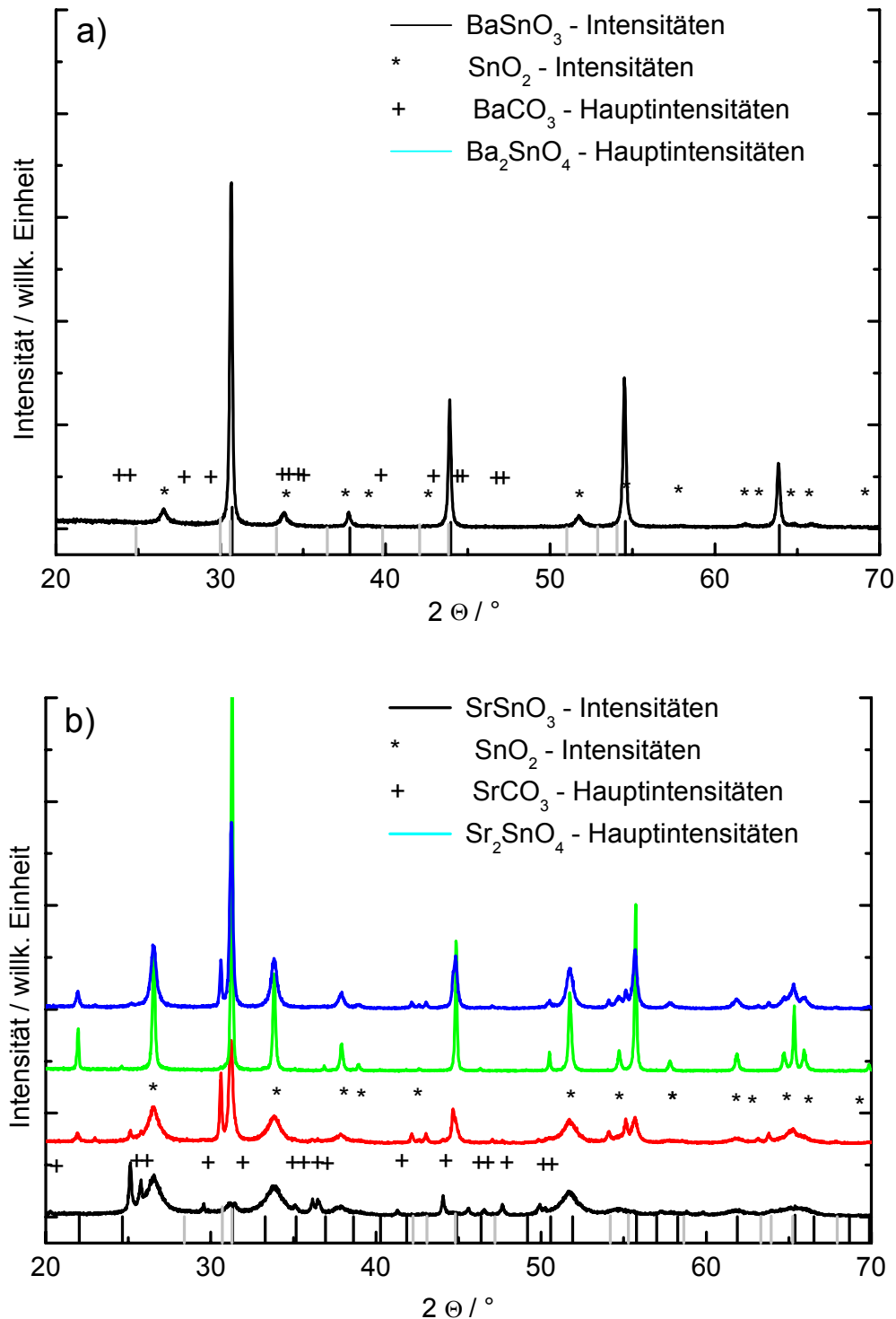


Abb. 3.60. a) und b) Diffraktogramme der Proben der Diol-Route. a) BaSnO_3 , 1000 °C b) SrSnO_3 , 600, 800, 1000 und 1200 °C, von unten nach oben

3.3.6.4 Phasenanalyse

3.3.6.4.1 Kristallitgrößenberechnungen

Vorab ist zu erwähnen, dass aufgrund der bei den BaSnO₃-Proben hohen Anteile an SnO₂ und geringen Anteilen an Zielphase weniger interpretierbare Ergebnisse der Kristallitgrößenberechnung erhalten wurden. Gleiches gilt für die Parameter D_v , σ , e und teilweise das Zellvolumen der kalzinierten Proben. Die Werte sind in Tab 3.61. aufgelistet. Einen sehr geringen Wert für die Kristallitgröße und $\langle D_v \rangle$ zeigt die Ba-Probe, die weit unterhalb 100 nm liegt, obwohl die Probe bei 1000 °C kalziniert wurde. Damit liegt diese Probe im unteren Größenbereich aller untersuchten neuen Syntheserouten (vgl. Kapitel 3.3.7.). Gründe dafür liegen im Vorhandensein nur einer Nebenphase, v. a. in der Abwesenheit von BaCO₃. Klar ist, dass sich im Verlauf der Kalzinierung nur Zielprodukt bildet und SnO₂, wie oben schon erwähnt, bereits bei der Synthese entsteht – sowohl kristallin als auch amorph - und bei Temperaturerhöhung weiter auskristallisieren kann. Ein anderes Verhalten zeigen die Sr-Proben, da die Kristallitgröße bereits ab einer Temperatur von 600 °C die Größe des Standards LaB₆ von 300 nm überschreitet. Diese Syntheseroute zeigt eine ungünstige Kristallitgrößenentwicklung des Sr-Precursors. Dafür verantwortlich ist u. a. die Zugabe des notwendigen H₂O. Wie die Ergebnisse belegen, ist die notwendige Menge bei Sr²⁺ aufgrund der Mobilität kleinerer Ionen geringer zu wählen als bei Ba²⁺.

Die Kristallitgrößenverteilung D_v sowie σ wurden nur für die 1000 °C-BaSnO₃-Probe bestimmt. Zur Veranschaulichung ist das Ergebnis in Abbildung 3.62. als Graph dargestellt. Deutlich wird eine relativ breitere, eventuell bimodale Verteilungsbreite der Kristallitgrößen. Ferner ist daraus zu erkennen, dass der Anteil an bei dieser Temperatur bereits größer gewachsenen Kristalliten (d. h. größer 100 nm) verhältnismäßig gering ist.

Tab. 3.61. Berechnete Phasenparameter der Diol-Proben. Kursiv gedruckte Angaben sind angenommene Größen

BaSnO₃	Kristallitgröße / nm	Fehler / nm	Mittlere vol.gew. Größenvert. D_v / nm	σ $\langle D_v \rangle$	Verzerrung e / %	Zellvolumen / Å ³
400 °C						69,79
600 °C						69,57
1000 °C	61	1	67	1,52	0,072	69,73
SrSnO₃						
800 °C	<i>300</i>					526,1
1000 °C	<i>300</i>					525,6
1200 °C	<i>300</i>					524,9

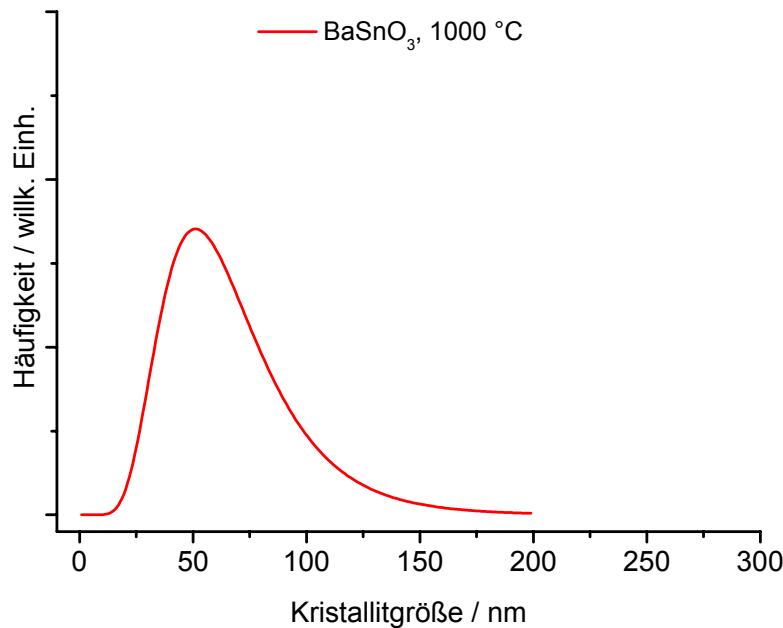


Abb. 3.62. Volumengewichtete Kristallitgrößenverteilung D_v für BaSnO_3 -Diol-Probe

Die Verzerrung ϵ konnte nur für BaSnO_3 berechnet werden. Der Wert angesichts der Höhe der Kalzinierungstemperatur ist verhältnismäßig gering, d. h. dass Fehlstellen und Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter bei dieser Temperatur weitgehend ausgeheilt sind.

Die Zellvolumina konnten mit guter Genauigkeit für nahezu alle Proben bestimmt werden. Die Werte für die Ba-Proben zeigen aber im Rahmen der Rechengenauigkeit keine anomalen Trends.

3.3.6.4.2 Phasenquantifizierung

Im Gegensatz zu den FORMFIT-Berechnungen konnten mit TOPAS für die Mehrzahl der Proben Berechnungen durchgeführt werden. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse sind in den Abbildungen 3.63. a) und b) in Form von Histogrammen dargestellt. Beim Vergleich wird der Unterschied im Verhalten der Ba- und Sr-Proben deutlich. Wenn auch nicht vernachlässigbar, so ist doch der Anteil an SnO_2 bei BaSnO_3 gering, sodass die Produktausbeute über 80 % hinausreicht. Bei gleicher Temperatur zeigt allerdings SrSnO_3 ein Verhältnis von 1:1 zu SnO_2 . Selbst bei 1200 °C wird das thermisch sehr stabile SnO_2 nicht zu Gunsten von SrSnO_3 abgebaut. Damit reicht der prozentuale Anteil an Zielphase nicht über 60 % hinaus. Was schon in vorangehenden Bemerkungen zur Diol-Route angesprochen wurde, wird deutlich, dass bereits sehr früh SnO_2 vorhanden ist, das im Verlauf der Kalzinierung weiter kristallisiert und die Entstehung der 1:1-Phase sukzessive behindert. Weiterhin fällt ins Auge, dass im Gegensatz zur BaSnO_3 bei den Sr-Proben die Orthophase entstehen kann. Eine Beobachtung, die des öfteren bei den diskutierten Methoden zu

erkennen ist, und wofür erneut das Argument spricht, dass sowohl aufgrund des kleineren Sr^{2+} -Ions ein schnellerer Stofftransport möglich ist, als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von SrCO_3 , das reaktives SrO hervorbringt, es zur leichteren Bildung von Sr_2SnO_4 im Vergleich zu Ba_2SnO_4 kommen kann.

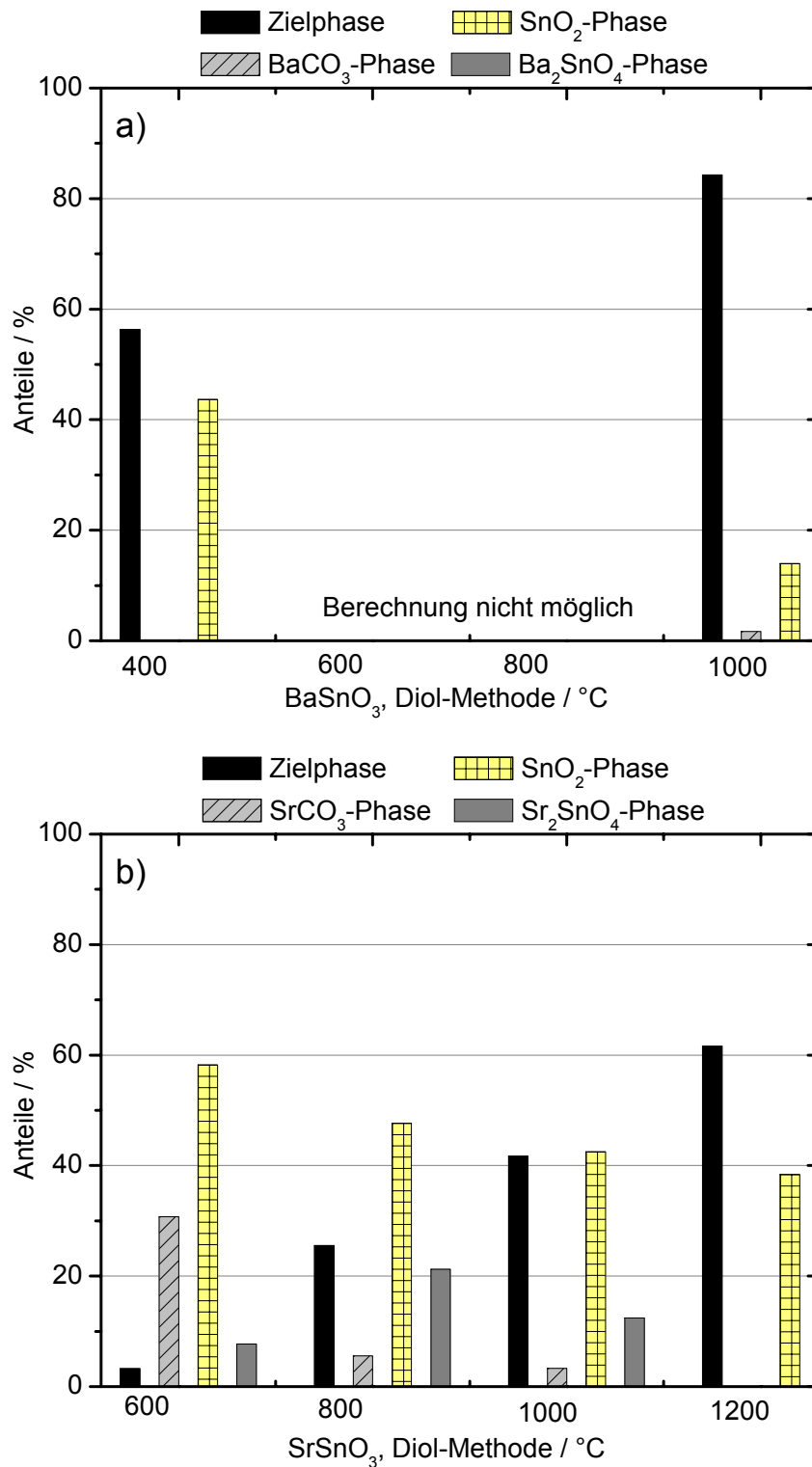


Abb. 3.63. a) und b) Ziel- und Fremdphasenanteile in Prozent von Ba- und SrSnO₃ der Diol-Methode

3.3.6.5 Zusammenfassung der Diol-Route

Anhand der Daten konnten die Vor- und Nachteile dieser Methode veranschaulicht werden. Die sehr geringen Kristallitgrößen bei hohen Temperaturen sind positiv zu bewerten. Ebenso liegt im Falle von BaSnO_3 ein recht phasenreines Präparat mit einem Anteil über 80 % vor. Die Darstellung von SrSnO_3 über diese Methode wäre hinsichtlich der Phasenreinheit abzulehnen; ein Zielphaseanteil von nur 60 % bei 1200 °C ist zu gering. Weshalb die Produkte im Falle von BaSnO_3 stark unterschiedliche Ziel – und Nebenphasenanteile aufweisen, ist nicht vollkommen klar. Es ist von Bedeutung, wann und vor allem wie viel Wasser hinzugegeben wird. Möglich ist, dass eine zu frühe Zugabe von H_2O die Bildung von SnO_2 favorisiert, wenn die Edukte nicht homogen verteilt in der Diol-Lösung vorliegen. Außerdem sind geringere Wassermengen für die Sr-Präparate im Vergleich zu den Ba-Proben notwendig, um die Kristallisation vollständig durchzuführen. Dies zeigt sich in den signifikanten Kristallitgrößenunterschieden der Proben.

3.3.7 VERGLEICH DER NEUEN ROUTEN

Im Folgenden sollen alle sechs neu entwickelten und untersuchten Methoden zur Darstellung von Erdalkalistanaten einem kritischen Vergleich unterzogen werden. Insbesondere die qualitativen und quantitativen Merkmale jeder Route werden durch Gegenüberstellung verglichen, um konkrete Aussagen für die Methode z. B. bezüglich Phasenreinheit und Ausbeute sowie Kristallitgröße zu machen.

Zu Beginn soll der Gewichtsverlust jedes Precursors gegenübergestellt werden, da dies Pro oder Contra für die Verwendung einer Methode sein kann, um besonders größere Mengen Pulver beispielsweise für Presstabletten und damit keramische Bauteile zu gewinnen. In Tabelle 3.64. sind die prozentualen Gewichtsverluste aus TG-Daten für jede Route aufgeführt.

Tab. 3.64. Gewichtsverluste der einzelnen Methoden in Prozent

Route (für Ba)	Gewichtsverlust / %	Route (für Sr)	Gewichtsverlust / %
Acetat	28	Acetat	41
Citrat1	62	Citrat1	79
Citrat2	64	Citrat2	(16)
EDTA	49	EDTA	56
Alkoholat	21	Alkoholat	35
Diol	unbekannt	Diol	nicht gemessen

Das Verhältnis Menge des Precursors zu Produktmenge ist bei den Acetat- und Alkoholatprecursoren am geringsten, da die Vorstufen geringe Gehalte an Kohlenstoff beinhalten. Aber auch die EDTA-Proben, die aufgrund des Komplexbildners ebenfalls größere Mengen an Organik im Netzwerk einbauen, verzeichnen einen moderaten Gewichtsverlust. An oberster Stelle des Verlustes liegen die Proben, die mit Zitronensäure ein Netzwerk aufbauen. Am Beispiel des Sr-Citrat2-Precursors, der für die TG-Messung vorpyrolysiert wurde, wird gezeigt, dass dieser wegen der Vorbehandlung später wenig Gewicht im Verlauf einer Kalzination verliert. Im Prinzip ist eine Pyrolyse auf alle Precursoren, insbesondere die mit hohem Anteil an Organik, vor der eigentlichen Kalzinierung anzuwenden, um so entscheidend größere Mengen an Endprodukt für weitere Anwendungen zu erhalten. Dieser Vorgang hat ferner den Effekt, dass es während der Kalzinierung nicht zu etwaigen Substanzverlusten aufgrund starker Verbrennungsvorgänge im Ofen kommt.

Als nächstes wird gezeigt, wann bei bestimmten Kalzinierungstemperaturen wie viel Prozent Zielphase bei jeder einzelnen Syntheseroute erhalten wird. Die Daten sind in den Abbildung 3.65. bis 3.67. als Histogramme dargestellt.

BaSnO₃ kann bei 800 °C mit ausreichender Ausbeute, d. h. mindestens 80 % Phasenanteil, über die Citrat2-, EDTA- und Alkoholat-Route dargestellt werden. Dabei sind die Anteile aller drei Routen nahezu gleich hoch (vgl. Abbildung 3.65. a)). Zu einem eindeutigeren Ergebnis kommt man beim Vergleich der SrSnO₃-Proben, die bei 800 °C kalziniert wurden. Die höchste Ausbeute wird über die Alkoholat-Methode erzielt. Der prozentuale Anteil liegt bei rund 90 % (s. Abbildung 3.65. b)). Aber auch andere Methoden, wie die Citrat1-, Citrat2 und EDTA-Route, erreichen bei dieser Kalzinationstemperatur einen Prozentsatz von fast 80 %. Erneut wird deutlich, dass insbesondere der Sr-Alkoholat-Precursor im Verlauf der Kalzination reaktionsfreudiger ist als der äquivalente Ba-Precursor.

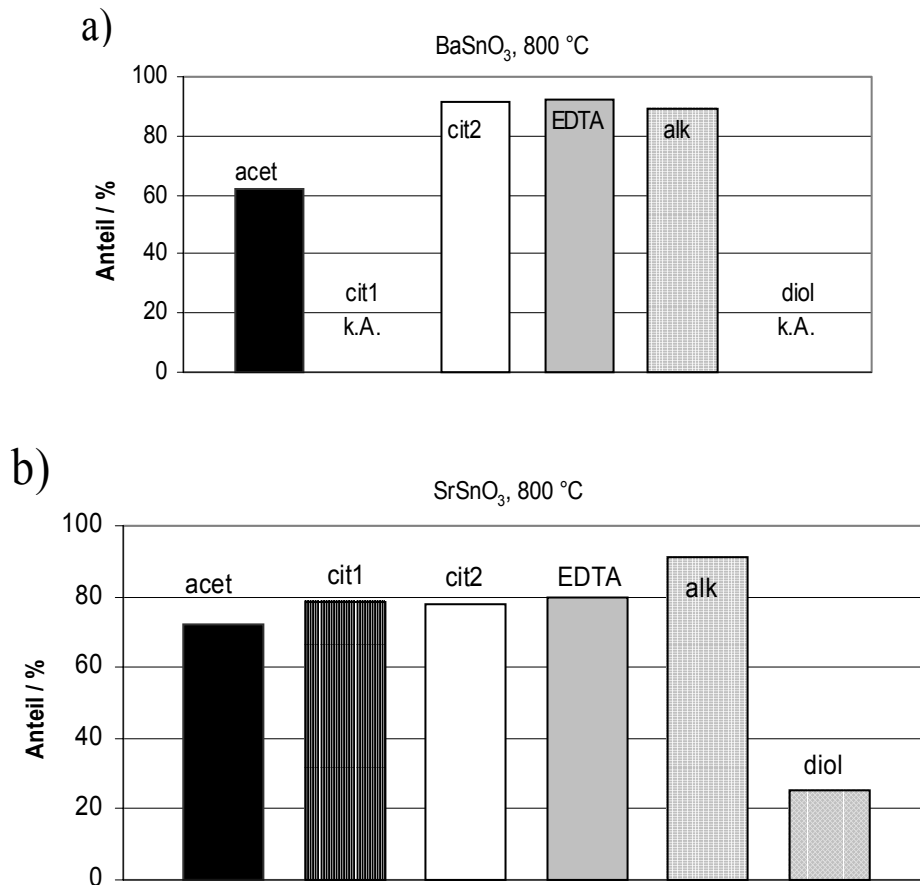


Abb. 3.65. a) und b) Anteil an Zielphase für jede Syntheseroute bei 800 °C

Bei einer Temperatur von 1000 °C zeigt sich ein etwas anderes Verhalten hinsichtlich der Anteile an Zielphase (s. Abbildungen 3.66. a) und b)). Die effektivste Produktausbeute für BaSnO₃ wird durch Kalzinierung des Citrat1-, Citrat2- und Alkoholat-Precursors erzielt. Gleiches gilt bei dieser Temperatur für die Sr-Proben. Es wird über die Citrat2-Methode sogar fast eine 100 %-Ausbeute erhalten. Eine prozentuale Abnahme (z. B. bei den SrSnO₃-Proben der EDTA-Methode) ist im Zusammenhang mit dem Auftreten der Orthophase zu sehen. Aufgrund der Bildung von Sr₂SnO₄ sinkt dadurch der Anteil an SrSnO₃.

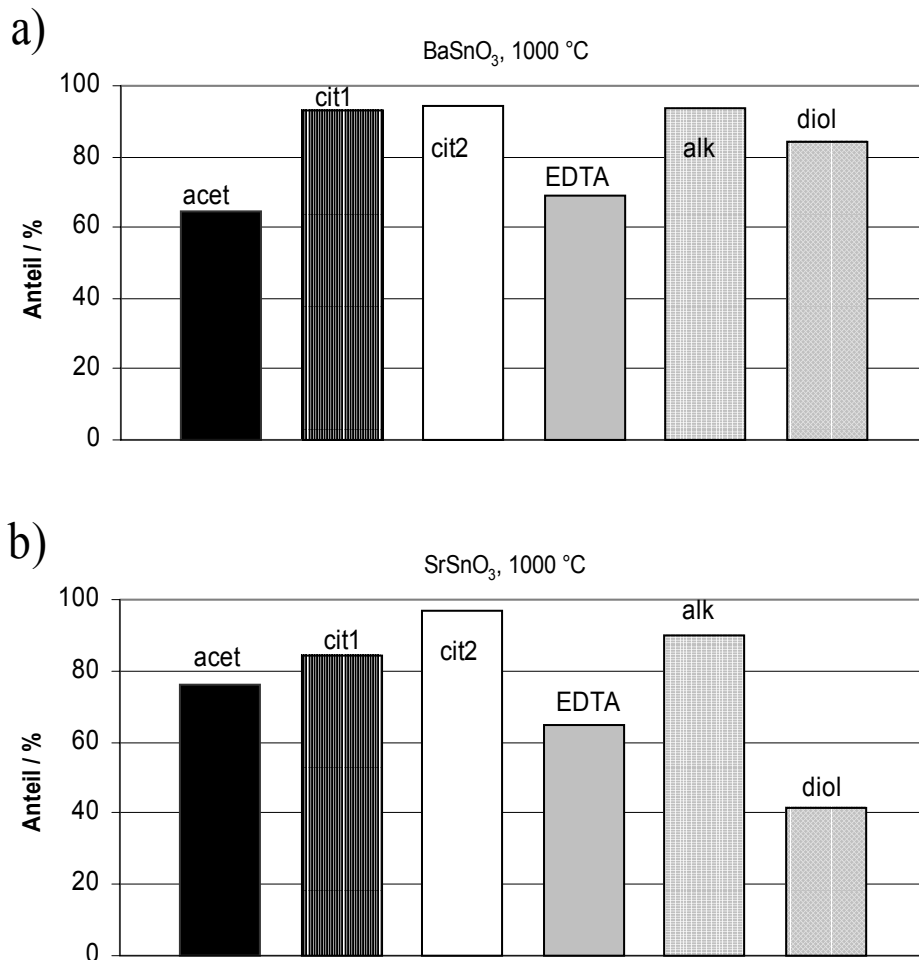


Abb. 3.66. a) und b) Anteil an Zielphase für jede Syntheseroute bei 1000 °C

Zuletzt sollen die Phasenanteile bei 1200 °C verglichen werden. Die Histogramme der einzelnen Herstellungsmethoden sind in Abbildung 3.67. a) und b) dargestellt. Im Falle von BaSnO₃ gleichen sich bei dieser Temperatur die meisten Syntheserouten im prozentualen Anteil an. Lediglich die Acetat-Methode erreicht nicht den Mindestanteil von 80 %. Der Anteil sinkt erneut wegen der konkurrierenden Bildung von Ba₂SnO₄. Die SrSnO₃-Proben unterscheiden sich bei dieser Kalzinationstemperatur erneut von den Ba-Proben. Die effektivsten Routen sind die Citrat2-, EDTA- und die Alkoholat-Route.

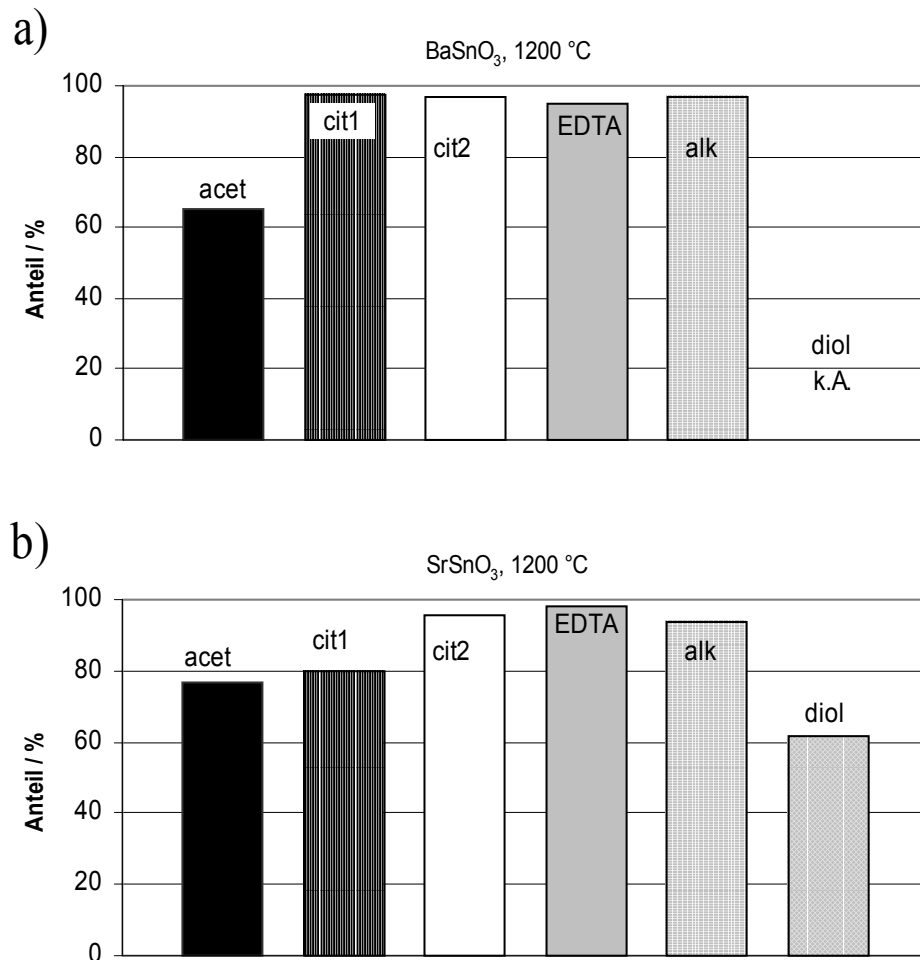


Abb. 3.67. a) und b) Anteil an Zielphase für jede Syntheseroute bei 1200 °C

Hinsichtlich der Zusammenfassung der Ergebnisse der quantitativen Phasenbestimmung ist zu sagen, dass mehrere erfolgreiche Methoden existieren, um BaSnO₃ bzw. SrSnO₃ in guter Ausbeute zu produzieren. Über alle Kalzinationstemperaturen betrachtet sind für BaSnO₃-Pulver die Citrat2- und Alkoholat-Route am effektivsten. Für SrSnO₃-Pulver bietet die Alkoholat-Methode über alle Temperaturbereiche gesehen die besten Ausbeuten.

Um eine weitere Bewertung der untersuchten Routen treffen zu können, werden im folgenden Abschnitt die Kristallitgrößenentwicklungen gegenüber gestellt. Die Graphen sind in den Diagrammen 3.68. und 3.69. abgebildet. Wird eine Grenze bei 100 nm als maximale Kristallitgröße gezogen, so liegen für BaSnO₃ und alle Temperaturen die Produkte der Acetat-Route unterhalb dieser gedachten Linie. Erneut sei auf die Unterschiede von Kristallitgröße (röntgenografisch berechnet) und Korngröße (z. B. mittels REM bestimmt) hingewiesen (vgl. Kapitel 2.2.2.). Die Acetat-Methode hat jedoch wie erwähnt den Nachteil einer weniger guten Produktausbeute. Bis zu einer Temperatur von 800 °C, bei der Citrat2, EDTA und Alkoholat eine gute Ausbeute besitzen, sind insbesondere die Citrat2-Produkte durch Kristallite kleiner 100 nm gekennzeichnet. Diesen Vorteil behält die Citrat2-Methode

bis 1000 °C bei, d. h. hohe Ausbeute mit gleichzeitig kleinen Kristalliten. Die Alkoholat-Route hat zwar den Vorteil einer fast konstant hohen Ausbeute für alle Kalzinierungsschritte, zeigt jedoch den Nachteil, dass die Kristallitgröße erst stark ansteigt (800 °C), sich dann scheinbar wieder verringert (1000 °C), aber den Wert 100 nm zu höheren Temperaturen nicht unterschreitet. Diese Verringerung der Größenangaben ist ein Berechnungsproblem, da jede Probe stets einen anderen Charakter hat. (vgl. Kapitel 2.2.2.). Alle anderen Präparationsmethoden übersteigen teilweise wenig signifikant (EDTA, Diol), teilweise erheblich die 100 nm Marke (Citrat1).

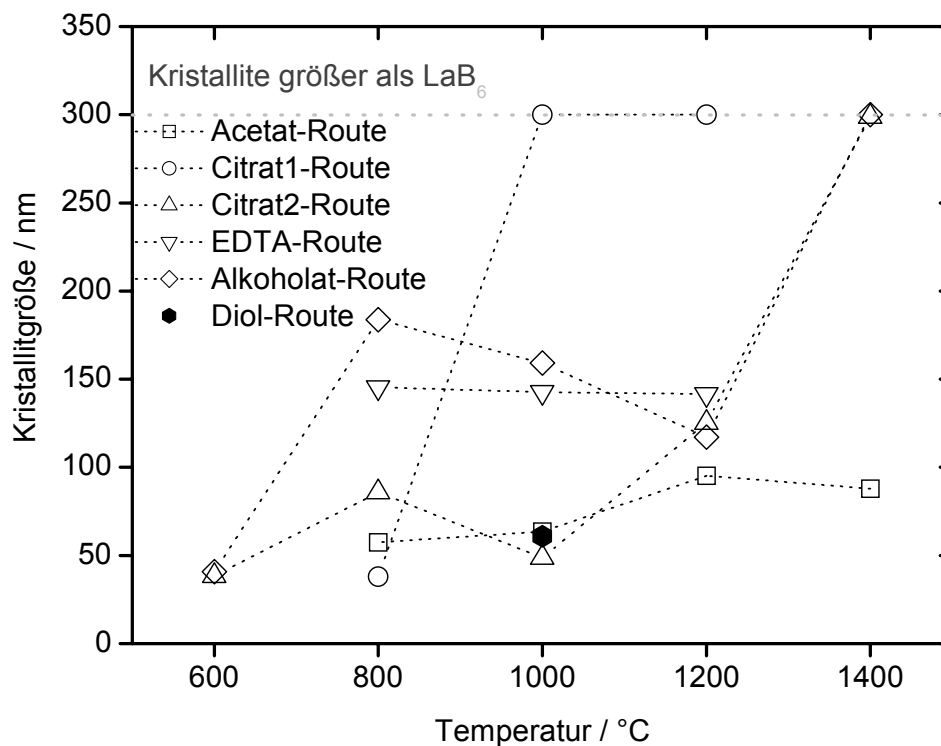


Abb. 3.68. Kristallitgrößenentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur für BaSnO₃-Pulver.

Vergleichbare Rückschlüsse können auch für die SrSnO₃-Proben gezogen werden. Die positivste Größenentwicklung zeigt sich für die Acetat-Route. Sie liegen bis einschließlich 1200 °C unter 100 nm. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C gilt das auch für die Produkte der Citrat2- und EDTA-Route. Bei gleichzeitiger Betrachtung von Ausbeute und geringen Kristallitgrößen erzielt die Citrat2-Methode die effektivsten Präparate. Einen nicht so extremen Anstieg wie bei BaSnO₃ charakterisiert die Alkoholatmethode, die über alle Kalzinierungsschritte betrachtet Kristallitgrößen nicht größer als 150 nm liefert. Sie ist deshalb eine Alternative zur Acetat- und Citrat2-Methode. Die verbleibenden Methoden, Diol- und Citrat1, erzielen größere Kristallite.

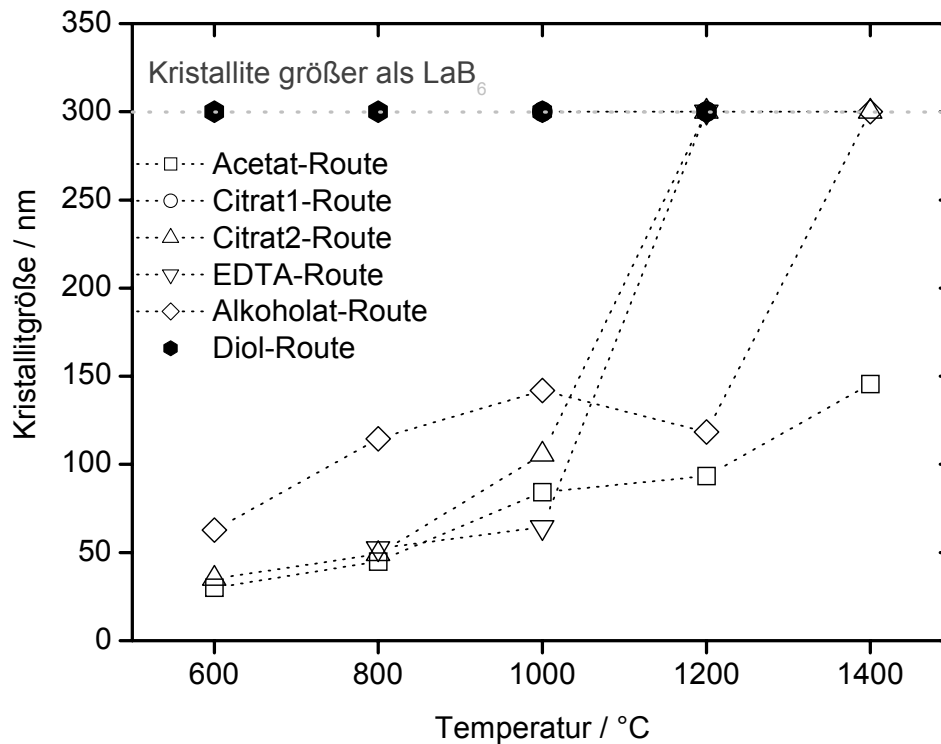


Abb. 3.69. Kristallitgrößenentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur für SrSnO₃-Pulver.

Mehrere Faktoren, so zeigt der Vergleich von Ausbeute, Precursorzusammensetzung und Kristallitwachstum, wirken sich auf die Qualität der Zielphase aus. Das Auftreten der Karbonatfremdphase wirkt sich bei Ba- und SrSnO₃ unterschiedlich aus. Während bei den Ba-Produkten zu höheren Kalzinationstemperaturen außer bei der Acetat-Methode sehr geringe Anteile an Orthophase kristallisieren, führt die Karbonatphase bei allen SrSnO₃-Präparaten mehr oder minder signifikant zum Auftreten von Sr₂SnO₄. Es ist zu vermuten, dass ein Überschuss des im Vergleich zu Ba²⁺ kleineren Sr²⁺ in erster Linie zur Bildung einer Sr-reicheren Phase führt, die nach und nach infolge Temperaturerhöhung zu Gunsten der 1:1-Phase wieder abgebaut wird. Diese Tatsache ist meist unabhängig davon zu sehen, wie viel Organik in einen Precursor eingebaut ist. Beispielsweise enthält die Alkoholat- bzw. Acetat-Vorstufe im Vergleich zu Citrat2 erheblich weniger organische Anteile, dennoch ist in den Acetat- und Alkoholat-Produkten bei fast allen Kalzinierungsschritten die Orthophase zu identifizieren. Umgekehrt bringt beim Vergleich der beiden Citrat-Methoden die erste Methode insbesondere für SrSnO₃-Pulver signifikante Anteile an Sr₂SnO₄ hervor, obwohl die Menge der eingesetzten organischen Komponenten als gleich hoch betrachtet werden kann.

In vorangehenden Kapiteln wurde diskutiert, inwieweit das Verhältnis Karbonat- zu SnO₂-Phase die Kristallisation der Orthophasen begünstigt. Es zeichnet sich kein eindeutiges Bild ab, auf welche Faktoren diese Beobachtung hauptsächlich gestützt werden kann. Für die SrSnO₃-Proben trifft diese Annahme durchaus zu. Bei der Alkoholat-, EDTA und Acetat-

Route ist das Verhältnis von SrCO_3 zu SnO_2 bei den 600 °C bzw. 800 °C Pulvern durchweg weit größer als 1 und die Orthophase tritt auf. Allerdings ist bei der Citrat2-Route und ebenso bei allen Ba-Precursoren das Verhältnis BaCO_3 zu SnO_2 größer 1, jedoch ist die Orthophase nicht bzw. nur in sehr geringen Anteilen nachzuweisen. Dieser Unterschied spiegelt in erster Linie das Verhalten der Ba^{2+} - und Sr^{2+} -Ionen bzgl. des Stofftransports im Verlauf des Kalzinierungsprozesses und damit auch die Unterschiede in der Reaktivität der entsprechenden Phasen wider. Die unterschiedlichen Charakteristika jeder Methode, auch was die Entstehung von Nebenphasen, insbesondere von Sr_2SnO_4 , betrifft, wird durch das folgende Fließdiagramm veranschaulicht, in welchem die verschiedenen „Genesestufen“ in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur eingetragen sind (Abbildung 3.70.).

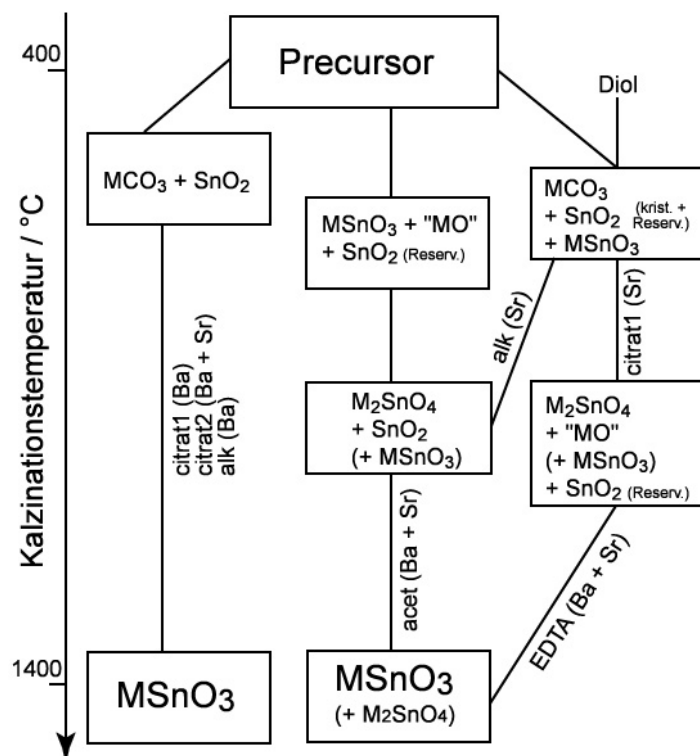


Abb. 3.70. Entwicklung der Stannatphasen der verschiedenen Synthesemethoden in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur

Zum Abschluss des Vergleichs der neuen Routen werden Unterschiede der Dichtemessungen präsentiert. Die Werte wurden mit einem Helium-Pyknometer (Firma MICROMERITICS, AccuPyc 1330) bestimmt und den röntgenografisch bestimmten Dichtedaten (mittels Werte aus FORMFIT) gegenübergestellt. Die Pulverproben werden dabei von Heliumgas durchströmt (Chemisorption). Das Heliumatom hat einen sehr kleinen Radius, sodass es im Prinzip in alle offenen Poren der Substanz gelangen kann und somit eine sehr genaue Bestimmung möglich ist. Für die Dichtemessung werden damit alle Poren erfasst. Die praktische Durchführung sieht so aus, dass ein leerer Tiegel mit definiertem

Volumen mit Heliumgas gefüllt wird. Anschließend wird die Probe exakt in das Gefäß eingewogen, das Gewicht der Probe notiert, von Helium erneut beaufschlagt und das für den gleichen Druck benötigte Volumen gemessen. Über die Differenz der Volumina, dem eingegeben Probengewicht und den gerätespezifischen Parametern (Kalibration) wird die Dichte berechnet. Die Werte ausgewählter Proben sind in Tabelle 3.71. aufgeführt und zur besseren Verdeutlichung als Diagramm in Abbildung 3.72.

Die röntgenografisch bzw. auch theoretisch errechneten Dichten zeigen einen konstanten Wert, der bei diesen hoch kalzinierten Proben zu erwarten ist. Das Produkt ist bei diesen Temperaturen nahezu frei von Verzerrungen und anderen Defekten. Allerdings wird zur Berechnung der Dichte nur das Zellvolumen der Zielphase, hier BaSnO₃, mit einbezogen und keine Nebenphasen. Im Gegensatz dazu steht die pyknometrische Berechnung, die im Prinzip alle Phasen erfasst und daher als „bulk-Dichte“ bzw. reale Dichte betrachtet wird. Das Verhältnis von theoretischer zu pyknometrischer Dichte ρ ist i. d. R. < 1 .

Tab. 3.71. Pyknometrische und röntgenografische Dichtewerte ausgewählter BaSnO₃-Proben. Temperatur 1300 bzw. 1400 °C

Probe	Pyknometrische Dichte / g·cm ⁻³	Röntgenografische Dichte / g·cm ⁻³
BaSnO ₃ , acet	6,70	7,24
BaSnO ₃ , cit1	7,15	7,24
BaSnO ₃ , cit2	7,12	7,24
BaSnO ₃ , EDTA	6,73	7,24
BaSnO ₃ , alk	7,26	7,25

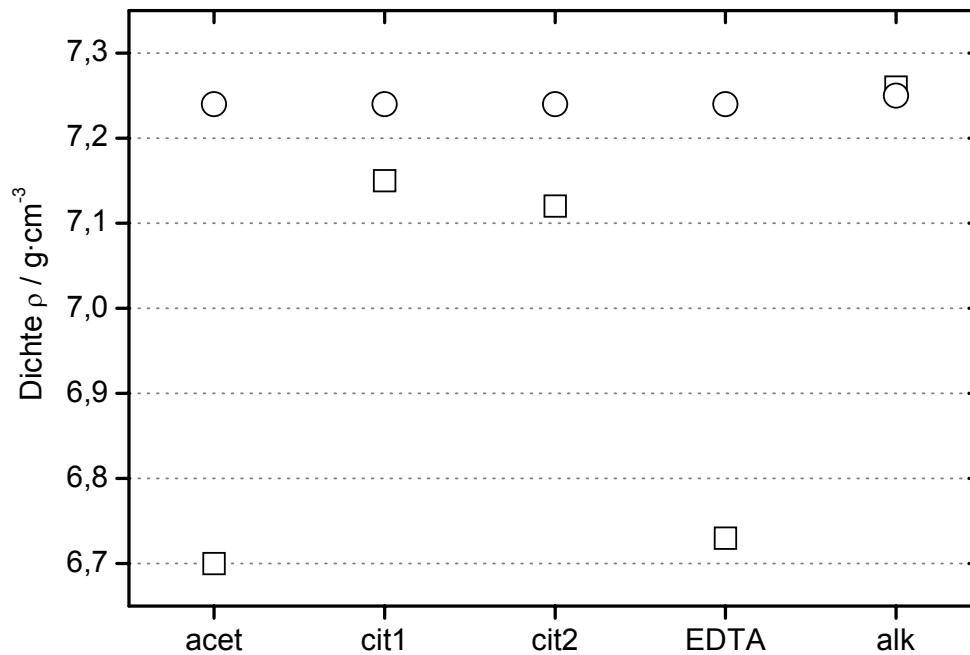


Abb. 3.72. Röntgenografische (o) und pyknometrische (□) Dichtewerte von BaSnO₃-Pulvern, kalziniert bei 1300 °C

Die Qualität jeder Methode kann über die Betrachtung der Dichte sehr gut verglichen werden. Das Verhältnis $\rho_{\text{röntgen}} / \rho_{\text{pykno}}$ ist hier meist > 1 . Daraus sind die folgenden Interpretationen zu ziehen. Die Werte der Acetat- und EDTA-Route weichen signifikant von der röntgenografischen Dichte ab, da sie bei diesen Temperaturen noch Fremdphasenanteile besitzen. Die Nebenphasen, insbesondere SnO₂, haben eine geringere Dichte als BaSnO₃, sodass der Gesamtdichtewert deutlich verringert wird. Die Citrat1- und 2-Methode sind nahe am röntgenografischen Wert, da ihr Nebenphasenanteil nahezu Null ist. Die Alkoholat-Proben besitzen fast identische Werte. Wie bei der quantitativen Phasenbestimmung und der Kristallitgrößenentwicklung zeigen die Citrat1- und 2- sowie die Alkoholat-Methode die besten Werte.

3.4 CHARAKTERISIERUNG UND DISKUSSION DER SUBSTITUIERTEN VERBINDUNGEN

3.4.1 STAND DER FORSCHUNG

In Kapitel 1.3.3. wurde über verschiedene dotierte Erdalkalistannate und ihre Einsatzbereiche berichtet. Neben dem Ziel, neue Synthesen für perowskitische Stannate zu entwickeln und die Produkte zu charakterisieren, ist ein weiterer Punkt die Anwendung einer geeigneten Präparationsmethode auf die Darstellung von substituierten Stannaten, die sich als ionenleitende Keramik verwenden lassen. Neben in der Literatur bekannten Verbindungen

wie $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ (BYSO), die bislang weitgehend über die klassische Pulvermethode synthetisiert wurden, steht die Untersuchung weiterer substituierter Stannate im Blickpunkt.

Im Folgenden wird ein Überblick über zum Zeitpunkt dieser Dissertation bekannte dotierte bzw. substituierte perowskitische Stannatkeramiken für den Einsatz als ionenleitende Verbindung gegeben.

Die Verbindung $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ wurde von Paulose et al. 1992 bei Untersuchungen im System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - SnO_2 gefunden⁷², wobei gezielt SnO_2 als Verunreinigung zur Verbesserung der Stromdichte des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ zugegeben wird. Die Herstellung von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ zur genauen Charakterisierung erfolgte über konventionelle Pulverreaktionen. Weiterreichende Untersuchungen unternahm 1997 Murugaraj et al., die ebenso die klassische Synthese zur Pulverpräparation verwenden²² und 1998 Marinel et al.⁷³ Sie messen erstmalig an dieser Verbindung eine hohe Protonenleitfähigkeit und eine hohe chemische Beständigkeit. Allerdings zeigt $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ eine strukturelle Instabilität („macro cracking“ und Zerfall der Struktur) bei Untersuchungen in einer Wasserdampf-atmosphäre, die bedingt ist durch den hohen Grad an Sauerstoff-Leerstellen. Bezüglich der Leitfähigkeit und des Einsatzes als Membran in einer SOFC führten 1997 Engeldinger⁴¹ und Marion⁴² Untersuchungen zur Leitfähigkeit mit Hilfe der Impedanzspektroskopie durch. Auch sie präparierten die Proben über den konventionellen Festkörperweg, wobei beide von Problemen hinsichtlich der Herstellung von Presstabletten berichten. Die Tabletten zeigten bereits beim Kalzinierungsvorgang eine Instabilität. Im gleichen Arbeitskreis wurde von Groß⁷⁴ versucht, $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ über ein Sol-Gel-Verfahren darzustellen. Erste Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis. Nasschemische Versuche wurden von Cetverikova 2000 hier im Arbeitskreis durchgeführt⁴³. Sie wendete die in dieser Dissertation vorgestellte Acetat-Methode auf die Präparation von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ an und konnte fast phasenreine Pulver mit einer Kristallitgröße von 45 nm gewinnen. Des Weiteren unternahm sie Strukturuntersuchungen an festkörper- und nasschemisch synthetisierten Proben dieser Verbindung. Die Gitterkonstanten von BYSO liegen bei Cetverikova⁴³ bei 852 pm und je nach Autor bei $a = 842$ pm (Paulose 1992)⁷², $a = 840$ pm (Koshy 1993)²¹, $a = 848$ pm (Murugaraj)²² und 852 pm (Kreuer 1999)⁷⁵. Wie in Kapitel 3.5.1.3. gezeigt wird, konnten die über diese Acetat-Route dargestellten Pulver von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ sehr gut zu Tabletten für die Impedanzspektroskopie gepresst werden.

In Abbildung 3.73. sind die Leitfähigkeiten ausgewählter Protonenleiter gegen die inverse Temperatur aufgetragen⁷⁶. BYSO zeigt von den im Diagramm aufgeführten oxidischen Ionenleitern eine gute Leitfähigkeit bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Nur organische (z. B. Nafion[®]) bzw. wässrige Verbindungen (z. B. H_3PO_4) besitzen höhere

Leitfähigkeiten bei geringen Temperaturen.

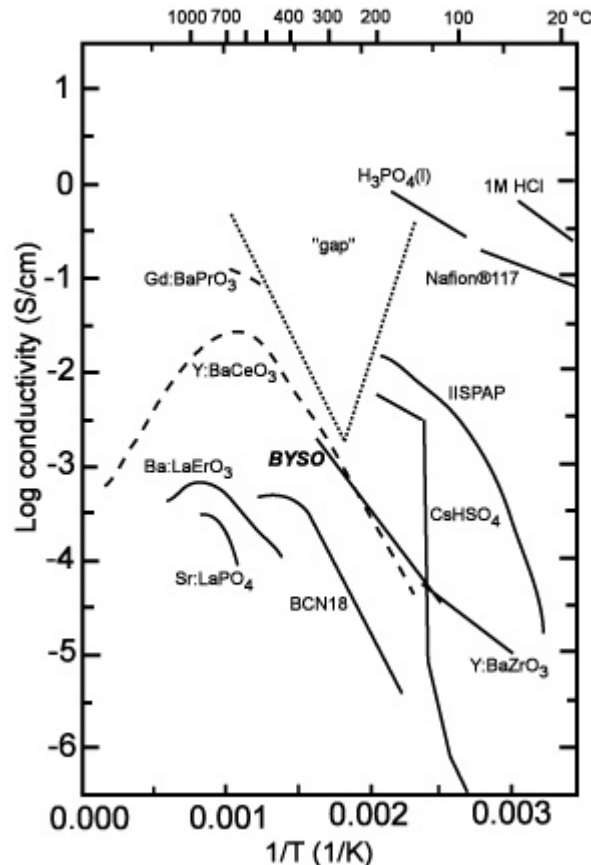


Abb. 3.73. Leitfähigkeiten ausgewählter oxidischer Protonenleiter (aus Norby 1999)⁷⁶. IISAP, imidazole-intercalated sulfonated polyaromatic polymer, Gd: Gadolinium-dotiert (entsprechend Y:, Ba: und Sr:), BCN18, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}$

Eine vergleichbare Struktur wie BYSO besitzt die Verbindung $\text{Ba}_2\text{DySnO}_{5.5}$ (BDSO), die von Koshy et al. 1994 erstmals publiziert wurde und eine Gitterkonstante von $a = 852,0$ pm aufweist. BDSO, das als Substrat für supraleitendes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ fungiert, zeigt im Gegensatz zu BYSO keine Ionenleitfähigkeit. Weitere Veröffentlichungen von Koshy et al. zu dieser Verbindung sind zu finden⁷⁷⁻⁷⁹. Da der Einsatz als ionenleitende Verbindung nicht in Frage kommt, soll auf die genaue Vorstellung von BDSO verzichtet werden.

Von einer weiteren substituierten perowskitischen Stannatverbindung, $\text{BaIn}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (BISO), berichtet Schober 1998²⁴. Im Gegensatz zu $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ besitzt diese Verbindung keine „verdoppelte“ Einheitszelle, sondern eine Zelle mit $a = 419,77$ pm. BISO besitzt von allen Hochtemperatur-Protonenleitern die höchste Wasseraffinität in einer feuchten Atmosphäre. Ferner zeigt die Substanz innerhalb der Körner eine gute Protonenmobilität, allerdings hohe Widerstände an den Korngrenzen. Die bei BISO auftretende Elektronenleitfähigkeit mindert die Höhe der Protonenleitung. Ein weiterer Nachteil ist die relativ hohe Instabilität dieses Perowskits in einer Wasserstoffatmosphäre, wie sie in einer SOFC vorliegt. Reaktionsprodukte sind z. B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HInO (g) oder In_2O . Schober stellte

die Verbindung wie BYSO über den festkörperchemischen Weg her und unternahm detaillierte Untersuchungen bezüglich der Struktur, aber auch der Einsatzmöglichkeit als ionenleitende Membran für eine Brennstoffzelle.

Neben substituierten Verbindungen wurden im Rahmen der Arbeit auch nichtstöchiometrische Stannat-Keramiken ($M_{1-x}Sn_{1-x}O_{3-\delta}$), insbesondere zur Untersuchung bezüglich der Gitterkonstanten sowie Kristallisation von Nebenphasen, synthetisiert (vgl. Kapitel 3.3.1.3.). Zudem wurden Untersuchungen zur Leitfähigkeit an diesen Verbindungen unternommen, da die Überlegung besteht, dass nichtstöchiometrische Stannate, wenn auch wenig vom 1:1-Verhältnis abweichend, Defekte bzw. Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter aufweisen, die ähnlich wie bei substituierten Perowskiten damit eine Ionenleitfähigkeit erzeugen können. Speziell zur Synthese, Untersuchung und Eigenschaften von nichtstöchiometrischen Stannat-Keramiken konnten in der Literatur bislang keine Hinweise gefunden werden.

In der Literatur sind einige Veröffentlichungen allgemein zur Protonenleitfähigkeit in Perowskiten zu finden^{76,80}. Details zu Verbindungen, die auf Stannaten basieren, außer den o. g. sind zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht zu finden. Insbesondere andere Substituenten bzw. Dotierungen, z. B. mit Seltenerd-Elementen, oder nichtstöchiometrische Stannate treten bislang nicht in der Literatur auf.

3.4.2 UNTERSUCHUNGEN AN $Ba_2YSnO_{5.5}$

3.4.2.1 Röntgenografische Untersuchungen

Für die anwendungsbezogenen Messungen, die ab Kapitel 3.5.1.3. vorgestellt und diskutiert werden, wurden Präparate bei höheren Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$) kalziniert, um eine bestmögliche Phasenreinheit zu gewährleisten. Die Röntgenbeugungsdaten für $Ba_2YSnO_{5.5}$, kalziniert bei 1000 bzw. 1200 °C, sind in Abbildung 3.74. dargestellt. Bei 1000 °C sind hauptsächlich Reflexe der Zielphase, jedoch auch geringe Anteile an $BaCO_3$, SnO_2 sowie Y_2O_3 festzustellen. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Reflexe von BYSO eine Peakasymmetrie aufweisen. Der Wert für die Asymmetrie liegt nach Berechnungen mit FORMFIT zwischen 0,31 und 0,39 %. Das bedeutet, dass die Zielphase selbst bei hohen Temperaturen nicht vollständig geordnet vorliegt (vgl. Cetverikova)⁴³. Ein gewisser Prozentsatz der Atome und die Sauerstoff-Defekte liegen in einer statistischen (ungeordneten) Verteilung im Gitter vor. Jedoch führt der Abbau der Nebenphasen bei höheren Temperaturen (1200 °C) zur Bildung einer Überstruktur, erkennbar an kleinen Reflexen, z. B. bei $2\theta = 36,55^\circ$, die wiederum eine Ordnung in der Verbindung indizieren⁴³. Die bereits unter 3.4.1.

erwähnte geringe Kristallitgröße bei diesen Proben, hergestellt über die Acetat-Route, zeigt sich qualitativ auch durch breite Reflexe. Des Weiteren fällt das Untergrundrauschen bei beiden Messungen auf. Zum einen ist dies auf einen kleinen Probenträger aufgrund geringer Probenmengen zurückzuführen, zum anderen ist ein gewisser amorpher Anteil in der Probe, zumindest in den 1000 °C-Proben, eine weitere Ursache für den höheren Untergrund.

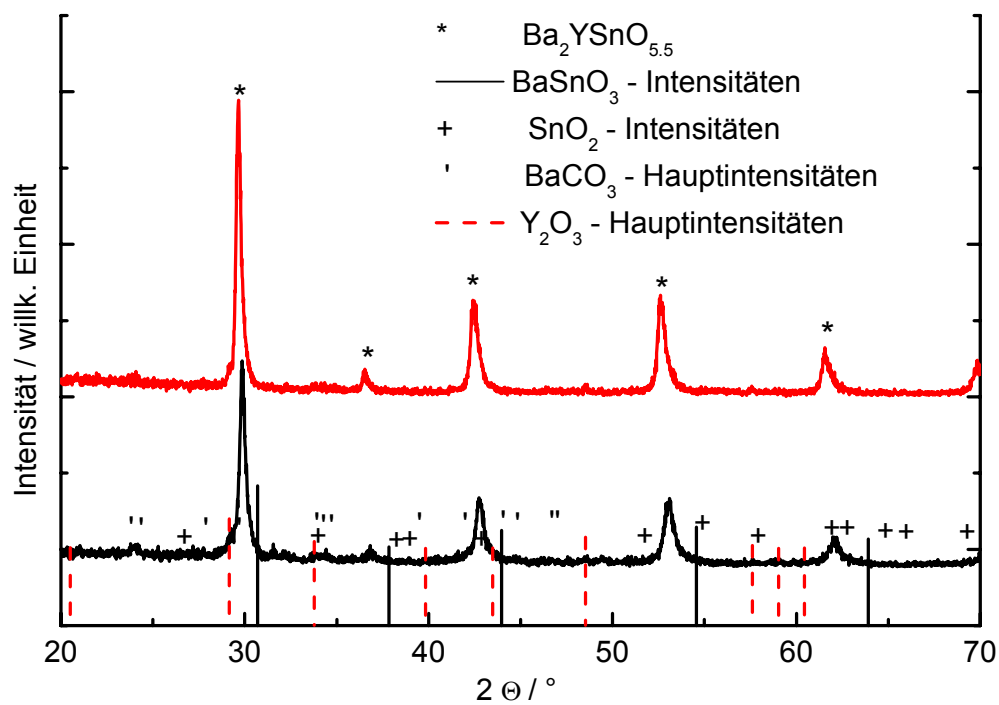


Abb. 3.74. Diffraktogramme der $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ -Proben (Acetat-Route) kalziniert bei 1000 °C (unten) und 1200 °C

3.4.2.2 Dichtebestimmungen

Unter 3.3.7. wurde bereits die Dichtebestimmung zur Bestimmung der Phasenreinheit der 1:1-Produkte herangezogen. Diese Messtechnik wurde auch zur Charakterisierung der substituierten Stannat-Pulver benutzt. In Tabelle 3.75. sind die Werte der pyknometrischen und röntgenografischen Dichte für $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ aufgeführt. Der pyknometrische Wert liegt ca. 7 % unter der röntgenografischen Dichte, wodurch deutlich wird, dass das Produkt möglicherweise nicht ohne Fremdphasen zusammengesetzt ist. Allerdings kann dies, im Gegensatz zur Dichte bei den 1:1-Phasen, auf Fehlstellen bzw. - bei diesen substituierten Verbindungen von Relevanz - auf Sauerstoff-Lücken im Besonderen zurückgeführt werden. Bei der röntgenografischen Bestimmung wird von einer idealen Struktur (d. h. die ideale Formel Ba_2YSnO_6 geht in die Berechnung ein) ausgegangen, bei der alle Atome ihre Plätze exakt im Gitter einnehmen. Bei Verwendung der Molmasse von Ba_2YSnO_6 statt $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$

ergibt sich ein prozentualer Unterschied von 1,4 %, den man streng genommen zur pyknometrischen Dichte addieren muss. Der sich ergebende Wert von $5,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ weicht dennoch deutlich von der röntgenografischen Dichte ab, da hier die Fremdphasenanteile nicht in die Berechnung eingehen, aber von Relevanz sind. Für einen Anteil an Sauerstoff-Fehlstellen spricht das Aufquellen der Pulver, wenn sie einige Zeit an Luft aufbewahrt werden, z. B. durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit.

Tab. 3.75. Pyknometrische und röntgenografische Dichtewerte von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$, kalziniert bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, Acetat-Methode

	Pyknometrische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Röntgenografische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$	5,71	6,14

3.4.3 UNTERSUCHUNGEN AN $\text{Ba}_2\text{NDSnO}_{5,5}$

3.4.3.1 Röntgenografische Untersuchungen

Wie bei $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$ wurden für die Messungen mit Impedanzspektroskopie hoch kalzinierte Pulver verwendet. Da die Pulver bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ kaum Anteile an Zielphase enthalten, wurde in Abbildung 3.76. nur die relativ phasenreine $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe dargestellt. Das Pulver zeigt interessanterweise eine dunkelbraune Farbe, im Gegensatz zu BYSO, das weiß bis weißgelblich ist. Wie bei BYSO tritt bei dieser Verbindung bei den Hauptreflexen (z. B. (220) bei $2\Theta = 30,22 \text{ }^\circ$) eine Peakasymmetrie auf, die mit 0,29 einen etwas kleineren Wert hat. Trotzdem besitzen BNSO und BYSO eine ähnliche Symmetrie, da die Ionenradien nach Shannon⁸¹ von Y^{3+} und Nd^{3+} mit 102 pm (Y) und 111 pm (Nd) recht ähnlich sind. Wie BYSO besitzt BNSO eine verachtfache kubische Einheitszelle mit a zwischen 840 und 852 pm, wobei die Größe nahe dem Wert für BYSO mit im Mittel 845 pm liegt und damit der geringe Unterschied der Ionenradien von Nd^{3+} und Y^{3+} sich relativ wenig auf die Größe der Gitterkonstanten auswirkt. Die Nebenphasen sind jedoch stärker vorhanden. Es handelt sich zum einen um Nd_2O_3 , zum anderen um $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, das einen etwas höheren Anteil ausmacht. Cetverikova konnte bei der Herstellung von BYSO teilweise das Auftreten von $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ beobachten, das sich jedoch oberhalb von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ Kalzinationstemperatur nicht mehr bildet⁴³. Die Stabilität von $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ist zu höheren Temperaturen verschoben. Es wird deutlich, dass diese genannten Nebenphasen sowohl bei BYSO als auch BNSO dann kristallisieren, wenn parallel eine Karbonatphase auftritt. BaCO_3 beansprucht das restliche „freie“ Barium (neben der Zielphase) für sich, sodass sich keine weitere Barium-Neodymium-Zinn-Phase anderer Stöchiometrie bilden kann. Um eine vollkommen freie $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ -Probe zu erhalten, ist es

nötig, das Pulver bei höheren Temperaturen (1500 - 1600 °C) zu kalzinieren. Jedoch konnte u. a. wegen des höheren Anteils an Fremdphasen mit FORMFIT keine Verfeinerung der Mikroverzerrung und der Asymmetrie durchgeführt werden. Wie die Reflexe im Beugungsdiagramm zeigen, weist insbesondere die Asymmetrie einen vergleichbaren, wenn nicht sogar höheren Wert als bei $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ auf. Ob bei $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ zu höheren Temperaturen Überstrukturreflexe auftreten, konnte bei der 1400 °C kalzinierten Probe nicht festgestellt werden, ist aber wiederum wegen der ähnlichen Struktur nicht auszuschließen. Das Untergrundrauschen bei diesen Beugungsdaten ist relativ groß. In diesem Fall ist das Rauschen vermutlich auf amorphe Anteile im Pulver zurückzuführen, denn im Gegensatz zu den BYSO-Messungen wurde für die Diffraktometrie ein großer Glaträger verwendet.

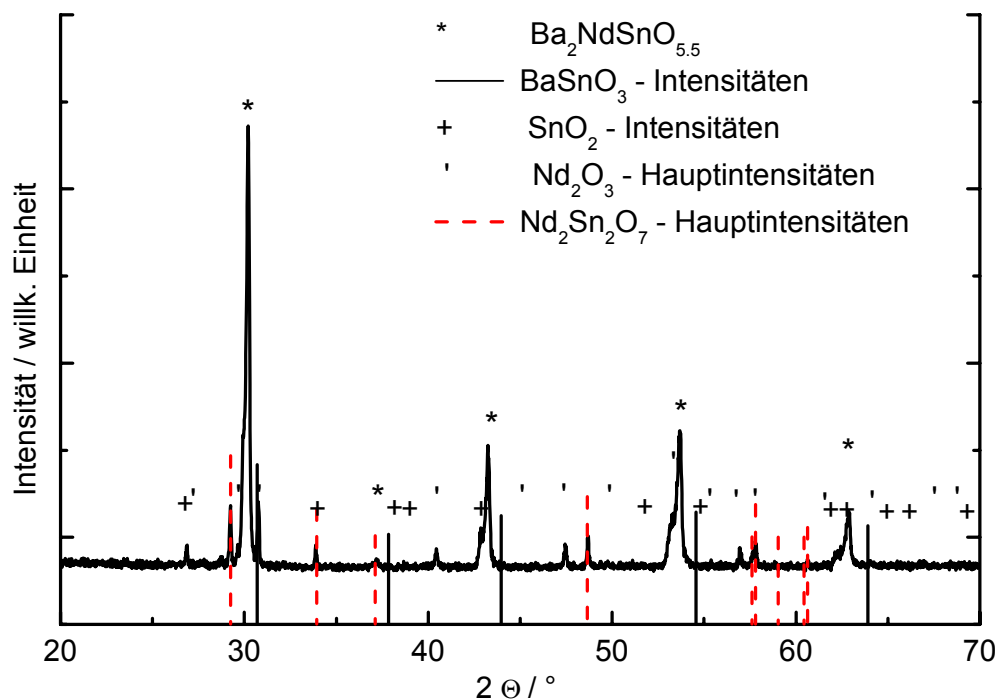


Abb. 3.76. Diffraktogramm der $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ -Proben kalziniert bei 1400 °C, Acetat-Methode

3.4.3.2 Dichtebestimmungen

Der Unterschied der verschiedenen Dichteberechnungen zeigt sich auch bei $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ (vgl. Tabelle 3.77.). Die Differenz in Prozent zwischen pyknometrischer und röntgenografischer Dichte ist mit rund 14 % noch etwas höher. Dies resultiert zum einen Teil aus der Anwesenheit der Nebenphasen, die bei BNSO signifikanter sind als bei BYSO. Zum anderen besitzt diese Verbindung gleichermaßen Sauerstoff-Fehlstellen und Unordnungen im Gitter, die bei der Dichtebestimmung mit Heliumgas den „bulk“-Dichtewert reduzierend

beeinflussen. Wird auch hier, wie bei $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, von einer idealen Struktur mit der Formel $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_6$ ausgegangen, so ergibt sich beim Molmassenverhältnis von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ zu $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_6$ ein Unterschied von 1,3 %, der dann prozentual auch zur pyknometrisch errechneten Dichte addiert werden sollte. Hierdurch wird ein Wert von $6,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erhalten. Ähnlich wie $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ quillt die auf den Glasträger eingestrichene Pulverprobe bei längerem Aufbewahren an Luft auf. Diese Beobachtung spiegelt die Eigenschaft, Ionen, insbesondere OH^- - und H^+ -Ionen, in das Kristallgitter aufzunehmen, wider.

Tab. 3.77. Pyknometrische und röntgenografische Dichtewerte von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$, kalziniert bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, Acetat-Methode

	Pyknometrische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Röntgenografische Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$	6,26	7,14

3.4.4 UNTERSUCHUNGEN AN NICHTSTÖCHIOMETRISCHEN STANNATEN $\text{M}_{1-x}\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{3-8}$

3.4.4.1 Röntgenografische Untersuchungen

Folgende von der 1:1-Zusammensetzung abweichende Verbindungen von Ba- und SrSnO_3 (im Folgenden als „Nichtstöchiometrien“ bezeichnet) wurden charakterisiert:

- $\text{BaSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ - $\text{Ba}_{0.9}\text{SnO}_{2.9}$ - $\text{Ba}_{0.8}\text{SnO}_{2.8}$ - $\text{BaSn}_{0.8}\text{O}_{2.6}$
- $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ - $\text{Sr}_{0.9}\text{SnO}_{2.9}$ - $\text{Sr}_{0.8}\text{SnO}_{2.8}$ - $\text{SrSn}_{0.8}\text{O}_{2.6}$

Die Untersuchungen mit Röntgenbeugung zeigen qualitativ Beugungsmuster, die mit denen der 1:1-Produkte übereinstimmen. In Abbildung 3.78. sind exemplarisch für die nichtstöchiometrischen Stannatverbindungen die Daten der Ba-Proben dargestellt. Zu erwähnen ist, dass Phasenanalysen mit TOPAS für alle Ba-Proben ein 100 % reines Produkt ergeben, lediglich die Sr-Proben zeigen unabhängig von ihrer Zusammensetzung geringe Anteile (ca. 1,7 bis 2 %) an SnO_2 . Außerdem wurden die Besetzungsfaktoren („occupancy sites“) der Produktphasen bestimmt, d. h. ob die Atompositionen (M, Sn und O) entsprechend der durch die Synthese vorgegebenen Nichtstöchiometrie besetzt sind. Für alle Ba-Phasen können im Rahmen des Fehlers die vorgegebenen Ba : Sn-Verhältnisse ermittelt werden. Jedoch zeigen die TOPAS-Verfeinerungen aller Sr-Phasen, unabhängig davon ob ein Sn- oder Sr-Überschuss vorliegen sollte, immer einen geringen „Sn-Überschuss“ in der Zielphase. Gleichzeitig bildet sich aus einem „ SnO_2 -Reservoir“ im Zuge der Kalzination amorphes und / oder kristallines SnO_2 , was aber gravierendere Folgen bei den Sr-Phasen hat als bei den Ba-Produkten (vgl. Abbildung 3.70.). BaSnO_3 zeigt damit eine größere

Phasenbreite als SrSnO_3 . Des Weiteren ist anzunehmen, dass SrSnO_3 versucht, eine Nichtstöchiometrie lokal mit mehreren Atomlagen an SrO-Schichten zu kompensieren. Selbst reines SrSnO_3 dürfte „dicke“ Lagen an SrO aufweisen. Dies wurde auch bei SrTiO_3 von Poth beobachtet und mittels FTIR-Spektroskopie bestätigt¹⁶. Mit großer Wahrscheinlichkeit können diese bei Sr-Überschuss bei Stannaten noch „mächtiger“ werden und dabei interessante Eigenschaften erzeugen (vgl. Kapitel 3.5.1.3.3.).

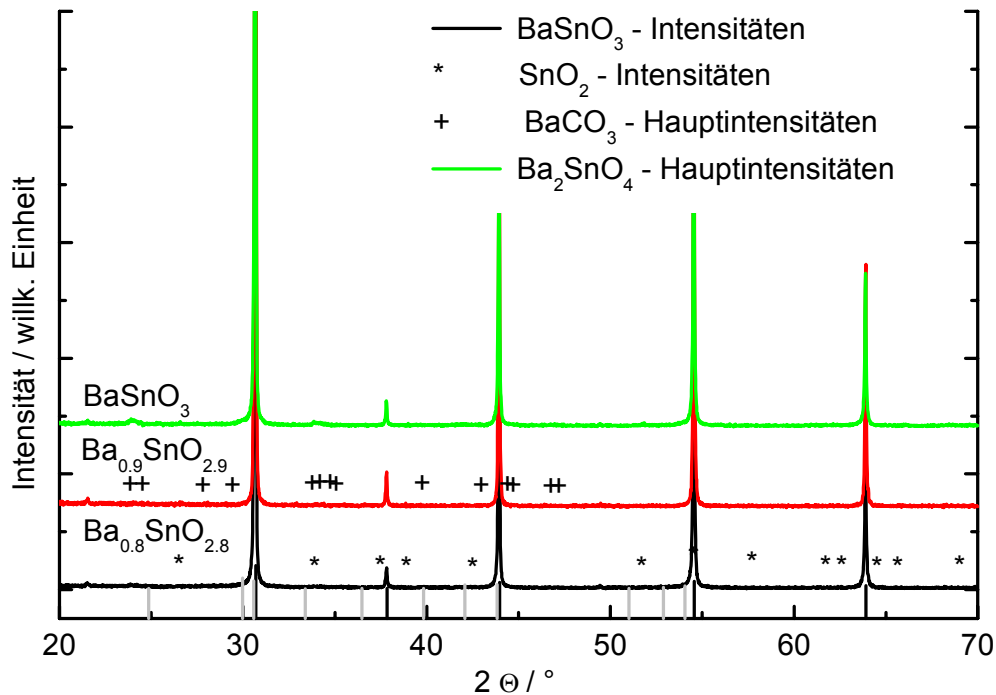


Abb. 3.78. Diffraktogramme von BaSnO_3 , $\text{Ba}_{0,9}\text{SnO}_{2,9}$ und $\text{Ba}_{0,8}\text{SnO}_{2,8}$, kalziniert bei 1300 °C , Acetat-Methode

Mit FORMFIT wurden die Gitterkonstanten verfeinert. Jedoch zeigt die Metrik kaum Abweichungen im Rahmen des Fehlers von denen der stöchiometrisch zusammengesetzten Proben. Geringe Unterschiede konnten hingegen für die Peakasymmetrie berechnet werden. Die Werte für die 1:1-Phasen, kalziniert bei 1300 °C , erstrecken sich zwischen 0,05 (SrSnO_3) und ungefähr 0,1 % (BaSnO_3). Ein höherer Prozentsatz kann hier für alle nichtstöchiometrischen Perowskite ermittelt werden. Er bewegt sich im Bereich von 0,3 bis 0,5 % und spiegelt damit eine nicht geordnete Struktur bzw. Fehlstellen in den Verbindungen wider.

3.4.4.2 Dichtebestimmungen

Dichtebestimmungen wurden nur an den nichtstöchiometrischen Ba-Stannaten durchgeführt. Die Werte zeigen interessante Trends (Tab. 3.79.). Generell bewirkt ein zehnpromentiger

Unterschuss sowohl beim Element Sn als auch bei Ba eine signifikante Erhöhung der pyknometrischen Dichte und nur eine leichte Erhöhung bei einem 20 %igen Unterschuss. Anders verhält sich die röntgenografische Dichte. Die mittlere Dichte von BaSnO₃ liegt bei ca. 7,2 g·cm⁻³. Ein 20 %iger Unterschuss bei den entsprechenden Elementen verursacht stets eine Dichtereduzierung, hier um mehr als 5 %. Durch diese Aufstellung zeigt sich, dass keine genaue Aussage getroffen werden kann, ob die Veränderungen in der Dichte von Ba- oder Sn-Unterschuss herrühren. Die Dichten ändern sich qualitativ je nach Stöchiometrie bei beiden Messmethoden im gleichem Ausmaß. Das Verhältnis $\rho_{\text{röntgen}} / \rho_{\text{pykno}}$ ist hier < 1 . Die Proben sind durchweg röntgenografisch phasenrein, weshalb die Veränderungen in der Dichte also nur auf Besonderheiten in der Struktur jeder nichtstöchiometrischen Probe basieren.

Tab. 3.79. Pyknometrische und röntgenografische Dichtewerte von nichtstöchiometrischen Ba-Stannaten, kalziniert bei 1300 °C, Acetat-Methode. Fehler bei ± 1 in der zweiten Nachkommastelle.

	Pyknometrische Dichte / g·cm ⁻³	Röntgenografische Dichte / g·cm ⁻³
BaSnO ₃ , acet	6,70	7,24
BaSn _{0,9} O _{2,8}	7,12	6,88
BaSn _{0,8} O _{2,6}	6,81	6,52
Ba _{0,9} SnO _{2,9}	7,15	6,87
Ba _{0,8} SnO _{2,8}	6,85	6,51

3.4.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die diskutierten Ergebnisse verdeutlichen, dass über einen in dieser Arbeit diskutierten nasschemischen Weg auch substituierte perowskitische Stannat-Pulver in guter Reinheit synthetisiert werden können. Die Acetat-Route, wenngleich sie bei den 1:1-Pulvern nicht so effizient ist wie andere hier vorgestellte Methoden (vgl. Kap. 3.3.7.), ist eine einfache und insbesondere schnelle Methode. Das Produkt Ba₂YSnO_{5,5} weist neben geringen Anteilen an Nebenphasen gleichzeitig sehr kleine Kristallite auf (vgl. Cetverikova 2001)⁴³. Ba₂NdSnO_{5,5} muss bei 1400 °C höher kalziniert werden als BYSO, um eine gute Phasenreinheit zu erhalten, und zeigt trotzdem noch Anteile zweier Nebenphasen. Durchaus ist aber die Phasenreinheit von BNSO so gut, dass sich diese Verbindung in jedem Fall eignet, um anwendungsspezifische Untersuchungen durchzuführen. Die Kristallitgröße dürfte in einem Bereich von ca. 100 nm liegen. Nichtstöchiometrische Verbindungen wurden sowohl für Ba- als auch Sr-Stannate röntgenografisch untersucht und charakterisiert. Sie zeigen

diesbezüglich wenige Unterschiede in den Strukturparametern. Auf die Gesamtdichte (pyknometrische Dichte) jedoch wirkt sich eine zehnpromtente Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung signifikanter aus als bei einer 20 %igen. Bei der theoretischen Dichte gehorcht das Verhalten dem zu erwartenden Trend.

3.5 ANWENDUNGSBEZOGENE MESSUNGEN

Das folgende Kapitel widmet sich den Untersuchungen, die die Anwendung der dotierten bzw. substituierten Erdalkalistannate als mögliches ionenleitendes Bauteil betreffen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit viele Experimente mit Dotierungen gemacht wurden, sollen jedoch nur die Verbindungen diskutiert werden, die die selbstgesteckten Grenzen, insbesondere die Phasenreinheit, erfüllen (vgl. Kapitel 3.4.). Die wichtigste Methode zur Untersuchung von Ionenleitfähigkeit in Festkörpern ist die Impedanzspektroskopie, die in den folgenden Abschnitten genauer betrachtet wird.

3.5.1 IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

3.5.1.1 Theorie

Um einen detaillierteren und mathematisch-physikalischen Einblick in die Impedanzspektroskopie (im weiteren Verlauf IS abgekürzt) zu bekommen, soll an dieser Stelle auf das Buch von MacDonald verwiesen werden⁸². Die Theorie wird in dieser Dissertation nur in Grundzügen angesprochen.

Die IS ist zu einer wichtigen analytischen Messmethode der Materialforschung geworden, da sie mit einfachen und schnellen Messungen Daten liefert, die mit komplexen Materialparametern in Zusammenhang stehen. Zu nennen sind Informationen über Massentransport und Größen von chemischen Reaktionen (z. B. Elektronentransport), Korrosion, dielektrische Eigenschaften sowie Defekte, Mikrostrukturen und Einflüsse der Zusammensetzung auf die Leitfähigkeit eines Festkörpers. Sie kann Voraussagen über die Verwendbarkeit von Materialien für chemische Sensoren und Brennstoffzellen treffen, was damit genau den Kern der Anwendungen von Erdalkalistannaten trifft, und wird z. B. intensiv für Untersuchungen zum Verhalten von Membranen in Lebendzellen genutzt⁸².

Wichtig an dieser Stelle ist, dass es grundsätzliche Unterschiede zwischen IS-Untersuchungen an Festkörpern und Leitfähigkeitsmessungen in der Elektrochemie wässriger Systeme gibt. Bei Messungen von Elektrolytlösungen ist nicht nur der Austausch von Ionen oder Elektronen zwischen der Elektrodenoberfläche und der angrenzenden Lage des Elektrolyten oder die Zusammensetzung des Elektrolyte an sich von Interesse, sondern auch

das Verhalten der Elektrodenoberflächen. Der Elektrochemiker hat die Möglichkeit, verschiedene Elektrolyten einzusetzen, um die Wirkung auf die Elektroden zu untersuchen. Bei der IS aber ist insbesondere von Interesse, wie sich z. B. Ladungen, ob positiv oder negativ, im Innern oder in Zwischenschichten eines Feststoffelektrolyten verhalten.

Die häufigste Messart in der IS ist die Messung des Wechselstromwiderstands (d. h. die Impedanz) direkt über einen Frequenzbereich (meist 1 mHz bis 1 MHz), indem eine Einzelfrequenzspannung an die Oberfläche angelegt und der resultierende Stromfluss bei dieser Frequenz gemessen wird. Das Ergebnis ist die Phasenverschiebung und die Amplitude bzw. der Real-(Re) und Imaginärteil (Im). Damit ist die Impedanz ein zweidimensionaler Vektor.

Die Datenbetrachtung erfolgt über sogenannte Ortskurven bzw. Nyquist-Plots, bei denen auf die x-Achse die realen ohmschen Widerstände aufgetragen werden. Auf die y-Achse werden die imaginären negativen Kapazitäten bzw. die imaginären positiven Induktivitäten aufgezeichnet. Letztere Werte sind aber in einer Ortskurve bei der Betrachtung weniger von Belang. Die Frequenzabhängigkeit ist die dritte Dimension, die jedoch bei Nyquist-Plots nur mittelbar dargestellt werden (diese Art Plots, d. h. das Auftragen von Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz, werden Bode-Plots genannt.). In der Regel nimmt die Messfrequenz in Richtung kleinerer ohmscher Widerstände (auf der x-Achse nach links) zu.

Für jede Impedanzmessung muss bei der Auswertung ein sogenanntes Ersatzschaltbild gefunden werden, um das Verhalten im Elektrolyten und ggf. an Korngrenzen und Übergangsbereichen zu den angelegten Elektroden beschreiben zu können. Im einfachsten Fall besteht der Schaltkreis aus einem parallelgeschalteten ohmschen und einem kapazitiven Widerstand und repräsentiert damit einen Ionenleiter zwischen zwei Elektroden (vgl. Abbildung 3.79., Schaltkreis links unten). Spielen aber zusätzlich Oberflächeneigenschaften bei der Leitfähigkeit eine Rolle, so muss der Schaltkreis durch eine vorgeschaltete Kapazität erweitert werden (vgl. Abbildung 3.80., Schaltkreis rechts unten). Je detaillierter der Elektrolyt beschrieben wird (z. B. Korngrenzen oder Mikrostrukturen), desto komplizierter wird das notwendige Ersatzschaltbild.

Erhält man durch die Messungen bei verschiedenen Temperaturen Ortskurven, so ist es möglich, daraus die Leitfähigkeit der Substanz bei entsprechenden Temperaturen grafisch zu berechnen. Einen Näherungswert für R erhält man, indem R an der Stelle aus der Impedanz-Ortskurve abgelesen wird, wo der Imaginärteil der Impedanz (nahe) gleich Null ist⁸³. Daraus

lässt sich die Leitfähigkeit σ anhand der Formel $\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$ berechnen, wobei d für Dicke der

Probe und A für Querschnittsfläche der Probe stehen.

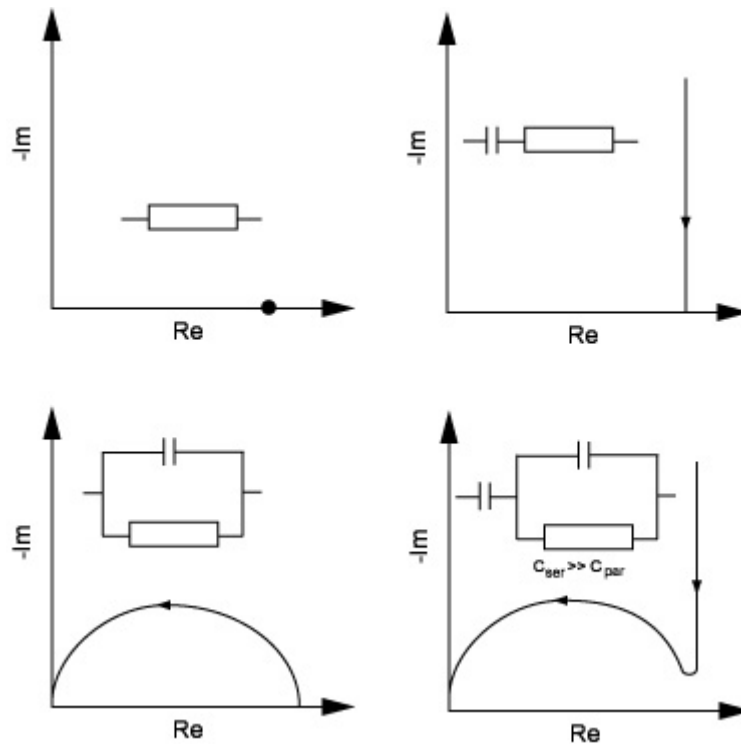


Abb. 3.80. Beispiel von Ortskurven mit einfachen Schaltkreisen

Ferner ist es mittels einer logarithmischen Auftragung des Widerstandes ($\ln R$) über dem Kehrwert der Temperatur ($1/T$ in Kelvin), d. h. mit Hilfe eines Arrhenius-Plots, möglich, die Aktivierungsenergie(n) der Leitfähigkeit zu berechnen. So wird beispielsweise die quantitative Beziehung zwischen einer Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperatur durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben, die wie folgt lautet:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

wobei A eine reaktionsspezifische Konstante, E_a die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) und T die absolute Temperatur in K darstellen. Aus der Steigung der Gerade, die man durch den Arrhenius-Plot erhält, lässt sich E_a berechnen.

Die IS und eine entsprechende Darstellungsweise bieten weitaus mehr Möglichkeiten als die, die hier aufgeführt wurden. Jedoch beschränkt sich diese Arbeit auf die Genannten. Für weitere Details sei hierzu auf das Buch von MacDonald verwiesen⁸².

Die Ionenleitfähigkeit wird bei den unter 3.4.1. beschriebenen oxidischen Keramiken Protonen, genauer Protonenladungsträgern zugeordnet. Diese chemische Reaktion einer dissoziativen Wasserdampfabsorption wird nach der Kröger-Vink-Notation folgendermaßen formuliert: $(\text{H}_2\text{O})_g + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + \text{O}_\text{O}^{\times} \Leftrightarrow 2\text{OH}_\text{O}^{\bullet}$

Die 2-4-Perowskite ABX_3 mit dreiwertigen Dotierungen bzw. Substituenten auf der B-Position werden in der Literatur meist als sauerstoff-defizitäre oder auch als akzeptor-dotierte

Perowskite bezeichnet, da sie ihr Ladungsdefizit durch Aufnahme von Protonen kompensieren. Konkret bezogen auf $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$ und $\text{BaIn}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_{2,75}$ können diese Stannat-Verbindungen pro ABX_3 -Einheit 0,5 Protonen aufnehmen. Speziell für Hochtemperaturprotonenleiter ist es Ziel der Forschung, eine hohe Ionenmobilität mit einer hohen Konzentration (d. h. „Aufnahmekapazität“) an Protonen zu kombinieren. Bezüglich weiterer theoretischer Details wird auf Publikationen beispielsweise von Norby sowie Kreuer verwiesen^{75,76,80}.

3.5.1.2 Messapparatur

Zusammen mit der Qualität der Probe und der sorgfältigen Vorbereitung spielt der Einsatz einer für die Art der Fragestellung geeigneten Messapparatur eine wichtige Rolle. Im Arbeitskreis wurde zur Untersuchung von ionenleitendem Lithiumsorbit eine darauf abgestimmte Messzelle von Schlitter entwickelt und gebaut^{84,85} (Abbildung 3.81.). Die Messzelle bietet die Option, Messungen unter Schutzgas durchzuführen, durch den kompakten Aufbau mit kurzen Messleitungen, wodurch die Messfehler gering gehalten werden können, sowie die direkte Messung der Temperatur an der Probenoberfläche durch ein integriertes Thermoelement. Für die untersuchten Stannat-Keramiken ein Nachteil ist, dass mit dem Heizelement eine Temperatur von nur rund 600 °C erreicht wird. Höhere Temperaturen sind von Vorteil, aber relevant ist, dass für die untersuchte Probe eine Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen gemessen werden kann. Diese wird bei hohen Temperaturen (> 600 °C) im Falle von Ionenleitern auch vorliegen und sich erhöhen, wodurch weiterführende Messungen mit anderen Messzellen in Erwägung gezogen werden. Die typischen Betriebstemperaturen einer SOFC liegen (zurzeit) in Abhängigkeit von Faktoren wie Brenngas, Grad der Ionenleitfähigkeit usw. zwischen 850 und 1000 °C.

Der Aufbau der verwendeten Messzelle ist schematisch in Abbildung 3.80. dargestellt. Der ungefähr 1 mm dicke und 10 mm im Durchmesser große Pulverpressling wird zwischen zwei Kupferstempel gebracht, die sich in einem keramischen Rohr befinden und über zwei Kieselglasröhrchen in einem gleichbleibendem Abstand gehalten werden. Um dieses Rohr sind die elektrischen Heizdrähte gewickelt. Der Anpressdruck auf den Pressling kann über entsprechende Schrauben links und rechts der Messzelle eingestellt werden. Die Kupferscheiben, die als Elektroden fungieren, sind über entsprechende Kabel mit den Messeingängen des Impedanzspektrometers verbunden und außerhalb des Keramikrohres bzw. der Messzelle abgeschirmt. Zur Temperaturmessung ist in einen der Kupferstempel ein Nickel/Chromnickel-Thermoelement eingebaut, wodurch die Messzellentemperatur nahezu

exakt an der Presslingoberfläche gemessen wird. Die Spülung der Probenkammer mit Inertgas erfolgt über zwei Bohrungen in den äußeren Metallscheiben.

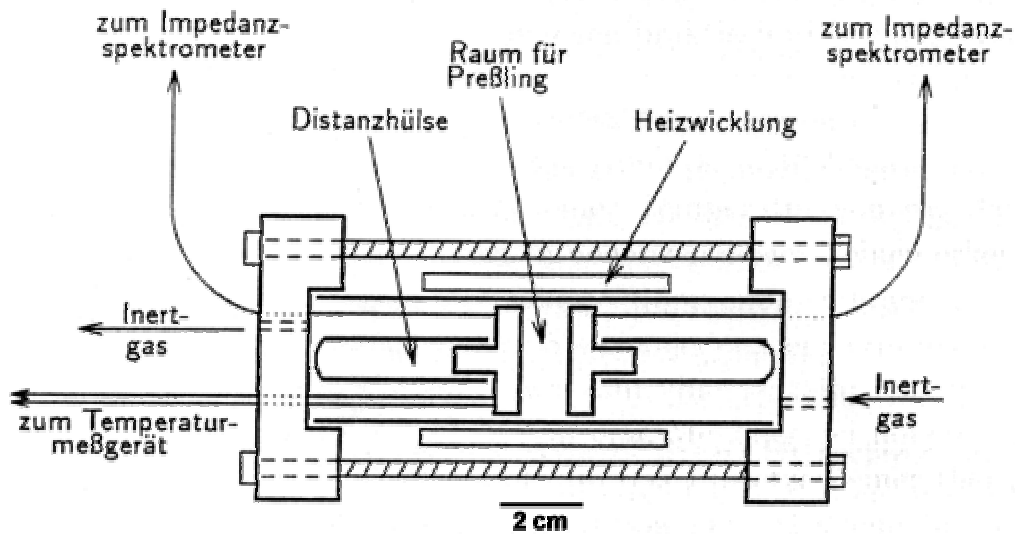


Abb. 3.81. Schemazeichnung der beheizbaren IS-Messzelle (nach Schlitter)⁸⁵

In Bezug auf die Probenvorbereitung ist zu erwähnen, dass die Herstellung der Presslinge größter Sorgfalt bedarf. Meist konnten die besten Presslinge von Pulvern hergestellt werden, die bei 800 °C kalziniert worden waren. Hiervon wurden Pulvertabletten aus ca. 500 bis 600 mg Substanz mit einer Ölhydraulikpresse über einen Anpressdruck von 5 kN/cm² präpariert. Die Tabletten wurden erneut bei 1400 °C mehrere Stunden vollständig kalziniert, wodurch die endgültigen Presslinge eine hinreichende Stabilität erhalten.

Die Impedanz-Messstation besteht aus dem eigentlichen Messgerät HEWLETT-PACKARD 4192A LF und wird über einen Messrechner mit spezieller HP-Systemsoftware und entsprechenden Messprogrammen gesteuert. Der übliche Frequenz-Messbereich erstreckt sich zwischen 5 Hz und 13 MHz, wobei logarithmisch im Abstand einer Frequenz-Dekade, d. h. 10^{1.0} ... 10^{1.1} ... 10^{1.2} bis 10^{3.0} kHz, 10 Messpunkte gesetzt werden. Die Spannungsamplitude liegt bei 0,1 V.

Die IS-Messungen erfolgten bei Heiztemperaturen zwischen Raumtemperatur und ca. 550 bis 600 °C in 50 °C-Abständen. Zur Verhinderung von erhöhter „Fremd“-Leitfähigkeit durch an der Oberfläche adsorbiertes Wasser wurden die Proben im Exsikkator getrocknet und erst unmittelbar vor der Messung entnommen. Die Probenkammer der Heizzelle wurde zusätzlich während der Messungen mit trockenem Argongas gespült.

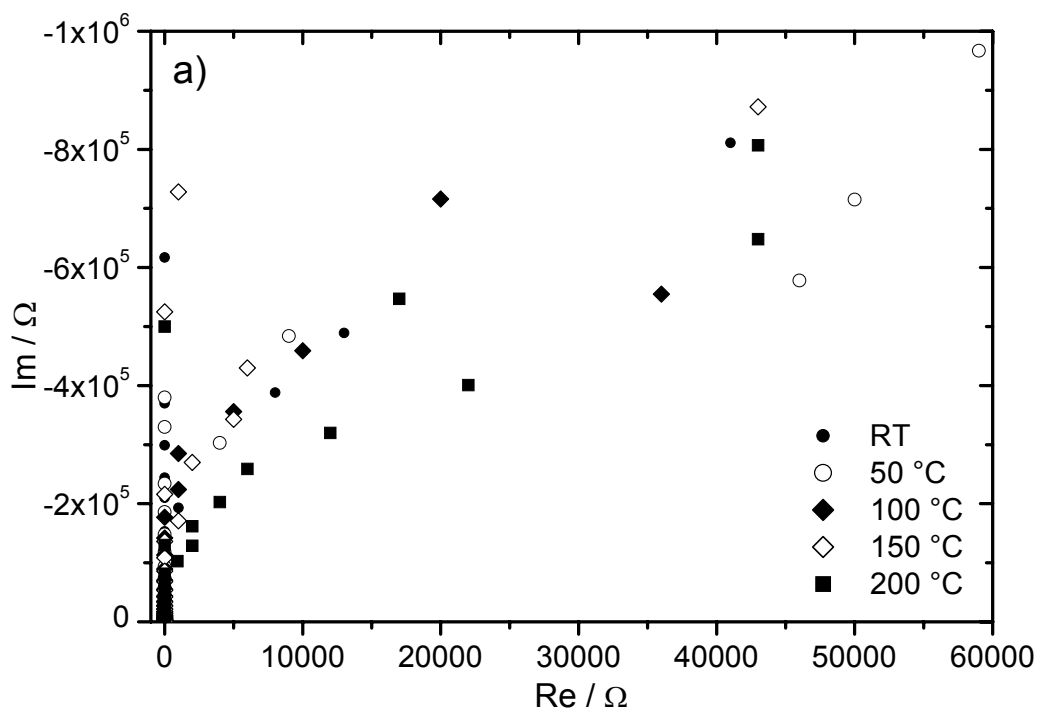
3.5.1.3 Diskussion der Messergebnisse

Die in den folgenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse basieren auf IS-Messungen an Y- und Nd-substituierten Stannatkeramiken sowie an nichtstöchiometrischen Verbindungen des Typs

$M_{1-x}Sn_{1-x}O_{3-\delta}$. Von letzteren Proben konnten nur von den Pulvern, die einen zehnpromentlichen Unterschuss besitzen, Presstabletten angefertigt und vermessen werden.

3.5.1.3.1 $Ba_2YSnO_{5.5}$

Die temperaturabhängige Entwicklung der Leitfähigkeit ist in Form von Ortskurven in den Abbildungen 3.82. a) bis c) dargestellt. Zu beachten sind die unterschiedlichen Skalierungen der Diagramme. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Widerstände kleiner werden, aber dass sich eine geschlossene Ortskurve erst ab einer Temperatur von 400 °C abzeichnet. Da die Punkte einen symmetrischen Halbkreis bilden, kann ein einfaches Ersatzschaltbild herangezogen werden, das aus einer Kapazität und einem parallelgeschalteten Widerstand besteht. Dieses Bild spiegelt im Wesentlichen die Vorgänge im Proben bzw. Korninnern von BYSO wider. Kornoberflächeneffekte sind bei 400 °C nicht erkennbar, ein zweiter Halbkreis im Niederfrequenzbereich deutet sich nicht an. Ein beginnender Oberflächeneinfluss, möglicherweise Korngrenzeneffekte, lassen sich ab einer Temperatur von 440 °C erkennen. Die Messpunkte im niedrigen Frequenzbereich zeigen einen leichten Anstieg zu größeren negativen Kapazitäten an. Zur Verdeutlichung wurde der Halbkreis der Messung bei 440 °C ausschnittsvergrößert sowie der niederfrequente Bereich (Re-Teil zwischen 3800 und 4200 Ω) herausvergrößert (Abbildung 3.82. c)).



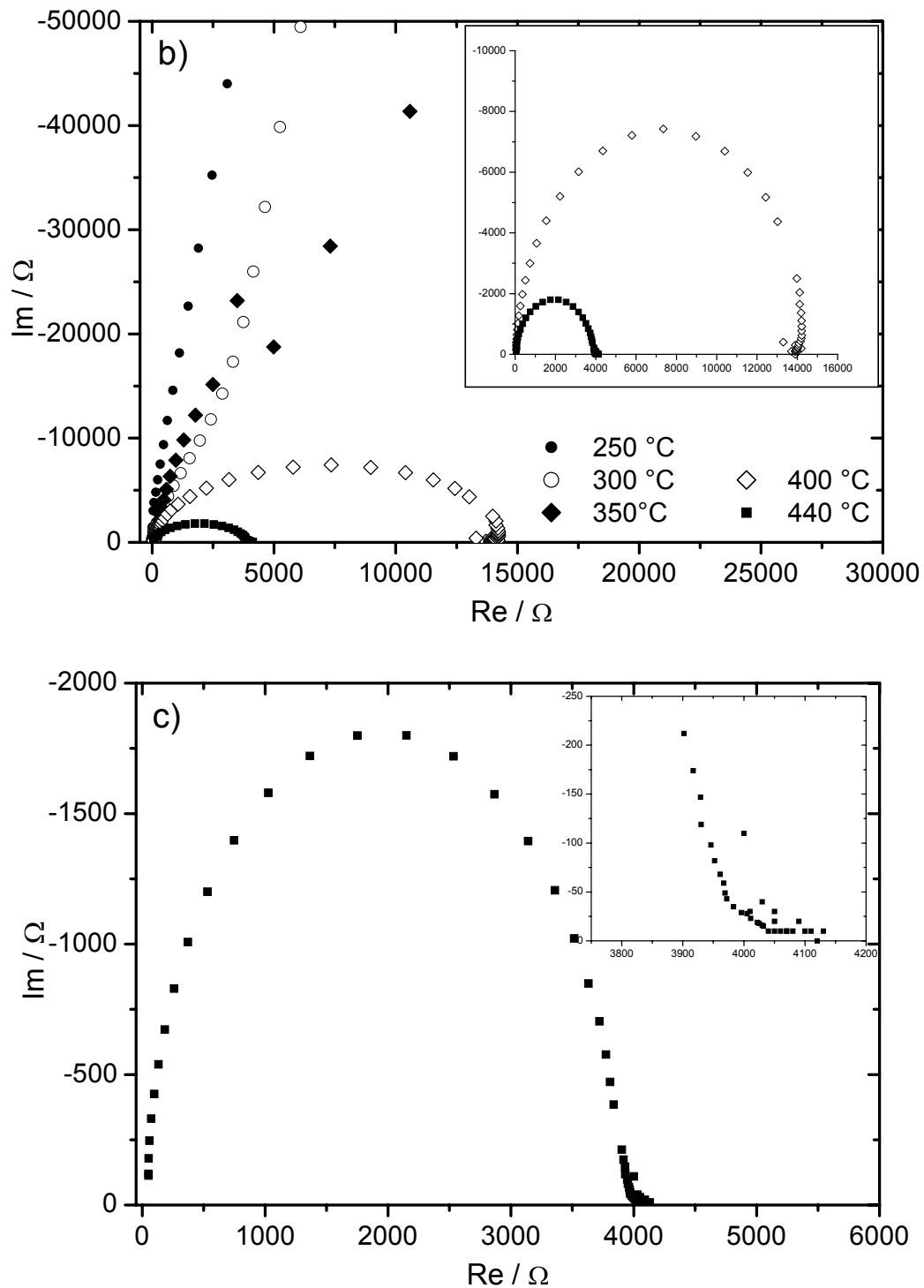


Abb. 3.82. a) und b) Ortskurven von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, bei verschiedenen Temperaturen gemessen; c) Ausschnittsvergrößerung der 440 °C-Messung

Aus den beiden Halbkreisen lässt sich nun jeweils – wie oben erwähnt – an der Stelle, wo der Imaginärteil im niederfrequenten Bereich nahe Null ist, R bestimmen und durch Einsetzen in die Formel die spezifische Leitfähigkeit σ berechnen. Man erhält die in Tab. 3.83. angegebenen Werte.

Tab. 3.83. Grafisch bestimmte spezifische Leitfähigkeiten σ von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$

$\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$	Temperatur / °C	R / Ω	$\sigma \cdot 10^{-6} / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
	400	13900	2,8
	440	4120	9,5

Bei einem Vergleich mit Leitfähigkeitsdaten aus der Literatur, die in gleicher Atmosphäre, d. h. trocken, ohne Beladung mit Feuchte oder H_2 , bestimmt wurden, ergeben sich in dieser Arbeit etwas bessere Werte. Engeldinger⁴¹ führt Werte von σ in gleicher Größenordnung (10^{-6}) bei 450 °C auf, liegt jedoch bei 400 °C bei $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Möglicherweise zeigen die über die nasschemische Methode hergestellten Presstabletten z. B. aufgrund kleinerer Kristallite und geringerer Fremdphasenanteile günstigere Eigenschaften.

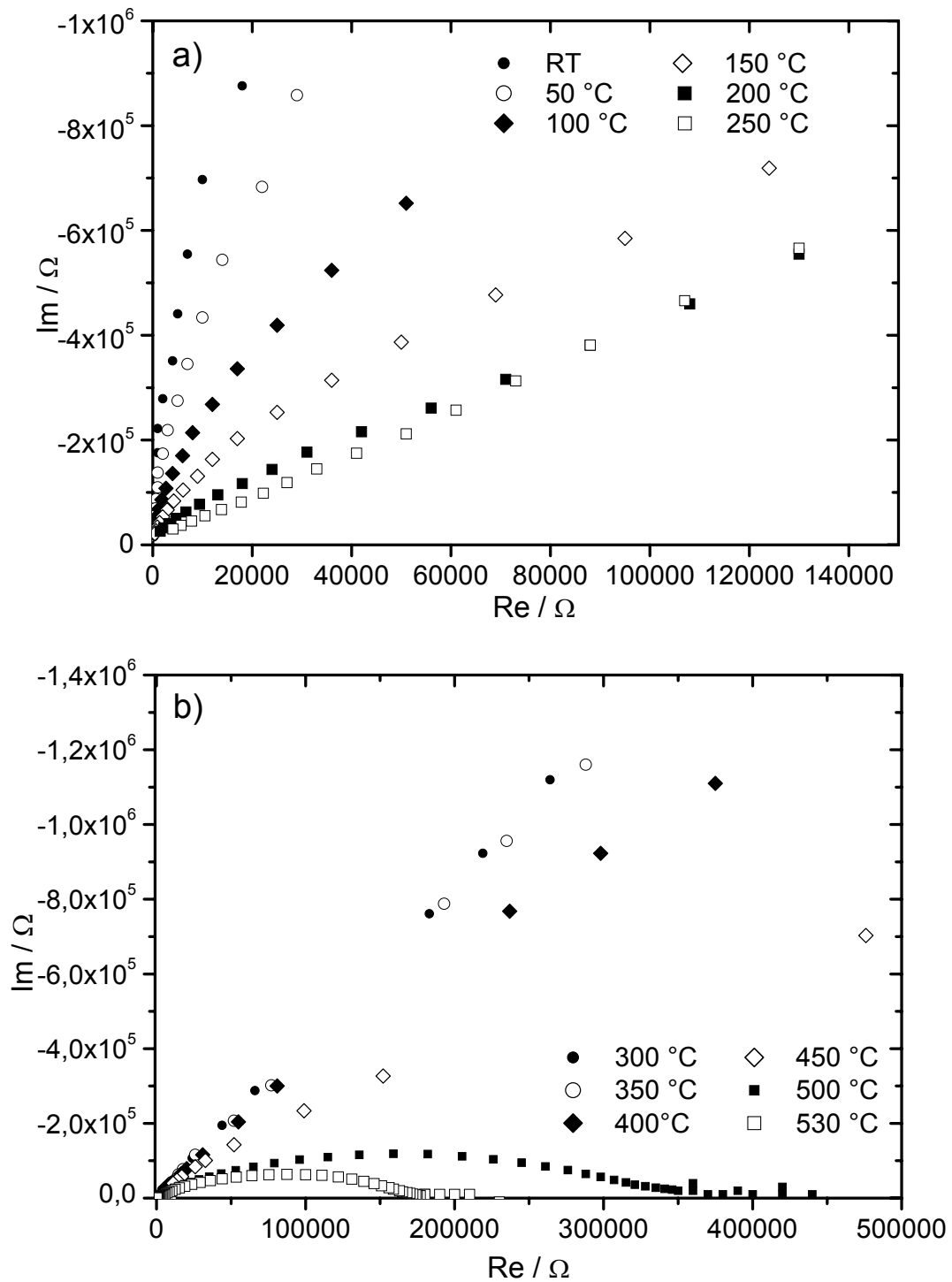
Zu weiteren Möglichkeiten, die sich dadurch ergeben, sei an dieser Stelle auf den Ausblick in Kapitel 4 hingewiesen.

3.5.1.3.2 $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5,5}$

Diese Verbindung zeigt hinsichtlich der temperaturabhängigen Leitfähigkeit andere Eigenschaften als $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$. Die verschiedenen Ortskurven zwischen Raumtemperatur und 530 °C sind in den Abbildungen 3.84. a) bis c) dargestellt. Wiederum sind die unterschiedlichen Skalierungen der Diagramme zu beachten. Die Widerstände von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5,5}$ werden mit steigender Temperatur bis 250 °C signifikant kleiner als im vergleichbaren Messbereich der Y-substituierten Probe. Aber trotz dieses Verhaltens entwickelt sich ein Halbkreis erst ab einer Temperatur von 500 °C. Die Widerstände der bei 500 und 530 °C zu beobachtenden Nyquist-Plots sind jedoch höher als bei BYSO. Von Interesse ist, dass zwischen 300 und 450 °C die Widerstände höher liegen als zwischen 200 und 250 °C (siehe Re-Achsen). Ursache dafür können temporäre Oberflächeneffekte aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Tablette und Cu-Elektroden sein, die höhere Widerstände hervorrufen, sich aber zu weiter steigenden Temperaturen wieder abbauen bzw. regenerieren.

Bei näherer Betrachtung der beiden Ortskurven (vgl. Abbildung 3.84. c)) zeigen sich erneut Unterschiede zu $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$. Im Niederfrequenzbereich ist das Auftreten einer weiteren Struktur zu identifizieren. Damit ist zur Beschreibung ein erweitertes Ersatzschaltbild heranzuziehen, das aus parallelgeschalteter Kapazität (C_1) und Widerstand (R_1) und einer weiteren vorgeschalteten Kapazität (C_2) besteht und als $(R_1C_1)C_2$ geschrieben werden kann. Diese Kapazität beschreibt damit entweder Vorgänge auf der Probenoberfläche oder Korngrenzeneffekte (Auftreten von Widerständen). Um genauere Angaben in Bezug auf

ein Ersatzschaltbild machen zu können, ist es notwendig, bei höheren Temperaturen Messungen vorzunehmen, um einen deutlicheren zweiten Halbkreis zu erhalten.



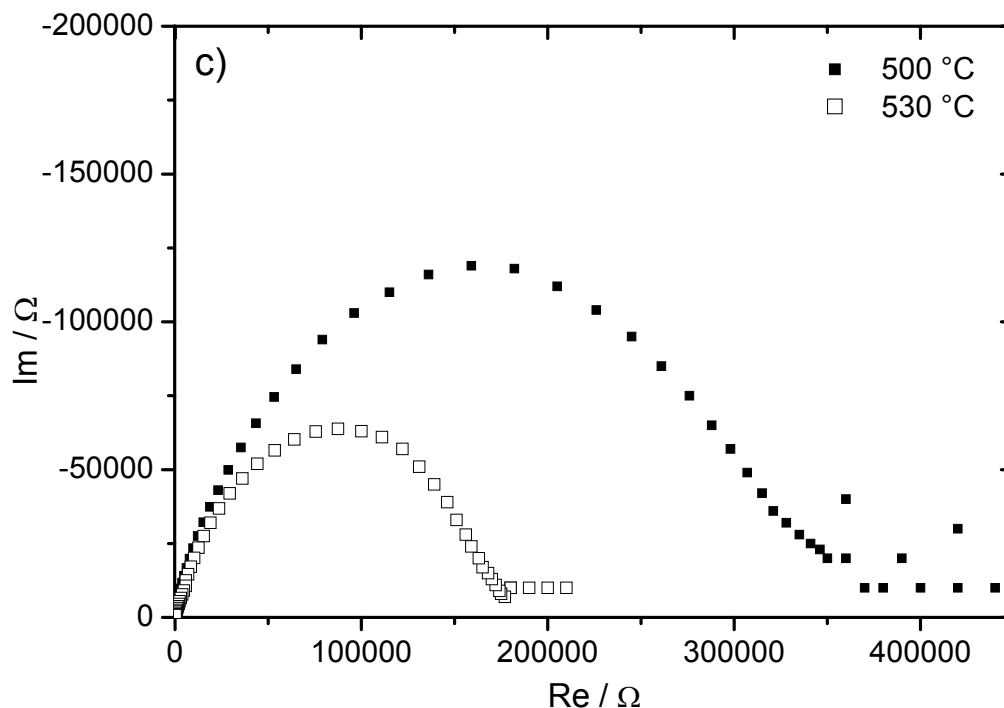


Abb. 3.84. a) und b) Ortskurven von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$, bei verschiedenen Temperaturen gemessen; c) Ausschnittsvergrößerung der 500 und 530 °C-Messung

Trotz des Auftretens einer weiteren Struktur im Niederfrequenzbereich wurde grafisch die spezifische Leitfähigkeit bei 500 und 530 °C über die o. g. Formel errechnet. Die Werte sind der Tabelle 3.85. zu entnehmen. Der Vergleich mit BYSO verdeutlicht die schlechtere Ionenleitfähigkeit dieser Nd-substituierten Substanz. σ liegt rund eine Größenordnung unter der von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$. Die Ursache dafür liegt zum einen bei der nicht idealen Phasenreinheit, die bei der Y-Phase entschieden besser ist (vgl. Kapitel 3.4.). Zum anderen sind Phänomene im Probeninnern (Korngrenzen mit größeren Widerständen), aber auch auf der Oberfläche für eine schlechtere Leitfähigkeit verantwortlich. Obwohl die Leitfähigkeit schlechter ist als bei $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, sollte diese Verbindung nicht als ungeeignet betrachtet werden. Durchaus ist möglich, dass die Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen bessere Werte annimmt. Zu weiterführenden Untersuchungsmöglichkeiten wird erneut auf den Ausblick in Kapitel 4 verwiesen.

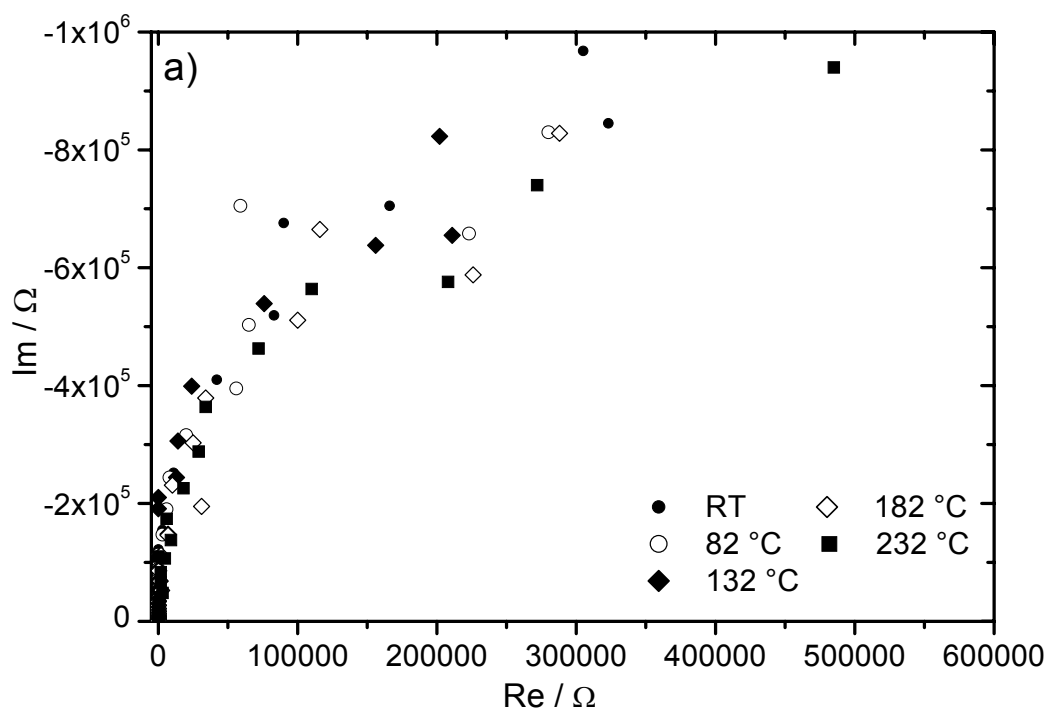
Tab. 3.85. Grafisch bestimmte spezifische Leitfähigkeiten σ von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$

$\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$	Temperatur / °C	R / Ω	$\sigma \cdot 10^{-7} / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
	500	350000	1,2
	530	177000	2,2

3.5.1.3.3 Nichtstöchiometrische Stannat-Verbindungen $\text{MSn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$

In diesem Abschnitt werden IS-Messdaten von nichtstöchiometrischen Ba- und Sr-Stannaten präsentiert, die auf der Sn-Position einen zehnpromzentigen Unterschuss aufweisen, d. h. $\text{BaSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ und $\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$. Von den anderen nichtstöchiometrischen Verbindungen, die unter 3.4.4. aufgeführt sind, konnten keine Presstabletten gefertigt werden. Diese beiden Zusammensetzungen zeigen in Bezug auf die Leitfähigkeit jedoch interessante Eigenschaften. In den Abbildungen 3.86. a) und b) sind die Messdaten für $\text{BaSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ aufgeführt, in den Abbildungen 3.87. a) bis e) für $\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$. Die Skalierungen sind teilweise unterschiedlich.

Das Impedanz-Verhalten dieser untersuchten nichtstöchiometrischen Stannate zeigt klare Unterschiede. Bis zur Messzellentemperatur von rund 300 °C deutet sich bei beiden Erdalkalistannaten keine Leitfähigkeit an. Oberhalb dieser Temperatur ändert sich diese Eigenschaft. Während $\text{BaSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ nach wie vor sehr große Widerstände aufweist, ist bei $\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ das Auftreten geschlossener Ortskurven ab 350 °C zu beobachten. Aus messtechnischen Gründen konnten an $\text{BaSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ keine Untersuchungen oberhalb von 380 °C durchgeführt werden.



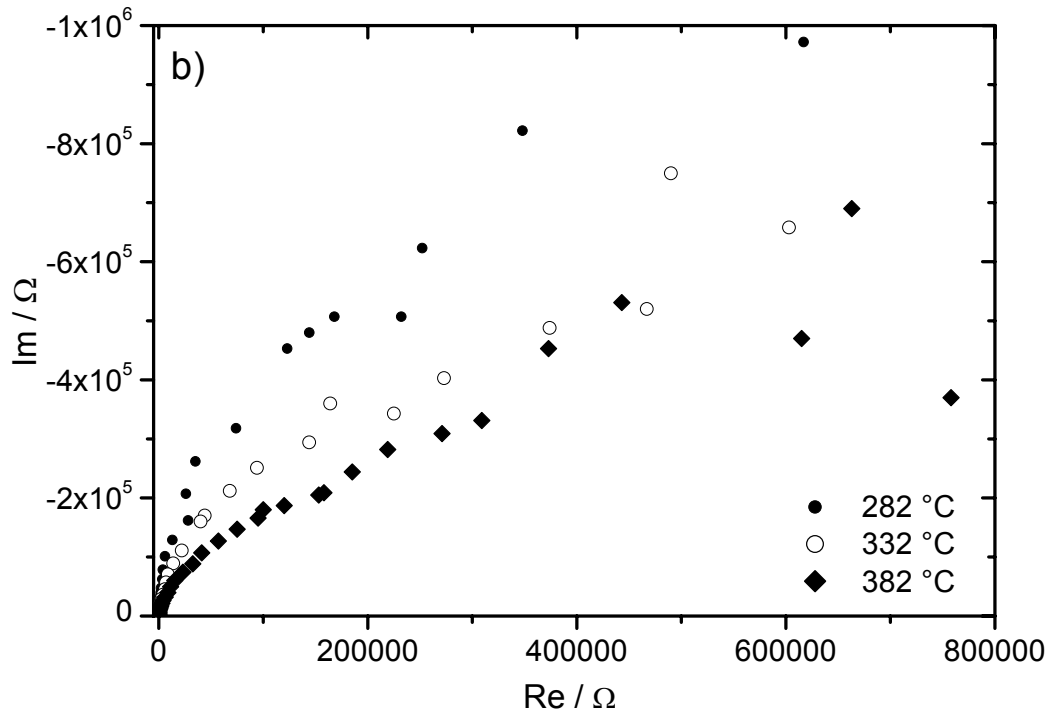
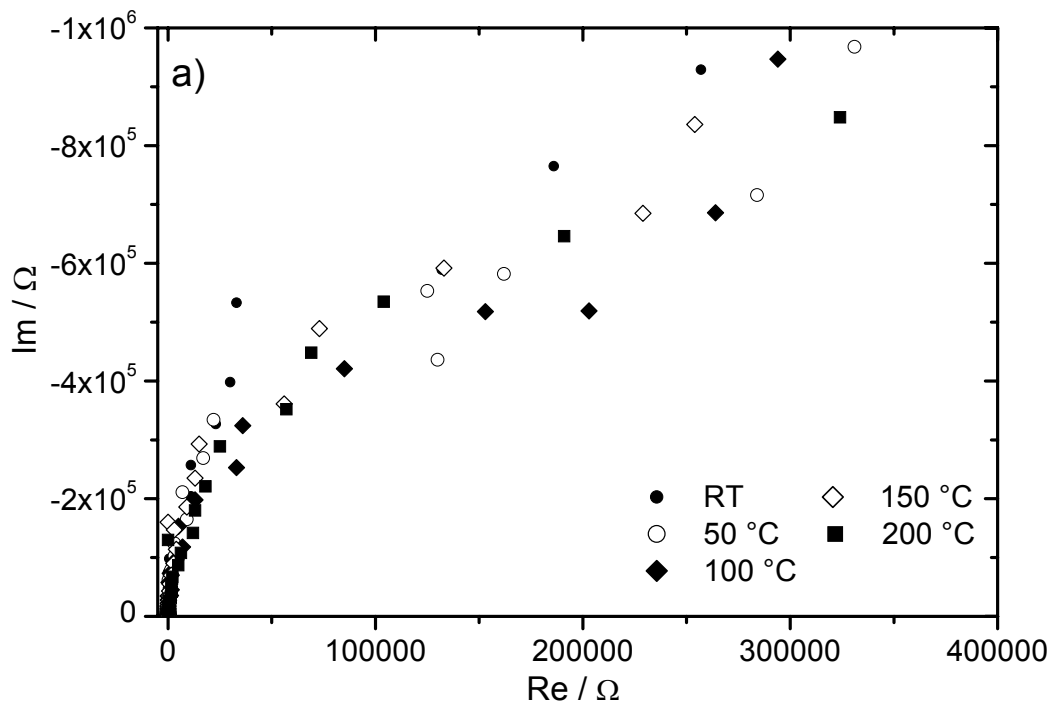


Abb. 3.86. a) und b) Ortskurven von $\text{BaSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$, bei verschiedenen Temperaturen gemessen



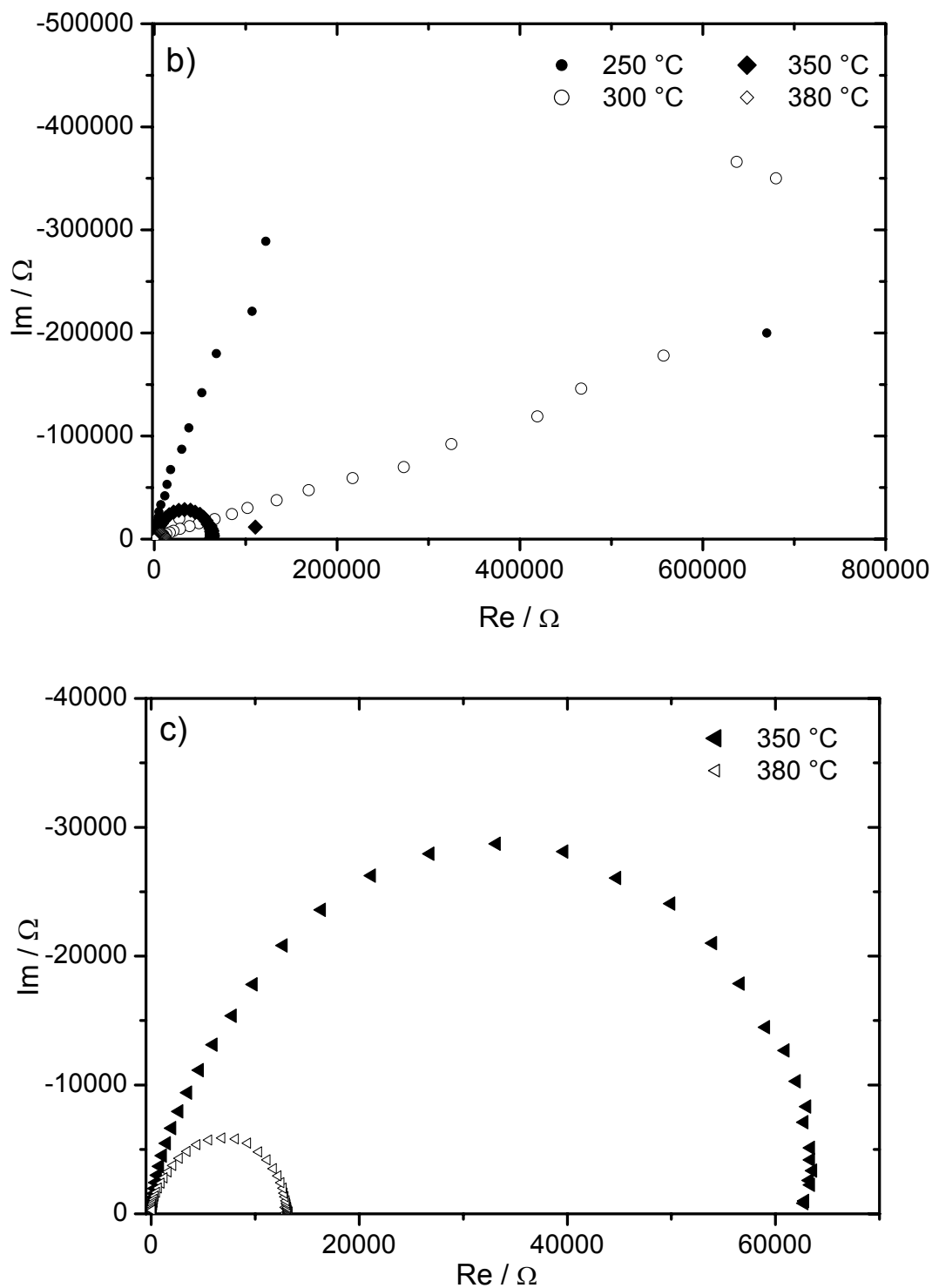
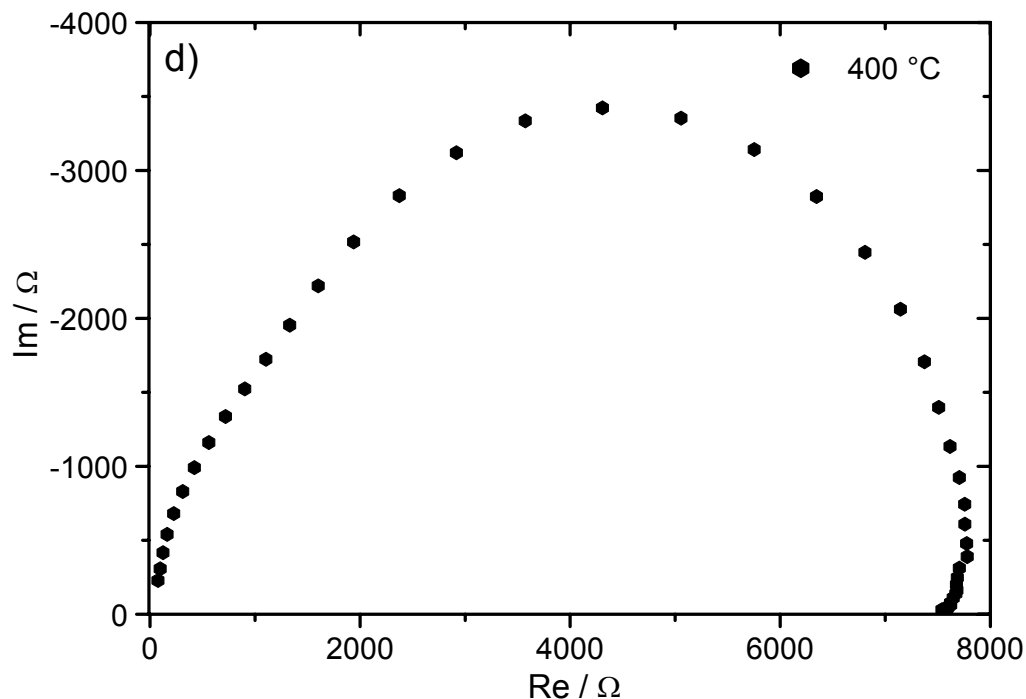


Abb. 3.87. a) und b) Ortskurven von $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$, bei verschiedenen Temperaturen gemessen; c) Ausschnittsvergrößerung der 350 und 380 °C-Messung

Bei einer ausschnittsvergrößerten Betrachtung der beiden Halbkreise (vgl. Abbildung 3.87. c)) sind Unterschiede in der Form zu erkennen. Der Halbkreis bei 350 °C ist nicht exakt symmetrisch, außerdem „knickt“ die Kurve im Niederfrequenzbereich leicht nach innen ein. Die Ortskurve bei 380 °C hingegen ist symmetrisch und besitzt keine Besonderheiten im unteren Frequenzbereich. Diese Besonderheit bei 350 °C deutet zum einen auf etwaige

Oberflächeneffekte hin, zum anderen weist die Asymmetrie der Kurve auf komplexere Vorgänge wie Korngrößen- und Korngrenzeneffekte in der Probe hin, die nur durch ein erweitertes und komplizierteres Ersatzschaltbild erklärt werden können. Darüber hinaus sind Wechselwirkungen der Probenoberfläche mit den angepressten Kupferelektroden denkbar (siehe unten). Die Vorgänge bei 380 °C lassen sich aber mit einem einfachen Parallelschaltbild von Kapazität und Widerstand befriedigend beschreiben.

Diese Effekte wirken sich mit zunehmender Temperatur gravierender aus, wie die Ortskurven ab 400 °C zeigen (Abbildung 3.86. d) bis f)). Das Einknicken im unteren Frequenzbereich ist insbesondere im Nyquist-Plot der 400 °C-Probe erkennbar. Zusätzlich zeigen diese Plots eine leichte Kurvenasymmetrie. Beiträgen in MacDonald⁸² zufolge ist dies ein Hinweis auf mindestens zwei überlappende Ortskurven, die damit auf Korngrenzen- oder Polyphaseneffekte hindeuten können. Dass eine Wechselwirkung / Reaktion von Proben- (oberfläche) mit den Kupferelektroden bei höheren Messtemperaturen besteht, zeigt die IS-Messung bei 450 und 500 bzw. 520 °C. Die Widerstände bei 450 °C steigen enorm an, sodass kaum eine Leitfähigkeit mehr vorliegt. Aufgrund dieser Tatsache wurden die Messungen unterbrochen und die Elektrodenoberflächen nach Abkühlen der Messzelle mechanisch gesäubert. Anschließend wurden die Untersuchungen bei 500 und 520 °C durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Widerstände wieder geringer werden. Allerdings ist interessant, dass sie nicht im Bereich der Werte bei 400 °C liegen, sondern rund eine Größenordnung höher. In jedem Fall zeichnen sich erneut die oben beschriebenen Phänomene in und auf der Probe ab.



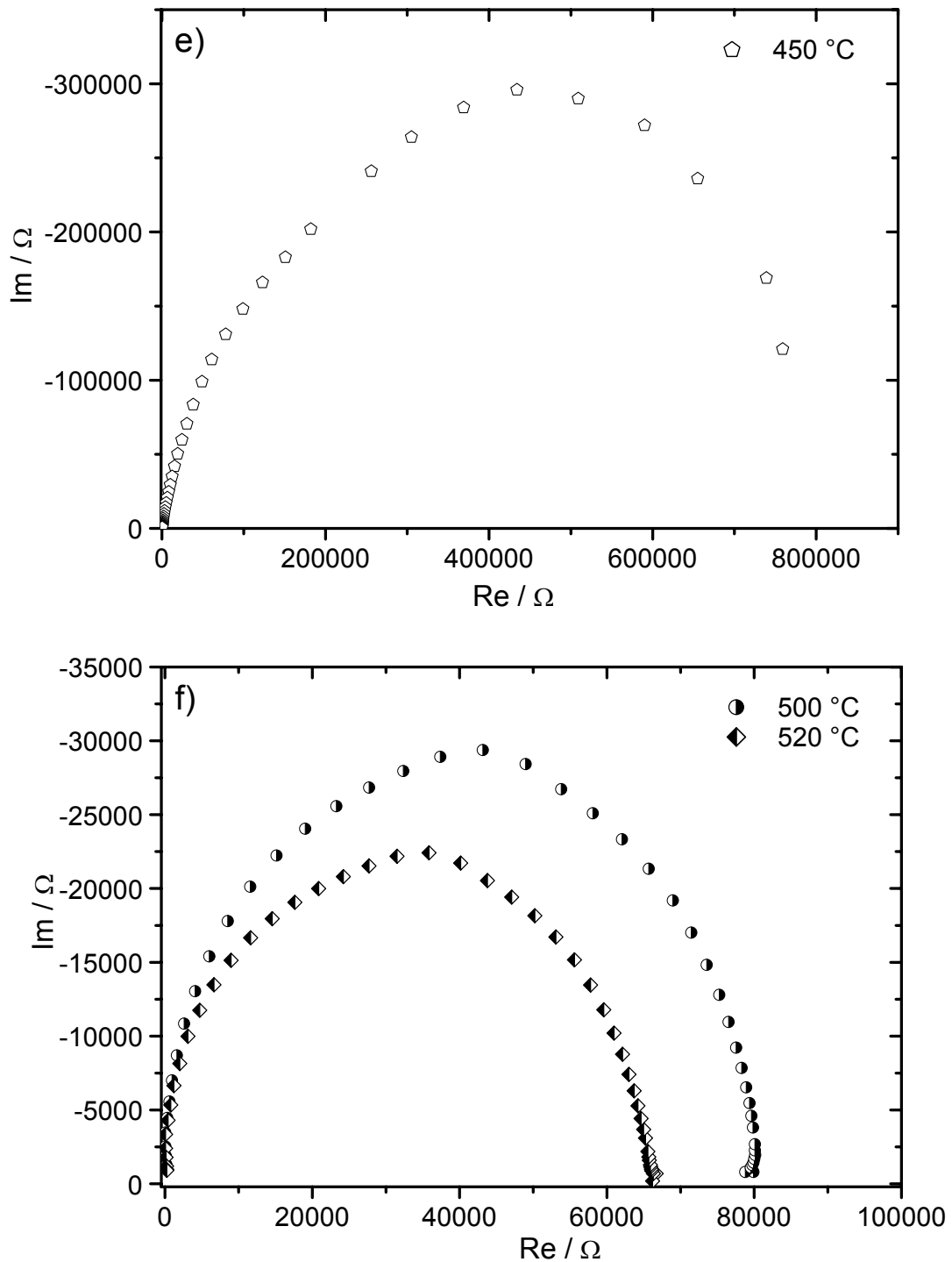


Abb. 3.87. d) bis f) Ortskurven von $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$, bei verschiedenen Temperaturen ab 400°C gemessen

Für die nichtstöchiometrische Sr-Verbindung konnten aus den Ortskurven die notwendigen Werte zur Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit grafisch bestimmt und berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.88. aufgeführt. Die spezifische Leitfähigkeit spiegelt die Eigenschaft eines Ionenleiters wider, nämlich dass σ mit zunehmender Heiztemperatur zunimmt. Ungewöhnlich, aber interessant sind die Werte bei

höheren Temperaturen. σ nimmt mit zunehmender Temperatur zu, liegt jedoch um mehr als ein Zehntel unterhalb der Daten zwischen 350 und 400 °C.

Tab. 3.88. Grafisch bestimmte spezifische Leitfähigkeiten σ von $\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$

$\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$	Temperatur / °C	R / Ω	$\sigma \cdot 10^{-6} / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
	350	62750	0,62
	380	13250	2,9
	400	7190	5,4
	450	840000	0,046
	500	80100	0,49
	520	66200	0,59

3.5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Um eine gemeinsame Betrachtung der Leitfähigkeiten der untersuchten Verbindungen vornehmen zu können, wurden die Daten zusammen in einem Plot dargestellt (vgl. Abbildung 3.89.). Wie in vergleichbaren Diagrammen in der Literatur ist logarithmisch die spezifische Leitfähigkeit σ gegen die inverse Temperatur in Kelvin aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Leitfähigkeiten von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5,5}$ und $\text{SrSn}_{0,9}\text{O}_{2,8}$ sich in ähnlichen Bereichen von σ bewegen. Jedoch sind die Werte der nichtstöchiometrischen Sr-Verbindung zu geringeren Temperaturen verschoben, was wiederum eine positive Eigenschaft ist (s. Kapitel 3.5.2.). $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5,5}$ hingegen hat Leitfähigkeiten, die rund eine Zehnerpotenz kleiner sind und gleichzeitig höhere Messzellentemperaturen erfordern.

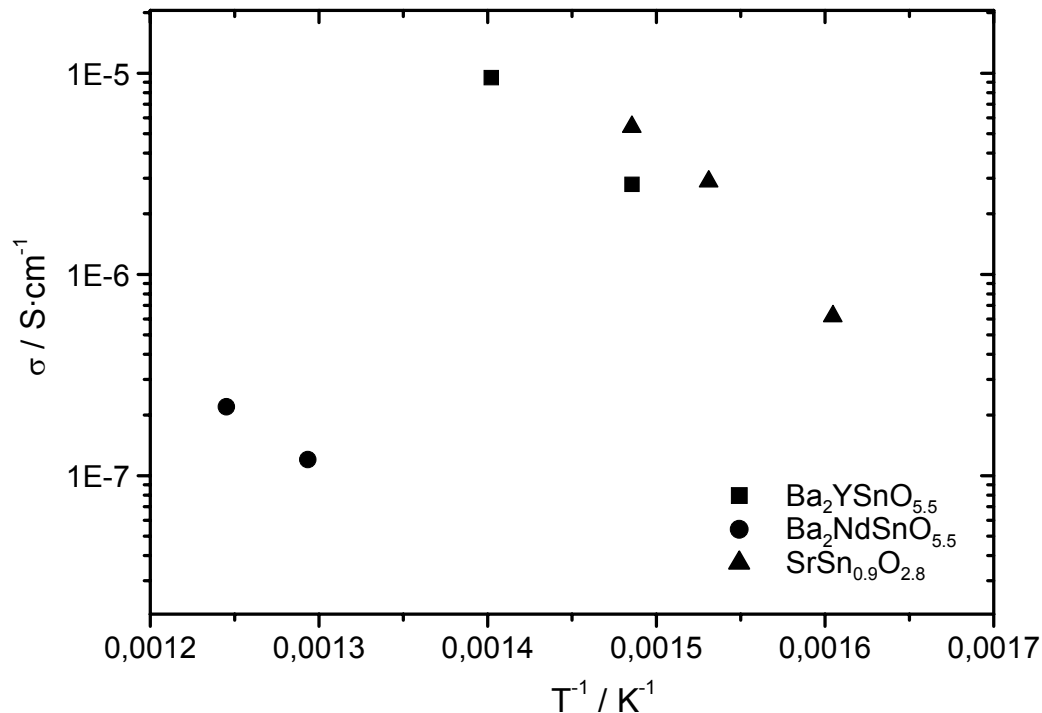


Abb. 3.89. Logarithmische Auftragung von σ über die inverse Temperatur in Kelvin für verschiedene Verbindungen

Jedoch ist die Anzahl der IS-Messungen zur genaueren Charakterisierung der untersuchten Stannat-Keramiken zu gering. Aufgrund der Messzelle, mit der es nur möglich ist, bis ca. 550 bis 600 °C (im Idealfall) zu heizen, ist ein exaktes Abschätzen der genauen Einsatzmöglichkeit als Ionenleiter schwierig. Notwendig sind in jedem Fall Daten bis zu Messtemperaturen von 1000 °C, womit dann Arrhenius-Plots und die Berechnung der Aktivierungsenergie(n) durchgeführt werden können.

3.5.2 BEURTEILUNG IM HINBLICK AUF ANWENDUNGEN

Nichts desto trotz legen die Daten und Auswertungen dieser Keramiken weitere detailliertere Messungen bezüglich der Leitfähigkeit dieser Verbindungen nahe. Von einer qualitativen Seite betrachtet konnten damit interessante Anstöße geliefert werden. Insbesondere die deutlichen positiven Unterschiede der nichtstöchiometrischen Sr- und Ba-Stannate sind näher zu analysieren, da sich mit $SrSn_{0.9}O_{2.8}$ neue Möglichkeiten von leitfähigen perowskitischen Stannatverbindungen erschließen lassen, die bisher und zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht in Publikationen erörtert wurden. Neben der Dotierung bzw. Substitution mit drei- oder fünfwertigen Kationen sollten Nichtstöchiometrien, die zu Sauerstoff-Vakanzen führen, bei der Verbindungssuche in Erwägung gezogen werden.

Der Einsatz von $Ba_2YSnO_{5.5}$, $Ba_2NdSnO_{5.5}$ sowie $SrSn_{0.9}O_{2.8}$ als Membran in einer

SOFC ist dann denkbar, wenn die Beständigkeit bei extremen Temperaturen und in einer typischen Brennstoffzellen-Atmosphäre gewährleistet ist. Zu diesem Punkt sei auf den Ausblick in Kapitel 4 hingewiesen. Wichtig dabei ist zu erwähnen, dass alle Presstabletten ihre Stabilität trotz vieler IS-Messungen, auch in zeitlich größeren Abständen, behalten haben. Als Ursache für diese guten Eigenschaften ist u. a. die Synthesemethode der entsprechenden Keramikpulver zu sehen. Eine nasschemische Herstellung wirkt sich damit im Bereich der mechanischen Stabilität positiv aus.

3.6 ZUSAMMENFASSUNG ALLER UNTERSUCHUNGEN

In diesem Abschnitt sind alle in dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen und Messungen, deren Ergebnisse und Interpretation kurz zusammengefasst.

Hinsichtlich der insgesamt sechs neuen charakterisierten Synthesemethoden (Acetat-, Citrat1- und 2-, EDTA-, Alkoholat- und Diol-Methode) zur Darstellung von perowskitischen Ba- und Sr-Stannaten zeigen für BaSnO_3 die Citrat2- und Alkoholat-Route die beste Effizienz, was Phasenreinheit bei moderaten Temperaturen mit gleichzeitig geringen Kristallitgrößen betrifft. Die gute Reinheit der Produkte beider Methoden wird zusätzlich durch sehr geringe röntgenografische und pyknometrische Dichteunterschiede bestätigt. Die für die Substitutionen angewandte Acetat-Route liefert zwar hinsichtlich der Kristallitgrößen die besten Ergebnisse, zeigt aber den Nachteil der größeren Nebenphasenanteile. Ein ähnliches Bild wird bei den Methoden zur Darstellung von SrSnO_3 erhalten. Die Citrat2- und mit wenigen Nachteilen (wie die Kristallitgrößenentwicklung) dahinter liegend die Alkoholatmethode zeichnen sich durch ein positives Bild der qualitativen, quantitativen sowie Prozess bezogenen Parameter aus.

Das vermehrte Auftreten der Sr_2SnO_4 -Nebenphase bei nahezu allen Methoden spiegelt die Tatsache wider, dass SrO aus SrCO_3 im Vergleich zu BaO erst bei höheren Temperaturen entsteht und dann mit MSnO_3 die 2:1-Phase bildet, die ebenso eine höhere thermische Stabilität besitzt. Die SrO-Schichten, die mit Röntgenbeugungsmethoden nicht erfasst werden können, sind gegenüber SrSnO_3 reaktiver als gegenüber vorhandenem SnO_2 . Diese Fakten sprechen auch dafür, dass BaSnO_3 eine größere Phasenbreite aufweist als SrSnO_3 . Im Klartext heisst das, dass beim Ba-Stannat eine größere Abweichung vom 1:1-Verhältnis (Ba : Sn), auch im Laufe des Kalzinationsprozesses, vorherrschen kann als beim Sr-Stannat, ohne dass die endgültige Produktphase von einer stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht. Für einige Methoden (Acetat- und EDTA-Route) ist zu postulieren, dass sich während des Kalzinationsprozesses ein Reservoir von SnO_2 bildet, das erst bei höheren Temperaturen

„aufgebrochen“ wird und damit das Zinn wieder reagieren kann.

Die thermoanalytischen Daten zeigen in manchen Fällen (Citrat1- und EDTA-Methode) komplexe Verbrennungsvorgänge der Precursoren im Laufe des Kalzinationsprozesses. Die Citrat2-Route veranschaulicht deutlich den Vorteil einer Vorpyrolyse des eingesetzten Precursors im Hinblick auf den Gewichtsverlust.

Die FTIR-Spektroskopie bestätigt Annahmen, dass diese perowskitischen Verbindungen (wie z. B. auch SrTiO_3) bevorzugt von SrO- bzw. BaO-Lagen (anstatt von SnO_2) terminiert sind und dabei eine Affinität zu CO_2 (und OH) aus der Luft zeigen, wodurch sich Karbonatspezies (und teilweise Hydroxide) auf den Oberflächen bilden.

Dass die Acetat-Methode in jedem Fall eine gute und vor allem schnelle nasschemische Route zur Darstellung substituierter bzw. dotierter Erdalkalistannate ist, zeigen die vorgestellten Verbindungen $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ und das „nichtstöchiometrische“ $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$. Um aussagekräftige Untersuchungen im Bereich der Ionenleitfähigkeit durchführen zu können, bedarf es in erster Linie phasenreiner und fein- / nanokristalliner Verbindungen. Der Prozessparameter ist hierbei nebensächlich, weshalb hohe Temperaturen angewendet wurden, um über die Acetatmethode phasenreine Produkte zu erhalten. Die qualitativen Betrachtungen der Röntgendaten bestätigen, dass diese nasschemische Route ein geeigneter Weg ist. Zudem bestätigen die gewonnenen Impedanz-Daten eine nasschemische Präparation von substituierten perowskitischen Stannaten zum möglichen Einsatz als SOFC-Membran bzw. Sensormaterial (vgl. Kapitel 1.3.).

Die erhaltenen IS-Messergebnisse weisen die Richtung hin zu einer Verwendung der untersuchten Verbindungen $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ und von $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$, wenngleich die Untersuchungen nicht mit Realbedingungen (d. h. SOFC-Betriebstemperaturen und H_2 -Atmosphäre) vergleichbar sind (siehe hierzu Kapitel 4). Die spezifischen Leitfähigkeiten σ von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$ und $\text{SrSn}_{0.9}\text{O}_{2.8}$ liegen bei rund $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Die Leitfähigkeit der nichtstöchiometrischen Verbindung ist u. a. im Zusammenhang mit SrO-Lagen zu sehen, die mit großer Wahrscheinlichkeit bei diesem Produkt eine größere Dicke aufweisen als bei den 1:1-Sr-Phasen oder bei den von der Stöchiometrie abweichenden BaSnO_3 -Pulvern. Die allgemeine Formel kann deshalb auch in der Form $\text{SrSn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ geschrieben werden. Unter günstigeren Bedingungen, z. B. einer Wasserdampf- oder Sauerstoffatmosphäre, werden sich die σ -Werte um mindestens eine Zehnerpotenz erhöhen, da dadurch das „Angebot“ an Ionen, die zur Leitfähigkeit beitragen, erhöht wird (vgl. Literatur, z. B. ^{22,42,75,80}). Damit können die Bedingungen für $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ ebenso verbessert werden, sodass die Verbindung als ionenleitendes Bauteil einsetzbar ist (vgl. Kapitel 4).

4 AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere, zum großen Teil für Stannate neue Syntheseverfahren auf die Präparation dieser perowskitischen Verbindungen angewendet. Diese Methoden führen zu Produkten mit meist guten bis sehr guten Materialparametern. Allerdings eröffnen sich bei einigen Routen Verbesserungsmöglichkeiten, was z. B. die Phasenreinheit und eine noch stärker reduzierte Kalzinationstemperatur betrifft. Dazu zu zählen ist im Besonderen die Alkoholat-Sol-Gel-Synthese. Bestimmte Parameter, u. a. die Kristallitgrößen und deren Verteilungsbreite können durch den Einsatz anderer Edukte, z. B. statt Sn-Acetat ein Sn-Alkoholat, verbessert werden (Stichwort Hydrolyseverhalten). Die Gelierungseigenschaft eines Sols wird dadurch verbessert, was z. B. für Titanate zutrifft¹⁵. Die vorgestellte Diol-(Polyol)-Methode führt zum Teil zu guten Präparaten, jedoch konnten die Ergebnisse nicht immer reproduziert werden. Da der Zeitrahmen dieser Arbeit nicht ausreichte, diesen Weg genauer zu beleuchten, bietet sich die Option, weitere Untersuchungen bezüglich des Einsatzes der doch schnellen und einfachen Polyol-Route zu unternehmen.

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit bezieht sich auf die genaue Elementzusammensetzung der Precursoren und der daraus kalzinierten Produktpulver. Elementbestimmungen sind durch verschiedene spektroskopische Analysemethoden möglich, z. B. die ICP-Massenspektroskopie (ICP-MS) oder ICP-optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Ebenfalls wichtig für die Anwendung und Verarbeitung der Produkte ist die Betrachtung der Korngrößen mit elektronenmikroskopischen Methoden.

Noch nicht ausgeschöpft ist das Gebiet der impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Da die zur Verfügung stehende Messzelle nur eine Maximaltemperatur von 600 °C erreichen kann, ist es angebracht, eine neue Messzelle zu bauen, mit der reale Brennstoffzellen-Atmosphären und -temperaturen geschaffen werden können. Im Arbeitskreis wurde von Hartl-Gunselmann⁸³ eine Messzelle zur Untersuchung von SnCl₂ und anderer Halogenide eingesetzt, mit der es möglich ist, unter Vakuum und verschiedenen Gasatmosphären zu arbeiten. Allerdings besteht die Apparatur aus Duran®-Glas, womit nur maximale Temperaturen von rund 500 °C angewendet werden können. Diese Gerätekonstruktion könnte äquivalent mit hochschmelzendem Glas, z. B. Quarzglas, gebaut werden, sodass IS-Messungen in einem größeren Temperaturbereich an Substanzen für die Brennstoffzellenanwendung möglich werden. Mit einer thermisch stabileren Messzelle sind Messungen unter verschiedenen Atmosphären, z. B. unter verschiedenen O₂-Fugazitäten,

reduzierenden Bedingungen und in einer wasserdampfgesättigten Umgebung zur weiteren Charakterisierung notwendig. Darüber hinaus ist es wichtig, zahlreiche Wiederholungsmessungen durchzuführen, um sichere Daten über reale Einsatzbedingungen des Ionenleiters in einer SOFC zu bekommen. Sinnvoll sind nach wie vor Analysen von $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5.5}$ und aller im Rahmen dieser Dissertation hergestellten nichtstöchiometrischen Stannate. Hinsichtlich der letzten beiden Verbindungstypen können dadurch genauere Informationen über die Stabilität bei hohen Temperaturen gewonnen werden.

Ein weiterer Punkt für zukünftige Forschungen auf dem Gebiet perowskitischer Stannate ist die Dotierung bzw. Substitution mit anderen dreiwertigen, aber auch fünfwertigen Kationen. Hierzu besteht, wie schon in der Einleitung dargestellt, ein großes Entwicklungspotenzial (Stichwort „chemical tailoring“) für die Anwendung dieser Verbindungen als Hochleistungswerkstoff.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Roberts A. J., Flavell W. R., Hoad D. R. C., Egdell R. G., Randall S., Wincott P. L., Teehan D. *Surface Science* **1994**, *311*, 181-188.
- [2] Huang T., Nakamura T., Itoh M., Inaguma Y., Ishiyama O. *Journal of Materials Science* **1995**, *30*, 1556-1560.
- [3] Flavell W. R., Mian M., Roberts A. J., Howlett J. F., Sarker M. Md., Wincott P. L., Bilsborrow R. L., Van Dorssen G. *Journal of Material Chemistry* **1997**, *7*, 357-364.
- [4] Ishihara T., Kamakura K., Nishiguchi H., Takita Y. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2000**, *3*, 245-247.
- [5] Da Silva Pereira M. I., Melo M.-J. B. V., Da Costa F. M. A., Nunes M. R. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1989**, *85*, 2473-2480.
- [6] Parkash O. M., Mandal K. D., Christopher C. C., Sastry M. S., Kumar D. *Journal of Materials Science Letters* **1994**, *13*, 1616-1617.
- [7] Shimizu Y., Fukuyama Y., Narikiyo T., Arai H., Seiyama T. *Chemistry Letters* **1985**, 377-380.
- [8] Upadhyay S., Parkash O. *Journal of Materials Science Letters* **1997**, *16*, 1330-1332.
- [9] Upadhyay S., Parkash O., Kumar D. *Materials Letters* **2001**, *49*, 251-255.
- [10] Azad A. M., Hon N. C. *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *270*, 95-106.
- [11] Azad A. M., Shyan L. L. W., Yen P. T. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *282*, 109-124.
- [12] Manling B., Weidong L., Peinan Z. *Journal of Materials Science* **1993**, *28*, 6617-6621.
- [13] Karlov V. P., Butuzov G. N., Dobrokhotova T. F., Volkov V. I. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1981**, *26*, 330-332.
- [14] Song J. Y., Kim S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2001**, *7*, 183-185.
- [15] Eiser W. *Sol-Gel Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen perowskitischen Keramiken*, Dissertation, Universität des Saarlandes **1999**.
- [16] Poth J. *Combustion-Synthesen nanoskaliger Perowskitkeramiken*, Dissertation, Universität des Saarlandes **1999**.
- [17] Galasso, F. S. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*; Pergamon Press: Oxford, **1969**.
- [18] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. *An Introduction to the rock-forming minerals*; Longman Scientific & Technical, **1992**.
- [19] Hölzle R. *Elektrokeramische Materialien - Grundlagen und Anwendungen*, 26. IFF-Ferienkurs des Forschungszentrums Jülich: Jülich, **1995**.
- [20] Koshy J., Kumar K. S., Kurian J., Yadava Y. P., Damodaran A. D. *Physical Review B* **1995**, *51*.
- [21] Koshy J., Paulose K. V., Jayaraj M. K., Damodaran A. D. *Physical Review B* **1993**, *47*.
- [22] Murugaraj P., Kreuer K. D., He T., Schober T., Maier J. *Solid State Ionics* **1997**, *98*, 1-6.
- [23] Parkash O. M., Kumar D., Srivastav K. K., Dwivedi R. K. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 5805-5810.
- [24] Schober T. *Solid State Ionics* **1998**, *109*, 1-11.
- [25] Shimizu Y., Shimabukuro M., Arai H., Seiyama T. *Journal of the Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1206-1210.
- [26] Megaw H. D. "Crystal structure of double oxides of the perovskite type"; Proceedings of the Physical Society of London, **1946**, London.
- [27] Náráy-Szabó I. *Naturwissenschaften* **1943**, *31*, 202-203.

- [28] Smith A. J., Welch A. J. E. *Acta Crystallographica* **1960**, *13*, 653-656.
- [29] Coffeen, W. W. *Journal of the American Ceramic Society* **1953**, *36*, 207-214.
- [30] Vegas A., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J. M., Alario-Franco M. A. *Acta Crystallographica, Section B: Structure Science* **1986**, *42*, 167-172.
- [31] Wagner G., Binder H. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1958**, *297*, 328-346.
- [32] Tao S., Gao F., Liu X., Sorensen O. T. *Sensors and Actuators B* **2000**, *71*, 223-227.
- [33] Reddy G. C. V., Manorama S. V., Rao V. J. *Journal of Materials Science* **2001**, *12*, 137-142.
- [34] Viviani M., Buscaglia M. T., Leoni M., Nanni P. *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 1981-1984.
- [35] Kutty T. R. N., Vivekanadan R. *Material Research Bulletin* **1987**, *22*, 1457-1465.
- [36] Subbaro E. C. *Ferroelectrics* **1981**, *35*, 143-148.
- [37] Wernicke R. *Berichte der deutschen Keramischen Gesellschaft* **1978**, *55*, 356-358.
- [38] Udawatte C. P., Yoshimura M. *Materials Letters* **2001**, *47*, 7-10.
- [39] Islam M. S. *Journal of Material Chemistry* **2000**, *10*, 1027-1038.
- [40] www.spice.or.jp/~fisher/sofc.html
- [41] Engeldinger J. *Impedanzspektroskopie am oxidischen Protonenleiter Barium-Yttrium-Stannat*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes **1997**.
- [42] Marion S. *Impedanzspektroskopie an protonenleitenden Keramiken*, Dissertation, Universität des Saarlandes **1997**.
- [43] Cetverikova N. *Abschlussbericht*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie **2001**
- [44] Netzsch *Technisches Handbuch zu Netzsch Simultan Thermoanalysen Gerät 409*: Selb/Bayern, **1988**.
- [45] Schwedt G. *Analytische Chemie: Grundlagen , Methoden und Praxis*; Wiley/VCH,: Weinheim, **1995**.
- [46] Perkin-Elmer *Spectrum 2000 FTIR-Spektrometer Benutzerhandbuch*,: Überlingen/Bodensee, **1996**.
- [47] Schwedt, G. *Analytische Chemie: Grundlagen , Methoden und Praxis*; Wiley/VCH,: Weinheim, **1995**.
- [48] Krischner H. *Einführung in die Röntgenstrukturanalyse*; Friedr. Vieweg & Sohn: Braunschweig/Wiesbaden, **1990**.
- [49] Haberkorn, R. *Röntgenbeugung ERLRAY_FormFit* **2002**
- [50] Scherrer P. *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98.
- [51] Williamson G. K., Hall W. H. *Acta Metallurgica* **1953**, *1*.
- [52] Warren, B.E. *X-ray Diffraction*; Addison-Wesley: Reading, MA, **1968**.
- [53] Krill C. E., Haberkorn R., Birringer R. In: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*; S., Nalwa H. Ed.; Academic Press, **2000**; Vol. 2.
- [54] Pawley G. S. *Journal of Applied Crystallography* **1981**, *14*, 357-361.
- [55] Young R.A. *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography 5; Oxford University Press: Oxford, **1993**.
- [56] Azad A. M. "Investigations on Ca/Sr/Ba-stannates, MSnO_3 , as smart materials"; 5th International Symposium on Advanced Materials, **1997**.
- [57] Zheng W., Pang W. *Wuji Cailiao Xuebao* **1996**, *11*, 740-744.
- [58] Pope E. J. A. (Ed.) *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, **1995**; Vol. 55.
- [59] Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B. *Journal of the Chemical Society* **1964**, 5942-5947.
- [60] Udawatte C. P., Kakihana M., Yoshimura M. *Solid State Ionics* **1998**, *108*, 23-30.
- [61] Van Doorn R. H. E., Kruidhof H., Nijmeijer A., Winnubst L., Burggraaf A. J. *Journal*

- of *Material Chemistry* **1998**, *8*, 2109-2112.
- [62] Lü W. *Synthesis of nanosized BaSnO₃ powders*, Dissertation, Universität des Saarlandes **2002**.
- [63] Blum J. B., Gurkovich S. R. *Journal of Materials Science* **1985**, *20*, 4479-4483.
- [64] Feldmann C., Jungk H.-O. *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 372-374.
- [65] Jungk H.-O., Feldmann C. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 297-299.
- [66] Jungk H.-O., Feldmann C. *Journal of Materials Research* **2000**, *15*, 2244-2248.
- [67] Feldmann C., Jungk H.-O. *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 3251-3254.
- [68] Nyquist R. A., Kagel R. O. *Infrared spectra of inorganic compounds*; Academic Press: New York and London, **1971**.
- [69] Pfaff G. *Journal of Material Science* **2000**, *35*, 3017-3021.
- [70] www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html
- [71] Sato M., Tanji T., Hara H., Nishide T., Sakashita Y. *Journal of Material Chemistry* **1999**, *9*, 1539-1542.
- [72] Paulose K. V., Murugaraj P., Koshy J. *Japanese Journal of Applied Physics* **1992**, *31*, 1323-1325.
- [73] Marinel S., Monot I., Provost J., Desgardin G. *Superconductor Science and Technology* **1998**, *11*, 563-572.
- [74] Groß B. *Darstellung dünner Schichten von Barium-Calcium-Niobat-Keramiken über das Sol-Gel-Verfahren*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes **1996**.
- [75] Kreuer K. D. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 285-302.
- [76] Norby T. *Solid State Ionics* **1999**, *125*, 1-11.
- [77] Koshy J., Kumar K. S., Kurian J., Yadava Y. P., Damodaran A. D. *Physica C* **1994**, *234*, 211-218.
- [78] Koshy J., Kumar K. S., Kurian J., Yadava Y. P., Damodaran A. D. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 2857-2859.
- [79] Kumar K.S., Kurian J., Sajith P.K., Koshy J. *Physica C* **1996**, *256*, 312-318.
- [80] Kreuer K. D. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1997**, *101*, 1344-1350.
- [81] Shannon R. D. *Acta Crystallographica* **1976**, *A32*, 751.
- [82] Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy*; John Wiley and Sons: Chapel Hill, NC, **1987**.
- [83] Hartl-Gunselmann A. *Untersuchungen zur Kristallchemie von ternären Halogeniden des Typs AB₂X₅ (A: K, Rb, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) und zur Ionenleitfähigkeit in den Verbindungen "M₂Sn₅Cl₁₂" (M: K, In)*, Dissertation, Universität des Saarlandes **1991**.
- [84] Schlitter S. M., Beck H. P. *Chemische Berichte* **1996**, *129*, 1561-1564.
- [85] Schlitter S. M. *Struktur, Festkörperpolymerisation und Ionenleitfähigkeit von Lithiumsorbat*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes **1994**.