

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen zur Herstellung von Hafniumoxiden, Tantaloxiden und Zeolithen nach dem Sol-Gel-Prozess

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

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Sonja Katrin Müller
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli
Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.09

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

2009

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit unter Anleitung meines wissenschaftlichen Lehrers und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt habe.

Stuttgart, im April 2009

(Sonja Müller)

Die vorliegende Arbeit entstand von November 2005 bis April 2009 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart unter Anleitung von Prof. H. Bertagnolli.

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. Bertagnolli für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung während meiner Arbeit. Ich danke ihm für die wertvollen Anregungen und die immer vorhandene Unterstützung.

Die Röntgenanlage hat mich über längere Zeiten sehr gefordert. Deshalb möchte ich mich bei Tanja Asthalter und Maren Schneider bedanken, die mich bei den zahlreichen Reparatur- und Wartungsarbeiten an der Röntgenanlage unterstützt haben. Ein großes Dankeschön geht dabei auch an Jürgen Hußke von der elektronischen Werkstatt, ohne den ich die vielen elektronischen Probleme an der Röntgenanlage wohl nicht beheben hätte können. Außerdem möchte ich mich bei der Chemotechnik bedanken, bei Diana Zauser für die Unterstützung bei der Herstellung der Zeolithe und bei Birgit Feucht für die allgemeine Unterstützung im Labor.

Ich möchte mich auch bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern in der Arbeitsgruppe Bertagnolli, sowie bei Herrn Leicht und Frau Hoppe, für die gute Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders danken möchte ich hierbei meiner langjährigen Zimmerkollegin Jutta Hollmann für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, meiner kurzzeitigen Zimmerkollegin Eva-Maria Keck, sowie Maren Schneider und Irene Schlipf.

Christiane Heuber danke ich für das gemeinsam verbrachte Studium mit all seinen Höhen und Tiefen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich ganz herzlich bei der DFG für die im Rahmen des SFB 706 mögliche Modernisierung der Röntgenanlage bedanken.

Meinen Eltern Rainer Müller und Margret Vogt-Müller möchte ich dafür danken, dass sie mir das Studium ermöglicht haben. Für die stets großartige und liebevolle Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotion möchte ich mich bei ihnen und meinem Freund Daniel Förster bedanken, sie haben mir Rückhalt, Kraft und Zuversicht gegeben.

meinen

Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	11
SYMBOLVERZEICHNIS	12
1 Einleitung.....	14
1.1 Aufgabenstellung und Wahl der Methoden.....	16
2 Theorie	18
2.1 Sol-Gel-Prozess.....	18
2.2 Zeolithe.....	21
2.2.1 Aufbau von Zeolithen der Faujasite-Gattung.....	21
2.2.2 Synthese von Zeolithen.....	21
2.2.3 Verwendung von Zeolithen	22
2.3 Röntgenbeugung	23
2.3.1 Beugung an kristallinen und amorphen Proben	23
2.3.2 Korrekturen der gemessenen Streuintensität.....	25
2.3.2.1 Absorptionskorrektur	25
2.3.2.2 Polarisationskorrektur.....	26
2.3.2.3 Berechnung der Atom- und Comptonstreuung	28
2.3.2.4 Normierung.....	29
2.3.3 Paarverteilungsfunktion.....	30
2.3.3.1 Herleitung der Paarverteilungsfunktion für atomare Systeme	30
2.3.3.2 Anschauliche Erklärung der Paarverteilungsfunktion	32
2.3.3.3 Erweiterung der Paarverteilungsfunktion auf Mehrkomponentensysteme	33
2.3.4 Reverse Monte Carlo Methode	35
2.3.4.1 Grundlagen der Berechnung mit dem Programm Discus	36
2.3.5 Bestimmung der Partikelgröße.....	37
2.3.6 Bestimmung der Kristallinität.....	39

3	Experimentelles	40
3.1	Verwendete Geräte und Messtechniken	40
3.1.1	Pulverdiffraktometrie.....	40
3.1.2	Raman-Spektroskopie	40
3.1.3	IR-Spektroskopie	41
3.1.4	Thermogravimetrie	41
3.2	Verwendete Programme	42
3.3	Darstellung der Alkoxid-Proben.....	43
3.3.1	Käuflich erworbene Chemikalien	43
3.3.2	Präparation der unmodifizierten Proben	43
3.3.3	Präparation der modifizierten Proben	44
3.4	Darstellung der Zeolith-Proben	45
3.4.1	Käuflich erworbene Chemikalien	45
3.4.2	Synthese	45
4	Aufbau einer Apparatur für Hochtemperatur-<i>in-situ</i>-XRD- Messungen und Test der Auswertung.....	47
4.1	Aufbau des verwendeten Pulverdiffraktometers.....	47
4.1.1	Justierung für Hochtemperaturmessungen.....	48
4.1.2	Aufbau und Funktionsweise der Hochtemperatureinheit	49
4.1.3	Aufgetretene Probleme bei Wiederinbetriebnahme	50
4.2	Test der Hochtemperatureinheit mit Ammoniumnitrat	52
4.3	Gang der Auswertung mit der Software X-mas und Überprüfung an kristallinem Silicium.....	56
4.3.1	Simulation der Paarverteilungsfunktion	64
4.3.2	Übertragung des Auswerteprozesses auf amorphe Strukturen (Glasstab).....	65
4.4	Zusammenfassung.....	68

5	Ergebnisse und Diskussion der Alkoxidproben.....	69
5.1	Untersuchungen des Ausgangsstoffes Tantalethoxid.....	70
5.2	Modifizierung von Tantalethoxid	72
5.2.1	Untersuchungen der Tantalethoxid-Lösungen	73
5.2.2	Modifizierung mit Acetylaceton (AcAc).....	73
5.2.3	Modifizierung mit 2-Acetylcyclohexanon (Ach).....	76
5.2.4	Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid (MSA).....	79
5.3	Untersuchung der Feststoffe mittels Thermogravimetrie	83
5.4	Untersuchung der Feststoffe mittels Röntgenbeugung.....	85
5.4.1	Aussagen zur Kristallinität.....	87
5.4.2	Berechnung der Partikelgröße	89
5.4.3	Nahordnung - Paarverteilungsfunktion.....	91
5.4.4	Reverse Monte Carlo Simulation (RMC-Simulation)	95
5.5	Zusammenfassung der Untersuchung der Tantalproben.....	101
5.6	Untersuchungen des Ausgangsstoffes Hafniumbutoxid	103
5.7	Modifizierung von Hafniumbutoxid.....	105
5.7.1	Modifizierung mit Acetylaceton (AcAc).....	105
5.7.2	Modifizierung mit 2-Acetylcyclohexanon (Ach).....	111
5.7.3	Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid (MSA).....	114
5.8	Untersuchungen der Feststoffe mittels Thermogravimetrie	117
5.9	Untersuchungen der Feststoffe mittels Röntgenbeugung.....	119
5.9.1	Aussagen zur Kristallinität.....	121
5.9.2	Berechnung der Partikelgröße	122
5.9.3	Nahordnung - Paarverteilungsfunktion.....	123
5.9.4	Reverse Monte Carlo Simulation (RMC-Simulation)	126
5.10	Zusammenfassung der Untersuchung der Hafniumproben	130
5.11	Vergleich der Tantal- und Hafniumproben	131

6	Untersuchung von NaX-Zeolithen.....	132
6.1	Allgemeine Aspekte zur Darstellung und Überblick über die verwendeten Methoden	132
6.2	Identifizierung der hergestellten Zeolithe	133
6.3	Einfluss der Siliciumquelle und der Reaktionsdauer	136
6.4	In-situ-Untersuchung der Zeolithbildung	140
6.5	In-situ-Untersuchung der Calcinierung.....	143
6.6	PDF-Analyse und Simulation	146
6.6.1	Simulation der Paarverteilungsfunktion	147
6.7	Zusammenfassung.....	149
7	Zusammenfassung	150
8	Summary	154
9	Literatur	160
Anhang	164
A	Pulverdiffraktogramme der in-situ Calcinierung von Tantalpentoxid	164
B	Pulverdiffraktogramme der in-situ Calcinierung von Hafniumdioxid	166
C	Datensätze zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion und der Reverse Monte Carlo Verfeinerung der Hafniumdioxid-Proben.....	167

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Ac bzw. AcAc	Acetylaceton bzw. 2,4-Pentadion
Ach	2-Acetylcyclohexanon
ATR	attenuated total reflection
Bu	<i>n</i> -Butanol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differentialthermoanalyse
DTGS-Detektor	deuteriertes Triglycinsulfat-Detektor
Et	Ethanol
eq	Äquivalent
fumed	fumed Silica, feinverteiltes Siliciumdioxidpulver
FT	Fouriertransformation
HfB	Hafnium-(IV)- <i>n</i> -butoxid
IR	Infrarot
M	molar
MSA	Maleinsäureanhydrid
MCT-Detektor	Hg-Cd-Te-Detektor
PDF	Paarverteilungsfunktion (pair distribution function)
PE	Polyethylen
PSD-Detektor	position sensitive device detector
R	Alkylrest
RMC	Reverse Monte Carlo
SM-30	30 %-ige kolloidale Suspension von Siliciumdioxidpartikeln in Wasser
TaE	Tantal-(V)-ethoxid
Teos	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie
To	Toluol
XRD	X-ray diffraction

SYMBOLVERZEICHNIS

A	Atomstreuung
C	Comptonstreuung
CN	Koordinationszahl
D	Debye-Waller-Faktor
f_0	Atomformfaktor
f_e	mittlerer Atomformfaktor
$g(r)$	Atompaarkorrelationsfunktion
$G(r)$	Gesamtkorrelationsfunktion
I	Intensität
\vec{k}	Wellenvektor
K	Koordinationszahl
m	Masse
M	Molare Masse
n	Stoffmenge
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
P	Polarisationsfaktor
\vec{Q}	Streuvektor im Programm Discus
r	interatomarer Abstand
R	aktueller Wert von χ^2
V	Volumen
w	Wichtungsfaktor
x_c	Kristallinitätsgrad
Z	Kernladungszahl, Elektronenzahl
α	Beugungswinkel am Monochromator
α_N	Normierungsfaktor
β	Halbwertsbreite
2θ	Streuwinkel
\vec{k}	Streuvektor

λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
ρ	Massendichte
$\bar{\rho}$	mittlere Teilchendichte
χ^2	Anpassungsparameter bei RMC
Ψ	Wellenfunktion

1 Einleitung

Nanopartikel begegnen uns in den letzten Jahren immer häufiger im Alltag. Durch ihr enormes Anwendungspotential haben sie nahezu alle wichtigen Lebensbereiche erobert. In Produkten, wie Farben und Lacken, kommen Nanopartikel in Form von Titandioxid und Zinkoxid bereits seit mehr als 30 Jahren zum Einsatz. Weitere Einsatzgebiete von Nanopartikeln sind zum Beispiel die Halbleitertechnik, optische Gläser und keramische Werkstoffe, wie zum Beispiel Glasuren [1]. Sie finden des Weiteren als Imprägniermittel für alle Arten von Oberflächen Verwendung, da sie Schutz vor mechanischer Beschädigung bieten. Aber auch kosmetische Produkte, wie Sonnenschutzmittel, Hautcremes und Zahnpasten, enthalten Nanopartikel, wie Titandioxid, Zinkoxid und Aluminiumoxid [2]. Auch bei Lebensmitteln werden bereits Nanopartikel zugesetzt. Sie dienen zum Beispiel der Verbesserung der Fließ- oder Rieseigenschaften oder als Farbstoff. Siliciumdioxid (E551) und Titandioxid (E171) sind als Zusatzstoffe für Lebensmittel zugelassen [3]. Da die Risiken der Exposition von Mensch und Umwelt durch synthetisch hergestellte Nanopartikel noch nicht beurteilt werden können, ruft dies kontroverse Diskussionen über den Nutzen und die Gefahr von Nanopartikeln hervor.

Der Begriff Nanopartikel bezeichnet grundsätzlich Partikel, deren Größe typischerweise im Bereich von 1 bis 100 nm liegt. Die Namensgebung leitet sich von dem griechischen Wort „nanos“ für Zwerg ab. Nanopartikel haben im Verhältnis zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche. So können sie mit ihrer Umgebung wesentlich besser in chemische und physikalische Wechselwirkung treten. Der Einsatz von Nanopartikeln bzw. Nanoschichten verleiht Werkstoffen deshalb völlig neue Anwendungsmöglichkeiten. So ist es zum Beispiel möglich, Materialien mit verbesserten Eigenschaften herzustellen, die zudem ein geringeres Gewicht und Volumen aufweisen. Oberflächen können so beständiger gegenüber Oxidation, Korrosion, Abnutzung und hohen Temperaturen gemacht werden.

Je nach Einsatzgebiet der Nanopartikel ist eine genaue Größenverteilung erforderlich. Zur Erzielung entsprechender Größenverteilungen gibt es unterschiedliche Herstellungsverfahren. Für die Herstellung gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Strategien, die „Top-Down“- und die „Bottom-Up“-Strategie. Unter „Top-Down“ ver-

steht man die mechanische Zerkleinerung des Ursprungsmaterials mittels eines Mahlprozesses. In der „Bottom-Up“-Strategie werden Strukturen mittels chemischer Prozesse aufgebaut. Die Auswahl des jeweiligen Verfahrens richtet sich nach den anvisierten Eigenschaften der herzustellenden Nanopartikel [1].

Eine Möglichkeit, mit der „Bottom-Up“-Strategie Nanopartikel zu erhalten, ist die Darstellung mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses. Das geläufigste Ausgangsmaterial hierfür ist ein Siliciumalkoxid. Durch Hydrolyse und Kondensation des Alkoxides in Lösung können je nach vorhergegangener Modifizierung und Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen unterschiedliche Nanopartikel hergestellt werden. Um die Vorgänge während dieses Prozesses besser verstehen zu können, sind deshalb auch Untersuchungen der Ausgangs- und Zwischenprodukte nötig.

Eine weitere Substanzklasse, die inzwischen große Bedeutung erlangt hat, sind die Zeolithe. Zeolithe sind kristalline Silikate, die in verschiedenen Modifikationen in der Natur vorkommen. Der Name des Minerals leitet sich aus dem griechischen *zeein* für „sieden“ und *lithos* für „Stein“ her, bedeutet also „siedender Stein“. Er bezieht sich darauf, dass das Mineral beim Erhitzen gebundenes Wasser freisetzt.

Zeolithe können aufgrund ihrer hohen Adsorptionskapazität zum Beispiel zur Reinigung oder Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt werden. Die Zeolithe verfügen außerdem über die Fähigkeit des Ionenaustausches, eine Anwendung hierfür ist die Wasserenthärtung in Waschmitteln. Auch für die Katalyse haben Zeolithe aufgrund dieser Eigenschaft eine große Bedeutung erlangt. Hierbei wirken Metallpartikel, die in die Poren des Zeolithen eingebracht wurden, als die eigentlichen aktiven Zentren [4].

Da Zeolithe vielseitig einsetzbar sind, sind sie sehr gefragt. Das Interesse an der synthetischen Herstellung ist groß, da eine größere Reinheit und eine einheitlichere Größenverteilung erhalten werden kann. Zur Steuerung der gewünschten Eigenschaften sind umfassende Untersuchungen während des Prozesses der Zeolithbildung und der eventuellen Beladung mit Metallpartikeln erforderlich.

1.1 Aufgabenstellung und Wahl der Methoden

In dieser Arbeit soll zum einen die Herstellung von Nanopartikeln nach dem Sol-Gel-Prozess verfolgt werden. Als Alternative zu den gängigen Siliciumalkoxiden sollen zwei Übergangsmetallalkoxide verwendet werden. Hierbei handelt es sich um Hafnium-(IV)-*n*-butoxid und Tantal-(V)-ethoxid. Von Interesse ist die Frage, ob sich der Phasenbestand, die Kristallinität und die Partikelgröße der Endprodukte des Calcinierungsprozesses durch geeignete Liganden- und Lösungsmittelwahl bei der Herstellung der Ausgangslösung steuern lassen.

Hierzu sollen die reinen Alkoxide in Lösung zuerst mittels Raman- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dann soll eine chemische Modifizierung erfolgen, um mögliche Hydrolysepositionen zu blockieren. Anschließend sollen die modifizierten Alkoxide in Lösung mittels IR- und Ramanspektroskopie untersucht werden, um die Frage nach erfolgreicher Koordination zu beantworten. Ein weiterer Punkt der Untersuchung ist die Quantifizierung der Anzahl der Äquivalente des Liganden, die koordiniert haben. Auch dies soll durch spektroskopische Methoden erfolgen. Danach sollen die Proben hydrolysiert werden. Bildet sich hierbei in annehmbarer Zeit ein Feststoff, soll dieser mittels Thermogravimetrie und Pulverdiffraktometrie während des Calcinierungsprozesses in-situ untersucht werden. Dabei soll die oben gestellte Frage nach dem Einfluss der Modifizierung auf die Eigenschaften der Probe beantwortet werden.

Zum anderen soll die Bildung eines Zeolithen durch die Umsetzung geeigneter Aluminat- und Silikatquellen in stark alkalischem wässrigem Milieu untersucht werden. Ein NaX-Zeolith soll durch die Reaktion von wässriger Natriumaluminatlösung mit wässriger Natriumsilikatlösung hergestellt werden. Durch mehrtägige hydrothermale Umkristallisation dieser Reaktionsmischung sollen möglichst kristalline Zeolithe des Typs NaX der Gattung der Faujasit-Zeolithe synthetisiert und anschließend untersucht werden. Dazu sollen verschiedene Synthesemöglichkeiten mit unterschiedlichen Silikatquellen durchgeführt und die Ergebnisse verglichen werden. Neben der Verifizierung, ob es sich tatsächlich um den gewünschten Zeolithen handelt, soll die Frage nach der ausreichenden Reaktionsdauer und dem Verlauf der Zeolithbildung geklärt werden. Dazu soll die Zeolithbildung in-situ mittels Röntgen-

beugungsaufnahmen verfolgt werden. Ergänzend soll die Differentialthermoanalyse zur Aufklärung des Calcinierungsprozesses eingesetzt werden.

Um den Calcinierungsprozess in-situ verfolgen zu können, soll als dritter Aspekt dieser Arbeit die Hochtemperatureinheit des Pulverdiffraktometers Stoe STADI P, die über mehrere Jahre nicht im Einsatz gewesen war, wieder betriebsbereit gemacht werden. Aus den Pulverdiffraktogrammen, die während des Calcinierungsprozesses gemessen werden sollen, sollen die Paarverteilungsfunktionen ermittelt werden. Sie gestatten Aussagen über die Nahordnung, also über Abstände und Koordinationszahlen, in den untersuchten Substanzen. Die Ermittlung der Paarverteilungsfunktionen soll über die Software X-mas erfolgen, die in der Arbeitsgruppe im Rahmen einer Dissertation erstellt wurde.

2 Theorie

2.1 Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ein Verfahren zur Darstellung von Nanopartikeln. Hierbei sind Alkoxide bevorzugte Ausgangsmaterialien, wobei $\text{Si}(\text{OR})_4$ das geläufigste ist. In neuerer Zeit werden aber auch die Alkoxide von verschiedenen Metallen eingesetzt.

Bei Übergangsmetallalkoxiden als Ausgangsmaterialien werden die Metallatome in ihren höchsten Oxidationsstufen durch ihre sehr elektronegativen Alkoxyliganden stabilisiert und sind deswegen sehr anfällig für nucleophile Angriffe.

In unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Kohlenwasserstoffen, liegen die Übergangsmetallalkoxide häufig oligomer vor und sind über Alkoxybrücken verknüpft. In polaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, liegen sie entweder ebenfalls über Alkoxybrücken verknüpft oder als Monomere vor, bei denen an den freien Koordinationsstellen Alkoholmoleküle koordiniert haben (Abb. 2–1) [5].

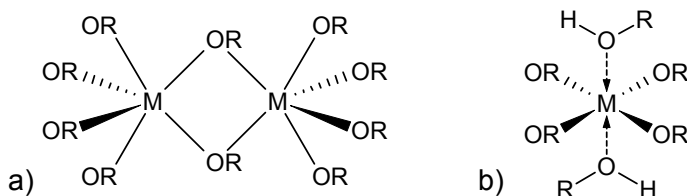


Abb. 2–1: Über Alkoxybrücken verknüpfte Metallalkoxide der Form $\text{M}(\text{OR})_5$ (a) und von Alkoholmolekülen koordinierte Metallalkoxide der Form $\text{M}(\text{OR})_4$ (b)

In dieser Arbeit sollen die beiden Übergangsmetallalkoxide Hafnium-(IV)-*n*-butoxid und Tantal-(V)-ethoxid als Ausgangsmaterialien verwendet werden. In Ethanol liegen beide Alkoxide, wie aus Röntgenabsorptionsmessungen hervorgeht, hauptsächlich dimer vor (Abb. 2–2) [6]. Beide haben dabei eine Koordinationszahl von sechs. Dies bedeutet, dass jeweils noch ein Alkoholmolekül an ein Hafniumatom koordiniert, da Hafnium-(IV)-*n*-butoxid vierwertig vorliegt. Bei Tantal-(V)-ethoxid ist das Koordinieren von Alkoholmolekülen aufgrund der Fünfwertigkeit nicht erforderlich.

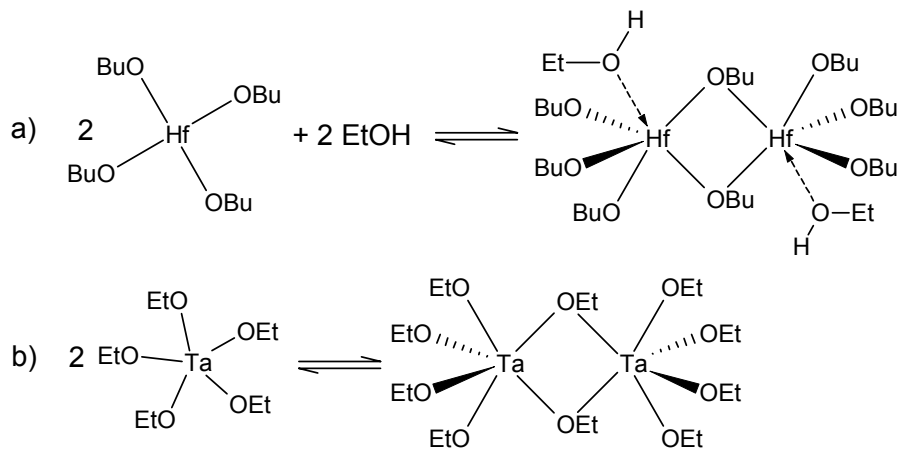


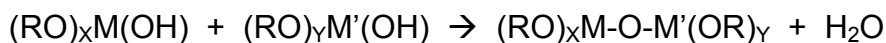
Abb. 2–2: Potentielle dimere Strukturen von Hafnium-(IV)-*n*-butoxid (a) und Tantal-(V)-ethoxid (b) in Alkohol [6]

Wegen ihrer hohen Reaktivität reagieren die Übergangsmetallalkoxide direkt mit Wasser. Je nachdem, wie viel Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden ist, kann die Hydrolyse teilweise, d.h. nur ein Teil der Alkoxygruppen wird durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, oder vollständig ablaufen, was bedeutet, dass alle Alkoxygruppen ersetzt werden.



M = Übergangsmetall R = Alkylgruppe X = 4 oder 5 $1 \leq Y \leq 5$

Zwei teilweise oder vollständig hydrolysierte Moleküle können anschließend kondensieren. Hierbei können sich, je nachdem wie viele freie Hydroxylgruppen das Alkoxid hat, Dimere, Ketten, Ringe oder Polymere bilden.



M = Übergangsmetall R = Alkylgruppe X = 3 oder 4 Y = 3 oder 4

Bei oben beschriebener Reaktion kann es sich um eine Homokondensation ($M = M'$) oder, wenn in der Reaktionsmischung unterschiedliche Alkoxide vorliegen, um eine Heterokondensation ($M \neq M'$) handeln. Das bei der Kondensation frei werdende Wasser kann zur weiteren Hydrolyse verbraucht werden.

Polymere wachsen im Allgemeinen zufällig und nicht geordnet, das heißt, es ergibt sich keine kristalline Struktur. Im Sol-Gel-Prozess lässt man die Polymere auf eine Größe von wenigen Nanometern wachsen.

Durch chemische Modifizierung mit einem chelatisierenden Liganden kann die Funktionalität des Alkoxids herabgesetzt werden, es besitzt dann weniger Alkoxygruppen, die hydrolysiert werden können, und es hat höheren Raumbedarf (Abb. 2–3). Somit erhält man Polymere mit geringerem Vernetzungsgrad. Bei der Anfälligkeit des Komplexes gegen Hydrolyse kommt es auf die Stabilität der modifizierenden Liganden an [5].

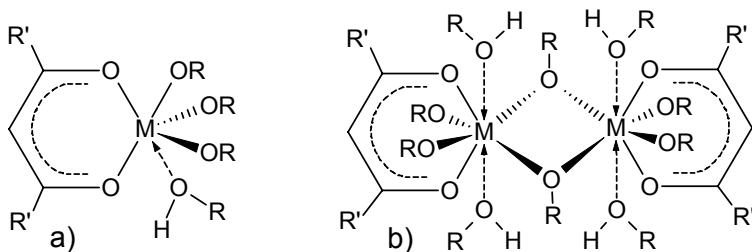


Abb. 2–3: Mögliche Koordination eines Äquivalents eines bidentalen Dicarboxylliganden an ein Metallalkoxid der Form $M(OR)_4$ [7]

Nach der Hydrolyse und Kondensation erfolgt eine Calcinierung des Feststoffes, in deren Verlauf die eventuell vorhandenen organischen Reste der koordinierten Liganden als CO_2 abregieren. Das Endprodukt des Calcinierungsprozesses ist dann ein Metalloxid.

2.2 Zeolithe

Zeolithe sind eine wichtige Gruppe der Gerüstsilikate. Es handelt sich um kristalline Alumosilikate, die in verschiedenen Modifikationen in der Natur vorkommen und auch präparativ zugänglich sind. Zeolithe können aufgrund ihrer Struktur niedermolekulare Stoffe, wie z.B. Wasser, aufnehmen und durch Erhitzen wieder abgeben. Vor allem die Aufnahme von Wasser ist dabei oft stark exotherm [4].

2.2.1 Aufbau von Zeolithen der Faujasite-Gattung

Zeolithe haben eine mikroporöse Gerüststruktur, die aus AlO_4^- - und SiO_4 -Tetraedern besteht, wobei die Aluminium- und Siliciumatome untereinander durch Sauerstoffatome verknüpft sind. Die negativen Ladungen der AlO_4^- -Tetraeder werden durch Kationen wie z.B. H^+ , Na^+ oder K^+ kompensiert, welche sich neben den Wassermolekülen in den Kanälen und Poren befinden.

Im Faujasit sind die Tetraeder derart miteinander verknüpft, dass die Silicium- bzw. Aluminiumatome die Ecken eines Kuboktaeders besetzen. Die Kuboktaeder ihrerseits sind oktaedrisch mit der Hälfte ihrer Sechseckflächen über hexagonale Prismen miteinander verbunden und umschließen große, durch weite Kanäle erreichbare Hohlräume [4].

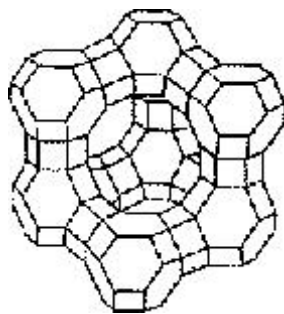


Abb. 2–4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur eines Zeoliths der Faujasit-Gattung [4]

2.2.2 Synthese von Zeolithen

Die in Laboratorien und Technik genutzten Zeolithe werden in der Praxis hauptsächlich synthetisch gewonnen, da damit eine größere Reinheit und eine einheit-

lichere Korngröße möglich sind. Die Synthese erfolgt in der Regel durch eine hydrothermale Kristallisation. Der Kristallisationsmechanismus wird hierbei in drei Schritte aufgeteilt: die Bildung neuer Zeolithkristalle (Primärbildung), das Wachstum dieser Kristalle und die Bildung neuer Kristalle in Gegenwart von schon vorhandenem Zeolithmaterial (Sekundärbildung) [8].

Die Synthese erfolgt durch Mischung einer Aluminat- und einer Silikatlösung und durch Reaktion über mehrere Tage bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 180 °C und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck [8]. In der Regel wird die Reaktionslösung auf Grund des sich ausbildenden amorphen Alumosilikat-Gels relativ schnell sehr hochviskos. Die Kristallbildung findet in der flüssigen Phase statt. Gleichzeitig werden aus der amorphen Gel-Phase Alumosilikat-Spezies in die flüssige Phase nachgeliefert. Es liegen also während der Reaktion zwei Phasen vor.

Die Bildung der Kristalle wird in die primäre und die sekundäre Bildung unterteilt. Bei der primären Bildung gibt es die Möglichkeit der homogenen Bildung, d.h. aus der Lösung heraus, und die der heterogenen Bildung, d.h. in Gegenwart einer fremden Oberfläche. Die sekundäre Bildung setzt die Anwesenheit schon vorhandener Kristalle der gewünschten kristallinen Phase voraus [8].

2.2.3 Verwendung von Zeolithen

Zeolithe haben aufgrund ihrer Eigenschaften eine große Anwendungsbreite. Als Adsorptionsmittel werden sie zur Reinigung und Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt (Molekularsiebe). Wegen der Austauschfähigkeit der gebundenen Ionen gegen andere Ionen sind Zeolithe beliebte Ionenaustauscher, beispielsweise als Phosphatersatz in Waschmitteln. Durch ihre Struktur sind Zeolithe auch zur formselektiven Trennung z.B. von geradkettigen und verzweigten Molekülen optimal geeignet. Des Weiteren können Zeolithe als Träger mit katalytisch wirksamen Materialien, z.B. mit Metallen, imprägniert werden. Hierbei werden die Na-Ionen nachträglich durch katalytisch aktive Metallkationen wie z.B. Pt- oder Pd-Ionen ausgetauscht. Für diese Anwendung reichen bereits Spuren der teilweise extrem teuren Katalysatoren aus. Dadurch wird eine optimale Effizienz dieser Katalysatoren gewährleistet [4].

2.3 Röntgenbeugung

2.3.1 Beugung an kristallinen und amorphen Proben

Der kristalline Zustand ist dadurch definiert, dass die Struktur durch wiederholte Translation einer Elementarzelle aufgebaut werden kann. Dadurch entsteht eine Fernordnung.

Für die Beugung monochromatischer Strahlung mit der Wellenlänge λ an einer kristallinen Probe gilt die Braggsche Gleichung (2-1) [9].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2-1)$$

Die einfallende Welle wird an einer Netzebene der Probe gestreut (Abb. 2–5). Der Winkel zwischen der Netzebenen mit dem Abstand d und dem ein- bzw. ausfallenden Strahl ist jeweils θ . Der Beugungswinkel, um den der Strahl abgelenkt wird, beträgt 2θ . Nur bei Erfüllung der Bragg-Gleichung kommt es zu konstruktiver Interferenz der von den einzelnen Zentren gestreuten Kugelwellen. Da dabei von elastischer Streuung ausgegangen wird, d.h. die gestreute Welle dieselbe Energie hat wie die eingestrahlte, bleibt auch die Wellenlänge und damit der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ unverändert. Durch Vektoraddition kann die Differenz zwischen dem einfallenden Strahl \vec{k}_0 und dem gestreuten Strahl \vec{k} berechnet werden. Diese Differenz wird als Streuvektor \vec{k} bezeichnet (Gl. (2-2)).

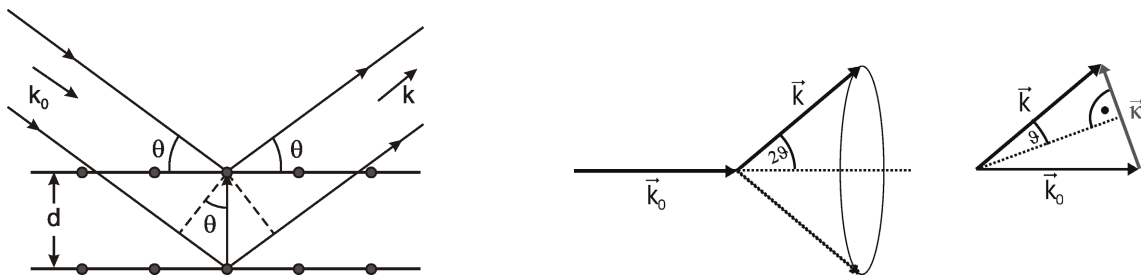


Abb. 2–5: Beugung an der Netzebene; Vektoraddition

$$|\vec{\kappa}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2-2)$$

Wird dieser Ausdruck für $\vec{\kappa}$ (Gl. (2-2)) nun in die Bragg-Gleichung (2-1) eingesetzt, so gilt: $|\vec{\kappa}| = \frac{2n\pi}{d}$.

Die Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen Substanzen ergibt Streuintensitäten mit Reflexen. Die Streuung ist das Resultat der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronen der Atomhülle und an den Atomkernen, wobei erstere eine sehr viel größere Rolle spielt. Die Amplitude der gestreuten Strahlung ist die Fouriertransformierte der Elektronendichte in der Probe [10].

Die Gleichung der gestreuten Welle ist gegeben als:

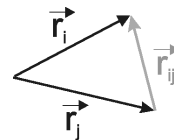
$$\Psi = f(2\theta) \cdot \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} \quad (2-3)$$

$f(2\theta)$ beschreibt das Streuvermögen eines Atoms, dieses ist dabei linear proportional zur Elektronenzahl des betrachteten Atoms [9].

Die Intensität eines Röntgenreflexes ist proportional zum Quadrat des Strukturformfaktors. Der Strukturformfaktor gibt das Streuvermögen der Elementarzelle an [9].

Die Intensität lässt sich folglich gemäß Gleichung (2-4) ausdrücken, wobei r_{ij} der Abstand der beiden betrachteten Atome ist. Die Intensität ist hierbei proportional zur Summe der Streuvermögen der Atome i und j.

$$I(2\theta) \propto \sum_i \sum_j f_i(2\theta) f_j(2\theta) \frac{\sin(\kappa r_{ij})}{\kappa r_{ij}} \quad (2-4)$$



r_{ij} : Abstand zwischen den beiden Atomen

f_i, f_j : Streuvermögen der Atome i und j

2.3.2 Korrekturen der gemessenen Streuintensität

Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen ist von der Art und der Anordnung der Atome innerhalb des Kristalls abhängig. Genaue Intensitätsmessungen sind daher eine wichtige Voraussetzung für die Kristallstrukturanalyse.

Die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, die bei Intensitätsbestimmungen zu berücksichtigen sind [9,11]. Hierbei handelt es sich insbesondere um die Atomstreuung (Atomformfaktor), den Absorptionsfaktor und den Polarisationsfaktor.

2.3.2.1 Absorptionskorrektur

Bei allen Röntgenbeugungsuntersuchungen durchläuft sowohl der Primärstrahl als auch der gebeugte Röntgenstrahl Materie einer bestimmten Dicke und wird hierbei teilweise absorbiert [9]. Da der Strahl in der Kapillare und in der Probe unterschiedliche Wege zurücklegt, wird er unterschiedlich geschwächt (Abb. 2–6). Diese Schwächung ist weiterhin eine Funktion der Strahlage und des Beugungswinkels. Dieser Effekt wird durch eine Absorptionskorrektur berücksichtigt. Für zylindrische Proben kann das Absorptionskorrekturverfahren nach Kending und Pings verwendet werden [11]. Hierzu müssen die Absorptionskoeffizienten der Probe und der leeren umgebenden Kapillare bekannt sein. Hierbei wird angenommen, dass der Strahl zentral durch die Kapillare verläuft. Für planare Reflexionsgeometrien kann mit der Formel von Debye und Menke gerechnet werden [12,13].

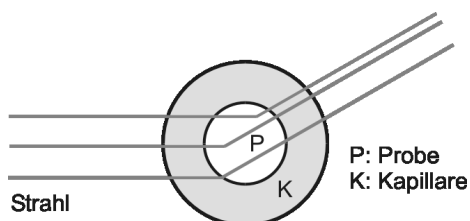


Abb. 2–6: Wege der unterschiedlichen Teilstrahlen [11]

In Abb. 2–7 ist die Abhängigkeit des Absorptionsfaktors vom Beugungswinkel bei gleicher Messanordnung für unterschiedliche Werte des Absorptionskoeffizienten μ dargestellt. Der Absorptionskoeffizient hängt von den Massenanteilen der Atomsorten und der Dichte in der gemessenen Probe ab (Gl. (2-5)).

$$\mu = \rho \cdot \sum_i \frac{m_i}{m} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2-5)$$

ρ : Massendichte m : Masse m_i : Masse der Atomsorte i

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$: Massenabsorptionskoeffizient der Atomsorte i , tabelliert [14]

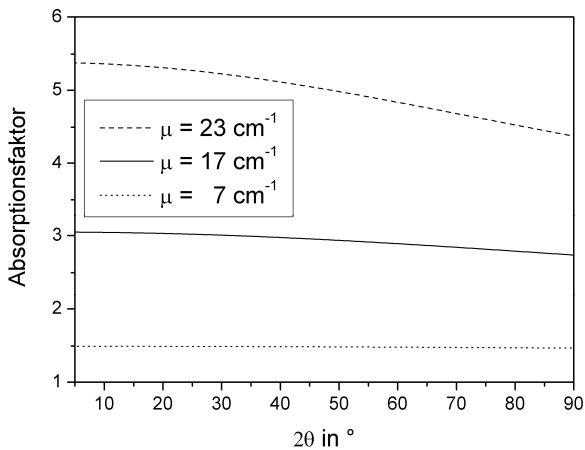


Abb. 2–7: Abhängigkeit des Absorptionsfaktors vom Beugungswinkel

2.3.2.2 Polarisationskorrektur

Die charakteristische Strahlung einer Röntgenröhre ist nicht polarisiert, wohl aber die an Kristallen gebeugte Strahlung. Durch die Polarisation wird der gebeugte Röntgenstrahl geschwächt, wobei das Ausmaß der Schwächung vom Beugungswinkel abhängt [9]. Wird ein Kristall als Monochromator verwendet, ist dieser Effekt schon bei der Beugung am Monochromator zu beobachten (Abb. 2–8). Es trifft ein bereits polarisierter Strahl auf die zu untersuchende Probe. Je nach Anordnung des Monochromators zur Probe ändert sich der Polarisationsfaktor, der zur Korrektur notwendig ist. Sind Monochromator und Probenkristall parallel, so kann Gleichung (2-6) zur Berechnung verwendet werden. Diese Methode wurde von Azaroff und Kerr entwickelt [15,16].

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \quad (2-6)$$

α : Beugungswinkel am Monochromator

Die gemessene Intensität wird durch den Polarisationsfaktor dividiert, was die Intensität bei $2\theta = 90^\circ$ bis um den Faktor 2 erhöht (Abb. 2–9).

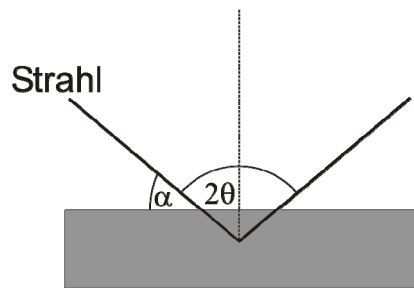


Abb. 2–8: Auftreffen des Strahls auf den Monochromator [11]

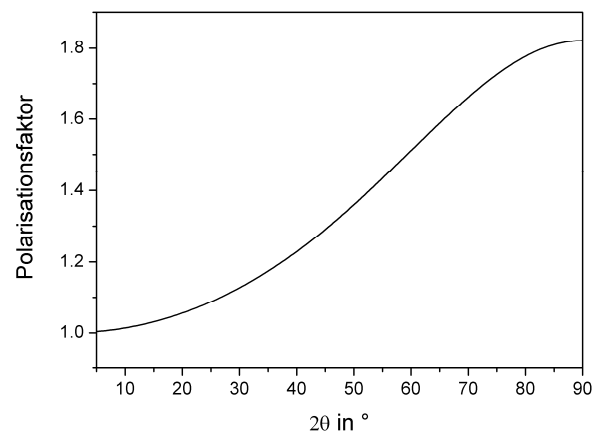


Abb. 2–9: Abhängigkeit des Polarisationsfaktors vom Beugungswinkel

2.3.2.3 Berechnung der Atom- und Comptonstreuung

Die Atomstreuung (A) wird als Funktion des Betrags des Streuvektors berechnet. Die Atomstreuung für Mischungen setzt sich aus der Summe der einzelnen quadrierten Atomformfaktoren (f_0), gemäß ihrer molekularen Zusammensetzung, zusammen [11].

$$A(\kappa) = f_0^2(\kappa) \quad A_{mix} = \sum_i n_i A_i \quad (2-7)$$

$$f_0(\kappa) = \exp(-2D\kappa^2) \sum_{j=0}^5 p_j \exp\left(\frac{-p_{j+6}\kappa^2}{16\pi^2}\right)$$

n_i : Häufigkeit, mit der das Element i in der stöchiometrischen Zusammensetzung vorkommt

D : Debye-Waller-Faktor

p : tabellierte Parametrisierungskoeffizienten

Der mittlere Atomformfaktor lässt sich gemäß der Gleichung (2-8) ebenfalls aus dem Betrag des Streuvektors berechnen.

$$f_e(\kappa) = \frac{\sum_i n_i \cdot f_{0,i}(\kappa)}{\sum_i n_i Z_i} \quad (2-8)$$

Z_i : Elektronenzahl

n_i : Häufigkeit, mit der das Element i in der stöchiometrischen Zusammensetzung vorkommt

Als Comptonstreuung (C) bezeichnet man die Photonenstreuung an quasi freien Elektronen der äußeren Hüllen. Der Beitrag der Comptonstreuung einzelner Atome in einer Substanz oder Mischung entspricht ihrer Stoffmenge. Für die Summe der Comptonstreuung werden die einzelnen Beiträge der Comptonstreuung entsprechend der Molzahl der Atomsorte addiert [11].

$$C(\kappa) = Z - \sum_{i=1}^5 \exp\left(\frac{p_{i+6}\kappa^2}{16\pi^2}\right) \quad (2-9)$$

$$C_{mix} = \sum_i n_i C_i$$

Z : Elektronenzahl

p : tabellierte Parametrisierungskoeffizienten

n_i : Häufigkeit, mit der das Element i in der stöchiometrischen Zusammensetzung vorkommt

2.3.2.4 Normierung

Bei der Messung von Pulverdiffraktogrammen werden willkürliche Einheiten für die Intensitäten erhalten. Für eine quantitative Auswertung ist eine Normierung auf absolute Einheiten erforderlich. Die gesamte gestreute Intensität setzt sich additiv aus der kohärenten Streuung und der inkohärenten Streuung (Comptonstreuung) zusammen. Der kohärente Anteil ist die Summe der Streuung von Elektronen desselben Atoms (Atomstreuung) und verschiedener anderer Atome. Letzterer Anteil verschwindet für große Werte des Streuvektors κ . Dies bedeutet, dass die gesamte Intensität für große Werte des Streuvektors κ gegen die Summe aus der Atom- und Comptonstreuung konvergiert.

Zur Normierung muss ein Normierungsfaktor so berechnet werden, dass die Fläche unter der normierten Gesamtintensität und die Fläche unter der Summe aus Atomstreuung (A) und Comptonstreuung (C) bis zu einem bestimmten κ -Wert gleich groß werden. Als Ergebnis der Normierung wird die sogenannte reduzierte Intensität erhalten.

Eine Möglichkeit der Normierung ist die Methode nach Krogh Moe [17,18]. Hierbei kann der Normierungsfaktor α_N über Gleichung (2-10) berechnet werden. Die Herleitung der Gleichung (2-10) erfolgte unter der Annahme, dass sich die Elektronendichteverteilungen der beteiligten Atome nicht überlappen. Diese Annahme kann erfolgen, da der damit verursachte Fehler für große Werte von κ vernachlässigbar klein wird.

$$-2\pi^2 \rho_{z^2} = \alpha_N \int_{\kappa=0}^{\kappa_{\max}} I(\kappa) \kappa^2 d\kappa - \int_{\kappa=0}^{\kappa_{\max}} [A_{\text{mix}}(\kappa) + C_{\text{mix}}(\kappa)] \kappa^2 d\kappa$$

wobei $\rho_{z^2} = \bar{Z}^2 \rho \frac{N_A}{M}$ und $\bar{Z} = \sum_i n_i Z_i$ (2-10)

ρ : Massendichte N_A : Avogadrokonstante M : Molmasse
 Z : Ordnungszahl des jeweiligen Elements

2.3.3 Paarverteilungsfunktion

2.3.3.1 Herleitung der Paarverteilungsfunktion für atomare Systeme

Ausgehend von der in Kap. 2.3.1 hergeleiteten Beziehung der Intensität der Streuung soll nun die Gleichung der Paarverteilungsfunktion für ein atomares System hergeleitet werden. Hierbei wird vorausgesetzt, dass alle betrachteten Atome das gleiche Streuvermögen besitzen.

für ein Atompaar gilt:

$$I(2\theta) = f_i(2\theta)f_j(2\theta)\frac{\sin(\kappa r_{ij})}{\kappa r_{ij}} \quad (2-11)$$

r_{ij} : Abstand zwischen den beiden Atomen
 f_i, f_j : Streuvermögen der Atome i und j

Da jedes Atom als Ursprungsatom fungiert, tritt die Paarverteilungsfunktion bei einer Anzahl von N Atomen N-mal auf, wobei das Ursprungsatom nicht als Teil seiner Umgebung aufgefasst werden darf. 2θ wird dann durch κ ersetzt. Aufsummiert über alle vorhandenen Atome gilt dann:

$$I(\kappa) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(\kappa)f_j(\kappa)\frac{\sin(\kappa r_{ij})}{\kappa r_{ij}} \right\} \quad (2-12)$$

Diese Gleichung enthält eine Summe über alle in der Substanz enthaltenen Atompaare, die nun durch eine Integration ersetzt wird. In diesem Schritt wird die Paarverteilungsfunktion eingeführt.

$$I(\kappa) = f^2(\kappa) + f^2(\kappa)\bar{\rho} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 g(r)\frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} dr \quad (2-13)$$

dabei gilt: $f_i(\kappa) = f_j(\kappa) = f(\kappa)$

Der erste Term dieser Formel auf der rechten Seite wird als Atomstreuung bezeichnet. Mit $\bar{\rho} = \rho \frac{N_A}{M}$ wird die mittlere Teilchendichte bezeichnet, wobei ρ die Dichte, N_A die Avogadrozahl und M die molare Masse ist.

Das Integral in Gleichung (2-13) divergiert, da der Grenzwert von $g(r)$ für große Werte von r gegen 1 geht. Daher wird der Grenzwert, also der Wert 1, subtrahiert. Über folgende Abkürzung: $I_{\text{inter}}(\kappa) = I(\kappa) - f^2(\kappa)$ wird die nachstehende Gleichung erhalten:

$$I_{\text{inter}}(\kappa) = f^2(\kappa) \bar{\rho} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} dr \quad (2-14)$$

Da die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ im Integranden vertreten ist, wird Gleichung (2-14) fouriertransformiert und dadurch Gleichung (2-15) erhalten.

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \bar{\rho}} \int_0^{\infty} \kappa \frac{I_{\text{inter}}(\kappa)}{f^2(\kappa)} \sin(\kappa r) d\kappa$$

bzw. (2-15)

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \bar{\rho}} \int_0^{\infty} \kappa \frac{I_{\text{inter}}(\kappa)}{f^2(\kappa)} \sin(\kappa r) d\kappa$$

Das Programm Discus verwendet eine Umformung dieser in Gleichung (2-15) beschriebenen Paarverteilungsfunktion. Diese Umrechnung ist in Gleichung (2-16) beschrieben. Hierbei ist $g_D(r)$ die Form der Paarverteilungsfunktion, die im Programm Discus verwendet wird [19,20,21]. Diese Form der Paarverteilungsfunktion wird, entgegen der dimensionslosen in Gl. (2-15) beschriebenen, mit einer Dimension von [\AA^{-2}] angegeben.

$$g_D(r) = [g(r) - 1] \cdot 4\pi r \bar{\rho} \quad (2-16)$$

Die reduzierte Intensität, auf die im Laufe der Kapitel 4 bis 6 eingegangen wird, ist über Gleichung (2-17) definiert. Es handelt sich hierbei um den zweiten Faktor im Integranden der Gleichung (2-15).

$$I_{\text{red}} = \frac{I_{\text{inter}}(\kappa)}{f^2(\kappa)} \quad (2-17)$$

2.3.3.2 Anschauliche Erklärung der Paarverteilungsfunktion

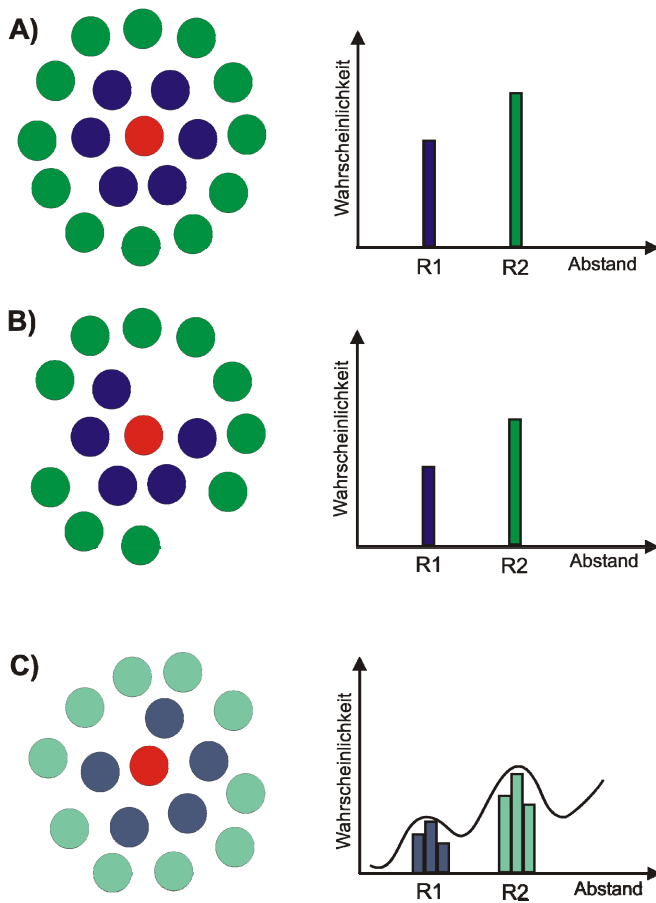


Abb. 2–10: Erklärung der Paarverteilungsfunktion

Unter einer Paarverteilungsfunktion kann anschaulich die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Atom in einem bestimmten Abstand zu einem anderen Atom zu finden, verstanden werden. Geht man von einem Zentralatom (rot) aus, so befinden sich sechs nächste Atome (blau) im Abstand R1 und zwölf übernächste Atome (grün) im Abstand R2 (A). Fehlen einige dieser Nachbaratome, wird die Wahrscheinlichkeit, Nachbaratome in diesen Abständen zu finden, geringer (B). In der Realität fehlen in ungeordneten Strukturen nicht nur einige dieser Nachbaratome, sondern sie haben auch leicht veränderte Abstände zum betrachteten Atom. Dies ist in (C) dargestellt.

Jedes Atom in der betrachteten Gesamtheit kann als Zentralatom angenommen werden. Damit kann erklärt werden, warum sich die Wahrscheinlichkeitsfunktion aus mehreren glockenförmigen Gaußkurven zusammensetzt. Aus der Fläche unter

diesen Gaußkurven kann die Koordinationszahl berechnet werden, aus der Position des Maximums ergibt sich der gemittelte Koordinationsabstand. Die allgemeine Form einer dieser Gaußkurven ist in Gleichung (2-18) beschrieben, wobei s^2 die Verbreiterung der Gaußfunktion angibt, die durch thermische Bewegung und statische Unordnung verursacht wird.

$$g(r) = \frac{K}{s\bar{\rho}\sqrt{32\pi^3}} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2s^2}\right) \quad (2-18)$$

K: Koordinationszahl $\bar{\rho}$: mittlere Teilchendichte r_0 : Abstand der Atomzentren

2.3.3.3 Erweiterung der Paarverteilungsfunktion auf Mehrkomponentensysteme

Bei Mehrkomponentensystemen ergibt sich die Streuintensität $I(\kappa)$ gemäß der Gleichung (2-19). Hierbei läuft der Index i über alle N Atomsorten [10].

$$I_{\text{inter}}(\kappa) = \sum_i^N f_i^2(\kappa)n_i + \sum_{i,j}^N f_i(\kappa)f_j(\kappa)n_i n_j \bar{\rho} \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(\kappa r)}{\kappa r} dr \quad (2-19)$$

n_i : stöchiometrischer Faktor der Atomsorte i

g_{ij} : Wahrscheinlichkeitsdichte, im Abstand r vom Atom i aus ein Atom j zu finden

Da ein System mit N Atomsorten $\frac{N(N+1)}{2}$ Atompaarverteilungsfunktionen besitzt, setzt sich die Gesamtkorrelationsfunktion aus der gewichteten Summe der einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen zusammen. (Gleichung (2-20)) [11].

$$G(r) = \frac{\sum_{i,j} n_i n_j Z_i Z_j g_{ij}(r)}{(\sum_k n_k Z_k)^2} = \sum_{i,j} w_{ij} g_{ij} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \bar{\rho} (\sum_i n_i Z_i)^2} \int_0^\infty \kappa I_{\text{inter}}(\kappa) \sin(\kappa r) d\kappa \quad (2-20)$$

n_i : stöchiometrischer Faktor der Atomsorte i Z_i : Elektronenzahl

$\bar{\rho}$: mittlere Teilchendichte

Für eine Atomparkorrelationsfunktion gilt, wie in Kapitel 2.3.3.2 in Gleichung (2-18) beschrieben, die Gleichung einer Gaußkurve. Hierbei gibt s^2 die Verbreiterung der Gaußfunktion an, die durch thermische Bewegung und statische Unordnung verursacht wird.

$$g_{ij}(r) = \frac{K}{s_{ij} \bar{\rho} \sqrt{32\pi^3}} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(-\frac{(r - r_{0,ij})^2}{2s_{ij}^2}\right) \quad (2-18)$$

K: Koordinationszahl $\bar{\rho}$: mittlere Teilchendichte r_0 : Abstand der Atomzentren

Kann nun einem Maximum der Gesamtkorrelationsfunktion eindeutig ein Maximum einer Atomparkorrelationsfunktion zugeordnet werden, so kann aus der Fläche unter dieser Gaußkurve die Koordinationszahl berechnet werden (Gl. (2-21)) [22].

$$K = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} 4\pi r^2 \bar{\rho} g_{ij}(r) dr \quad (2-21)$$

$\bar{\rho}$: mittlere Teilchendichte

Im Programm X-mas kann die Koordinationszahl (K) aus den Parametern a_i , b_i und c_i der gewichteten Gaußfunktion, der Häufigkeit j , mit der ein Element in einer Korrelationsfunktion auftritt und dem Wichtungsfaktor w_{ij} mit Gleichung (2-22) bestimmt werden [11].

$$K = \frac{4a_i \cdot c_i \cdot \bar{\rho} \cdot j \sqrt{\pi^3}}{w_{ij}} \quad (2-22)$$

$\bar{\rho}$: mittlere Teilchendichte

Hierbei steht der Parameter a für die Amplitude, der Parameter b für die Position des Maximums und der Parameter c für die Halbwertsbreite der betrachteten Gaußfunktion.

2.3.4 Reverse Monte Carlo Methode

Die Reverse Monte Carlo Methode ist eine Methode, um die dreidimensionale Struktur eines Systems zu ermitteln bzw. zu verbessern. Voraussetzung für diese Methode ist das Vorliegen einer Paarverteilungsfunktion, die aus experimentellen Daten berechnet wurde.

Dazu wird, basierend auf Kristalldaten, eine theoretische Paarverteilungsfunktion berechnet, von der im Folgenden als Modellsystem ausgegangen wird. Bei dieser Methode werden die Atome im Modellsystem willkürlich verschoben und nach jeder Verschiebung wird die Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion überprüft. Ergibt sich eine bessere Übereinstimmung, so wird die Änderung in der Struktur übernommen, ist dies nicht der Fall, so wird sie verworfen. Nach einer gewissen Anzahl von Verschiebungen wird eine gute Übereinstimmung von Modellsystem und Experiment erzielt. Die als Folge dieser Verschiebungen erhaltene Struktur könnte die reale Struktur der Probe wiedergeben [23]. Es ist aber auch möglich, durch Verschiebungen eine Struktur zu erhalten, die zwar sehr gut mit der Paarverteilungsfunktion übereinstimmt, aber nicht der Struktur der Probe entspricht.

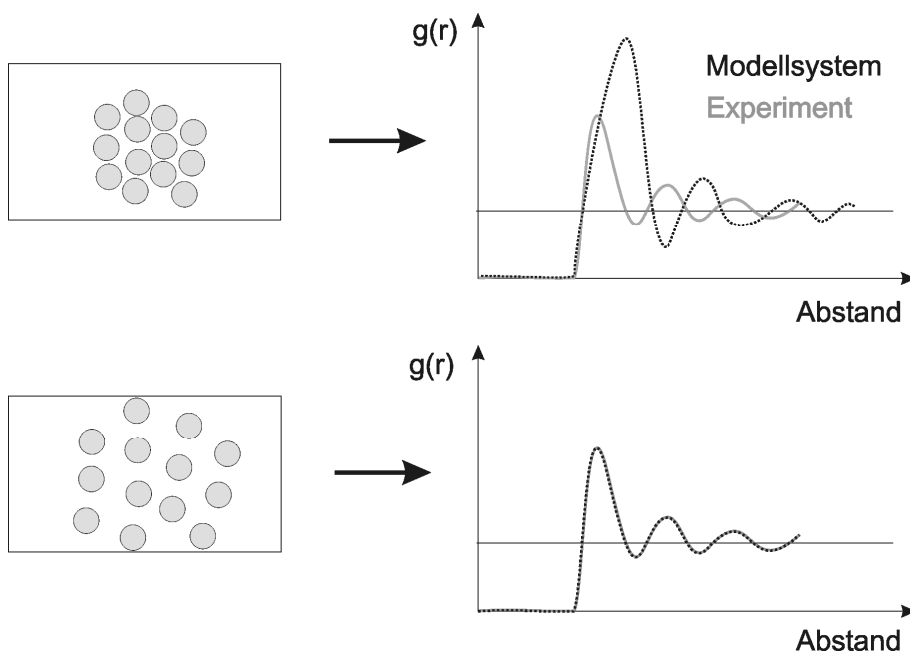


Abb. 2–11: Reverse Monte Carlo Methode

2.3.4.1 Grundlagen der Berechnung mit dem Programm Discus

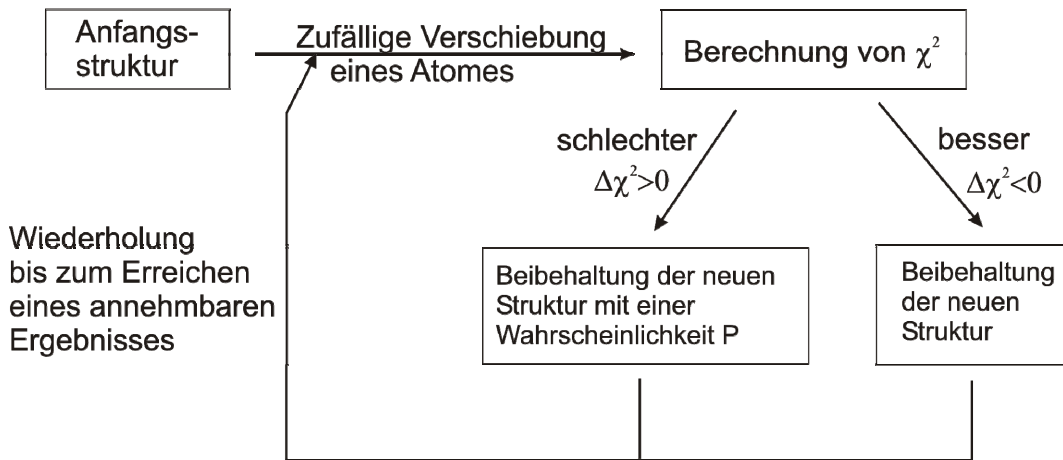


Abb. 2–12: Prinzip der RMC mit der Methode Verschieben von Atomen [19,24]

Nach jeder Verschiebung wird die Intensität I_c neu berechnet. Mit diesem Wert wird anschließend der sogenannte Anpassungsparameter χ^2 ermittelt.

$$\chi^2 = \sum_i^N \frac{[I_e(\kappa) - I_c(\kappa)]^2}{\sigma^2} \quad \Delta\chi^2 = \chi_{neu}^2 - \chi_{alt}^2 \quad (2-23)$$

I_e : experimentell ermittelte Intensität

I_c : berechnete Intensität

σ^2 : Wichtungsparameter

Alle Verschiebungen, die die Anpassung an die experimentellen Daten verbessern ($\Delta\chi^2 < 0$), werden akzeptiert, alle, die sie verschlechtern, werden mit einer Wahrscheinlichkeit $P = \exp\left(\frac{-\Delta\chi^2}{2}\right)$ angenommen. Es hat sich gezeigt, dass die optische

Gegenüberstellung der unterschiedlich erzeugten Paarverteilungsfunktionen nach einer RMC-Verfeinerung mit den experimentellen Daten unpräzise ist. So wird, um die verschiedenen Durchläufe vergleichen zu können, ein Vergleichsparameter eingeführt, der sogenannte R-Wert.

R = aktueller Wert von χ^2

Je kleiner R ist, desto ähnlicher ist die berechnete Paarverteilungsfunktion der experimentell ermittelten.

2.3.5 Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgröße kann über die Scherrer-Formel (Gl. (2-24)) berechnet werden [25,26]. Voraussetzung für das korrekte Einsetzen dieser Formel ist, dass es sich bei dem zu untersuchenden Feststoff tatsächlich um Partikel im Größenordnungsbereich von Nanometern handelt. Die Verbreiterung der Reflexe gibt demnach Aufschluss über die Größe des untersuchten Partikels. Weiterhin hat die verwendete Strahlung einen Einfluss.

So kann also aus der ermittelten Halbwertsbreite eines Reflexes bei einem bestimmten Winkel 2θ und der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung die Partikelgröße über die Scherrer-Formel berechnet werden. Zur Berechnung müssen sowohl die Halbwertsbreite als auch der Winkel θ in das Bogenmaß umgerechnet werden.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-24)$$

L : Partikelgröße K : Scherrerkonstante (~ 0.9) β : Halbwertsbreite θ : Streuwinkel

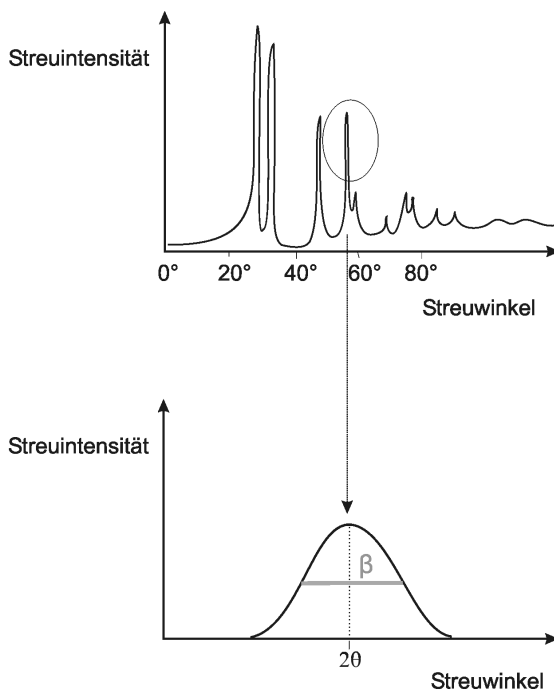


Abb. 2–13: Bestimmung der Halbwertsbreite

Wenn möglich sollte eine Referenzsubstanz gemessen werden, die aus so großen Partikeln besteht, dass sie keine Verbreiterung mehr bewirken. Die Breite dieser Reflexe sollte dann zuerst von den Reflexbreiten der anderen Pulverdiffraktogramme abgetrennt werden, so dass ein gerätespezifischer Einfluss ausgeschlossen werden kann [27]. Steht keine geeignete Referenzsubstanz zur Verfügung, können die ermittelten Partikelgrößen nicht als absolute Werte verstanden werden. Es ist dann aber immerhin noch möglich, Partikelgrößen zu vergleichen und Entwicklungen der Partikelgröße zu verfolgen.

Können die Reflexe durch eine Lorentzfunktion angepasst werden, so gilt folgende Formel zur Berechnung der korrekten Halbwertsbreite:

$$\beta_{\text{Par}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{app}} \quad (2-25)$$

Lassen sich die Reflexe eher durch eine Gaußfunktion anpassen, so ändert sich die Berechnung folgendermaßen:

$$\beta_{\text{Par}}^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{app}}^2 \quad (2-26)$$

Hierbei entspricht β_{exp} der Halbwertsbreite der Reflexe aus den Pulverdiffraktogrammen der Proben, β_{app} der Halbwertsbreite der Reflexe der Referenzsubstanz und β_{Par} der Halbwertsbreite, die zur Partikelgrößenbestimmung in die Scherrer-Formel eingesetzt wird.

2.3.6 Bestimmung der Kristallinität

Viele Substanzen liegen weder vollständig kristallin noch vollständig amorph vor. Bei der Bestimmung des Kristallinitätsgrades x_c wird davon ausgegangen, dass die scharfen Reflexe in einem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm dem kristallinen Anteil zuzuordnen sind und der Untergrund für den amorphen Anteil in der Probe steht.

Zuerst wird von dem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm die Hintergrundstreuung, d.h. die Streuung der leeren Kapillare abgezogen. Die Differenz ist die von der Probe tatsächlich verursachte Streuung. Der gesamte Datensatz wird mit dem quadrierten Streuvektor multipliziert. Dann wird die Fläche eines festgelegten Winkelbereiches unter der gesamten aufgenommenen hintergrundkorrigierten Pulverdiffraktogrammkurve errechnet ($\kappa^2 I$). Danach wird der amorphe Anteil abgetrennt (hier schraffiert), und die Fläche des kristallinen Anteils ($\kappa^2 I_c$), d.h. die Fläche der Reflexe, bestimmt (Gl. (2-27)). Anschließend wird die Fläche der Reflexe durch die Gesamtfläche dividiert und mit 100 multipliziert. Dies liefert als Ergebnis den prozentualen Kristallinitätsgrad der untersuchten Probe [28].

$$x_c = \frac{\int_0^{\kappa_{\max}} \kappa^2 I_c(\kappa) d\kappa}{\int_0^{\kappa_{\max}} \kappa^2 I(\kappa) d\kappa} \quad (2-27)$$

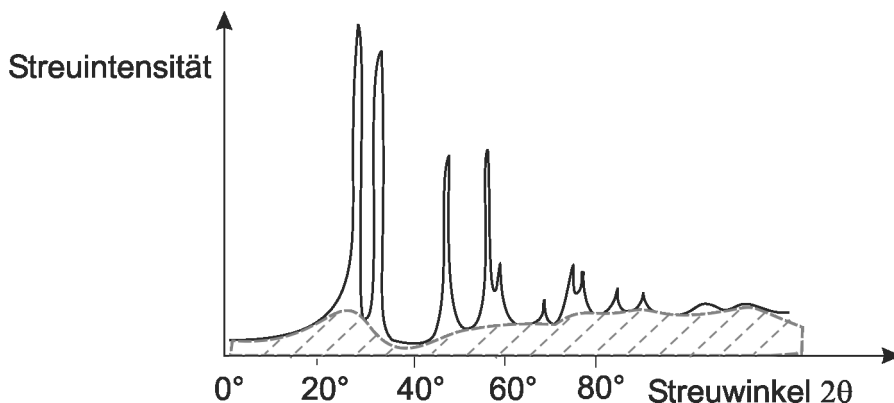


Abb. 2–14: Bestimmung des Kristallinitätsgrades

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Geräte und Messtechniken

3.1.1 Pulverdiffraktometrie

Die Diffraktogramme wurden mit einem Pulverdiffraktometer der Firma Stoe des Typs STADI P aufgenommen. Es wurde wahlweise mit einer Mo-K α -Röntgenröhre und daher mit einer Wellenlänge von 71,1 pm gearbeitet oder mit einer Cu-K α -Röntgenröhre mit einer Wellenlänge von 154,2 pm. Der Generator arbeitete für Mo-Strahlung mit 45 kV und 35 mA und für Cu-Strahlung mit 40 kV und 30 mA. Zur Detektion standen ein linearer PSD-Detektor (Positionssensitiver Detektor), ein gebogener PSD-Detektor und später als Ersatz ein Image-Plate-Detektor zur Verfügung. Zur Monochromatisierung des Strahles wurden auf die Strahlungsart angepasste Germanium-Monochromatoren verwendet. Eine genauere Beschreibung des Pulverdiffraktometers erfolgt in den Kapiteln 4.1 und 4.2.

3.1.2 Raman-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Bruker RA 106 FT-Raman-Spektrometer. Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von 1064 nm mittels eines Nd-YAG-Lasers angeregt. Wegen der geringen Intensität des Raman-Streulichts wurde die Fourier-Transform-Technik verwendet. Die Leistung des Lasers kann von 0 W bis 1,5 W in 1 mW Schritten variiert werden. Die Messung des gestreuten Lichtes erfolgte unter einem Winkel von 180°. Die Anteile der Anregungswellenlänge wurden mittels eines Interferenzfilters entfernt. Während der Messung muss der Ge-Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die flüssigen Proben wurden mit einer Laserleistung von 1250 mW gemessen, die Feststoffproben mit einer Leistung zwischen 100 und 500 mW. Bei den Messungen der flüssigen Proben wurden 1000 Spektren, bei den Messungen der Feststoffproben 500 Spektren aufgenommen. Alle Proben wurden mit einer Auflösung von 4 cm $^{-1}$ gemessen.

3.1.3 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Bruker IFS 66 FT-Infrarotspektrometer. Als Lichtquelle wurde ein Globar verwendet. Das Gerät arbeitet mit einem KBr-Strahlteiler. Für die Aufnahmen der Flüssigkeitsspektren wurde ein MCT-Detektor verwendet, der während der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muss. Die Aufnahme der Spektren ist im Wellenlängenbereich von 400 bis 8000 cm^{-1} möglich. Die Proben wurden in ATR-Geometrie gemessen [29]. Als Kristall wurde ein Siliciumkristall verwendet, der nur für Messungen oberhalb 1400 cm^{-1} sinnvoll eingesetzt werden kann. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} registriert, und zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erfolgte eine Akkumulation von 6000 Spektren. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge in Transmission mit einem DTGS-Detektor gemessen. Hier wurden jeweils 2000 Spektren akkumuliert.

3.1.4 Thermogravimetrie

Für die Messung der Proben stand ein NETZSCH STA 409 zur Verfügung. Mit diesem Gerät ist eine simultane Messung von DTA und TG möglich. Die Proben wurden in dem integrierten Ofen mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute erhitzt. Die Messungen wurden bei einem Stickstoffstrom von 0.5 l/min durchgeführt. Die Proben- und Referenztiegel bestanden aus Korund und wurden auf einem Platinprobenträger platziert. Die Probenmengen betragen jeweils ca. 15 mg bei einer Empfindlichkeit der Waage von $1\text{ }\mu\text{g}$.

3.2 Verwendete Programme

Die folgenden Programme wurden zur Aufnahme der Spektren und Pulverdiffraktogramme sowie zur Auswertung und Darstellung der erhaltenen Daten verwendet.

- Opus 3.0 und Opus NT wurden als Messsoftware bei der Raman- und IR-Spektroskopie verwendet.
- Origin 7.5 wurde für Berechnungen und zum Darstellen der Graphiken verwendet.
- Der UV-IR-Prozessor 9.11 wurde zum Bearbeiten der Raman- und IR-Spektren verwendet.
- WinXpow 2.21 wurde als Mess- und Bearbeitungssoftware bei der Pulverdiffraktometrie verwendet.
- X-mas 1.0 wurde zur Berechnung der Paarverteilungsfunktionen aus den experimentellen Daten verwendet.
- Discus 3.5 wurde zur Simulation von Paarverteilungsfunktionen aus Kristalldaten sowie zur Anwendung der Reverse Monte Carlo Methode verwendet.

3.3 Darstellung der Alkoxid-Proben

3.3.1 Käuflich erworbene Chemikalien

Das verwendete Hafniumbutoxid (95%) wurde von ABCR, das Tantaletioxid (99,98%) und die beiden Lösungsmittel Toluol (wasserfrei, 99,8%) und Butanol (wasserfrei, 99,8%) wurden von Sigma-Aldrich bezogen. Das verwendete Ethanol wurde vor der Verwendung mit Natrium getrocknet und anschließend über Molsieb gelagert. Der Ligand Maleinsäureanhydrid (99%) wurde von Fluka und die Liganden Acetylaceton und Acetylcyclohexanon wurden von Sigma-Aldrich bezogen.

3.3.2 Präparation der unmodifizierten Proben

Tantaletioxid

Für die IR-Messungen wurden 0,195 ml (0,25 mol/l) Tantaletioxid in 3 ml Ethanol (Toluol) gelöst. Für die Raman-Messungen wurden 0,130 ml (0,5 mol/l) Tantaletioxid in 1 ml Ethanol (Toluol) gelöst.

Hafniumbutoxid

Für die IR-Messungen wurden 0,267 ml (0,25 mol/l) Hafniumbutoxid in 3 ml Butanol (Toluol) gelöst. Für die Raman-Messungen wurden 0,178 ml (0,5 mol/l) Hafniumbutoxid in 1 ml Butanol (Toluol) gelöst.

3.3.3 Präparation der modifizierten Proben

Modifiziertes Tantalhexoxid

Für die IR-Messungen wurden 1, 2, 3 oder 4 Äquivalente des entsprechenden Liganden (Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon, Maleinsäureanhydrid), bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von Tantalhexoxid, in 3 ml Ethanol (Toluol) gelöst und anschließend 0,195 ml (0,25 mol/l) Tantalhexoxid zugegeben. Für die Raman-Messungen wurden 1, 2, 3 oder 4 Äquivalente des Liganden (Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon, Maleinsäureanhydrid), bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von Tantalhexoxid, in 1 ml Ethanol (Toluol) gelöst und anschließend 0,130 ml (0,5 mol/l) Tantalhexoxid zugegeben. Nach der Charakterisierung der Lösungen durch Raman-Spektroskopie wurden die Proben mit 36,02 μ l 0,5 M Salzsäure hydrolysiert. Dies entspricht 4 Äquivalenten, bezogen auf das eingesetzte Tantalhexoxid. Nach einer Hydrolysezeit von 24 Stunden bei Zimmertemperatur lagen alle mit Acetylaceton und Maleinsäureanhydrid modifizierten Proben als Gel vor. Bei den mit 2-Acetylcyclohexanon modifizierten Proben bildete sich innerhalb der Beobachtungszeit von einer Woche kein Feststoff.

Modifiziertes Hafniumbutoxid

Für die IR-Messungen wurden 1, 2, 3, 4 oder 5 Äquivalente des entsprechenden Liganden (Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon, Maleinsäureanhydrid), bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von Hafniumbutoxid, in 3 ml Butanol (Toluol) gelöst und anschließend 0,267 ml (0,25 mol/l) Hafniumbutoxid zugegeben. Für die Raman-Messungen wurden 1, 2, 3, 4 oder 5 Äquivalente des Liganden (Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon, Maleinsäureanhydrid), bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von Hafniumbutoxid, in 1 ml Butanol (Toluol) gelöst und anschließend 0,178 ml (0,5 mol/l) Hafniumbutoxid zugegeben. Nach der Charakterisierung der Lösungen durch Raman-Spektroskopie wurden die Proben mit 36,02 μ l 0,5 M Salzsäure hydrolysiert. Dies entspricht 4 Äquivalenten, bezogen auf das eingesetzte Hafniumbutoxid. Bei der Hydrolyse der Proben, die mit Acetylaceton und 2-Acetylcyclohexanon modifiziert wurden, bildete sich kein Feststoff. Bei der Hydrolyse der mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Hafniumbutoxidproben lag die mit einem Äquivalent modifizierte Probe nach einer Hydrolysezeit von 24 Stunden bei Zimmertemperatur als Gel vor.

3.4 Darstellung der Zeolith-Proben

Eine bewährte Methode zur Darstellung von kristallinen Faujasit-Zeolithen ist die Umsetzung geeigneter Aluminat- und Silikatquellen in stark alkalischem, wässrigem Milieu. Als Aluminatquelle eignet sich aufgrund der guten Löslichkeit Natriumaluminat (NaAlO_2), das bei allen Versuchen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Die eingesetzten Silikatquellen waren „fumed Silica“, eine feinverteilte flockige Form von Siliciumdioxid (SiO_2), SM-30, eine 30%ige wässrige Kolloidlösung von Siliciumdioxid und Tetraethylorthosilikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). In allen Fällen wurden die Ansätze entsprechend der molaren Verhältnisse $5,5 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4,0 \text{ SiO}_2 : 190 \text{ H}_2\text{O}$ berechnet. Bei den Ansätzen mit SM-30 und fumed Silica wurde nach der Vereinigung der Komponenten eine mehrtägige hydrothermale Umkristallisation in einem temperierten Schüttler durchgeführt. Bei den Versuchen mit Tetraethylorthosilikat als Silikatquelle wurde nach der Reaktion mehrere Tage bei Umgebungstemperatur gerührt [30].

3.4.1 Käuflich erworbene Chemikalien

Tetraethylorthosilikat, fumed Silica und die kolloidale SM-30-Lösung wurden von Sigma-Aldrich bezogen, das Natriumaluminat (NaAlO_2) von Stream Chemicals.

3.4.2 Synthese

Ansätze mit fumed Silica als Silikatquelle

In einer 125 ml PE-Flasche wurden 5,351 g Natriumhydroxid und 2,418 g Natriumaluminat (NaAlO_2) in 22 ml bidestilliertem Wasser gelöst. 3,446 g fumed Silica wurden in 28 ml bidestilliertem Wasser suspendiert und die beiden Lösungen vereint. Hierbei konnte die Bildung einer stark viskosen Suspension beobachtet werden. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ geschüttelt. Nach jeweils 24 h und 48 h wurden 10 ml und nach 72 h das Restvolumen (31 ml) bei ca. 3000 Umin^{-1} zentrifugiert und mit bidestilliertem Wasser bis $\text{pH} = 8$ gewaschen. Die Proben wurden anschließend im Exsikkator über Orangegel getrocknet.

Ansätze mit SM-30 als Silikatquelle

In einer 125 ml PE-Flasche wurden 5,346 g Natriumhydroxid und 2,428 g Natriumaluminat (NaAlO_2) in 40 ml bidestilliertem Wasser gelöst. In diese Lösung wurde unter Rühren innerhalb von 10 min 11 ml SM-30-Lösung getropft. Hierbei konnte nach der Zugabe von einigen Tropfen SM-30-Lösung eine Trübung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend bei 60 °C im Wasserbad geschüttelt. Nach jeweils 24 h, 48 h und 72 h wurden 10 ml, nach 9 d das restliche Reaktionsvolumen (22 ml) bei ca. 3000 Umin^{-1} zentrifugiert und mit bidestilliertem Wasser bis $\text{pH} = 8$ gewaschen. Die Proben wurden anschließend im Exsikkator über Orangegel getrocknet.

Ansätze mit Teos als Silikatquelle

In einer 125 ml PE-Flasche wurden 5,362 g Natriumhydroxid und 2,424 g Natriumaluminat (NaAlO_2) in 50 ml bidestilliertem Wasser gelöst und im Eis/Kochsalz-Bad bis zu einer Innentemperatur von -1 °C gekühlt. Innerhalb von 7 min wurden 13 ml Tetraethylorthosilikat (TEOS) so zugetropft, dass die Innentemperatur stets unterhalb von 0 °C lag. Nach 6 h wurde das Eisbad entfernt. 10 min nach Entfernung des Kühlbades wurde die Reaktionsmischung deutlich trüb. Nach 24 h wurden 11 ml, nach 6 d 10 ml und nach 13 d 37 ml (Restvolumen) zentrifugiert und mit bidestilliertem Wasser bis $\text{pH} = 8$ gewaschen. Die Proben wurden anschließend im Exsikkator über Orangegel getrocknet.

4 Aufbau einer Apparatur für Hochtemperatur-*in-situ*-XRD-Messungen und Test der Auswertung

4.1 Aufbau des verwendeten Pulverdiffraktometers

Für die Messung der Streuintensitäten stand ein Pulverdiffraktometer des Typs STADI P (Baujahr 1992) des Herstellers Stoe zur Verfügung. Dieses Pulverdiffraktometer hat zwei Messplätze, von denen einer die Möglichkeit bietet, mit einer Hochtemperatureinheit zu messen. Dementsprechend stehen zwei positionssensitive Detektoren zur Verfügung, ein linearer Detektor auf einem fahrbaren Goniometer und ein ortsfester Detektor mit einem Winkelöffnungsbereich von 40° . Letzterer wurde während dieser Arbeit auf Grund eines irreparablen Schadens durch einen positionssensitiven Image Plate Detektor mit einem Winkelöffnungsbereich von 80° ersetzt. Mit diesem Image Plate Detektor können aufgrund seiner Konstruktion und Arbeitsweise Messungen in Zeitbereichen bis zu 30 min Dauer aufgenommen werden. Ein Generator des Herstellers Siemens liefert die Spannung für die Röntgenröhre, die zum Erzeugen der Strahlung notwendig ist. Für die Messungen standen eine Kupfer- und eine Molybdänröhre zur Verfügung.

Die Röntgenröhre erzeugt, während der Generator sie mit Spannung versorgt, Wärme (Cu 40 mA / 30 kV, Mo 45 mA / 35 kV), daher muss sie ständig gekühlt werden. Dazu wird die Anlage über ein Kühlwassersystem, das an ein Kühlmobil angeschlossen ist, gekühlt. In der Anlage sind außerdem einige Sicherheits-schranken eingebaut, so schaltet sich z.B. der Generator aus, wenn das Kühlwasser eine zu hohe Temperatur erreicht hat, wenn die Röntgenröhre defekt ist oder wenn der Sicherheitskreis unterbrochen wird. Da der Generator leider auf Grund seines Herstellungsdatums (1992) keine Fehlerdiagnostik aufweist, kann dies zu langwierigen Fehlersuchen führen.

4.1.1 Justierung für Hochtemperaturmessungen

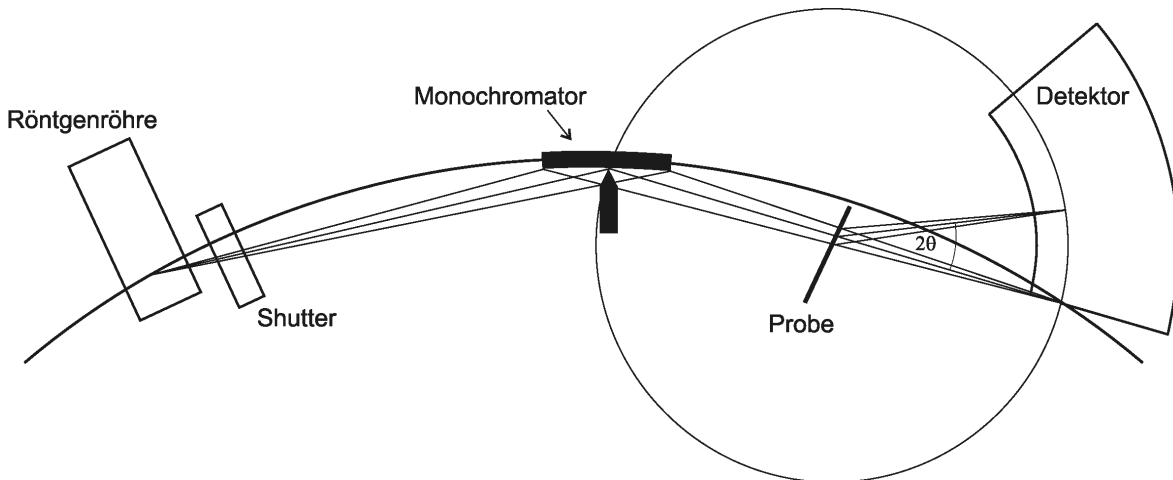


Abb. 4–1: Schematischer Strahlengang [31]

Der Röntgenstrahl geht, ausgehend von der Röntgenröhre, durch den Shutter und trifft anschließend auf den Monochromator. Der Aufbau muss zuerst grob justiert werden, nämlich so, dass der Strahl ungefähr im Winkel des (111)-Reflexes des Monochromators gebeugt wird. Bei Molybdänstrahlung und Verwendung eines Germaniummonochromators beträgt der Winkel $12,5^\circ$. Mit einer Justierschraube kann der Monochromatorkristall noch im Feinbereich gedreht werden, um die exakte Position des Reflexes von Germanium zu finden. Dieser gebeugte Strahl muss nun genau durch die Mitte des Ofens gehen, da sich dort die Probenöffnung für die Markröhrchen befindet. Dazu kann die Position des Ofens mit Hilfe von Madenschrauben in vier Richtungen verändert werden. Der Ofen wird nun solange verschoben, bis der Untergrund minimal bzw. das Signal einer Referenzprobe maximal ist [32,33]. Die Ofenöffnung ist für Markröhrchen mit einem Außendurchmesser von einem Millimeter konzipiert. Die Feinjustage muss in kurzen Zeitabständen wiederholt werden, da der Strahl leicht wandert. Der Detektor wird mit einer Referenzsubstanz, z.B. kristallinem Silicium oder Calciumwolframat, kalibriert. Diese Substanzen zeichnen sich durch sauber von einander getrennte, sehr intensive Reflexe aus.

4.1.2 Aufbau und Funktionsweise der Hochtemperatoreinheit

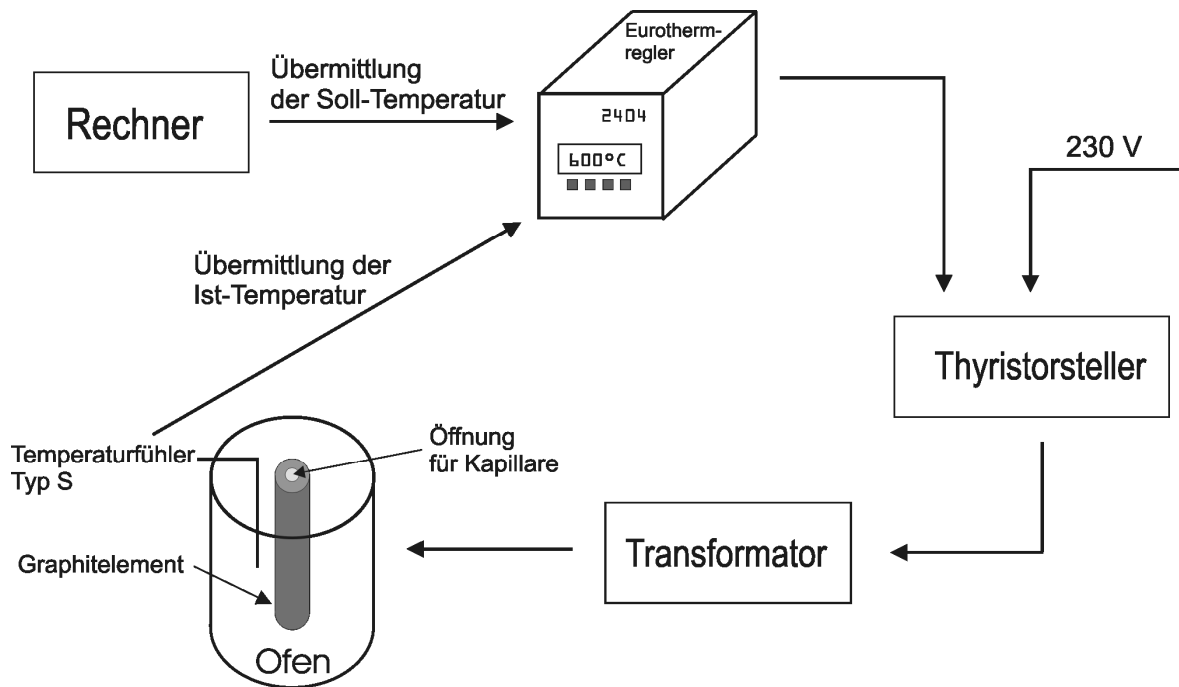


Abb. 4–2: Aufbau der Hochtemperatoreinheit

Am Rechner wird über die Software der Sollwert der Heiztemperatur eingegeben. Dieser Sollwert wird dann an den Eurothermregler übermittelt. Der Eurothermregler 2404 ist die Überwachungsinstanz, auf ihm sind der Sollwert und der Istwert ständig abzulesen und bei zu großer Differenz wird Alarm ausgelöst. Den Istwert der Temperatur erhält der Eurothermregler von dem angeschlossenen Messfühler, der sich im Inneren des Ofens befindet. Ebenfalls an den Eurothermregler angeschlossen ist ein Thyristorsteller. Dieser dient zur Begrenzung des Stromes auf einen eingestellten Wert, der ihm vom Eurothermregler übermittelt wird. Der Eurothermregler sendet ihm ein Signal zwischen 0 und 20 mA, dies entspricht 0 bis 100 % Heizleistung. Ein Transformator regelt die Netzspannung von 220 V je nach eingestellter Heizleistung auf 0 V bis 12 V Wechselspannung herab. Der so eingestellte Stromfluss geht über Heizkabel zum Graphitelement im Ofen (4 kW). Zur Kühlung sind an den Ofen auch Kühlwasserschläuche angeschlossen. Kühlen erfolgt aber hauptsächlich durch Heizunterbrechung.

4.1.3 Aufgetretene Probleme bei Wiederinbetriebnahme

Die Messgruppe mit der Hochtemperatureinheit war bei Beginn dieser Arbeit seit ca. acht Jahren nicht mehr in Betrieb, daher kam es bei der Wiederinbetriebnahme zu zahlreichen Problemen.

Da das Kühlwassersystem verunreinigt und verkalkt war, war der Kühlmassendurchfluss zu gering, und der Generator schaltete sich ab. Im Kühlwassersystem ist ein Durchflussmessgerät integriert, es handelt sich hierbei um ein Turbinchen, das dem Generator je nach Durchfluss ein Signal mit einer entsprechenden Frequenz liefert. Fällt die Frequenz unter 60 Hz, schaltet sich der Generator ab. Der gesamte Kühlwasserkreislauf wurde durchgespült und entkalkt, das Kühlwasser gewechselt, und alle Filter und Siebe wurden gereinigt bzw. ersetzt.

Die Hochtemperatureinheit wird, wie in Kap. 4.1.2 beschrieben, von einem externen Rechner gesteuert. Der Temperaturregler bekommt ein von der Software generiertes Signal, das der gewünschten Temperatur entspricht. Dieses wird dann an den Thyristorsteller weitergeleitet. Bei Wiederinbetriebnahme konnte der Temperaturregler zwar den Sollwert von der Software übernehmen, aber nicht das entsprechende Signal weiterleiten. Daher musste der Temperaturregler ausgetauscht werden. Im Laufe der Messungen wurde auch noch der Thyristorsteller ausgewechselt, da er durch Spannungsspitzen beschädigt wurde. Er wurde durch einen weniger empfindlichen ersetzt, der für einen höheren Laststrom konzipiert ist. Der neu eingebaute Thyristorsteller ist für einen Laststrom von 25 A ausgelegt.

Die Alterung der Röntgenröhren führte zu weiteren Generatorausfällen. Da mit zunehmender Betriebsstundenzahl das Vakuum der Röhre schwächer wird, fällt der Generator gelegentlich aus und lässt sich schließlich nicht mehr anschalten. Abhilfe wurde hier durch den Ersatz der Röntgenröhren durch neue Röhren geschaffen.

Die positionssensitiven Detektoren detektieren mit einem Zählrohr. Als Gasfüllung wird für Cu-Strahlung Argon/Methan mit dem Mischungsverhältnis 90:10 verwendet und für Mo-Strahlung Krypton/Methan mit dem Mischungsverhältnis 90:10. Der ortsfeste, gebogene positionssensitive Detektor verlor Zählgas. Bei einem Zählgas-

druck von unter 4,6 bar ist der Detektor nicht mehr funktionstüchtig. Auch der Hersteller war nicht mehr in der Lage, den Detektor wieder vollständig abzudichten. Daraufhin erfolgte der Ersatz durch einen Image Plate Detektor. Für diese Umrüstung war auch eine neue Software nötig. Diese Software ist auf die Untersuchung von kristallinen Substanzen ausgerichtet. In ihr ist eine Notabschaltung einprogrammiert, die anspricht, wenn die Intensität am Detektor zu niedrig ist. Da damit aber auch die Umwandlung von amorphen Ausgangsmaterialien mit sehr geringer Streustrahlung untersucht werden sollte, war es nötig, die Software so abzuändern, dass die Messung bei geringer Intensität nicht automatisch abgebrochen wird.

Ein weiteres Problem wurde durch die hohe Luftfeuchtigkeit während der Sommermonate verursacht. Die Luftfeuchtigkeit lässt die Bodenplatte der Anlage, die aus Pressspanholz besteht, quellen. Diese Bodenplatte besitzt die Maße von 160 cm x 86 cm bei einer Dicke von 4 cm. Auf ihr sind die verschiedenen Bauteile der Anlage, wie z.B. der Röhrenkasten, die Monochromatoren und der Ofen, fest angebracht. Da sich die Bodenplatte bei Änderung der Luftfeuchtigkeit verformt, war es nicht möglich, den Strahl über mehrere Stunden gleichmäßig fokussiert auf die Probe treffen zu lassen. Daher wurde die Bodenplatte gegen eine Granitplatte ausgetauscht.

Neben diesen Problemen sorgte auch die Stromversorgung gelegentlich für Generatorausfälle, da der Generator größere Spannungsschwankungen nicht kompensieren kann.

4.2 Test der Hochtemperatureinheit mit Ammoniumnitrat

Um die korrekte Funktion der Hochtemperatureinheit voraussetzen zu können, ist es notwendig, diese zu überprüfen. Dazu muss ein System ausgewählt werden, welches charakteristische Umwandlungen bei bestimmten Temperaturen aufweist. Zu diesem Zweck wurden die Phasenumwandlungen von Ammoniumnitrat ausgewählt, da bei dieser Substanz in einem relativ engen Temperaturbereich mehrere stattfinden. Diese Phasenumwandlungen sind schon seit längerer Zeit literaturbekannt [34,35].

Bei Raumtemperatur liegt Ammoniumnitrat orthorhombisch vor, bei 32 °C wandelt es sich in eine andere orthorhombische Modifikation um. Weitere Phasenumwandlungen finden bei 84 °C zu tetragonalem und bei 125 °C zu kubischem Ammoniumnitrat statt [34,36]. Daher kann zumindest in diesem Temperaturbereich mit der Messung einer Ammoniumnitratprobe die korrekte Funktion der Hochtemperatureinheit nachgewiesen werden.

Über die Software WinX^{POW} des Herstellers Stoe lässt sich ein Temperaturprogramm bequem eingeben. Es ist hierbei möglich, die Heizrate, die Temperaturen, bei denen gemessen werden soll, die Haltezeit der Temperatur vor der Messung sowie die Messdauer flexibel einzustellen. So kann für jeden Prozess ein individuelles Messprogramm angelegt werden [32]. Bei Messungen im Bereich hoher Temperaturen (> 400°C) empfiehlt sich, vor jeder Messung eine Haltezeit von mind. 30 min einzuplanen, da sonst die Temperaturverteilung in der Probe nicht homogen ist. Bei Messungen mit höherer Temperatur muss durch den Ofen der Hochtemperatureinheit ein Stickstoffstrom geleitet werden, da das Heizelement ein Graphitbauteil ist. Es würde sich deshalb bei diesen Temperaturen in Sauerstoffumgebung unter CO₂-Bildung zersetzen. Eine Alternative zur Einleitung von Stickstoff wäre, den Ofen zu evakuieren.

Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 160 °C in 10 °C-Schritten aufgenommen. Bei jedem Temperaturschritt erfolgte die Aufheizung mit 5 °C pro Minute. Vor jeder Messung mit einer Messzeit von 2000 s wurde die Temperatur 15 Minuten gehalten. Zur Messung wurde Cu-K_α-Strahlung

verwendet. Die Aufnahme erfolgte im Winkelbereich von 2θ von 13° bis 48° (alter gebogener Detektor).

Im Abb. 4–3 sind die Ergebnisse der durchgeführten Testreihe dargestellt. Die vollständige Phasenumwandlung liegt zum Teil bei leicht höheren Temperaturen als die in der Literatur angegebenen Werte. Allerdings muss auch beachtet werden, dass bei höheren Temperaturen der durchfließende Stickstoffstrom eine leicht kühlende Wirkung haben könnte.

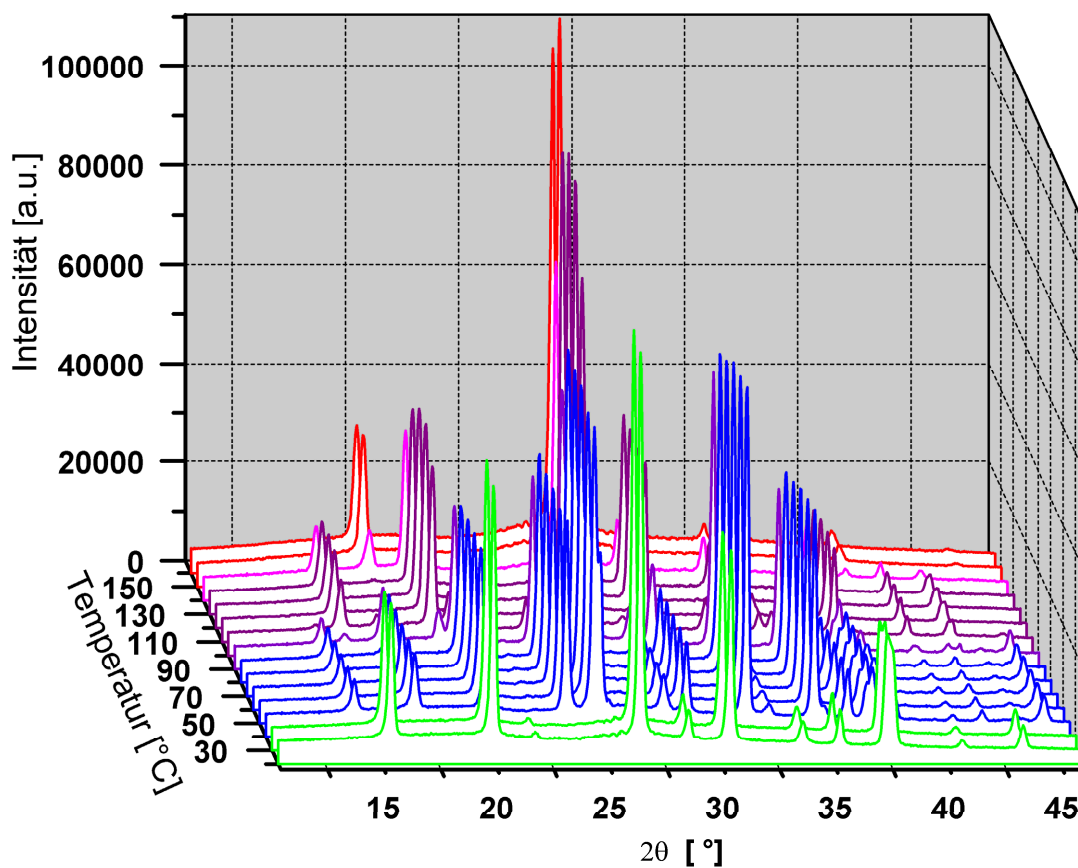


Abb. 4–3: Phasen des Ammoniumnitrats im Temperaturbereich von 20°C bis 160°C

Die Phasenumwandlungen treten, wie in Abb. 4–3 zu sehen ist, zwischen 40°C und 50°C (grün \rightarrow blau), zwischen 80°C und 100°C (blau \rightarrow violett) und zwischen 130°C und 150°C (violett \rightarrow rot) auf. Die vollständigen Phasenumwandlungen erstrecken sich immer über einen Bereich von ca. 10°C .

Die Winkel der bei der Messung der verschiedenen Modifikationen von Ammoniumnitrat erhaltenen Reflexe sind in Tab. 4-1 dargestellt. Sie stimmen mit den Literaturangaben überein.

Tab. 4-1: Modifikationen von Ammoniumnitrat

Temperatur	Modifikation	Position der Reflexe in ° [34,36]
20°C	orthorhombisch	17.9; 22.4; 28.9; 31.1; 32.9; 36.1; 37.8; 39.8; 43.2; 45.9
40°C	orthorhombisch	16.8; 19.5; 22.7; 26.2; 27.4; 27.7; 30.5; 31.5; 34.2; 35.2; 37.2; 38.7; 39.5; 39.7; 40.7; 47.3
110°C	tetragonal	17.9; 21.9; 28.6; 31.4; 35.1; 36.4; 39.7; 42.9; 44.9
150°C	kubisch	20.2; 28.9; 35.7; 41.3

Auch im Bereich von höheren Temperaturen wurde, analog der Testmethode bei Ammoniumnitrat, eine Messung des Phasenübergangs von Silbersulfat durchgeführt (Abb. 4–4). Silbersulfat besitzt bei 426 °C einen Phasenübergang [27]. Die Messungen erfolgten mit Mo-K_α-Strahlung in einem Winkelbereich von 2θ von 4° bis 78°. Die Pulverdiffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich von 410 °C bis 430 °C in 5 °C-Schritten aufgenommen. Bei jedem Temperaturschritt erfolgte die Aufheizung mit 5 °C pro Minute. Vor jeder Messung mit einer Messzeit von 2000 s wurde die Temperatur 15 Minuten gehalten.

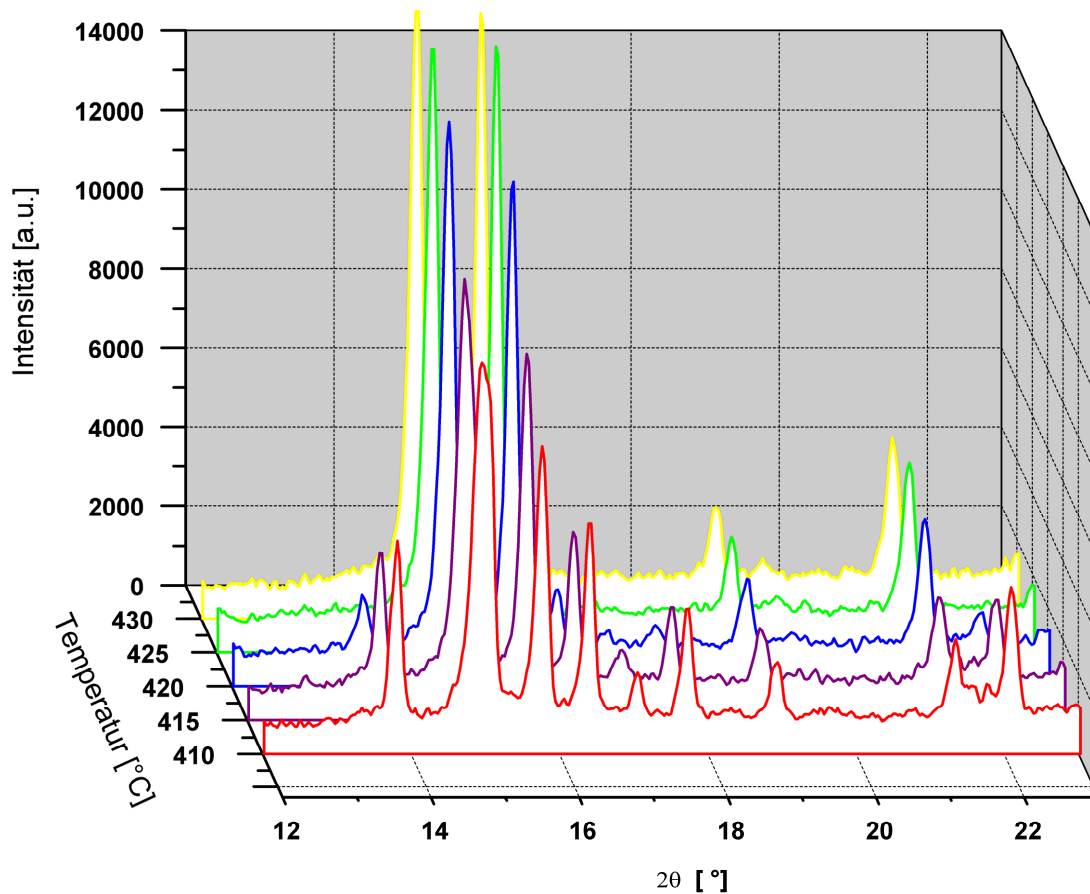


Abb. 4–4: Phasenumwandlung von Silbersulfat

In Abb. 4–4 sind die Reflexe in den Diffraktogrammen bei 13.8° , 16.4° und 22.1° bis 420°C noch gut und ab 425°C nicht mehr zu sehen (blau \rightarrow grün). Dies bedeutet, dass der Phasenübergang zwischen 420°C und 425°C in guter Übereinstimmung mit der Literaturangabe von 426°C liegt.

4.3 Gang der Auswertung mit der Software X-mas und Überprüfung an kristallinem Silicium

Die Software X-mas wurde von U. Eberhardinger im Rahmen einer Dissertation im Jahre 2002 in der Arbeitsgruppe Bertagnolli an der Universität Stuttgart angefertigt [11]. Sie dient der Korrektur und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen. Sie bietet neben der Korrektur auf Absorption und Polarisation mehrere Optionen der Normierung der Streuintensitäten und die Möglichkeit, die Daten fourierzu transformieren und Koordinationszahlen und Atomabstände der untersuchten Substanz zu ermitteln.

Um mit dieser Software komplizierte Systeme hinsichtlich Koordinationszahlen und Atomabstände auszuwerten, sollte sie zuerst an einem einfachen System überprüft werden. Die Wahl der Substanz fiel auf kristallines Silicium, da es sich um eine monoatomare Substanz handelt, die sehr gut literaturbekannt ist, [37] und ihre Reflexe gut separiert in hoher Intensität vorliegen. Damit ist eine saubere Zuordnung der Reflexe möglich. Es handelt sich bei allen Bindungen in der Substanz um Si-Si-Bindungen, was die Auswertung erheblich vereinfacht. Für diese Siliciummessungen wurde Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet und in einem 2θ -Bereich von 3° bis 90° gemessen. Die Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ist sinnvoll, da mit dieser Strahlung ein höherer Streuvektorwert (κ -Wert) zu erreichen ist, als dies zum Beispiel mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Fall ist, da κ umgekehrt proportional der Wellenlänge der Strahlung ist.

Zuerst wurden drei Pulverdiffraktogramme mit denselben Parametern aufgenommen: die Probe (Silicium), das leere Markröhrchen und die Luftstreuung. Von dem Diffraktogramm der Probe und dem des leeren Markröhrchens wurde die Luftstreuung abgezogen. Die dabei verwendeten Markröhrchen bestehen aus Quarzglas und sind bis ca. 1700°C temperaturstabil. Sie haben einen Außendurchmesser von 1 mm und eine Wandstärke von 0.01 mm. Alle in diesem Kapitel dargestellten Diagramme beziehen sich auf diese Messungen.

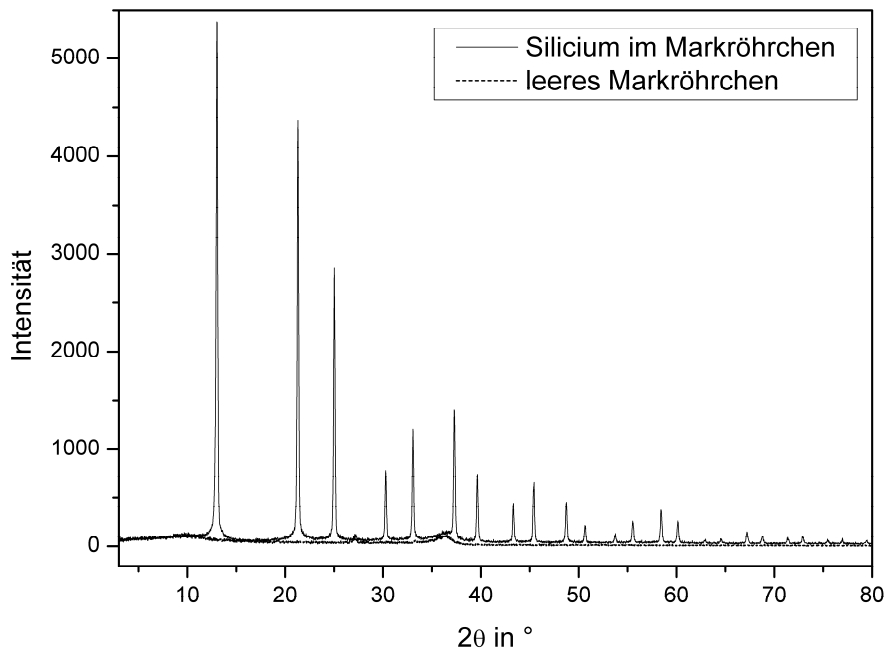


Abb. 4–5: Originaldiffraktogramme

Die aufgenommene Streuintensitätsmessung der Probe muss zuerst korrigiert werden. Dazu wurde die Absorptionskorrektur nach Kending-Pings [11] und eine Polarisationskorrektur nach dem Verfahren von Azaroff und Kerr durchgeführt [15,16]. Die Absorptionskorrektur ist nötig, da Röntgenstrahlung auf dem Weg von der Strahlungsquelle zum Detektor durch Probe, Kapillare und Luft absorbiert wird. Verschiedene Teilbereiche des Strahles legen einen verschieden langen Weg durch Probe und Kapillare zurück und werden daher unterschiedlich stark geschwächt. Diese Schwächung hängt außerdem vom Beugungswinkel ab. Für zylindrische Kapillaren, die mit einem Strahl mit rechteckigem Querschnitt durchstrahlt werden, steht die Methode nach Kending-Pings in der Software zur Verfügung. Voraussetzung hierbei ist, dass die Zentralachse der Kapillare und der Spalt, der den Röntgenstrahl begrenzt, parallel liegen.

Zur Berechnung müssen einige Parameter angegeben werden, dies sind z.B. Strahlbreite, Innen- und Außendurchmesser des verwendeten Markröhrchens, Zusammensetzung der Probe und deren Dichte. Außerdem verwendet die Software das luftkorrigierte Diffraktogramm der Kapillare, also des leeren Markröhrchens, mit Angabe seiner molekularen Zusammensetzung.

Aus den Substanzdaten und den Daten der Kapillare werden dann die Massenabsorptionskoeffizienten berechnet. Als Ergebnis dieser Korrektur erhält man die Streudaten, welche von der Probe ohne eine umgebende Messzelle erzeugt worden wären.

Die Polarisationskorrektur ist notwendig, da sich die Polarisation der Röntgenstrahlung bei der Streuung an Monochromator und Probe ändert und sich damit auch die gemessene Intensität ändert. Dieser Effekt wird durch die Polarisationskorrektur berücksichtigt. Für die unpolarisierte Primärstrahlung von Röntgenröhren steht das Verfahren nach Azaroff und Kerr [15,16] zur Verfügung. Hierbei benötigt die Software nur die Eingabe des Monochromatorwinkels bei entsprechendem Material und entsprechender Strahlung, hier den Winkel des (111)-Reflexes von Germanium bei Mo-Strahlung.

In Abb. 4–6 sind die Auswirkungen der beiden Korrekturen zu beobachten. Während die Absorptionskorrektur eine höhere Intensität bei kleineren Winkeln zur Folge hat, erhöht die Polarisationskorrektur die Intensität eher zu größeren Winkeln.

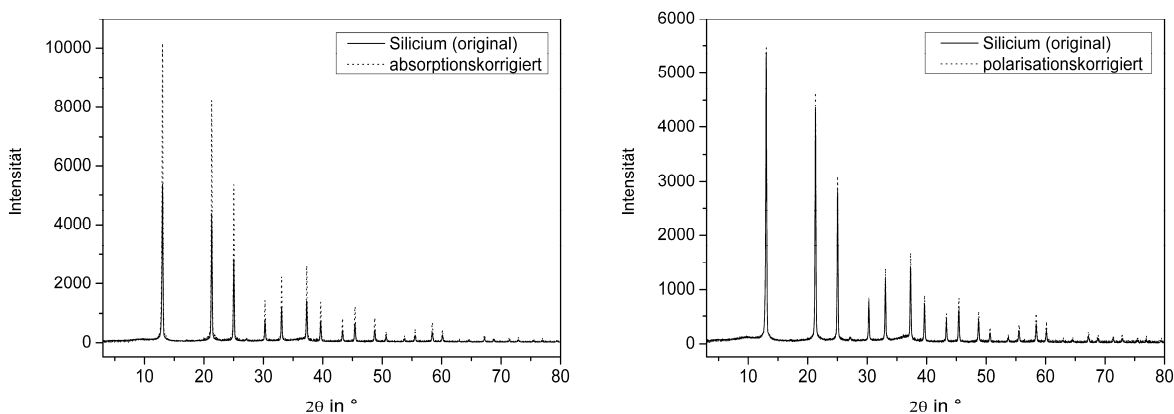


Abb. 4–6: gemessene Streuintensitäten nach Absorptions- und Polarisationskorrektur

Anschließend wird mit folgender Beziehung der Abszissenwert von der Winkelskala (2θ) in die Streuvektorbetragsskala κ umgerechnet:

$$\kappa = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{mit } \lambda(\text{Cu}) = 1.542 \text{ \AA} \text{ und } \lambda(\text{Mo}) = 0.711 \text{ \AA} \quad [26]$$

Um später eine Fouriertransformation von hoher Qualität erhalten zu können, muss bei der Umrechnung auf eine kleine Schrittweite von κ geachtet werden.

Als nächstes erfolgt die Normierung des korrigierten, in die Streuvektorskala umgerechneten Datensatzes auf die Summe von Comptonstreuung (CS) und Atomstreuung (AS). Die beiden Streuungen werden zuerst aus den Substanzdaten berechnet und dann addiert.

Der Beitrag der Atomstreuung einzelner Atome in einer Substanz oder Mischung entspricht ihrem Molenbruch. Der Y-Achsenabschnitt der Atomstreuungskurve hat als Grenzwert die Summe über alle Elektronenzahlen der Atome in der Substanz jeweils zum Quadrat. Im Falle des Siliciums mit der Elektronenzahl 14 strebt die Kurve der Atomstreuung, wenn κ gegen Null geht, dem Wert 196 (14×14) zu.

Als Comptonstreuung bezeichnet man die Photonenstreuung an quasifreien, äußeren Hüllenelektronen. Der Beitrag der Comptonstreuung einzelner Atome in einer Substanz oder Mischung entspricht ihrem Stoffmengenanteil (vgl. Kap. 2.3.2.3).

Die Beträge beider Streuungen werden addiert.

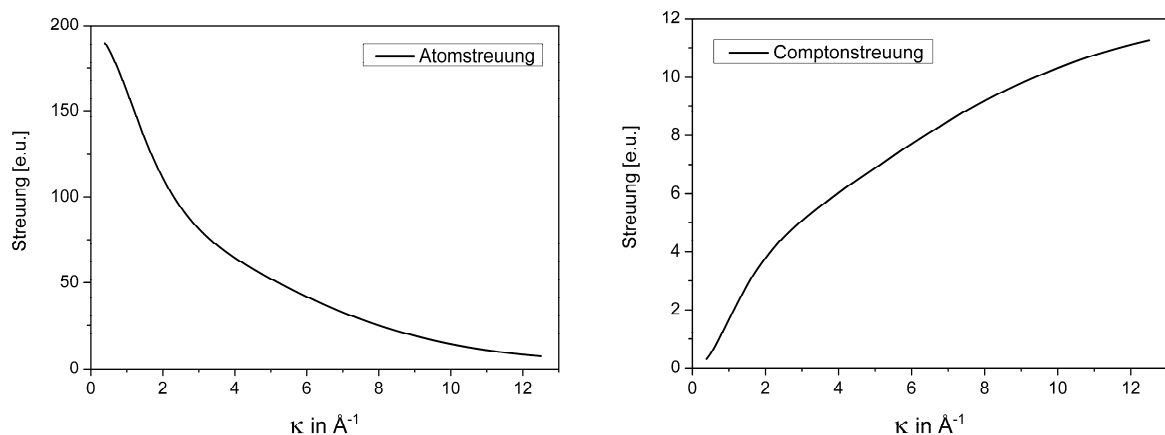


Abb. 4–7: Atom- und Comptonstreuung

Für den Bereich $\kappa = 0$ bis zum kleinsten Messwert wird mit Hilfe eines biquadratischen Polynoms eine Extrapolation durchgeführt. Anschließend erfolgt die Normierung.

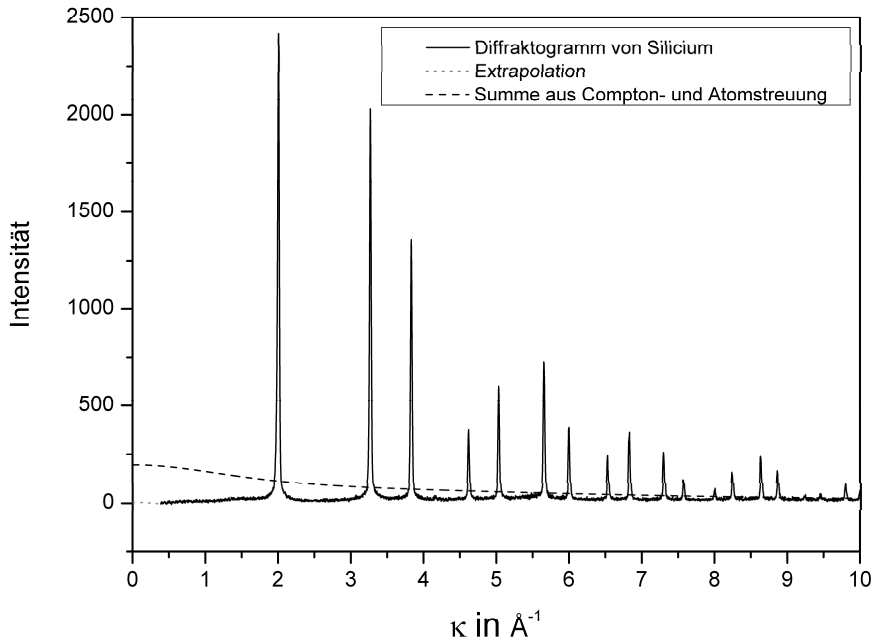


Abb. 4–8: Streuintensität vor der Normierung

Die Software stellt drei verschiedene Normierungsarten zur Verfügung, die Methode nach Krogh-Moe [17], die Methode „average“ und die Methode „least square“. Mit "normalize by average" wird die experimentelle Intensität so skaliert, dass der Mittelwert über den gesamten angezeigten κ -Bereich mit demjenigen der Summe aus Atomstreuung, Comptonstreuung und Hintergrund identisch ist. Dies entspricht der Methode der kleinsten Quadrate. Auch "normalize by least squares" funktioniert nach der Methode der kleinsten Quadrate, gleichzeitig wird jedoch ein konstanter Untergrund berechnet und ein entsprechender eingegebener Wert überschrieben. Für die Normierung nach Krogh-Moe muss aus den vorliegenden Angaben über Dichte und Zusammensetzung ein Wert für den ρ_{z^2} -Faktor berechnet werden (vgl. Kap. 2.3.2.4), und es müssen Werte für die mittleren Atomformfaktoren vorliegen. Hier wurde die Methode nach Krogh-Moe verwendet. Als Ergebnis des Normierungsvorganges erhält man dann nach Abzug der Atom- und Comptonstreuung die reduzierte Intensität (vgl. Kap. 2.3.3.1).

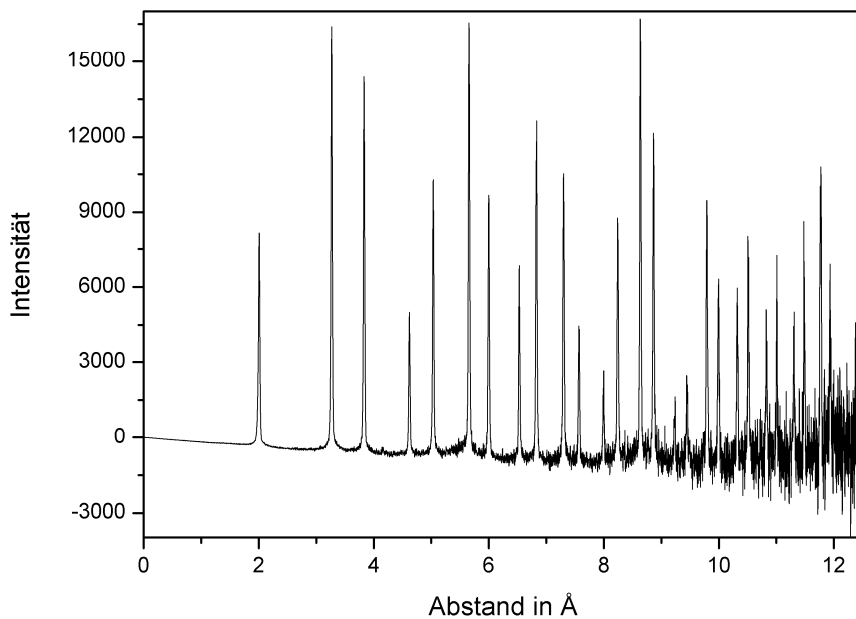


Abb. 4–9: Reduzierte Intensität

Diese reduzierte Intensität (Abb. 4–9) kann fouriertransformiert werden, dabei ist auf einen möglichst großen κ -Bereich zu achten. Die obere Integrationsgrenze kann frei gewählt werden, es ist aber sinnvoll, eine Nullstelle anzugeben. Als Ergebnis dieser Fouriertransformation erhält man die Paarverteilungsfunktion als Funktion des Teilchenabstandes. Die Kurve besitzt im Bereich $r < 1$ Å Abbrucheffekte, diese können vernachlässigt werden. Zu größeren Abständen hin oszilliert diese Kurve um den Wert eins (Abb. 4–10).

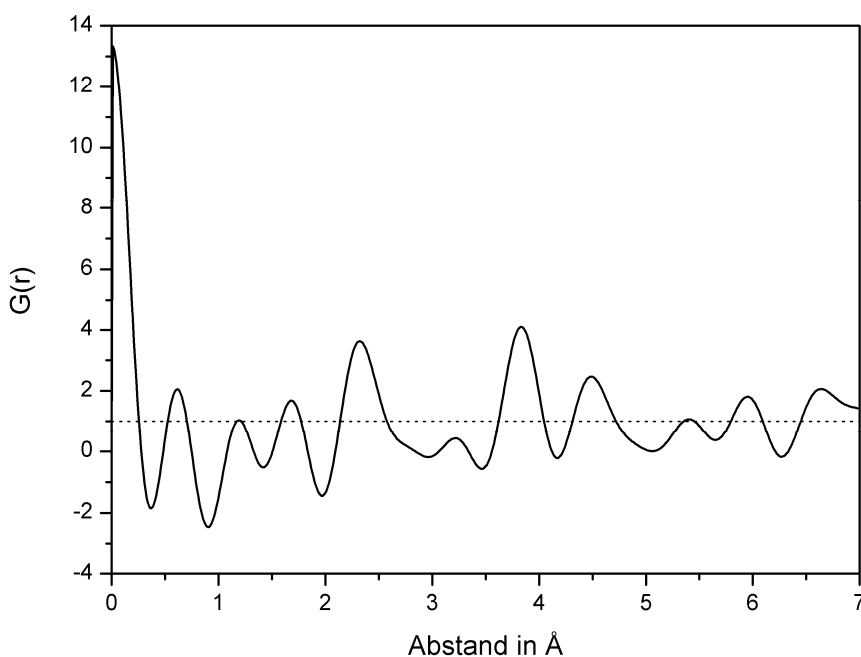


Abb. 4–10: Paarverteilungsfunktion von Silicium

An die Paarverteilungsfunktion kann eine theoretische Kurve angepasst werden (Abb. 4–11), aus deren Daten die Information über Koordinationszahlen und Atom-Atom-Abstände gewonnen werden. Jedem Peak wird ein Atompaar zugewiesen und der entsprechende Wichtungsfaktor angewählt. An jeden Peak wird eine Gaußfunktion angepasst. Seine Fläche korreliert mit der Koordinationszahl des Atompaars, die Position des Maximums mit dem Abstand der beiden betrachteten Atome. Die Summe dieser angefitteten Peaks ergibt dann die theoretische Kurve.

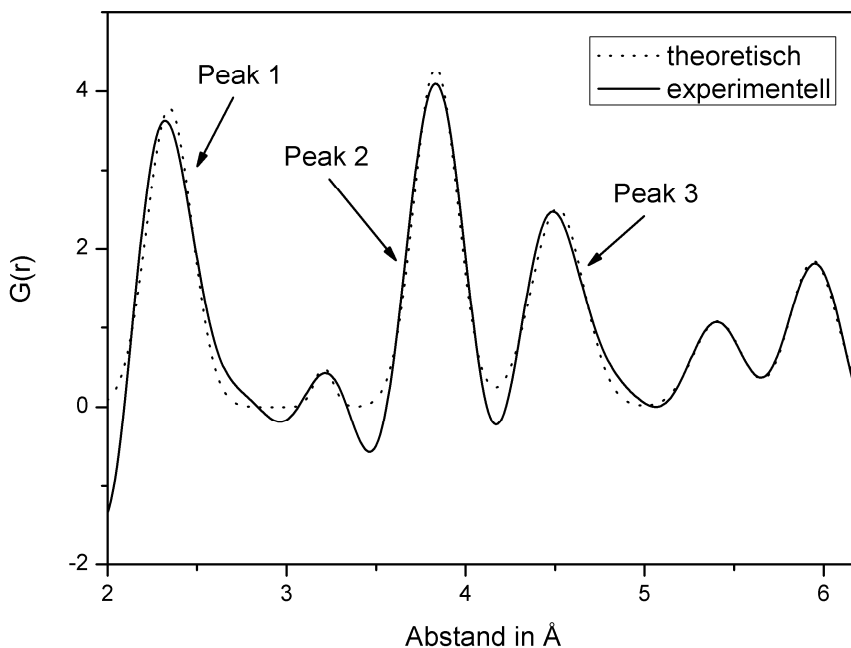


Abb. 4–11: Fit einer theoretischen Kurve an die experimentell ermittelte Kurve

Ein Blick auf die Struktur von Silicium zeigt, dass jedes Siliciumatom tetraedrisch von vier weiteren Siliciumatomen im Abstand von $2,35 \text{ \AA}$ umgeben ist. In der nächsten Schale folgen 12 Siliciumatome im Abstand von $3,84 \text{ \AA}$ und in der übernächsten wiederum 12 weitere Atome im Abstand von $4,52 \text{ \AA}$ [37].

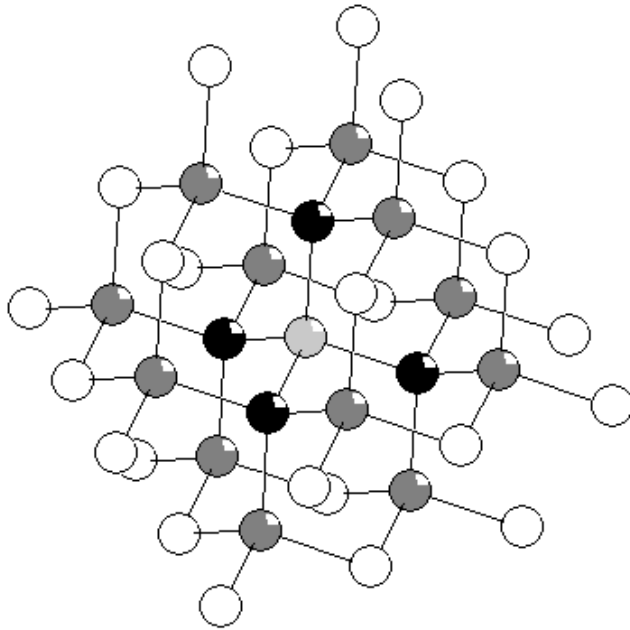


Abb. 4–12: Struktur von Silicium (Zentralatom: hellgrau, 1. Schale: schwarz, 2. Schale: dunkelgrau)

Vergleicht man die ermittelten Daten mit den Literaturwerten [37], so kann die Aussage gemacht werden, dass dieses Verfahren zumindest mit kristallinen Substanzen funktioniert. Die Abstände der Atompaaire weisen keine relevanten Fehler auf (bei Peak-Nr.1: 0,4 %, bei Peak-Nr.2 und Peak-Nr.3 jeweils 0,01 %). Allerdings weichen die Koordinationszahlen im Vergleich zu den Literaturdaten geringfügig ab, der Fehler ist aber mit maximal 2,5 % als sehr gering einzuschätzen (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Ergebnistabelle (siehe Abb. 4–11)

Peak-Nr.	Abstand (Lit.[37])	CN (Lit.[37])
1	2,36 Å (2,35)	4,1 (4)
2	3,84 Å (3,84)	12,1 (12)
3	4,52 Å (4,52)	11,7 (12)

4.3.1 Simulation der Paarverteilungsfunktion

Bei der Auswertung der Paarverteilungsfunktion mit der Software X-mas werden unter die experimentell ermittelte Kurve Gaußpeaks angefitet, um Atom-Atom-Abstände und Koordinationszahlen der untersuchten Substanzen zu erhalten. Dient der Fit jedoch dazu, die berechneten Größen mit Literaturwerten zu vergleichen, gibt es noch eine andere Möglichkeit. Mit der Software Discus [19] kann, ausgehend von bekannten Kristalldaten, also der Raumgruppe, der Zusammensetzung und den Positionen der einzelnen Atome, die Paarverteilungsfunktion dieser Substanz berechnet werden. Am Beispiel des kristallinen Siliciums kann mit den folgenden Literaturangaben die Paarverteilungsfunktion berechnet werden:

title	silicium					
spcgr	Fd-3m					
cell	5.4307	5.4307	5.4307	90.0	90.0	90.0
atoms	Si	0.00	0.00	0.00	0.54	

Abb. 4–13: Einlesedatensatz für Silicium [37]

Die mit dem Programm Discus berechnete Paarverteilungsfunktion kann genauso wie die experimentell ermittelte mit dem Programm X-mas hinsichtlich der Atomabstände und Koordinationszahlen ausgewertet werden. Sie muss lediglich davor durch den Faktor $4\pi r\rho$ dividiert und eins addiert werden, wobei mit ρ die mittlere Teilchendichte und mit r der Abstand bezeichnet ist.

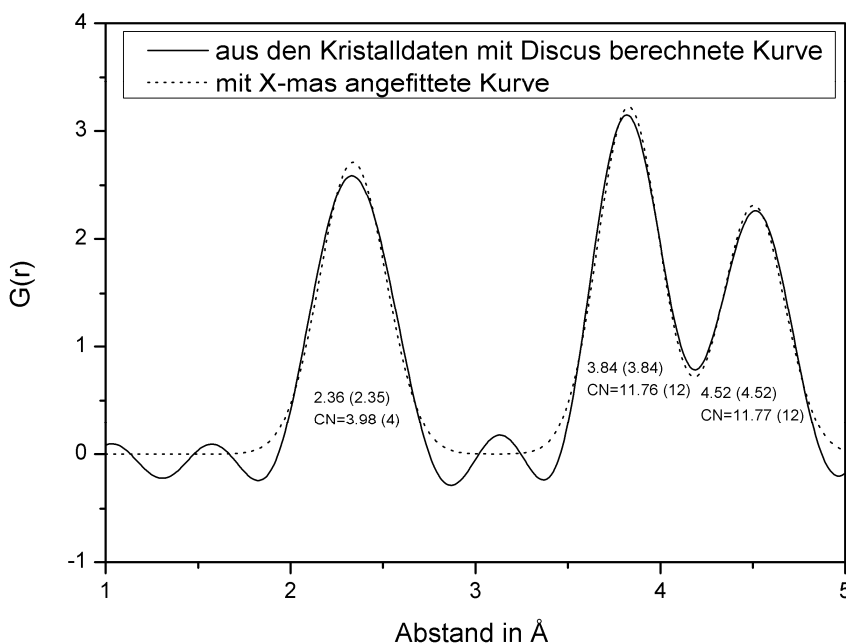


Abb. 4–14: Berechnete Paarverteilungsfunktion und deren Auswertung

4.3.2 Übertragung des Auswerteprozesses auf amorphe Strukturen (Glasstab)

Als amorphe Struktur wurde der Einfachheit halber ein massiver Stab aus Quarzglas verwendet. Das Pulverdiffraktogramm wurde mit Mo-K α -Strahlung über eine Zeit von 25 min im Winkelbereich von 5° bis 78° gemessen.

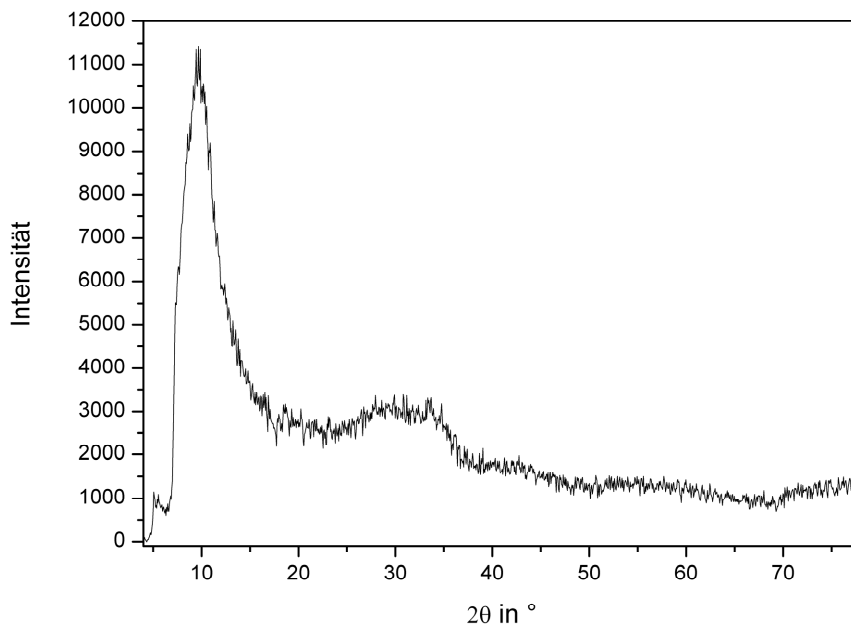


Abb. 4–15: Pulverdiffraktogramm eines massiven Quarzglasstabes

Dieses Pulverdiffraktogramm wurde, analog den Ausführungen in Kapitel 1.3, korrigiert, normiert und fouriertransformiert. Quarzglas besteht aus SiO₂. Im Bereich von 1 Å bis 4 Å müssten bei Siliciumdioxid fünf Peaks zu beobachten sein.

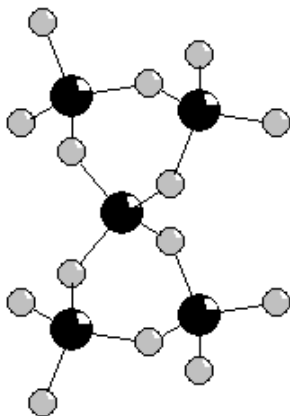


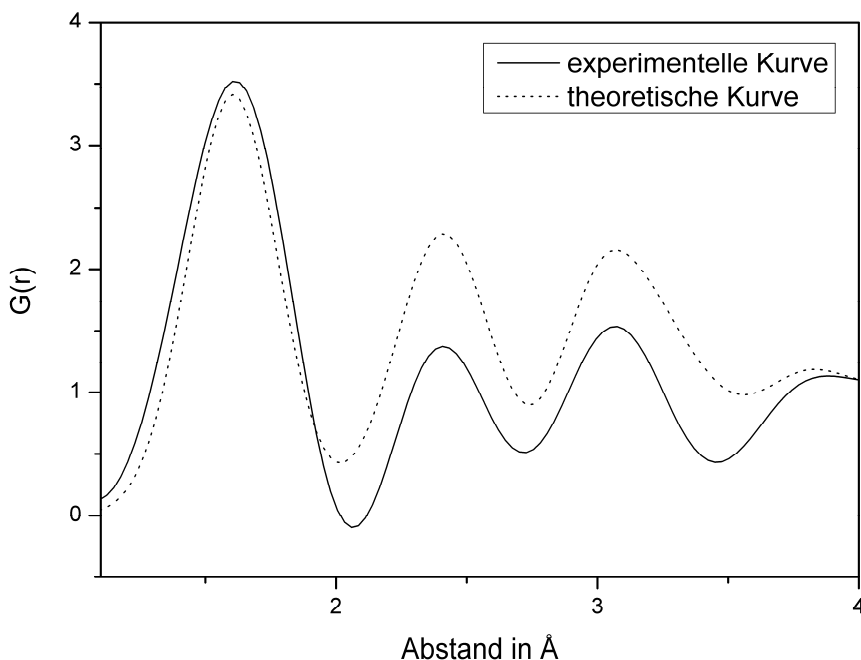
Abb. 4–16: Struktur von SiO₂ (Si: schwarz, O: grau) [38]

Tab. 4-3: Literaturdaten zu SiO₂ [38,39]

Zuordnung	Si – O	O – O	Si – Si	O – O	Si – O
Abstand [Å]	1,6	2,6	3,0	3,2	3,4
Koordinationszahl	2 (4)	6	4	4	3 (6)

Die Koordinationszahlen für heteroatomare Bindungen sind, je nachdem, welches Atom als Zentralatom und welches als Ligand definiert wird, unterschiedlich. So hat Silicium vier Nachbarmoleküle Sauerstoff, Sauerstoff aber nur zwei Nachbarmoleküle Silicium (Abb. 4–16) Dieser Effekt ist in Tab. 4-1 durch die Alternativnennung in Klammern kenntlich gemacht.

Die theoretische Kurve wurde unter Annahme der Literaturdaten für Abstände und Koordinationszahlen mit X-mas berechnet.

**Abb. 4–17: PDF und theoretische Kurve von amorphem SiO₂**

Aus der experimentell ermittelten Kurve lässt sich erkennen, dass der Peak bei 1,6 Å einer Si-O-Bindung zuzuordnen ist und er sowohl in der Position als auch in der Intensität sehr gut mit der theoretischen Kurve übereinstimmt. Ab einem Abstand von 2 Å jedoch liegt die experimentelle Kurve zu niedrig. Bei dem zweiten Peak, der einem O-O-Abstand zugeordnet ist, stimmt die Position des Peaks bei der experimentellen Kurve zwar noch sehr gut mit der theoretischen überein, die Intensität ist

jedoch wie auch bei den drei folgenden Peaks zu niedrig. Die drei Banden bei 3,0 Å (Si-Si), bei 3,2 Å (O-O) und bei 3,4 Å (Si-O) fallen aufgrund ihres geringen Abstandes zu einer breiten Bande zusammen. Auch hier zeigt die experimentelle Kurve, dass die Positionen der Peaks und der Verlauf der Kurve mit denen der theoretischen Kurve nahezu identisch sind, aber die Intensität wiederum zu niedrig ist.

Dies hat zur Folge, dass zwar die Atomabstände annähernd die korrekten Literaturdaten wiedergeben, aber bis auf den ersten Si-O-Abstand für die jeweiligen Atompaare zu geringe Koordinationszahlen erzielt werden.

Tab. 4-4: Ergebnisse des Fits (Abb. 4-18)

Zuordnung	Si – O	O – O	Si – Si	O – O	Si – O
Abstand [Å]	1,6	2,4	2,9	3,1	3,2
Koordinationszahl	2,2 (4,4)	3,1	2,8	2,0	3,1 (6,2)

Ein Grund für diese Diskrepanz konnte nicht ermittelt werden. Im Laufe der Auswertung kommt es zu einer Reihe von möglichen Ungenauigkeitsquellen und damit auch zu Veränderungen des Datensatzes. Auffällig jedoch ist, dass dies keinen Einfluss auf den Abstand des betrachteten Atompaars zu haben scheint, sondern nur auf dessen Koordinationszahl.

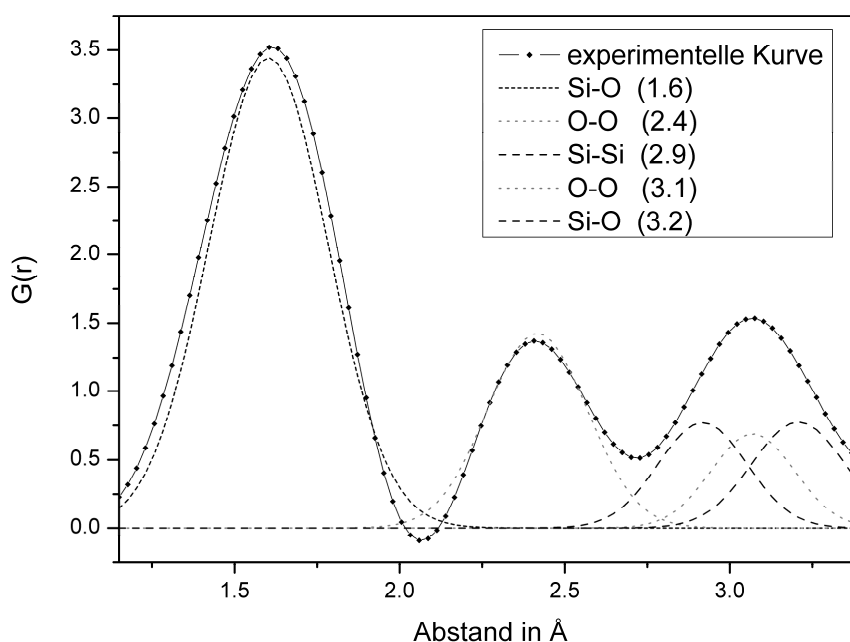


Abb. 4-18: Fit der einzelnen Peaks (SiO₂, Quarzglasstab)

4.4 Zusammenfassung

Die Hochtemperatureinheit der Stoe STADI P konnte nach vielen Schwierigkeiten wieder einsatzbereit gemacht werden. Die bei der Wiederinbetriebnahme aufgetretenen Probleme konnten gelöst werden. Auf Grund des Alters der Anlage ist aber jederzeit mit neu auftretenden Problemen zu rechnen. Durch die Überprüfung anhand der Phasenübergänge von Ammoniumnitrat und Silbersulfat konnte die korrekte Funktionsweise der Hochtemperatureinheit gezeigt werden. Es ist nun möglich, Phasenübergänge oder Calcinierungsprozesse bis ca. 1000 °C in-situ zu verfolgen.

Die Auswertung mittels der Software X-mas von U. Eberhardinger gelang mit der Testsubstanz, dem kristallinen Silicium, sehr gut. Bei der Auswertung konnten nahezu die Literaturwerte erreicht werden. Für amorphe Substanzen zeigte diese Auswertemethode jedoch Schwächen. Die ermittelten Koordinationszahlen lagen durchweg ein wenig zu niedrig. Die Atom-Atom-Abstände konnten jedoch korrekt ermittelt werden.

Mit der Software Discus war es des Weiteren möglich, die Paarverteilungsfunktionen von bekannten Kristallen zu simulieren und mit den experimentell ermittelten zu vergleichen.

5 Ergebnisse und Diskussion der Alkoxidproben

Tantalethoxid und Hafniumbutoxid sind zwei Übergangsmetallalkoxide, deren Verwendung als Ausgangssubstanzen für die Synthese von Nanopartikeln über den Sol-Gel-Prozess denkbar wäre. Daher sollen die beiden Ausgangssubstanzen grundlegend charakterisiert werden [40,41].

Dazu soll jeweils das reine Alkoxid in unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Aus den erhaltenen Raman-Spektren können Informationen über die Struktur der Metall-Sauerstoffschwingungen gewonnen werden. Durch Hydrolyse und anschließende Kondensation der Alkoxide entstehen Polykondensate. Um ihre Größe steuern zu können, werden die Alkoxide mit Liganden modifiziert, um die Zahl der hydrolyseempfindlichen Bindungen zu reduzieren bzw. die Hydrolysegeschwindigkeit herabzusetzen.

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Liganden handelte es sich um Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon und Maleinsäureanhydrid (Abb. 5–1). Die Untersuchung erfolgte jeweils in toluolischer und alkoholischer Lösung.

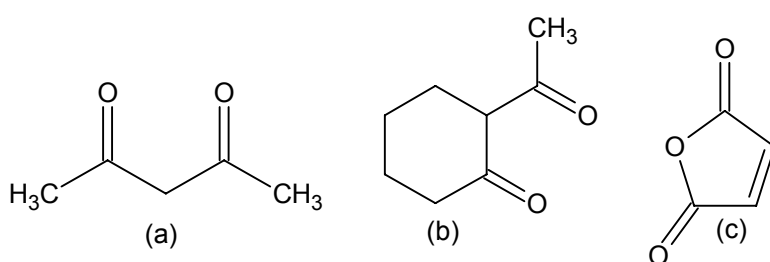


Abb. 5–1: Eingesetzte Liganden (a: Acetylaceton, b: 2-Acetylcyclohexanon, c: Maleinsäureanhydrid)

Hierbei war es von Interesse herauszufinden, ob und wie viele Äquivalente des Liganden koordinieren. Da die eingesetzten Liganden alle über Carbonylgruppen zur Koordination fähig sind, bot sich die Untersuchung mittels IR-Spektroskopie an. Des Weiteren wurde untersucht, ob das verwendete Lösungsmittel einen Einfluss auf das Hydrolyse- und Kondensationsverhalten der Alkoxide hat. Anschließend erfolgte die Untersuchung der dabei entstandenen Feststoffe.

5.1 Untersuchungen des Ausgangsstoffes Tantalhexoxid

Reines Tantalhexoxid besitzt im Raman-Spektrum eine Schwingung bei 588 cm^{-1} , die der Ta-O-Schwingung zugeordnet werden kann (Abb. 5–2) [42,43]. Die Position dieser Bande ist vom verwendeten Lösungsmittel unabhängig, es handelt sich hierbei aber um eine extrem verbreiterte Bande, die zusätzlich von anderen Banden überlagert wird. Es war nicht möglich, diese Ta-O-Schwingung als Ta-O-R- oder Ta-O-Ta-Schwingung zu identifizieren [44]. Dies bedeutet, dass aus den Raman-Spektren kein Rückschluss darauf gezogen werden kann, ob Tantalhexoxid als Monomer, Dimer oder gar Trimer vorliegt. Röntgenabsorptionsmessungen zeigten aber auf, dass vermutlich das Dimer gebildet wird [6].

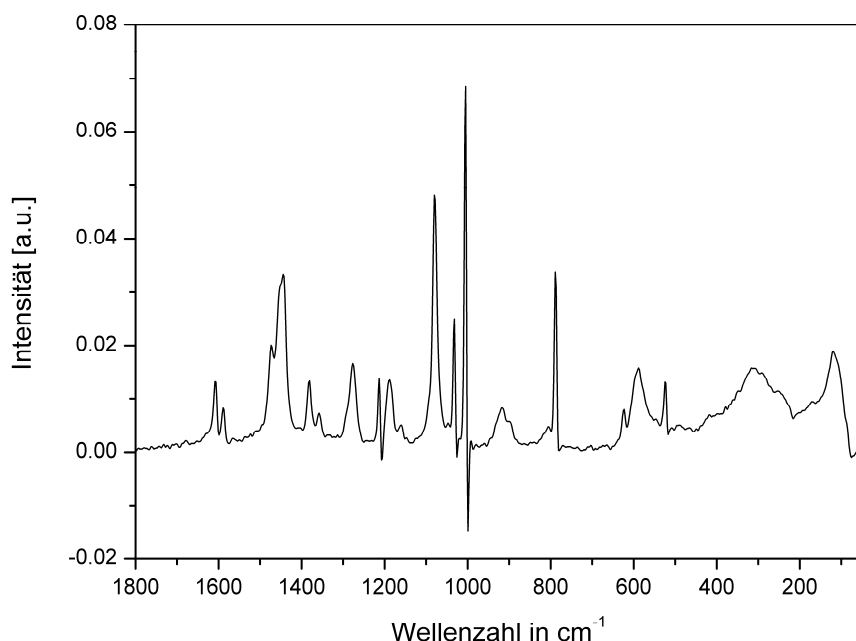


Abb. 5–2: Ta(OEt)₅, Differenzspektrum aus toluolischer Lösung

Tantalhexoxid ließ sich sowohl in Ethanol als auch in Toluol unter sofortiger Bildung eines weißen Niederschlages hydrolysieren. Nach einer mehrstündigen Calcinierung des gebildeten Feststoffes bei einer Temperatur von 1000 °C konnte dieser röntgenographisch als orthorhombisches Tantalpentoxid identifiziert werden. Die charakteristischen Reflexe bei Verwendung von Molybdänstrahlung liegen bei $10,5^\circ$, $13,0^\circ$, $16,7^\circ$ und $24,8^\circ$ (Abb. 5–3) [45,46].

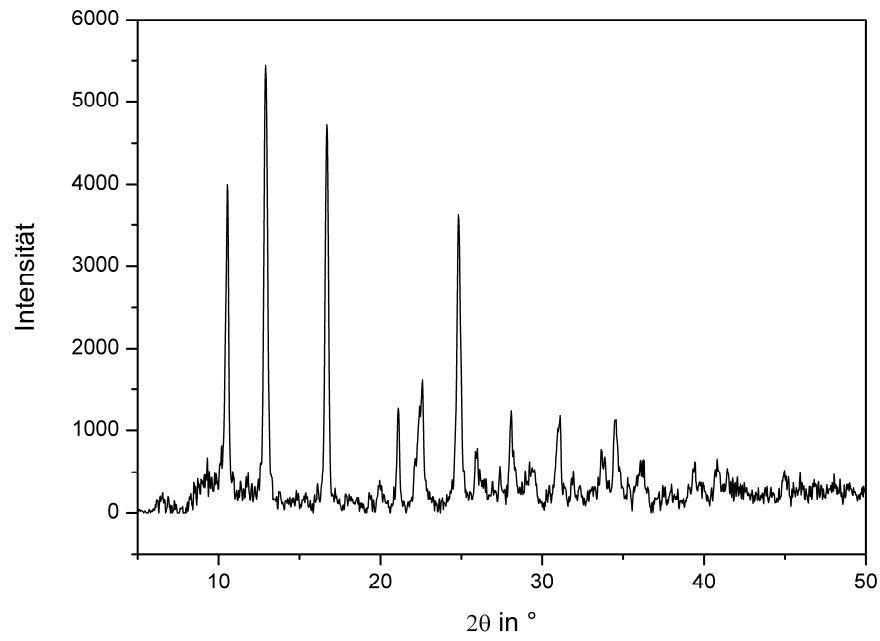


Abb. 5–3: Pulverdiffraktogramm von Tantalpentoxid

5.2 Modifizierung von Tantalhexoxid

Zur Modifizierung von Tantalhexoxid wurden drei verschiedene Liganden und zwei unterschiedliche Lösungsmittel verwendet. Als Liganden wurden Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon und Maleinsäureanhydrid ausgewählt, als Lösungsmittel wurden Toluol und Ethanol eingesetzt. Maleinsäureanhydrid ist nur in Alkohol löslich, deshalb konnte dieser Ligand nur in ethanolischer Lösung verwendet werden.

Mittels Raman-Spektroskopie können Metall-Sauerstoff-Schwingungen untersucht werden. Der Bereich der Metall-Sauerstoffschwingungen befindet sich, abhängig vom Metall, immer ungefähr zwischen 400 cm^{-1} und 700 cm^{-1} [47,48]. Um die Frage nach der Koordination des Liganden an das Metallatom beantworten zu können, wurden sowohl Raman- als auch IR-Spektroskopie eingesetzt.

Da alle untersuchten Liganden über Carbonylgruppen verfügen, über die sie die Koordination eingehen, kann dies mittels IR-Spektroskopie im Bereich zwischen 1400 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} verfolgt werden [49]. Ist eine zusätzliche Bande zu beobachten, so können über die Intensität bzw. über die Fläche unter dieser neuen Bande Rückschlüsse auf die Anzahl der Äquivalente des Liganden, die koordiniert haben, gezogen werden. Die Intensität der Ketobanden bei ca. 1700 cm^{-1} erlaubt ebenfalls Rückschlüsse auf die Anzahl der koordinierenden Äquivalente des Liganden.

Nach der Charakterisierung der flüssigen Proben erfolgte jeweils die Hydrolyse. Entstehen bei der Hydrolyse und der anschließenden Kondensation feste Produkte, so können diese mittels Differentialthermoanalyse und Pulverdiffraktometrie vor allem in Bezug auf die Kristallbildung in-situ während dieses Calcinierungsprozesses näher untersucht werden.

5.2.1 Untersuchungen der Tantaethoxid-Lösungen

Die Lösungen wurden mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Zur Aufnahme von IR-Spektren wurden von 0.25 M Lösungen, bezogen auf Tantaethoxid, hergestellt und mit unterschiedlicher Anzahl von Äquivalenten des Liganden versetzt. Die Ramanaufnahmen entstanden aus 0.5 M Lösungen.

5.2.2 Modifizierung mit Acetylaceton (AcAc)

In den Raman-Spektren des mit Acetylaceton modifizierten Tantaethoxids in toluolischer Lösung kann eine zusätzliche Bande bei 434 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Bande ist weder im Toluolspektrum noch im Acetylacetonspektrum vorhanden. Sie kann einer asymmetrischen Ta-O-Streckschwingung in Verbindung mit einer C-C-O-Schwingung des Acetylacetons zugeordnet werden [50]. Aufgrund des Vorhandenseins dieser Bande kann auf eine Koordination von Acetylaceton an Tantal geschlossen werden. Die Intensität dieser Bande steigt mit der Zugabe eines halben Äquivalentes über ein Äquivalent bis zu zweien kontinuierlich an. Ab der Zugabe von zwei Äquivalenten Acetylaceton ändert sich die Intensität nicht mehr (Abb. 5–4, Abb. 5–5), dies bedeutet, dass zwei Äquivalente Acetylaceton an das Tantalatom koordiniert haben.

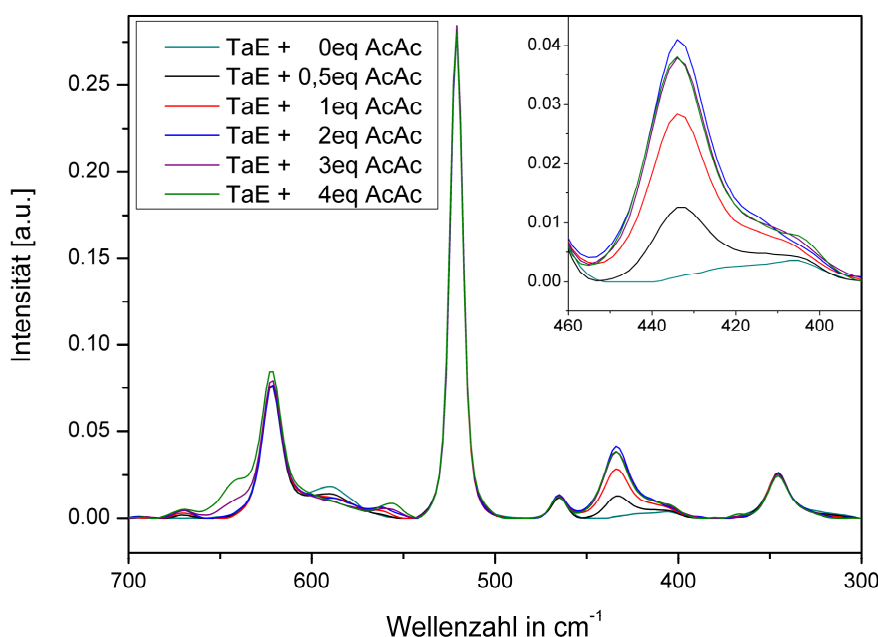


Abb. 5–4: Raman-Spektren des mit AcAc modifizierten Tantaethoxids in Toluol

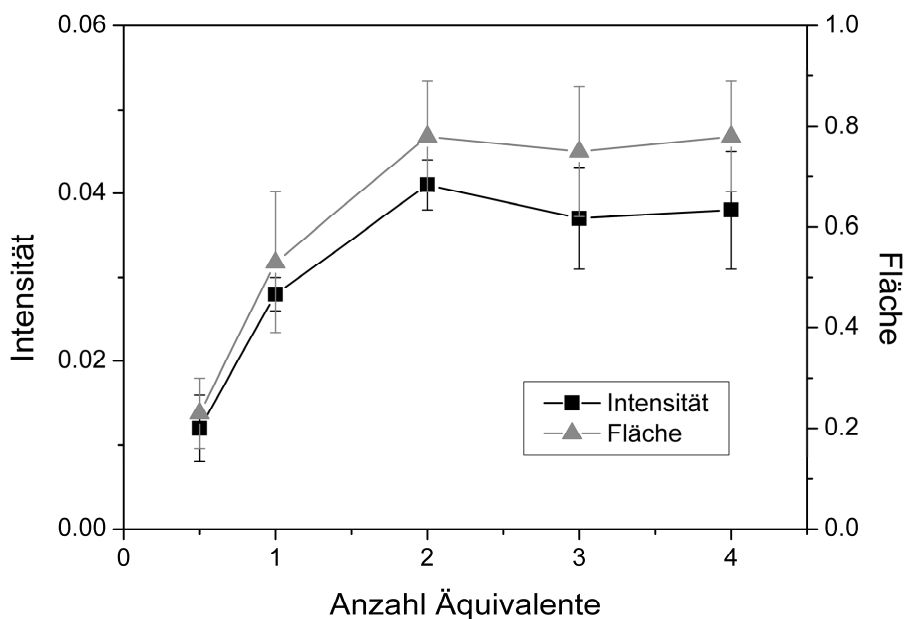


Abb. 5-5: Auswertung der Bande bei 434 cm^{-1} der Raman-Spektren

Auch die aufgenommenen IR-Spektren bestätigen diese Annahme der Koordination, da sich bei 1531 cm^{-1} eine zusätzliche Bande befindet. Diese Bande ist weder im Lösungsmittelspektrum noch im Ligandenspektrum zu erkennen und stammt auch nicht vom reinen Alkoxid. Deshalb kann sie als Indiz für eine Koordination angesehen werden. Sie ist einer Überlagerung aus C=O und C=C Streckschwingungen zuzuordnen [50,51]. Die Intensität dieser Bande nimmt bis zur Zugabe von zwei Äquivalenten kontinuierlich zu und bleibt dann nahezu konstant (Abb. 5-6, Abb. 5-7).

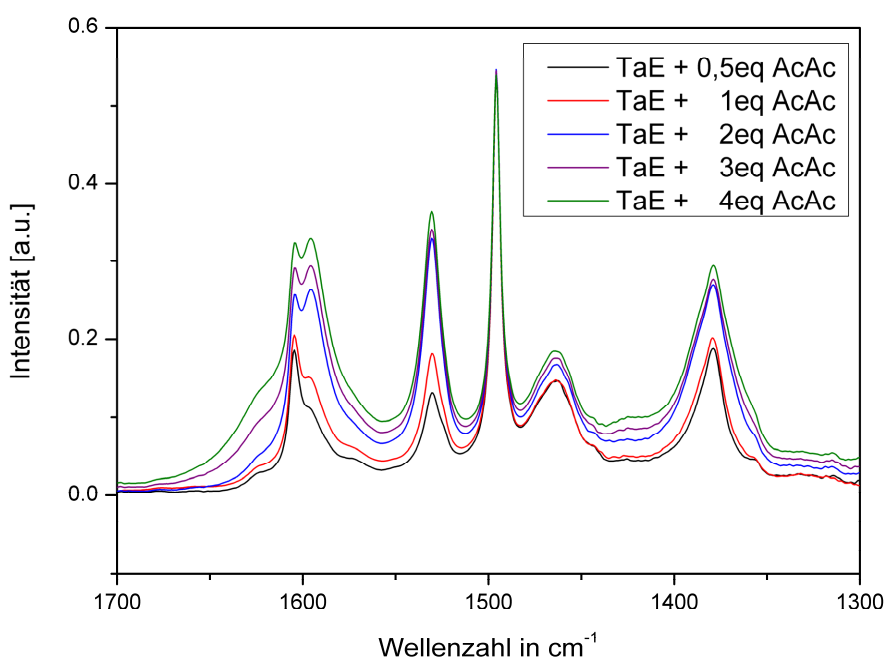


Abb. 5-6: IR-Spektren des mit AcAc modifizierten Tantalothoxids in Toluol

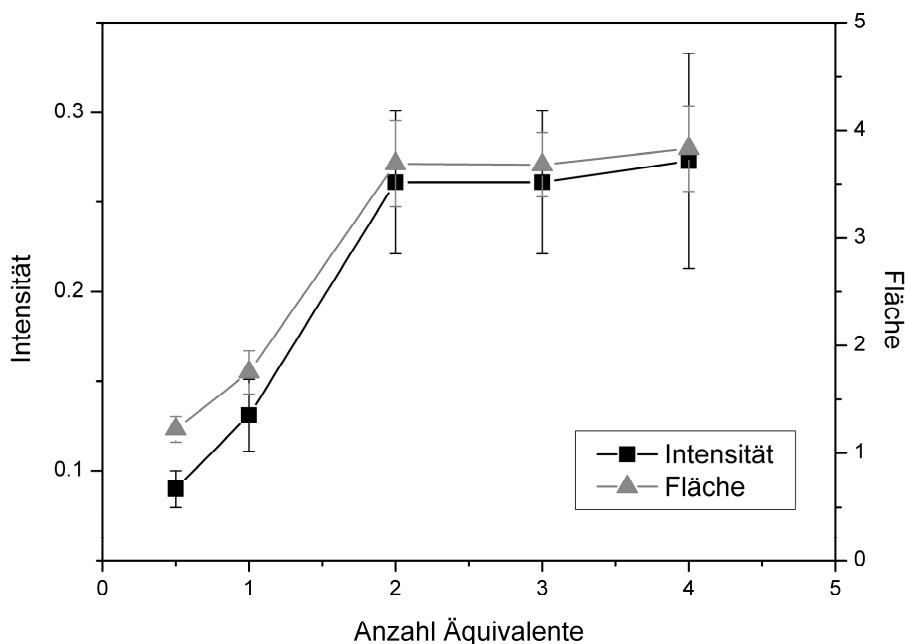


Abb. 5–7: Auswertung der Bande bei 1531 cm^{-1} der IR-Spektren

Folglich kann festgehalten werden, dass sowohl die Auswertung der Raman- als auch der IR-Spektren den Schluss nahe legen, dass zwei Äquivalente Acetylaceton an das Tantalhydroxid koordiniert haben. Bei diesem Liganden handelt es sich um einen bidentalen Liganden, d.h. er hat die Möglichkeit mit einem oder zwei Carbonylsauerstoffatomen eine Koordination einzugehen. Die Auswertung der erhaltenen Spektren lässt keine Klärung dieser Frage zu.

In ethanolischer Lösung kann im Raman-Spektrum bei 588 cm^{-1} die Ta-O-Bande beobachtet werden [42,43], deren Intensität bei Zugabe von ein bis vier Äquivalenten immer konstant bleibt. Dies bedeutet, dass vermutlich nur ein Äquivalent Acetylaceton an das Tantalhydroxid koordiniert hat [44]. Auch die Auswertung der IR-Spektren spricht für diese Annahme, da eine zusätzliche Bande bei 1533 cm^{-1} erscheint. Dies kann als ein Anzeichen für eine stattgefundene Koordination gewertet werden. Da die Intensität dieser Bande nur bis zur Zugabe eines Äquivalents zunimmt und danach konstant bleibt, lässt dies ebenfalls den Schluss zu, dass nur ein Äquivalent Acetylaceton koordiniert hat [44].

Die Proben mit Tantal als Zentralatom ließen sich unabhängig von der Anzahl der zugegebenen Äquivalente Acetylaceton unter Feststoffbildung hydrolysieren. Die

entstandenen Feststoffe konnten mittels Differentialthermoanalyse und Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden.

5.2.3 Modifizierung mit 2-Acetylcyclohexanon (Ach)

Bei der Modifizierung mit Acetylcyclohexanon liegen die Dinge anders. In den IR-Spektren sind keine neuen Banden und auch keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu den Spektren der reinen Liganden und des reinen Alkoxides zu beobachten (Abb. 5–8). Dies bedeutet, dass die IR-Spektren ohne Aussagekraft bezüglich der Frage nach einer möglichen Koordination sind und keine quantitative Einschätzung ermöglichen.

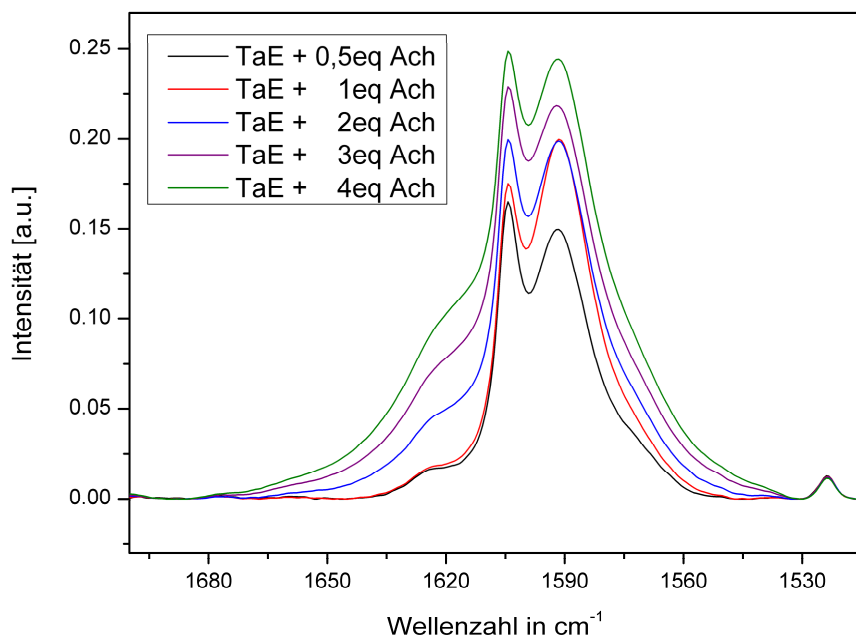


Abb. 5–8: IR-Spektren des mit Ach modifizierten Tantaethoxids in Toluol

Sowohl mit Ethanol als auch mit Toluol als Lösungsmittel wurden Raman-Spektren aufgenommen. In den Ethanol-Spektren kann die Bande der Ta-O-Schwingung bei 588 cm^{-1} erkannt werden, und bei 392 cm^{-1} und 706 cm^{-1} lassen sich zusätzliche Banden beobachten (Abb. 5–9). Die Bande des freien Acetylcyclohexanons bei 679 cm^{-1} [52] ist bei der Zugabe eines Äquivalents Acetylcyclohexanon nicht vorhanden, ihre Intensität steigt aber ab der Zugabe von zwei Äquivalenten des Liganden linear an (Abb. 5–10). Dies bedeutet, dass bei der Zugabe eines Äquivalents des Liganden kein freies Acetylcyclohexanon in der Reaktionsmischung vorliegt, folglich muss es koordiniert haben. Ab der Zugabe von zwei Äquivalenten

liegt wieder Acetylcyclohexanon als freier Ligand vor. Auch die nahezu identische Intensität der neuen Banden spricht für die Koordination eines Äquivalents 2-Acetylcyclohexanon an das Tantalatom.

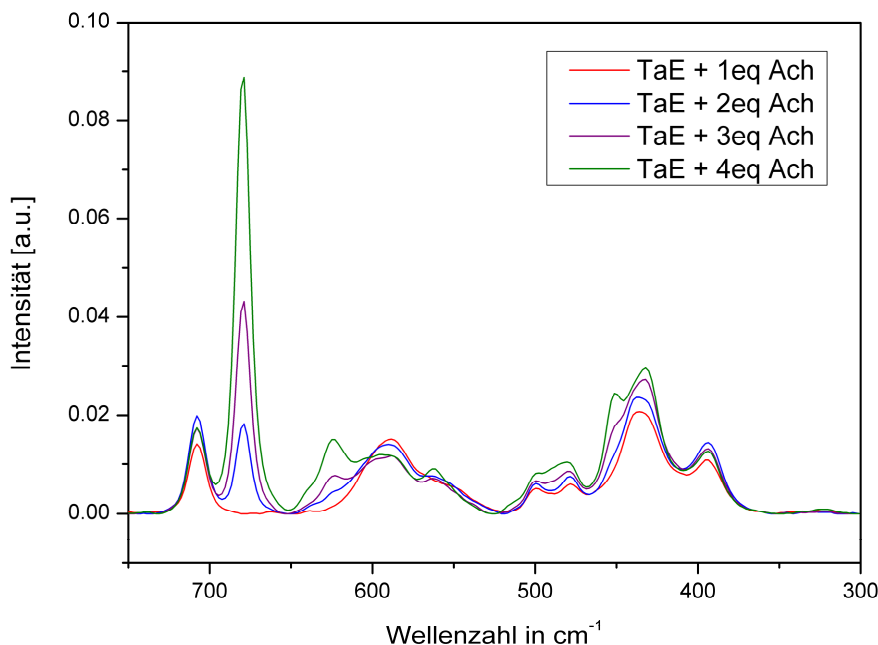


Abb. 5–9: Raman-Spektren des mit Ach modifizierten Tantaethoxids in Ethanol

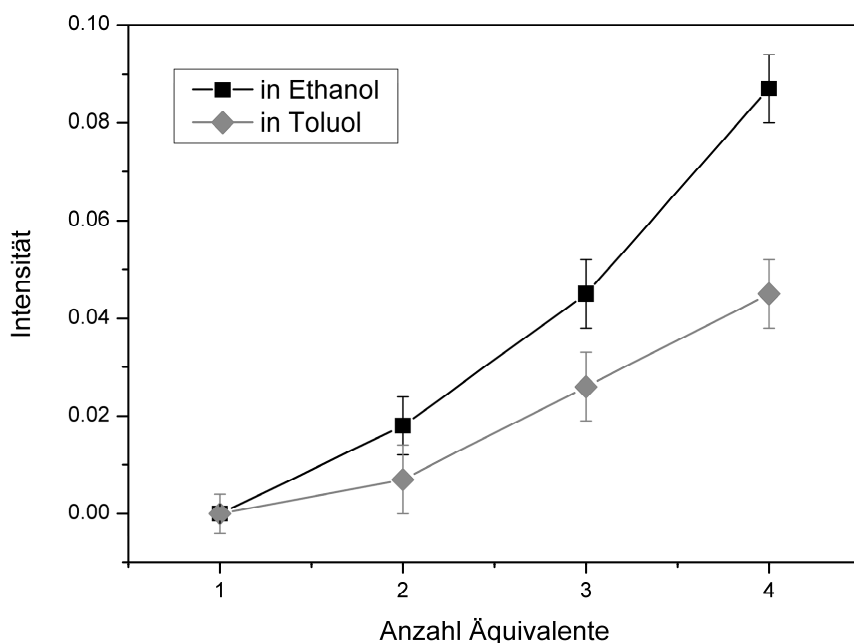


Abb. 5–10: Auswertung der Banden bei 679 cm^{-1} der Raman-Spektren

In Toluol können dieselben neuen Banden bei 392 cm^{-1} und 706 cm^{-1} beobachtet werden (Abb. 5–11). Auch hier kommt im Spektrum mit einem Äquivalent die Bande des freien Acetylcyclohexanons bei 679 cm^{-1} nicht vor. Bei der Zugabe von zwei

Äquivalenten ist eine Bande mit sehr niedriger Intensität zu beobachten. Ab drei Äquivalenten nimmt die Intensität wieder kontinuierlich zu. Ebenso ist zu bemerken, dass die Intensität der neuen Bande bei der Zugabe von zwei bis vier Äquivalenten ungefähr gleich groß ist. Die gleiche Intensität der Bande bei 706 cm^{-1} bei der Zugabe von zwei bis vier Äquivalenten spricht für die Koordination von zwei Äquivalenten, die Intensitäten der Bande bei 679 cm^{-1} lassen alle Möglichkeiten einer Koordination von ein bis zwei Äquivalenten Acetylcyclohexanon in toluolischer Lösung zu.

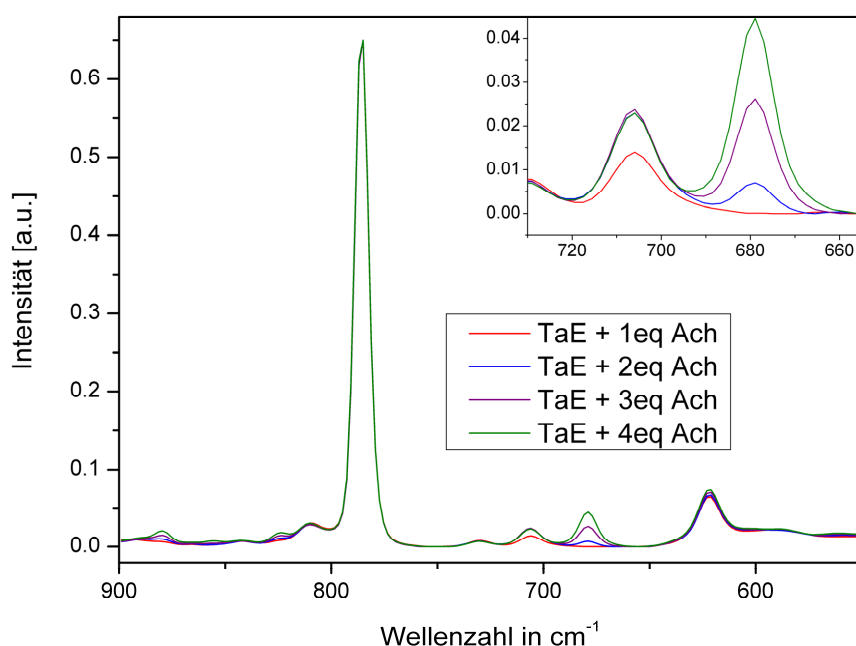


Abb. 5–11: Raman-Spektren des mit Ach modifizierten Tantaethoxids in Toluol

2-Acetylcyclohexanon liegt bei Raumtemperatur fast vollständig in der Enolform vor [53], dies bedeutet, dass das Molekül trotz des vorhandenen Sechsrings, ähnlich dem Acetylaceton, eine planare 1,3-Dicarbo-enolat-Gruppe aufweist. Der Sechsring beeinflusst aber die Schwingungen derart, dass die Bande der Koordination im Gegensatz zum Acetylaceton nicht mehr IR-aktiv ist. Dass eine Koordination stattfindet, wird durch die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie deutlich gemacht.

Die Proben bildeten, unabhängig vom Lösungsmittel, bei der Hydrolyse keine Feststoffe aus. Aus diesem Grund konnte auch in der weiteren Auswertung mit den Methoden der Differentialthermoanalyse und der Pulverdiffraktometrie nicht mehr auf die Modifizierung des Tantaethoxids mit Acetylcyclohexanon eingegangen werden.

5.2.4 Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

Aus den Raman-Spektren des mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Tantaletoxids können anhand der Metall-Sauerstoffschwingungen keine Erkenntnisse gewonnen werden (Abb. 5–12). Die C=C- und C=O-Schwingungen von Maleinsäureanhydrid liegen laut Literaturangaben bei 1856 cm^{-1} , 1796 cm^{-1} , 1786 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} [54]. Die in den Spektren Abb. 5–12 und Abb. 5–14 beobachteten Banden des in Ethanol gelösten Maleinsäureanhydrids liegen aber bei 1730 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} und können dem Diethylester der Maleinsäure zugeordnet werden [55]. Folglich ist davon auszugehen, dass Maleinsäureanhydrid zuerst mit Ethanol den Ester bildet und anschließend dann der Ester an das Tantalatom koordiniert.

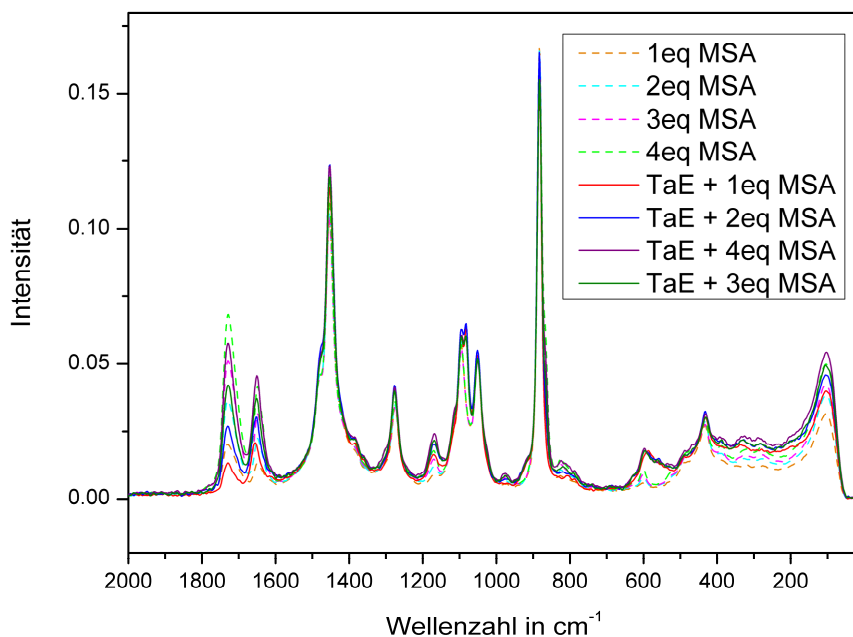


Abb. 5–12: Raman-Spektren des mit MSA modifizierten Tantaletoxids

Die Auswertung erfolgte im Bereich der Ketobanden bei 1800 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} . Die Ketobanden sind nur bei der freien Form des Liganden zu beobachten, da die Koordination mit der Enolform erfolgt. Die Intensitäten und Flächen dieser Ketobanden in den Spektren der Liganden mit und ohne Zusatz von Alkoxid wurden miteinander verglichen. Aus den Intensitäten bzw. den Flächen der Ketobanden des Liganden in den Lösungen ohne Tantaletoxid wurden Eichgeraden erstellt. Die Werte der Intensitäten bzw. der Flächen der Ketobanden aus den Spektren mit Zusatz von Tantaletoxid wurden in die Gleichung der jeweiligen Eichgerade ein-

gesetzt. Daraus ließen sich Schlüsse darauf ziehen, wie viele Äquivalente des Liganden noch frei in der Lösung vorlagen. Die Differenz zu der eingesetzten Menge des Liganden lieferte dann die Anzahl der Äquivalente des Liganden, die koordiniert haben. Bei dieser Auswertung wurden für die Anzahl der koordinierten Äquivalente Werte zwischen 0.5 und 1.0 ermittelt (Tab. 5-1, Abb. 5–13).

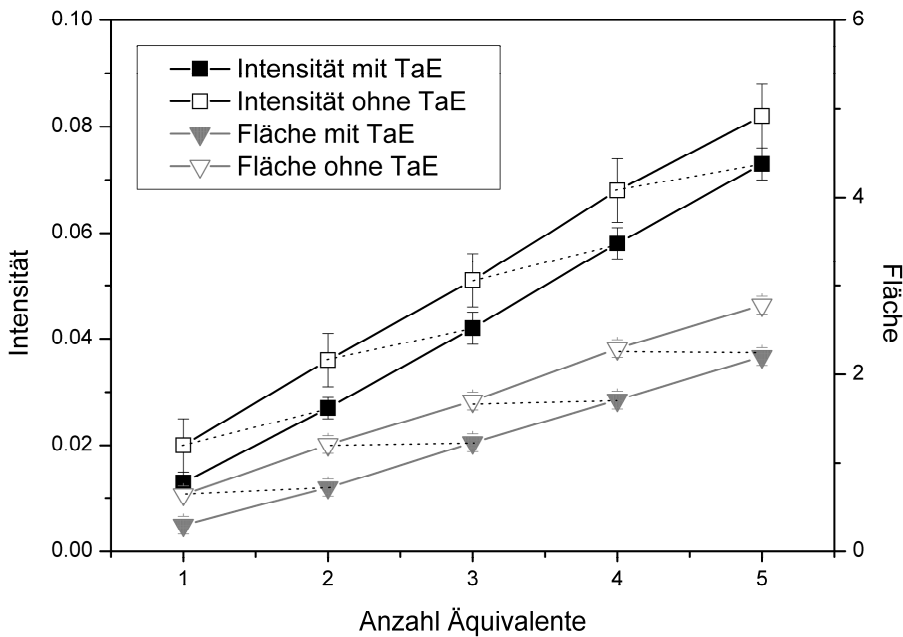


Abb. 5–13: Auswertung der Ketobanden der Raman-Spektren

Äquivalente (MSA) eingesetzt	Intensität (Ketobande 1730 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden	Fläche (Ketobande 1730 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden
1	0.013	0.54	0.46	0.29	0.33	0.67
2	0.027	1.44	0.56	0.72	1.13	0.87
3	0.042	2.34	0.66	1.23	2.08	0.92
4	0.058	3.42	0.58	1.71	2.97	1.03

Tab. 5-1: Auswertung der Raman-Spektren von mit MSA modifiziertem Tantaethoxid

Mit Hilfe der IR-Spektren kann zumindest die grundsätzliche Frage, ob Koordination stattgefunden hat, durch zwei neue Banden bei 1564 cm⁻¹ und 1592 cm⁻¹ positiv beantwortet werden (Abb. 5–14). Bei der den Raman-Spektren analogen Auswertung (Abb. 5–15) liegt die errechnete Anzahl der koordinierenden Äquivalente höher, nämlich bei ungefähr einem Äquivalent bis maximal 1,3 Äquivalente (Tab. 5-2). Die Intensität der Bande des Spektrums mit Tantaethoxid und zwei Äquivalenten Malein-

säureanhydrid entspricht ungefähr der Intensität der Bande des Spektrums mit einem Äquivalent Maleinsäureanhydrid ohne Tantaethoxid. Dies bedeutet, dass bei der Zugabe von zwei Äquivalenten eines koordiniert und eines frei in der Reaktionsmischung vorliegt.

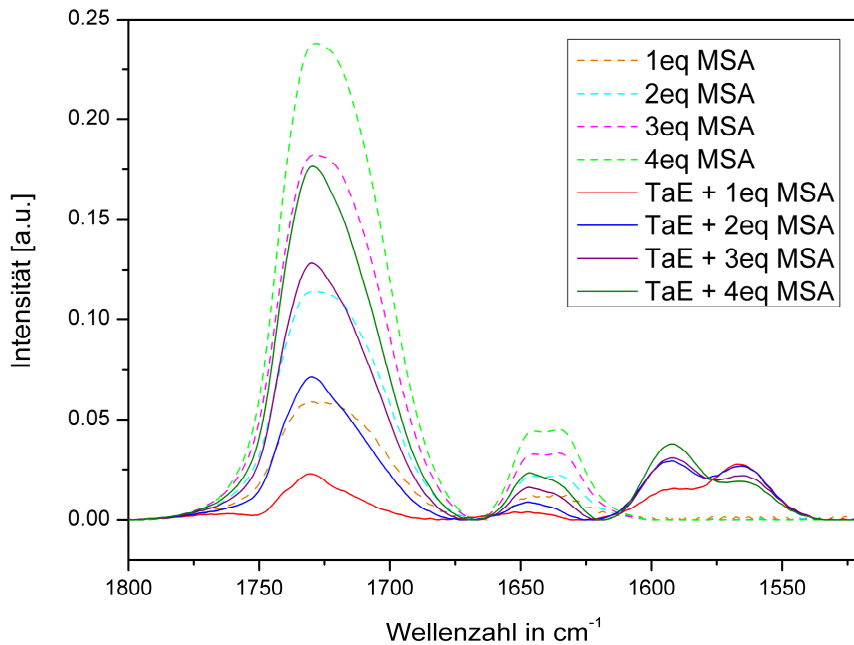


Abb. 5–14: IR-Spektren des mit MSA modifizierten Tantaethoxids

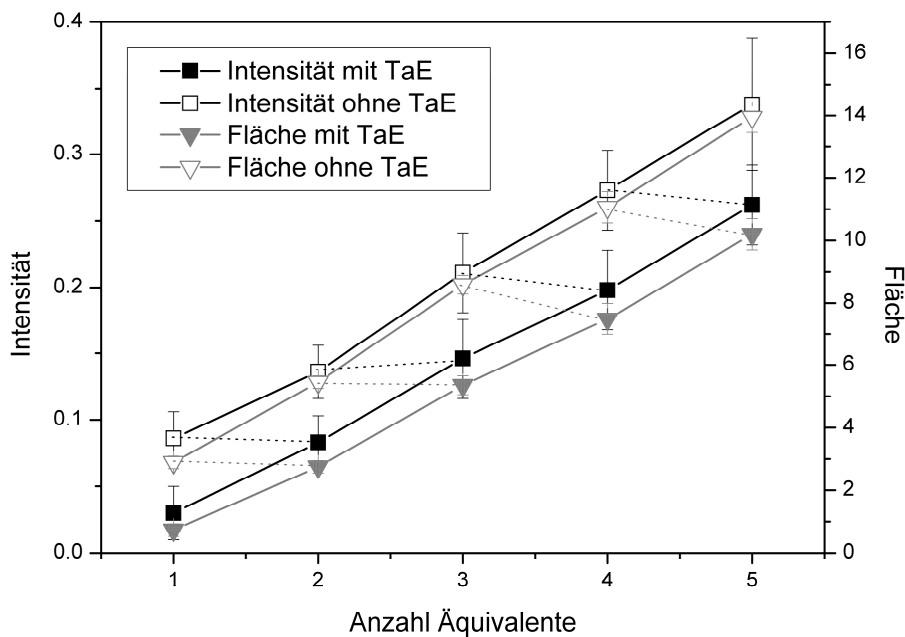


Abb. 5–15: Auswertung der Bande bei 1730 cm^{-1} der IR-Spektren

Äquivalente (MSA) eingesetzt	Intensität (Ketobande 1730 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden	Fläche (Ketobande 1730 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden
1	0.030	-0.06	1.06	0.73	0.24	0.76
2	0.083	0.86	1.14	2.75	0.97	1.03
3	0.146	1.94	1.06	5.35	1.90	1.10
4	0.198	2.84	1.16	7.49	2.68	1.32

Tab. 5-2: Auswertung der IR-Spektren von mit MSA modifiziertem Tantalothoxid

Da bei der Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid im Gegensatz zur Modifizierung mit Acetylaceton zwei zusätzliche Banden in den IR-Spektren zu erkennen sind, lässt dies den Schluss zu, dass durch die Koordination von Maleinsäurediethylester zwei verschiedenartige Carbonyl- bzw. Carbonylatgruppen entstehen. In freier Form sind die beiden Carbonylgruppen der Maleinsäure chemisch nicht unterscheidbar. Für die Ausbildung einer Doppelbande im Gegensatz zur Einzelbande, die bei Koordination von Acetylaceton zu beobachten ist, sind zwei Erklärungsansätze möglich. Entweder könnte die Doppelbande dadurch entstehen, dass nur eine Carbonylatgruppe an das Tantalatom koordiniert oder dadurch, dass bei der bidentalen Koordination von Maleinsäurediethylester an das Tantalatom ein Siebenring entsteht und nicht wie bei der Koordination von Acetylaceton ein Sechsring. Beide Möglichkeiten würden die Geometrie des Moleküls und die Elektronenverteilung beeinflussen.

Die Proben mit Tantalothoxid als Zentralatom ließen sich unabhängig von der Anzahl der zugegebenen Äquivalente Maleinsäureanhydrid hydrolysieren, folglich konnten die entstandenen Feststoffe charakterisiert werden.

5.3 Untersuchung der Feststoffe mittels Thermogravimetrie

Von den bei der Hydrolyse der modifizierten und unmodifizierten Tantal-ethoxidproben gebildeten Feststoffen wurden jeweils kombinierte DSC- und TG-Kurven aufgenommen. Dabei wurde von 30 °C bis 1100 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute geheizt.

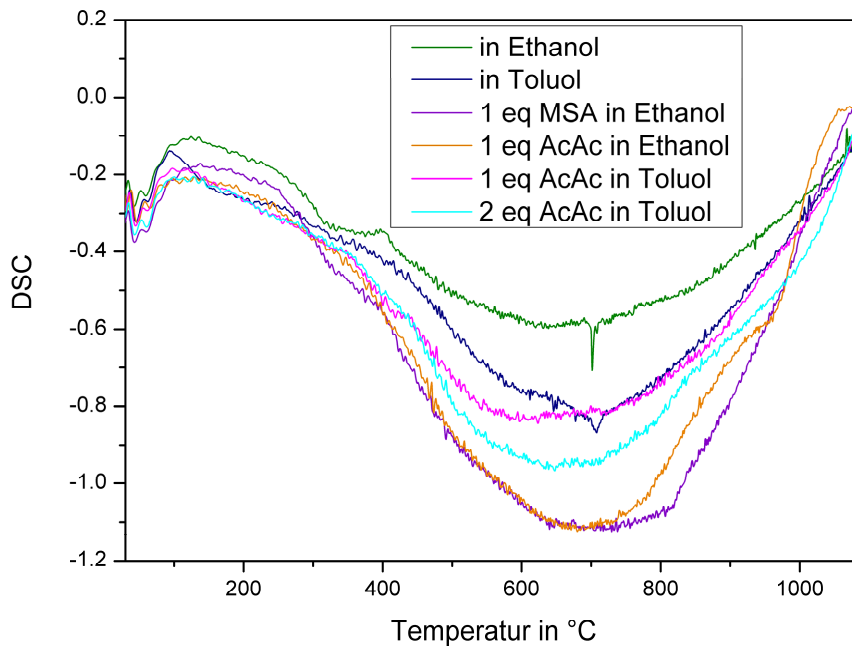


Abb. 5–16: DSC-Kurven der Tantalproben

Bei den unmodifizierten Proben sieht man in den DSC-Kurven (Abb. 5–16) eine kleine Bande bei ca. 700 °C. Dieser Wert entspricht ziemlich genau der Temperatur, ab der im Pulverdiffraktogramm eine teilkristalline Struktur zu erkennen ist. Bei den modifizierten Proben ist keine solche Bande zu erkennen. In ethanolischer Lösung mit Zugabe eines Äquivalents des Liganden liegen die Kurven fast genau übereinander. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, dass die Art des Liganden für den Calciniervorgang eine eher untergeordnete Rolle spielt. Für die unmodifizierten Alkoxide liegt die Kurve immer höher als für die modifizierten. Dies bedeutet, dass die Calciniervorgangsenthalpie für die Calciniervorgang vom modifizierten Alkoxiden größer ist als die für das unmodifizierte Alkoxid. Des Weiteren steigt die Calciniervorgangsenthalpie in Abhängigkeit vom Lösungsmittel mit der Anzahl der koordinierenden Äquivalente des Liganden. In toluolischer Lösung mit Zugabe eines Äquivalents Acetylaceton liegen die Werte der DSC-Kurve über der mit zwei Äquivalenten.

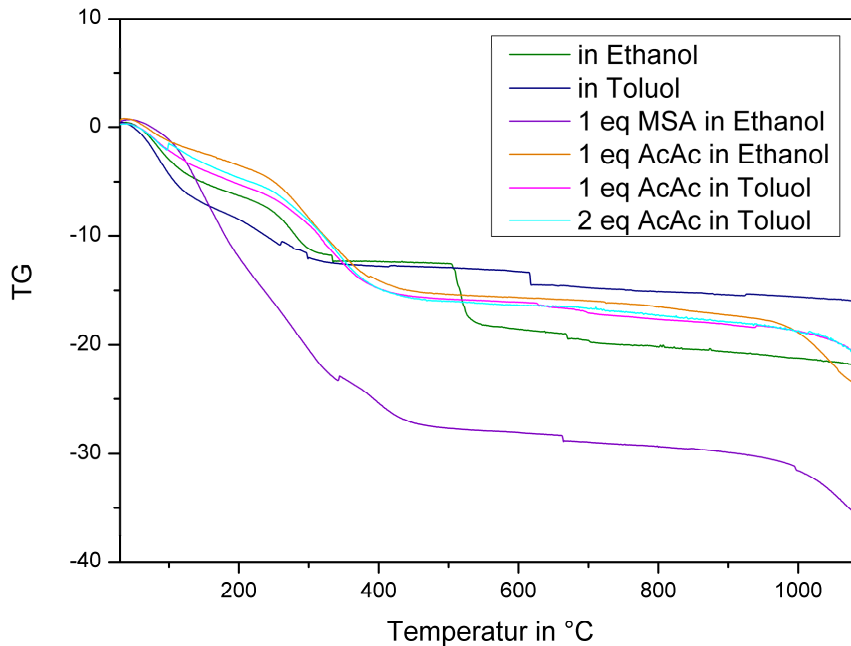


Abb. 5–17: TG-Kurven der Tantalproben

In den TG-Kurven (Abb. 5–17) ist zu beobachten, dass die Probe, die mit Maleinsäureanhydrid modifiziert wurde, am meisten Masse verliert. Die Kurven der modifizierten Proben knicken gegen 1000 °C leicht nach unten ab, während die Kurven der unmodifizierten Proben kontinuierlich gerade weiter gehen. Die Stufen in den Kurven können zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden. Aufgrund der nicht exakten Reproduzierbarkeit dieser Kurven wurde auf eine detailliertere Auswertung verzichtet. Der Massenverlust ist auf das Verdampfen bzw. Zersetzen der Ethoxyliganden und bei den modifizierten Proben auch auf das Zersetzen der Liganden Maleinsäureanhydrid und Acetylaceton zurückzuführen. Der größere Massenverlust bei der mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Probe kann dadurch erklärt werden, dass Maleinsäureanhydrid mit Ethanol zu Maleinsäurediethylester reagiert hat. Acetylaceton hat eine molare Masse von 100,1 g/mol. Im Vergleich dazu besitzt Maleinsäurediethylester mit 172,2 g/mol eine größere molare Masse. Dies bedeutet, dass der Massenanteil des Liganden bei Maleinsäureanhydrid größer war als bei Acetylaceton und damit auch der Massenverlust.

5.4 Untersuchung der Feststoffe mittels Röntgenbeugung

Von den gebildeten Feststoffen wurde die Calciniertung in-situ mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu wurde über die Software ein Programm eingegeben, das die Dauer und den Temperaturverlauf bei der Messung regelt. Die Proben wurden zwischen 600 °C und 1000 °C in 100 °C-Schritten gemessen (Abb. 5–18). Die Messungen erfolgten mit Mo-K α -Strahlung über eine Dauer von jeweils 25 min pro Temperaturstufe. Vor der Messung wurde jeweils 1 h die Temperatur der nächsten Messung gehalten, um die Probe vorzutemperieren.

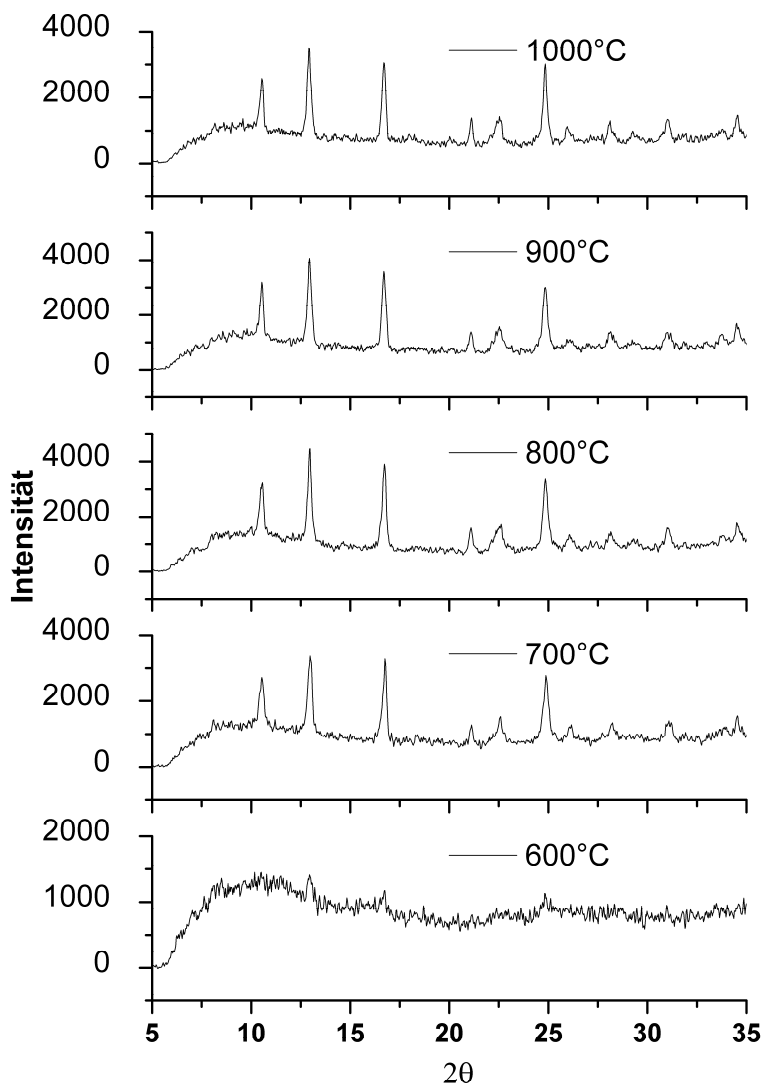


Abb. 5–18: Verlauf der Calciniertung (Ta + 1eq AcAc in Toluol)

Die Proben waren bis zu einer Temperatur von ca. 600 °C auf Grund der noch vorhandenen organischen Bestandteile schwarz. Ab 700 °C waren die organischen Bestandteile vollständig umgesetzt, und der Kristallisationsprozess hatte eingesetzt. In den Pulverdiffraktogrammen sind daher ab ca. 700 °C Reflexe zu beobachten. Bei Erhöhung der Calcinierungstemperatur werden die beobachteten Reflexe intensiver und der Untergrund geringer. Die erhaltenen Reflexe bei 10.5°, 13.0°, 16.8° und 24.9° können dem orthorhombischen Tantalpentoxid zugeordnet werden [45,46].

Aus den Pulverdiffraktogrammen der verschiedenen Proben, die bei der Hydrolyse und der anschließenden Kondensation feste Produkte bildeten, können die Kristallinität und die Partikelgröße berechnet werden. Dies ist der Fall bei den unmodifizierten sowie den mit Acetylaceton oder Maleinsäureanhydrid modifizierten Proben.

Da die Pulverdiffraktogramme größtenteils starke Reflexe, aber auch einen hohen Untergrund zeigen, ist es von Interesse, die prozentuale Kristallinität der verschiedenen Proben bei den unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen zu bestimmen. Zu dieser Berechnung des Kristallinitätsgrades werden die Flächen der Reflexe und die Gesamtfläche verwendet.

Des Weiteren soll überprüft werden, wie sich die Partikelgröße der Proben im Laufe des Calcinierungsprozesses verändert und ob mit geeigneter Modifizierung oder Wahl des Lösungsmittels eine Steuerung der Partikelgröße möglich ist. Die Berechnung der Partikelgröße erfolgt über die Scherrer-Formel (vgl. Kap. 2.3.5). Im Folgenden sind die Berechnungen jeweils am Beispiel der Probe des mit einem Äquivalent Acetylaceton modifizierten Tantalpentoxids in Toluol ausführlich dargestellt.

Zur Aufklärung der Nahordnung in den untersuchten Proben werden, wie in Kap. 4.3 beschrieben, die Paarverteilungsfunktionen der Proben bei den unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen berechnet und auf Atom-Atom-Abstände und Koordinationszahlen ausgewertet.

5.4.1 Aussagen zur Kristallinität

Zur Ermittlung der Kristallinität wurden zuerst die Intensitätswerte des gesamten Datensatzes mit κ^2 multipliziert und dann jeweils die gesamte Fläche der Pulveraufnahme von 6° bis 50° ermittelt. Dann wurde mit Hilfe der Basislinien-Funktion des Programms UV/IR-Prozessor unterhalb der Reflexe eine Basislinie gezogen und die Fläche zwischen Basislinie und Kurve der Pulveraufnahme bestimmt. Der Quotient aus beiden mit Hundert multipliziert wird im Folgenden als prozentuale Kristallinität bezeichnet.

In Tab. 5-3 sind die Kristallinitäten für die mit einem Äquivalent des Liganden Acetylaceton in toluolischer Lösung modifizierte Tantalprobe aufgelistet.

Tab. 5-3: Kristallinität der Tantalprobe (Ta + 1 eq AcAc in Toluol)

Temperatur	Peakfläche	Gesamtfläche	Kristallinität in %
600 °C	-----	-----	-----
700 °C	197546	43820	22.2
800 °C	213352	47497	22.3
900 °C	193860	43431	22.4
1000 °C	170736	40748	23.9

Hier ist zu beobachten, dass die Gesamtfläche und die Peakfläche mit steigender Calciniertemperatur abnehmen. Der abnehmende Effekt ist bei der Peakfläche stärker ausgeprägt als bei der Gesamtfläche. Dies hat zur Folge, dass der Quotient, also die Kristallinität, eher größer wird.

In Abb. 5–19 sind die ermittelten Kristallinitäten der verschiedenen Proben vergleichend dargestellt.

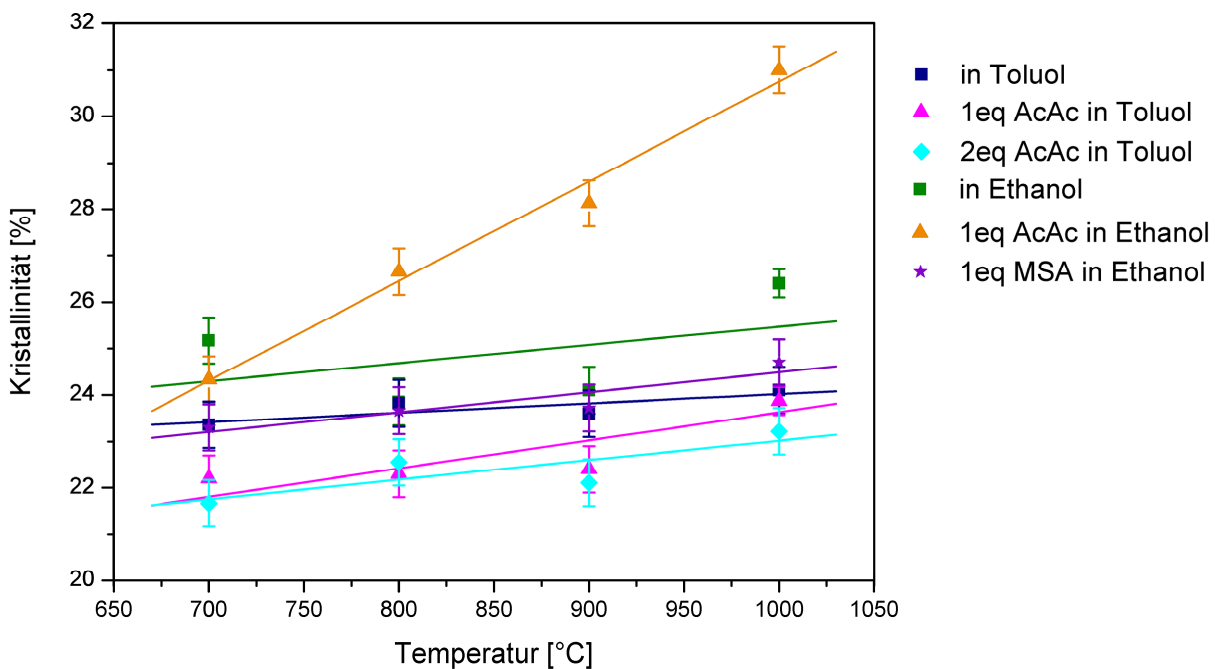


Abb. 5–19: Entwicklung und Vergleich der erhaltenen Kristallinitäten der Tantalproben

Aus den Werten in Abb. 5–19 ist zu sehen, dass die Kristallinität mit zunehmender Calciniertemperatur leicht bis stark zunimmt. Die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel scheint generell niedrigere Kristallinitäten zu erzeugen. Ob die Probe mit einem oder zwei Äquivalenten eines Liganden modifiziert wurde, hat keinen eindeutig sichtbaren Einfluss. Die Kristallinitäten aller betrachteten Proben liegen im Bereich zwischen 21 % und 31 %.

Die Berechnung der Kristallinität ist stark fehlerbehaftet. So schwankt das Verhältnis Glas / Probe zwischen den unterschiedlich maßgefertigten Markröhrchen sehr stark, obwohl die Röhrchen laut Hersteller einen genauen Durchmesser von 1 mm und eine Wandstärke von 0.01 mm haben sollten.

5.4.2 Berechnung der Partikelgröße

Zur Berechnung der Partikelgrößen werden die Halbwertsbreiten der Reflexe bei 10.5° , 13.0° , 16.8° und 24.9° ermittelt. Diese werden dann in die Scherrer-Formel eingesetzt, wobei $K=0.88$ angenommen wird. Die Berechnung der Partikelgrößen erfolgt gemäß den Formeln 2-24 und 2-25, da die Reflexe durch Lorentzkurven angefüttet werden können. Von den ermittelten Halbwertsbreiten wird zuvor noch die apparative Verbreiterung von 0.15° subtrahiert. Aus den so errechneten vier Partikelgrößen pro Temperatur wird der Mittelwert gebildet. In Tab. 5-4 sind diese Mittelwerte für die Probe in toluolischer Lösung mit Modifizierung durch ein Äquivalent des Liganden Acetylaceton aufgelistet.

Tab. 5-4: Partikelgrößen der Tantalprobe (Ta + 1 eq AcAc in Toluol)

Temperatur	Partikelgröße
600 °C	-----
700 °C	17.46 nm
800 °C	19.12 nm
900 °C	19.45 nm
1000 °C	21.74 nm

Die Partikelgröße nimmt mit zunehmender Calcinierungstemperatur zu.

In Abb. 5–20 sind die Partikelgrößen der unterschiedlichen Proben in Abhängigkeit von der Calcinierungstemperatur dargestellt. Die Partikelgrößen aller Proben liegen im Bereich von 14 nm bis 26 nm.

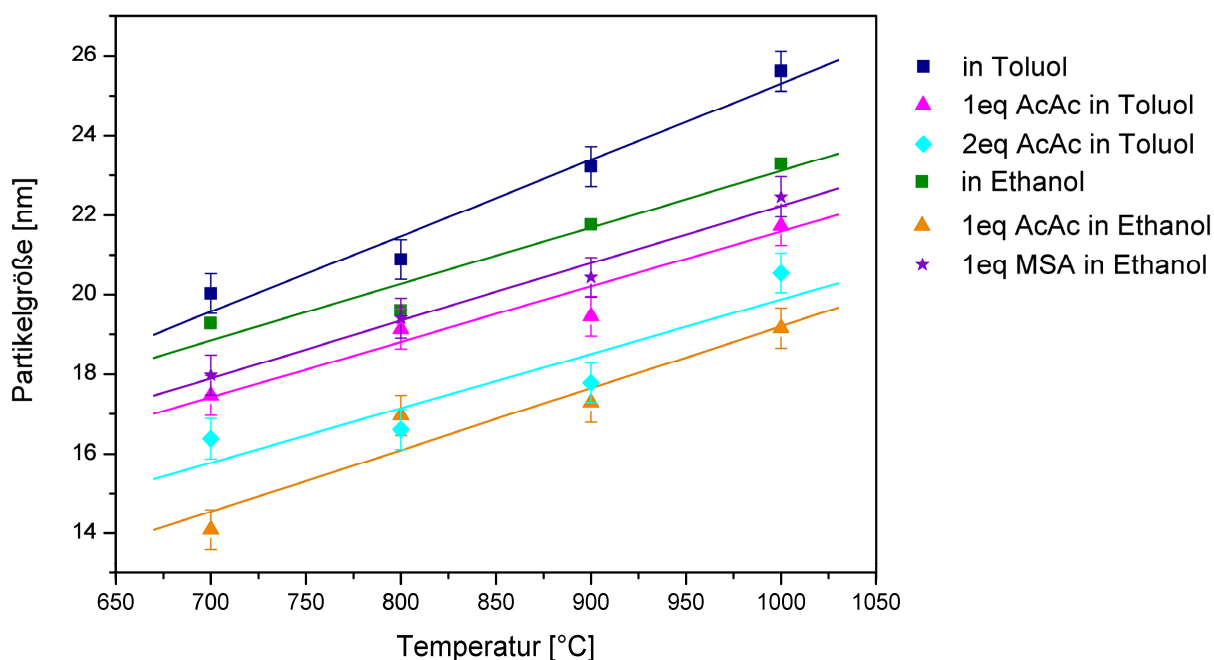


Abb. 5–20: Entwicklung und Vergleich der erhaltenen Partikelgrößen der Tantalproben

Hier ist zu beobachten, dass mit steigender Anzahl von Liganden die Partikelgröße sinkt. Dies bestätigt die Annahme, dass jedes Äquivalent eines Liganden, das an das Metallatom koordiniert hat, eine Hydrolyseposition blockiert. Je weniger Andockstellen für hydrolysierende Wassermoleküle vorhanden sind, desto weniger Metallalkoxidmoleküle können miteinander kondensieren und damit sinkt die Partikelgröße. Durch Koordination von Maleinsäureanhydrid im Gegensatz zur Koordination von Acetylaceton sinkt die Partikelgröße nicht so stark ab. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Maleinsäureanhydrid in ethanolischer Lösung zu Maleinsäurediethylester reagiert und bei der Koordination im Gegensatz zu Acetylaceton einen Siebenring bildet. Die Ringspannung bei Bildung eines Siebenringes, der zudem noch eine Doppelbindung besitzt, ist höher als die vernachlässigbare Ringspannung bei Bildung eines Sechsrings [56]. Daher lässt sich Maleinsäurediethylester leichter abspalten als Acetylaceton. Dies führt dann zu größeren Partikeln. Außerdem ist die Partikelgröße der in Ethanol hergestellten Proben größer als die der in toluolischer Lösung hergestellten Proben. In Toluol koordinieren im Schnitt mehr Liganden, daher sind mehr Positionen besetzt. In Ethanol lagern sich Ethanolmoleküle zur Stabilisierung an, die bei der Hydrolyse ersetzt werden. Mit zunehmender Calciniertemperatur steigt die Partikelgröße bei allen Proben.

5.4.3 Nahordnung - Paarverteilungsfunktion

Aus der Paarverteilungsfunktion können Informationen über die Nahordnung in der untersuchten Probe gezogen werden. Die Paarverteilungsfunktion wurde, wie in Kap. 4.3 beschrieben, berechnet und auf Atom-Atom-Abstände und Koordinationszahlen hin ausgewertet. In Abb. 5–21 ist die Paarverteilungsfunktion des mit einem Äquivalent des Liganden Acetylaceton modifizierten Tantalothoxids in Toluol dargestellt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 5-5 aufgeführt.

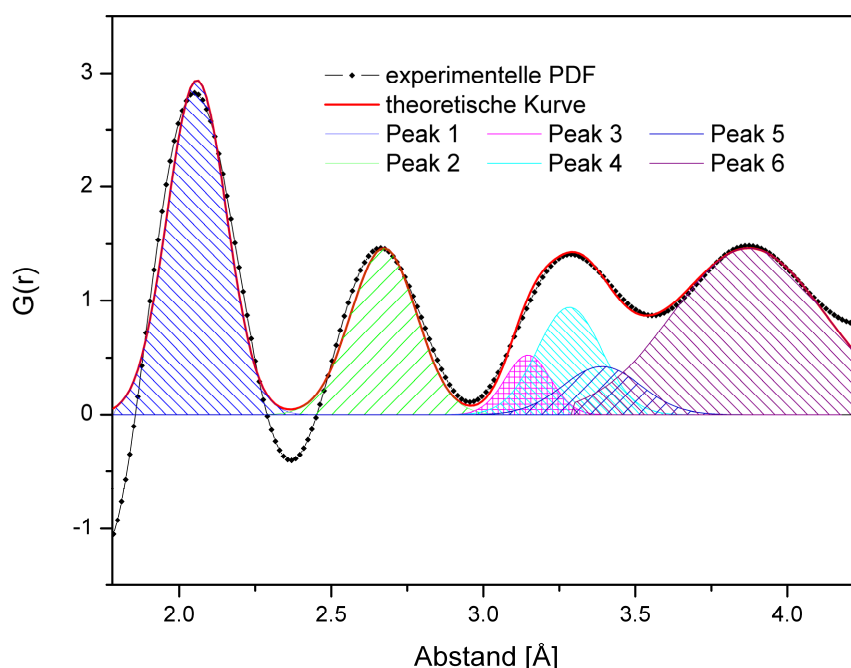


Abb. 5–21: Fit an die experimentell ermittelte Paarverteilungsfunktion

Tab. 5-5: Auswertungsdaten der PDF (Beispiel Probe mit 1 eq AcAc in Toluol)

Peak-Nr.	Bindung	Position (exp.) [Å]	Position (Lit.[45]) [Å]	CN (exp.)	CN (Lit. [45])
1	Ta – O	2.07	1.91	6.4	6.0
2	O – O	2.68	2.70	8.8	8.0
3	Ta – O	3.16	3.10	2.0	2.0
4	O – O	3.35	3.30	8.1	8.0
5	Ta – Ta	3.40	3.6 – 3.9	0.4	6.0
6		3.85		2.0	

Es ist zu beobachten, dass die aus den experimentellen Daten ermittelten Atom-Atom-Abstände zumindest teilweise sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmen [45]. Auch die Koordinationszahlen stehen in gutem Einklang mit den Literaturdaten für Tantalpentoxid. Es kann also angenommen werden, dass auf diesem Weg des Sol-Gel-Prozesses mit anschließender Calcinierung tatsächlich orthorhombisches Tantalpentoxid synthetisiert wurde.

Die Paarverteilungsfunktionen, die aus den bei unterschiedlichen Calciniertemperaturen gemessenen Pulverdiffraktogrammen berechnet wurden, weisen kaum Unterschiede auf (Abb. 5–22). Dies bedeutet, dass schon ab einer Calciniertemperatur von 600 °C eine kristalline Nahordnung vorhanden ist. Da aber die Kristallinität mit zunehmender Calciniertemperatur noch ansteigt, nimmt die Fernordnung mit steigender Calciniertemperatur von 600 °C bis 1000 °C sehr wohl noch zu.

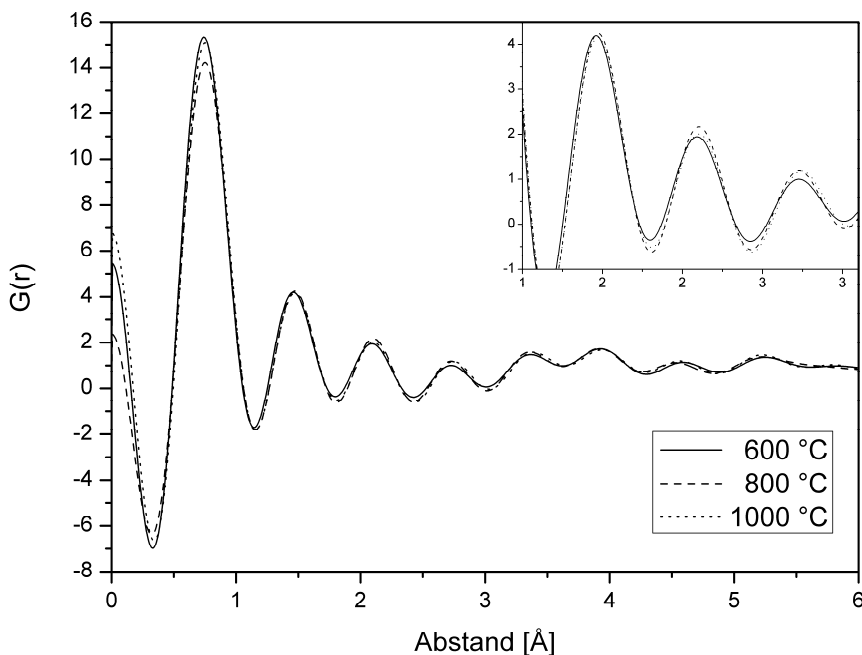


Abb. 5–22: Abhängigkeit der Paarverteilungsfunktion von der Calciniertemperatur

In Abb. 5–23 sind die berechneten Paarverteilungsfunktionen der Proben, die bei 1000 °C calciniert wurden, vergleichend dargestellt. Die Paarverteilungsfunktion der Probe aus toluolischer Lösung weist eine kleinere Amplitude auf als die anderen. Die Paarverteilungsfunktion aus ethanolischer Lösung mit Modifizierung durch ein Äquivalent Acetylaceton zeigt eine etwas größere Amplitude.

Die Breite der Peaks ist ein Maß für die Verteilung der Atom-Atom-Abstände des betrachteten Atompaars. Die Peaks bei 2.1 Å, 2.7 Å, und 3.3 Å weisen bei allen Proben eine Halbwertsbreite von 0.30 Å bis 0.31 Å auf. Damit ist die Verteilung der Atom-Atom-Abstände bei allen Proben ungefähr gleich. Die Fläche unter dem Peak bis zur Nulllinie korreliert mit der Koordinationszahl des dabei betrachteten Atompaars.

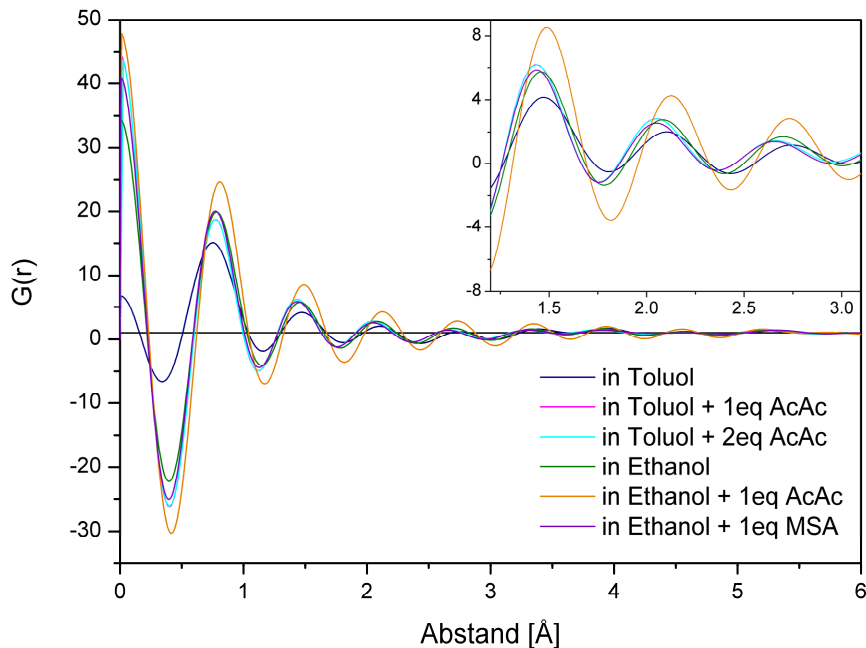


Abb. 5–23: Paarverteilungsfunktionen der unterschiedlichen Tantalproben

In Tab. 5-6 sind die detaillierten Ergebnisse der Auswertung der Paarverteilungsfunktionen der bei 1000 °C calcinierten Proben aufgeführt. Die Positionen der Peaks weichen bei dem ersten Peak (Ta – O) um maximal 6 %, bei dem zweiten Peak (O – O) um maximal 3 % von den Literaturwerten ab [45]. Dies bedeutet, dass die Positionen der Peaks die Literaturwerte sehr gut wiedergeben. Zu größeren Abständen nimmt die Auflösung der Paarverteilungsfunktion ab. Die Peaks von Ta – O (3.1 Å), O – O (3.3 Å) und Ta – Ta (3.6 – 3.9 Å) fallen zu einem großen Peak zusammen. Die Auswertung ab einem größeren Abstand als 3.3 Å unterliegt einer gewissen Willkür. Die ersten beiden Abstände zeigen aber deutlich, dass diese Auswertung prinzipiell funktioniert. Bei noch größeren Abständen fallen noch mehr unterschiedliche Abstände zusammen so dass die Auswertung nicht mehr sinnvoll erscheint. Der Ta – Ta – Peak bei ca. 3.9 Å überlappt schon mit dem folgenden Peak, wodurch der Auswertung dieses Peaks keine große Beachtung beigemessen werden sollte.

Die ermittelten Koordinationszahlen weichen schon sehr viel stärker von den Literaturwerten ab. Die Koordinationszahlen der in Ethanol mit einem Äquivalent Acetylaceton modifizierten Probe zeigen bei allen Abständen deutlich erhöhte Werte. Die auf andere Weise hergestellten Proben weichen bei dem ersten Ta – O – Abstand um höchstens 6 % ab. Bei dem zweiten Abstand (O – O) sind die Abweichungen aber schon deutlich höher und liegen mit Ausnahme der oben angesprochenen Probe bei maximal 25 %. Auch hier wird die korrekte Auswertung ab dem Abstand, ab dem sich die Peaks nicht mehr sauber trennen lassen, zunehmend willkürlich. Die Tendenz einer realistischen Koordinationszahl ist aber bei den Ta – O und O – O - Abständen bei 3.2 Å und 3.3 Å noch gegeben.

Tab. 5-6: Ergebnisse der Auswertung von den Paarverteilungsfunktionen der Tantalproben

Probe	Ta – O Pos.[Å] / CN	O – O Pos.[Å] / CN	Ta – O Pos.[Å] / CN	O – O Pos.[Å] / CN	Ta – Ta Pos.[Å] / CN	Ta – Ta Pos.[Å] / CN
Ta in Et	2.09 ± 0.05 6.3 ± 0.2	2.71 ± 0.05 10.0 ± 0.3	3.25 ± 0.10 2.3 ± 0.2	3.32 ± 0.10 8.2 ± 0.3	3.44 ± 0.10 0.5 ± 0.1	3.92 ± 0.10 2.6 ± 0.1
Ta + 1eq Ac in Et	2.14 ± 0.05 8.5 ± 0.2	2.74 ± 0.05 13.5 ± 0.3	3.25 ± 0.10 3.4 ± 0.2	3.35 ± 0.10 10.7 ± 0.3	3.45 ± 0.10 0.5 ± 0.1	3.95 ± 0.10 2.2 ± 0.1
Ta + 1eq MSA in Et	2.07 ± 0.05 5.9 ± 0.2	2.67 ± 0.05 8.6 ± 0.3	3.18 ± 0.10 2.3 ± 0.2	3.30 ± 0.10 8.1 ± 0.3	3.45 ± 0.10 0.5 ± 0.1	3.95 ± 0.10 2.8 ± 0.1
Ta in To	2.11 ± 0.05 5.6 ± 0.2	2.76 ± 0.05 7.7 ± 0.3	3.25 ± 0.10 2.0 ± 0.2	3.35 ± 0.10 7.9 ± 0.3	3.48 ± 0.10 0.7 ± 0.1	3.95 ± 0.10 3.0 ± 0.1
Ta + 1eq Ac in To	2.07 ± 0.05 6.3 ± 0.2	2.68 ± 0.05 8.8 ± 0.3	3.16 ± 0.10 2.0 ± 0.2	3.30 ± 0.10 8.1 ± 0.3	3.40 ± 0.10 0.4 ± 0.1	3.85 ± 0.10 2.0 ± 0.10
Ta + 2eq Ac in To	2.07 ± 0.05 6.2 ± 0.2	2.68 ± 0.05 8.9 ± 0.3	3.20 ± 0.10 2.1 ± 0.2	3.35 ± 0.10 8.2 ± 0.3	3.45 ± 0.10 0.2 ± 0.1	3.88 ± 0.10 2.6 ± 0.1
Ta ₂ O ₅ (Lit. [45])	1.91 6.0	2.70 8.0	3.10 2.0	3.60 8.0	3.60 – 3.90 6.0	

5.4.4 Reverse Monte Carlo Simulation (RMC-Simulation)

Die Paarverteilungsfunktionen können alternativ auch aus den Kristalldaten berechnet werden. Hierzu werden lediglich die Längen a , b und c und die Winkel α , β und γ der Elementarzelle, die Raumgruppe und die Positionen der Atome in der Zelle benötigt (Abb. 5–24). Über das Programm Discus [19] kann die Paarverteilungsfunktion berechnet werden. Diese weicht aber relativ stark von der experimentell ermittelten Paarverteilungsfunktion ab (Abb. 5–26).

```

title Tantalpentoxid
spcgr Pccm
cell 6.217, 3.677, 7.794, 90, 90, 90
atoms
Ta    0,    0,    0,    0.36
Ta    0.5,  0.5,  0,    0.33
O     0,    0.5,  0,    0.43
O     0.319, -0.0002, 0, 0.39
O     0,    0,    0.25, 0.48
O     0.5,  0.5,  0.25, 0.49

```

Abb. 5–24: Eingabedatensatz für Ta₂O₅ [45]

```

(1) read
(2) cell ta2o5.cll, 5, 5, 5
(3) therm
(4) pdf
(5)   set rang, 10, 0.01
(6)   set qmax, 12
(7)   set qsig, 0
(8)   set rad, xray
(9) calc
(10) save pdf, ta2o5.pdf

```

Abb. 5–25: Datensatz für das Programm zur Berechnung einer PDF [19]

In Abb. 5–25 ist der Datensatz, der zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion verwendet wurde, dargestellt. Mit Zeile (1) und (2) wird die Elementarzelle (Abb. 5–24) eingelesen und auf 5 x 5 x 5 Elementarzellen erweitert. In Zeile (3) wird die thermische Bewegung der Atome zugelassen. Der Begriff *pdf* in Zeile (4) öffnet das Untermenü PDF. In Zeile (5) wird der maximale r -Wert sowie die Schrittweite Δr für die Berechnung festgelegt. In diesem Fall also 0 bis 10 Å mit dem Intervall 0.01 Å. Mit dem Befehl *set qmax* in Zeile (6) wird der Q - bzw. κ -Bereich, der zur Berechnung verwendet werden soll, festgelegt. In Zeile (7) wird σ_Q gleich Null gesetzt. Dies

bedeutet, dass ein Korrekturfaktor, der die Verbreiterung durch den begrenzten Q - bzw. κ -Bereich berücksichtigt, nicht verwendet wird. Mit dem Befehl `set rad, xray` wird Röntgenstrahlung für die Berechnung ausgewählt. In Zeile (9) wird mit dem Befehl `calc` die Berechnung gestartet und das Ergebnis mit dem Befehl `save pdf` in Zeile (10) gespeichert.

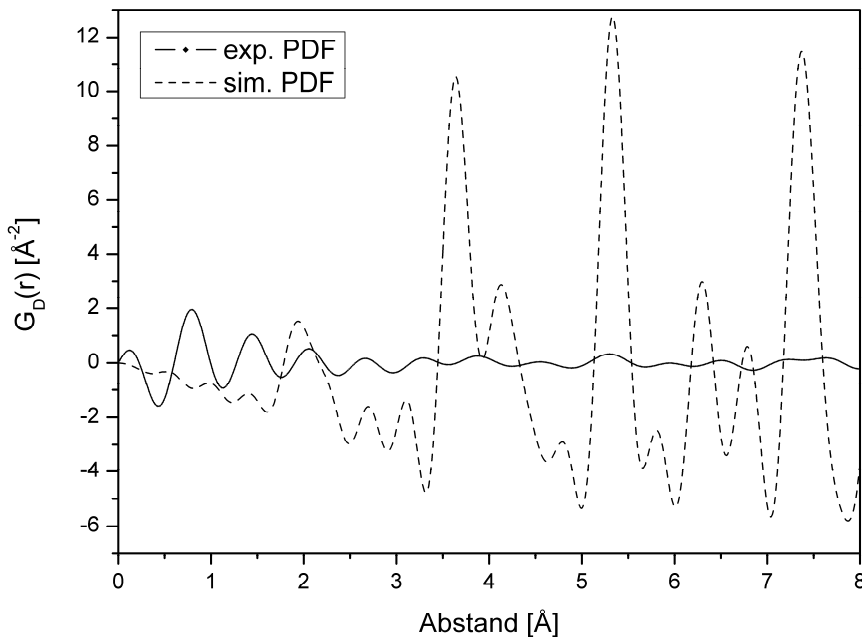


Abb. 5–26: Aus Kristalldaten simulierte Paarverteilungsfunktion des Tantalpentoxids

Anschließend wurde mit Hilfe der Reverse Monte Carlo Methode die Struktur der Probe so verändert, dass die berechnete Paarverteilungsfunktion mit der experimentell berechneten möglichst übereinstimmt. Hierzu werden die Atome der Elementarzelle, die als Startstruktur ausgewählt wurde, zufällig leicht verschoben und danach immer wieder die Übereinstimmung zwischen den beiden Paarverteilungsfunktionen überprüft. Es besteht die Möglichkeit, entweder nur Sauerstoffatome, nur Tantalatome oder beide Atomsorten leicht zu verschieben. Die besten Resultate wurden mit der Verschiebung der Sauerstoffatome erhalten (Abb. 5–27).

Ein Maß für die Übereinstimmung zwischen experimenteller und berechneter Paarverteilungsfunktion ist der R-Wert (siehe Kap. 2.3.4). Zum Vergleich wurden hier jeweils die R-Werte des letzten Zyklus einer Berechnung verwendet.

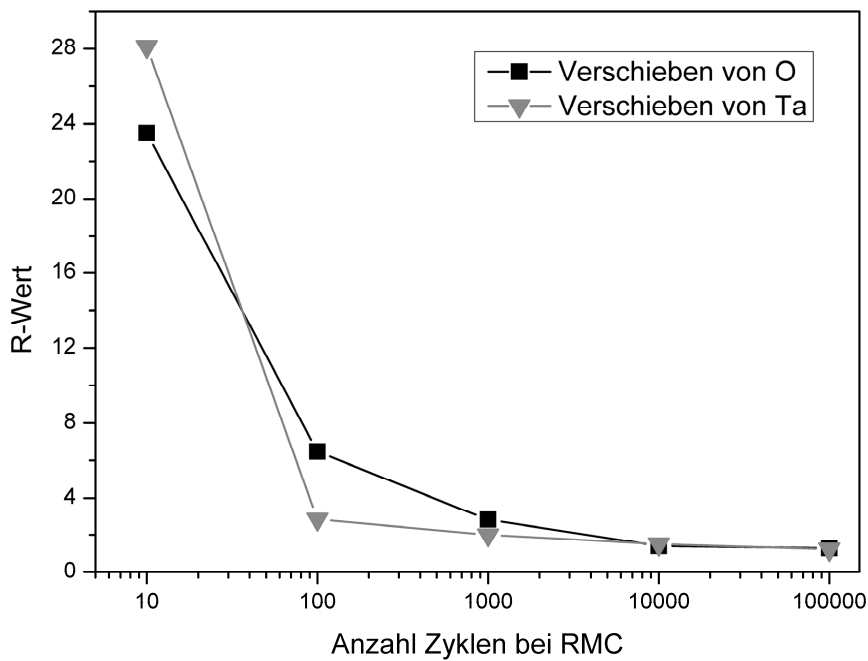


Abb. 5-27: R-Werte nach RMC bei Ta- bzw. O-Verschiebung

Des Weiteren können zur Berechnung eine einzelne oder beliebig viele Elementarzellen verwendet werden. Es ist hierbei normalerweise sinnvoll, eine symmetrische Anzahl zu wählen. In diesem Fall erzielte aber die Auswahl von 2 x 3 x 2 Elementarzellen ein besseres Ergebnis (Abb. 5-28), da die b-Achse bei Tantalpentoxid viel kürzer ist als die a- und die c-Achse (Abb. 5-24).

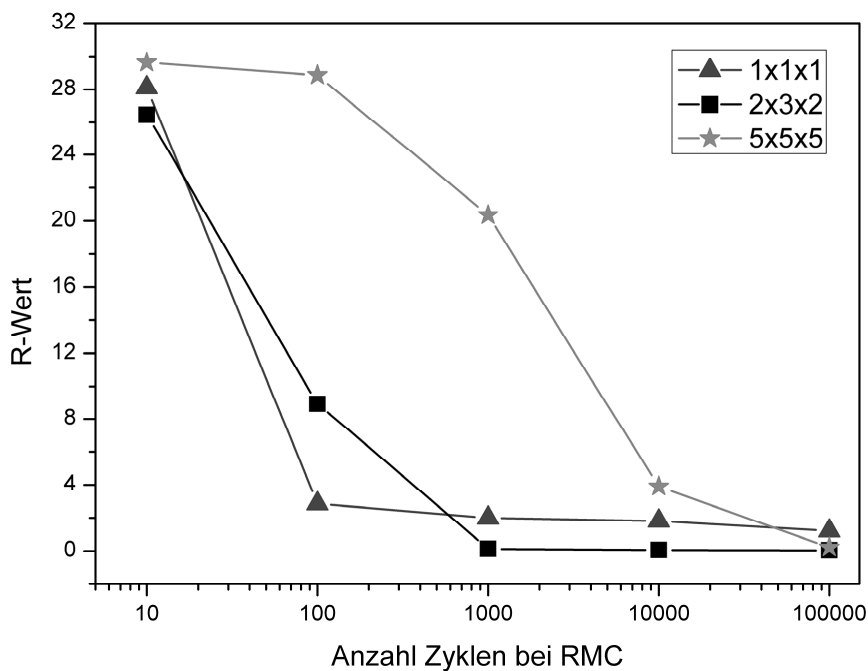


Abb. 5-28: R-Werte nach RMC bei unterschiedlicher Struktur

Nach 10^4 Zyklen bei der Reverse Monte Carlo ist schon eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der simulierten Paarverteilungsfunktion zu beobachten. (Abb. 5–29) Je mehr Zyklen durchlaufen werden, desto besser wird die Übereinstimmung.

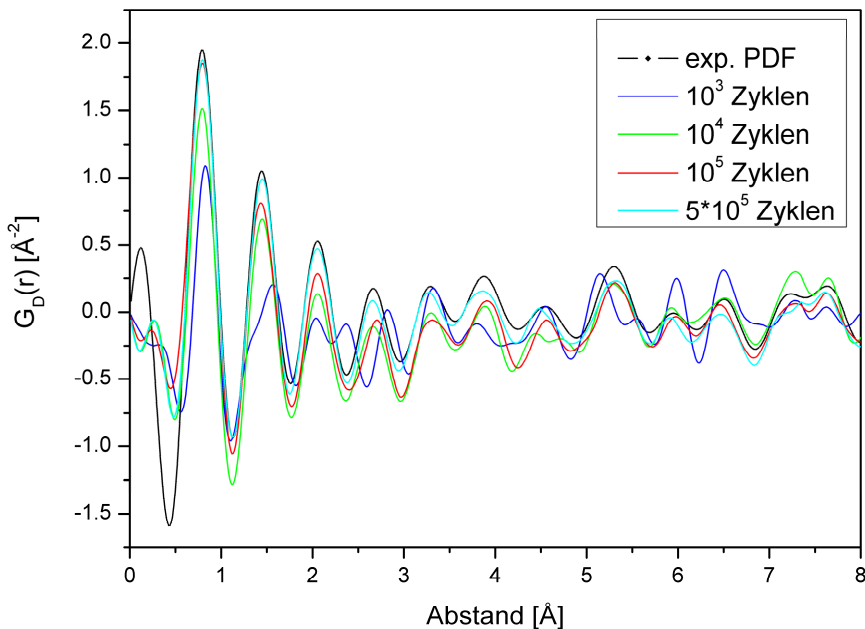


Abb. 5–29: Paarverteilungsfunktionen nach der Reverse Monte Carlo

In Abb. 5–30 ist der Datensatz, der zur Berechnung der Reverse Monte Carlo Verfeinerung verwendet wurde, dargestellt.

```

(1) read
(2) cell ta2o5.cll
(3) pdf
(4) data PDF_Ta_exp.txt
(5) set fran, 0.133, 10.0
(6) set qmax, 12
(7) set rad, xray
(8) sel O
(9) set mode, shift
(10) set move, O, 0.01, 0.01, 0.01
(11) set disp, 1
(12) set cyc, 100
(13) show all
(14) run
(15) save stru, ta2o5.stru
(16) save pdf, ta2o5_RMC.pdf

```

Abb. 5–30: Datensatz für das Programm zur Berechnung einer RMC [19]

Auch hier wird wiederum in Zeile (1) und (2) die Elementarzelle eingelesen und mit dem Befehl *pdf* in Zeile (3) das PDF-Untermenü geöffnet. In Zeile (4) wird die experimentelle Paarverteilungsfunktion eingelesen, die an die berechnete Paarverteilungsfunktion angepasst werden soll. In Zeile (5) – (7) werden die Schrittweite, der maximale r-Wert, der maximale Q-Wert sowie die Verwendung von Röntgenstrahlung zur Berechnung festgelegt. In Zeile (8) wird Sauerstoff ausgewählt und mit dem Befehl *set mode, shift* in Zeile (9) die Art der zufälligen Veränderung festgelegt. In Zeile (10) wird den Sauerstoffatomen die Bewegung von maximal 0.01 Einheiten der Länge der Elementarzelle in alle Raumrichtungen zugewiesen. In Zeile (11) wird das Intervall zur Ausgabe auf dem Bildschirm während der Berechnung festgelegt und mit dem Befehl *set cyc* in Zeile (12) die Anzahl der zu berechnenden Zyklen ausgewählt. Durch den Befehl *show all* (Zeile (13)) werden nochmals alle eingestellten Parameter angezeigt. Mit dem Befehl *run* in Zeile (14) wird die Berechnung gestartet und die erhaltene Struktur sowie die erhaltene PDF mit den Befehlen *save stru* bzw. *save pdf* in den Zeilen (15) und (16) abgespeichert.

Die Struktur, die nach der Reverse Monte Carlo erhaltenen wurde, zeigt um die ursprünglichen Atomplätze in der Elementarzelle Atomwolken. Diese Atomwolken resultieren aus der Verschiebung der Atome und der Symmetrie der Raumgruppe, in der die ursprüngliche Zelle vorlag. In Abb. 5–31 sind zwei solche Strukturen mit „Sauerstoffwolken“ beispielhaft nach der Durchführung der Reverse Monte Carlo Methode mit 10^3 und 10^5 Zyklen zu sehen.

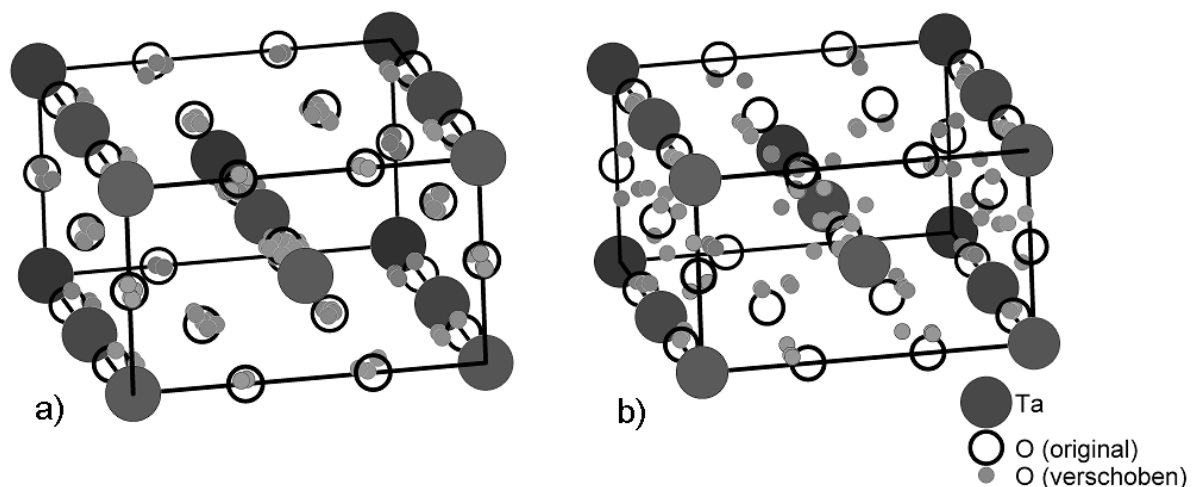


Abb. 5–31: Elementarzelle nach Verschiebung der O-Atome durch Reverse Monte Carlo, a) nach 10^3 Zyklen und b) nach 10^5 Zyklen [57]

Je höher die Anzahl der Zyklen, desto höher ist die „Unordnung“ in der Probe, d.h. desto weiter liegen die verschobenen Sauerstoffatome von ihrem ursprünglichen Platz entfernt. (Abb. 5–32) Nach einer Zyklenzahl von 10^5 wird eine Verschiebung von bis zu 1,5 Å erreicht.

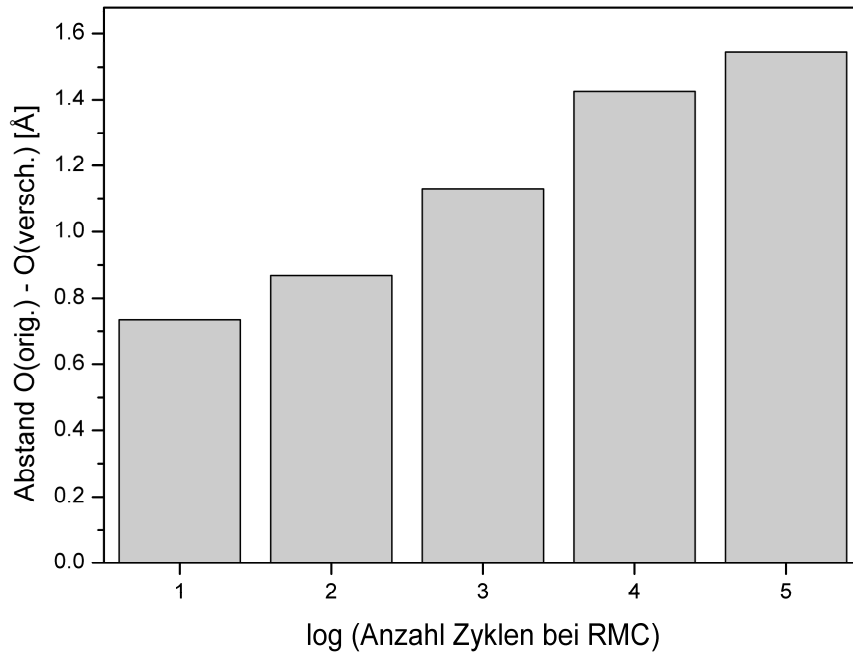


Abb. 5–32: Auswertung der Sauerstoffatomverschiebung [57]

5.5 Zusammenfassung der Untersuchung der Tantalproben

Die Anzahl der koordinierenden Äquivalente des Liganden hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. In Ethanol koordiniert, unabhängig vom verwendeten Liganden, immer nur ein Äquivalent. In Toluol koordinieren bei Verwendung des Liganden Acetylaceton auf jeden Fall eindeutig zwei Äquivalente, im Falle des Acetylcyclohexanons ist der Fall nicht ganz so eindeutig, es deuten jedoch auch hier starke Anzeichen auf die Koordination von zwei Äquivalenten hin. Tantalhexoxid liegt, wie bereits erwähnt, mit fünf Ethoxyliganden koordiniert vor. Toluol hat keinen stabilisierenden Einfluss auf das Tantalatom, weshalb die Möglichkeit besteht, ein weiteres Ligandenatom anzulagern. Insgesamt wäre Tantal dann von sieben Liganden koordiniert, was in Anbetracht der Literaturwerte vergleichbarer Atome als realistisch einzustufen ist [40,41]. Dabei ist die Frage, ob Acetylaceton und 2-Acetylcyclohexanon mit einem oder zwei Sauerstoffatomen koordinieren, noch nicht beantwortet.

Ab ca. 400 °C beginnt bei den untersuchten Tantalproben der Calciniierungsprozess, dies kann in den DSC-Kurven beobachtet werden. Ab dieser Temperatur beginnt der exotherme Prozess der Calciniierung. Auch aus den TG-Kurven kann diese Information gewonnen werden. Der Massenverlust wird ab ca. 400 °C deutlich geringer, d.h. die leichter flüchtigen Stoffe wie Lösungsmittel und Liganden sind verdampft, und es beginnt die Umwandlung zu kristallinem Tantalpentoxid. Bei den DSC-Kurven ist in den unmodifizierten Proben ein kleiner Peak zu beobachten.

Ab 700 °C liegen die Proben zumindest teilkristallin vor. Je mehr Äquivalente eines Liganden koordiniert sind, desto kleiner werden die gebildeten Partikel, wobei jedoch in Ethanol größere Partikel entstehen als in Toluol. Die Partikel haben ungefähr eine Größe von 20 nm. Die Kristallinität nimmt mit steigender Calciniierungstemperatur zu. Synthesen in Toluol als Lösungsmittel haben niedrigere Kristallinitäten zur Folge. Ein eindeutiger Einfluss des Liganden ist hierbei nicht zu beobachten.

Die Paarverteilungsfunktionen bei unterschiedlichen Calciniierungstemperaturen zeigen, dass die Nahordnung in den Proben schon bei einer Calciniierungstemperatur von 600 °C ausgebildet ist. Durch Auswertung der Paarverteilungsfunktionen können

annähernd die Literaturwerte des orthorhombischen Tantalpentoxids erhalten werden.

Die ausgehend von Kristalldaten berechneten Paarverteilungsfunktionen weichen erheblich von den experimentell ermittelten ab. Mit Hilfe der Reverse Monte Carlo Methode konnte jedoch die berechnete Paarverteilungsfunktion an die experimentelle angepasst werden. Die dabei erhaltene Struktur weicht relativ stark von der Literatur-Kristallstruktur ab und weist Verschiebungen der Sauerstoffatome um bis zu 1,5 Å auf.

5.6 Untersuchungen des Ausgangsstoffes Hafniumbutoxid

Neben dem Übergangsmetallalkoxid Tantalothoxid wurde auch Hafnium-*n*-butoxid und dessen Eigenschaften im Sol-Gel-Prozess untersucht [58]. Die Untersuchung erfolgte mit Toluol und Butanol als Lösungsmittel (Abb. 5–33). Bei Hafnium-*n*-butoxid handelt es sich um eine sauerstoffempfindliche Substanz, die in Butanol gelöst vertrieben wird. Auch hier wurde die Region der Metall-Sauerstoff-Schwingungen ($300\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$) mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Die Banden des reinen Hafniumbutoxids, die im Raman-Spektrum zu beobachten sind, liegen bei 355 cm^{-1} , 397 cm^{-1} und 667 cm^{-1} [47,59]. Sie sind jedoch sehr schwer zu erkennen, da die Banden der Lösungsmittel sehr intensiv sind. Das Hafniumbutoxid als Reinstoff zu messen, war aus den oben genannten Gründen nicht möglich.

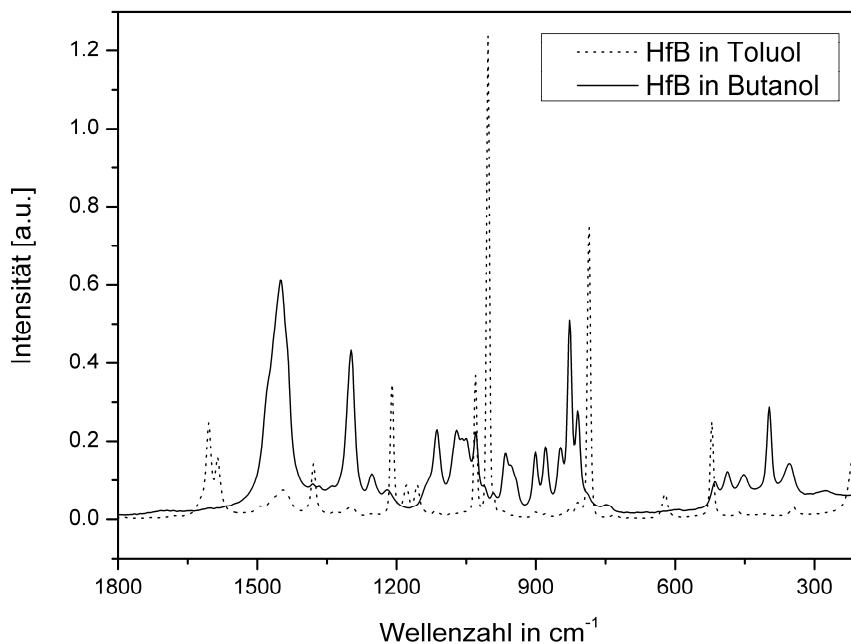


Abb. 5–33: Raman-Spektren des unmodifizierten Hafniumbutoxids

Bei der Hydrolyse von Hafniumbutoxid fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach der Calcinierung durch XRD-Untersuchung als monoklines Hafniumdioxid identifiziert werden konnte. Hierbei spielte es keine Rolle, ob als Lösungsmittel Toluol oder Alkohole verwendet wurde. Ab ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind in den Pulverdiffraktogrammen

Reflexe zu erkennen, d.h. es setzt die Bildung von kristallinen Strukturen ein [4,60,61]. Die zwei charakteristischen Reflexe liegen bei Messung mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung bei 13,0° und 14,5° (Abb. 5–34). In der Literatur sind die entsprechenden Reflexe mit 2θ -Werten von 12,94° und 14,42° angegeben [62].

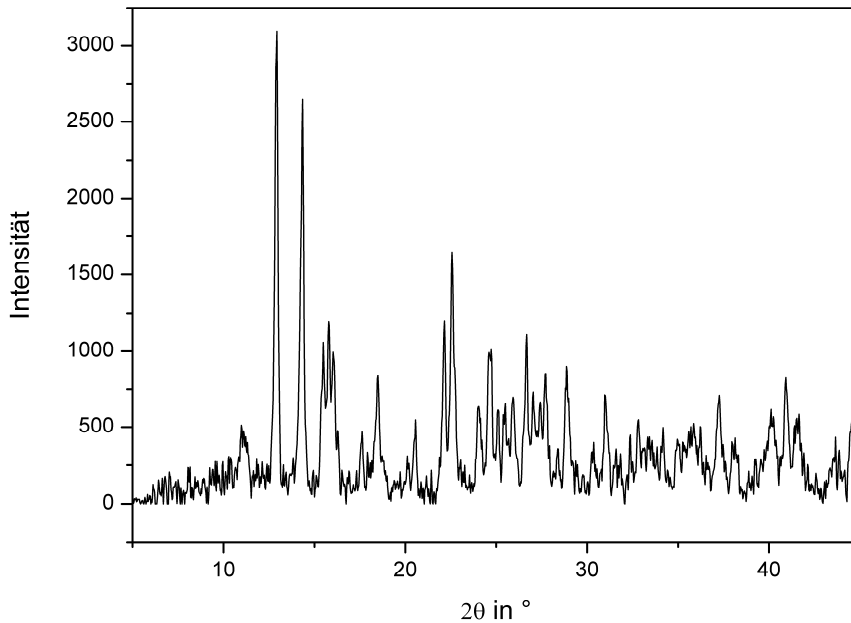


Abb. 5–34: Pulverdiffraktogramm von Hafniumdioxid

5.7 Modifizierung von Hafniumbutoxid

Auch bei diesem Alkoxid erfolgte die Modifizierung mit drei verschiedenen Liganden in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln. Als Liganden wurden Acetylaceton, 2-Acetyl-cyclohexanon und Maleinsäureanhydrid eingesetzt, als Lösungsmittel wurden Toluol und Butanol verwendet. Maleinsäureanhydrid löst sich nur in Alkoholen, weshalb hier nur Butanol verwendet wurde.

Zur Untersuchung der Metall-Sauerstoffschwingungen wurde wiederum die Methode der Raman-Spektroskopie angewendet. Zur Untersuchung der Koordination wurde des Weiteren IR-Spektroskopie für die Region der Carbonylschwingung eingesetzt, da alle verwendeten Liganden über C=O-Gruppen koordinieren. Zur Aufnahme von IR-Spektren wurden 0.25 M Lösungen, bezogen auf Hafniumbutoxid, hergestellt und mit unterschiedlicher Anzahl von Äquivalenten des jeweiligen Liganden versetzt. Die Ramanaufnahmen entstanden von 0.5 M Lösungen.

5.7.1 Modifizierung mit Acetylaceton (AcAc)

In den IR-Spektren des mit unterschiedlicher Anzahl von Äquivalenten Acetylaceton modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol kann eine zusätzliche Bande bei 1531 cm^{-1} beobachtet werden. Da diese Bande weder dem Lösungsmittel, noch dem reinen Acetylaceton oder dem Hafniumbutoxid zuzuordnen ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Bande durch Koordination des Acetylacetons an das Hafnium zustande kommt. Sie kann einer Überlagerung der C=O- und der C=C-Bande zugeordnet werden. Die Intensität dieser Bande nimmt bis zur Zugabe von drei Äquivalenten kontinuierlich zu und bleibt bei weiteren Zugaben konstant (Abb. 5–35, Abb. 5–37). Aufgrund dieses Verhaltens kann geschlossen werden, dass drei Äquivalente Acetylaceton an das Hafnium koordinieren. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die Tatsache gestützt, dass in den Spektren ab einer Zugabe von vier Äquivalenten Acetylaceton im Gegensatz zu den Spektren bis maximal drei Äquivalenten wieder die Ketobanden des freien Acetylacetons bei ca. 1720 cm^{-1} zu erkennen sind (Abb. 5–36) [50,51].

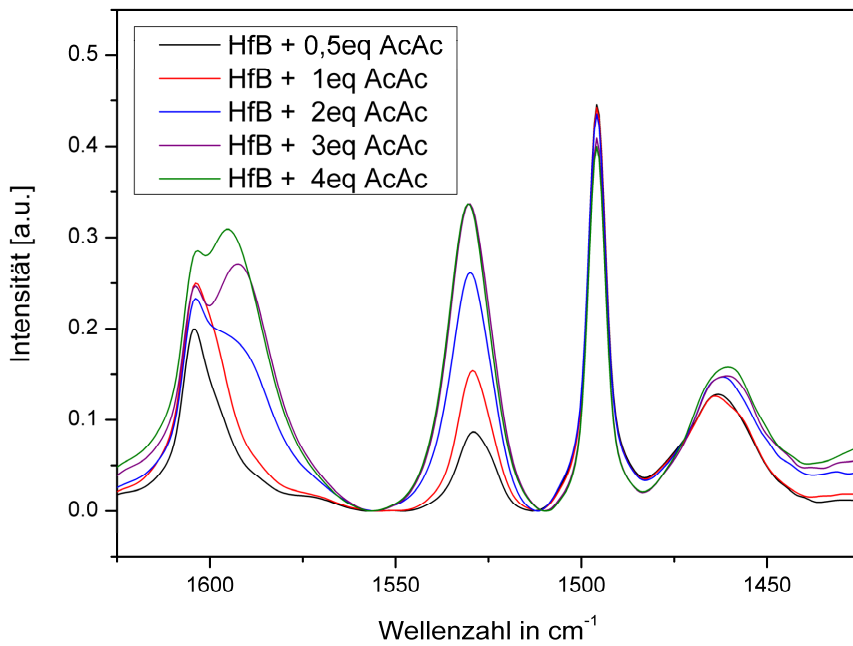


Abb. 5–35: IR-Spektrum des mit AcAc modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol (C=O- und C=C-Banden)

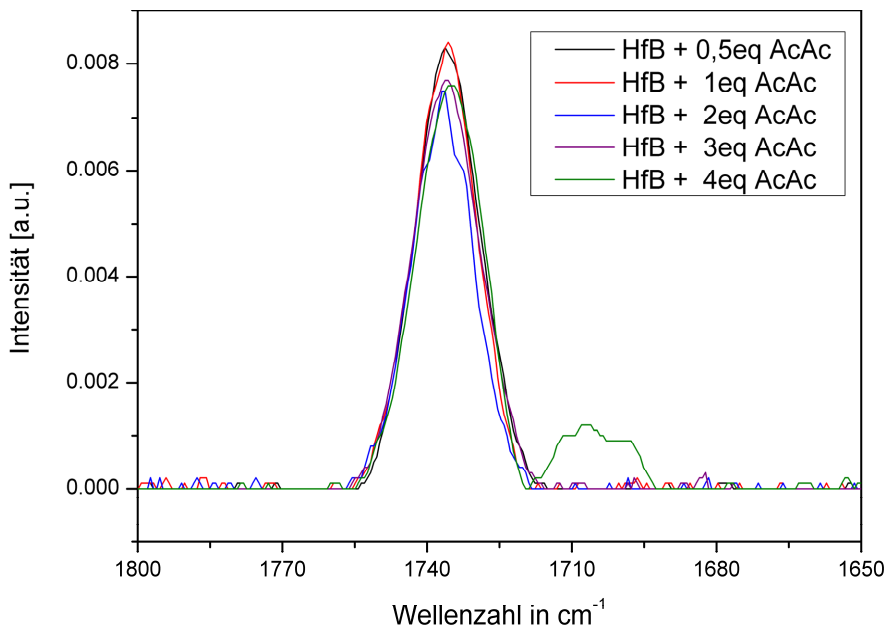


Abb. 5–36: IR-Spektrum des mit AcAc modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol (Ketobanden)

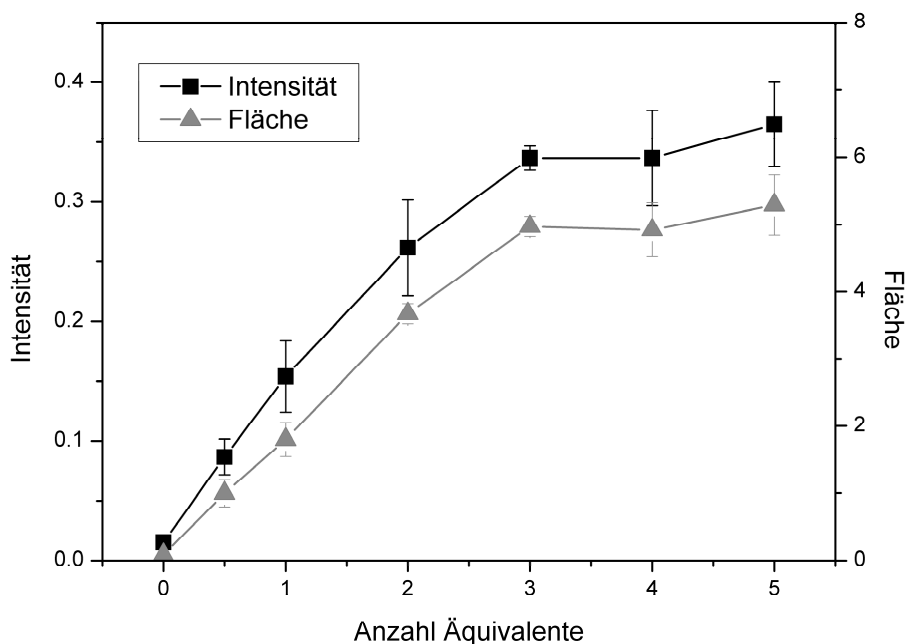


Abb. 5–37: Auswertung der Bande bei 1531 cm^{-1} der IR-Spektren

Auch bei der Modifizierung von Hafniumbutoxid kann, ähnlich wie bei der Modifizierung von Tantalhexoxid mit Acetylaceton, keine Aussage über eine mono- oder bidentale Koordination gemacht werden.

Die Raman-Spektren dieser Ansätze lassen keine eindeutigen Aussagen zu, da die vermuteten Lagen der Banden der Koordination mit Banden des Lösungsmittels und des Butoxyliganden zusammenfallen, so dass sie nicht getrennt aufgelöst werden können (Abb. 5–38). Wenn aber die Intensität der Hf-O-R-Bande bei 430 cm^{-1} herangezogen wird, so kann mit dieser Bande die These gestützt werden, wonach drei Äquivalente koordinieren [51]. Die Intensität dieser Bande steigt bis zur Zugabe von drei Äquivalenten relativ flach an und steigt dann ab drei Äquivalenten Acetylaceton sehr viel steiler an (Abb. 5–39). Dies ist ein Indiz dafür, dass sich ab der Zugabe von vier Äquivalenten wieder freies Acetylaceton in der Lösung befindet.

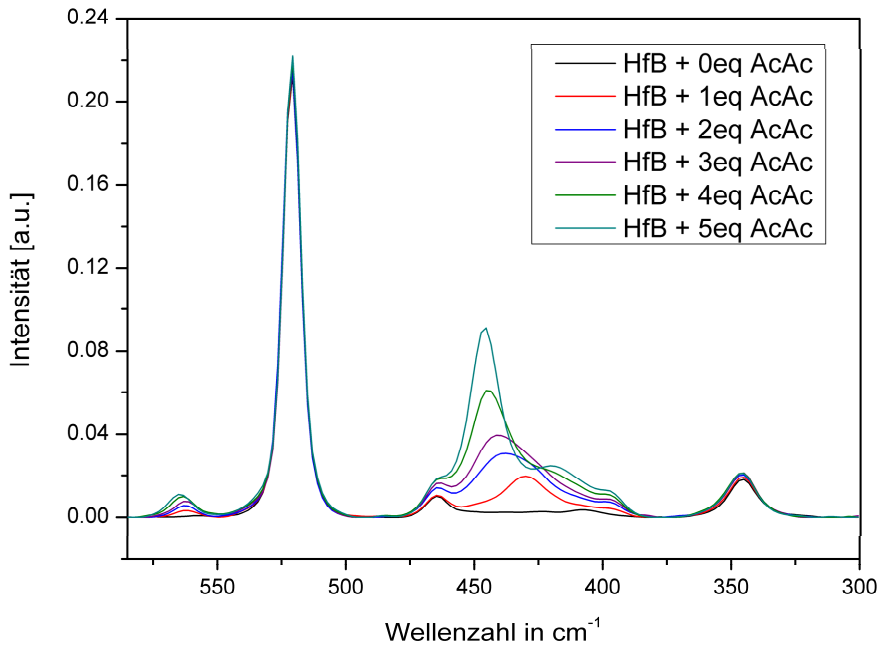


Abb. 5–38: Raman-Spektren des mit AcAc modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol

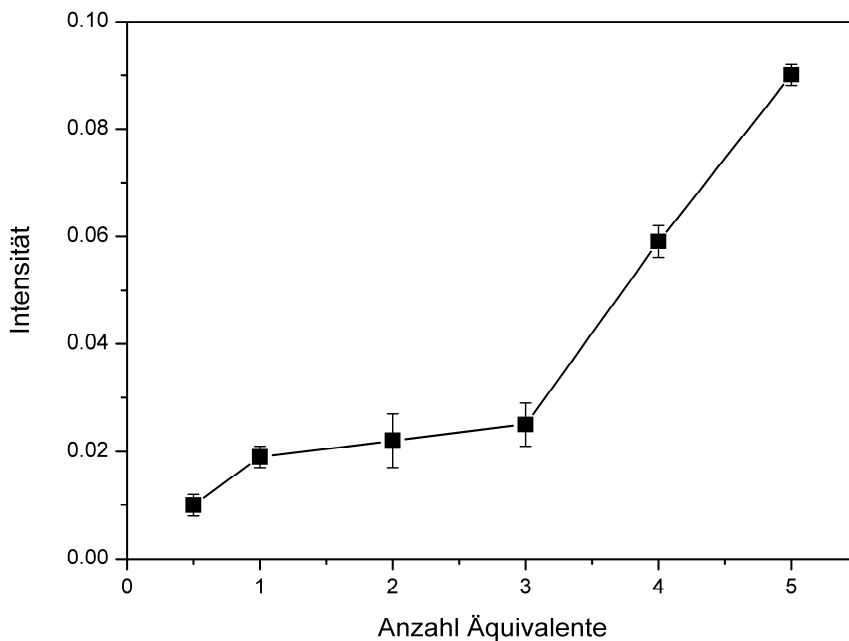


Abb. 5–39: Auswertung der Bande bei 430 cm⁻¹ der Raman-Spektren

Bei der Untersuchung von Hafniumbutoxid kann es, abhängig von der Konzentration des Acetylacetons in der Lösung, zu Niederschlägen kommen. In Konzentrationsbereichen, die sich gut mit Raman-Spektroskopie untersuchen lassen (0.5 M), bildet sich in Ethanol oder Butanol sofort das schwerlösliche $\text{Hf}(\text{OAcAc})_4$.

Bei niedrigen Konzentrationen entwickelt sich ab der Zugabe von zwei Äquivalenten Acetylaceton im Spektrum eine Schulter bei 443 cm^{-1} [51]. Dies bedeutet, dass auf jeden Fall eine Koordination stattfindet, über die Art der Koordination kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

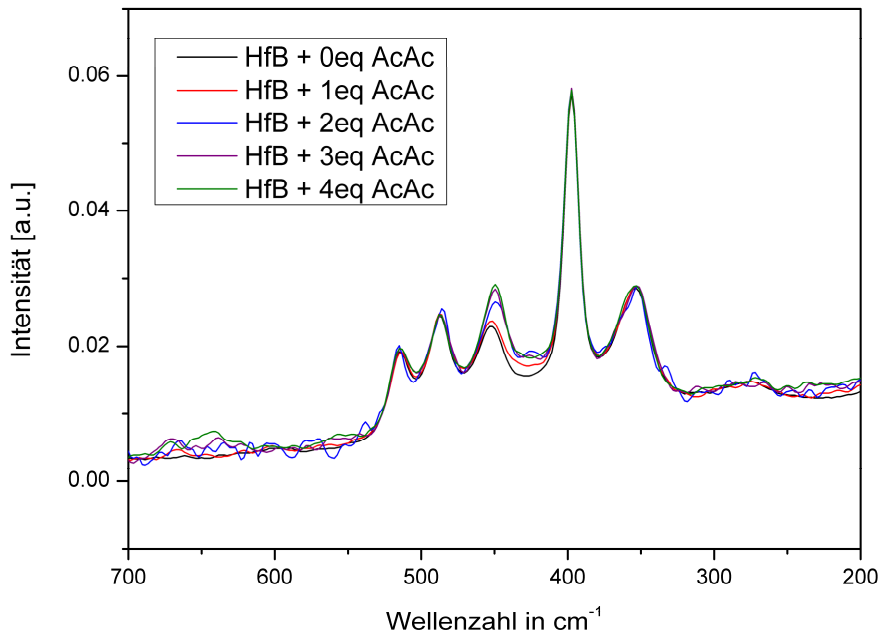


Abb. 5–40: Raman-Spektren des mit AcAc modifizierten Hafniumbutoxids in Ethanol

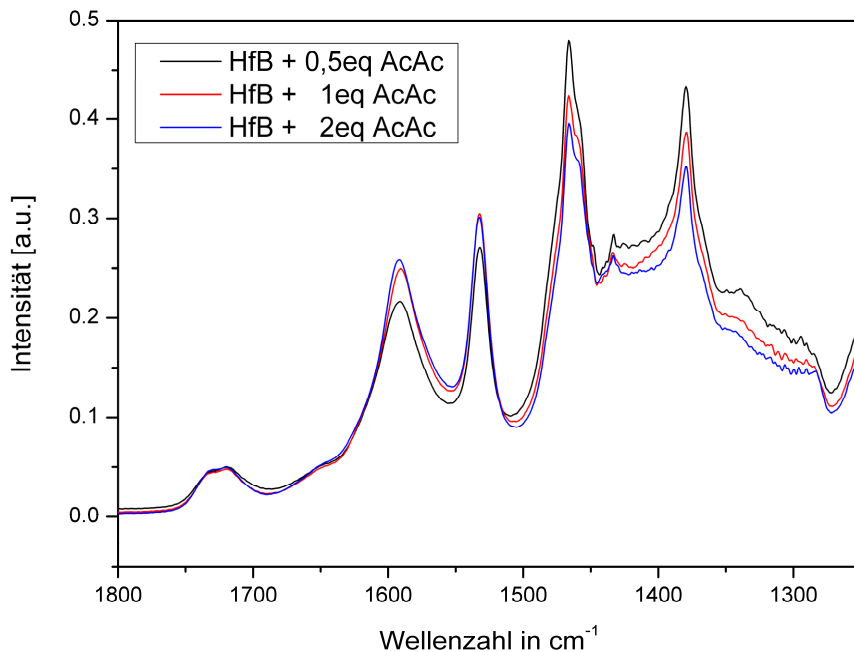


Abb. 5–41: IR-Spektren des mit AcAc modifizierten Hafniumbutoxids in Ethanol

Bei der Untersuchung mittels IR-Spektroskopie kann ebenfalls nur qualitativ die Frage nach einer Koordination positiv beantwortet werden, da bei 1532 cm^{-1} eine zusätzliche Bande beobachtet wird (Abb. 5–41). Diese Bande ist der C=C-Streckschwingung zuzuordnen [50,51]. Da aber ab der Zugabe von zwei Äquivalenten sofort Feststoff ausfällt, lässt sich mit dieser Methode nicht feststellen, bis zu welcher Anzahl von zugegebenen Äquivalenten die Intensität dieser Bande zunähme. Daher ermöglichen die Untersuchungen mit beiden Spektroskopiemethoden keine quantitative Aussage.

Mit Acetylaceton modifiziertes Hafniumbutoxid lässt sich im Zeitraum innerhalb einer Woche nicht unter Feststoffbildung hydrolysieren, daher können nur die unmodifizierten Proben weiter untersucht werden. Wenn allerdings die Konzentration von Acetylaceton im Reaktionsgemisch zu hoch wird, bildet sich (wie oben beschrieben) sofort das schwerlösliche $\text{Hf}(\text{OAcAc})_4$. Dies geschieht aber unabhängig von der Anzahl der zugegebenen Äquivalente, d.h. die Lösung muss sehr niedrig konzentriert sein. Dieser Vorgang hat nichts mit einer Hydrolyse gemein, es ist lediglich eine Komplexbildungsreaktion. In Abb. 5–42 sind vergleichend ein Raman-Spektrum von käuflich erworbenem Hafniumacetonat und einem Reaktionsprodukt, das sich ausgehend von einer 0.5 M Probe gebildet hat, dargestellt. Es sind keine Unterschiede festzustellen.

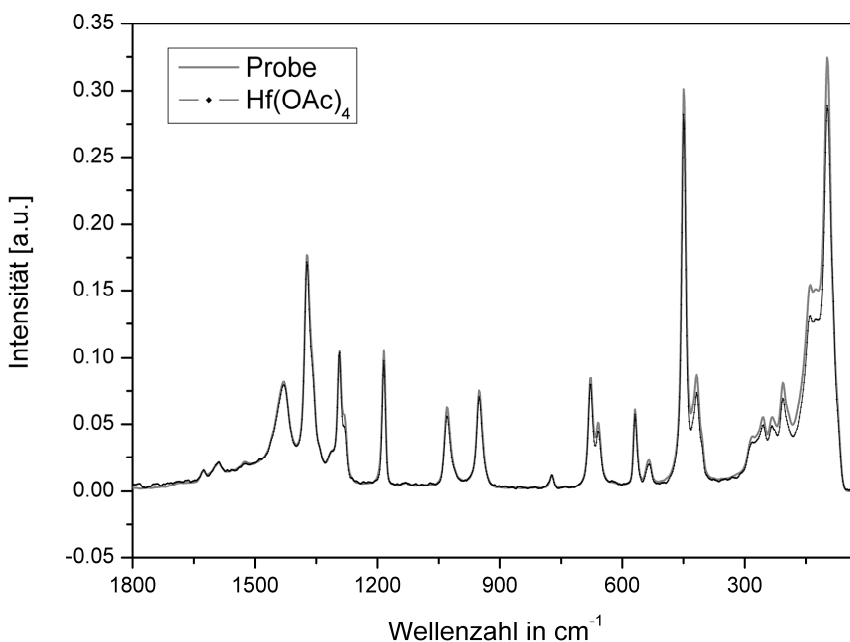


Abb. 5–42: Raman-Spektren von käuflich erworbenem Hafnium-(IV)-acetonat im Vergleich mit festem Reaktionsprodukt

5.7.2 Modifizierung mit 2-Acetylcyclohexanon (Ach)

Bei der Untersuchung des mit 2-Acetylcyclohexanon modifizierten Hafniumbutoxids ist im Raman-Spektrum bei 680 cm^{-1} eine sehr intensive Bande zu beobachten, welche einer Ringdeformationsschwingung des bei der Keto-Enol-Form des Acetylcyclohexanon veränderten Sechsrings zuzuordnen ist [50,51]. Wie in der Arbeit von M. Schneider [63] beschrieben, liegt diese Bande in butanolischer Lösung erst ab der Zugabe von drei Äquivalenten vor (Abb. 5–43), in toluolischer Lösung erst ab vier Äquivalenten (Abb. 5–44). Da diese Bande der freien Form des Liganden zuzuordnen ist, bedeutet dies, dass in Butanol zwei Äquivalente koordinieren und in Toluol drei Äquivalente. Die Bande bei 720 cm^{-1} in toluolischer Lösung ist bei drei und vier Äquivalenten Acetylcyclohexanon gleich intensiv. Sie kann der koordinierten Form des Acetylcyclohexanons zugeordnet werden [51]. Diese zusätzliche Information stützt ebenfalls die These, dass in toluolischer Lösung drei Äquivalente des Liganden koordinieren.

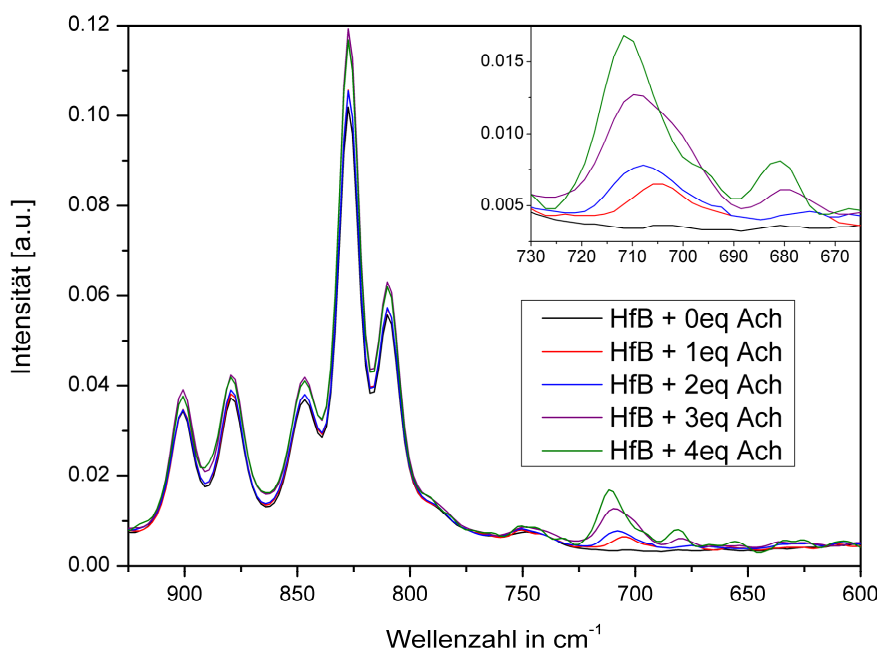


Abb. 5–43: Raman-Spektren des mit Ach modifizierten Hafniumbutoxids in Butanol

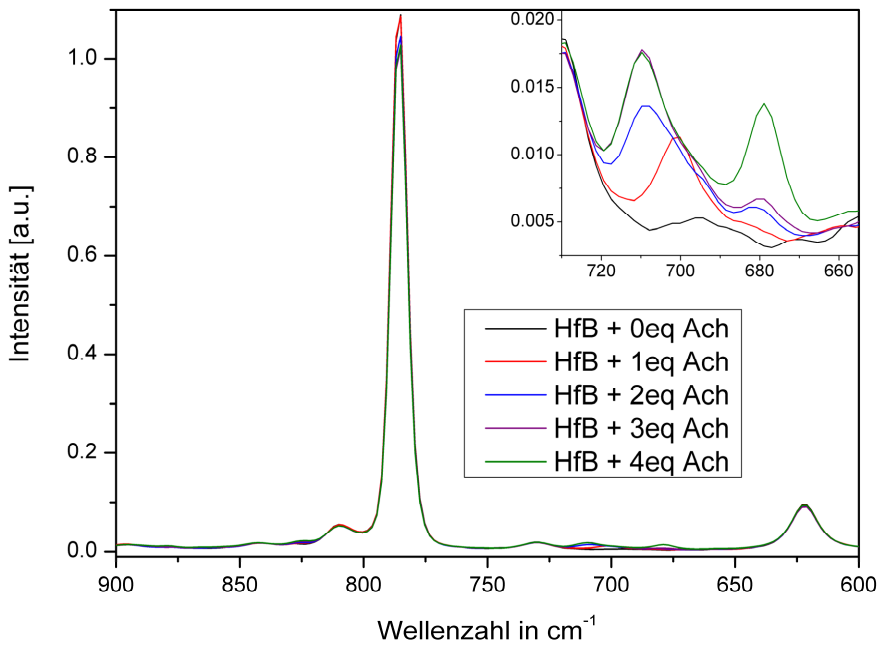


Abb. 5–44: Raman-Spektren des mit Ach modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol

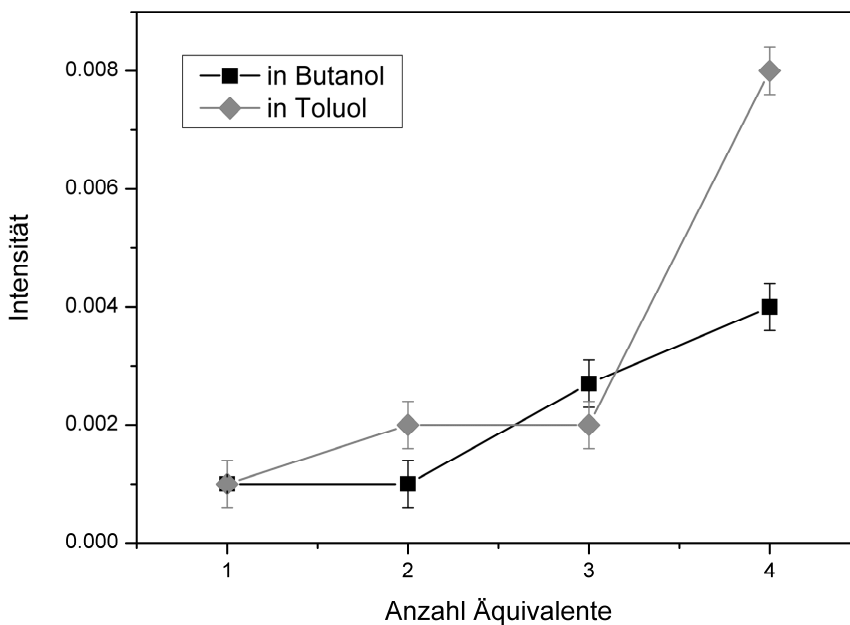


Abb. 5–45: Auswertung der Intensität der Bande bei 680 cm^{-1} der Raman-Spektren

Aus den IR-Spektren kann wenig Information entnommen werden, da sich bei Zugabe von Acetylcylohexanon weder neue Banden bilden, noch vorher vorhandene Banden nicht mehr zu sehen sind (Abb. 5–46, Abb. 5–47). Es ändert sich in beiden Lösungsmitteln lediglich die Form der Banden, was auf eine stattgefundene Koordination hinweist. Eine quantitative Aussage wäre jedoch äußerst spekulativ. Die Änderung im Bereich der Ketobanden um 1600 cm^{-1} ist am deutlichsten zu erkennen.

Aber auch die Schulter bei 1474 cm^{-1} in butanolischer Lösung und die Verschiebung der Maxima der Banden bei 1473 cm^{-1} in toluolischer Lösung sind der koordinierten Form des Liganden zuzuordnen [51].

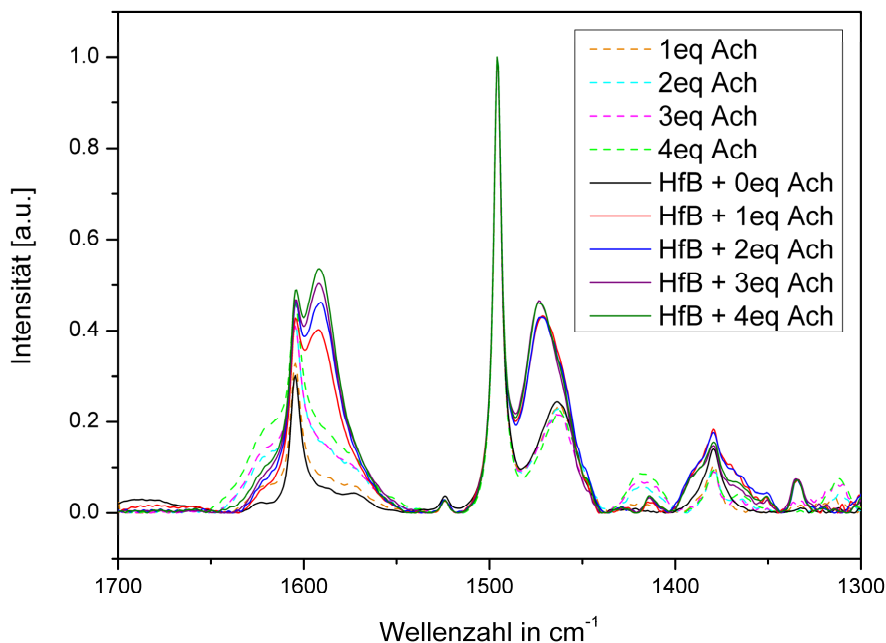


Abb. 5–46: IR-Spektren des mit Ach modifizierten Hafniumbutoxids in Toluol

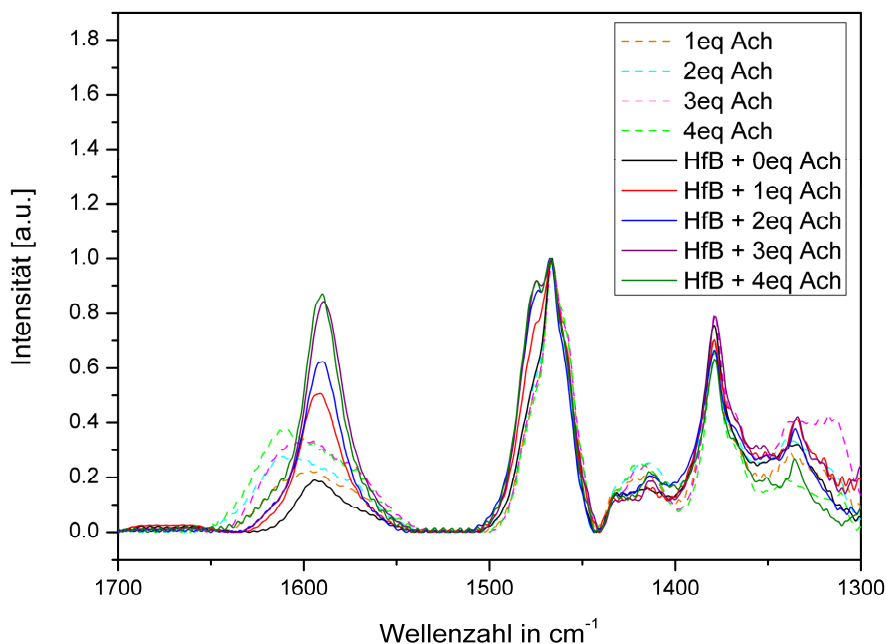


Abb. 5–47: IR-Spektren des mit Ach modifizierten Hafniumbutoxids in Butanol

Bei der Hydrolyse entstanden innerhalb der Beobachtungszeit von einer Woche keine Feststoffe. Deshalb war es im Weiteren auch nicht möglich, DTA- und XRD-Analysen durchzuführen.

5.7.3 Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid (MSA)

Da sich Maleinsäureanhydrid nur in Alkoholen löst, wurde die Modifizierung mit diesem Liganden nur in Butanol durchgeführt. In den aufgenommenen Raman-Spektren sind keine zusätzlichen Banden zu erkennen. Die Positionen der Carbonylbanden lassen auch hier, analog den Ausführungen in Kap. 5.2.4, den Schluss zu, dass das Maleinsäureanhydrid in butanolischer Lösung sofort den Ester bildet und die Koordination durch den dabei entstandenen Maleinsäuredibutylester stattfindet. Anhand der Intensitäts- und Flächenbestimmung der Ketobande der Proben mit und ohne Alkoxid bei 1728 cm^{-1} wurde eine quantitative Bestimmung versucht. Mit den Intensitäts- bzw. den Flächenwerten der Ketobande des Maleinsäureanhydrids ohne Zusatz des Hafniumbutoxids wurden, analog der Vorgehensweise in Kap. 5.2.4, Eichgeraden für die Anzahl der freien Äquivalente des Liganden erstellt. Die Intensitäts- bzw. Flächenwerte der Ketobanden der Spektren der modifizierten Hafniumbutoxidlösungen wurden in diese Eichgeraden eingesetzt und so die Anzahl der freien Äquivalente Maleinsäureanhydrid in der Lösung bestimmt. Die Differenz zwischen der eingesetzten Anzahl an Äquivalenten und, wie oben beschrieben, der ermittelten Anzahl, ist die Anzahl der koordinierten Äquivalente des Liganden. Mit dieser Auswertung kann eine Koordination von 0.6 bis 1.7 Äquivalenten Maleinsäureanhydrid ermittelt werden (Tab. 5-7, Abb. 5–49).

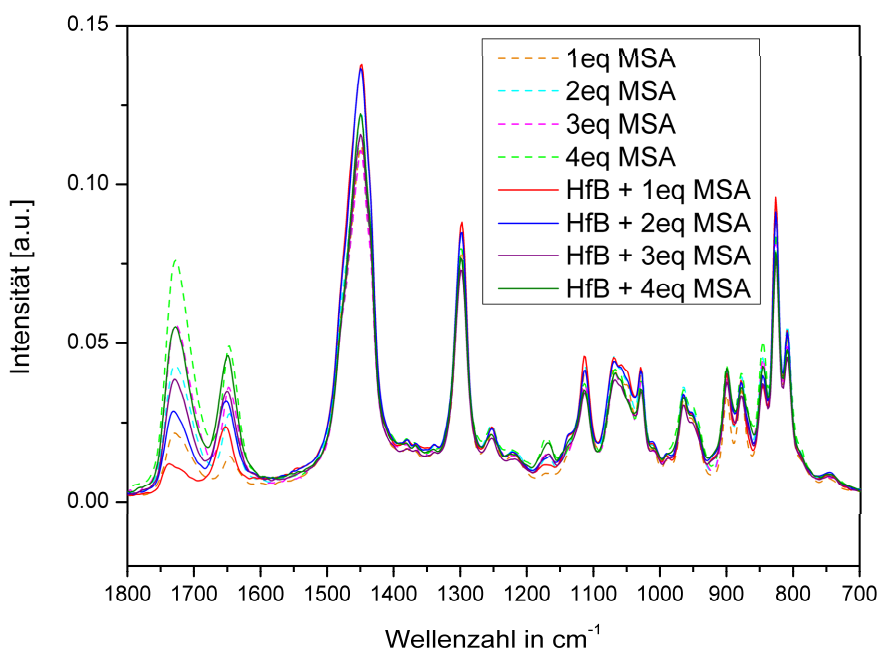


Abb. 5–48: Raman-Spektren des mit MSA modifizierten Hafniumbutoxids in Butanol

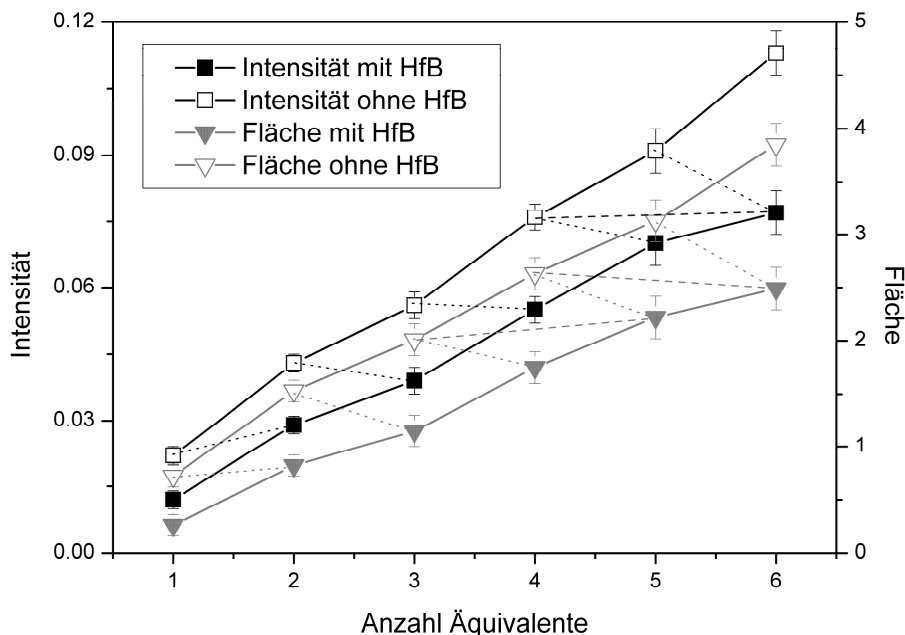


Abb. 5–49: Auswertung der Bande bei 1728 cm⁻¹ der Raman-Spektren

Äquivalente (MSA) eingesetzt	Intensität (Ketobande 1728 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden	Fläche (Ketobande 1728 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden
1	0.012	0.40	0.60	0.26	0.09	0.91
2	0.029	1.36	0.64	0.82	1.02	0.98
3	0.039	1.93	1.07	1.15	1.57	1.43
4	0.055	2.83	1.17	1.75	2.57	1.43
5	0.070	3.68	1.32	2.22	3.35	1.65

Tab. 5-7: Auswertung der Raman-Spektren von mit MSA modifiziertem Hafniumbutoxid

Unter Zuhilfenahme der IR-Spektroskopie konnte ebenfalls die Koordination bestätigt werden. In diesen Spektren sind gegenüber denen ohne Alkoxid zusätzliche Banden bei 1543 cm⁻¹ und 1603 cm⁻¹ zu sehen (Abb. 5–50), welche ein eindeutiges Zeichen dafür sind, dass eine Koordination stattgefunden hat. Aus dieser Auswertung kann anhand der Intensität und der Fläche der Ketobande wiederum eine Koordination von bis zu einem Äquivalent errechnet werden (Tab. 5-8, Abb. 5–51).

Äquivalente (MSA) eingesetzt	Intensität (Ketobande 1728 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden	Fläche (Ketobande 1728 cm ⁻¹)	Äquivalente (MSA) frei	Äquivalente (MSA) gebunden
1	0.050	0.80	0.20	1.47	0.68	0.32
2	0.088	1.38	0.62	2.92	1.21	0.79
3	0.143	2.21	0.79	5.18	2.05	0.95
4	0.197	3.04	0.96	7.43	2.88	1.12
5	0.269	4.14	0.86	10.44	4.00	1.00

Tab. 5-8: Auswertung der IR-Spektren von mit MSA modifiziertem Hafniumbutoxid

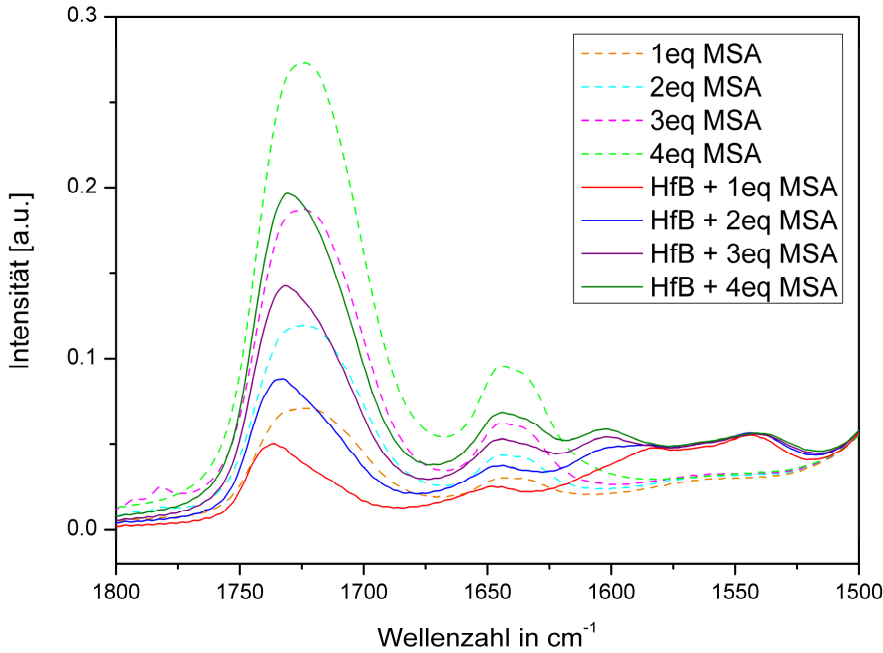


Abb. 5–50: IR-Spektren des mit MSA modifizierten Hafniumbutoxids in Butanol

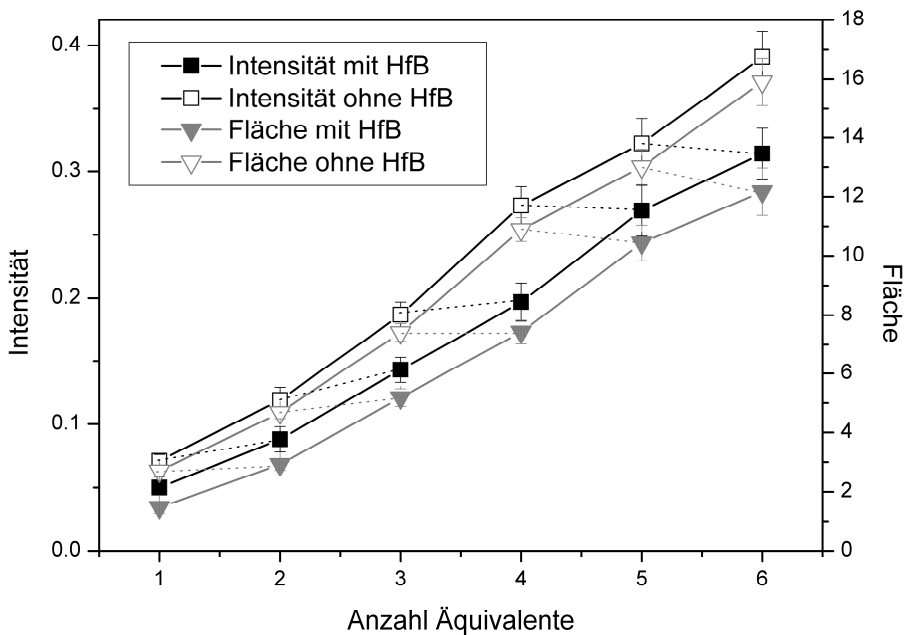


Abb. 5–51: Auswertung der Bande bei 1728 cm⁻¹ der IR-Spektren

Von diesen Proben, die mit ein bis vier Äquivalenten Maleinsäureanhydrid versetzt wurden, bildete lediglich die Probe mit einem Äquivalent Maleinsäureanhydrid bei der Zugabe von Wasser einen gelartigen Feststoff, der anschließend mittels Thermanalyse und Raman-Spektroskopie untersucht werden konnte.

5.8 Untersuchungen der Feststoffe mittels Thermogravimetrie

Da sich aus den Proben mit den Liganden Acetylaceton und 2-Acetylcyclohexanon bei der Hydrolyse und der anschließenden Kondensation keine Feststoffe bildeten, konnten nur die unmodifizierten Hafniumbutoxidproben und die mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Proben untersucht werden. In der Probe, bei der ein Äquivalent Acetylaceton in toluolischer Lösung zugegeben wurde, bildete sich etwas Feststoff.

Von der Calcinierung der Feststoffe wurden jeweils kombinierte DSC- und TG-Kurven aufgenommen. Dabei wurde von 30 °C bis 1100 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute geheizt. Auch hier kann in den DSC-Kurven wieder der kleine Peak bei der Messung von unmodifiziertem Alkoxid erkannt werden (Abb. 5–52). Die Position des Peaks bei ca. 520 °C entspricht in etwa der Temperatur, bei der die Probe kristallin wird (Abb. 5–54).

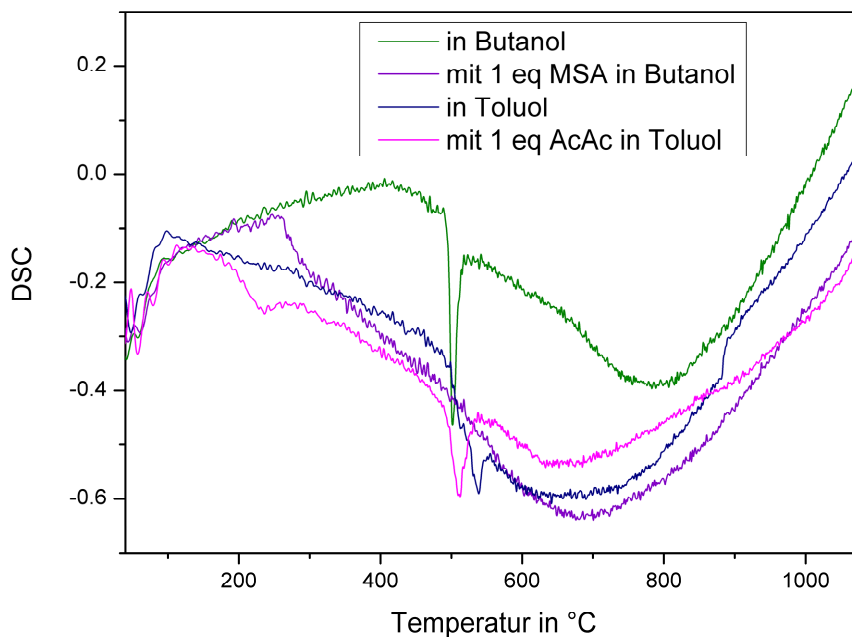


Abb. 5–52: DSC-Kurve der Hafniumproben

Die Modifizierung und Hydrolyse mit Acetylaceton führte nur in geringem Umfang zu Feststoffbildung. Dieser Feststoff zeigt aber in der DSC-Kurve einen kleinen Peak, der für das reine Alkoxid steht, d.h. es ist kein modifiziertes Hafniumbutoxid ausgefallen, sondern nur ein kleiner Anteil an Hafniumbutoxid, der nicht modifiziert wurde.

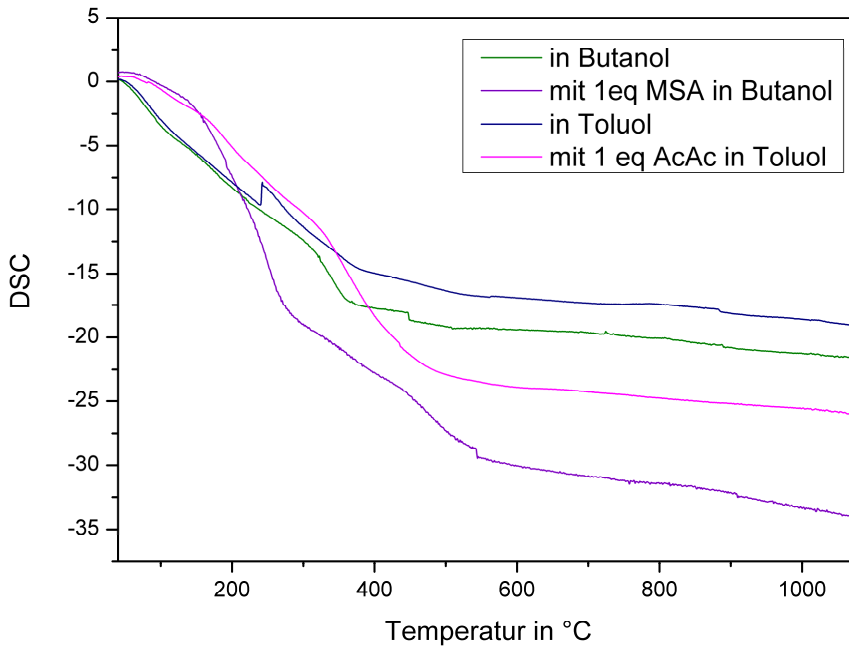


Abb. 5–53: TG-Kurven der festen Hydrolyseprodukte der Hafniumbutoxidproben

In den TG-Kurven ist zu sehen, dass die mit einem Liganden modifizierten Proben einen höheren Massenverlust als die unmodifizierten Proben haben (Abb. 5–53). Dies ist durch den höheren Anteil an flüchtigeren Substanzen zu erklären, da von allen Proben die gleiche Masse eingewogen wurde. Der Massenverlust im Temperaturbereich bis ca. 500 °C beruht auf dem Verdampfen der Lösungsmittel Toluol und Butanol, dem Abbau der gebundenen Butoxyliganden und bei der modifizierten Probe auf dem Verdampfen des Liganden Maleinsäureanhydrid.

5.9 Untersuchungen der Feststoffe mittels Röntgenbeugung

Von den Feststoffen, die sich bildeten, wurde die Calciniertung in-situ mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Dazu wurden auch hier über die Messsoftware die Dauer und der Temperaturverlauf der Messung geregelt. Die Proben wurden zwischen 400 °C und 1000 °C in 100 °C-Schritten gemessen (Abb. 5–54). Die Messungen erfolgten mit Mo-K_α-Strahlung über eine Dauer von jeweils 25 min pro Temperaturstufe. Vor der Messung wurde jeweils 1 h die Temperatur der nächsten Messung gehalten, um die Probe vorzutemperieren.

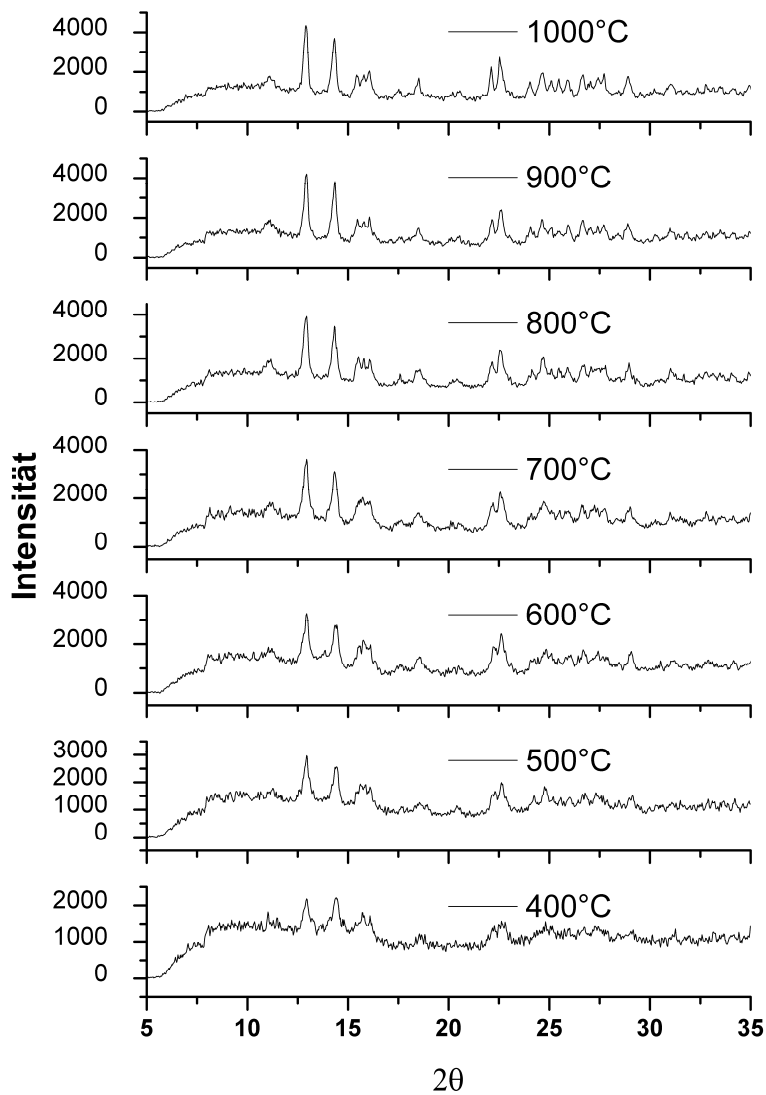


Abb. 5–54: Verlauf der Calciniertung der mit MSA modifizierten Hafniumprobe

Die untersuchten Hafniumproben sind bei einer Calcinierungstemperatur von 400 °C aufgrund der noch vorhandenen organischen Bestandteile schwarz gefärbt. Ab einer Calcinierungstemperatur von 500 °C sind die organischen Bestandteile umgesetzt, und die Proben werden weiß. Die in Abb. 5–54 dargestellten Pulverdiffraktogramme mit den beiden intensiven Reflexen bei 12.9° und 14.4° können dem monoklinen Hafniumdioxid zugeordnet werden [4,60,61].

5.9.1 Aussagen zur Kristallinität

Die Kristallinität wurde analog den Ausführungen in Kap. 5.4.1 über das Verhältnis der Peakfläche zur Gesamtfläche berechnet. Die Kristallinitäten der untersuchten Proben liegen im Bereich zwischen 22 % und 33 % (Abb. 5–55). Dies bedeutet, dass bei allen Proben noch ein sehr hoher Anteil an amorphen Bereichen vorhanden ist.

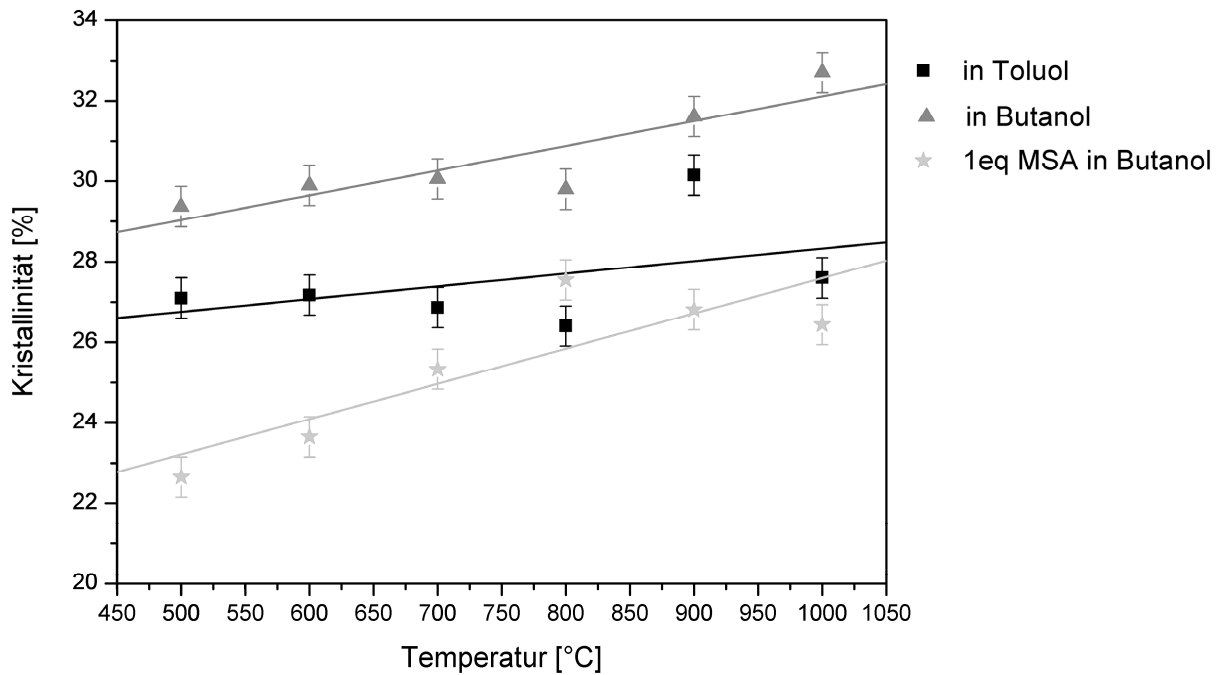


Abb. 5–55: Kristallinitäten der Hafniumproben

Auch bei den Hafniumproben zeigt sich, dass die prozentuale Kristallinität mit zunehmender Calciniertemperatur zunimmt. Die Kristallinität der modifizierten Probe ist geringer als die der unmodifizierten Proben. Auch hier sind die berechneten Kristallinitäten aufgrund der in Kap. 5.4.1 angesprochenen Probleme sehr fehlerbehaftet und deshalb nur als Tendenz aufzufassen.

5.9.2 Berechnung der Partikelgröße

Die Partikelgröße wird analog den Ausführungen in Kap. 5.4.2 über die Scherrer-Formel (Gl. 2-24) aus den Halbwertsbreiten berechnet. Zur Berechnung wurden die Halbwertsbreiten der Reflexe bei 12.9° und 14.4° verwendet und die daraus bestimmte Partikelgröße gemittelt.

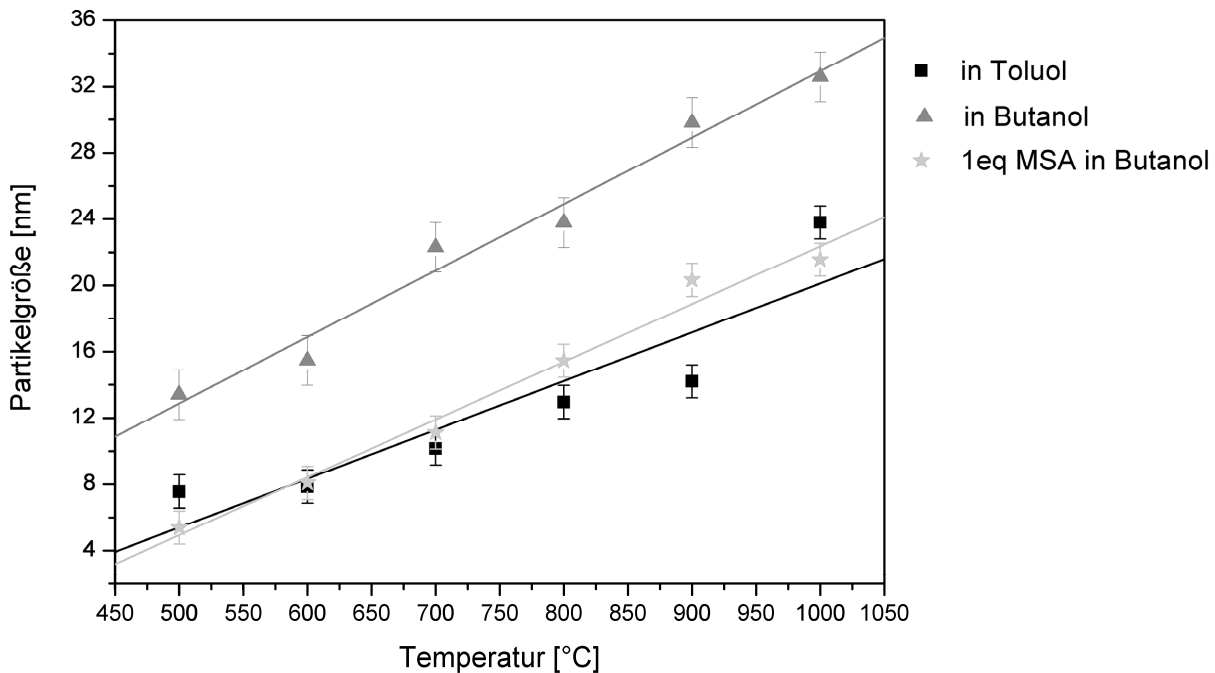


Abb. 5–56: Partikelgrößen der Hafniumproben

Auch hier bildeten sich, analog zum Tantalhydroxid, bei Koordination mit einem Liganden kleinere Partikel aus, da eine mögliche Hydrolyseposition durch den Liganden blockiert ist. In Toluol bildeten sich bei Hafniumbutoxid kleinere Partikel aus als in butanolischer Lösung. Die Größen der Partikel liegen auch bei den Hafniumproben im Nanometerbereich, nämlich zwischen ca. 5 nm und 30 nm (Abb. 5–56).

5.9.3 Nahordnung - Paarverteilungsfunktion

In Abb. 5–57 sind die berechneten Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen Hafniumproben, die bei 1000 °C calciniert wurden, dargestellt. Die Berechnung erfolgte analog der Berechnung der Tantalproben in Kap. 5.4.3. Die Paarverteilungsfunktionen weichen nicht sehr stark voneinander ab. Die der Probe in Butanol besitzt eine größere Amplitude als die der anderen Proben.

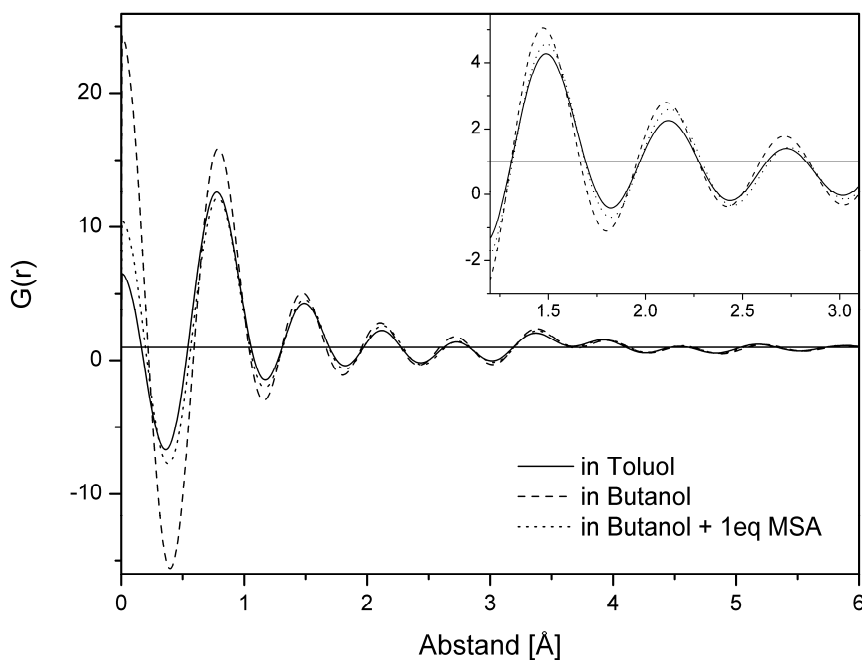


Abb. 5–57: Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen Hafniumoxidproben

In Abb. 5–58 ist die Auswertung der berechneten Paarverteilungsfunktion am Beispiel der Probe, die mit Maleinsäureanhydrid modifiziert wurde, dargestellt. Der Peak bei 2.1 Å wird einem Hf – O - Abstand zugeordnet, der Peak bei 2.6 Å einem O – O - Abstand und die beiden Peaks bei 2.8 Å und 3.4 Å einem Hf – Hf - Abstand.

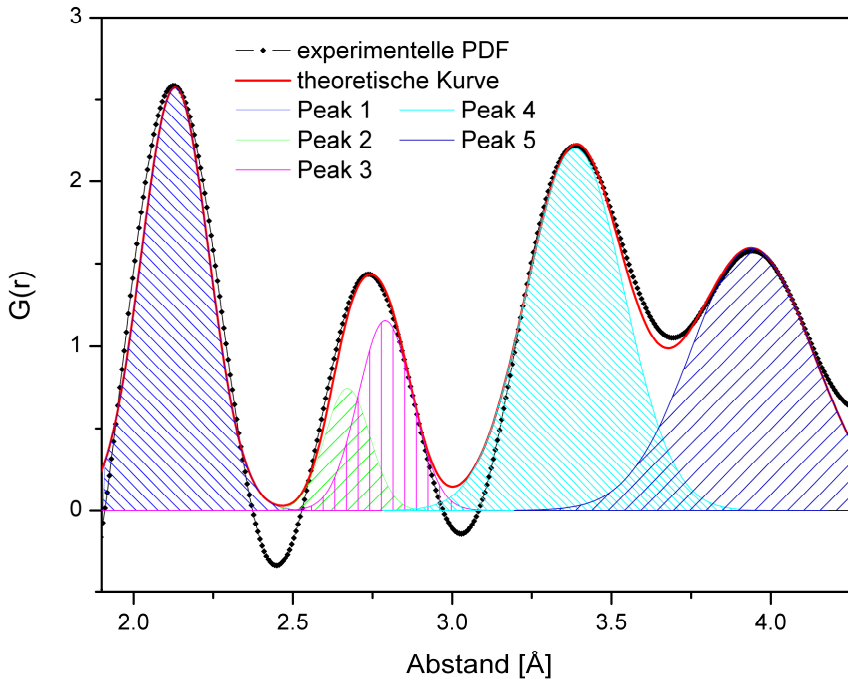


Abb. 5–58: Fit an die Paarverteilungsfunktion

Tab. 5-9: Ergebnisse der Auswertung der Paarverteilungsfunktionen der Hafniumproben

Probe	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
	Hf – O Pos.[Å] / CN	O – O Pos.[Å] / CN	Hf – Hf Pos.[Å] / CN	Hf – Hf Pos.[Å] / CN
Hf in To	2.13 ± 0.05 6.7 ± 0.1	2.65 ± 0.10 11.4 ± 0.3	2.78 ± 0.10 0.9 ± 0.1	3.39 ± 0.05 4.5 ± 0.1
Hf in Bu	2.12 ± 0.05 7.6 ± 0.1	2.64 ± 0.10 13.0 ± 0.3	2.77 ± 0.10 1.2 ± 0.1	3.40 ± 0.05 5.0 ± 0.1
Hf + 1eq MSA in Bu	2.14 ± 0.05 7.0 ± 0.1	2.68 ± 0.10 9.9 ± 0.3	2.80 ± 0.10 0.9 ± 0.1	3.40 ± 0.05 5.2 ± 0.1
HfO ₂ (Lit. [62])	2.10 7.0	2.70 10.0	3.10 1.0	3.40 5.0

In Tab. 5-9 sind die Ergebnisse der Auswertung der Paarverteilungsfunktionen der bei 1000 °C calcinierten Proben aufgeführt. Die Positionen der Maxima weichen bei dem ersten Peak (Hf – O) um maximal 7 %, bei dem zweiten Peak (O – O) um maximal 2 % von den Literaturwerten ab [62]. Die ermittelten Koordinationszahlen weichen bei dem ersten Hf – O - Abstand um höchstens 9 % von den Literaturdaten ab. Beim zweiten Abstand (O – O) sind die Abweichungen aber schon deutlich höher

und liegen bei maximal 23 %. Auch hier wird die korrekte Auswertung ab dem Abstand, ab dem sich die Peaks nicht mehr sauber trennen lassen, zunehmend willkürlich. Daher wurde die Auswertung bei einem Abstand von ca. 3.4 Å abgebrochen.

Die Untersuchung der Paarverteilungsfunktion in Abhängigkeit der Calciniertemperatur zeigt auch hier, dass sich die Paarverteilungsfunktionen der bei 400 °C bis 1000 °C calcinierten Proben nicht wesentlich unterscheiden (Abb. 5–59). Dies bedeutet, dass die Nahordnung schon bei einer Calciniertemperatur ab 400 °C ausgebildet ist.

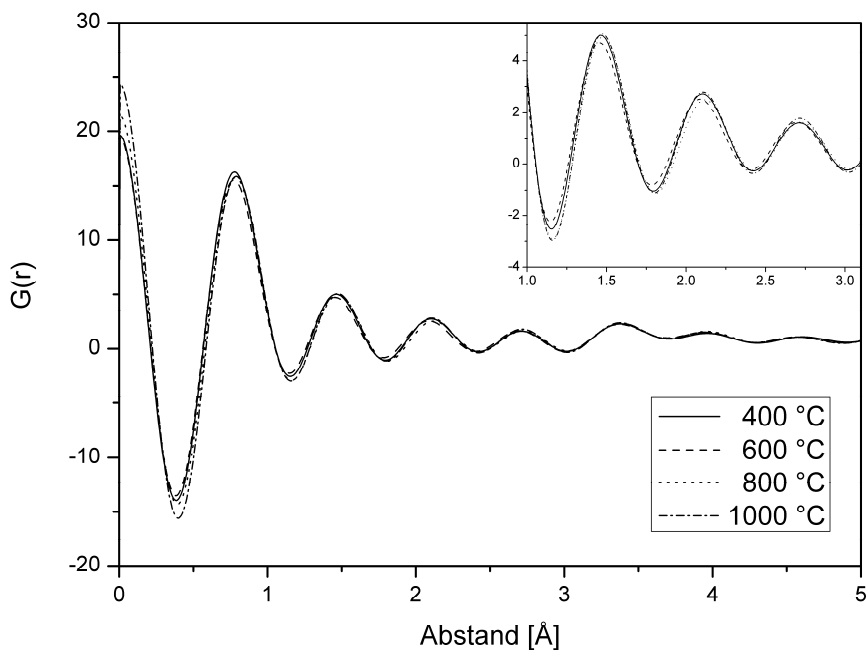


Abb. 5–59: Paarverteilungsfunktion bei unterschiedlichen Calciniertemperaturen

5.9.4 Reverse Monte Carlo Simulation (RMC-Simulation)

Zur Simulation der Paarverteilungsfunktion mit dem Programm Discus [19] werden die Kristalldaten von monoklinem Hafniumdioxid zugrunde gelegt (Abb. 5–60). Das Vorgehen ist hierbei analog dem Vorgehen beim Tantalpentoxid in Kap. 5.4.4.

```

title Hafniumdioxid
spcgr P21/c
cell 5.1170, 5.1754, 5.2915, 90, 99.216, 90
atoms
Hf 0.2755, 0.0397, 0.2080, 0.05
O 0.0742, 0.3316, 0.3467, 0.4
O 0.4487, 0.7581, 0.4801, 0.8

```

Abb. 5–60: Eingabedatensatz für HfO_2 [62]

Auch bei den Hafniumproben weicht die simulierte Paarverteilungsfunktion deutlich von der experimentell ermittelten ab (Abb. 5–61). Weder die Peakpositionen noch die Flächen unter den Peaks sind miteinander in Einklang zu bringen.

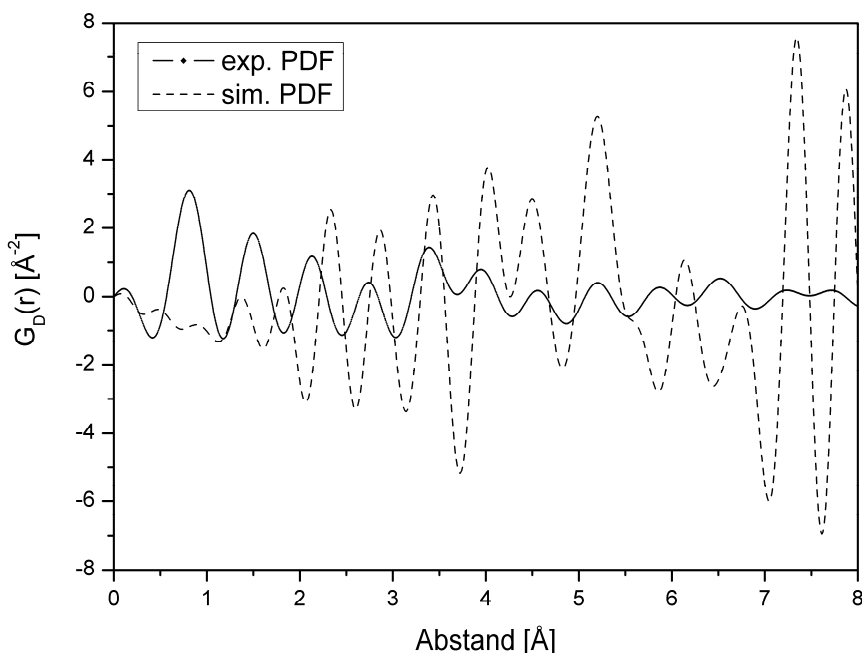


Abb. 5–61: Aus Kristalldaten simulierte Paarverteilungsfunktion des Hafniumdioxids

Zur Bestimmung der Struktur der hergestellten Probe wurde mittels der Reverse Monte Carlo Methode eine simulierte Paarverteilungsfunktion an die experimentell bestimmte Paarverteilungsfunktion angeglichen. Wie in Kap. 5.4.4 beschrieben, basiert die Methode auf dem zufälligen Verschieben einzelner Atome. Die Berech-

nung erfolgte analog der Berechnung, die in Kap. 5.4.4 für Tantalpentoxid erklärt wurde.

Auch hier waren die Experimente mit der Verschiebung der Sauerstoffatome am erfolgreichsten, d.h. sie hatten bei den meisten Zyklenzahlen den kleinsten R-Wert zur Folge (Abb. 5–62).

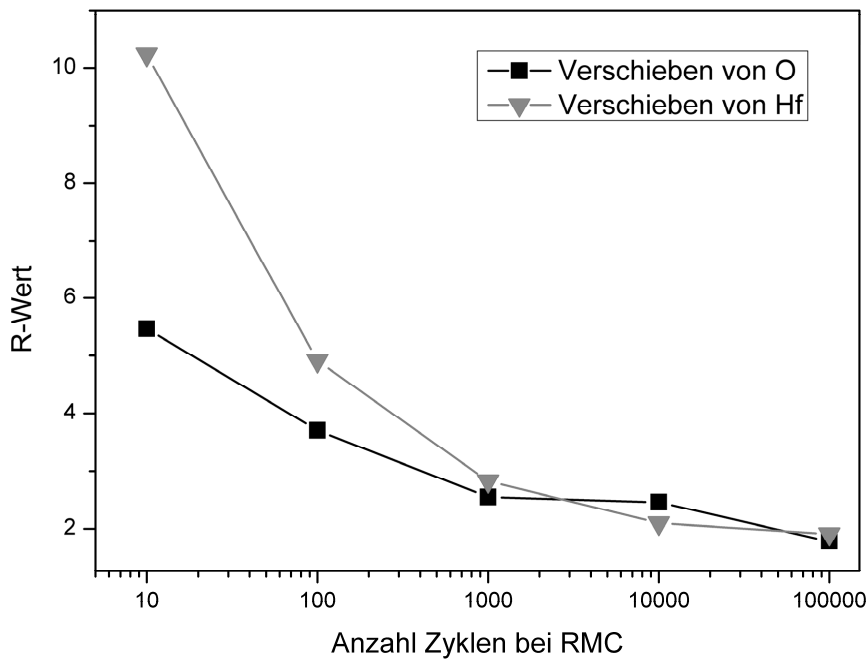


Abb. 5–62: R-Werte nach RMC bei Hf- bzw. O-Verschiebung

Zur Berechnung wurde eine Struktur von 2 x 2 x 2 Elementarzellen verwendet, da die erhaltenen R-Werte hierbei die kleinsten Werte aufwiesen (Abb. 5–63).

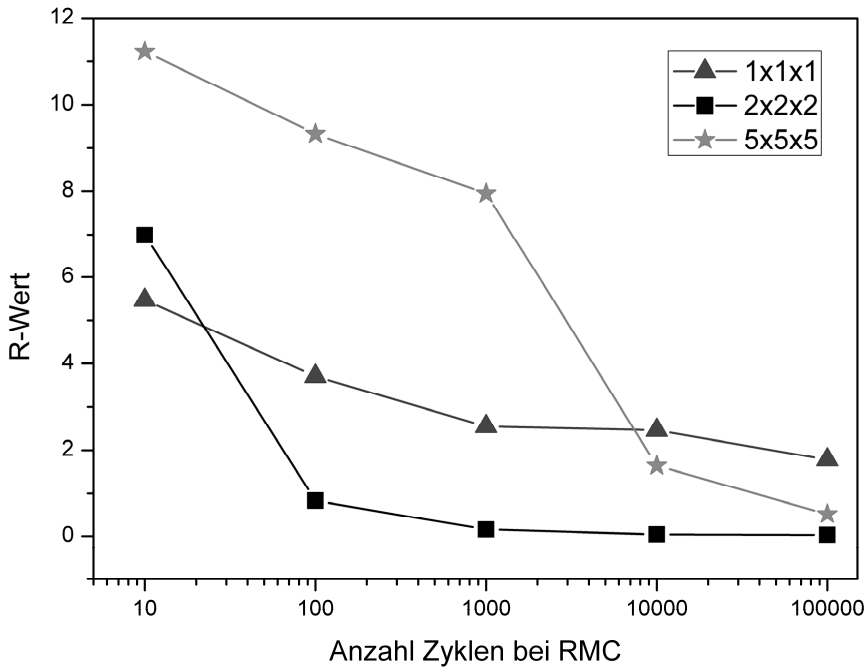


Abb. 5–63: R-Werte nach RMC bei unterschiedlicher Struktur

Die ermittelten Paarverteilungsfunktionen sind in Abb. 5–64 zu sehen. Je mehr Zyklen durchlaufen werden, desto besser passt sich die berechnete Paarverteilungsfunktion der experimentell ermittelten an. Es ist zu beobachten, dass ab einer Zyklenzahl von 10^4 die Übereinstimmung mit dem Experiment bereits sehr gut ist.

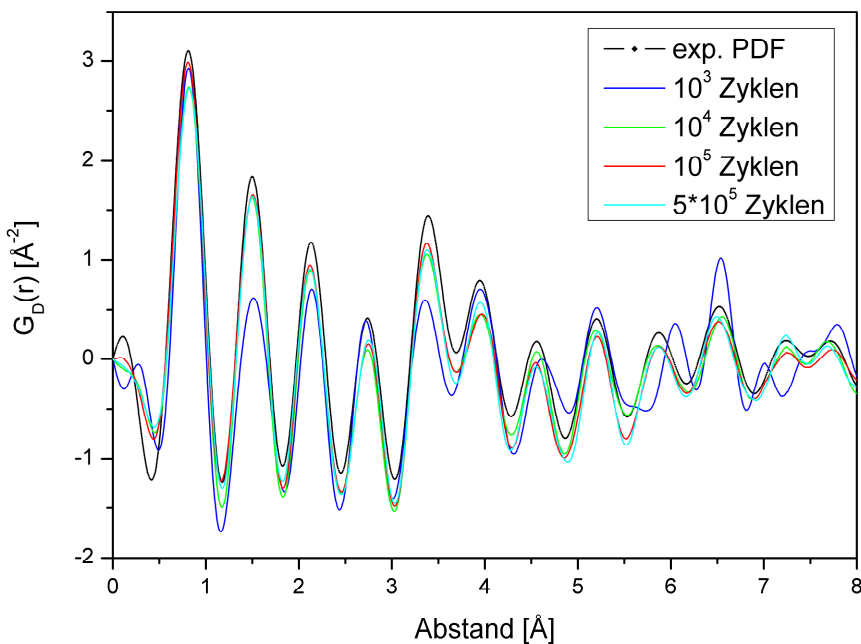


Abb. 5–64: Unterschiedliche Anzahl von Zyklen der RMC

In Abb. 5–65 sind die möglichen Verschiebungspositionen, die der experimentellen Paarverteilungsfunktion entsprechen, als „Atomwolken“ dargestellt. Hier ist deutlich zu sehen, dass sich die Verschiebung der Sauerstoffatompositionen mit zunehmender Zyklenzahl verstärkt. Graphisch ist dies in Abb. 5–66 verdeutlicht. Dies bedeutet, dass die experimentell ermittelte Paarverteilungsfunktion einer eher ungeordneten Struktur zugeordnet werden kann. Nach 10^5 Zyklen lässt sich zum Teil nicht mehr erkennen, aus welchem Sauerstoffatom ein verschobenes hervorgegangen ist. Die Verschiebung der Sauerstoffatome beträgt dann bis zu 1.5 Å.

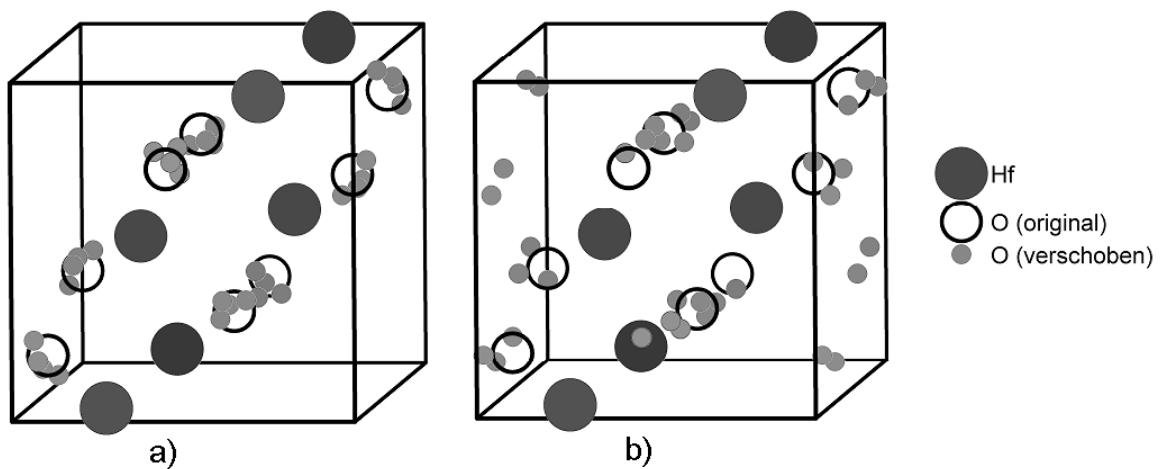


Abb. 5–65: Struktur nach der Reverse Monte Carlo Verfeinerung, a) nach 10^3 Zyklen und b) nach 10^5 Zyklen [57]

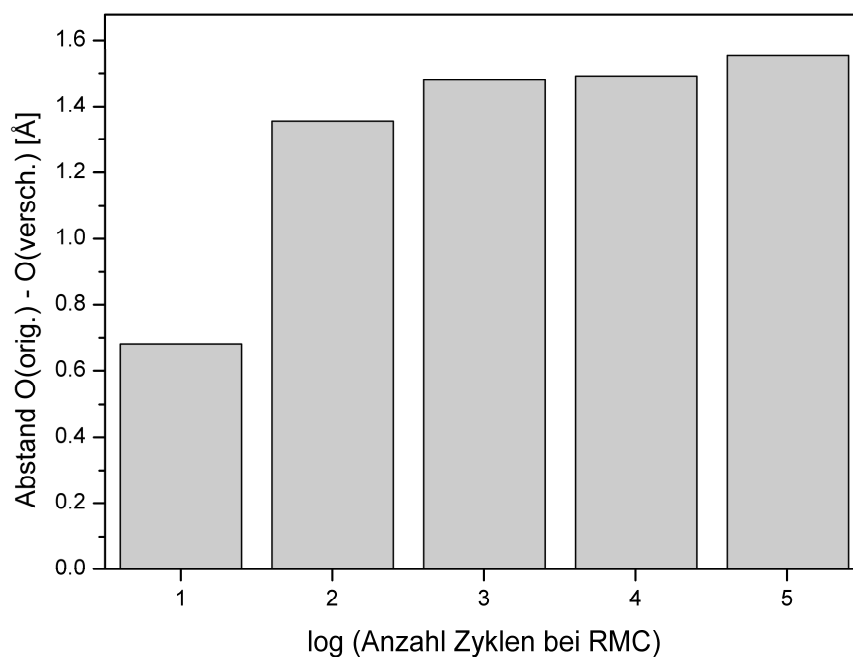


Abb. 5–66: Auswertung der Sauerstoffatomverschiebung [57]

5.10 Zusammenfassung der Untersuchung der Hafniumproben

Bei der chemischen Modifizierung koordiniert Hafniumbutoxid in toluolischer Lösung einen Liganden mehr als in Butanol. Durch Modifizierung mit Acetylaceton und 2-Acetylcyclohexanon erfolgt in Butanol die Koordination von zwei Äquivalenten und in Toluol die von drei Äquivalenten. Auch hier kann als Erklärungsansatz angeführt werden, dass sich Alkoholmoleküle an das Metallatom anlagern und dieses stabilisieren, wohingegen bei Toluol dies nicht zu beobachten ist. In beiden Fällen ist anzunehmen, dass das Hafniumatom siebenfach koordiniert ist. Im Falle der toluolischen Lösung findet diese Koordination mit drei Äquivalenten des zusätzlichen Liganden und den vier anfänglich vorhandenen Butoxyliganden statt [64]. Im Falle der butanolischen Lösung findet die Koordination mit vier Butoxyliganden, zwei koordinierten Liganden und einem angelagerten Alkoholmolekül statt. Die quantitative Bestimmung bei der Verwendung von Maleinsäureanhydrid erbrachte keine verwertbaren Erkenntnisse. So steht die Koordination von ein bis zwei Äquivalenten jedoch nicht im Widerspruch zu oben Genanntem. Da Hafniumbutoxid stabile Komplexe bildet, ist es sehr hydrolysestabil. Dies spricht auch bei der Koordination von Maleinsäureanhydrid eher für die Koordination von zwei Äquivalenten, sonst würde sich nicht nur bei der Probe mit einem Äquivalent bei der Hydrolyse ein Feststoff bilden.

Die Differentialthermoanalyse ergab auch hier wieder das Ergebnis, dass Unterschiede zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Alkoxid vorhanden sind. Die Partikelgröße des mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Alkoxids liegt auch hier erwartungsgemäß unterhalb der des unmodifizierten Alkoxids. Die Partikelgrößen aller Proben liegen im Bereich zwischen 5 nm und 30 nm. Die Kristallinitäten der Proben nehmen mit zunehmender Calciniertemperatur zu. Sie liegen bei allen Proben im Bereich zwischen 22 % und 33 %. Die Paarverteilungsfunktionen bei den unterschiedlichen Calciniertemperaturen zeigen, dass die Nahordnung schon ab 400 °C ausgebildet ist. Die Auswertung der Paarverteilungsfunktionen liefert mit sehr guter Übereinstimmung die Daten des monoklinen Hafniumdioxids. Durch die Reverse Monte Carlo Methode konnten auch für Hafniumbutoxid die Strukturen der Proben durch Anpassung einer simulierten Paarverteilungsfunktion an die experimentell bestimmte erhalten werden.

5.11 Vergleich der Tantal- und Hafniumproben

Insgesamt lässt sich sagen, dass Hafniumbutoxid und Tantaethoxid ähnlich reagieren und der Calcinierungsverlauf nahezu identisch ist. Es gelang, die beiden Alkoxide gezielt zu modifizieren und zu hydrolysieren. Durch Kondensation wurden die entsprechenden Feststoffe gebildet. Diese konnten erfolgreich in-situ während des Calcinierungsverlaufes untersucht werden.

Hafnium komplexiert immer einen Liganden mehr, da es einen Alkoxyliganden weniger besitzt. Die Tantaethoxidproben sind hydrolyseempfindlicher als die Hafniumbutoxidproben. Dies bedeutet, dass die Hafniumbutoxidproben durch die Modifizierung besser vor Hydrolyse zu schützen sind als die Tantaethoxidproben, bei denen sich bei Wasserzugabe trotz Modifizierung immer Feststoffe bilden.

Es gelang mit beiden Elementen, modifizierte feste Proben durch Hydrolyse und anschließende Kondensation herzustellen. Bei Tantaethoxid war dies aus oben erwähnten Gründen bei einer sehr viel größeren Anzahl von Proben möglich als bei Hafniumbutoxid. Die Hafniumproben zeigen ab ca. 500 °C kristallinen Charakter, die Tantalproben erst ab 700 °C. Mit beiden Elementen wurden Partikelgrößen im Nanometerbereich erreicht. Auch die erzielten Kristallinitäten unterscheiden sich nur geringfügig. Bei der Auswertung der Paarverteilungsfunktionen konnten bei beiden Elementen mit ähnlichen Fehlergrenzen die Literaturdaten der jeweiligen Oxide erhalten werden.

Die Simulation, ausgehend von Kristalldaten, gelang bei beiden Metallen nur unzureichend. Bei der Anwendung der Reverse Monte Carlo Methode wurde durch die Verschiebung der Sauerstoffatome jeweils die beste Übereinstimmung der simulierten und der experimentellen Paarverteilungsfunktion erhalten.

6 Untersuchung von NaX-Zeolithen

6.1 Allgemeine Aspekte zur Darstellung und Überblick über die verwendeten Methoden

Die Darstellung der NaX-Zeolithe des Typs Faujasite mit der Zusammensetzung $\text{Na}_{88}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ erfolgte nach der Vorschrift von Zhan et al. [30,65]. In dieser Vorschrift werden alternativ drei verschiedene Siliciumquellen zur Synthese verwendet. Hierbei handelt es sich um fein verteiltes Siliciumdioxidpulver, sogenanntes fumed Silica, um eine kolloidale Suspension von Siliciumdioxidpartikeln in Wasser, dem sogenannten SM-30 und um Tetraethylorthosilikat (Teos). Diese werden jeweils in wässriger Lösung mit Natriumhydroxid und Natriumaluminiumoxid in Kunststoffgefäßen umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind jedoch unterschiedlich. Die Reaktion der Ansätze mit SM-30 und fumed Silica als Siliciumquellen erfolgt im Laufe von ein bis drei Tagen bei 60 °C im temperierten Schüttler. Der Ansatz mit Tetraethylorthosilikat wird unter Eiswasserkühlung 6 h und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion werden die Produkte mit bidestilliertem Wasser gewaschen und für mindestens 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die erhaltenen Reaktionsprodukte sollten einen hohen kristallinen Anteil aufweisen.

Im Folgenden wird die spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte beschrieben, die aus den Synthesen mit den drei unterschiedlichen Edukten hervorgegangen sind. Neben dem Vergleich der erhaltenen Spezies mit Literaturdaten wird hierbei das Hauptaugenmerk auf die Unterschiede der drei Siliciumquellen, den zeitlichen Verlauf der Zeolithbildung und die in-situ-Untersuchung des Calcinierungsprozesses gelegt. Des Weiteren soll die Frage, ob tatsächlich Kristallwasser enthalten ist, diskutiert werden.

Zur Charakterisierung der oben beschriebenen Vorgänge wurde vor allem die Methode der Pulverdiffraktometrie verwendet. Als Ergänzung kamen die Differentialthermoanalyse sowie Raman- und IR-Spektroskopie zum Einsatz.

6.2 Identifizierung der hergestellten Zeolithe

Die Zeolithe wurden, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, aus den drei verschiedenen Siliciumquellen synthetisiert, gewaschen und mehrere Tage im Exsikkator getrocknet. Die Messungen der Pulverdiffraktogramme erfolgten mit Mo-K α -Strahlung über eine Dauer von jeweils 25 min.

Die Proben müssen so lange gewaschen werden, bis pH<8 erreicht ist. Dies ist sehr wichtig, da ansonsten in den Pulverdiffraktogrammen der getrockneten Proben hauptsächlich die starken scharfen Reflexe der noch enthaltenen Natriumsalze zu erkennen sind, die die schwächeren Reflexe des Zeolithen teilweise überlagern. Die Reflexe der Natriumsalze liegen bei 8.2°, 10.0°, 12.8° und 15.2°. Im Untergrund bzw. nach dem Waschen auf pH<8 sind aber die Reflexe des gewünschten Zeolithen bei 7.1°, 8.5°, 9.2°, 10.3°, 12.2°, 13.8° und 14.1° [65,66] zu erkennen. Dies bedeutet, dass es sich tatsächlich um einen NaX-Zeolithen der Gattung Faujasite handelt. Je höher der pH-Wert nach dem Waschen noch ist, desto eher sind die Reflexe der Natriumsalze beobachtbar (Abb. 6–1).

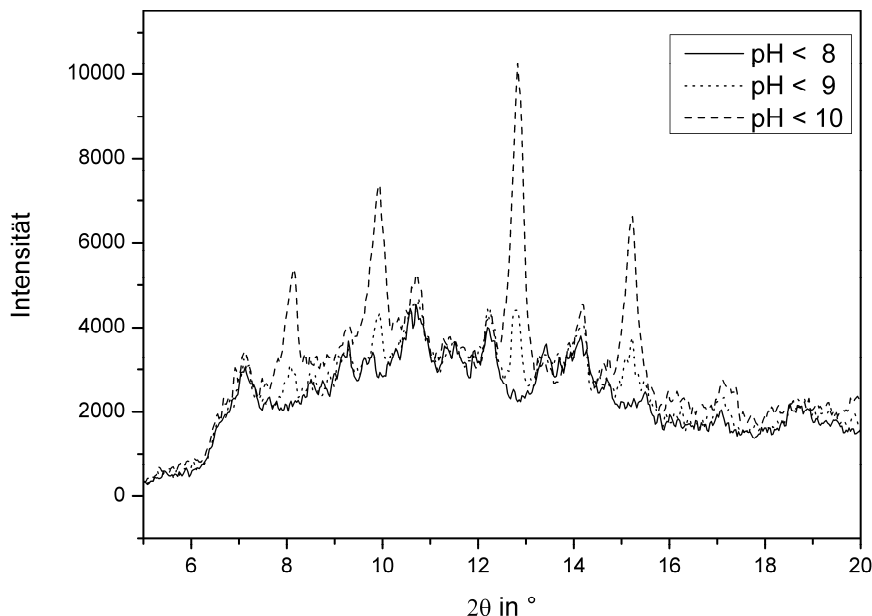


Abb. 6–1: Waschen des Zeolithen auf SM-30-Basis

Ergänzend wurden die ausreichend gewaschenen und über Phosphorpentoxid getrockneten Proben spektroskopisch untersucht. Im Raman-Spektrum ist bei 509 cm^{-1} deutlich die Bande der Si-O-Schwingung zu sehen [67] (Abb. 6–2). Bei 1016 cm^{-1} , 386 cm^{-1} und 284 cm^{-1} sind außerdem breite Banden mit geringer Intensität zu beobachten. In der Literatur werden für den NaX-Zeolithen mehrere Banden angegeben [68]. Sie liegen bei 1075 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 505 cm^{-1} , 375 cm^{-1} und 280 cm^{-1} . Allerdings ist auch hier nur die Bande bei 505 cm^{-1} als scharf beschrieben. Dies steht in gutem Einklang mit dem gemessenen Raman-Spektrum.

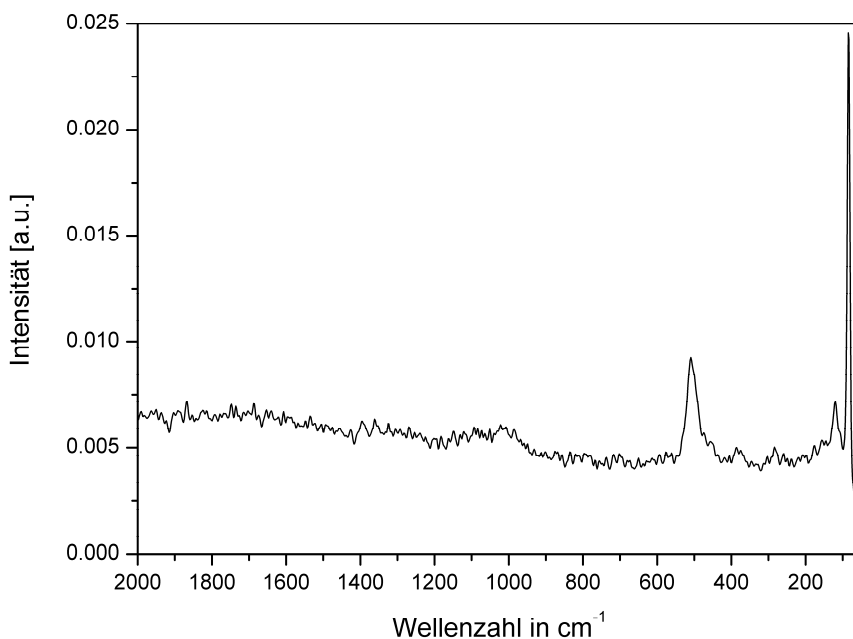


Abb. 6–2 : Raman-Spektrum des Zeolithen

Zeolithe neigen dazu, in ihren Poren Wasser aufzunehmen (vgl. Kap. 2.2). In der Literatur sind sowohl die hydratisierte als auch die dehydratisierte Form des NaX-Zeolithen bekannt [69]. Mittels IR-Spektroskopie wurde versucht zu ermitteln, ob in den hergestellten Zeolithen Wasser eingelagert ist oder nicht.

Sowohl nach mehrtägiger Trocknung im Exsikkator über Orangegel oder Phosphorpentoxid, als auch nach mehrstündiger Trocknung an der Hochvakuumpumpe, sind im IR-Spektrum deutlich die charakteristischen Banden von Wasser zu sehen. Der Wassergehalt ist noch so hoch, dass das Spektrum bei einer Absorption von 5 Einheiten „abgeschnitten“ ist (Abb. 6–3). Dies bedeutet, dass die Transmission zu gering war. Daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass es sich hierbei um die

hydratisierte Form des NaX-Zeolithen mit der folgenden Zusammensetzung $\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ handelt [70]. Ein trockenes Produkt kann nur durch die mehrtägige Trocknung im Ofen bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Wenn durch diese Trocknung das im Zeolithen eingelagerte Wasser verdampft ist, sind im IR-Spektrum keine Wasserbanden mehr zu sehen.

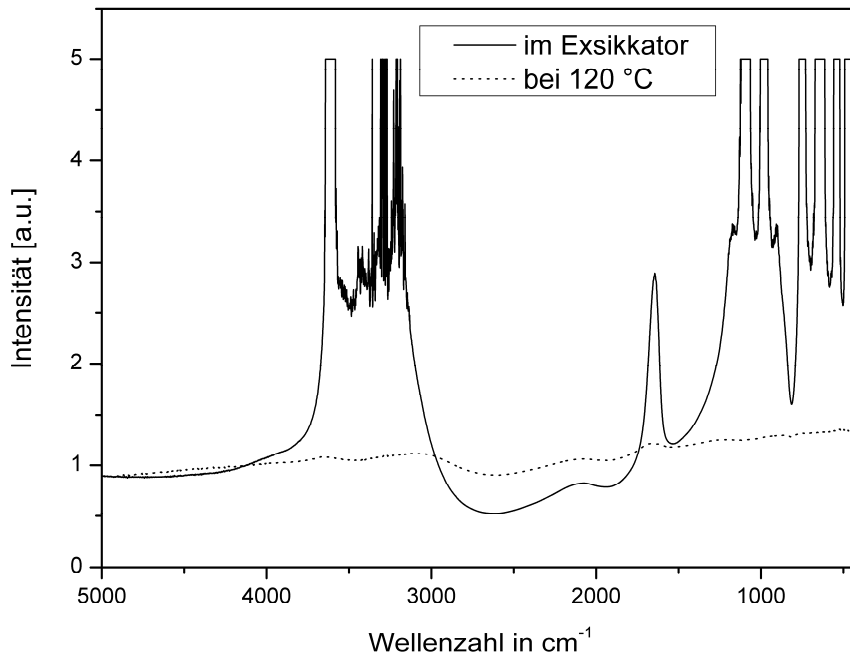


Abb. 6–3: IR-Spektren eines unterschiedlich getrockneten Zeolithen (KBr-Pressling)

6.3 Einfluss der Siliciumquelle und der Reaktionsdauer

Die Ansätze mit fumed Silica und SM-30 wurden jeweils nach 24 h, 48 h und 72 h Reaktionszeit aufgearbeitet und getrocknet, die Ansätze mit Tetraethylorthosilikat als Siliciumquelle nach 24 h und 6 Tagen. Nach der Trocknung wurden von allen Proben Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Messung wurde Mo- K_{α} -Strahlung verwendet und ein Winkelbereich von 5° – 78° aufgenommen. Die Streuintensitäten wurden über eine Zeitdauer von 25 min akkumuliert.

Die Ansätze mit SM-30 und fumed Silica als SiO_2 -Quelle lieferten zumindest nach 72 h keinen signifikanten Unterschied in ihren Pulverdiffraktogrammen (Abb. 6–4). Festzustellen ist lediglich, dass der Ansatz mit SM-30 bei 24 h im Gegensatz zu dem mit fumed Silica noch keine Kristallinität aufweist. Nach 48 h ist jedoch bei beiden Ansätzen Kristallinität vorhanden, die sich mit zunehmender Reaktionsdauer auch nicht mehr erhöhte.

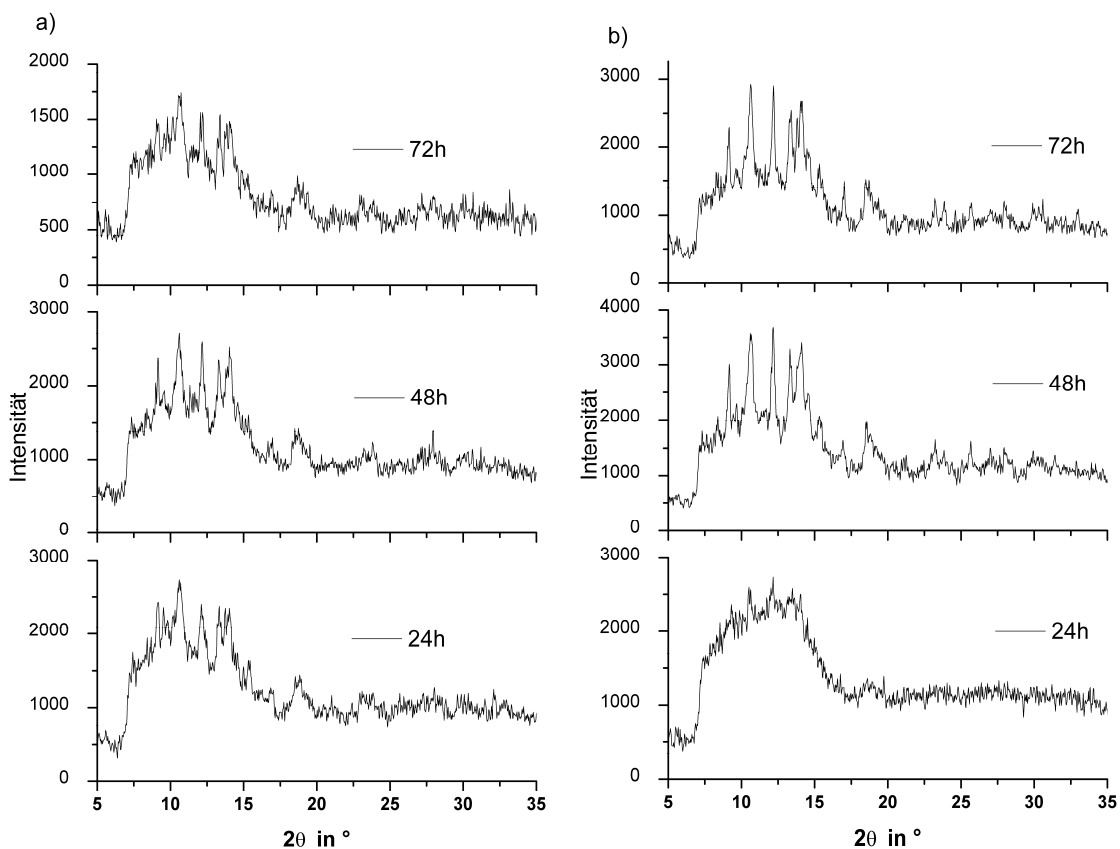


Abb. 6–4: Zeitliche Entwicklung der Zeolithbildung: a) fumed, b) SM-30

Die aus den Pulverdiffraktogrammen erhaltenen Reflexe stimmen gut mit den Literaturdaten überein (Tab. 6-1). Es ist jedoch zu bemerken, dass die Reflexe aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen zum Teil sehr breit sind und einige Schultern zeigen. Die zur Identifizierung herangezogenen Diffraktogramme sind die der Proben, die nach 48 h aufgearbeitet wurden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Übereinstimmung der charakteristischen Reflexe zeigt, dass es sich hierbei tatsächlich um Zeolithe der Form NaX des Typs Faujasite handelt. Die Kristallinität ist jedoch nicht hoch. Dies ist daran zu erkennen, dass das Verhältnis der Peakfläche zur Gesamtfläche relativ klein ist (vgl. Kap. 2.3.6).

Tab. 6-1: Reflexe des NaX-Zeolithen mit Mo-Strahlung [65,66]

Literatur	7.08	8.45	9.20	10.28	12.17	13.81	14.10
Fumed	7.34	8.39	9.14	10.61	12.17	13.28	14.03
SM-30	7.13	8.42	9.17	10.64	12.20	13.40	14.15

Es wurden auch Variationen der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen für die Synthese der auf SM-30 und fumed Silica basierenden Zeolithe durchgeführt und ihre Auswirkung auf die Kristallinität der entstandenen Zeolithe untersucht. Eine Alternative zu den in der Vorschrift angegebenen Reaktionsbedingungen war die Durchführung der Synthesen bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur schien sinnvoll, da sich die Zeolithe bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C schon binnen 24 h bzw. 48 h bildeten. Eine niedrigere Reaktionstemperatur sollte den Kristallisationsprozess verlangsamen. In den Pulverdiffraktogrammen der Produkte dieser Synthese mit beiden Siliciumquellen zeigten sich aber weder nach einer Aufarbeitungszeit von 24 h, 48 h und 72 h, noch nach einer Woche Reflexe. Dies bedeutet, dass bei dieser Modifizierung der Synthesebedingungen keinerlei Bildung kristalliner Strukturen erfolgt war.

Eine zweite Veränderung der Synthesebedingungen war die Verwendung eines Magnetührgerätes mit Ölbad statt des Schüttlers. Die Reaktionsmischung war nicht homogen, da sich durch den Rührprozess die Reaktionsmischung am Rand des Reaktionsgefäßes absetzte. Es erschien deshalb sinnvoll, bei der Variante mit dem temperierbaren Schüttler zu bleiben. Die Pulverdiffraktogramme der Zeolithe, die sich

durch Rühren gebildet hatten, unterschieden sich nicht von denjenigen, die durch Schütteln entstanden waren.

Bei der Aufarbeitung wurde das Waschen mit bidestilliertem Wasser so lange fortgesetzt, bis pH=7 erreicht war, was aber keinen Einfluss mehr auf die Kristallinität hatte. Des Weiteren wurde, statt des Waschens mit anschließender Abtrennung des Waschwassers durch Zentrifugation, das Waschen auf einem Büchner-Trichter durchgeführt. Hierbei war in den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen zu beobachten, dass die Reaktionsprodukte unabhängig vom erreichten pH-Wert des Waschwassers noch eine große Menge Natriumsalze enthielten.

Außerdem wurde die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten variiert (Abb. 6–5). Die Variante, das Natriumaluminat und das Natriumhydroxid in Wasser zu lösen und die SM-30-Lösung langsam zuzutropfen, konnte die Kristallinität geringfügig steigern. Auf Grund des festen Aggregatzustandes von fumed Silica war dieses Vorgehen bei diesem Ausgangsstoff nicht möglich. Alle anderen Variationen der Synthese führten zu keinen höheren Kristallinitäten.

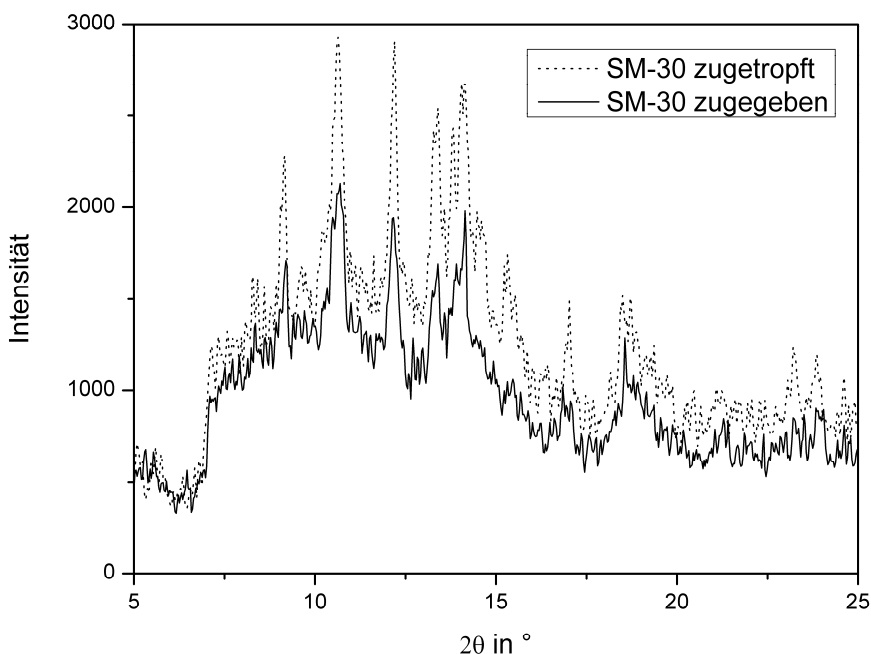


Abb. 6–5: Variation der SM-30-Zugabe bei der Synthese

Die Reaktion mit Tetraethylorthosilikat als Siliciumquelle lieferte nur ein amorphes Produkt (Abb. 6–6). Dies zeigt sich dadurch, dass in den Pulverdiffraktogrammen nur amorpher Untergrund zu sehen ist, aber keine Reflexe. Auch Variationen in der Darstellung und Untersuchung nach verschiedenen Zeitperioden brachten keinerlei Verbesserung der Kristallinität. Neben der Variation der Reihenfolge, in der die einzelnen Reaktanden zugegeben wurden, wurde bei dieser von Tetraethylorthosilikat ausgehenden Synthese die „Aufbauphase“, d.h. die Zeit, bis zu der der Ansatz von 0 °C auf Raumtemperatur gebracht wurde, verlängert. Auch dies führte nicht zur Bildung von Strukturen mit kristallinem Anteil.

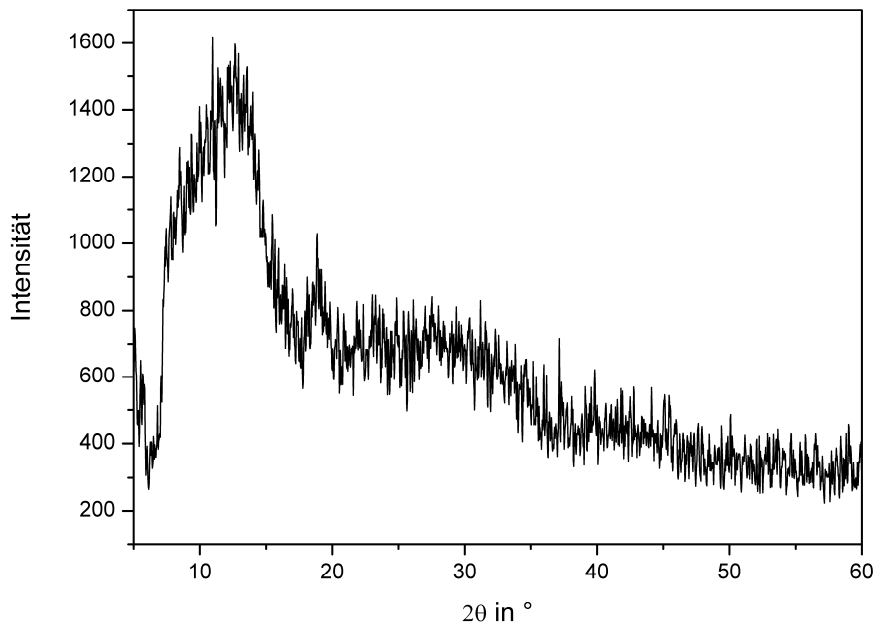


Abb. 6–6: Pulverdiffraktogramm des Produktes der Zeolithsynthese mit Teos

6.4 In-situ-Untersuchung der Zeolithbildung

Im Laufe der Reaktion nimmt das Volumen der Reaktionsmischung ab, d.h. die Dichte der Reaktionsmischung nimmt zu. Die Volumenabnahme konnte optisch durch Markierungen am Reaktionsgefäß verfolgt werden. Nach Ansetzen der Reaktionsmischung waren zwei Phasen zu erkennen, ein suspendierter Bodensatz und die überstehende Lösung. Wurde der Bodensatz entfernt, bildete sich aus der überstehenden Lösung kein neuer Feststoff mehr nach [8].

Die Bildung des Zeolithen auf SM-30-Basis wurde über die Dauer von 80 h quasi-in-situ verfolgt. Im Abstand von ein paar Stunden wurde jeweils ein kleiner Teil der Reaktionsmischung entnommen, in ein Markröhrchen gefüllt und mittels Diffraktometrie untersucht. Aufgrund des enthaltenen Lösungsmittels waren aber keine Reflexe zu beobachten, es konnte lediglich die Intensität des amorphen Untergrundes verfolgt werden.

In Abb. 6–7 ist zu erkennen, dass die Intensität mit zunehmender Reaktionszeit zunimmt, bei einer Reaktionszeit von ca. 57 h ihr Maximum erreicht hat und dann konstant bleibt. Dies ist ebenfalls ein Indiz für die Dichtezunahme innerhalb der Probe. Die Auswertung erfolgte willkürlich bei $2\theta = 12.8^\circ$ (Abb. 6–8), Auswertungen bei anderen Winkeln führten zum selben Ergebnis.

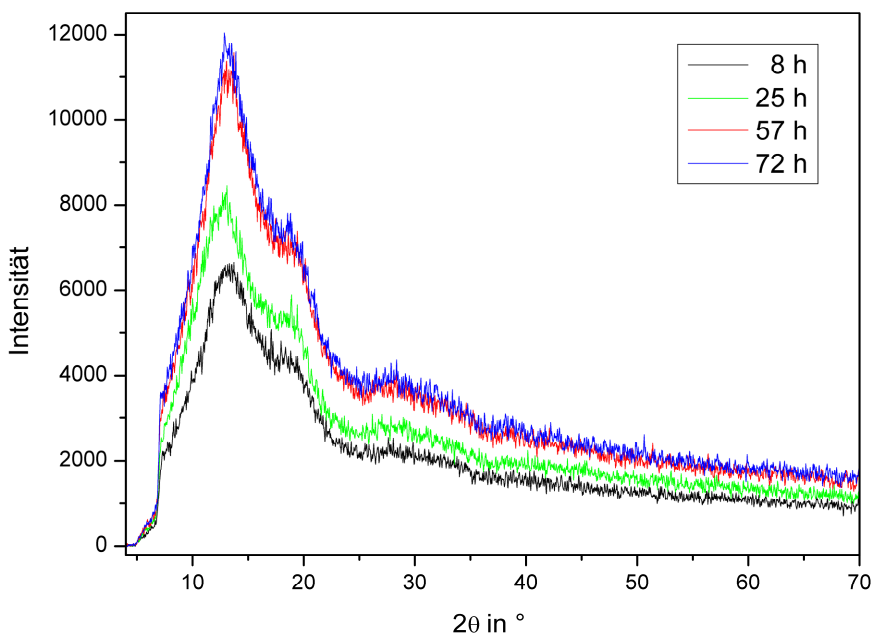


Abb. 6–7: Quasi-in-situ Messung der Bildung eines Zeolithen auf SM-30-Basis

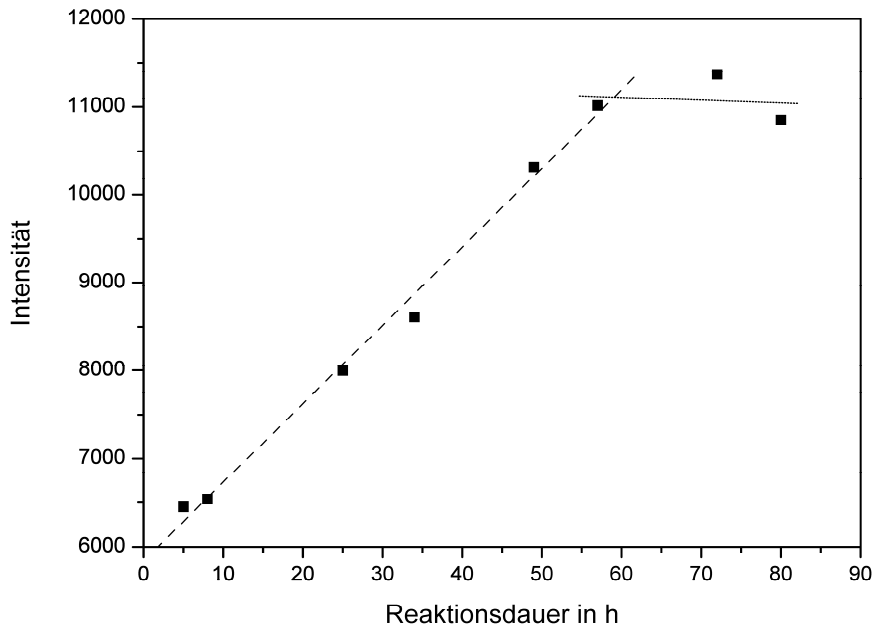


Abb. 6–8: Zeitliche Entwicklung der Intensität bei der Entstehung eines Zeolithen auf SM-30-Basis

Die Bildung des Zeolithen auf Tetraethylorthosilikat-Basis wurde ebenfalls in-situ verfolgt (Abb. 6–9). Ein Teil der Reaktionsmischung wurde nach sechsstündigem Rühren bei 0 °C entnommen und ebenfalls in ein Markröhrchen überführt. Von dieser Reaktionsmischung wurden im Abstand von jeweils 2 h über den Zeitraum von 24 h Diffraktogramme aufgenommen.

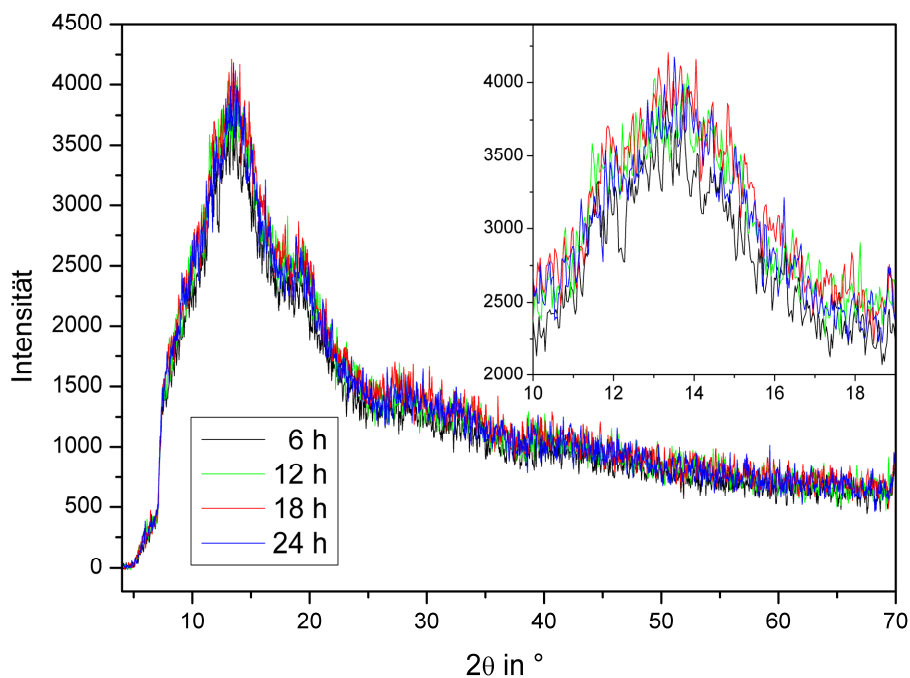


Abb. 6–9: In-situ-Messung der Bildung eines Zeolithen auf Teos-Basis

Auch hier war die Zunahme der Intensität mit zunehmender Reaktionsdauer zu beobachten. Sie näherte sich aber in der beobachteten Zeit keinem konstanten Wert an (Abb. 6–10). Zur Auswertung wurde willkürlich die Intensität bei $2\theta = 13.6^\circ$ verwendet. Es bildeten sich aber, wie schon in Kapitel 6.3 erwähnt, keine kristallinen Strukturen aus.

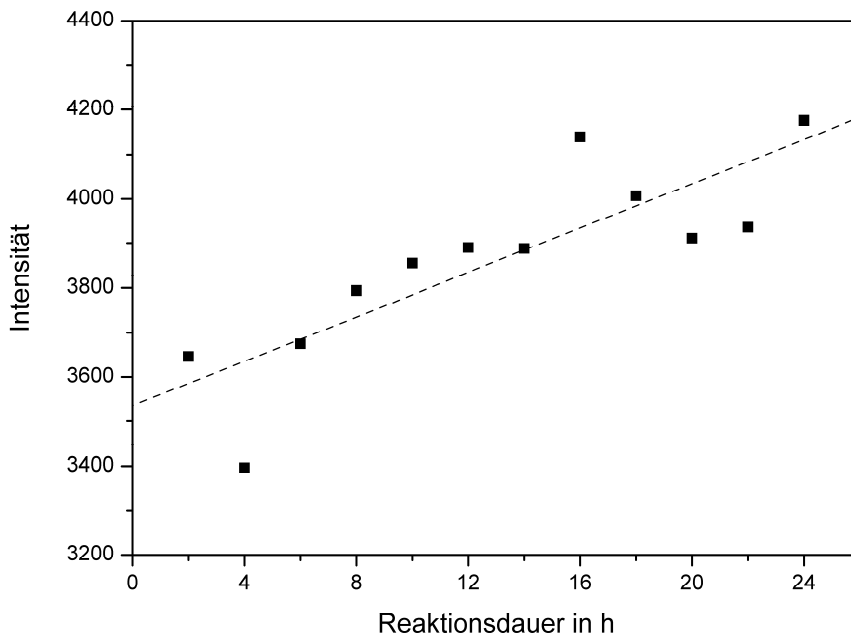


Abb. 6–10: Zeitliche Entwicklung der Intensität bei der Entstehung eines Zeolithen auf Teos-Basis

6.5 In-situ-Untersuchung der Calcinierung

Die aufgearbeiteten und getrockneten Proben wurden anschließend sowohl mit Differentialthermoanalyse als auch mit Pulverdiffraktometrie untersucht.

Die DSC-Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 1080 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute. Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme erfolgte im Bereich von 100 °C bis 1000 °C in 100 °C-Schritten. Die Proben wurden jeweils 30 min vortemperiert und anschließend 25 min mit Mo-K α -Strahlung gemessen. Bis ca. 300 °C sind die Reflexe des NaX-Zeolithen zu beobachten. Zwischen 400 °C und 800 °C zeigen die Proben keine Reflexe, d.h. es liegen nur amorphe Strukturen vor. Ab 900 °C bilden sich wieder Reflexe aus, die dem kristallinen SiO₂ zugeordnet werden können. Sie liegen bei 2 θ -Werten von 9.4° und 15.8° [71].

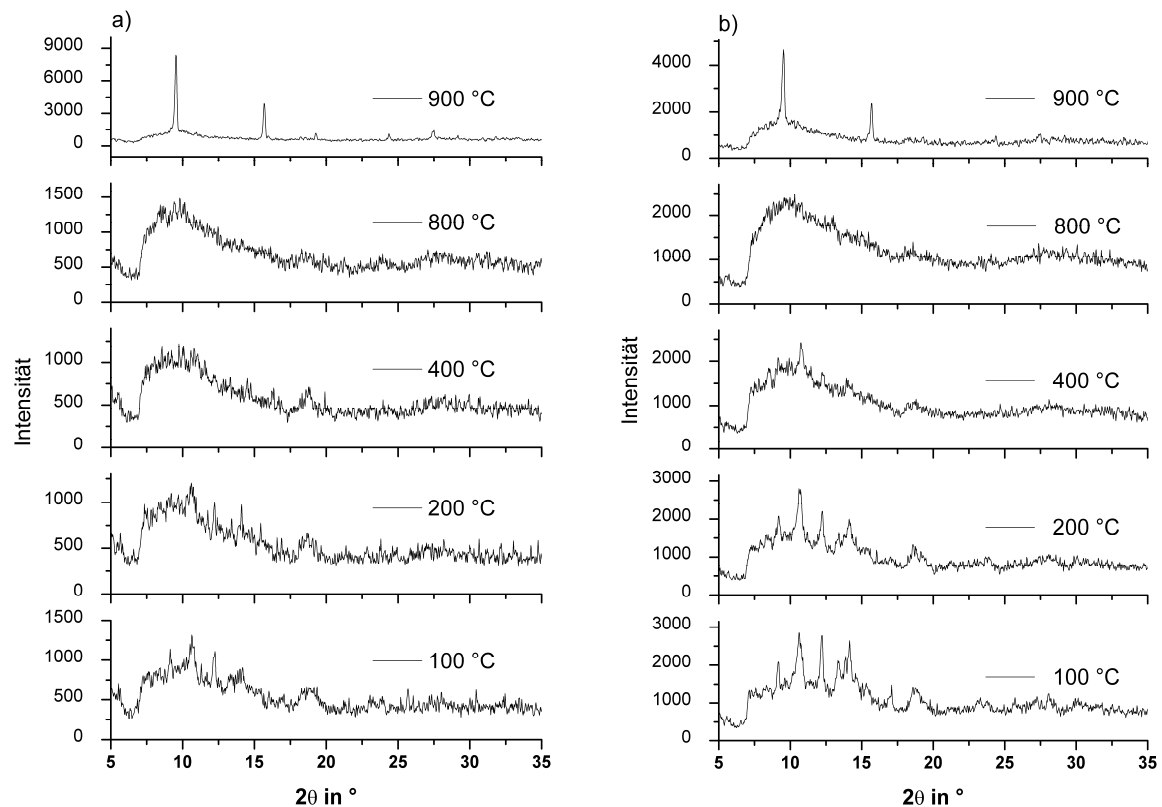


Abb. 6–11: Verlauf der Calcinierung der Zeolithe mit fumed (a) und SM-30 (b) als SiO₂-Quelle

Die Pulverdiffraktogramme des Zeolithen (Temperaturbereich bis ca. 300 °C) zeigen nur relativ schwach ausgeprägte Reflexe (Abb. 6–11). Dies macht eine Partikelgrößenbestimmung unmöglich. Die Kristallinität der Proben ist sehr gering. Aufgrund des sehr hohen amorphen Untergrundes kann darauf geschlossen werden, dass nur ein sehr geringer Anteil in den Proben als kristalliner NaX-Zeolith vorliegt.

Beim Verlauf der Calcinierung spielt es keine Rolle, ob es sich bei der Siliciumquelle um SM-30 oder fumed Silica handelt. Die DSC-Kurven stehen mit den Pulveraufnahmen im Einklang, da auch an ihrem Verlauf zu erkennen ist, dass sich die Struktur bei ca. 820 °C anfängt zu verändern. An der Form der DSC-Kurve lässt sich auch erkennen, ob die Probe kristallin ist. So sieht man zwischen der Kurve der SM-30-Probe, die nach 24 h aufgearbeitet wurde und den Kurven der Proben, die nach 48 h und 72 h aufgearbeitet wurden, einen deutlichen Unterschied (vgl. Kap. 6.3) (Abb. 6–12). Bei den amorphen Proben ist der Verlauf der DSC-Kurve im Bereich zwischen 820 °C und 1050 °C flacher. Bei 100 °C ist in allen DSC-Kurven ein mehr oder weniger großer Peak zu sehen, der dem noch enthaltenen Wasser zuzuordnen ist. Kleinere Peaks am Beginn von Messungen sind auf die Software zurückzuführen. Sie entstehen durch das Einpendeln auf die eingestellte Anfangstemperatur.

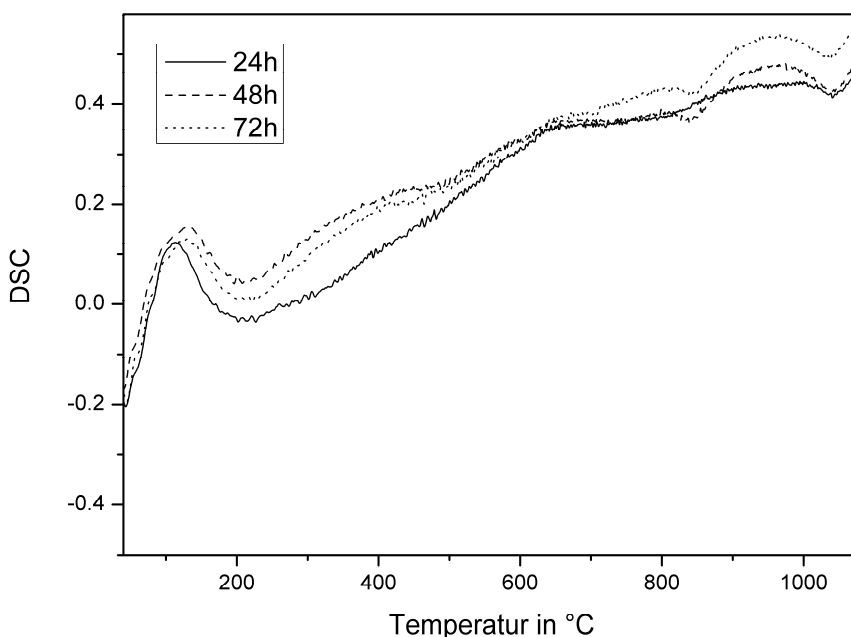


Abb. 6–12: DSC-Kurven der Zeolithe auf SM-30-Basis

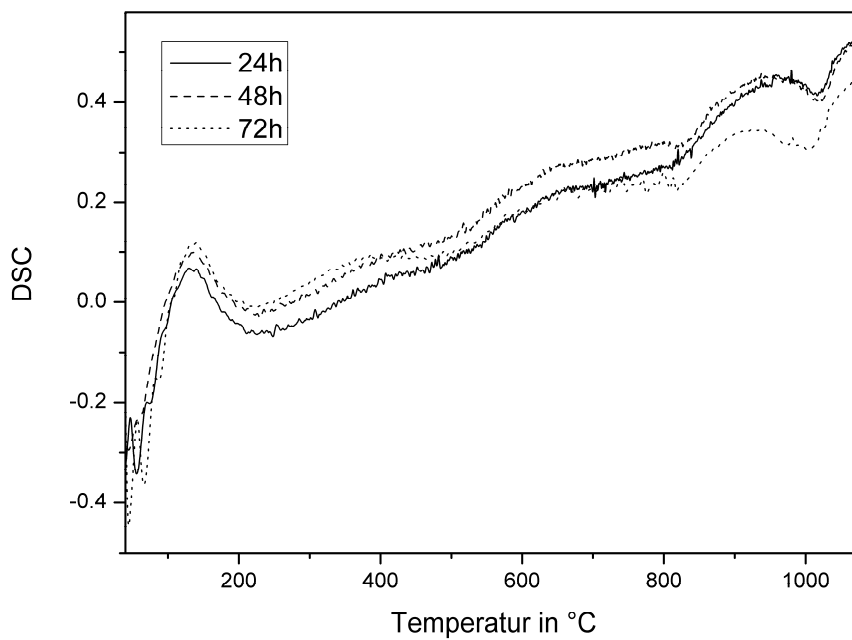


Abb. 6–13: DSC-Kurven der Zeolithe auf fumed-Basis

In den TG-Kurven lässt sich der Verlust des gebundenen Wassers beobachten (Abb. 6–14). Sie zeigen bis 250 °C einen drastischen Massenverlust, der diesem Wasser-verlust zugeschrieben werden kann. Ab ca. 300 °C ist der Massenverlust sehr gering, hier bilden sich, wie in den Pulverdiffraktogrammen zu sehen ist, langsam die kristallinen Strukturen des SiO₂ aus.

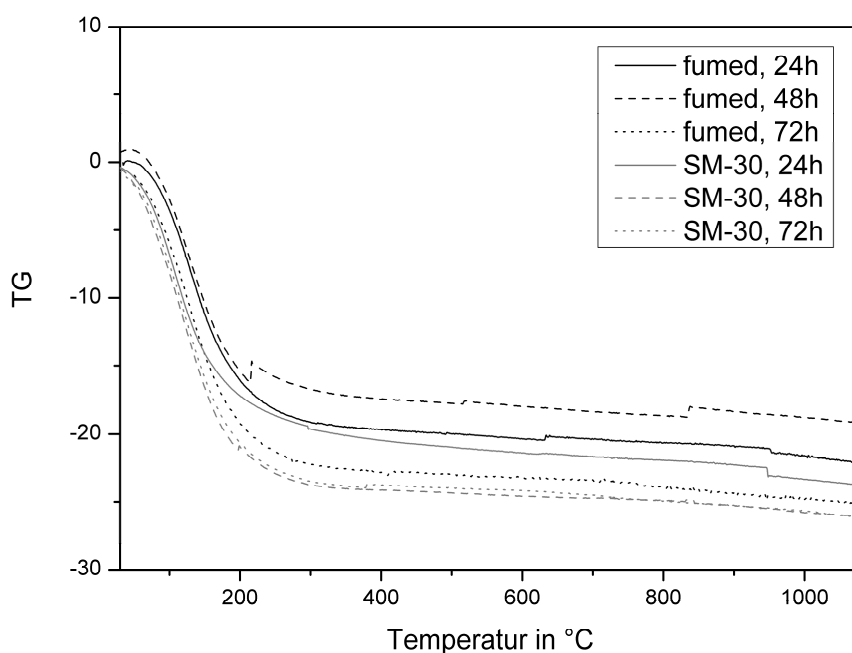


Abb. 6–14: TG-Kurven der hergestellten Zeolithe auf fumed- und SM-30-Basis

6.6 PDF-Analyse und Simulation

Um genauere Aussagen zur Nahordnung in dem hergestellten NaX-Zeolithen machen zu können, wurde die Paarverteilungsfunktion ermittelt. Aus ihr können Rückschlüsse über Atomabstände und Koordinationszahlen gezogen werden. Zunächst wurde dafür das Pulverdiffraktogramm eines getrockneten Zeolithen, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, absorptions- und polarisationskorrigiert. Die korrigierte Kurve wurde nun in die Streuvektor-Skala umgerechnet, auf die Summe aus Atom- und Comptonstreuung normiert und fouriertransformiert. Als Ergebnis wird die Paarverteilungsfunktion des Zeolithen erhalten (Abb. 6–15).

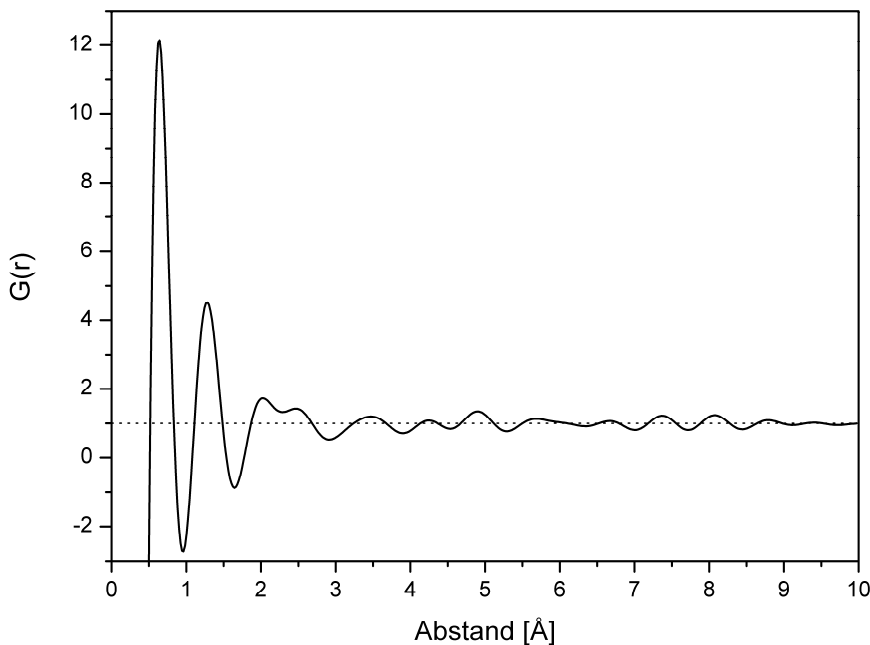


Abb. 6–15: Paarverteilungsfunktion eines Zeolithen

An die experimentell ermittelte Paarverteilungskurve wurden zur Auswertung Gaußkurven angepasst, um die Abstände und Koordinationszahlen in diesem Zeolithen zu berechnen. In Abb. 6–16 ist der Auswertungsversuch der experimentell ermittelten Paarverteilungsfunktion dargestellt. Dies ist ein sehr schwieriges Beispiel, da viele verschiedene Atomabstände ungefähr bei gleichen Werten liegen. Allein im Bereich zwischen 1.02 Å und 2.09 Å müssen 19 Gaußkurven angepasst werden [72]. Daher ist die Anpassung willkürlich und somit die Auswertung nicht sinnvoll.

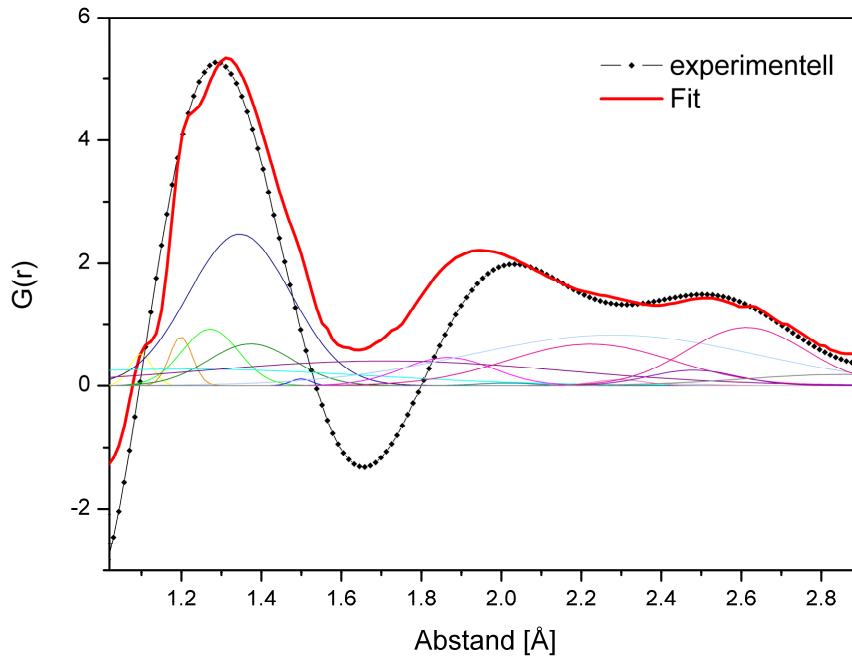


Abb. 6–16: Experimentell ermittelte Paarverteilungsfunktion des Zeolithen mit Fitversuch

6.6.1 Simulation der Paarverteilungsfunktion

Ausgehend von den Kristalldaten des NaX-Zeolithen [72] wurde mittels des Programms Discus die zugehörige Paarverteilungsfunktion berechnet. Dazu wurde eine Struktur von 5 x 5 x 5 Elementarzellen ausgewählt.

```

title NaX-Zeolith
spcgr Fd-3
cell 25.099, 25.099, 25.099, 90, 90, 90
atoms
NA 0, 0, 0, 3.18
NA 0.0454, 0.0454, 0.0454, 0.87
NA 0.056, 0.056, 0.056, 1.26
NA 0.2292, 0.2292, 0.2292, 2.53
NA 0.423, 0.326, 0.158, 2.32
NA 0.432, 0.280, 0.164, 1.68
NA 0.465, 0.317, 0.158, 1.68
SI -0.05381, 0.12565, 0.03508, 1.41
SI -0.5524, 0.03639, 0.12418, 1.46
AL -0.5524, 0.03639, 0.12418, 1.46
O -0.1099, 0.0003, 0.1056, 2.47
O -0.0011, -0.0028, 0.1416, 2.45
O -0.0346, 0.0758, 0.0711, 2.61
O -0.0693, 0.00726, 0.1800, 2.37

```

Abb. 6–17: Einlesedatensatz für den NaX-Zeolithen [72]

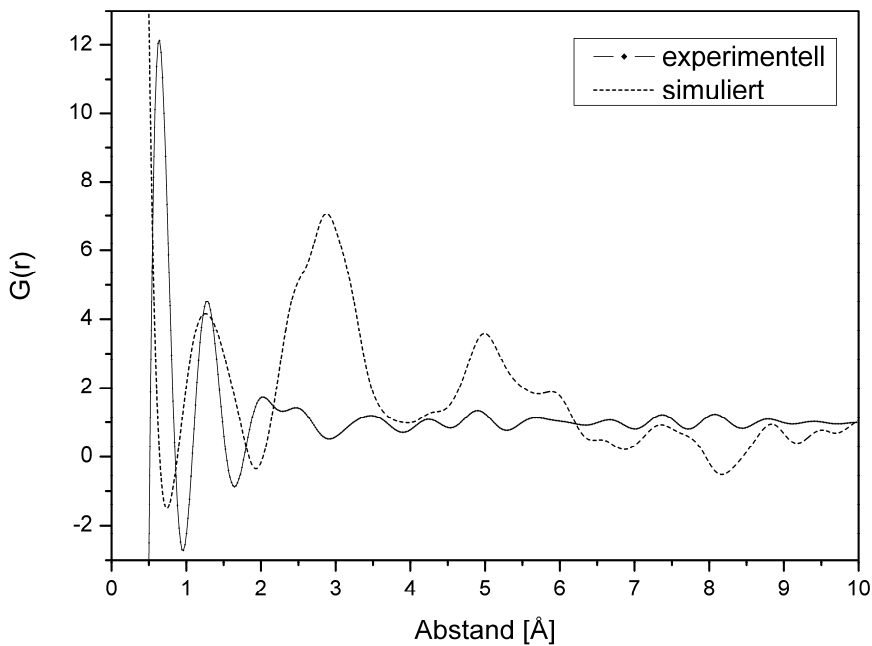


Abb. 6–18: Simulierte PDF im Vergleich mit experimentell ermittelter PDF

In Abb. 6–18 ist die deutliche Diskrepanz zwischen der experimentell berechneten und der aus Kristalldaten simulierten Paarverteilungsfunktion zu beobachten.

Da die Pulverdiffraktogramme der gemessenen Zeolithproben keine ausgeprägten Reflexe zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil der Probe, der kristalline NaX-Struktur aufweist, gering ist. Gerade im Bereich der Abstände zwischen 2 Å und 4 Å müsste die experimentell ermittelte Paarverteilungsfunktion sonst sehr viel größere Werte annehmen. Die Koordinationszahlen, die bei dem Anpassungsversuch ermittelt wurden, sind folgerichtig durchweg viel zu klein.

6.7 Zusammenfassung

Die Synthese kristalliner Zeolithe der Form NaX der Gattung der Faujasite-Zeolithe war nur teilweise erfolgreich. Mit den Silicatquellen fumed Silica und SM-30 konnten teilkristalline Zeolithe dargestellt werden, die im Literaturvergleich auch die entsprechenden Reflexe bei 7.1° , 8.5° , 9.2° , 10.3° , 12.1° , 13.8° und 14.1° (Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung) zeigten. Der kristalline Anteil dieser Proben war allerdings sehr gering. Bei ungenügend langer Waschung wird die Struktur des Zeolithen von den nicht ausgewaschenen Natriumsalzen dominiert. Die nötige Mindestdauer der hydrothermalen Umkristallisation konnte auf ca. 48 h eingegrenzt werden. Mit der Darstellung, ausgehend von Tetraethylorthosilikat, konnten hingegen keinerlei kristalline Strukturen erhalten werden.

Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt die Dichte der Reaktionsmischung zu und damit auch die Intensität der gemessenen Kurven. Die In-situ-Untersuchungen der Calcinierung erbrachten die Erkenntnis, dass die Zeolithe unabhängig von der Zeolithquelle bis ca. 300°C stabil sind und sich ab ca. 900°C kristallines SiO_2 bildet.

Die Paarverteilungsfunktion wurde aus den aufgenommenen Messdaten berechnet. Der Versuch einer Auswertung hinsichtlich von Atomabständen und Koordinationszahlen erfolgte durch Anpassen von Gaußkurven. Dies gestaltete sich jedoch wegen der vielen verschiedenen Atomabstände in einem sehr engen Bereich sehr schwierig. Das Anpassen unterlag in großem Umfang der Willkür, so dass keine Abstände und Koordinationszahlen angegeben werden konnten.

7 Zusammenfassung

Nanopartikel begegnen uns in den letzten Jahren immer häufiger im Alltag. Sie finden unter anderem in Farben, Kosmetika und Lebensmitteln Verwendung. Eine Möglichkeit, solche Nanopartikel gezielt herzustellen, bietet der Sol-Gel-Prozess. Geläufige Ausgangsmaterialien hierfür sind Siliciumalkoxide. Durch Hydrolyse und Kondensation der Alkoxide in Lösung können je nach vorhergegangener chemischer Modifizierung und Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen unterschiedliche Nanopartikel hergestellt werden. Als Alternative zu den gängigen Siliciumalkoxiden werden inzwischen auch Übergangsmetallalkoxide verwendet. In dieser Arbeit wurden die beiden Übergangsmetallalkoxide Hafnium-*n*-butoxid und Tantalhexoxid verwendet. Zusätzlich wurde mit NaX-Zeolithen beispielhaft eine weitere interessante Substanzklasse untersucht, die ebenfalls über einen Sol-Gel-Prozess herstellbar ist. Zeolithe können aufgrund ihrer hohen Adsorptionskapazität und ihrer Fähigkeit des Ionenaustausches in vielen Bereichen eingesetzt werden.

Der Sol-Gel-Prozess ist ein sehr komplexer Prozess, der von vielen Parametern abhängt. So sind zum Beispiel die Temperatur, die verwendeten Konzentrationen, das Reaktionsgefäß oder das Verhältnis von Oberfläche zum Volumen entscheidend für das Ergebnis. Die Präparation der Ausgangslösungen für die Synthese der Metallalkoxidpartikel nach dem Sol-Gel-Prozess erfolgte durch Lösung des jeweiligen Alkoxids im entsprechenden Lösungsmittel und der chemischer Modifizierung mit einem geeigneten Liganden. Die Präparation der NaX-Zeolithe konnte durch die Reaktion von wässriger Natriumaluminatlösung mit wässriger Natriumsilikatlösung und anschließender mehrtägiger hydrothermalen Umkristallisation erreicht werden. Zur Untersuchung der beiden oben beschriebenen Substanzklassen und deren Bildung wurden sowohl die Methode der Röntgenbeugung, die Methode der IR- und Raman-Spektroskopie als auch thermoanalytische Verfahren eingesetzt. Um diese Röntgenbeugungsuntersuchungen durchführen zu können, war es erforderlich, vorher das Pulverdiffraktometer Stoe STADI P für Hochtemperaturmessungen zu modifizieren und auf korrekte Funktionsweise zu überprüfen.

Die Wiederinstandsetzung des Pulverdiffraktometers Stoe STADI P für Hochtemperaturmessungen konnte durch den teilweisen Ersatz mehrerer Komponenten erreicht und die korrekte Funktionsweise anhand der Phasenumwandlungen von Ammoniumnitrat gezeigt werden. Aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen sollten mit Hilfe der im Rahmen einer Dissertation angefertigten Software X-mas die Paarverteilungsfunktionen der untersuchten Proben ermittelt werden. Am Beispiel von kristallinem Silicium wurde die Auswertungssoftware erprobt und optimiert. Für kristallines Silicium konnten bei der Auswertung der Paarverteilungsfunktion annähernd Literaturwerte erhalten werden.

Die beiden Vorstufen für den Sol-Gel-Prozess Hafnium-*n*-butoxid und Tantalethoxid wurden in Lösung mittels Raman- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Anschließend erfolgte die Modifizierung mit unterschiedlichen Liganden. Als Liganden wurden Acetylaceton, 2-Acetylcyclohexanon und Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Ziel dieser Modifizierungen war es, mögliche Hydrolysepositionen am Alkoxid zu blockieren, sodass bei der anschließenden Kondensation Polymere entstehen, die weniger vernetzt sind. Die modifizierten Alkoxide wurden mittels Raman- und IR-Spektroskopie in Lösung charakterisiert. Über die Entstehung zusätzlicher Banden, vor allem in der Region der C=C- und der C=O-Schwingungen, konnte mittels der IR-Spektren die Anzahl der koordinierenden Äquivalente des jeweiligen Liganden an das Alkoxid ermittelt werden. Auffallend war, dass bei Verwendung des gleichen Lösungsmittels und des gleichen Liganden Tantalethoxid im Vergleich zu Hafniumbutoxid ein Äquivalent mehr des Liganden zusätzlich koordiniert hat. Das Gleiche ist der Fall bei der Verwendung von Toluol anstatt Alkohol als Lösungsmittel. Folglich hatte das verwendete Lösungsmittel einen hohen Einfluss auf die Anzahl der koordinierenden Äquivalente des Liganden, wohingegen die Wahl des Liganden keine Auswirkungen darauf hatte. Da Toluol keinen stabilisierenden Einfluss auf das Metallatom ausübt, war die Möglichkeit vorhanden, ein weiteres Äquivalent des Liganden anzulagern.

Anschließend wurden die flüssigen Proben hydrolysiert. Bei den Tantalproben entstanden dabei bei allen Proben Feststoffe, deren Calciniertung im Anschluss in-situ untersucht wurde. Bei den Hafniumproben bildete sich nur bei der mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Probe ein Feststoff aus. Die in-situ-Untersuchung der Calci-

nierung erfolgte mittels Differentialthermoanalyse und Pulverdiffraktometrie. Ab ca. 400 °C begann bei den untersuchten Tantalproben der Calciniierungsprozess, bei den Hafniumproben erfolgte dieser schon bei niedrigerer Temperatur. Durch die Untersuchung mit der Differentialthermogravimetrie konnte ein prinzipieller Unterschied zwischen modifizierten und unmodifizierten Proben festgestellt werden. Es war zu beobachten, dass die Differentialthermoanalysekurven der modifizierten Proben unterhalb der unmodifizierten lagen, d.h. dass die Verbrennung bei den modifizierten Proben eine stärker exotherme Reaktion war. Die Kristallinitäten und Partikelgrößen der Proben konnten aus den Pulverdiffraktogrammen berechnet werden. Die Kristallinität nahm mit steigender Calciniertemperatur zu. Sie lag bei allen Proben zwischen 20 % und 30 %. Mit zunehmender Anzahl der koordinierten Liganden nahm die Partikelgröße ab und lag bei beiden Metallen im Nanometerbereich, bei den Tantalproben bei ca. 20 nm und bei den Hafniumproben im Bereich zwischen 5 nm und 30 nm. Die ermittelten Paarverteilungsfunktionen bei den unterschiedlichen Calciniertemperaturen zeigten, dass die Nahordnung bei den Hafniumproben schon bei einer Calciniertemperatur von 400 °C bzw. bei den Tantalproben bei 600 °C ausgebildet war. Durch Auswertung der Paarverteilungsfunktionen hinsichtlich der Atom-Atom-Abstände und der Koordinationszahlen konnten nach Abschluss der Calciniierung annähernd die Literaturwerte des monoklinen Hafniumdioxids bzw. des orthorhombischen Tantalpentoxids erhalten werden.

Alternativ sollten die Paarverteilungsfunktionen von Tantalpentoxid und Hafniumdioxid ausgehend von Kristalldaten ermittelt werden. Zur Berechnung wurde das Programm Discus eingesetzt. Die Abweichungen der berechneten von den experimentell ermittelten Paarverteilungsfunktionen waren erheblich. Mit einer Reverse Monte Carlo Verfeinerung konnten die berechneten Paarverteilungsfunktionen an die experimentellen angepasst werden. Die Reverse Monte Carlo Methode basiert auf der zufälligen Verschiebung einzelner Atome einer angenommenen Modellzelle. Nach jeder Verschiebung wird die entsprechende Paarverteilungsfunktion berechnet und ihre Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion überprüft. So können Strukturdaten ermittelt werden, die der gemessenen Paarverteilungsfunktion entsprechen. Die in dieser Arbeit erhaltenen Strukturen der nicht vollständig kristallinen Proben wichen deutlich von den in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen ab.

Das zweite Thema dieser Arbeit war die Synthese und die in-situ-Untersuchung von kristallinen Zeolithen der Form NaX der Gattung der Faujasite-Zeolithe. Hierbei sollten unterschiedliche Silikatquellen eingesetzt werden. Mit fein verteiltem Siliciumdioxidpulver und kolloidaler wässriger Siliciumdioxidlösung als Silikatquellen konnten unter mehrtägiger hydrothormaler Umkristallisation teilkristalline Zeolithe dargestellt werden. Der kristalline Anteil dieser Proben war allerdings sehr gering. Die nötige Mindestdauer der hydrothermalen Umkristallisation konnte auf ca. 48 h eingegrenzt werden. Bei der Darstellung, ausgehend von Tetraethylorthosilikat, konnten hingegen keinerlei kristalline Strukturen erhalten werden. Mit zunehmender Reaktionsdauer nahm die Dichte innerhalb der Reaktionsmischung bei Verwendung aller Silikatquellen zu und damit auch die gemessenen Streuintensitäten. Die in-situ-Untersuchungen der Calcinierung ergaben, dass die Zeolithe, unabhängig von der Silikatquelle, bis ca. 300 °C stabil sind und sich ab ca. 900 °C kristallines Siliciumdioxid bildet. Die Paarverteilungsfunktion eines NaX-Zeolithen wurde aus den aufgenommenen Messdaten berechnet.

Wie aus diesen Untersuchungen deutlich wird, ist und bleibt der Sol-Gel-Prozess ein sehr komplexer Prozess, dessen genaue Steuerung von vielen Faktoren abhängt. Trotz des simultanen Einsatzes mehrerer spektroskopischer Methoden – in dieser Arbeit waren es die Raman- und die IR-Spektroskopie – bleiben Fragen offen. Eine vielversprechende Methode, Partikelgrößen zu steuern, ist die gezielte Modifizierung der Ausgangsstoffe in Verbindung mit deren Untersuchung durch in-situ-Röntgenbeugung, da diese Methode direkte Hinweise auf die Partikelgrößen liefert. Die Modellierungen der auf diese Weise erhaltenen Daten mit einem Monte-Carlo-Programm ergeben detaillierte Informationen über die lokale Struktur, aus der dann Synthesestrategien überprüft und, falls notwendig, neue abgeleitet werden können.

8 Summary

Nanosized particles play a significant and an even increasing role in applications that are commonly used in everyday life. In recent years nanosized particles found application in various fields, for instance in paintings, cosmetics, foods and the list grows even longer by the day. Sol-gel process is a commonly used and systematic way to generate these nanosized particles. Common precursors for sol-gel processes are silicon alkoxides. However transition metal alkoxides are more increasingly used nowadays as starting materials. Hydrolysis and condensation of these alkoxides in solution is a common method to obtain these nanosized materials. By variation of the initial chemical modification of the alkoxide and the reaction conditions during the sol-gel process different nanosized particles can be generated. In this work hafnium butoxide and tantalum ethoxide are used as precursors for the preparation of their respective metal oxides. In addition to the investigation of the formation of nanosized particles based on hafnium dioxide and tantalum pentoxide, the synthesis of NaX-zeolites is also investigated in this work. Zeolites are of major interest due to their adsorption capacity as well as their ability to undergo ion exchange and they can also be synthesized by use of sol-gel process.

The sol-gel process is a highly complex process dependent on many process parameters. Temperature, the type of reaction vessel, concentration used and surface to volume ratio are few essential variables which determine the product. The preparation of the alkoxide starting material required to carry out the sol-gel process involves the dissolution of the alkoxide in suitable solvents and chemical modification with an appropriate ligand. In the preparation of NaX-zeolite by sol-gel process, initially the aluminosilicate gel was prepared by mixing freshly prepared aqueous aluminate and silicate solutions and finally the hydrothermal crystallization was carried out in a temperature-controlled shaker. The products of the individual steps were characterised by X-ray diffraction, IR- and Raman-spectroscopy and differential scanning calorimetry. In order to perform these investigations it was mandatory to modify the high temperature unit of the Stoe Stadi P powder diffractometer that provides the possibility of high temperature measurements. Further it was necessary to test the correct functioning of this high temperature unit in advance.

In the course of the modification of the Stoe Stadi P powder diffractometer for high temperature measurements, some components had to be either repaired or completely replaced. The next step was the test of the high temperature unit with a well-known substance. For this purpose, ammonium nitrate which exhibits several phase modifications was chosen as reference substance and the diffractograms were measured as a function of temperature (Fig. 8-1).

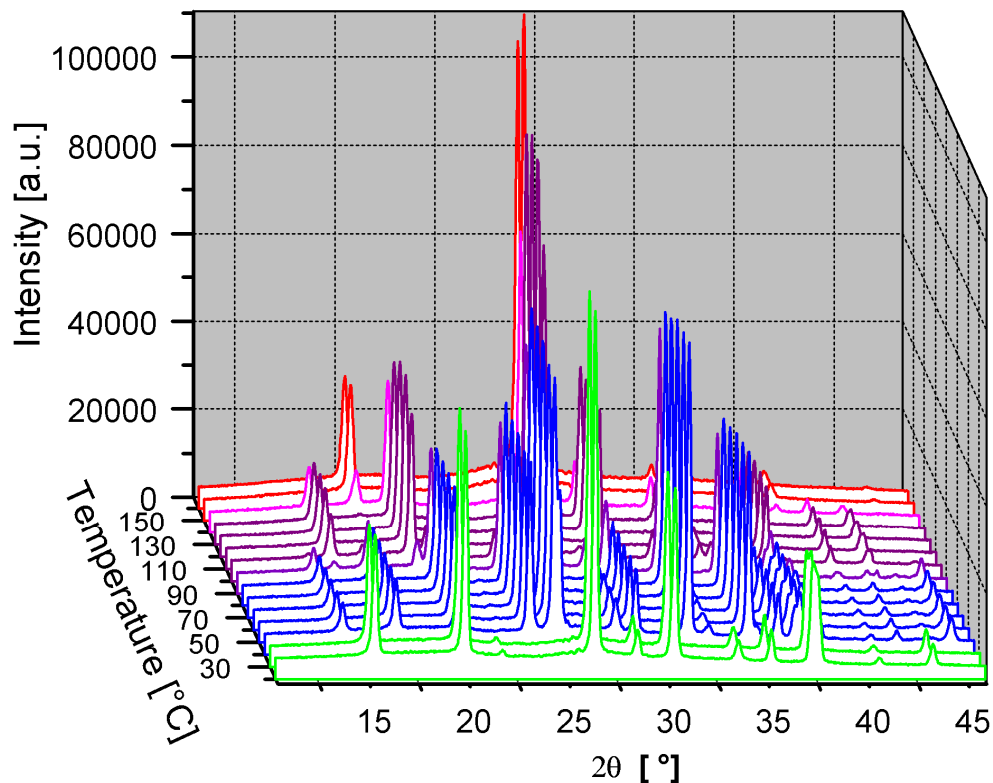


Fig. 8-1: Phase transformations of ammonium nitrate (NH_4NO_3)

From the powder diffractograms, the pair distribution functions have to be determined. In doing so, the diffractograms had to be corrected and normalized first to permit Fourier transformation. The correction and normalization was performed with the software X-mas, which had been written within an earlier thesis. The software for the calculation of pair distribution functions was tested and optimized with crystalline silicon as example.

The result of the Fourier transformation is the so-called pair distribution function (PDF). This graph was fitted with different Gaussian functions (Fig. 8-2) and from this fit the information about the local order, the coordination numbers and the atom-

atom-distances could be obtained. The values obtained as results for the silicon reference nearly match literature values (Tab. 8-1).

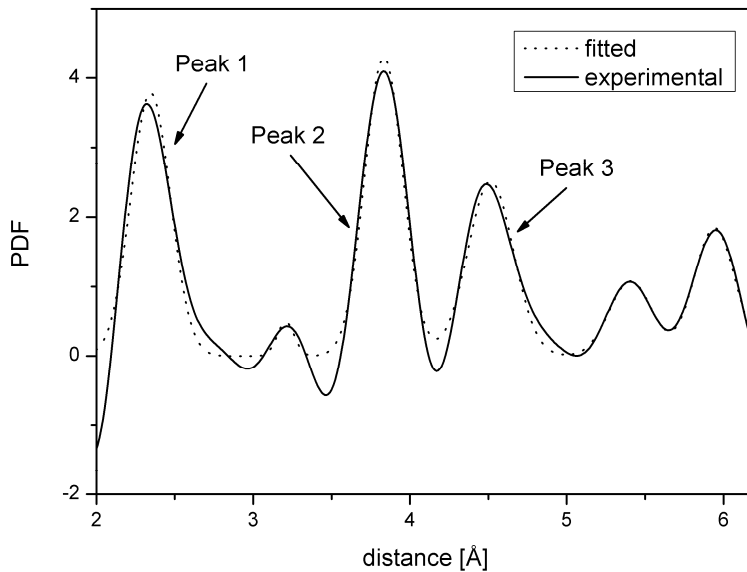


Fig. 8-2: Pair distribution function (PDF) of crystalline silicon

Tab. 8-1: Analysis of the pair distribution function

Peak	distance [Lit.:37]	CN [Lit.:37]
1	2.36 Å (2.35)	4.1 (4)
2	3.84 Å (3.84)	12.1 (12)
3	4.52 Å (4.52)	11.7 (12)

The two alkoxides solutions, namely hafnium *n*-butoxide and tantalum ethoxide, were characterized with Raman and IR spectroscopy. Subsequently the alkoxides were modified with three different ligands: acetylacetonone, 2-acetylcyclohexanone and malonic acid anhydride. The aim of the modification was to inhibit some of the positions for hydrolysis in the alkoxide and to generate less cross-linked polymers in the course of the following condensation step. The modified alkoxides were characterized in solution using Raman- and IR-spectroscopy. From the formation of some new peaks in the region of the C=C- and the C=O- vibrations it was possible to determine the number of equivalents of the ligand that had coordinated to the metal center. Remarkably, it was observed that when the same solvent and the same ligand were used one equivalent more of the ligand coordinates to tantalum ethoxide compared with hafnium butoxide. The same result is observed with toluene and

alcohol as solvents. While toluene is used as solvent one more equivalent of the ligand coordinates to the metal than in alcoholic solution. Therefore it is remarkable that the solvent has a big influence on the number of equivalents of the ligand which coordinates whereas the kind of the ligand is not important. The reason for the observed behaviour could be that toluene does not stabilize the metal atom, so there is the possibility to add one more equivalent of the ligand.

Subsequently, all the samples were hydrolysed and it was observed that in the case of tantalum every sample resulted in a solid product whereas in hafnium samples, only the unmodified samples and the samples modified with malonic acid anhydride form a solid product. The solid samples were characterized in-situ with differential scanning calorimetry and powder diffraction. The onset of calcination process in the tantalum samples starts at around 400 °C. Whereas in the case of hafnium samples the onset of calcination occurs at lower temperatures. By employing differential scanning calorimetry the thermal behaviour of modified and unmodified samples can be differentiated. The differential scanning calorimetry curves of the modified samples lie below the curves of the unmodified samples, that means, that the pyrolysis of modified samples was a stronger exothermic reaction. From powder diffraction, the degree of crystallinity and the particle size could be estimated. The degree of crystallinity increases with increasing temperature of calcination. In all the investigated samples crystallinity lies between 20 % and 30 %. The particle size decreases in fact by increasing the number of coordinated equivalents of the ligand. The particle size with both metal oxides is in the scale of nanometers, at about 20 nm for the tantalum samples and between 5 nm and 30 nm for the hafnium samples.

The pair distribution functions at the different temperatures of calcination show that the local order is already formed at 400 °C for the hafnium samples and at 600 °C for the tantalum samples. Local order parameters obtained by the analysis of the pair distribution functions were similar to the values reported in literature for monoclinic hafnium dioxide and orthorhombic tantalum pentoxide.

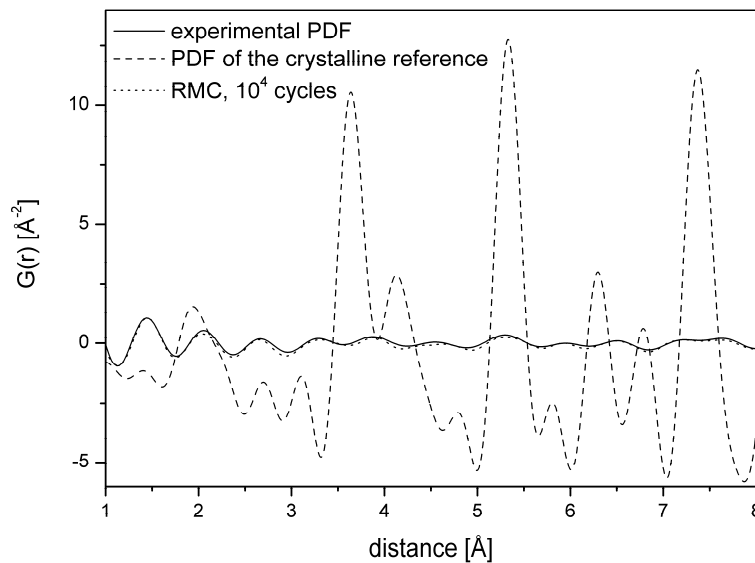


Fig. 8-3: Comparison of the experimental pair distribution function (PDF) of an alkoxide sample with a calculated pair distribution function of the crystalline reference and a pair distribution function obtained by Reverse Monte Carlo (RMC) method

The pair distribution functions of the metal oxides could also be calculated from the crystal structure data with the software program Discus. The calculated pair distribution function could then be fitted to the experimental data with help of the Reverse Monte Carlo method (Fig. 8-3). This method is based on the random displacement of a particular atom in a periodic boundary cell. After each displacement step the pair distribution function is recalculated and compared with the experimental one and the move is either accepted or rejected. In this way the structures that correspond to the experimental data can be obtained. The structures of the non-crystalline samples obtained in this work differ from the literature values of the corresponding crystalline substances significantly.

The second part of this work dealt with the synthesis and in-situ investigation of crystalline NaX-zeolites which belong to the class of faujasites. The aim was to study the formation of the zeolites starting from the precursor stage via the disordered system to the final structure by x-ray diffraction. Faujasite-X-zeolites ($\text{Na}_{88}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$) were synthesized by hydrothermal crystallization in a temperature-controlled shaker. Aluminosilicate gel was prepared by mixing freshly prepared aqueous aluminate and silicate solutions. Three different silica sources were employed: fumed silica, a 30 wt. % suspension of silicon dioxide particles in water and tetraethyl orthosilicate.

With fumed silica and colloidal suspension of silicon dioxide as silica sources, the preparation of partially crystalline zeolites with a hydrothermal crystalline transformation was successful. The crystalline domain of these samples was certainly small. The minimum duration of the hydrothermal crystalline transformation lies about 48 h. It was not possible to get any crystalline structures with tetraethyl orthosilicate as silica source. The density of the reaction mixture increases with longer reaction times and as a result, the heights of the diffractogram peaks also exhibit an increase with reaction time. The in-situ investigations show that the zeolites are stable up to 300 °C. Above about 900 °C the samples become crystalline silicon dioxide. The behavior of the samples is independent of the silica source used in the preparation. The pair distribution function was calculated from the measured data.

As shown in these investigations the sol-gel process remains a very complex process whose precise control depends on many factors. Though different spectroscopic methods were used – in this work Raman and IR spectroscopy – some unanswered questions still remain. A promising method to control particle sizes is the selected modification of the precursors. Combined with the investigation by in-situ X-ray diffraction, direct hints of the particle size can be obtained. Modelling of the measured data with a Monte Carlo program shows detailed information about the local order. From this information, strategies of synthesis can be verified or if it is necessary new ones can be deduced.

9 Literatur

- [1]: C. Raab, M. Simkó, U. Fielder, M. Nentwich, A. Gzásó, *nano trust dossiers* **2008**, Nr. 006.
- [2]: Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, *Anwendung von Nanopartikeln*, **2007**.
- [3]: S. Geßler, A. Gzásó, M. Simkó, M. Nentwich, U. Fielder, *nano trust dossiers* **2008**, Nr. 004.
- [4]: A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [5]: C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Academic Press San Diego, **1990**.
- [6]: V. Krishnan, S. Gross, S. Müller, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7501.
- [7]: T. S. Erthel, H. Bertagnolli, D. Peter, *J. of Sol-Gel Sci. Tech* **1995**, 5, 5.
- [8]: H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves – Science and Technology Vol. 1*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [9]: H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg, Braunschweig, **1990**.
- [10]: R. Merkle, Dissertation, Universität Stuttgart, **1998**.
- [11]: U. Eberhardinger, Dissertation, Universität Stuttgart, **2002**.
- [12]: P. Debye, H. Menke, *Phys.* **1935**, 31, 797.
- [13]: P. Debye, H. Menke, *Ergebn. Techn. Röntgenkunde* 2, **1931**.
- [14]: K. H. Jost, *Röntgenbeugung an Kristallen*, Heyden & Sohn GmbH, Rheine, **1975**.
- [15]: L. V. Azaroff, *Acta Cryst.* **1955**, 8, 701.
- [16]: K. A. Kerr, J. P. Ashmore, *Acta Cryst.* **1974**, A30, 176.

- [17]: N. Norman, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 370.
- [18]: J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 951.
- [19]: R. B. Neder, T. Proffen, *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations*, Oxford University Press, **2008**.
- [20]: C. L. Farrow, P. Juhas, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Bozin, J. Bloch, Th. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19, 335219.
- [21]: Th. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 572.
- [22]: G. Heusel, Dissertation, Universität Stuttgart, **2002**.
- [23]: M. Nield, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 763.
- [24]: R. B. Neder, T. Proffen, *Discus Users Guide*, Version 3.5, **2008**.
- [25]: S. Shukla, S. Seal, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 117.
- [26]: H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York, **1954**.
- [27]: R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Springer Verlag Heidelberg, **2003**.
- [28]: W. Ruland, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 1180.
- [29]: H. Günzler, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie Weinheim, **1996**.
- [30]: B.-Z. Zhan, M. A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K. N. Robertson, T. S. Cameron, M. Gharghour, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3636.
- [31]: STOE & CIE GmbH, *Stoe Automatic X-Ray Powder Diffractometer Systems*, Darmstadt, **1992**.
- [32]: STOE & CIE GmbH, WinX^{POW} Software Manual, Darmstadt, **2007**.
- [33]: A. Lemke, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1995**.
- [34]: C. S. Choi, H. J. Prask, *J. Appl. Cryst.* **1980**, 13, 403.
- [35]: STOE & CIE GmbH, *Modern fast automatic X-ray powder diffractometer*, Darmstadt, **1994**.
- [36]: S. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek, *Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2766.

- [37]: M. E. Straumanis, E. Z. Aka, *J. of Appl. Phys.* **1952**, 23, 330.
- [38]: A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1905.
- [39]: B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *J. of the Amer. Cer. Soc.* **1936**, 19, 202.
- [40]: A. Léaustic, F. Babonneau, J. Livage, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 240.
- [41]: A. Léaustic, F. Babonneau, J. Livage, *Chem. Mater.* **1989**, 1, 248.
- [42]: N. Kaliwoh, J. Zhang, I. W. Boyd, *Apl. Surf. Sci.* **2000**, 168, 312.
- [43]: J. Zhang, *Apl. Surf. Sci.* **2000**, 168, 13.
- [44]: S. Müller, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2005**.
- [45]: L. A. Aleshina, S. V. Loginova, *Kristallografiya* **2002**, 47, 460.
- [46]: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive inorganic Chemistry*, Pergamon Press Ltd. Oxford, **1973**.
- [47]: F. R. Dollish, W. G. Fateley, F. F. Bentley, *Characteristic Raman-frequencies of organic compounds*, Verlag Chemie New York, **1974**.
- [48]: J. P. Dismukes, L. H. Jones, J. C. Bailar, *Am. Chem. Soc.* **1961**, 65, 792.
- [49]: M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, **1995**.
- [50]: K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons New York, **1986**.
- [51]: R. C. Fay, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 508.
- [52]: S. F. Tayyari, F. Milani-nejad, *Spectrochim. Acta Part A* **2000**, 56, 2679.
- [53]: H. Sterk, *Monatshefte der Chemie* **100**, **1969**, 1246.
- [54]: P. Mirone, P. Chiorboli, *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 1425.
- [55]: Federation of Societies for Coatings Technology, *An Infrared Spectroscopy Atlas for Coatings Industry*, **1980**.
- [56]: A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**.

- [57]: E. – M. Keck, Zulassungsarbeit, Universität Stuttgart, **2009**.
- [58]: C. Mui, C. B. Musgrave, *J. Phys. Chem B.* **2004**, 108, 15150.
- [59]: S. X. Lao, R. M. Martin, J. P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2005**, 23, 488.
- [60]: R. E. Hann, P. R. Suitch, J. L. Pentecost, *J. of the Amer. Cer. Soc.* **1985**, 68, 285.
- [61]: X. Zhao, D. Vanderbilt, *Physical Review B* **2002**, 65, 233106.
- [62]: R. Ruh, P. W. R. Corfield, *J. of the Amer. Cer. Soc.* **1970**, 53, 126.
- [63]: M. Schneider, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **2006**.
- [64]: M. Bauer, S. Müller, G. Kickelbick, H. Bertagnolli, *New J. Chem.* **2007**, 31, 1950.
- [65]: B.-Z. Zhan, M. A. White, J. A. Pincock, K. N. Robertson, T. S. Cameron, T.-K. Sham, *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 764.
- [66]: B.-Z. Zhan, M. A. White, K. N. Robertson, T. S. Cameron, M. Gharghour, *Chem. Commun.* **2001**, 1176.
- [67]: J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.
- [68]: C. L. Angeli, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 222.
- [69]: W. H. Baur, *Am. Mineral.* **1964**, 49, 697.
- [70]: D. H. Olson, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2758.
- [71]: W. W. Schmahl, I. P. Swainson, M. T. Dove, A. Graeme-Barber, *Zeitschrift für Kristallographie* **1997**, 149.
- [72]: D. H. Olson, *Zeolites* **1995**, 15, 439.

Anhang

A Pulverdiffraktogramme der in-situ Calciniierung von Tantalpentoxid

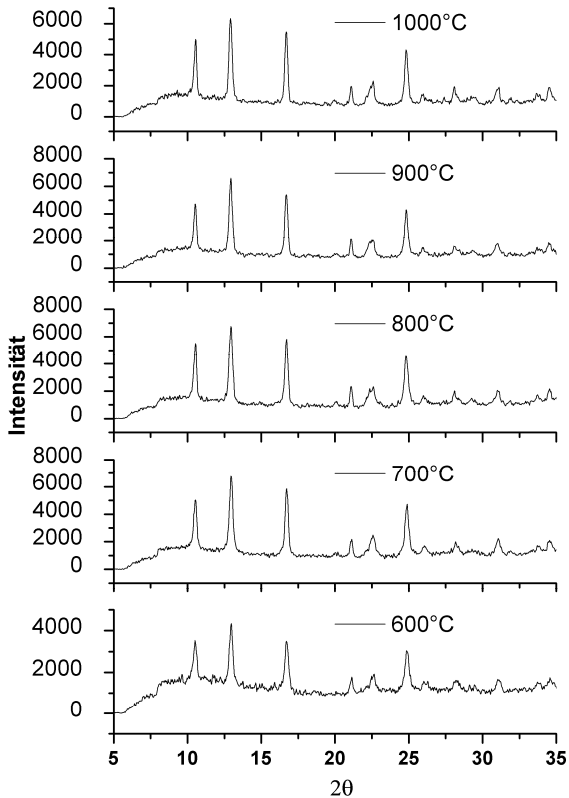


Abb. A-1: In-situ Calciniierung der in Toluol hergestellten Tantalprobe

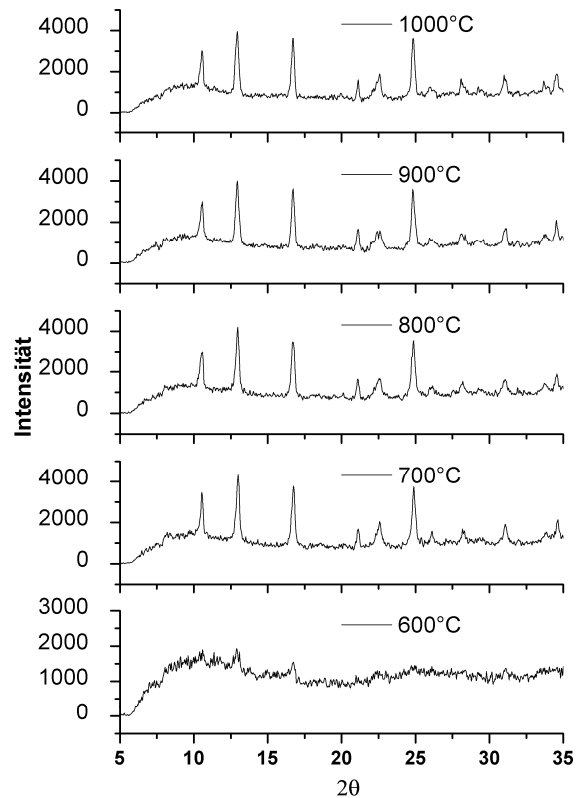


Abb. A-2: In-situ Calciniierung der mit zwei Äquivalenten AcAc modifizierten, in Toluol hergestellten Tantalprobe

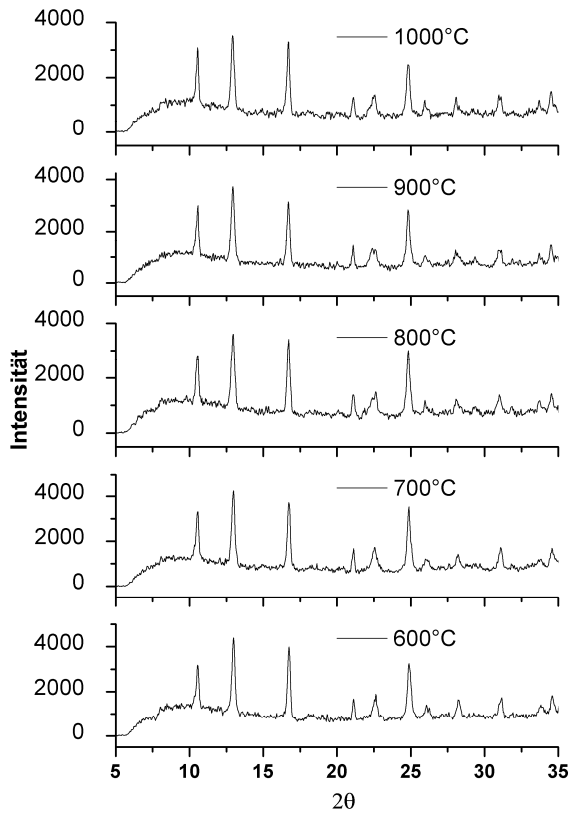


Abb. A-3: In-situ Calcinierung der in Ethanol hergestellten Tantalprobe

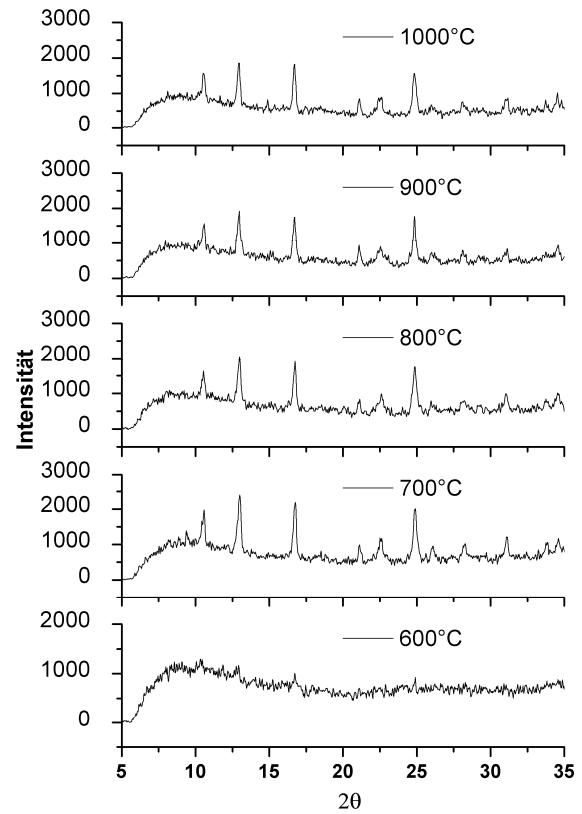


Abb. A-4: In-situ Calcinierung der mit einem Äquivalent AcAc modifizierten, in Ethanol hergestellten Tantalprobe

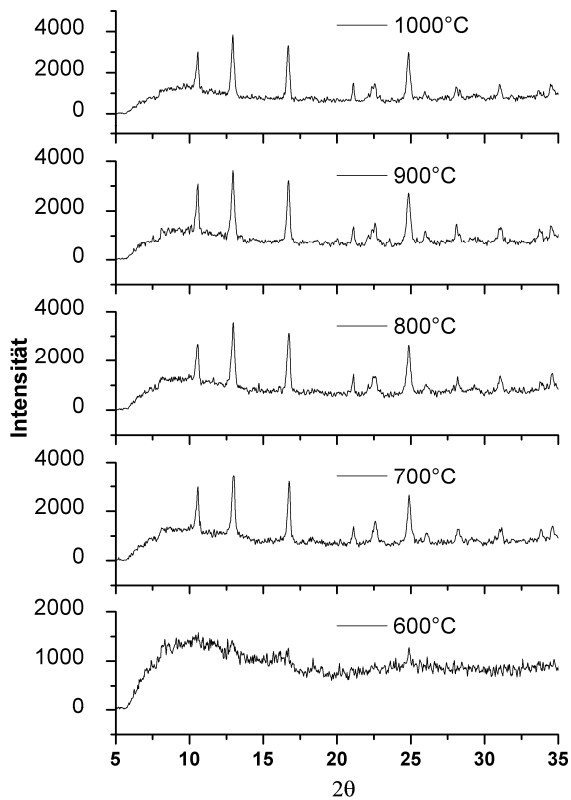


Abb. A-5: In-situ Calcinierung der mit einem Äquivalent AcAc modifizierten, in Ethanol hergestellten Tantalprobe

B Pulverdiffraktogramme der in-situ Calciniierung von Hafniumdioxid

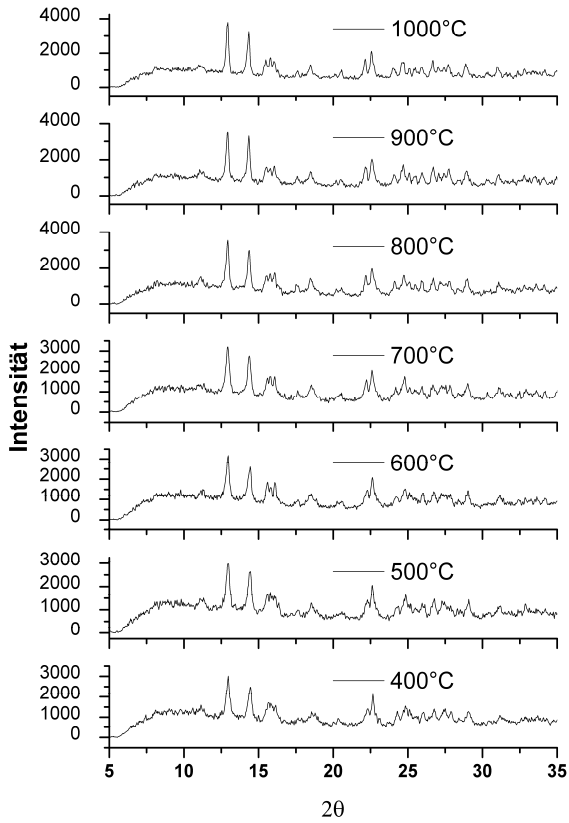


Abb. B-1: In-situ Calciniierung der in Butanol hergestellten Hafniumprobe

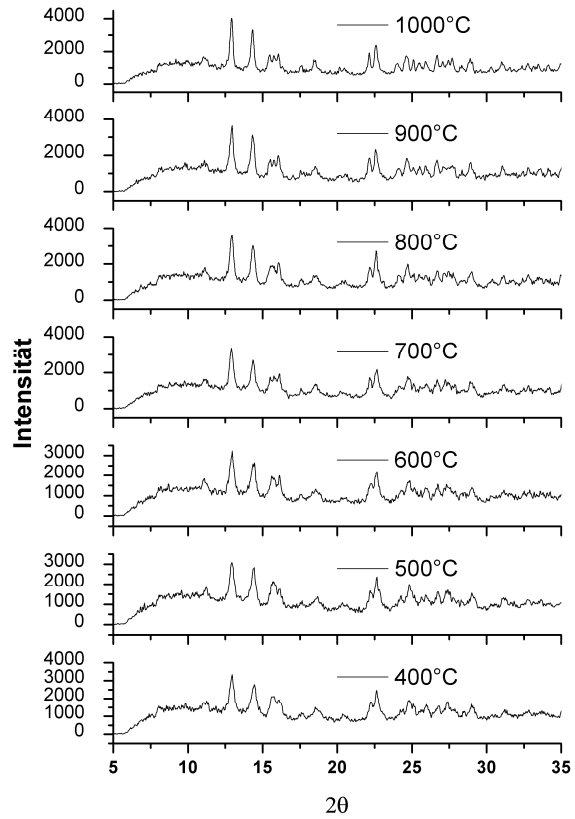


Abb. B-2: In-situ Calciniierung der in Toluol hergestellten Hafniumprobe

C Datensätze zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion und der Reverse Monte Carlo Verfeinerung der Hafniumdioxid-Proben

```
(1) read
(2) cell hfo2.cll, 5, 5, 5
(3) therm
(4) pdf
(5)   set rang, 10, 0.01
(6)   set qmax, 12
(7)   set qsig, 0
(8)   set rad, xray
(9) calc
(10) save pdf, hfo2.pdf
```

Abb. C–1: Datensatz für das Programm zur Berechnung einer PDF bei Hafniumdioxid

```
(1) read
(2) cell hfo2.cll
(3) pdf
(4)   data PDF_Hf_exp.txt
(5)   set fran, 0.133, 10.0
(6)   set qmax, 12
(7)   set rad, xray
(8)   sel O
(9)   set mode, shift
(10)  set move, O, 0.01, 0.01, 0.01
(11)  set disp, 1
(12)  set cyc, 100
(13)  show all
(14)  run
(15) save stru, hfo2.stru
(16) save pdf, hfo2_RMC.pdf
```

Abb. C–2: Datensatz für das Programm zur Berechnung einer RMC bei Hafniumdioxid

Lebenslauf

Angaben zur Person: **Müller, Sonja Katrin**

geboren am 15.10.1980 in Stuttgart - Bad Cannstatt
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung:

- seit 11.2005 Promotion am Institut für physikalische Chemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Bertagnolli mit dem Thema „*Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen zur Herstellung von Hafniumoxiden, Tantaloxiden und Zeolithen nach dem Sol-Gel-Prozess*“
- 10.2000 – 10.2005 Studium der Chemie an der Universität Stuttgart mit Abschluss **Diplom**; Diplomarbeit am Institut für physikalische Chemie der Universität Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Bertagnolli mit dem Thema „*Spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung des Hydrolyseverhaltens von Metallalkoxiden als Vorstufen des Sol-Gel-Prozesses*“
- 09.1991 – 06.2000 Gymnasium Korntal-Münchingen mit Abschluss **Abitur / Allg. Hochschulreife**

Veröffentlichungen:

- M. Bauer, **S. Müller**, G. Kickelbick, H. Bertagnolli, The structures of the precursor $\text{Hf}(\text{OnBu})_4$ and its modification in solution: EXAFS-investigation in combination with XANES- and IR-spectroscopy New J. Chem., 31, 1950 - 1959 (2007)
- V. Krishnan, S. Gross, **S. Müller**, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, Structural investigations on the hydrolysis and condensation behaviour of pure and chemically modified alkoxides: Part I – Transition metal (Hf and Ta) alkoxides J. Phys. Chem B, 111, 7501 - 7518 (2007)
- V. Krishnan, S. Gross, **S. Müller**, L. Armelao, E. Tondello, H. Bertagnolli, Structural investigations on the hydrolysis and condensation behaviour of pure and chemically modified alkoxides: Part II – Germanium alkoxides J. Phys. Chem B, 111, 7519 - 7528 (2007)