

Röntgenabsorptionsspektroskopie an nach dem Sol-Gel-Prozeß hergestellten Übergangsmetalloxiden

vorgelegt zur Diplom-Hauptprüfung für Chemiker
an der Universität Stuttgart von Matthias Bauer
im Oktober 2003

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Stuttgart, im Oktober 2003

Matthias Bauer

Danke | ...

... an Herrn Prof. Bertagnolli für die interessante Themenstellung und seine Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen seit dem zweiten Semester.

... besonders an Martin Feth für die Durchführung der Messungen vieler Proben und die zahlreichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit nötig waren.

... an meine Kooperationspartner der TU Wien.

... an die, die mich außerhalb der Universität uneingeschränkt unterstützt haben: meine Eltern, Carola und Berthold Bauer, und Tina (für die Unterstützung im Kampf mit der Textverarbeitung).

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XI
Anhangverzeichnis	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Problemstellung	2
2 Theorie	4
2.1 Einleitung	4
2.2 Röntgenabsorption	4
2.3 Strukturelle Informationen in XAFS	6
2.4 Schlüssel näherungen	10
2.4.1 Mehrfachstreuung	10
2.4.2 Streupotential	11
2.4.3 Vielteilchen-Effekte	12
2.5 Datenauswertung	14
2.5.1 Datenreduktion	14
2.5.2 Interpretation der EXAFS-Funktion	15

3	Durchführung der Messungen	16
3.1	EXAFS-Spektroskopie	16
3.2	Raman-Spektroskopie	16
4	Strukturuntersuchung an Übergangsmetalloxiden	17
4.1	Darstellung und Nomenklatur der Proben	17
4.2	Zirkonium-Verbindungen	19
4.2.1	Besonderheiten der EXAFS-Auswertung	20
4.2.2	Referenz-Verbindung ZrO_2	25
4.2.3	Aerogele	31
4.2.4	Xerogele	37
4.2.5	Calcinierte Aerogele	43
4.2.6	Calcinierte Xerogele	50
4.2.7	XRD-Auswertung	55
4.2.8	Zusammenfassung	57
4.3	Wolfram-Verbindungen	59
4.3.1	Besonderheiten der EXAFS-Auswertung	59
4.3.2	Referenz-Verbindung WO_3 und andere Literaturwerte	62
4.3.3	Aerogele	72
4.3.4	Xerogele	79
4.3.5	Calcinierte Aerogele	85
4.3.6	Calcinierte Xerogele	92
4.3.7	Zusammenfassung	98
5	Schlußbetrachtung	100
	Anhang	101
	Literaturverzeichnis	116

Abkürzungsverzeichnis

ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
DWF	Debye-Waller-Faktor
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT	Fouriertransformation
HASYLAB	Hamburger Synchrotron Strahlungslabor
MS	Mehrfachstreuung
MtP	Muffin-tin Potential
PSA	3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton
RDF	Radiale Dichtefunktion
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
ZP	Zwischenraumpotential

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Anschauliche Darstellung der drei allgemeinen Eigenschaften von Röntgenabsorptionsspektren.	5
Abb. 2	Anschauliche Darstellung der Streuung einer Photoelektronenwelle durch Nachbaratome.	7
Abb. 3	Ein- und Zweidimensionale Darstellung des Muffin-tin Potentials.	11
Abb. 4	3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton	17
Abb. 5	1:1- bzw. 2:1-Komplex aus Metall-Alkoxid und 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton am Beispiel der Zr-Verbindung.	18
Abb. 6	$k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit einer oder zwei O-Schalen bei identischer Anzahl der Zr-Rückstreuer (2) und ihre Fouriertransformierte.	20
Abb. 7	$k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit einer O-Schale und verschiedenen Zr-Koordinationen sowie deren Fouriertransformierte (b). In Kästen darunter sind die Bereiche vergrößert dargestellt, deren Kurvenverlauf als Auswahlkriterium herangezogen wurde.	21
Abb. 8	$k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit zwei O-Schalen und verschiedenen Zr-Koordinationen sowie deren Fouriertransformierte (b). In Kästen darunter sind die Bereiche vergrößert dargestellt, deren Kurvenverlauf als Auswahlkriterium herangezogen wurde.	22
Abb. 9	Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) der Verbindung ZrO12_x.	24
Abb. 10	Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) der Verbindung ZrO12_cx.	25
Abb. 11	$\mu(E)$ -Spektren (XANES-Bereich) von monoklinem und tetragonalem ZrO ₂ .	27
Abb. 12	Erste Ableitung der Absorptionsspektren von monoklinem und tetragonalem ZrO ₂ .	28
Abb. 13	Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von monoklinem ZrO ₂ .	28
Abb. 14	Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von tetragonalem ZrO ₂ .	29
Abb. 15	Raman-Spektrum von monoklinem ZrO ₂ (ohne Untergrundkorrektur).	31
Abb. 16	$\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Aerogele.	32
Abb. 17	Erste Ableitung der Absorptionsspektren nicht calcinierter Aerogele zusammen mit monoklinem und tetragonalem ZrO ₂ .	33

Abb. 18	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 .	34
Abb. 19	Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von monoklinem ZrO_2 und ZrO_{12_a} (2:1).	37
Abb. 20	$\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Xerogele.	38
Abb. 21	Erste Ableitung der Absorptionsspektren von nicht calcinierten Xerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .	39
Abb. 22	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich wieder im Anhang A.	40
Abb. 23	Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von ZrO_{12_x} (2:1) mit monoklinem ZrO_2 und ZrO_{12_a} (2:1).	42
Abb. 24	$\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der calcinierten Aerogele.	43
Abb. 25	Erste Ableitung der Absorptionsspektren von nicht calcinierten Aerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .	44
Abb. 26	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich wieder im Anhang A.	45
Abb. 27	Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von ZrO_{11_ca} (2:1), Zr_{111_ca} (2:1), Zr_{112_ca} (3:1) und Zr_{211_ca} (2:1) mit monoklinem ZrO_2 .	49
Abb. 28	$\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der calcinierten Xerogele.	50
Abb. 29	Erste Ableitung der Absorptionsspektren von calcinierten Xerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .	51
Abb. 30	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die theoretischen Kurven finden sich im Anhang A.	52
Abb. 31	Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von ZrO_{12_cx} (2:1) und Zr_{112_cx} (3:1) mit monoklinem ZrO_2 .	55
Abb. 32	Diffraktogramme von ZrO_{11_cx} (1:1) bei verschiedenen Calciniertemperaturen (Strahlung $Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 154,18$ nm).	56
Abb. 33	Diffraktogramme von ZrO_{12_cx} (2:1) bei verschiedenen Calciniertemperaturen (Strahlung $Cu K_{\alpha}$, $\lambda = 154,18$ nm).	57
Abb. 34	Theoretische Amplitudenfunktion von Wolfram-, Eisen- und Molybdän-Rückstreuern in Abhängigkeit von der Wellenzahl k .	60
Abb. 35	Winkelabhängigkeit der atomaren Streuamplituden von Sauerstoff und Wolfram. $\theta = 0^\circ$ entspricht der Rückstreuung, $\theta = 180^\circ$ der Vorwärtsstreuung.	61
Abb. 36	Absorptionsspektrum von triklinem WO_3 .	64
Abb. 37	Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von triklinem WO_3 .	65
Abb. 38	$k^2 \chi(k)$ -Funktion von verschiedenen WO_{3-x} -Verbindungen (a) sowie deren Fouriertransformation (b).	68
Abb. 39	Anschauliche Darstellung des Keggin-Clusters.	69
Abb. 40	Raman-Spektrum von triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).	71
Abb. 41	$\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Aerogele.	72
Abb. 42	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich im Anhang B.	74

Abb. 43	Raman-Spektren von nicht calcinierten Aerogelen im Vergleich mit triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).	78
Abb. 44	$\mu(\text{E})$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Xerogele.	79
Abb. 45	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich im Anhang B.	81
Abb. 46	Raman-Spektrum von W012_x im Vergleich mit triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).	84
Abb. 47	$\mu(\text{E})$ -Spektrum (XANES-Bereich) der calcinierten Aerogele im Vergleich mit WO_3 .	85
Abb. 48	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die einzelnen Anpassungen befinden sich im Anhang B.	87
Abb. 49	Ramanspektren der calcinierten Aerogele im Vergleich mit WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).	91
Abb. 50	$\mu(\text{E})$ -Spektren (XANES-Bereich) der calcinierten Xerogele im Vergleich mit WO_3 .	93
Abb. 51	Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die Einzelanpassungen befinden sich im Anhang B.	94
Abb. 52	Vergleich der Raman-Spektren von W012_cx (2:1) und WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).	98

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Verwendete Parameter zur Berechnung der Spektren von Zr-Oxide mit einer oder zwei O-Schalen bei identischer Anzahl der Zr-Rückstreuer (2).	20
Tab. 2	Klassifizierung der Verbindungen nach der ermittelten Anzahl der Sauerstoffschalen.	25
Tab. 3	Strukturdaten von monoklinem und tetragonalem ZrO ₂ .	26
Tab. 4	Ergebnisse der theoretischen Anpassung von monoklinem und tetragonalem ZrO ₂ . Die Koordinationszahlen wurden bis auf Zr bei monoklinem Baddeleyit auf den (mittleren) Wert der Literaturdaten festgesetzt. Alle anderen Parameter wurden iteriert.	29
Tab. 5	Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Spektren nicht calcinierten Aerogele. Alle Parameter wurden iteriert.	34
Tab. 6	Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Spektren nicht calcinierter Xerogele. Alle Parameter wurden iteriert.	41
Tab. 7	Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Aerogele. Alle Parameter bis auf die Anzahl der Sauerstoff-Rückstreuer wurden iteriert.	46
Tab. 8	Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Xerogele. Alle Parameter bis auf die Anzahl der Sauerstoff-Rückstreuer wurden iteriert.	53
Tab. 9	Strukturdaten von triklinem WO ₃ .	63
Tab. 10	Gemittelte Strukturparameter von WO ₂ .	63
Tab. 11	Ergebnisse der theoretischen Anpassung von triklinem WO ₃ mit einer, zwei und drei Sauerstoffschalen. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.	66
Tab. 12	EXAFS-Daten von [W ₁₂ O ₄₀] ^{Y-} -Verbindungen.	69
Tab. 13	White-Line-Amplituden der nicht calcinierten Aerogele.	73
Tab. 14	Ergebnisse der theoretischen Anpassung nicht calcinierter Aerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.	75
Tab. 15	White-Line-Amplituden der nicht calcinierten Aerogele.	80
Tab. 16	Ergebnisse der theoretischen Anpassung nicht calcinierter Xerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.	82
Tab. 17	White-Line-Amplituden der calcinierten Aerogele.	86
Tab. 18	Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Aerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.	88
Tab. 19	White-Line-Amplituden der calcinierten Xerogele	93

Tab. 20	Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Xerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.	95
---------	--	----

Anhangverzeichnis

Anhang A	Zr-Einzelspektren und ihre Anpassung	101
Anhang B	W-Einzelspektren und ihre Anpassung	109

1 | Einleitung

1.1 Allgemeines

Für die Aufklärung atomarer Nahordnung ist die Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS) eine wichtige Methode. Durch sie ist es möglich, elementspezifisch strukturelle Untersuchungen vor allem dann durchzuführen, wenn keine Gittersymmetrie vorliegt. Dies bringt die einzigartige Möglichkeit, gezielt lokale Umgebungen von Atomen, die Röntgenphotonen absorbieren, in amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten aufzuklären.

Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur teilt sich auf in den kantennahen XANES-Bereich (x-ray absorption near edge structure) und den darauf folgenden EXAFS-Bereich (extended x-ray absorption fine structure). Dabei enthält der XANES-Bereich Informationen über stereochemische Eigenschaften wie Bindungswinkel und damit die Koordinationsgeometrie. Er ist aber aufgrund einer noch fehlenden vollständigen theoretischen Behandlung schwer auswertbar. Es lassen sich jedoch mit Referenzverbindungen bekannter Form qualitative Vergleiche anstellen, um Aussagen über eventuell vorliegende Koordinationsgeometrien treffen zu können. Demgegenüber enthält der EXAFS-Bereich Informationen über Art, Anzahl und Abstand der Nachbaratome eines Absorbers und den Grad der Unordnung. Die XAFS-Spektroskopie ermöglicht somit die direkte Bestimmung der lokalen Umgebung eines ausgewählten Elements.

Der Sol/Gel-Prozeß ist eine weit verbreitete Methode zur Herstellung oxidischer Materialien wie z. B. Gläsern und Keramiken [1]. Die Vorteile im Vergleich zu den üblichen Schmelzverfahren liegen in der guten Homogenität, der hohen Reinheit der verwendeten Materialien, der kontrollierbaren Porosität und den niedrigen Reaktions-

temperaturen, die es gestatten, auch organische Gruppen in die Netzwerke einzubauen [2, 3]. Die so erhaltenen Substanzen zeichnen sich durch einzigartige Materialeigenschaften aus. ZrO_2 - SiO_2 -Verbindungen z.B. finden Verwendung als Beschichtungen großer Härte, als Fasern, in Gläsern mit hohem Brechungsindex und als Katalysatoren in der heterogenen Katalyse. Ihr Brechungsindex steigt mit wachsendem ZrO_2 -Gehalt, gleiches gilt für die Alkaliresistenz und Härte [4]. Viele dieser Eigenschaften gelten analog für die entsprechenden Wolfram-Verbindungen. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften eines Stoffes sind untrennbar mit seiner Struktur verknüpft. Um für jeweilige Anwendungen maßgeschneiderte Materialien herstellen zu können, müssen die strukturellen Voraussetzungen bekannt sein. Diese können umgekehrt nur an Modell-Materialien mit bekannten Eigenschaften aufgeklärt werden. Diesem Zweck dient die vorliegende Arbeit.

Die hier untersuchten Substanzen wurden mit dem Ziel hergestellt, homogene gemischt-oxidische Materialien über den Sol/Gel-Prozeß zu erhalten. Eine Komponente war immer SiO_2 , die andere entweder ZrO_2 oder WO_3 . Die Besonderheit bei der Herstellung dieser Gele war die erstmalige Verwendung einer Vorstufe, die sowohl $\text{Si}(\text{OR})_3$ - als auch $\text{M}(\text{OR})_x$ -Einheiten enthält, welche über eine organische Gruppe verknüpft sind.

1.2 Problemstellung

Die untersuchten Gele wurden mit dem Ziel synthetisiert, Materialien zu erzeugen, die eine möglichst homogene Verteilung der entsprechenden Metalloxide in einer SiO_2 -Matrix aufweisen. Dementsprechend lag der Schwerpunkt dieser Arbeit in der Aufklärung der Koordination um die entsprechenden Metallzentren. Speziell sollte die Frage geklärt werden, welche Struktur die erzeugten oxidischen Bereiche aufweisen. Es sollte der Grad der Kristallisation aufgeklärt und eventuell vorhandenen ZrO_2 - bzw. WO_3 -Strukturen und deren Modifikation identifiziert werden. Um vorhandene Eigenschaften enger mit strukturellen Gegebenheiten korrelieren zu können, ist es u.a. von Bedeutung, ob M—O—Si -Bindungen existieren.

Eine weiteres Ziel war die Klärung der Frage, inwiefern die synthetisierten Gele Vorstufen zu den gewünschten Strukturen der Calciniierungsprodukte enthalten. Unter-

schiede zwischen Aero- und Xerogelen sowie deren calcinierten Derivaten sollten aufgezeigt werden. Die angewandte Methode hierzu war in erster Linie die EXAFS-Spektroskopie. Sie wurde ergänzt durch Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung.

2 | Theorie

2.1 Einleitung

X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS) beschäftigt sich mit der Messung und Auswertung der oszillatorischen Struktur des Röntgenabsorptionskoeffizienten oberhalb einer Röntgenabsorptionskante. Diese ist ein individueller Fingerabdruck des untersuchten Systems und enthält detaillierte Informationen über die räumliche Anordnung der enthaltenen Atome sowie elektronische und vibronische Eigenschaften. Diese Informationen sind nur durch einen hohen Aufwand zu erhalten. Erst die seit etwa 30 Jahren zur Verfügung stehende Synchrotronstrahlung als auch große Fortschritte in der theoretischen Behandlung von XAFS waren Voraussetzungen zum quantitativen Verständnis der Methode.

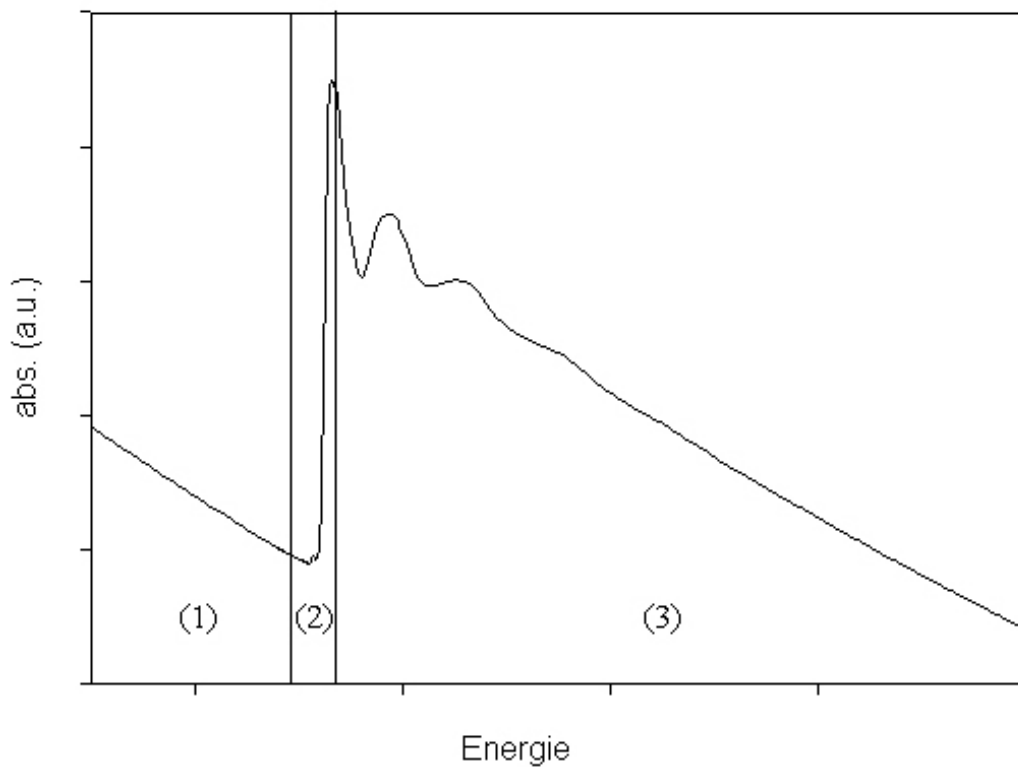
2.2 Röntgenabsorption

Die XAFS-Spektroskopie mißt die Absorption von Röntgenstrahlung als Funktion der Energie $E = h\nu$ bzw. den Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E) = -d \ln I/dx$ aus der Abnahme der Intensität mit dem Weg x gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz [5]. Die Darstellung von $\mu(E)$ über die Energie E weist drei allgemeine Eigenschaften auf:

- (1) eine Abnahme der Absorption mit zunehmender Energie entsprechend Fermi's "Goldener Regel" [6]

- (2) einen steilen Anstieg des Absorptionskoeffizienten ab einer elementenspezifischen Energie, die Absorptionskante
- (3) bei Energien oberhalb der Kante eine Reihe von Oszillationen, die den Absorptionskoeffizienten modulieren

Abb. 1 | Anschauliche Darstellung der drei allgemeinen Eigenschaften von Röntgenabsorptionsspektren.



Das XAFS-Funktion $\chi(E)$ ist definiert als der normalisierte oszillatorische Teil der Absorption oberhalb der Kante:

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \Delta\mu_0 \quad (1)$$

$\mu_0(E)$: atomare Absorptionskoeffizient ohne Nachbaratome

$\Delta\mu_0$: Normalisierungsfaktor

Die Absorptionskante entspricht einem spezifischen quantenmechanischen Übergang eines Elektrons der inneren Schalen in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie. Man erhält so ein Photoelektron, das ein Loch in der Elektronenschale hinterläßt.

Das XAFS-Spektrum läßt sich in zwei Bereiche unterteilen, den EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Bereich [7], der ca. 30 eV oberhalb der Kante beginnt und den XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)-Bereich [8], der sich über die ersten 30 eV nach der Kante sowie die Kante selbst erstreckt. Die allgemeine Bezeichnung XAFS [8] erstreckt sich über beide Bereiche und gründet sich auf die Tatsache, daß beide Teilbereiche als grundlegende Ursache die Streuung eines Photoelektrons durch seine Umgebung gemein haben.

2.3 Strukturelle Informationen in XAFS

In den frühen 70er Jahren wurde durch die Pionierarbeit von *Sayers, Stern und Lytle* [9] erkannt, daß die oszillatorische Struktur in den EXAFS-Spektren quantitative Informationen über die lokale Struktur um ein absorbierendes Atom enthält. Darunter fallen die Abstände der nächsten Nachbarn, Koordinationszahlen und Schwankungen in Bindungslängen. Das größte Problem bei der Extraktion dieser Informationen aus den Spektren ist die Notwendigkeit eines möglichst genauen theoretischen Modells zur Anpassung der experimentellen Funktionen. Die heuristische Behandlung von XAFS soll im folgenden skizziert werden, da sie zur heute verwendeten EXAFS-Formel führt [10]:

Der Röntgenabsorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist eine Funktion der Energie des Röntgenstrahls $E = h\nu$ und zeigt an der Stelle der Bindungsenergie eines Schalenelektrons E_c einen scharfen Sprung, entsprechend der Photoanregung dieses Elektrons. Ist die Energie des einfallenden Photons größer als E_c , wird die restliche Energie vom Photoelektron als zusätzliche kinetische Energie aufgenommen.

Um strukturelle Informationen aus der Energieabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts zu erhalten, wird die normalisierte XAFS-Funktion χ verwendet, die als normalisierte Funktion des oszillatorischen Teils von $\mu(E)$ definiert ist. Da χ als Funktion

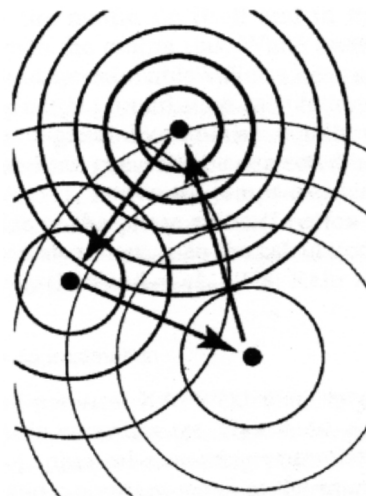
des Wellenvektors k des Photoelektrons angegeben wird, ist noch zusätzlich eine Transformation aus dem E - in den k -Raum nötig gemäß:

$$k = \sqrt{\hbar\omega - |E_c|} \quad (2)$$

Die Normalisierung erfolgt gemäß der in Abschnitt 2.2, S. 4 angegebenen Formeln, als Normalisierungskonstante $\Delta\mu_0$ wird meist der Sprung in der Absorption μ_0 an der Kante verwendet (edge-jump normalization), genauer sollte auch $\Delta\mu_0$ eine Funktion der Energie sein. μ_0 ist der Untergrund eines "eingebetteten" Atoms. Das bedeutet die Absorption, die man von einem Atom messen würde, wenn dieses zwar in kondensierter Umgebung vorliegt, aber alle Interferenzeffekte der reflektierten Wellen von Nachbaratomen "ausgeschaltet" werden könnten. Dies ist nicht gleichbedeutend mit einem freien einzelnen Atom.

Entsprechend Fermis "Goldener Regel" ist μ proportional zu einem quadratischen Übergangsmatrix-Element, das seinerseits wieder für lokalisierte Schalelektronen proportional der Wahrscheinlichkeit $|\psi_k(r)|^2$ ist. $|\psi_k(r)|^2$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Photoelektron am photonabsorbierenden Atom zu finden. ψ_k kann als Summe der vom Absorber auslaufenden und von Nachbaratomen zurückgestreuten Welle dargestellt werden (Abb. 2).

Abb. 2 | Anschauliche Darstellung der Streuung einer Photoelektronenwelle durch Nachbaratome.



Die beobachteten Modulationen werden durch den Phasenunterschied beider Wellen verursacht, der für einfache Rückstreuung annähernd $2kR$ ist, wobei R der Abstand des Rückstreuers vom Zentralatom ist. Dadurch kommt es abwechselnd zu konstruktiver und destruktiver Interferenz, während die Photonenergie stetig steigt. Das Ausmaß der Interferenz wird maßgeblich durch das Rückstreuvermögen der Nachbaratome und deren Anzahl beeinflusst. Die exakte theoretische Behandlung dieser sogenannten short-range-order Theorie [11] durch *Sayers et al.* [9] ergab eine parametrisierte, heute allgemein verwendete EXAFS-Formel:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 N_j \frac{|f_j(k)|}{kR_j^2} \sin(2kR_j + 2\delta_c + \Phi_j) e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad (3)$$

Folgende strukturell Parameter sind in dieser Form enthalten:

- R_j : Abstand der Atomsorte j
- N_j : Koordinationszahl der betrachteten Atomsorte j
- σ_j : temperaturabhängige Fluktuation der atomaren Abstände einschließlich Effekte durch strukturelle Unordnung
- k : Betrag des Wellenvektors

Die übrigen Parameter sind:

- $f_j(k)$: Rückstreuamplitude der Atomsorte j
- δ_c : Phasenverschiebung am Zentralatom im Endzustand
- Φ_j : Phasenverschiebung am Rückstreuer
- $\lambda(k)$: Energieabhängige mittlere freie Weglänge
- S_0 : Amplitudenreduzierender Faktor

Formel (3) enthält alle Schlüsselkomponenten einer vollständigen Theorie und Parameter, die nötig sind, um die lokale atomare Umgebung um ein Zentralatom an die experimentellen Daten anzupassen. Eventuelle Verbesserungen der letzten Jahre dienen lediglich der Verfeinerung dieser Schlüsselkomponenten. Die Abhängigkeit der Oszillationen von den interatomaren Abständen spiegelt sich deutlich im Term $\sin(2kR_j)$ wieder. Die Begrenzung der EXAFS-Spektroskopie auf relativ kurze Abstände (max. 10 \AA) wird vor allem durch den Term $e^{-2R_j/\lambda(k)}$ verursacht. Er enthält die

Abschwächung der Welle durch die mittlere freie Weglänge und die begrenzte Lebensdauer des Photoelektrons, einschließlich der "core-hole"-Lebensdauer. Das Gewicht der einzelnen interferierenden Wellen, die von den Rückstreuern ausgehen, hängt von der Rückstreuamplitude $|f_j(k)|$ ab. Diese ist in erster Linie für die Intensität des EXAFS-Signals verantwortlich. Der Wellenfaktor $1/kR_j^2$ beeinflusst das quantitative Verhalten der EXAFS-Amplitude, während der Phasenfaktor Φ_j den wellenartigen Charakter des Rückstreuvorgangs entsprechend der quantenmechanischen Betrachtung beschreibt. Da das Photoelektron das Potential des Zentralatoms während des Streuvorgangs zwei mal "sieht", kommt der Phasenverschiebung durch das Zentralatom δ_c eine etwas größere Bedeutung zu. Sie ist verantwortlich für den Unterschied zwischen den gemessenen und tatsächlichen geometrischen Abständen, der sich typischerweise im Bereich von einigen Zehntel Ångström bewegt. Die Gesamtamplitude S_0^2 ist ein Vielteilchen-Effekt, der die Reaktion des Systems auf die Erzeugung eines Schalenlochs beschreibt und in der Regel durch eine Konstante angenähert wird. Seine theoretische Behandlung ist noch nicht abgeschlossen.

Bleibt noch der Debye-Waller-Faktor (DWF), der etwas ausführlicher diskutiert werden soll. In guter Näherung erfolgt seine Beschreibung durch $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$. Sein Auftreten hat zwei Gründe. Erstens führen thermische Effekte zu einer Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Durch sie wird die Schärfe der Interferenzmuster der $\sin(2kR_j)$ -Terme verringert. Zweitens führt eine statische strukturelle Unordnung zu gleichen Verbreiterungen. Störungen in den Interferenzmustern wirken sich um so signifikanter aus, je größer die Frequenz im Sinus-Term ist. Deshalb sind Debye-Waller-Effekte v.a. im Bereich hoher Energien oberhalb der Kante wichtig und bewirken ab ungefähr $k \sim 1/\sigma$ sogar ein Verschwinden des EXAFS-Signals. Der DWF ist von großer Bedeutung in EXAFS, nicht aber in XANES, wo $\sigma^2 k^2 \ll 1$ ist.

Mit der Darstellung (3) kann gezeigt werden [9], daß die Fouriertransformierte von $\chi(k)$ bezüglich k einer effektiven radialen Dichtefunktion (RDF) entspricht, die Maxima an den Stellen der nächsten Nachbarn besitzt. Diese Erkenntnis ebnete den Weg für EXAFS als Methode zur Aufklärung atomarer Nahordnung in Molekülen und Festkörpern, dort besonders für nicht-kristalline Stoffe, bei denen konventionelle Beugungsmethoden versagen.

2.4 Schlüsselnäherungen

2.4.1 Mehrfachstreuung

Die phänomenologische EXAFS-Formel (3) hat eine offensichtliche Schwäche. Sie zieht nur die einfachsten, wenn auch gewöhnlich dominanten Streuvorgänge in Betracht. Diese Einfachstreuung beschreibt die direkte Reflexion des Photoelektrons an einem nächsten Nachbarn zurück zum absorbierenden Atom. Daneben können aber auch andere Streupfade auftreten, bei denen noch ein zweites Nachbaratom involviert ist (Abb. 2, S. 7). Solche Mehrfachstreuungen gewinnen dann an Bedeutung, wenn die streuenden Atome linear angeordnet sind. Es tritt dann der sogenannte "focusing- oder shadowing effect" auf [12]. Betrachtet man den Sinus-Term aus (3), so wird in diesem Fall der Abstand R des Rückstreuers ersetzt durch R_{eff} , die halbe Weglänge des Mehrfachstreupfades. Man erhält also $\sin(2kR_{\text{eff}})$, eine Funktion mit mindestens doppelt so großer Frequenz wie im Falle der Einfachstreuung. Diese Funktionen löschen sich in der Regel gegenseitig aus und werden zusätzlich durch den sehr langen Streupfad stark abgeschwächt, anders bei der linearen Anordnung von Rückstreuern. In diesem Fall wird das Photoelektron in großem Maße vorwärts gestreut, was zu einer Verstärkung der Amplitude führt [13]. Dieser Effekt wird mit zunehmender Abweichung von der Linearität rasch schwächer. Die Länge des Streupfades R_{eff} der Mehrfachstreuung erscheint in der EXAFS-Funktion mit der entsprechenden Frequenz $\sin(2kR_{\text{eff}})$ und in der RDF als zusätzliches Maximum beim Abstand R_{eff} .

Die theoretische Behandlung der Mehrfachstreuung wurde sowohl auf der Basis von Green-Funktionen [14] als auch von Wellenfunktionen [12] durchgeführt. *Lee und Pendry* [9] zeigten die Äquivalenz beider Ansätze auf, dennoch erwiesen sich beide Ansätze als unbrauchbar für genaue Berechnungen über die erste Koordinationsschale hinaus. Erst *Rehr und Albers* [15] lieferten einen Ansatz, basierend auf einer schnell konvergierenden separierbaren Darstellung des Elektronenpropagators. Dabei erlaubt die Verwendung eines pfaderzeugenden und -sortierenden Algorithmus [16] die Auswahl von Pfaden signifikanter Amplitude. In der Praxis wird dieser in verschiedenen Ansätzen zur Berechnung der Mehrfachstreu-Beiträge in unterschiedlichen Systemen verwendet, so z. B. in der Cluster-Methode [17, 18]. Hierbei wird ein Cluster um das Zentralatom verwendet, der durch die mittlere freie Weglänge in seinem Ausmaß begrenzt werden kann. Ist dieser groß genug, so enthält er alle Informationen der elek-

tronischen Struktur des Gesamtsystems, unabhängig davon, ob es sich um einen Festkörper oder eine molekulare Struktur handelt. Die zeitaufwendigen Bandstrukturberechnungen und Diagonalisierungsmethoden [19] können so vereinfacht werden. Weitere Methoden finden sich in [19].

Allen oben erwähnten Methoden gemeinsam ist die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis der vorliegenden Strukturen. Diese ist in aller Regel nicht vorhanden, wenn es um strukturelle Untersuchungen geht. Die Identifizierung von Mehrfachstreuungseffekten ist in solchen Fällen schwierig. Referenzverbindungen mit bekanntermaßen vorhandenen Mehrfachstreu-Effekten sowie das Auftreten von Peaks in der Fouriertransformierten bei genau doppeltem Abstand der ersten Schale können jedoch Hinweise liefern.

2.4.2 Streupotential

Praktische Berechnungen verwenden anstatt der allgemeinen "Goldenen Regel" die Einelektronennäherung derselben. Das Photoelektron kann als Teilchen in einem Potential beschrieben werden. Dieses Potential ist zur Berechnung der Phasenverschiebungen notwendig. Es läßt sich aus zwei Teilpotentialen konstruieren, dem atomnahen Muffin-tin Potential (MtP) und einem Zwischenraumpotential (ZP). Beide sollen hier erläutert werden.

Muffin-tin Potential

Annähernd alle XAFS-Berechnungen verwenden für Potentialberechnungen eine Muffin-tin Form. Sie besteht aus einem am Ort des Rückstreuers lokalisierten sphärischen Potential und einem konstanten Potential im Bereich zwischen den Atomen (Abb. 3).

Abb. 3 | Ein- und Zweidimensionale Darstellung des Muffin-tin Potentials [16].



Die realen Verhältnisse sind etwas komplizierter. In kernnahen Bereichen ist die Ladungsdichte sehr hoch. Hier werden die Verhältnisse von den Schalelektronen dominiert und die kugelsymmetrische Näherung ist gerechtfertigt. Die weiter entfernt vom Kern gelegenen Bereiche dagegen werden, wie die Gebiete zwischen den Kernen, von den Bindungsverhältnissen im Material bestimmt. Diese sind in aller Regel anisotrop, wobei der Grad der Anisotropie von der vorliegenden Bindungsart und den beteiligten Atomen bestimmt wird. Da die Photoelektronen im EXAFS-Bereich eine hohe kinetische Energie besitzen, bewegen sie sich in den Randbezirken des MtP quasi als freie Teilchen. Sie werden nur von den kernnahen großen Potentialen beeinflusst und sind nicht empfindlich für Bindungsverhältnisse. Diese werden erst für Photoelektronen geringer kinetischer Energie im XANES-Bereich signifikant.

Ein wichtiges Problem bei der Bestimmung des MtP ist, ob zur Berechnung des Potentials die Ladungsdichte des Grundzustands (initial-state rule) oder die Ladungsdichte bei Anwesenheit des Elektronenlochs, also des Endzustandes (final-state rule) herangezogen wird. Normalerweise wird letzterer Fall verwendet, wobei für das absorbierende Atom in guter Näherung eine neutrale Konfiguration eines Atoms mit einer Ordnungszahl $Z_c + 1$ und einem fehlenden Elektron angesetzt wird [20].

Zwischenpotential

Die Region zwischen den Atomen verursacht aus verschiedenen Gründen Komplikationen bei der Behandlung von XAFS: erstens gehen gängige Berechnungen von einem konstanten Zwischenpotential aus, was nicht allgemein gültig ist. Zweitens ist unter Berücksichtigung von angeregten Zuständen das Zwischenpotential energieabhängig und drittens ist der entscheidende Faktor bei der Bestimmung von Strukturdaten der Wellenvektor k des Photoelektrons. Dieser hängt von der Wahl eines mittleren Potentials in den interatomaren Bereichen ab, da die Bindungsenergie E_c aus der mittleren Zwischen-Ladungsdichte berechnet wird [21].

2.4.3 Vielteilchen-Effekte

Die Berücksichtigung von Dämpfungen durch inelastische Verluste ist eine wesentliche Komponente der EXAFS-Theorie. Sie begründen eine endliche Lebensdauer des Photoelektrons und führen zu einer Verbreiterung des Ein-Elektronen-Spektrums. Traditionell werden zwei Sorten von inelastischen Effekten unterschieden: *intrinsische*

und *extrinsische* Prozesse. *Extrinsische* Prozesse beziehen sich auf Vorgänge "außerhalb" des absorbierenden Atoms. Das heißt, sie beschreiben Energieverluste während der Bewegung des Photoelektrons zwischen den Streuzentren und schließen Anregungen von Plasmonen sowie inelastische Streuung der Elektronen ein [22]. *Extrinsische* Verluste haben einen abklingenden Endzustand zur Folge, der phänomenologisch durch eine energieabhängige mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ im abklingenden Exponentialfaktor $e^{-2R_i/\lambda(k)}$ berücksichtigt wird. Detailliertere Beschreibungen erfordern die Einführung eines energieabhängigen komplexen Operators $\Sigma(E)$, der die dynamische Austauschwechselwirkung des Photoelektrons mit dem System beschreibt. Die reelle Komponente beinhaltet die Energieabhängigkeit dieser Wechselwirkung, während im Imaginärteil die mittlere freie Weglänge enthalten ist [23]. Demgegenüber werden als *intrinsische Verluste* Anregungen in Verbindung mit der Erzeugung eines Elektronenlochs bezeichnet. Diese Art der Verluste wird phänomenologisch durch den amplitudenreduzierenden Faktor S_0^2 berücksichtigt. Denn obwohl gängige EXAFS-Formalismen auf der Ein-Elektronen-Näherung beruhen, ist der Übergang eines Elektrons in den angeregten Zustand ein Vielteilchen-Problem. Das bedeutet, daß auch andere Elektronen durch die überschüssige Energie des Photoelektrons $E-E_c$ angeregt werden. Die Folge sind sog. *shake-up*- (Anregung in ein Bindungsniveau) und *shake-off-Effekte* (Anregung ins Kontinuum, Ionisierung). Da in diesen Prozessen das Photoelektron Energie verliert, hat es gemäß der Energieerhaltung eine geringere Energie als $E-E_c$. Sein EXAFS-Signal ist also energetisch verschoben und besitzt eine andere Phase als im ungestörten Fall. Die gesamte EXAFS-Funktion verliert durch diesen Effekt an Schärfe, die Amplitude wird reduziert. Der Verlust an Intensität wird formal durch das Überlappungsintegral der "passiven" Elektronen vor und nach der Anregung durch das Photoelektron beschrieben:

$$S_0^2 = \left| \langle \phi_{Z-1}^f | \phi_{Z-1}^i \rangle \right|^2 \quad (4)$$

Es ist immer $S_0^2 < 1$, da sich beim Übergang von der Ein-Elektronen-Beschreibung zum Mehrteilchenproblem die Wellenfunktion in einen Photoelektron-Teil und einen "Schalenteil" separieren läßt. Man erhält ein gegenüber der Ein-Elektronen-Näherung um den Faktor S_0^2 verringertes Übergangsdipolmoment [13, 19]. Die Wellenfunktio-

nen der Elektronenhülle überlappen sich nach der Anregung wegen der Bildung des Elektronenlochs und der damit verbundenen Potentialänderung nicht mehr zu 100 Prozent, weshalb S_0^2 immer einen Wert kleiner eins besitzt. Es muß aber trotz des prinzipiellen Verständnisses dieses Effekts darauf hingewiesen werden, daß eine vollständige Theorie zum amplitudenreduzierenden Faktor noch nicht existiert [19].

2.5 Datenauswertung

2.5.1 Datenreduktion

Um die aus der Messung erhaltenen Rohdaten für die tatsächliche Auswertung verwenden zu können, sind einige Bearbeitungsschritte notwendig. Die eigentliche Datenreduktion fand mit einem am Institut vorliegenden Programmpaket statt [24]. Damit wird über die Bestimmung des Wendepunkts und der Faltungsmethode [25] die tatsächliche Kantenlage bestimmt.

In einem weiter Teilschritt wird über das Programm *autobk* [26] das experimentelle Spektrum um den Differenzbetrag der Kantenlage zum Literaturwert korrigiert. Das so erhaltene korrigierte Rohspektrum wird dann um die Grundabsorption korrigiert. Dazu wird ein Polynom an den Vorkantenbereich angepasst und über den Datenbereich des Gesamtspektrums extrapoliert. Anschließend wird dieses Polynom vom Spektrum subtrahiert [27]. Man erhält so die isolierte EXAFS-Funktion $\chi(E)$. Um sie später fou-riertransformieren zu können, wird sie mit Beziehung (5) in den k-Raum transformiert.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_c)} \quad (5)$$

Die Kompensation der starken Abnahme der Oszillationen mit steigenden k-Werten erfolgt durch eine Wichtung mit k^n , wobei n von der Art des Rückstreuers abhängig ist. Die Strukturinformation wird im letzten Schritt durch eine Fouriertransformation anschaulich gemacht. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die theoretische

Anpassung der Spektren anhand der $\chi(k)$ -Funktion durchgeführt wird. Die Transformation vom Impulsraum in den Ortsraum erfolgt mittels Beziehung (6):

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^n \chi(k) e^{2ikr} dk \quad (6)$$

Dabei ist $W(k)$ eine Fensterfunktion, die zur Unterdrückung von Seitenbanden dient, die durch den eingeschränkten k -Bereich bei der Transformation entstehen können.

2.5.2 Interpretation der EXAFS-Funktion

Bei der Analyse der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ wird die experimentelle Funktion durch Variation einer parametrisierten theoretischen Funktion angepaßt. Dabei werden heute in der Regel theoretische Amplituden- und Phasenfunktionen verwendet. Diese stammen aus dem Programm *excurve92* [28]. Die bei der Anpassung variierten Parameter sind die Anzahl der Rückstreuer, ihr Abstand und DWF. Die sinnvolle Anzahl der zu variierenden Parameter ist aber begrenzt.

3 | Durchführung der Messungen

3.1 EXAFS-Spektroskopie

Die EXAFS-Messungen an den untersuchten Wolfram-Verbindungen wurden ausschließlich am Messplatz X1 des HASYLAB innerhalb des DESY in Hamburg von Martin Feth durchgeführt. Die Zr-Proben wurden zu einem Teil am selben Meßplatz vom Martin Feth, zum anderen am XAS-Meßplatz des Karlsruher Synchrotron ANKA durchgeführt. Im einzelnen wird der Ort der Messung bei den jeweiligen Analysen angegeben. Es sollte erwähnt werden, daß die Vergleichbarkeit von Proben, die an verschiedenen Meßständen gemessen wurden, zumindest was den XANES-Bereich angeht, problematisch ist, da sich hier Artefakte durch unterschiedliche Auflösungsvermögen verstärkt bemerkbar machen können. Die weiter unten erwähnten meßplatzspezifischen Kennzeichen wurden durch exemplarische Messung einer Probe an beiden Meßplätzen eindeutig als solche identifiziert. Dies wirkt sich jedoch nicht auf die EXAFS-Funktion oder die Fouriertransformierte aus, da sie bei der Untergrundkorrektur bzw. durch das Fenster des k -Bereichs entfernt werden.

3.2 Raman-Spektroskopie

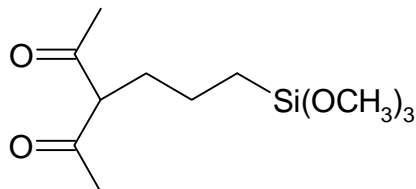
Die Raman-Messungen wurden mit einem Bruker RFS 100/S FT-Ramanspektrometer bei einem spektralen Auflösungsvermögen von 4 cm^{-1} durchgeführt. Die Positionierung erfolgte mittels eines He-Ne-Laser, die Anregung der Proben außerhalb der Fluoreszenzbereiche bei 1064 nm mittels eines Nd-YAG-Laser, dessen Leistung individuell eingestellt wurde.

4 | Strukturuntersuchung an Übergangsmetalloxiden

4.1 Darstellung und Nomenklatur der Proben

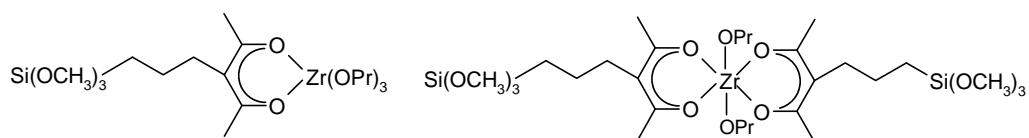
Sowohl die Zirkonium- als auch die Wolfram-Verbindungen wurden alle nach derselben Darstellungsmethode von Victoria Torma und Wolfgang Rupp an der TU Wien synthetisiert. Der Grundbaustein zur Herstellung der Gele ist 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton (Abb. 4), das eine β -Diketon-Einheit enthält, um ein Übergangsmetallalkoxid komplexieren zu können. Außerdem sind drei Methoxygruppen enthalten, die den Aufbau eines oxidischen Netzwerks ermöglichen.

Abb. 4 | 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton.



Zur Herstellung der Gele wurde 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton (PSA) im Molverhältnis 1:1 und 2:1 mit $Zr(OPr)_4$ - bzw. $W(OEt)_5$ -Alkoxid in n-Propanol bzw. Ethanol umgesetzt. Die so erhaltenen Komplexe sind in Abb. 5 (S. 18) am Beispiel der Zirkon-Verbindungen dargestellt.

Abb. 5 | 1:1- bzw. 2:1-Komplex aus Metall-Alkoxid und 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton am Beispiel der Zr-Verbindung.



Das Si:Metall-Verhältnis in den Mischungen wurde zusätzlich durch Zugabe von TEOS (Tetraethoxysilan) bzw. TMOS (Tetramethoxysilan) zum Reaktionsgemisch variiert. Nach der Vergelung alterten alle Gele in einem verschlossenen Gefäß 7 Tage bei 30 °C.

Um die Xerogele herzustellen, wurde der Alkohol verdampft, wobei es auf die äußere Erscheinungsform keinen Einfluß hatte, ob der Alkohol bei Normaldruck oder im Vakuum entfernt wurde. Allerdings hatte die Form des Gefäßes einen Einfluß auf die optische Erscheinungsform. Wurde ein Gefäß verwendet, in dem das Gel eine große Fläche und eine geringe Höhe einnehmen konnte, wurde beim Trocknen ein pulvriges Xerogel erhalten. In einem Gefäß, in dem das Gel eine kleine Fläche und eine große Höhe einnehmen konnte, erhielt man nach dem Trocknen ein monolithisches Xerogel. Um Aerogele zu erhalten, wurden die zylinderförmigen nassen Gele überkritisch getrocknet. Dazu wurde im Fall der Si/Zr- und Si/W-Gele der jeweilige Alkoholatrest durch mehrmaliges Überschichten mit Methanol gegen eine Methanolatgruppe ausgetauscht. Anschließend wurden die Gele in einem Autoklaven bei 10 °C und 40 bar drei Tage mit flüssigem CO₂ gespült, worauf die Temperatur in Schritten von jeweils 2 °C pro Stunde auf 40 °C erhöht wurde. Der Druck betrug maximal 100 bar. Im Zuge des Aufheizens wurde der kritische Punkt von Kohlendioxid (31,3 °C, 73 bar) überschritten. Das CO₂ wurde über Nacht abgelassen, und die erhaltenen Aerogele am nächsten Tag entnommen.

Diese Aerogele haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Sie vereinen besondere Materialeigenschaften in sich. So besitzen sie eine hohe Transparenz wie Glas. Zusätzlich ist ihre Wärmeleitfähigkeit gering wie die von Styropor. Die spezifische Oberfläche dieser Aerogele ist ähnlich groß wie die von Aktivkohle. Aufgrund dessen werden sie zur Herstellung isolierender Fenster und als Trägermaterialien für Katalysatoren eingesetzt.

Um calcinierte Gele zu erhalten, wurden die erhaltenen Produkte 3 Stunden bei 550 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C pro Minute in einem Muffelofen an Luft calciniert.

Der Nomenklatur der untersuchten Proben und ihrer Bedeutung liegt folgendes Prinzip zugrunde: die allgemeine Bezeichnung ist $Mxyz_{(c)}g$, wobei M die Art des Metalls (Zr oder W) bezeichnet, x gibt die eingesetzten Äquivalente an TEOS/ TMOS an, y bzw. z die Metall-Alkoholat- bzw. 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton-Äquivalente. Schließlich bezeichnet g die Art des Gels (a = Aero und x = Xero), ein vorangestelltes c kennzeichnet das entsprechende calcinierte Gel. Zwei Beispiele sollen dieses Muster verdeutlichen:

Mit Zr011_a wird ein Aerogel bezeichnet, das aus einer 1:1 Mischung von $Zr(OPr)_4$ und 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton ohne Zusatz von TEOS erhalten wurde. Dagegen wird mit W112_cx ein calciniertes Xerogel benannt, das entsprechend aus einer 1:2 Mischung von $W(OEt)_5$ und 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton unter Zusatz von einem Äquivalent TMOS synthetisiert wurde.

Das Gesamtverhältnis von Si zu Metall wird in den Ausgangsmischungen (vor der Trocknung und Calciniierung) also gleichermaßen von den eingesetzten Äquivalenten 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton und TEOS/ TMOS bestimmt. Es wird in Klammern hinter den jeweiligen Probennamen angegeben, zum Beispiel Zr112_a(3:1).

4.2 Zirkonium-Verbindungen

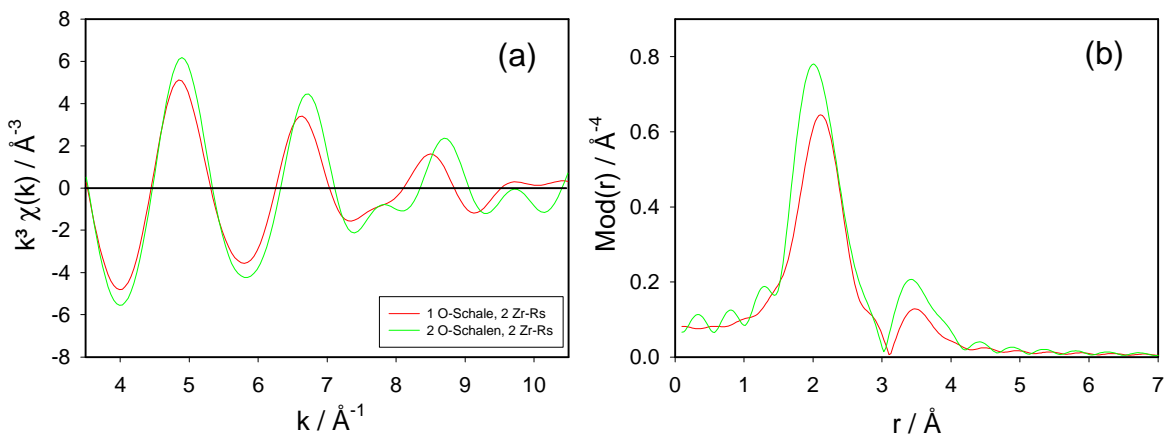
Die in diesem Abschnitt der Arbeit untersuchten Proben sind Zirkoniumoxidverbindungen. Diese wurden in Form von Aero- und Xerogelen sowie deren calcinierten Folgeprodukten von der TU Wien zur Verfügung gestellt. Das Si:Zr-Verhältnis variiert von 1:1 bis 4:1. Zusätzlich wurden tetragonales und monoklines ZrO_2 als Referenzverbindungen gemessen und ausgewertet.

4.2.1 Besonderheiten der EXAFS-Auswertung

In Abschnitt 2.5 (S. 14) wurde schon auf die allgemeine Datenauswertung eingegangen. Im folgenden soll die spezielle Vorgehensweise bei der Auswertung von EXAFS-Spektren der Zr-Verbindungen erklärt werden.

Abb. 6 zeigt die Spektren von berechneten Zr-Oxiden. Die verwendeten Parameter sind an die später experimentell ermittelten Daten von monoklinem Zirkoniumdioxid angelehnt und in Tab. 1 wiedergegeben.

Abb. 6 | Berechnete $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit einer oder zwei O-Schalen bei identischer Anzahl der Zr-Rückstreuer (2) und ihre Fouriertransformierte.



Tab. 1 | Verwendete Parameter zur Berechnung der Spektren von Zr-Oxide mit einer oder zwei O-Schalen bei identischer Anzahl der Zr-Rückstreuer (2).

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
1 O-Schale	Zr-O	7	2.16	0.122	3.5 – 10.5 19.15
	Zr-Zr	2	3.41	0.102	
2 O-Schalen	Zr-O1	3	2.07	0.050	3.5 – 10.5 19.15
	Zr-O2	4	2.23	0.074	
	Zr-Zr	2	3.41	0.102	

Obwohl beide Spektren für jeweils zwei Zr-Rückstreuer bei gleichem Abstand und DWF berechnet wurden, zeigt die RDF für zwei O-Schalen eine größere Amplitude

des Zr-Peaks. Anders formuliert, ergibt die Auswertung experimenteller Spektren unterschiedliche Werte für die Zr-Koordination je nach Anpassung der Spektren mit einer oder zwei O-Schalen. Dies wurde später bei der Auswertung der experimentellen Spektren bestätigt. Die Auswertung mit einer O-Schale ergab systematisch eine größere Koordinationszahl bei erhöhtem DWF, als sie mit zwei Schalen für identische Proben erhalten wurde. Die für die Anpassung mit zwei O-Schalen eingesetzten DWF wurden so gewählt, daß ihre Summe dem DWF aus der Anpassung mit nur einer Sauerstoffschale entspricht. Der kritische Punkt bei der Bestimmung der Anzahl der Zr-Rückstreuer ist also die Entscheidung für eine Anpassung der Spektren mit einer oder zwei O-Schalen. Um diese Entscheidung zu treffen, werden zunächst Spektren für eine und zwei Schalen mit verschiedener Zr-Koordination simuliert, um Unterschiede der Spektren ausfindig zu machen und diese als Auswahlkriterium verwenden zu können. Die Abb. 7 zeigt die Ergebnisse für Berechnungen mit einer O-Schale gemäß Tab. 1, aber verschiedenen Zr-Koordinationen.

Entsprechend sind die Ergebnisse analoger Berechnungen für zwei Sauerstoffschalen in Abb. 8 (S. 22) dargestellt. Wieder sind alle Parameter bis auf die Anzahl der Zr-Rückstreuer identisch mit den in Tab. 1 angegebenen Werten.

Abb. 7 $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit einer O-Schale und verschiedenen Zr-Koordinationen sowie deren Fouriertransformierte (b). In den Kästen darunter sind die Bereiche vergrößert dargestellt, deren Kurvenverlauf als Auswahlkriterium herangezogen wurde.

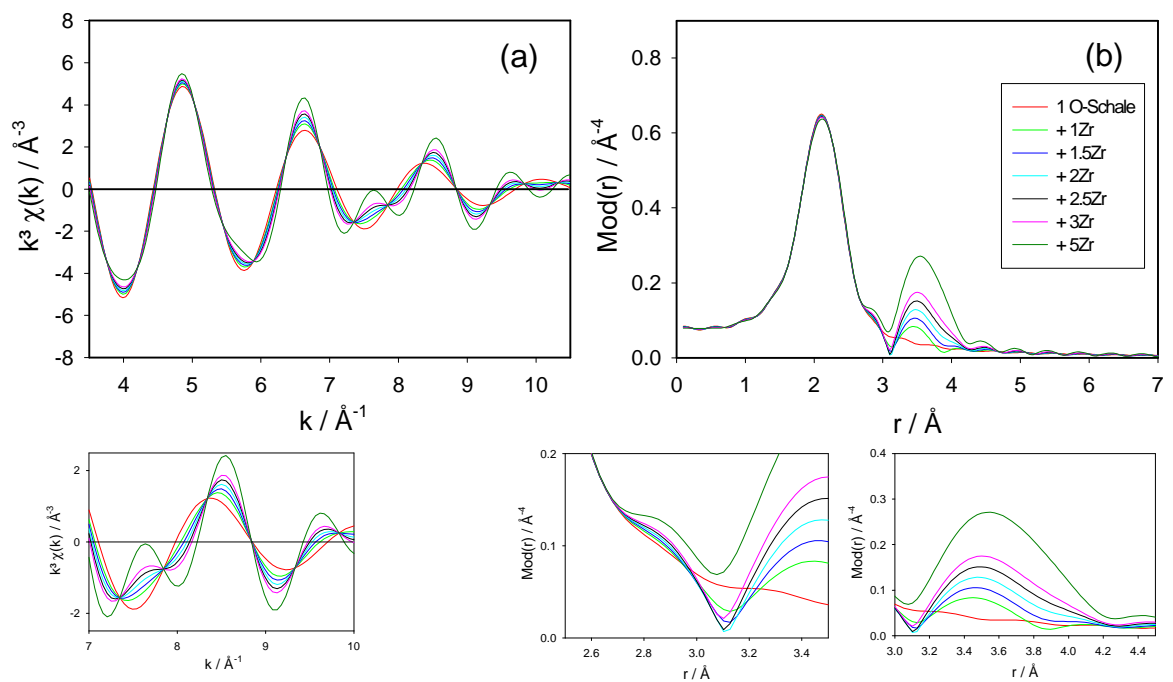
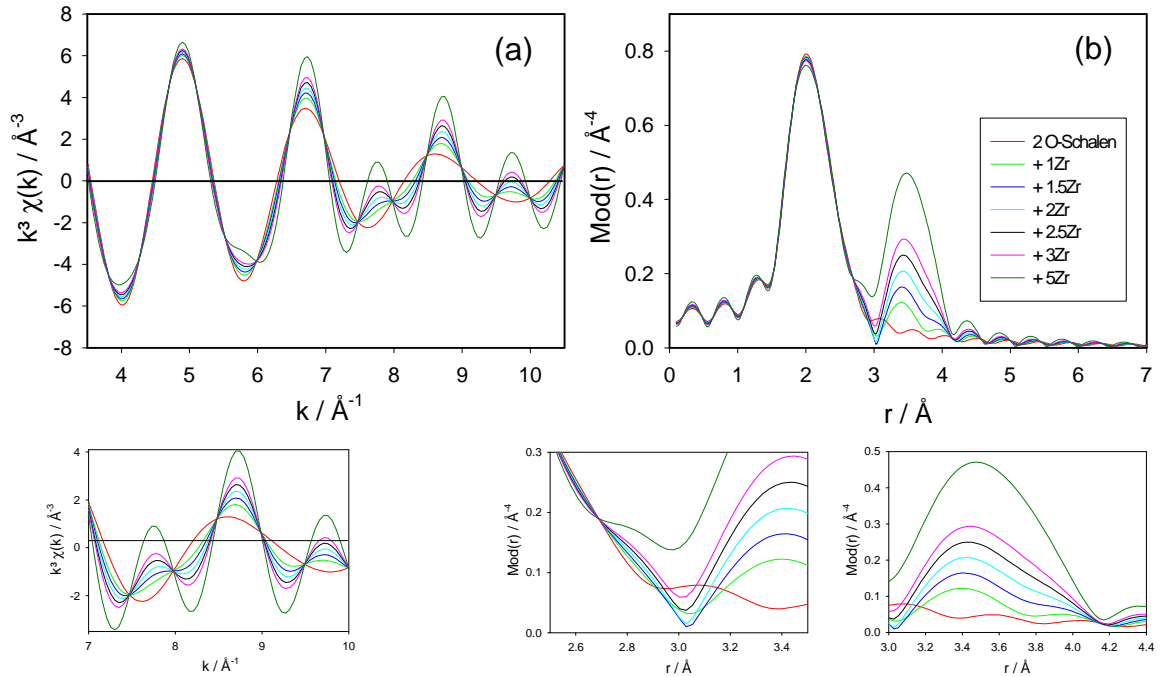


Abb. 8 | $k^3 \chi(k)$ -Funktion (a) berechneter Zr-Oxide mit zwei O-Schalen und verschiedenen Zr-Koordinationen sowie deren Fouriertransformierte (b). In den Kästen darunter sind die Bereiche vergrößert dargestellt, deren Kurvenverlauf als Auswahlkriterium herangezogen wurde.



Wie anhand der vergrößerten Ausschnitte zu erkennen, können drei Bereiche ausgemacht werden, in denen sich die Anpassungen für die gleiche Anzahl von Zr-Rückstreuern deutlich unterscheiden:

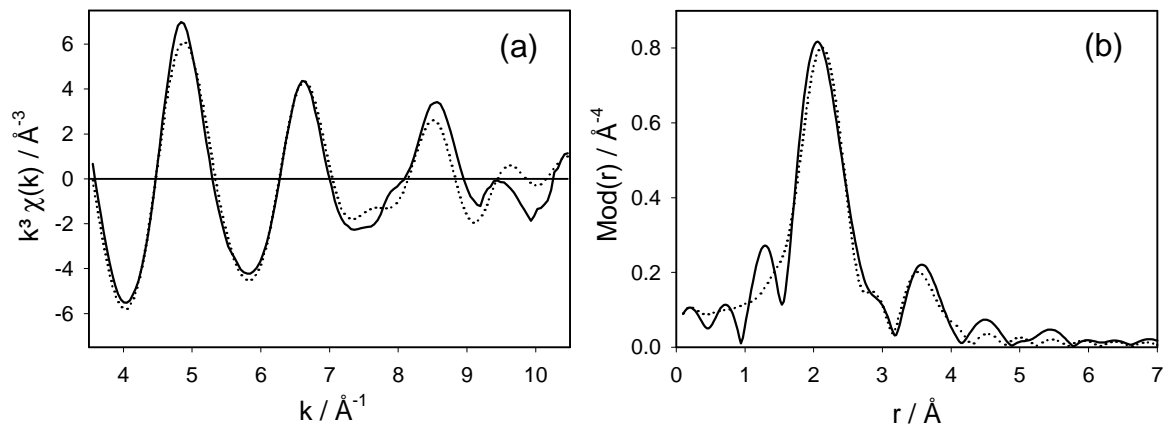
- (1) $\chi(k)$ -Funktion: die Oszillationen im Bereich von ca. 7.5 \AA^{-1} haben für eine O-Schale die Form einer Schulter, während für 2 O-Schalen eine oszillatorische Struktur unverkennbar ist. Diese Oszillation ist bei ZrO_2 noch deutlicher und wird von *Pickup et al.* [29] auf eine Doppel-Elektronenanregung zurückgeführt, die in der atomaren Untergrundkorrektur nicht berücksichtigt wird. Diese Behauptung ist aus drei Gründen nicht korrekt: erstens zeigt die oben dargestellte Reihe mit einer steigenden Zahl von Zr-Rückstreuern auch eine zunehmende Intensität der Oszillation. Somit ist diese klar mit den vorhandenen Zr-Atomen korreliert. Zweitens treten diese Oszillationen genau an der Stelle auf, an der die $\chi(k)$ -Funktion von Zr (siehe oben) ihr Maximum besitzt. Schließlich

zeigt drittens ein Vergleich mit *Filliponi et al.* [30], daß sich Multielektronen-Anregungen in der Fouriertransformierten bei $R < 1 \text{ \AA}$ auswirken. Besagte Oszillationen sind aber, wie oben gezeigt, mit Abständen um 3.4 \AA korreliert und können damit nicht durch Doppelanregungen erklärt werden.

- (2) RDF: zwischen 2.6 und 2.8 \AA ist für eine O-Schale eine ausgeprägte Schulter zu erkennen, während dies für zwei O-Schalen nur für sehr große Zr-Koordinationen der Fall ist, dann aber auch in anderer Form. Da bei der Berechnung der Spektren kein Rückstreuer bei diesem Abstand angenommen wurde, ist diese Schulter als Artefakt der Fouriertransformation zu identifizieren. Sie stellt damit entgegen der Aussage von *Okasaka et al.* [31] keine Zr—O-Bindung dar. Da aber auch die experimentellen Spektren diese Schulter zeigen, wurde sie als charakteristisches Merkmal zur Entscheidung herangezogen. Sie ist jedoch durch die Wahl des Fensters bei der Fouriertransformation zu beeinflussen, weshalb dessen Art und Parameter bei der Auswertung unbedingt konstant gehalten wurde.
- (3) RDF: die Form des Zr-Peaks hängt von der Anzahl der vorhandenen O-Schalen ab. Während er für eine O-Schale nahezu die Form einer Gauß-Kurve hat, ist er für zwei O-Schalen unsymmetrisch und weist eine Schulter zu großen Abständen hin auf.

Anhand dieser Kriterien kann an den experimentellen Spektren eine erste Klassifizierung vorgenommen werden. Dies soll exemplarisch an zwei Spektren durchgeführt werden: Abb. 9 (S. 24) zeigt das Spektrum der Verbindung Zr012_x. Man erkennt deutlich den symmetrischen Zr-Peak sowie die Schulter bei 2.8 \AA in der RDF. Genau so deutlich ist bei 7.5 \AA^{-1} in der $\chi(k)$ -Funktion das Fehlen einer Oszillation zu bemerken, lediglich eine schwache Schulter ist erkennbar. Die Auswertung dieser Verbindung muß also mit nur einer O-Schale vorgenommen werden. Dies steht zusätzlich noch mit der optischen Erscheinung des Sauerstoff-Peaks in symmetrischer Form in Einklang.

Abb. 9 | Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) der Verbindung ZrO_{12_x}.

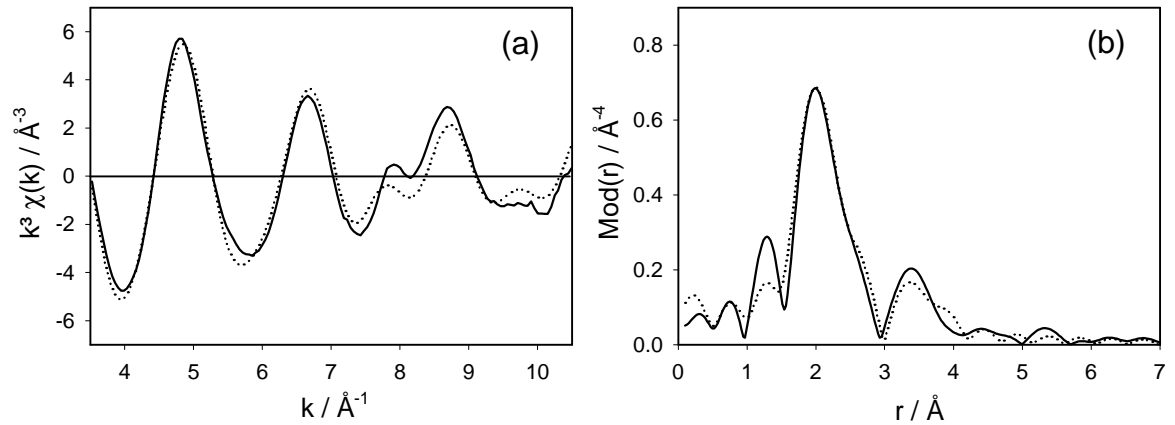


Im Vergleich dazu zeigt Abb. 10 (S. 25) das Spektrum der Verbindung ZrO_{12_cx}, in dem man genauso deutlich die Kriterien für zwei Sauerstoff-Schalen erkennt: die RDF weist bei ca. 4 Å eine Schulter im Zr-Peak auf, dagegen findet man bei 2.8 Å keine deutlich abgesetzte, sondern eine langgezogene, wenig separierte Schulter, die schon optisch die Anpassung einer zweiten O-Schale fordert. Die $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion bestätigt dieses Bild mit einer deutlich erkennbaren Oszillation bei ca. 7.7 Å⁻¹.

Nach diesem Prinzip wurde mit allen Verbindungen verfahren. Es ergab sich so die in Tab. 2 (S. 25) dargestellte Einteilung der Verbindungen, wobei zu bemerken ist, daß sich eine O-Schale nur für nicht calcinierte Proben ergab. Andererseits befinden sich unter den Verbindungen mit zwei O-Schalen nur calcinierte Proben, unabhängig davon, ob es sich um Aero- oder Xerogele handelt.

Die restlichen Einzelspektren mit theoretischer Anpassung finden sich im Anhang A, sie werden der Übersichtlichkeit halber hier nicht gezeigt.

Abb. 10 | Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) der Verbindung ZrO12_cx.

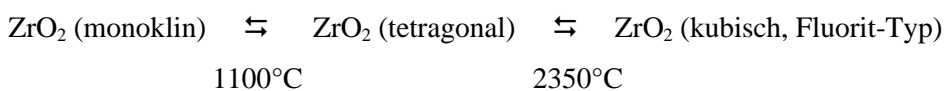


Tab. 2 | Klassifizierung der Verbindungen nach der ermittelten Anzahl der Sauerstoffschalen.

Eine O-Schale		Zwei O-Schalen	
Aerogele	Xerogele	Calcinierte Aerogele	Calcinierte Xerogele
Zr011_a (1:1)	Zr011_x (1:1)	Zr011_ca (1:1)	Zr011_cx (1:1)
Zr012_a (2:1)	Zr012_x (2:1)	Zr012_ca (2:1)	Zr012_cx (2:1)
Zr112_a (3:1)	Zr111_x (2:1)	Zr111_ca (2:1)	Zr111_cx (2:1)
	Zr112_x (3:1)	Zr112_ca (3:1)	Zr112_cx (3:1)
	Zr211_x (3:1)	Zr211_ca (3:1)	Zr211_cx (3:1)
	Zr212_x (4:1)		Zr212_cx (4:1)
	Zr311_x (4:1)		Zr311_cx (4:1)

4.2.2 Referenz-Verbindung ZrO₂

Dem Ziel der Arbeit folgend, mögliche Zirkoniumdioxid-Strukturen der Gele aufzuklären, wurden monoklines [32] und tetragonales [32] ZrO₂ als Referenzsubstanzen verwendet. Diese stellen zwei der drei bekannten Modifikationen des Zirkoniumdioxids dar, die in folgendem Zusammenhang stehen:



Da die Umwandlung der monoklinen in die tetragonale Form erst bei 1100°C einsetzt, war die monokline Form (Baddeleyit) bei einer Temperatur von 550°C zu erwarten, falls es zur Ausbildung zirkoniumdioxidähnlicher Strukturen kommt. Gleiches gilt für die nicht calcinierten Gele.

Monoklines und tetragonales ZrO₂ wurden in [32] mittels XRD strukturell charakterisiert. Die Strukturdaten sind in Tab. 3 zusammengefaßt, wobei dem Auflösungsvermögen der EXAFS-Spektroskopie für Schalen mit nur geringem Abstandsunterschied durch Mittelung Rechnung getragen wurde.

Tab. 3 | Strukturdaten von monoklinem und tetragonalem ZrO₂ nach [32].

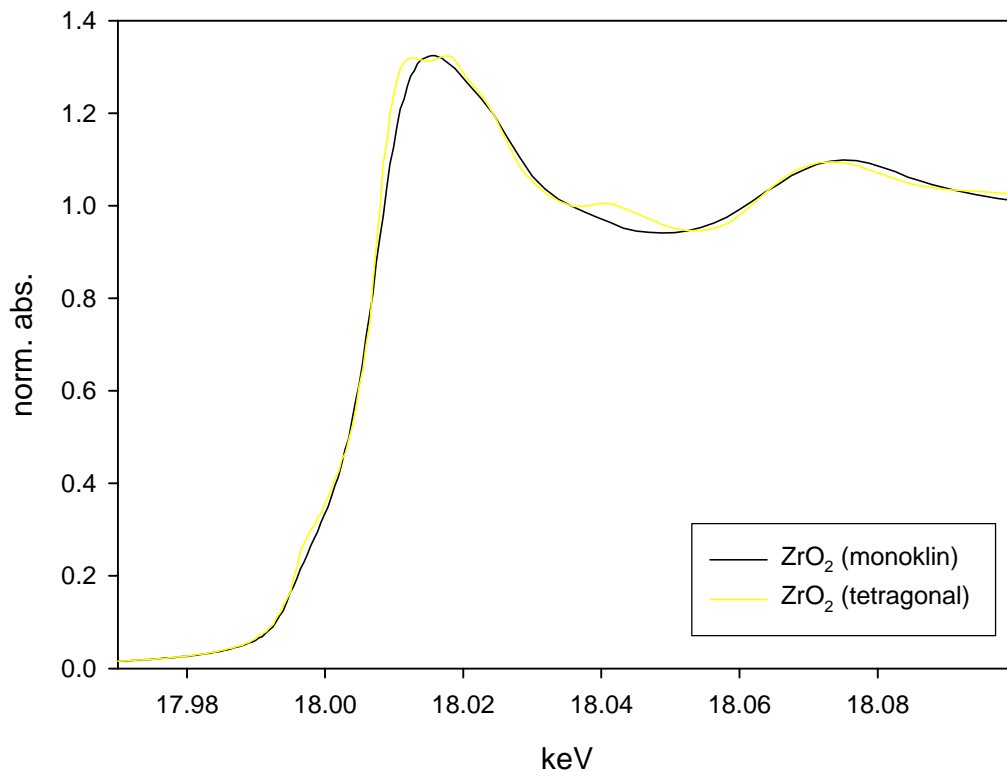
Verbindung	Atom(x)-Atom(x)	Koordinationszahl	Abstand [Å]
ZrO ₂ (monoklin)	Zr-O	3	2.07
	Zr-O	4	2.22
	Zr-Zr	1	3.34
	Zr-Zr	5	3.46
	Zr-Zr	1	3.57
	Zr-Zr	2	3.93
ZrO ₂ (tetragonal)	Zr-O	4	2.08
	Zr-O	4	2.37
	Zr-Zr	12	3.62

Da die kubische Modifikation erst ab 2350°C stabil ist, wurde sie in der folgenden Auswertung nicht weiter berücksichtigt.

EXAFS-Auswertung

In Abb. 11 (S. 27) sind die XANES-Spektren von monoklinem und tetragonalem Zirkoniumdioxid dargestellt.

Abb. 11 | $\mu(E)$ -Spektren (XANES-Bereich) von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .



Zwischen beiden Verbindungen bestehen charakteristische Unterschiede [33]. Zunächst weist tetragonales Zr-Oxid eine kleine Schulter vor dem Kantensprung auf, die sich im monoklinen nicht findet. Diese ist auf einen $1s \rightarrow 4d$ -Übergang [34] zurückzuführen, der seinerseits nur für Verbindungen erlaubt ist, die eine Abweichung von der Punktsymmetrie aufweisen. Diese kommt im tetragonalen ZrO_2 durch zwei nicht äquivalente Tetraeder als Koordinationspolyeder der Sauerstoffschale zustande. Da monoklines Zr-Oxid näher an der oktaedrischen Struktur liegt, ist diese Schulter deutlich schwächer. Zweitens ist die Halbwertsbreite des ersten Peaks nach der Kante für monoklines Zirkoniumdioxid größer als für tetragonales, was im allgemeinen auf einen größeren kovalenten Charakter der Metall-Ligand-Bindungen zurückgeführt wird [35]. Der dritte Unterschied ist in einer zusätzlichen Oszillation bei ca. 18.04 keV für die tetragonale Modifikation zu finden. Alle drei Charakteristika sind deutlicher in der ersten Ableitung zu erkennen, die in Abb. 12 (S. 28) dargestellt ist.

Abb. 12 | Erste Ableitung der Absorptionsspektren von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .

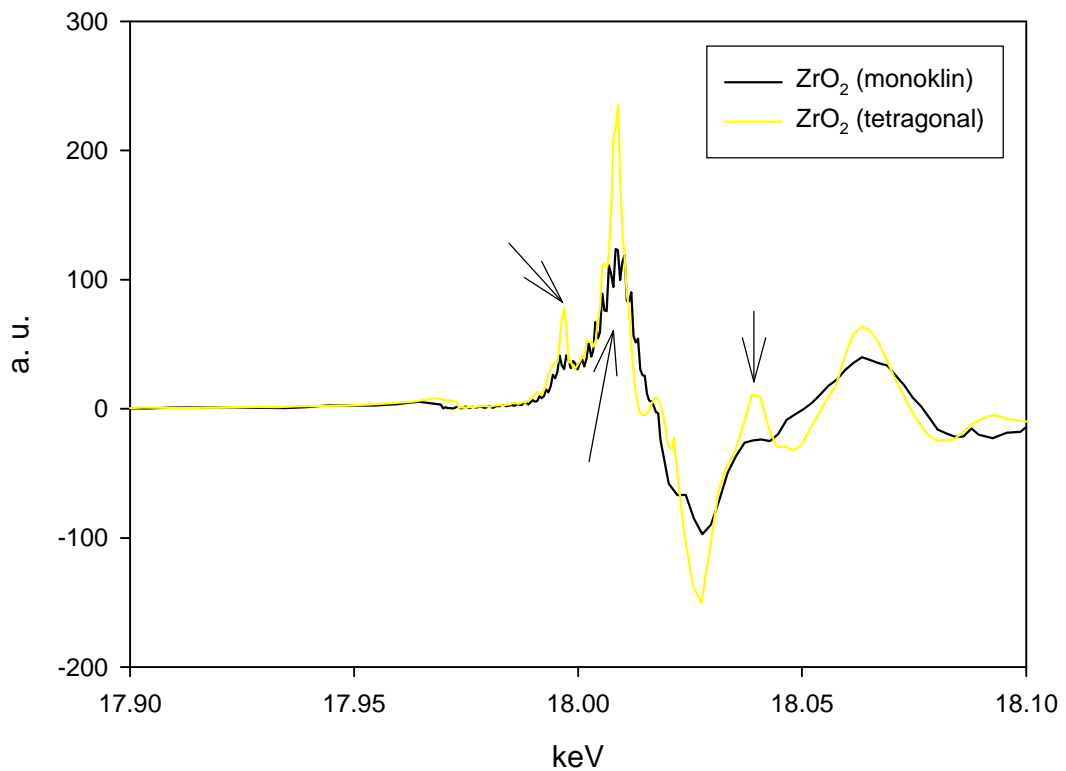


Abb. 13 zeigt die EXAFS-Spektren von monoklinem ZrO_2 , Abb. 14 (S. 29) die von tetragonalem ZrO_2 .

Abb. 13 | Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von monoklinem ZrO_2 .

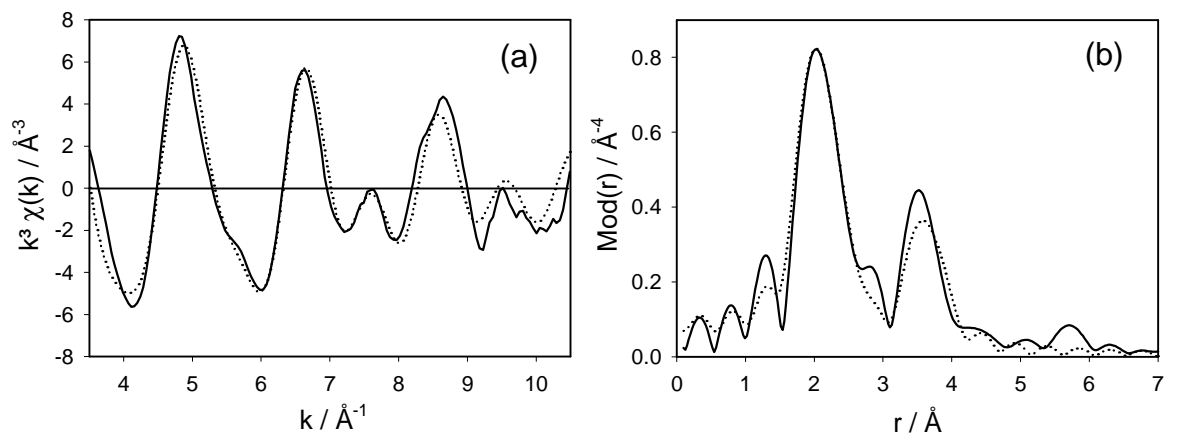
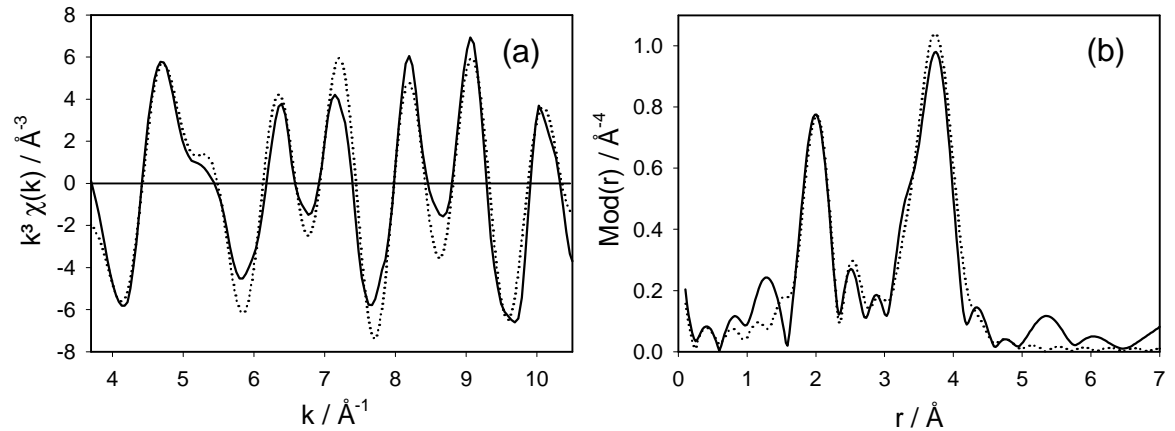


Abb. 14 | Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von tetragonalem ZrO_2 .



Tab. 4 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der theoretischen Anpassung. Dabei wurden die Koordinationszahlen der O-Schalen auf den Wert der XRD-Daten gesetzt, die Anzahl der Zr-Rückstreuer bei monoklinem ZrO_2 wurde iteriert, um die Vergleichbarkeit mit den zu untersuchenden Proben zu gewährleisten. Der amplitudenreduzierende Faktor wurde separat zu 0.8 ermittelt und in der weiteren Auswertung so beibehalten. Die optische Erscheinung der Fouriertransformierten läßt auf den ersten Blick nur eine O-Schale vermuten. Bei Betrachtung der berechneten Spektren in Abschnitt 4.2.1 (S. 20) wird aber deutlich, daß die $\chi(k)$ -Funktion auf jeden Fall zwei Schalen erfordert und auch der Übergang der Schulter in der RDF in den Zr-Peak ein typisches Indiz für zwei Sauerstoffschalen ist.

Tab. 4 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung von monoklinem und tetragonalem ZrO_2 . Die Koordinationszahlen wurden bis auf Zr bei monoklinem Baddeleyit auf den (mittleren) Wert der Literaturdaten festgesetzt. Alle anderen Parameter wurden iteriert.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
ZrO_2 (monoklin)	Zr-O1	3	2.07	0.050	26.90	3.5 – 10.5 19.15
	Zr-O2	4	2.23	0.074		
	Zr-Zr	6.7	3.46	0.122		
ZrO_2 (tetragonal)	Zr-O1	4	2.10	0.067	28.77	3.5 – 10.5 21.01
	Zr-O2	4	2.31	0.097		
	Zr-Zr	12	3.63	0.105		

Da die später untersuchten Proben keine Ähnlichkeit mit der tetragonalen Modifikation aufweisen, soll die weitere Diskussion auf monoklines ZrO_2 beschränkt werden:

Die iterierten Abstände der O-Schalen entsprechen den gemittelten Literaturwerten. Die Gründe für den relativ hohen DWF liegen zum einen an den gebildeten Mittelwerten, die einen hohen statischen DWF bedingen. Zum anderen zeigt weiter unten die Raman-Analyse, daß ein gewisser Anteil an amorphen Strukturen in diesen Referenzverbindungen vorhanden ist. Da die später zu untersuchenden Systeme von amorphen Strukturen dominiert werden, erleichtert diese Eigenschaft der Referenzverbindung den Vergleich. Bildet man das gewichtete Mittel der ersten drei Zr-Schalen laut XRD-Analyse, so ergibt sich ein Wert von 3.46 \AA , was dem gefundenen Wert entspricht. Für den DWF der Zr-Schale gilt das eben über die Sauerstoffschalen Gesagte analog. Die Koordinationszahl ist innerhalb der Fehlertoleranz identisch mit dem in [36] gegebenen Wert.

Raman-Auswertung

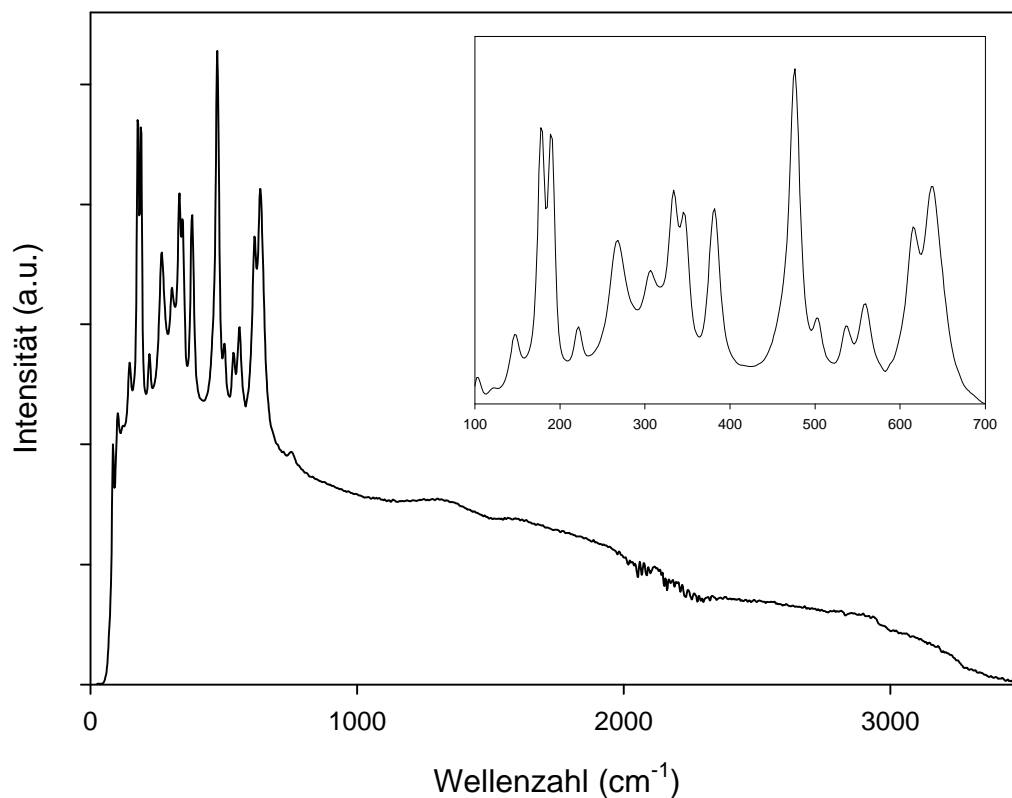
Die Analyse der Raman-Spektren soll ebenfalls nur für monoklines ZrO_2 durchgeführt werden.

Laut Literatur finden sich Raman-aktive Banden bei folgenden Werten [37]:

102 cm^{-1} (A_g), 179 cm^{-1} ($A_g + B_g$), 190 cm^{-1} (A_g), 222 cm^{-1} (B_g), 305 cm^{-1} (A_g), 334 cm^{-1} (B_g), 348 cm^{-1} (A_g), 381 cm^{-1} (B_g), 476 cm^{-1} (A_g), 500 cm^{-1} (B_g), 534 cm^{-1} (B_g), 556 cm^{-1} (A_g), 615 cm^{-1} (B_g), 637 cm^{-1} (A_g).

Abb. 15 (S. 31) zeigt das Raman-Spektrum des gemessenen monoklinen ZrO_2 . Es finden sich hier folgende Banden:

107 cm^{-1} , 183 cm^{-1} , 221 cm^{-1} , 308 cm^{-1} , 337 cm^{-1} , 381 cm^{-1} , 475 cm^{-1} , 558 cm^{-1}

Abb. 15 | Raman-Spektrum von monoklinem ZrO_2 (ohne Untergrundkorrektur).

Wie weiter oben angedeutet zeigt das Spektrum einen beträchtlichen Anteil an amorphem Untergrund. Um später eine bessere Vergleichbarkeit mit den untersuchten Proben zu gewährleisten, wurde er nicht korrigiert. Die zum Teil nicht zu erkennenden Banden aus der Referenzstelle gehen in diesen amorphen Strukturen unter.

4.2.3 Aerogele

Folgende nicht calcinierte Aerogele wurden untersucht:

Zr011_a (1:1)

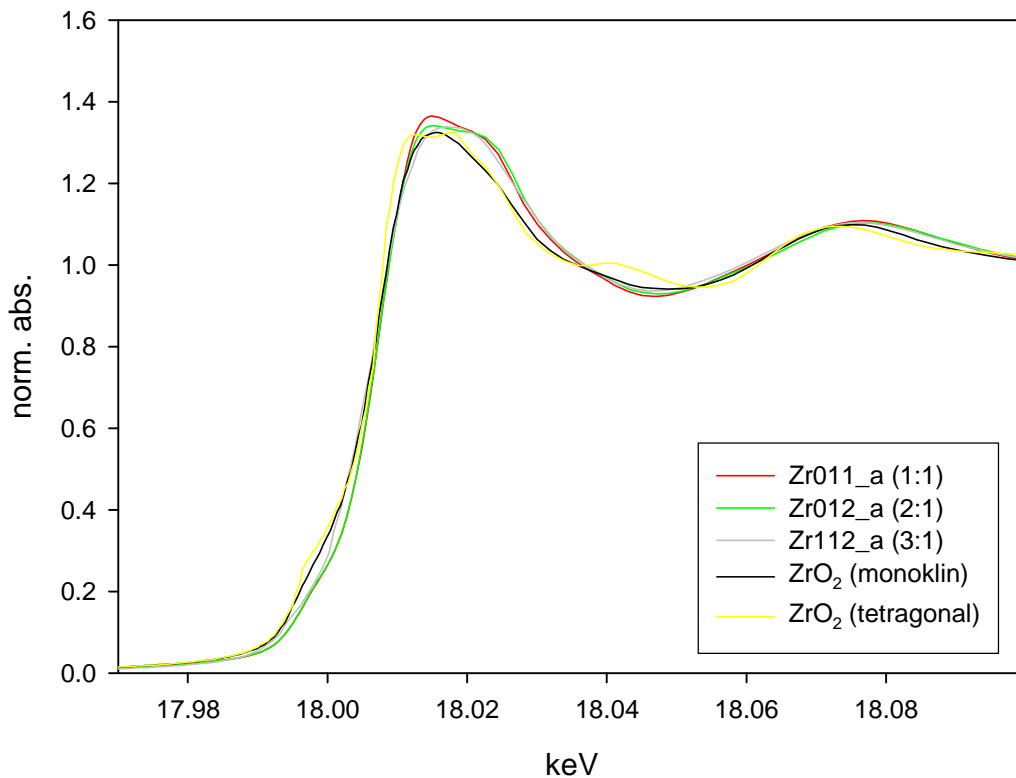
Zr012_a (2:1)

Zr112_a (3:1)

EXAFS-Auswertung

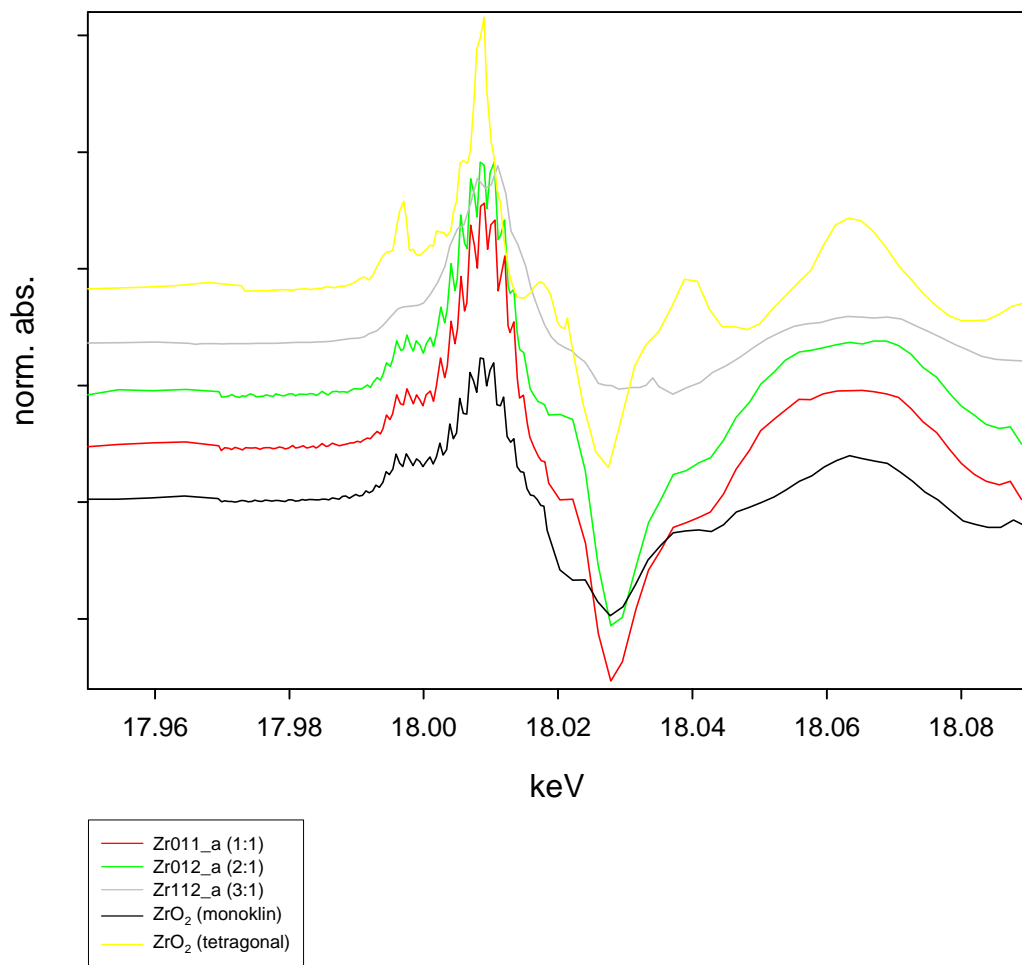
Abb. 16 zeigt die Absorptionsspektren der Aerogele im Vergleich. Wie schon in Abschnitt 3.1 (S. 16) erwähnt, ist die Vergleichbarkeit der Spektren eingeschränkt, da an zwei verschiedenen Meßplätzen gemessen wurde. Zr112_a (3:1) wurde als einzige Probe an ANKA gemessen, die restlichen zwei am HASYLAB. Der Verlauf aller Spektren ist jedoch bis auf eine Schulter an der von der Absorptionskante abgewandten Seite bei den Proben, die am HASYLAB gemessen wurden, identisch. Dieser Teil des Spektrums beeinflusst aber die später verwendete $\chi(k)$ -Funktion noch nicht. Die durch unterschiedliche spektrale Auflösungsvermögen verursachte Eigenschaft bleibt also ohne Folgen.

Abb. 16 | $\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Aerogele.



Die erste Ableitung der Absorptionsspektren ist in Abb. 17 (S. 33) zusammen mit den relevanten ZrO₂-Modifikationen gezeigt.

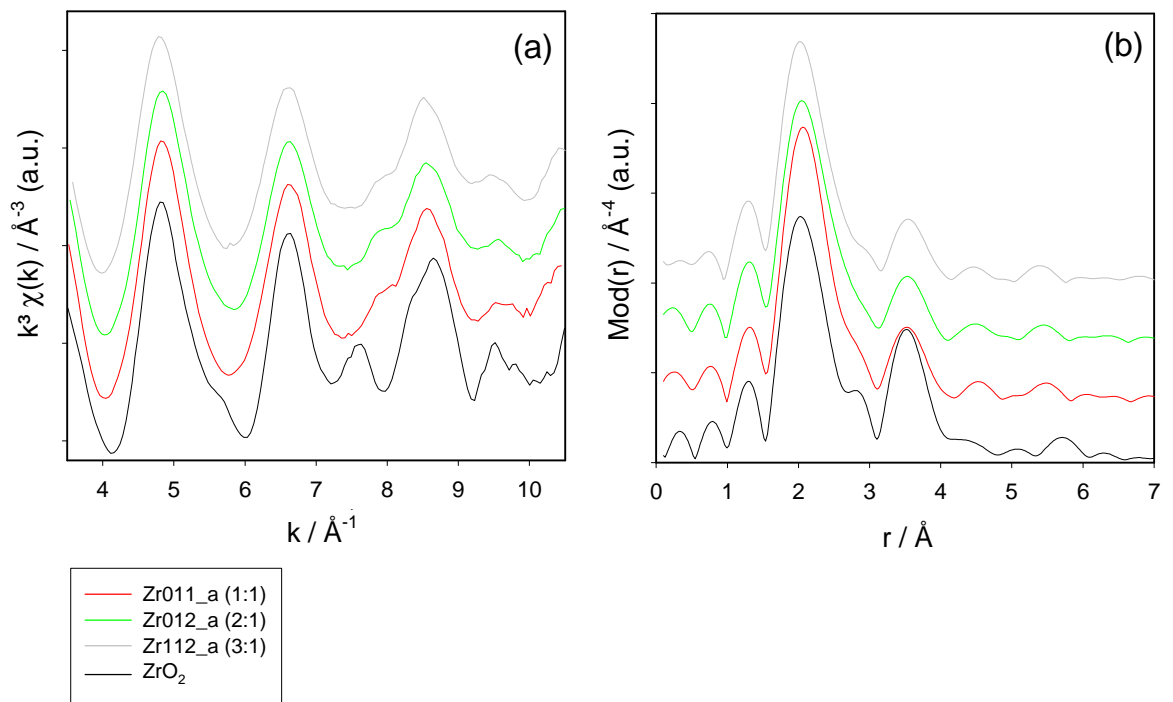
Abb. 17 | Erste Ableitung der Absorptionsspektren nicht calcinierter Aerogele zusammen mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .



Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren innerhalb der untersuchten Proben ist offensichtlich, womit sich große Unterschiede ausschließen, was in der folgenden EXAFS-Auswertung bestätigt wird. Die höhere Auflösung bei den Proben Zr012_a und Zr112_a gegenüber Zr011_a ist deutlich im weniger glatten Verlauf der Ableitungsfunktion erkennbar. Alle Proben zeigen, abgesehen von der oben genannten Schulter, eine augenscheinliche Ähnlichkeit in den Absorptionsspektren mit monoklinem Zr-Oxid. Ihre Ableitungsfunktionen ähneln ebenfalls stark der von monoklinem Zirkoniumdioxid sowohl vor der Kante, wo kein Pre-Peak sichtbar wird, als auch in der Halbwertsbreite des ersten Maximums und der Kurvenform nach der Kante. Spezifische Formen für tetragonales ZrO_2 sind nicht zu finden. Vielmehr zeigt Zr112_a eine

für monoklines ZrO_2 charakteristische Aufspaltung des ersten Maximums [33], die für die anderen Proben, die mit einer engeren Schrittweite gemessen wurden, im damit verbundenen erhöhten "Rauschen" der numerisch differenzierten Funktion untergeht. In Abb. 18 sind die $\chi(k)$ -Funktion sowie die RDF der Aerogele zusammen mit monoklinem ZrO_2 vergleichend dargestellt.

Abb. 18 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 .



In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Einzelanpassungen zusammengestellt. Die einzelnen Spektren und deren theoretische Anpassung finden sich im Anhang A.

Tab. 5 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Spektren nicht calcinierter Aerogele. Alle Parameter wurden iteriert.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [\AA]	s [\AA]	Fit-Index	k-Bereich [\AA^{-1}] E ₀ [keV]
Zr011_a (1:1)	Zr-O Zr-Zr	7.7 2.5	2.16 3.46	0.109 0.109	23.00	3.5 – 10.5 19.51
Zr012_a (2:1)	Zr-O Zr-Zr	8.1 2.3	2.16 3.48	0.114 0.067	23.63	3.5 – 10.5 17.93
Zr112_a (3:1)	Zr-O Zr-Zr	8.0 1.6	2.15 3.47	0.118 0.097	23.67	3.5 – 10.5 18.79

Folgt man der Aufgabenstellung und beginnt mit der Suche nach ZrO_2 -ähnlichen Strukturen, so fallen als erstes die Zr-Abstände ins Auge, die nahezu identisch mit dem gemittelten Abstand des Baddeleyit sind. Dies bleibt jedoch die einzige signifikante Ähnlichkeit, da schon bei der Anzahl der Zr-Rücksteuer die Abweichung vom monoklinen ZrO_2 bei ähnlichem DWF gut 70 % beträgt. Vergleicht man die Proben untereinander, so fällt eine abnehmende Zr-Koordination mit zunehmendem Si:Zr-Gesamtverhältnis auf, parallel zum Wechsel des Metall:PSA-Verhältnis von 1:1 zu 2:1, entsprechend einer zunehmenden Verdünnung. Sowohl die zugesetzte Menge an TEOS als auch die Struktur des eingesetzten Metallkomplexes haben also Einfluß auf die Form der erhaltenen Gele. Resultierend spiegelt diese Tatsache ein rein statistisches Verhalten der Zr-Koordination wieder, ohne ein Anzeichen für das Ausbilden einer kristallinen Ordnung, bei der in der Regel mit abnehmender Zr-Konzentration auch die Abstände kürzer werden. Die DWF mit Werten über 0.100 \AA sprechen zusätzlich für ein hohes Maß an Unordnung.

Versuche, statt Zr- eine Si-Koordination anzupassen, schlugen ebenso fehl wie die Annahme einer gemischten Si-Zr-Koordination. Anzeichen für Si—O—Zr-Gruppierungen sind damit in den EXAFS-Spektren entsprechend den Untersuchungen an ähnlichen Xerogelen [4] nicht erkennbar. Es ist dabei zu bedenken, daß in der Literatur auf eine mögliche verringerte Sensibilität von Zr K-Kanten EXAFS für Zr—O—Si-Korrelationen hingewiesen wird [38].

Die Sauerstoff-Koordination mit nur einer Schale und hohem DWF bestätigen dieses Bild eines hochamorphen Systems, auch wenn die gefundenen Abstände im Rahmen der Fehlertoleranz dem gemittelten Abstand der beiden Sauerstoffschalen des monoklinen ZrO_2 entspricht. Der ungewöhnlich hohe DWF zeigt eine große statische Unordnung in allen drei Systemen, die auch gegen ein Vorliegen des ursprünglichen Komplex mit kondensierten Zr—O—Zr-Einheiten spricht. Zusammen mit den gefundenen Abständen läßt dies auf die beginnende Ausbildung zweier O-Schalen, die auf die monokline Struktur des ZrO_2 hinführen könnten, schließen.

Zusammenfassend ergibt die EXAFS-Auswertung der nicht calcinierten Aerogele das Bild eines stark amorphen Systems. Die kleine Zr-Koordinationszahl könnte auch so interpretiert werden, daß eine Mischung aus (nano)kristallinen Bereichen mit ansonsten amorphen Strukturen vorliegt [39]. Dem widerspricht die Form der Sauer-

stoffschale. Die gefundenen Abstände der einzelnen Schalen, identisch mit den gemittelten des monoklinen Baddeleyit, stellen damit allenfalls den ersten Schritt in Richtung der Ausbildung einer Nahordnung dieser ZrO_2 -Modifikation dar. Anzeichen für die Ausbildung der tetragonalen Modifikation sind nicht vorhanden.

Raman-Auswertung

Abb. 19 (S. 37) zeigt das Raman-Spektrum der Probe Zr012_a im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Alle anderen Aerogele konnten aufgrund zu geringer Substanzmengen nicht raman-spektroskopisch untersucht werden. Da die Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie die EXAFS-Auswertung nur qualitativ ergänzen und der Identifizierung einzelner Strukturen dienen soll, wurden die Spektren auf einen in beiden Spektren charakteristischen Peak bei 85 cm^{-1} normiert und auf eine Untergrundkorrektur verzichtet.

Die Banden konnten folgendermaßen zugeordnet werden [36]:

um 450 cm^{-1} : Deformationsschwingung von Si—O—Si-Gruppen

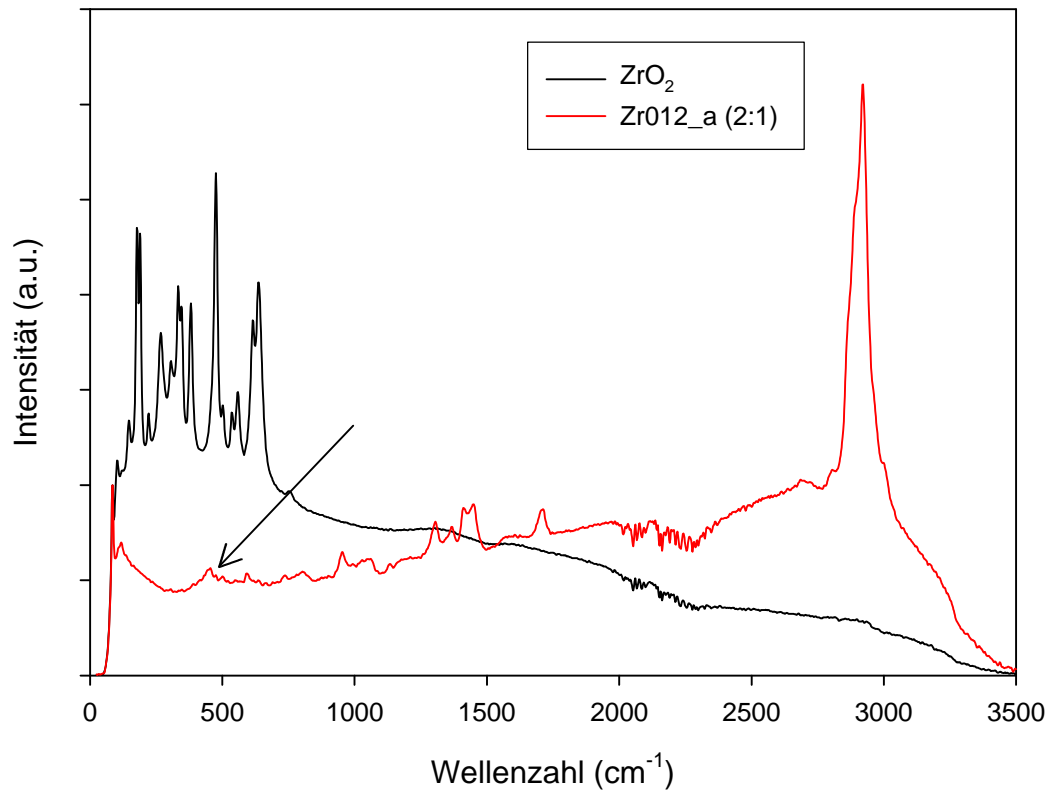
$1100 - 600\text{ cm}^{-1}$: Streck- und Deformationsschwingungen der Si—O-Gruppe von

$1500 - 1350\text{ cm}^{-1}$: CH-Deformationsschwingung

$3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$: CH-Streckschwingung

Es konnten also erstens keine Anzeichen für kristallines ZrO_2 und zweitens für die Ausbildung von Si—O—Zr-Gruppierungen gefunden werden. Lediglich die Ausbildung eines SiO_2 -Netzwerkes ist an der schwachen Bande bei 450 cm^{-1} festzustellen. Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung werden damit bestätigt. Da die Proben nicht calciniert wurden, war das Auffinden von Banden organischer Reste, unter anderem von TEOS, zu erwarten.

Abb. 19 | Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von monoklinem ZrO_2 und ZrO_{12_a} (2:1).



4.2.4 Xerogele

Folgende nicht calcinierte Xerogele wurden untersucht:

Zr011_x (1:1)

Zr012_x (2:1)

Zr111_x (2:1)

Zr112_x (3:1)

Zr211_x (3:1)

Zr212_x (4:1)

Zr311_x (4:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 20 zeigt wieder die Absorptionsspektren der Xerogele im Vergleich. Bezüglich der Vergleichbarkeit gilt das in Abschnitt 3.1 (S. 16) gesagte. Zr012_x (2:1) wurde an ANKA gemessen, die restlichen am HASYLAB. Analog zu Abschnitt 4.2.3 (S. 31) ist der Verlauf aller Spektren wieder bis auf die Schulter bei den Proben, die am HASYLAB gemessen wurden, identisch.

Analoges gilt für die Ableitungsfunktionen, die in Abb. 21 (S. 39) vergleichend mit den beiden Zr-Oxid-Modifikationen dargestellt sind.

Abb. 20 | $\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Xerogele.

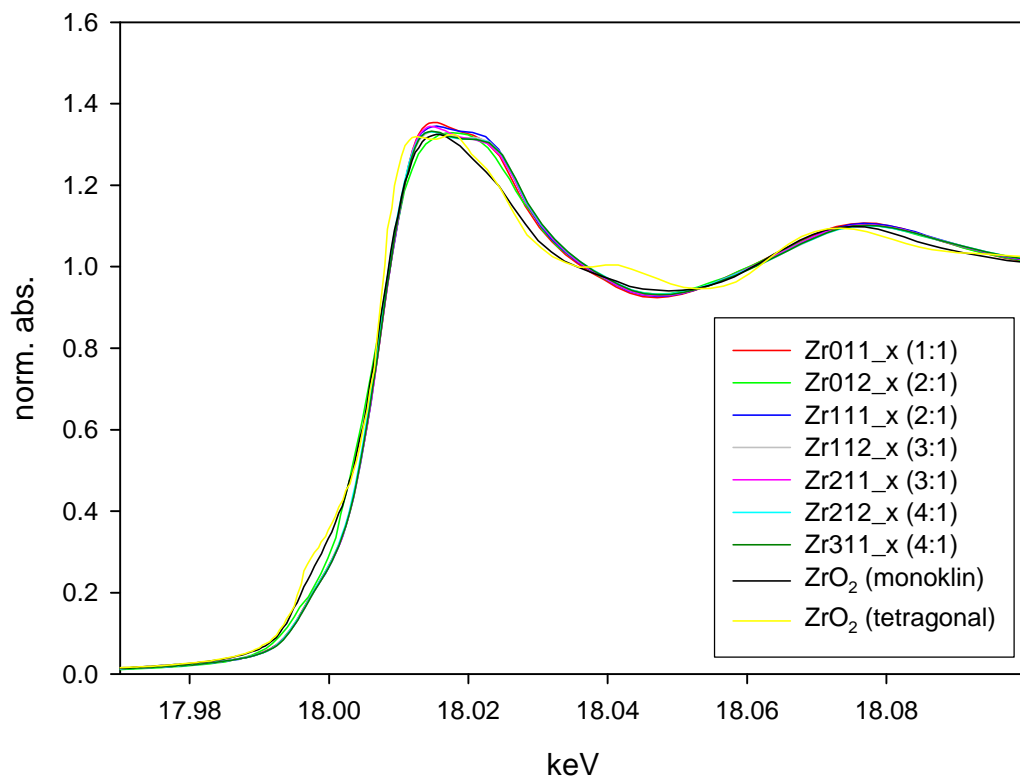
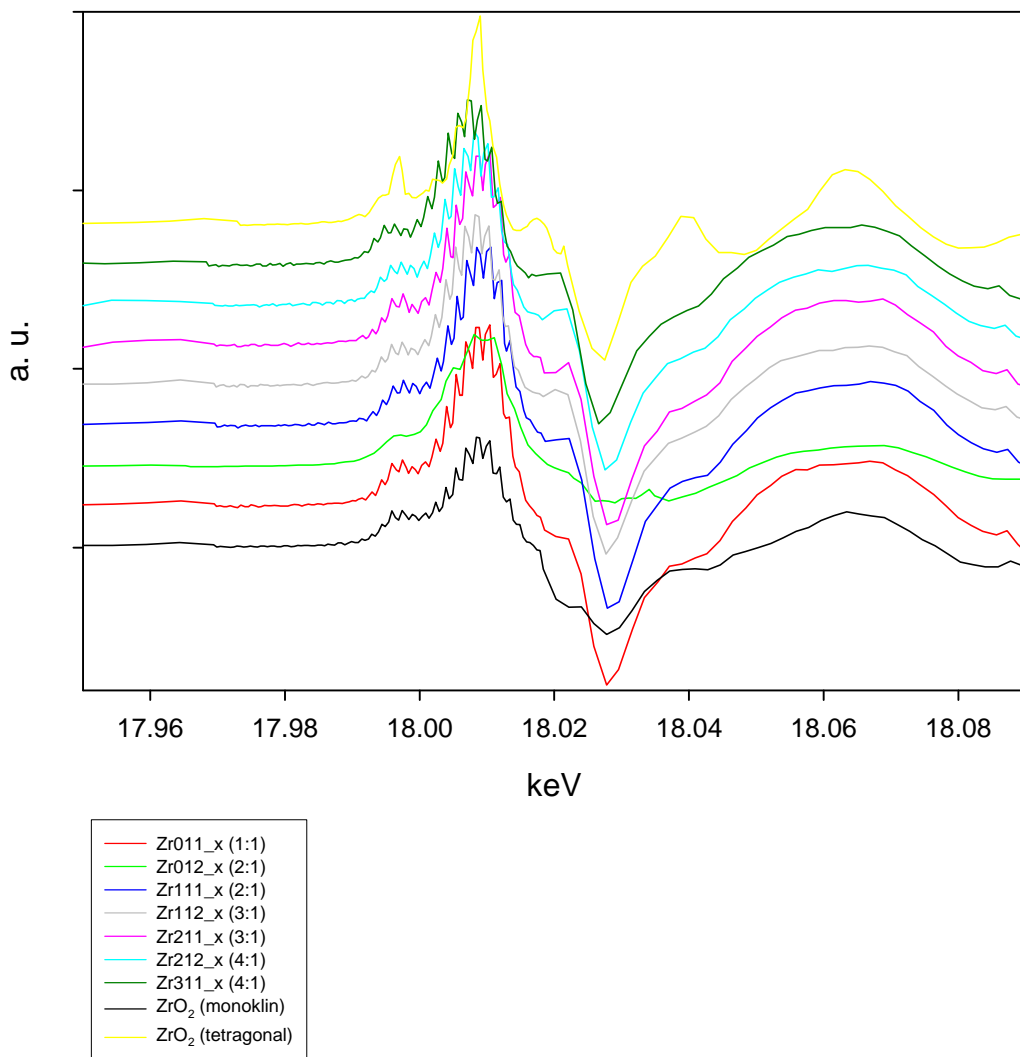


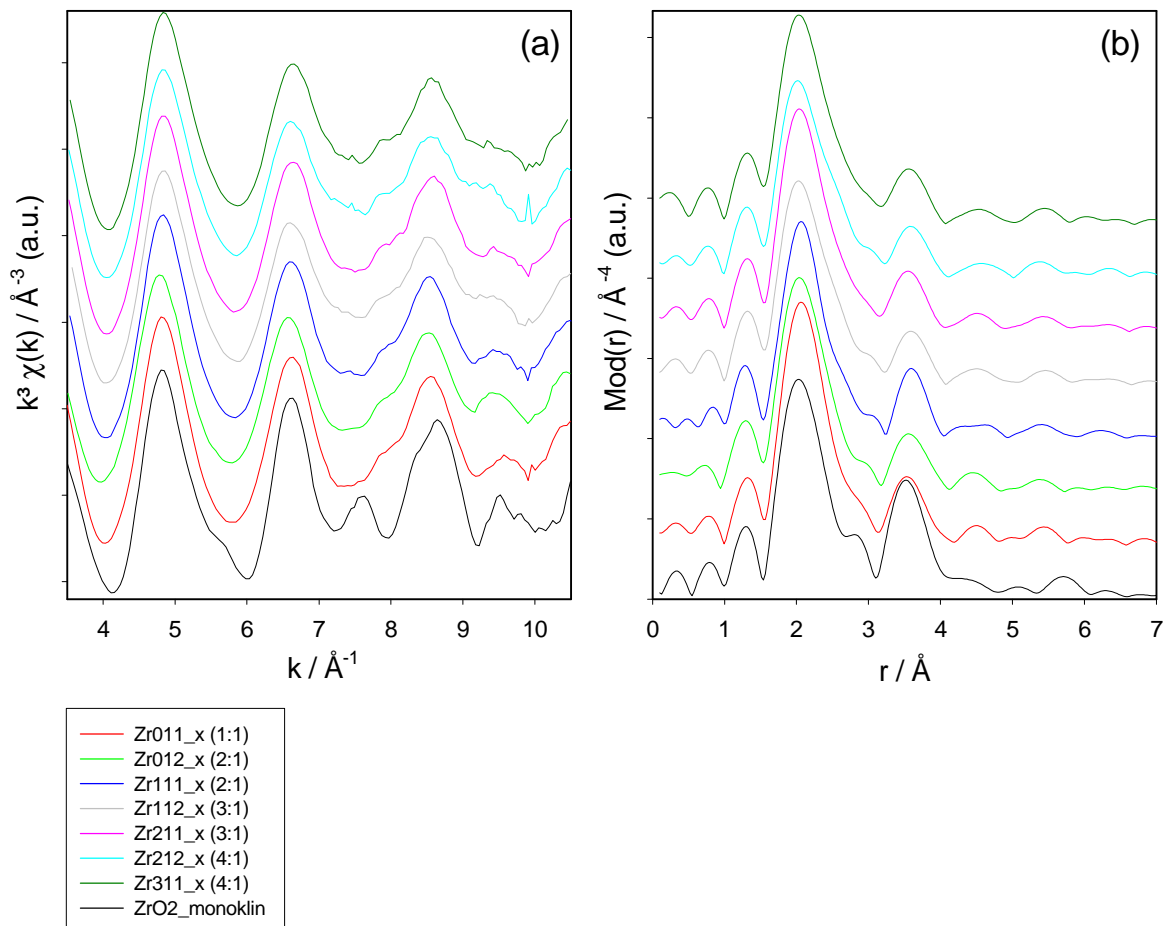
Abb. 21 | Erste Ableitung der Absorptionsspektren von nicht calcinierten Xerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .



Bezüglich der Aussagen dieser Spektren gilt wieder das gleiche wie in Abschnitt 4.2.3 (S. 31) bei den nicht calcinierten Aerogelen Gesagte. Der Vergleich signifikanter Punkte (siehe Abschnitt 4.2.2, S. 25) schließt die tetragonale Modifikation wieder aus, das Spektrum von Zr012_x (gemessen an ANKA) zeigt ebenfalls die Aufspaltung des ersten Peaks. Die Ähnlichkeit der XANES-Spektren ist ein erster Hinweis auf die Vielzahl der Parallelitäten zwischen den einzelnen Proben dieser Gruppe. Sie finden sich in den in Abb. 22 (S. 40) vergleichend dargestellten $\chi(k)$ -Funktionen sowie den RDF wieder. Im einzelnen sind die Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Ein-

zelspektren in Tab. 6 (S. 41) dargestellt. Die Abstände der Zr-Schalen sind mit 3.47 bis 3.49 Å nur wenig größer als bei den Aerogelen. Sie sind im Rahmen der Fehlertoleranz quasi identisch mit den gemittelten Abständen des monoklinen ZrO_2 . Analog zu den Aerogelen ist die bestimmte Koordinationszahl nur ungefähr 70 % geringer als in monoklinem ZrO_2 . Die DWF sind mit Werten um 0.100 Å wieder auffällig hoch und unterstreichen den stark amorphen Charakter der Proben. Anders als bei Aerogelen zeigt der Vergleich der Proben untereinander allerdings keine Korrelation der Anzahl an Zr-Rückstreuern mit dem Gesamtverhältnis Si:Zr. Betrachtet man jedoch die Zr-Koordination beim Wechsel der Relation Zr:PSA von 1:1 nach 2:1, so zeigen die Proben eine Tendenz zu weniger Rückstreuern. Anders als bei den Aerogelen bleibt also bei den Xerogelen die zugesetzte Menge an TEOS ohne Einfluß auf die Struktur der erhaltenen Gele. Allein die Verhältnisse im Komplex bestimmen das Ergebnis, übereinstimmend mit der abnehmenden Zahl der Kondensationspunkte für TEOS im Komplex.

Abb. 22 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich wieder im Anhang A.



Die Begründung der abnehmenden Zr-Koordination als Verdünnungseffekt bleibt also gültig. Er ist aber weniger signifikant. Wenn TEOS als Si-Quelle ohne Einfluß auf die Zr-Koordination bleibt, so kann im Vergleich mit den Aerogelen von einer stärkeren Tendenz zur Ausbildung von ZrO_2 -Struktur gesprochen werden. Bereiche zur Bildung solcher Strukturen könnten schon vorhanden sein und bleiben unbeeinflusst von TEOS. Von einer Phasenseparierung kann dennoch nicht gesprochen werden. Si—O—Zr-Gruppierungen konnten wieder nicht angepaßt werden. Die Sauerstoff-Schalen sind identisch mit denen der Aerogele. Das dort Gesagte gilt ebenfalls für die Xerogele, die Anzahl der Rückstreuer ist innerhalb der Toleranz identisch. Die DWF bewegen sich im selben Bereich und lassen keine Tendenz erkennen. Dieses Ergebnis widerlegt ebenfalls die Vermutung von (nano)kristallinen Bereichen in sonst amorphen Strukturen [39]. Es läßt sich also zusammenfassend wieder festhalten, daß auch die Xerogele keinerlei Strukturen von kristallinem ZrO_2 aufweisen. Allenfalls der Ansatz zur Ausbildung von Baddeleyit-Strukturen läßt sich aus den gefundenen Abständen und der großen Unordnung der Sauerstoffschale ableiten. Der einzige Unterschied zwischen Aero- und Xerogelen besteht im Einfluß der TEOS-Konzentration der Ausgangssubstanz auf die nach der Vergelung erhaltene Anzahl der Zr-Rückstreuer. Wieder deutet nichts auf die Ausbildung einer tetragonalen ZrO_2 -Struktur hin.

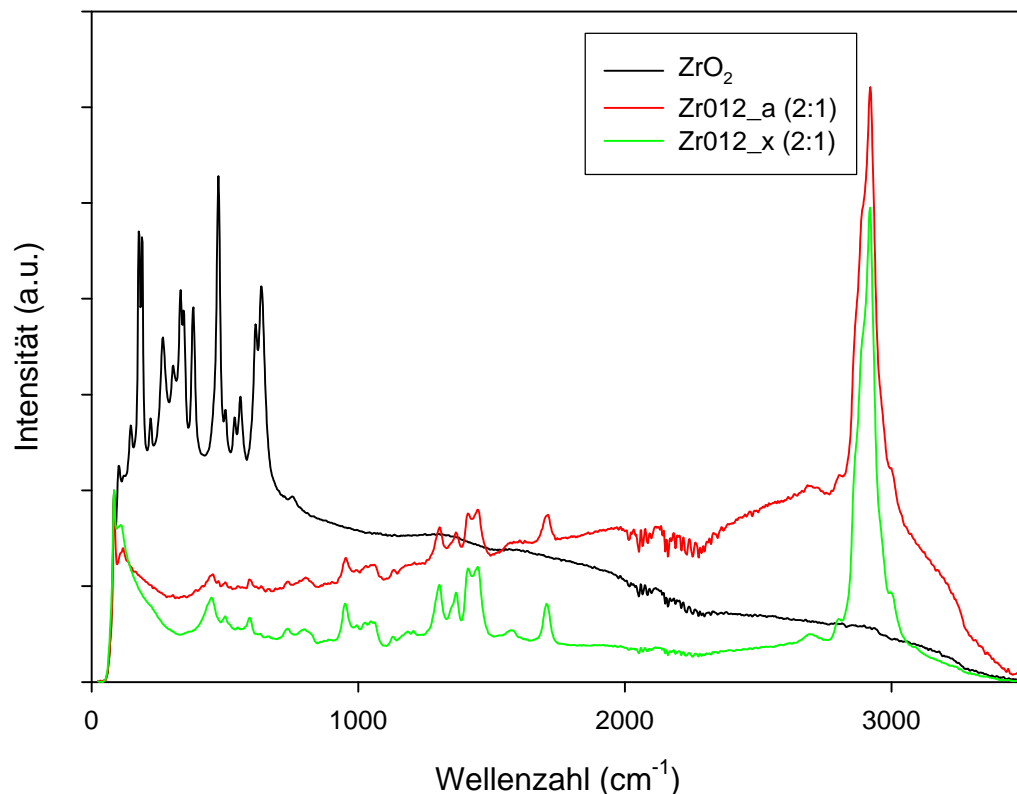
Tab. 6 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung der Spektren nicht calcinierter Xerogele. Alle Parameter wurden iteriert.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
Zr011_x (1:1)	Zr-O Zr-Zr	7.6 1.9	2.16 3.47	0.109 0.100	22.86	3.5 – 10.5 19.18
Zr012_x (2:1)	Zr-O Zr-Zr	7.9 1.5	2.16 3.48	0.116 0.092	22.66	3.5 – 10.5 17.15
Zr111_x (2:1)	Zr-O Zr-Zr	8.1 2.1	2.17 3.49	0.116 0.105	22.95	3.5 – 10.5 18.29
Zr112_x (3:1)	Zr-O Zr-Zr	8.3 1.9	2.16 3.49	0.124 0.107	24.60	3.5 – 10.5 19.61
Zr211_x (3:1)	Zr-O Zr-Zr	7.9 2.1	2.16 3.47	0.116 0.110	24.12	3.5 – 10.5 19.58
Zr212_x (4:1)	Zr-O Zr-Zr	8.4 2.2	2.16 3.50	0.128 0.116	26.57	3.5 – 10.5 19.49
Zr311_x (4:1)	Zr-O Zr-Zr	8.3 2.6	2.15 3.47	0.122 0.120	24.69	3.5 – 10.5 20.08

Raman-Auswertung

Von den hier besprochenen Proben konnte nur Zr012_x (2:1) mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Den qualitativen Vergleich mit monoklinem ZrO_2 und Zr012_a (2:1) zeigt Abb. 23.

Abb. 23 | Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von Zr012_x (2:1) mit monoklinem ZrO_2 und Zr012_a (2:1).



Der ansteigende Verlauf von Zr012_a (2:1) im Vergleich zu Zr012_x (2:1) ist auf ein stärkeres Aufheizen der Substanz während der Messung zurückzuführen und stellt keinen Unterschied zwischen beiden Proben dar. Die Ähnlichkeit der Spektren ist offensichtlich, deshalb soll auf die entsprechende Diskussion in Abschnitt 4.2.3 (S. 31) verwiesen und explizit nur auf den Unterschied bei 450 cm⁻¹ eingegangen werden. Hier zeigt nämlich das Xerogel einen schärferen und intensiveren Peak, was auf ein definierteres und durch Zr weniger gestörtes SiO_2 -Gitter hindeutet als bei den Aerogelen. Damit wird die Aussage der EXAFS-Auswertung unterstrichen, da ein weiterer Hinweis auf die Bildung von Bereichen mit Anzeichen einer ZrO_2 -Struktur vorliegt. Kristalline Strukturen sind dennoch nicht vorhanden.

4.2.5 Calcinierte Aerogele

Folgende calcinierte Aerogele wurden untersucht:

Zr011_ca (1:1)

Zr012_ca (2:1)

Zr111_ca (2:1)

Zr112_ca (3:1)

Zr211_ca (3:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 24 zeigt die Absorptionsspektren der Aerogele im Vergleich. Alle Proben wurden an der XAS-Beamline an ANKA in Karlsruhe gemessen, was deutlich an der fehlenden Schulter bei allen Spektren erkennbar ist. Die Proben Zr111_ca, Zr112_ca und Zr211_ca lassen sich in einer Gruppe mit nahezu identischem Kurvenverlauf zusammenfassen, Zr011_ca und Zr012_ca weisen eine etwas geringere Absorption auf. Zr012_ca zeigt zudem eine von den restlichen Proben etwas abweichende Form des ersten Maximums. Diese Unterschiede werden sich weiter unten jedoch als wirkungslos auf die $\chi(k)$ -Funktion erweisen und auch die Ableitungsfunktionen der untersuchten Proben (Abb. 25, S. 44) zeigen keine nennenswerten Unterschiede.

Abb. 24 | $\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der calcinierten Aerogele.

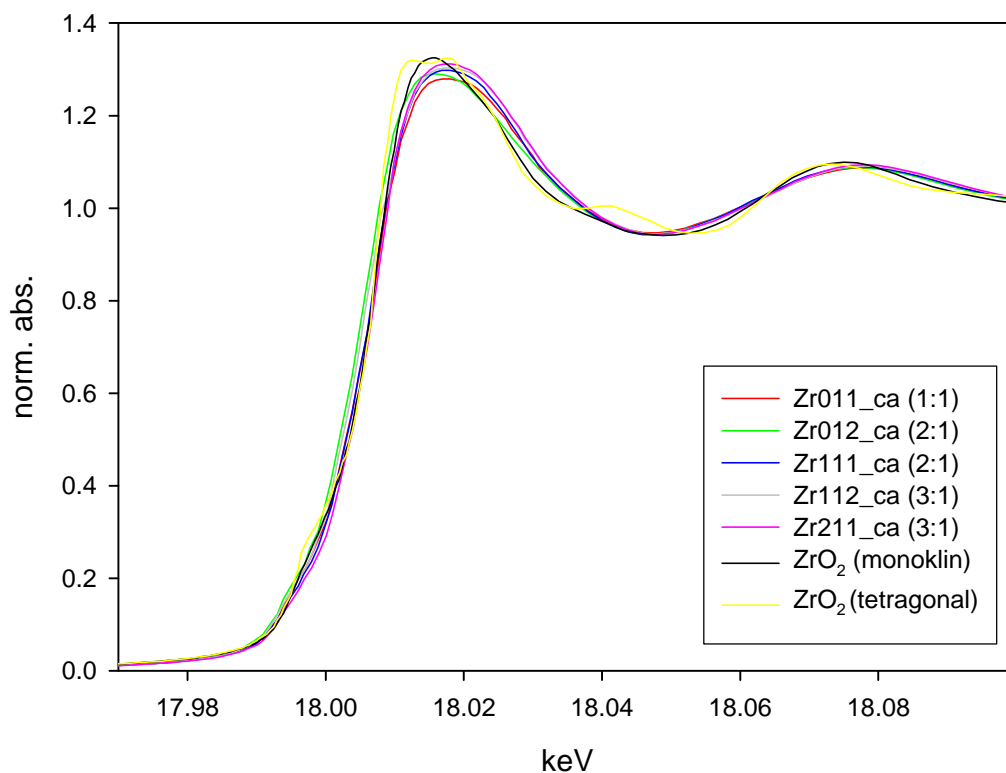
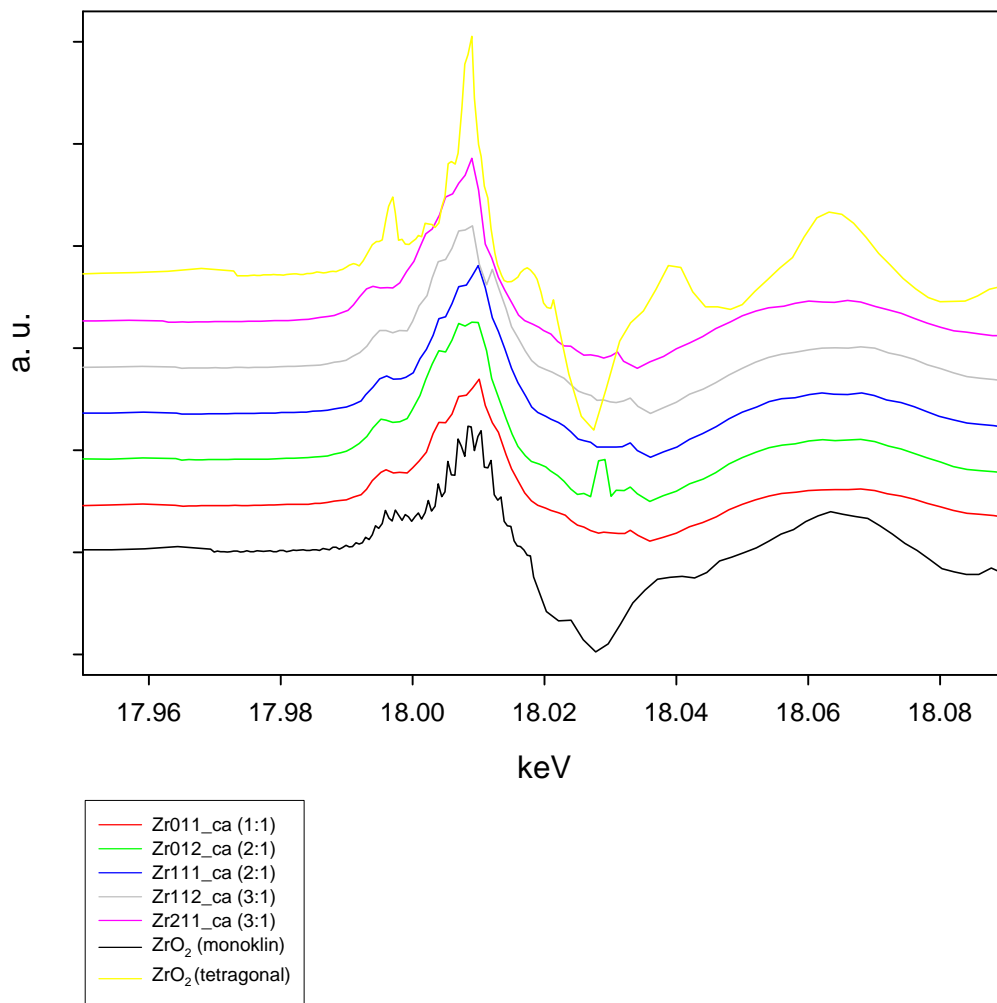


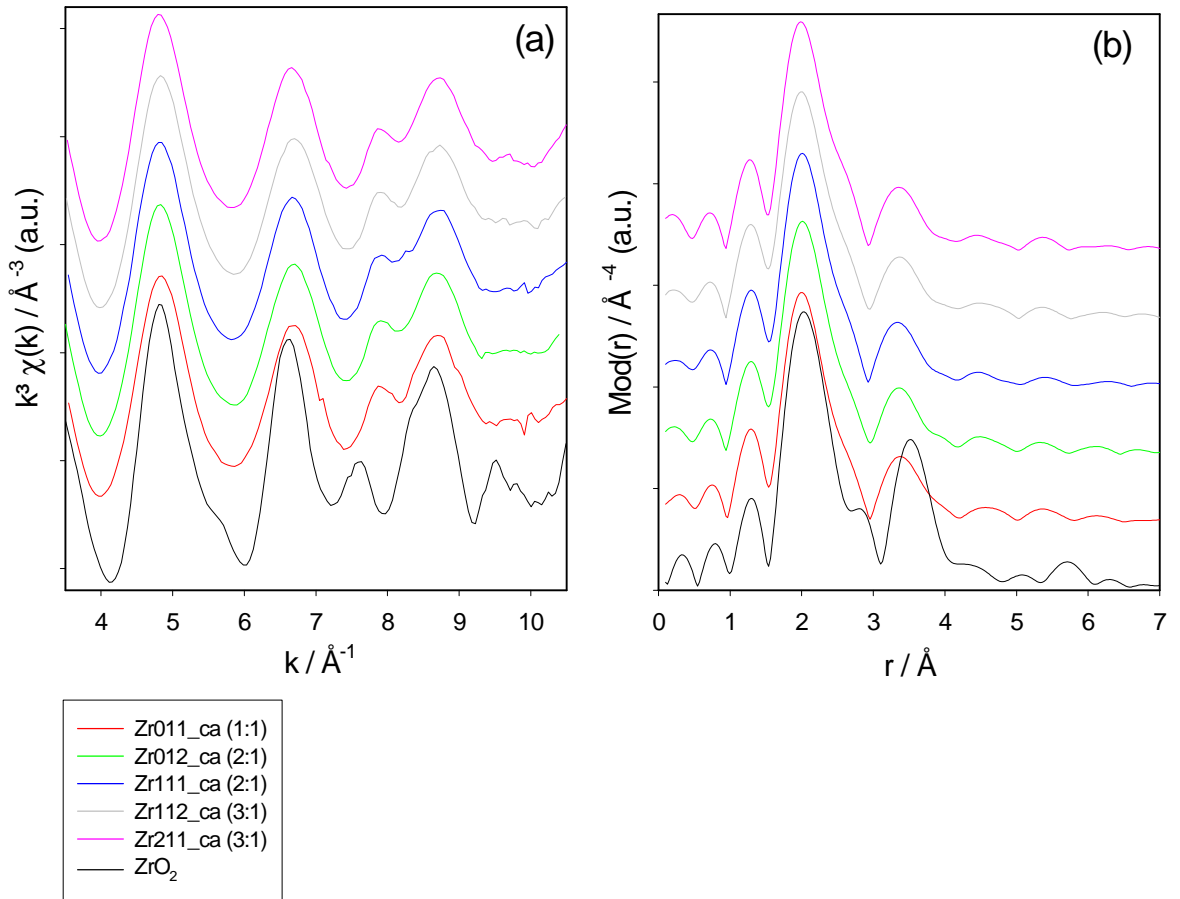
Abb. 25 | Erste Ableitung der Absorptionsspektren von calcinierten Aerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .



Wieder ist deutlich der Effekt der geringeren Auflösung in einer "glatteren" Ableitungsfunktion zu erkennen, die auch die Ursache für den Verlust des Minimums, das monoklines Zirkoniumdioxid aufweist, ist. Bezüglich weiterer Aussagen sei auf Abschnitt 4.2.3 (S. 31) verwiesen.

Die offensichtliche Ähnlichkeit der Absorptionsspektren setzt sich in den $\chi(k)$ -Spektren fort. Sie sind in Abb. 26 (S. 45) zusammen mit ihren RDF im Vergleich untereinander und mit monoklinem Zirkoniumdioxid illustriert.

Abb. 26 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich wieder im Anhang A.



In Tab. 7 (S. 46) sind die einzelnen Ergebnisse der theoretischen Anpassung angegeben. Wie in Abschnitt 4.2.1 (S. 20) festgestellt, sind zur Beschreibung dieser Systeme zwei O-Schalen nötig. Die Koordinationszahlen der beiden Schalen wurden auf die entsprechenden Werte von monoklinem ZrO_2 gesetzt, erstens um eine Vergleichbarkeit der Proben mit diesem herzustellen, zweitens erwies sich diese Kombination sowohl in Vergleichen mit theoretischen Spektren als auch in Vorversuchen als am besten geeignet. Die Iteration der Koordinationszahlen beider Schalen ergab keine sinnvollen Ergebnisse.

Tab. 7 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Aerogele. Alle Parameter bis auf die Anzahl der Sauerstoff-Rückstreuer wurden iteriert.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
ZrO11_ca (1:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 2.0	2.09 2.26 3.40	0.059 0.087 0.109	21.86	3.5 – 10.5 15.88
ZrO12_ca (2:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.6	2.10 2.27 3.40	0.039 0.071 0.100	16.42	3.5 – 10.5 15.39
Zr111_ca (2:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.5	2.09 2.26 3.40	0.059 0.084 0.100	20.50	3.5 – 10.5 15.23
Zr112_ca (3:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.7	2.09 2.27 3.41	0.050 0.081 0.102	23.39	3.5 – 10.5 15.35
Zr211_ca (3:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 2.3	2.10 2.27 3.40	0.045 0.067 0.110	17.16	3.5 – 10.5 14.94

Auffallend bei den calcinierten Aerogelen sind die mit 3.40 Å kurzen Zr-Abstände, die mit keiner bekannten ZrO₂-Modifikation im Einklang stehen und eine Verkürzung des Zr-Abstandes gegenüber den nicht calcinierten um gut 0.07 Å darstellen. Mit der Calciniierung tritt damit in diesem Punkt eine Abweichung von der Baddeleyit-Struktur auf, die vor der Calciniierung nicht zu finden ist. Dieses Verhalten wird im Vergleich mit ZrO₂ sehr deutlich. Betrachtet man die Anzahl der Zr-Rückstreuer, die sich gegenüber den nicht calcinierten Aerogelen um bis zu 30 % verringert, so läßt sich aber im Gegensatz zu diesen keine Tendenz der erhaltenen Zr-Koordination bezüglich dem verwendeten Precursor mehr feststellen. Gleiches gilt für die DWF, die mit Werten größer als 0.100 Å immer noch sehr groß sind und zusammen mit der gegenüber ZrO₂ sehr kleinen Anzahl an Zr-Rückstreuern für hochgradig amorphe Systeme sprechen.

Die Verhältnisse bei den Sauerstoffschalen dagegen sehen anders aus. Die Abstände der ersten Schale sind im Rahmen der Fehlertoleranz identisch mit monoklinem ZrO₂. Die DWF-Faktoren mit Werten zwischen 0.039 und 0.059 Å bewegen sich um den Wert von 0.050 Å des Baddeleyit. Analog sind die Werte der zweiten Sauerstoffschale mit Abständen um 2.26 Å und DWF zwischen 0.067 und 0.087 Å sehr nahe an denen des ZrO₂ mit 2.25 Å und 0.074 Å. Bezüglich der Sauerstoffschalen weisen also alle Proben eine große Ähnlichkeit mit monoklinem Zr-Oxid auf, entsprechend läßt sich

auch kein Zusammenhang zwischen Precursorzusammensetzung und erhaltener Struktur der O-Schalen herstellen. Hinweise auf Gruppierungen der Si—O—Zr-Art ließen sich in den EXAFS-Funktionen nicht finden.

Verglichen mit den nicht calcinierten Verbindungen ist also die Sauerstoffkoordination stärker ausdifferenziert, die dort gefundenen Ansätze für eine monokline ZrO_2 -Modifikation kommen durch Calcinierung zur Ausprägung. Dieses Verhalten setzt sich in der Zr-Schale zwar nicht fort, aber im Gegensatz zu den nicht calcinierten Proben kann das Vorhandensein von nanokristallinem ZrO_2 in einer amorphen Umgebung nicht mehr ausgeschlossen werden. Unter diesen Umständen befinden sich viele Atome in Randbereichen oder Oberflächenbezirken, woraus eine gegenüber Kristallen verringerte Koordinationszahl und erhöhter DWF resultieren [40]. Generell weisen nanokristalline Substanzen eine geringere Koordinationszahl oder höheren DWF oder beides als Merkmal der erhöhten Unordnung gegenüber der bulk-Substanz auf [41]. Dieser Effekt kann bei nicht calcinierten Proben zwar nicht ausgeschlossen werden, die festgestellte einzelne Sauerstoffschale spricht jedoch wie die vorhandenen organischen Reste gegen identische Verhältnisse wie bei den calcinierten Proben. Diese Tatsache wird durch die verkürzten Abstände in den calcinierten Verbindungen bestärkt. EXAFS stellt aber eine Methode dar, die den Mittelwert der vorhandenen Umgebungen um das betrachtete Zentralatom detektiert. Deshalb würde eine Mischung aus Zr-Zentralatomen, die Zr-Nachbarn im Baddeleyit-Typ besitzen und solchen, die keine Zr-Schale besitzen, eine insgesamt kleinere Koordinationszahl als im monoklinen ZrO_2 aufweisen. Das Ausmaß dieser einsetzenden Phasenseparierung anhand der EXAFS-Auswertung zu quantifizieren ist jedoch nicht möglich. Andererseits können auch Si—O—Zr-Gruppen nicht gänzlich ausgeschlossen werden, obwohl die EXAFS-Spektren keinen Hinweis dafür ergeben. Hierfür gibt es mehrere Gründe: erstens stellt Silicium einen deutlich schwächeren Rückstreuer als Zirkonium dar. Ist also die Konzentration der Si—O—Zr-Einheiten gering gegenüber der der Zr—O—Zr-Gruppen, so kann man sie mit EXAFS nicht detektieren. Zweitens bewegen sich typische Abstände für Zr—Si im Bereich von 3 Å [42], sie ergeben im Mittel mit Zr—Zr-Abständen wieder einen verkürzten "Zr-Abstand" bei zusätzlich erhöhtem DWF. Solche verkürzte Zr—Zr-Abstände wurden bei den untersuchten Proben gefunden. Sie können mit dem Vorliegen von Zr—O—Si-Einheiten also erklärt werden.

Zusammenfassend läßt sich hier sagen, daß gegenüber den nicht calcinierten Proben eine stärkere Ähnlichkeit mit monoklinem Zirkoniumdioxid besteht. Die gegenüber dieser Verbindung verminderte Anzahl an Zr-Rückstreuern kann mit EXAFS aber nicht eindeutig erklärt werden.

Raman-Auswertung

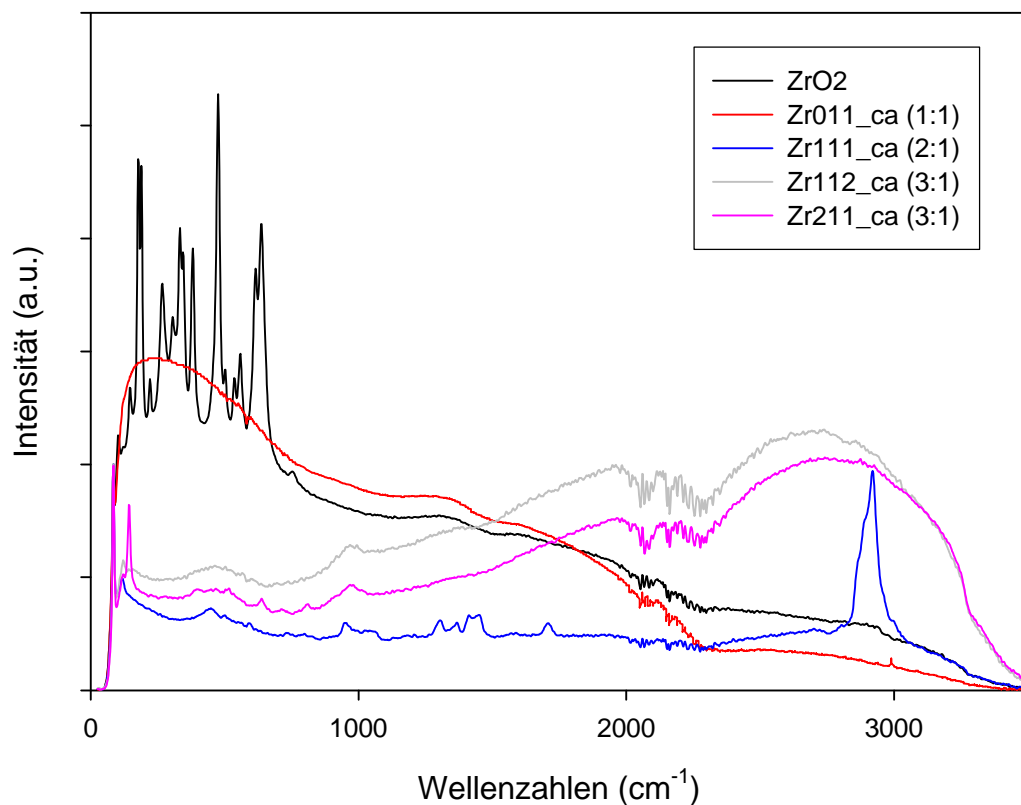
Die Raman-Spektren der Verbindungen Zr011_ca (1:1), Zr111_ca (2:1), Zr112_ca (3:1) und Zr211_ca (3:1) sind in Abb. 27 (S. 49) zusammen mit ZrO_2 gezeigt.

Interessanterweise zeigt die Verbindung Zr111_ca (2:1) noch den für uncalcinierte Proben charakteristischen Peak der CH-Deformationsschwingung. Bei dieser Verbindung ist also der Prozess der Calciniierung noch nicht vollständig abgeschlossen, da auch im Bereich bis 2000 cm^{-1} die meisten bei den Aero- und Xerogelen erwähnten Peaks zu finden sind, allerdings in viel geringerer Intensität. Trotzdem beweist die Auswertung der EXAFS-Spektren eindeutig die Verwandtschaft mit den anderen calcinierten Aerogelen. Daraus läßt sich schließen, daß die für diese calcinierten Aerogele charakteristische Nahordnung schon vor Abschluß der Calciniierung, d.h. trotz noch anwesender organischer Reste, gebildet wird. Diese Verbindung hat mit Zr112_ca (3:1) und Zr211_ca (3:1) einen breiten Peak um 440 cm^{-1} gemeinsam, der wie in Abschnitt 4.2.3 (S. 31) erläutert, auf ein durch Zr gestörtes SiO_2 -Netzwerk hinweist. Während Zr111_ca (2:1) jedoch um 1000 cm^{-1} noch eine breiter werdende, für TEOS charakteristische Bandenformation zeigt, ist für die beiden letztgenannten nur noch eine breite Bande bei 970 cm^{-1} zu sehen. Diese ist nach [43] charakteristisch für Si—O—Zr-Gruppierungen. Diese Aussage wird weiter durch die Tatsache untermauert, daß im Spektrum von Zr011_ca (1:1) die o.g. Bande nach kleineren Wellenzahlen (954 cm^{-1}) verschoben ist, was nach [44] charakteristisch für Verbindungen mit einem nominalen ZrO_2 -Gehalt von mehr als 50 % ist. Der endgültige Beweis dafür steht mit einer temperaturabhängigen Studie der Raman-Spektren noch aus. Mit steigender Temperatur brechen die Si—O—Zr-Bindungen zugunsten einer ZrO_2 -Separierung auf, um die mittels XRD nachgewiesene Kristallisation [41] zu ermöglichen. Damit verliert die o.g. Bande mit steigender Temperatur an Intensität.

Die Auswertung der Raman-Spektren bestätigt die Vermutungen bezüglich der Si—O—Zr-Bindungen, unter Berücksichtigung der EXAFS-Auswertung kann aber davon ausgegangen werden, daß diese Spezies nicht sehr zahlreich und auf keinen Fall

überwiegend vorliegt. Der hohe amorphe Untergrund im Bereich bis 600 cm^{-1} bestätigt weiter die Aussagen der EXAFS-Analyse bezüglich amorpher Zr-Oxid-Strukturen, da alle bekannten Formen von Zr—O-Schwingungen Banden in diesem Wellenzahlenbereich aufweisen [43]. Da sowohl die Raman-Spektren als auch die weiter unten gezeigten Diffraktogramme keine Peaks von ZrO_2 zeigen, kann angenommen werden, daß wenn nanokristalline Bereiche vorhanden sind, diese im amorphen Untergrund nicht zu sehen sind. Daraus schließend sind keine größeren kristalline Bereiche vorhanden. Nanokristalline Strukturen sind aber wie Si—O—Zr-Einheiten wahrscheinlich, amorphe Strukturen lassen sich als Hauptbestandteil festhalten.

Abb. 27 | Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von Zr011_ca (1:1), Zr111_ca (2:1), Zr112_ca (3:1) und Zr211_ca (3:1) mit monoklinem ZrO_2 .



4.2.6 Calcinierte Xerogele

Es wurden folgende calcinierte Xerogele untersucht:

Zr011_cx (1:1)

Zr012_cx (2:1)

Zr111_cx (2:1)

Zr112_cx (3:1)

Zr211_cx (3:1)

Zr212_cx (4:1)

Zr311_cx (4:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 28 zeigt wieder die Absorptionsspektren der calcinierten Xerogele im Vergleich. Bis auf Zr012_cx (2:1) wurden alle Proben am HASYLAB in Hamburg gemessen. Entsprechend weist nur diese Probe keine Schulter auf. Prinzipiell gilt auch hier das selbe wie bei den anderen XANES-Vergleichen. Die einzelnen Proben zeigen untereinander große Ähnlichkeiten sowohl im Verlauf als auch in der Amplitude. Verdeutlicht wird dies wieder in den in Abb. 29 (S. 51) dargestellten Ableitungsfunktionen.

Abb. 28 | $\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der calcinierten Xerogele.

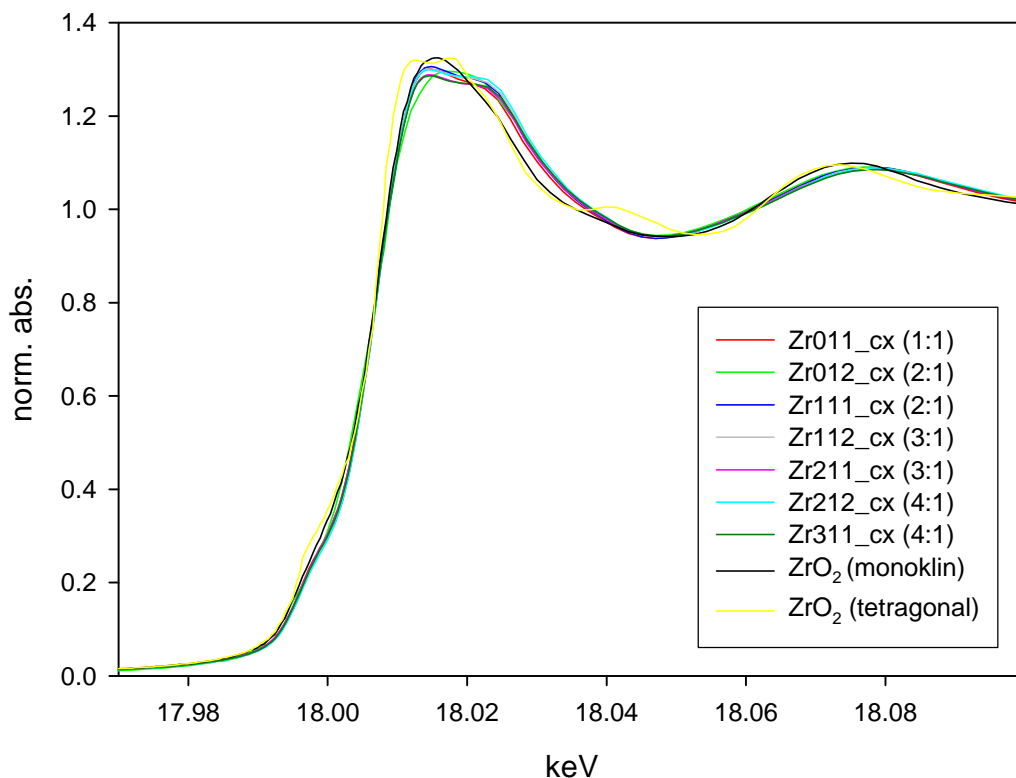
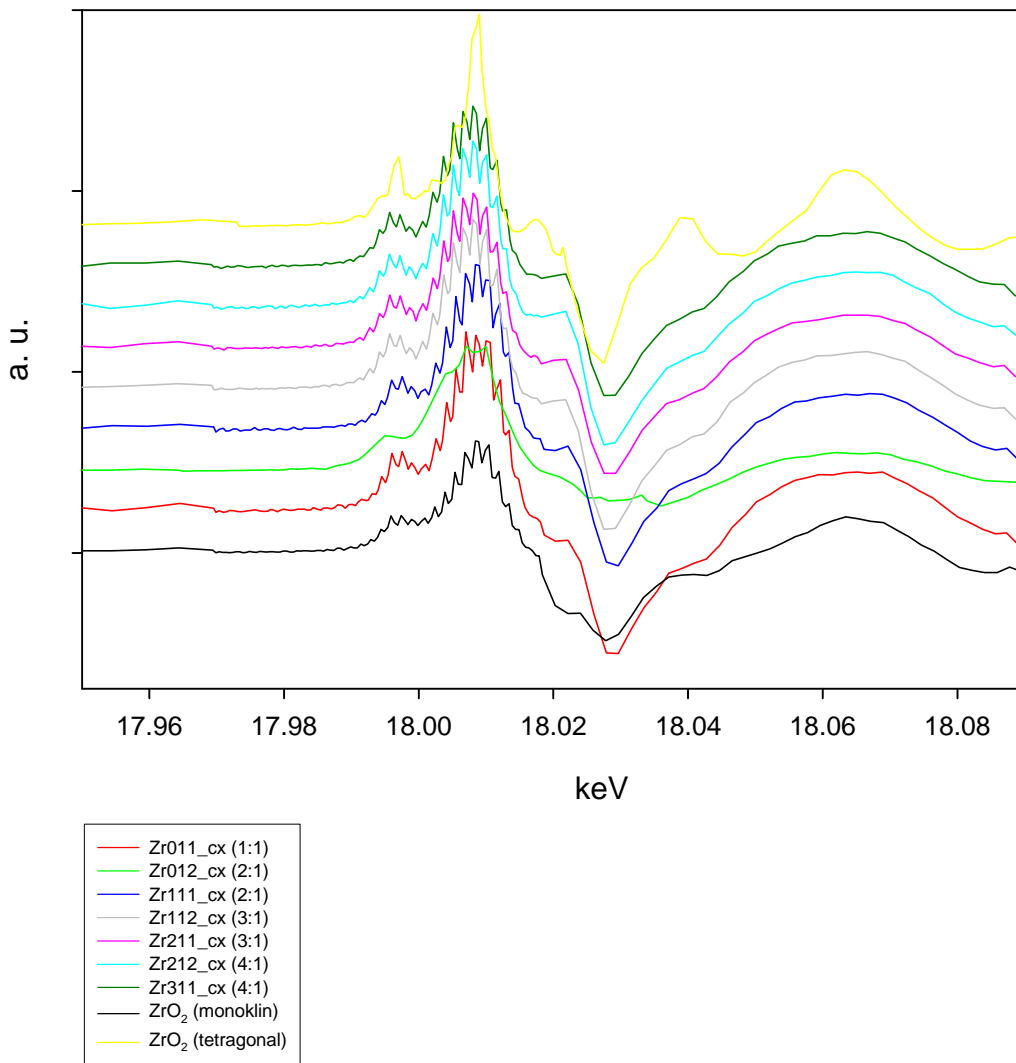


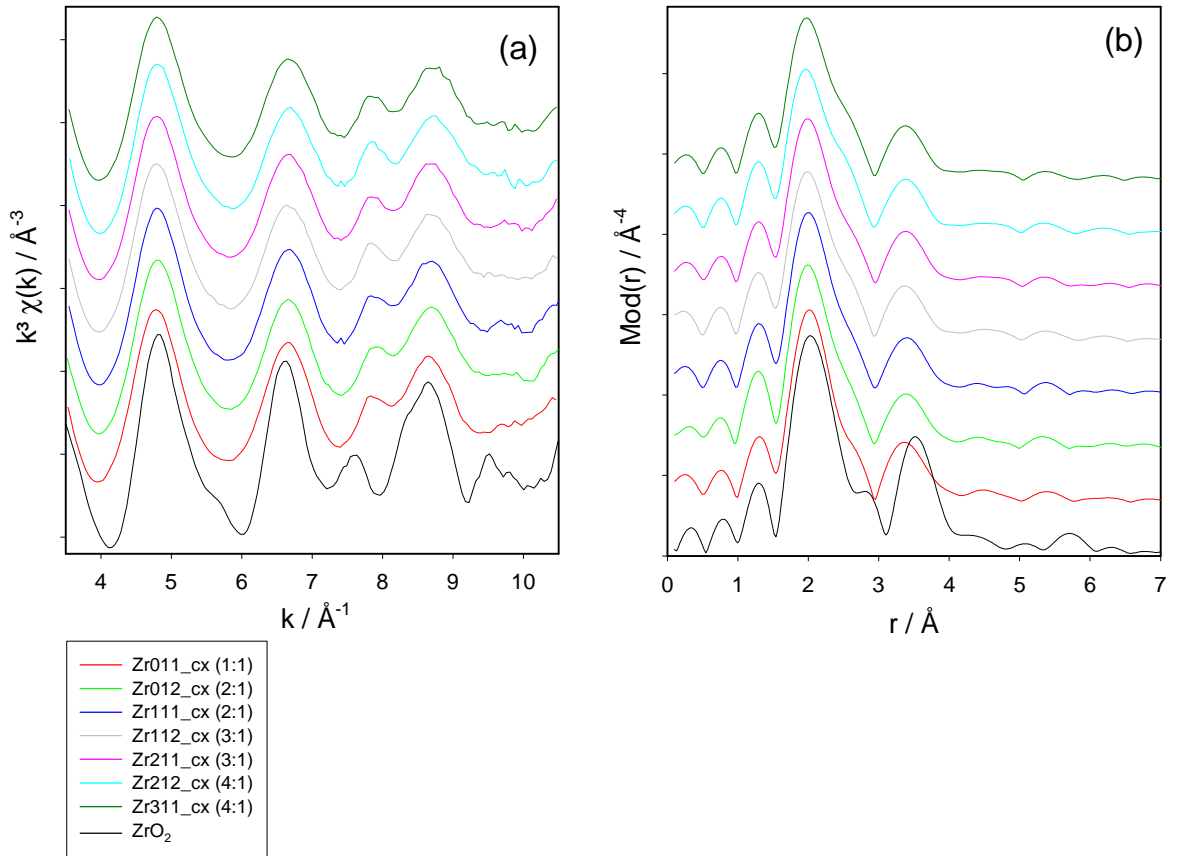
Abb. 29 | Erste Ableitung der Absorptionsspektren von calcinierten Xerogelen im Vergleich mit monoklinem und tetragonalem ZrO_2 .



Die Aussagen aus Abschnitt 4.2.3 (S. 31) (Aerogele) gelten hier analog, in der Ableitungsfunktion von Zr012_cx ist wieder im ersten Maximum die für monoklines Zr-Oxid charakteristische Aufspaltung zu sehen.

In Abb. 30 sind ebenfalls wieder die $\chi(k)$ -Funktionen der einzelnen Proben im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 gezeigt. Die Ergebnisse der theoretischen Anpassung sind in Tab. 8 (S. 53) wiedergegeben.

Abb. 30 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit monoklinem ZrO_2 . Die theoretischen Kurven finden sich im Anhang A.



Bezüglich der Zr-Schale liegen hier prinzipiell sehr ähnliche Verhältnisse vor wie für calcinierte Aerogele. Die Abstände betragen $3.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$, die DWF sind mit Werten um 0.100 \AA bei einer Anzahl an Rückstreuern von 1.5 bis 2.0 sehr hoch. Eine Tendenz bezüglich der Anzahl der Zr-Rückstreuer in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsverbindungen bzw. -gelen ist nicht erkennbar. Gegenüber den nicht calcinierten Xerogelen läßt sich in der Anzahl der Zr-Rückstreuer eine etwas geringere Bandbreite feststellen, die calcinierten Proben weisen in dieser Hinsicht eine größere Homogenität auf.

Tab. 8 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Xerogele. Alle Parameter bis auf die Anzahl der Sauerstoff-Rückstreuer wurden iteriert.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
ZrO11_cx (1:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 2.0	2.10 2.27 3.41	0.050 0.084 0.105	20.68	3.5 – 10.5 16.62
ZrO12_cx (2:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.5	2.08 2.26 3.39	0.059 0.087 0.095	24.78	3.5 – 10.5 15.51
Zr111_cx (2:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.8	2.09 2.26 3.41	0.055 0.081 0.105	23.26	3.5 – 10.5 17.00
Zr112_cx (3:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.6	2.09 2.27 3.41	0.055 0.084 0.102	22.97	3.5 – 10.5 17.05
Zr211_cx (3:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.6	2.09 2.27 3.41	0.059 0.087 0.100	22.38	3.5 – 10.5 17.05
Zr212_cx (4:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.6	2.08 2.27 3.40	0.055 0.081 0.100	23.88	3.5 – 10.5 17.24
Zr311_cx (4:1)	Zr-O1 Zr-O2 Zr-Zr	3 4 1.5	2.09 2.27 3.41	0.059 0.084 0.097	23.06	3.5 – 10.5 17.07

Auch die Verhältnisse in den Sauerstoffschalen weisen starke Ähnlichkeiten mit den calcinierten Aerogelen auf. Während die Abstände in der ersten Schale zwischen 2.07 und 2.10 Å innerhalb der Fehlertoleranz identisch mit denen des monoklinen ZrO₂ sind, erweisen sich die Abstände der zweiten Schale mit Werten um 2.27 Å ein wenig größer als beim Baddeleyit, aber weiterhin von der tetragonalen Modifikation weit entfernt. Die DWF der ersten Schale sind mit Werten zwischen 0.050 und 0.059 homogener als bei den calcinierten Aerogelen und zeigen damit eine geringere Abweichung vom monoklinen ZrO₂. Gleiches gilt für die DWF der zweiten Sauerstoffschale. Ein Trend in Abhängigkeit von der Precursorzusammensetzung ist für die Sauerstoffschalen nicht erkennbar. Die Proben zeigen untereinander im Rahmen der Fehlergrenzen ein einheitlicheres Bild als die Aerogele. Bei den nicht calcinierten Xerogelen festgestellte Unterschiede verschwinden durch die Calcinierung.

Für eine Diskussion der Ergebnisse sei auf die in Abschnitt 4.2.5 (S. 43) bezüglich der calcinierten Aerogele gemachten Aussagen verwiesen. Zusammenfassend soll nur ge-

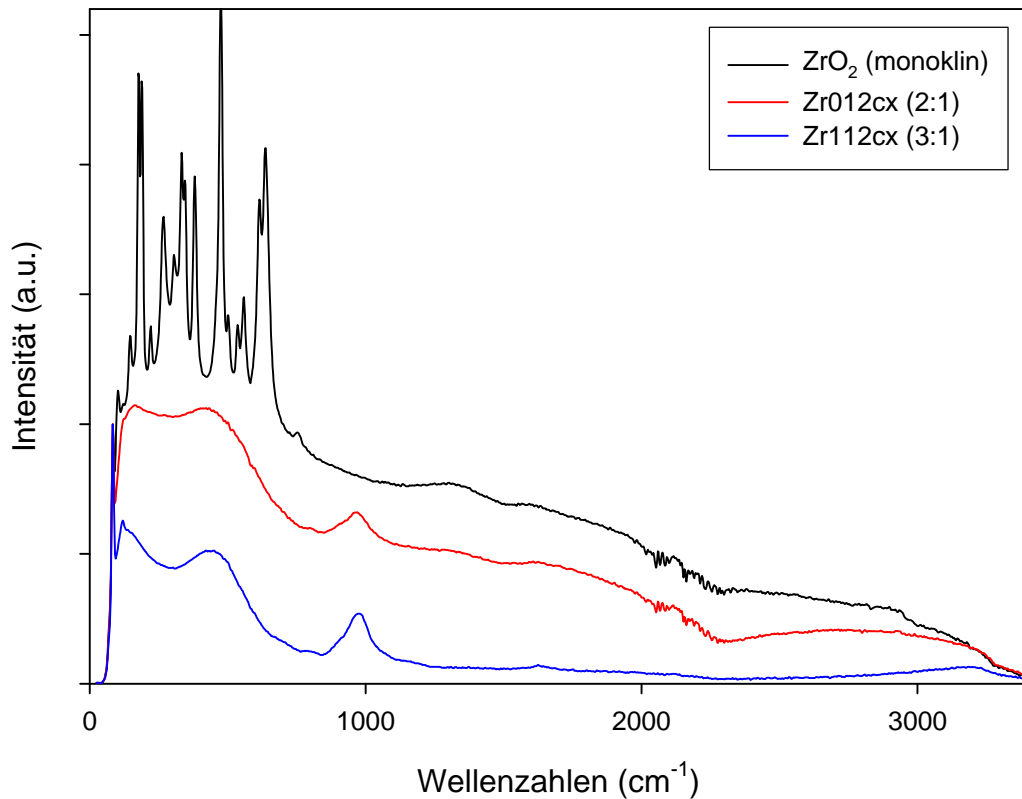
sagt werden, daß die EXAFS-Auswertung wieder für ein hochgradig amorphes System spricht. Es sind zwar Baddeleyit-Strukturen vorhanden, sie sind aber räumlich auf die Nahordnung um ein Zentralatom begrenzt. Ein Kristallisationsgrad, der über Nanokristallite in amorpher Umgebung hinausgeht, kann ausgeschlossen werden. Weder wurden Zr—O—Si-Gruppen, noch Strukturen des tetragonalen ZrO₂ gefunden.

Raman-Auswertung

Die Raman-Spektren der Verbindungen Zr012_cx (2:1) und Zr112_cx (3:1) sind in Abb. 31 (S. 55) zusammen mit ZrO₂ gezeigt. Beide weisen wieder eine Bande bei ungefähr 430 cm⁻¹ auf, charakteristisch für ein SiO₂-Netzwerk. Diese Banden sind deutlicher als für die calcinierten Aerogele. Ebenfalls zu erkennen ist die in Abschnitt 4.2.5 (S. 43) erwähnte Si—O—Zr-Bande, allerdings ist diese schärfer und etwas intensiver als bei den calcinierten Aerogelen. Diese Ergebnisse weisen zwar auf eine gegenüber den calcinierten Aerogelen erhöhte Zahl an Si—O—Zr-Gruppen hin, in den EXAFS-Spektren ist aber der Nachweis solcher Gruppen nicht möglich, weshalb die Gesamtzahl also weiterhin im Vergleich mit Zr—O—Zr-Strukturen gering sein muß. Die höhere Intensität der Si—O—Si-Bande zeigt ein gegenüber den Aerogelen stärker ausdifferenziertes SiO₂-Gitter. Es hat aber auf den amorphen Untergrund bis 600 cm⁻¹ keinen Einfluß. Dies ist eine mögliche Erklärung für den schärferen Peak bei 975 cm⁻¹, da mit sinkender Unordnung des Si—O-Gitter auch Si—O—Zr-Gruppen schärfer lokalisiert sind. Da weiterhin keine Banden für kristalline ZrO₂-Modifikationen zu erkennen sind, bleibt der zu beobachtende Teil der Zr—O-Strukturen von dieser Entwicklung unberührt.

Die Ergebnisse der EXAFS-Analyse stehen zusammenfassend auch hier mit denen der Raman-Spektren in Einklang und bestätigen das dort erhaltene Bild von amorphen Systemen.

Abb. 31 | Vergleich der Raman-Spektren (ohne Untergrundkorrektur) von Zr012_cx (2:1) und Zr112_cx (3:1) mit monoklinem ZrO₂.



4.2.7 XRD-Auswertung

Die gezeigten Spektren wurden von W. Rupp [44] aufgenommen und zeigen temperaturabhängige Messungen von Xerogelen der Zusammensetzung Zr011_cx (1:1) (Abb. 32, S. 56) und Zr012_cx (2:1) (Abb. 33, S. 57). Da die Spektren bei einer Calcinationstemperatur von 800°C nur amorphen Untergrund zeigen, die in dieser Arbeit untersuchten Proben aber bei 550°C präpariert wurden, ist auf eine weitergehende Untersuchung durch XRD verzichtet worden. Die gezeigten Diffraktogramme bestätigen die mittels Raman- und EXAFS-Spektroskopie gemachten Aussagen aber in der Hinsicht, daß keine Bragg-Peaks zu erkennen sind. Nanokristalline Materialien zeigen aber gewöhnlich eben solche Peaks [45] in gegenüber kristallinen Materialien verbreiteter Form. Nanokristalline Teilstrukturen in hauptsächlich amorpher Umgebung wei-

sen aber keine XRD-Signale auf. Gleiches gilt für vollständig amorphe Systeme. Beide Verhältnisse lassen sich anhand der XRD-Daten nicht unterscheiden, so daß auch mit der Hilfe von XRD keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Eindeutig feststellen läßt sich aber, daß keine Strukturen von kristallinem ZrO_2 erkennbar sind. Die ab Temperaturen von 900°C auftretenden Signale von tetragonalem Zirkoniumdioxid stehen nicht im Widerspruch zu den aus der EXAFS-Auswertung erhaltenen Ergebnissen, da gemäß Abschnitt 4.2.2 (S. 25) die tetragonale Modifikation ab ca. 1100°C thermodynamisch stabil ist.

Das sich ebenfalls bildende Zirkon weist Zr—O—Si -Bindungen auf. Die zuvor in den Raman-Spektren beobachteten Anzeichen für diese Gruppierungen sind also als Vorstufen zu dieser bei hohen Temperaturen endgültigen Form plausibel.

Abb. 32 | Diffraktogramme von ZrO_1Si_1 (1:1) bei verschiedenen Calciniertemperaturen (Strahlung $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 154,18 \text{ nm}$).

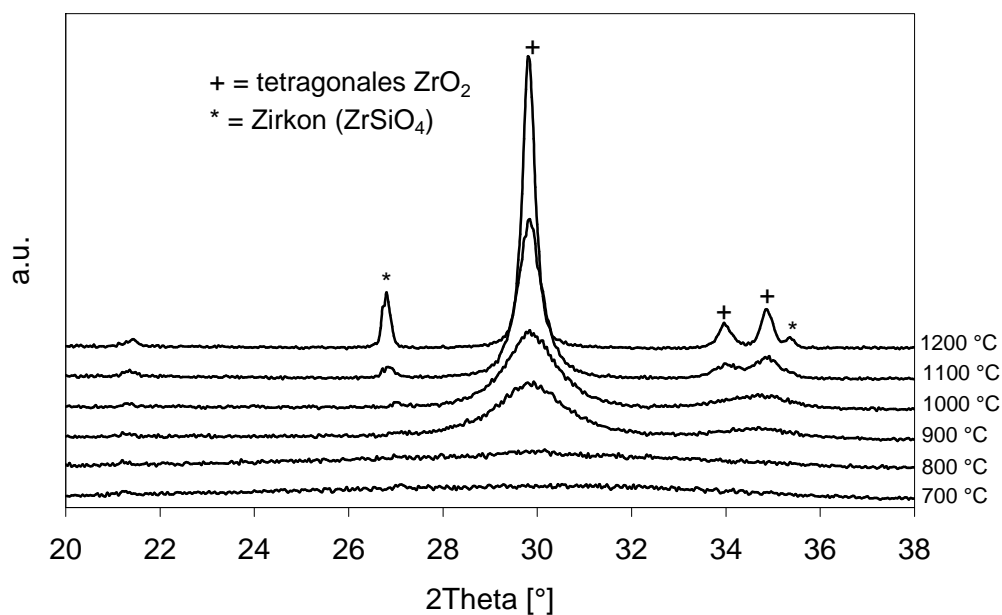
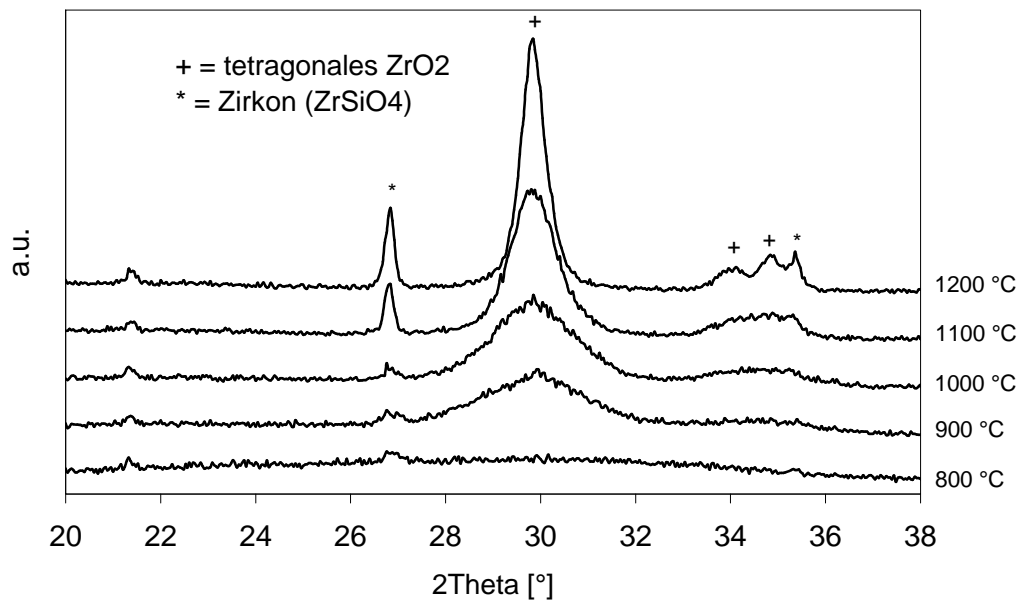


Abb. 33 | Diffraktogramme von Zr₀12_cx (2:1) bei verschiedenen Calciniertemperaturen (Strahlung Cu K_α, λ = 154,18 nm).



4.2.8 Zusammenfassung

Es wurden Si-Zr-Verbindungen in Form von Aero- und Xerogelen sowie deren calcinierte Derivate mittels EXAFS-Spektroskopie untersucht und die Ergebnisse durch Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung untermauert. Das Si:Zr-Verhältnis der Gelvorstufen bewegte sich im Bereich von 1:1 bis 4:1. Die nicht calcinierten Gele zeigen keinen nennenswerten Unterschied zwischen Aero- und Xerogelen. Beide weisen nur eine Sauerstoffschale auf, deren Koordinationszahl und Abstand dem Mittelwert der Sauerstoffschalen von monoklinem ZrO₂ entspricht. Die zusätzlich hohen DWF sprechen für die Ausbildung einer Vorstufe zu dieser Zirkoniumdioxidmodifikation. Die Verhältnisse in der Zr-Schale untermauern dieses Resultat. Der Abstand entspricht auch hier dem Mittelwert von monoklinem Zr-Oxid, die Koordinationszahlen sind jedoch stark verringert und ergeben zusammen mit einem hohen DWF das Bild eines stark amorphen Systems. Auch von der Ausbildung nanokristalliner Bereiche ist nicht auszugehen, da die Zr-Koordination mit der Si-Konzentration korreliert ist und somit rein statistisch erscheint. Für beide Gelarten können weder in der EXAFS-Analyse, noch in den Raman-Spektren Anzeichen für Zr—O—Si-Gruppen gefunden werden.

Einzigster Unterschied zwischen Aero- und Xerogelen ist ein besser ausgebildetes SiO_2 -Netzwerk bei den Xerogelen, ersichtlich aus raman-spektroskopischen Betrachtungen, die zusätzlich keine Charakteristika kristalliner ZrO_2 -Modifikationen zeigten. Trotz der offensichtlich noch vorhandenen organischen Reste sind also schon rein anorganische Teilstrukturen ausgebildet. Diese sind aber hoch amorph. Kristalline Bereiche sind in den nicht calcinierten Gelen nicht vorhanden.

Die calcinierten Gele unterschieden sich in zwei Punkten deutlich von ihren nicht calcinierten Vorstufen. Sie weisen erstens zwei separierbare Sauerstoffschalen auf, zweitens ist ihre Zirkoniumschale gegenüber der monoklinen ZrO_2 -Modifikation verkürzt. Die Abstände der O-Schalen stimmen wie die DWF sehr gut mit denen des monoklinen Zr-Oxids überein. Die verkürzten Zr-Abstände und der hohe DWF sowie die geringe Anzahl an Rückstreuern dieser Schale bei vorhandenen ZrO_2 -Strukturen in den Sauerstoffschalen sprechen für nanokristalline Bereiche. Unterstützt wird diese Vermutung durch den nicht mehr vorhandenen Einfluß der Vorstufenzusammensetzung. Ein eindeutiger Beweis dafür und gegen rein amorphe Strukturen kann aber mit EXAFS nicht erbracht werden. Die mit der Raman-Spektroskopie nachgewiesenen Zr—O—Si-Gruppen lassen viel eher auf eine Mischung beider Verhältnisse schließen, da nanokristalline ZrO_2 -Strukturen solche Gruppierungen nicht aufweisen. Die Existenz großer kristalliner Bereiche kann aber ausgeschlossen werden. Große Unterschiede zwischen calcinierten Aero- und Xerogelen gibt es nicht. Die Untersuchung der calcinierten Gele wurden mittels Röntgenbeugung abgerundet, die Ergebnisse bestätigen die gemachten Aussagen, konnten aber ebenfalls keine endgültige Klarheit bringen.

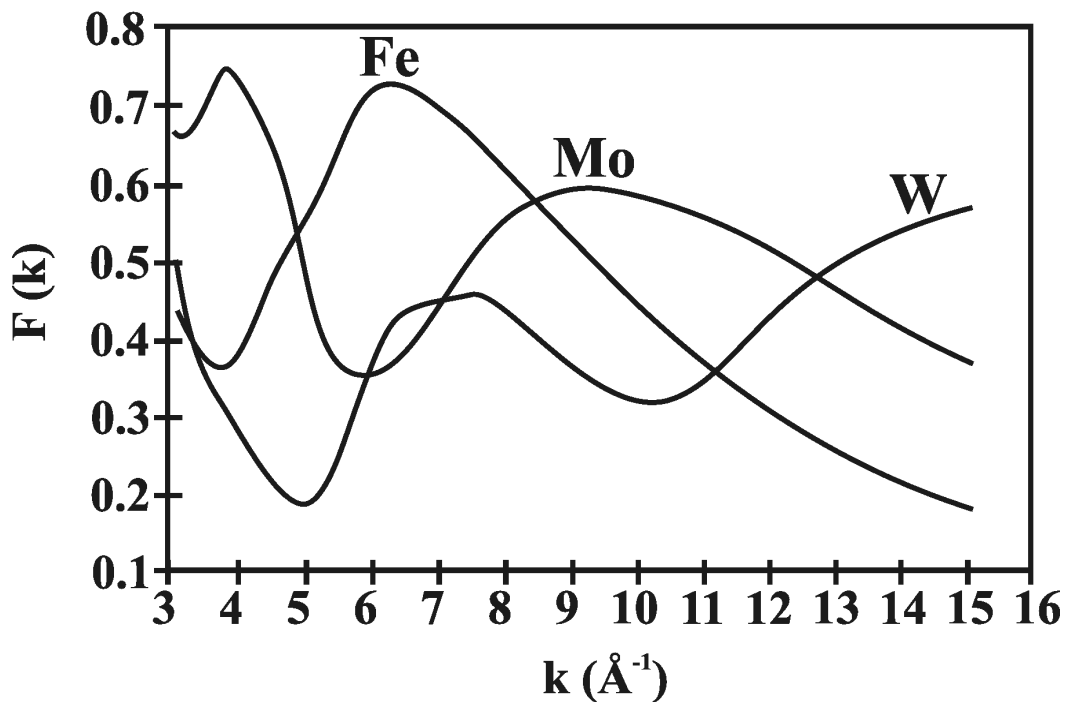
4.3 Wolfram-Verbindungen

Die untersuchten Proben dieses Abschnitts sind Wolframoxidverbindungen. Sie wurden analog zu den Zirkoniumverbindungen hergestellt. Entsprechend variiert das Si:W-Verhältnis auch von 1:1 bis 4:1. Die einzige untersuchte Referenzverbindung ist hier jedoch WO_3 . Alle anderen Referenzdaten wurden der Literatur entnommen.

4.3.1 Besonderheiten der EXAFS-Auswertung

Wolfram ist als Element der sechsten Periode ein schwerer Rückstreuer. Interessanterweise repräsentiert es aber eine Verletzung des allgemeinen Prinzips der EXAFS-Spektroskopie, nach dem schwere Elemente stärkere Rückstreuer sind als leichte. In der Amplitudenfunktion von Wolfram finden sich zwei Minima bei 5 und 10 \AA^{-1} [46, 47]. Die Folge ist ein Informationsverlust, der, falls möglich, durch Ausdehnung des betrachteten k -Bereichs auf Werte größer 15 \AA^{-1} und Minimierung des DWF durch Tieftemperaturexperimente ausgeglichen werden kann. In Abb. 34 (S. 60) ist die Amplitudenfunktion von Wolfram zusammen mit den entsprechenden Funktionen von Eisen und Molybdän gezeigt [47]. Ihr Funktionswert ist für k kleiner 5 \AA^{-1} sehr gering und steigt erst ab 10 \AA^{-1} steil an. Reflexion an W-Rückstreuern gewinnt deshalb erst ab k -Werten größer als 10 \AA^{-1} an Bedeutung. Die Amplitudenfunktion von W ist, wie gezeigt, über weite Bereiche kleiner als die des weitaus leichteren Elements Eisen.

Abb. 34 | Theoretische Amplitudenfunktion von Wolfram-, Eisen- und Molybdän-Rückstreuern in Abhängigkeit von der Wellenzahl k [47].



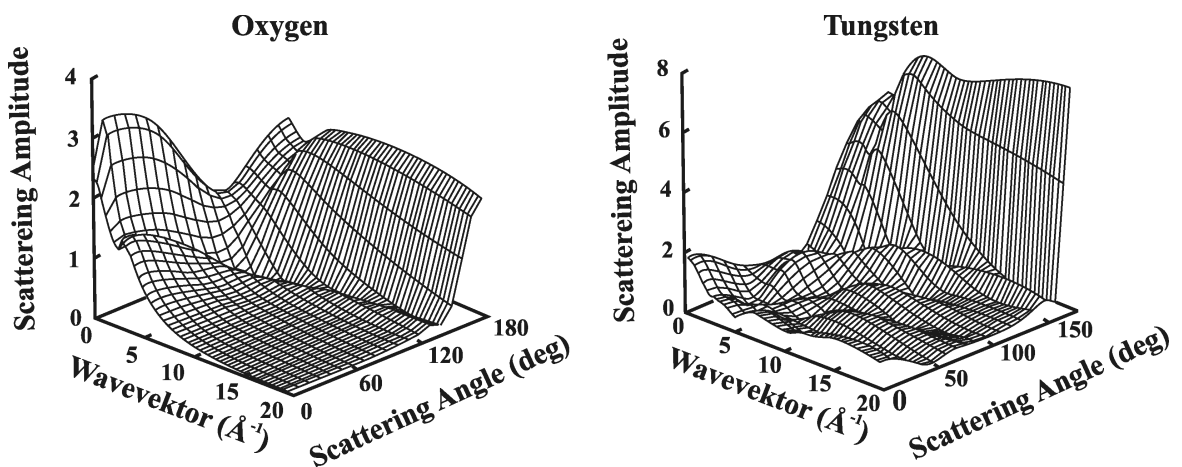
Aufgrund dieser Verhältnisse gestaltet sich die korrekte Bestimmung der Anzahl von Wolfram-Rückstreuern schwierig. Um Fehler bei der Angabe der W-Koordination zu minimieren, muß der verwendete k -Bereich bei der Auswertung so groß wie möglich gewählt werden, ohne dabei Fehler durch bei großen k -Werten auftretendes Rauschen zu provozieren.

Während sich die Eigenschaft von Wolfram als "schwacher" Rückstreuer in allen Verbindungen dieses Elements auswirkt, betrifft die zweite Besonderheit oxidische Wolfram-Systeme. In ihnen findet man den in Abschnitt 2.4.1 (S. 10) erwähnten focusing-effect. Dieser soll am Beispiel von WO_3 genauer erläutert werden [48]. Es weist wie viele andere Metalloxide lineare Atomketten auf. Sie bewirken das Auftreten von zwei Mehrfachstreuungs-Signalen (MS):

- (1) Am Anfang des EXAFS-Spektrums. Es wird in der ersten Koordinationsschale durch $O—W_a—O$ -Ketten verursacht, wobei W_a das Absorberatom ist.
- (2) Im Bereich höherer Energien, das in $W_a—O—W$ -Ketten erzeugt wird.

Die so erzeugten MS-Signale sind intensiver als andere, da die mittleren Atome der Ketten die Amplitude der vorwärts gestreuten Welle signifikant vergrößern. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 35 die atomaren Streuamplituden von Sauerstoff bzw. Wolfram in Abhängigkeit vom Wellenvektor und Winkel der gestreuten Welle dargestellt. Die zur Berechnung herangezogenen Abstände betragen 1.9 \AA für Sauerstoff und 3.8 \AA für Wolfram, entsprechend typischer Abstände für WO_{3-x} -Verbindungen.

Abb. 35 | Winkelabhängigkeit der atomaren Streuamplituden von Sauerstoff und Wolfram. $\theta = 0^\circ$ entspricht der Rückstreuung, $\theta = 180^\circ$ der Vorwärtsstreuung [48].



Der Ursprung des focusing-effects wird schnell aus der großen Differenz zwischen Rück- und Vorwärtsstreuung ersichtlich, speziell bei großen Energien. Beachtet man außerdem, daß die EXAFS-Amplitude vom Produkt der atomaren Streuamplituden abhängt, wird daraus klar, warum die MS-Signale (1) und (2) in unterschiedlichen Energie-Bereichen auftreten.

- (1) Der zugrunde liegende Streupfad ist $W_a \rightarrow O \rightarrow W_a \rightarrow O \rightarrow W_a$, er enthält also für den Fall $\theta = 180^\circ$ zweimal die Sauerstoff-Rückstreuamplitude und einmal die Wolfram-Vorwärtsstreuamplitude. Deren Produkt fällt mit steigender Energie.
- (2) Hier ist der Streupfad $W_a \rightarrow O \rightarrow W \rightarrow O \rightarrow W_a$. Das Produkt der atomaren Amplituden enthält also zwei Vorwärtsstreuungen an Sauerstoff und eine Rückstreuamplitude von Wolfram für $\theta = 180^\circ$. Es führt zu einem Anstieg der Gesamtamplitude bei hohen Energien.

Da bei hohen Energien die EXAFS-Amplitude zudem noch durch den in Abschnitt 2.3 (S. 6) eingeführten Exponentialterm und damit dem Debye-Waller-Faktor beeinflusst wird, führt eine Kombination von variablen W—O—W-Winkeln und Grad der Unordnung zu Veränderungen der EXAFS bei hohen Energien. Diese erscheinen in der Fouriertransformation als zusätzlicher Peak im Abstand des halben Streupfades.

In der praktischen Datenanalyse ist deshalb folgendes zu beachten: nachdem das MS-Signal als solches durch Vergleich mit entsprechenden Referenzen identifiziert wurde, muß es in der Anpassung aber als "physikalischer Rückstreuer" behandelt werden. Wird keine zusätzliche MS-Schale zur Berechnung herangezogen, führt dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse für die tatsächlichen Rückstreuer, da die zur Verfügung stehenden Parameter zur Anpassung der Mehrfachstreuung verwendet werden.

Diese Vorgehensweise ist nicht nötig, wenn die Struktur der zu untersuchenden Substanz genau bekannt ist. In diesem Fall stehen Programme zur Verfügung, die eine nahezu exakte Berechnung von MS-Effekten zulassen (siehe Abschnitt 2.4.1, S. 10).

4.3.2 Referenz-Verbindung WO_3 und andere Literaturwerte

Trotz der einfachen Stöchiometrie weist Wolframtrioxid eine große Vielfalt an Strukturen auf. Bei Raumtemperatur ist laut Literatur [49] oberhalb von 17°C die monokline Form, unterhalb die trikline Modifikation stabil. *Woodward et al.* [50] wiesen jedoch durch Neutronenbeugungsexperimente nach, daß es sich bei der genannten Temperatur von 17°C nicht um eine thermodynamische Gleichgewichtstemperatur handelt. Diese liegt nach Ergebnissen von Neutronenbeugungsdaten oberhalb von 25°C . Unterhalb ist die trikline Modifikation die thermodynamisch stabile Form. Sie

wurde auch hier als Referenz verwendet. Die Phasenreinheit wurde mittels Röntgenbeugung bestätigt.

Die Struktur von triklinem WO_3 enthält vier kristallographische Zentren und ist entsprechend kompliziert [50]. Die gemittelten Strukturdaten sind in Tab. 9 angegeben. Die Mittelung wurde sowohl über zwei als auch drei Sauerstoffschalen durchgeführt, um der folgenden EXAFS-Analyse angepaßte Vergleichsdaten zu erhalten.

Tab. 9 | Strukturdaten von triklinem WO_3 nach [50].

Verbindung	Atom(x)-Atom(x)	Koordinationszahl	Abstand [Å]
WO_3 (2O-Schalen)	W-O1	3.3	1.80
	W-O2	2.8	2.08
	W-W	6.0	3.78
WO_3 (3 O-Schalen)	W-O1	3.3	1.80
	W-O2	1.5	2.01
	W-O3	1.3	2.17
	W-W	6.0	3.78

Der Vollständigkeit halber sollen in diesem Zusammenhang noch kurz die Literaturwerte der Strukturdaten von kristallinem WO_2 angegeben werden. Diese Verbindung spielt aber in der vorliegenden Arbeit nur eine sehr untergeordnete Rolle. Sie wird in der folgenden Auswertung nur dazu dienen, bestimmte Strukturen gemischter Oxide auszuschließen. Die gemittelten Abstände und Koordinationszahlen sind wie folgt in Tab. 10 angegeben [51].

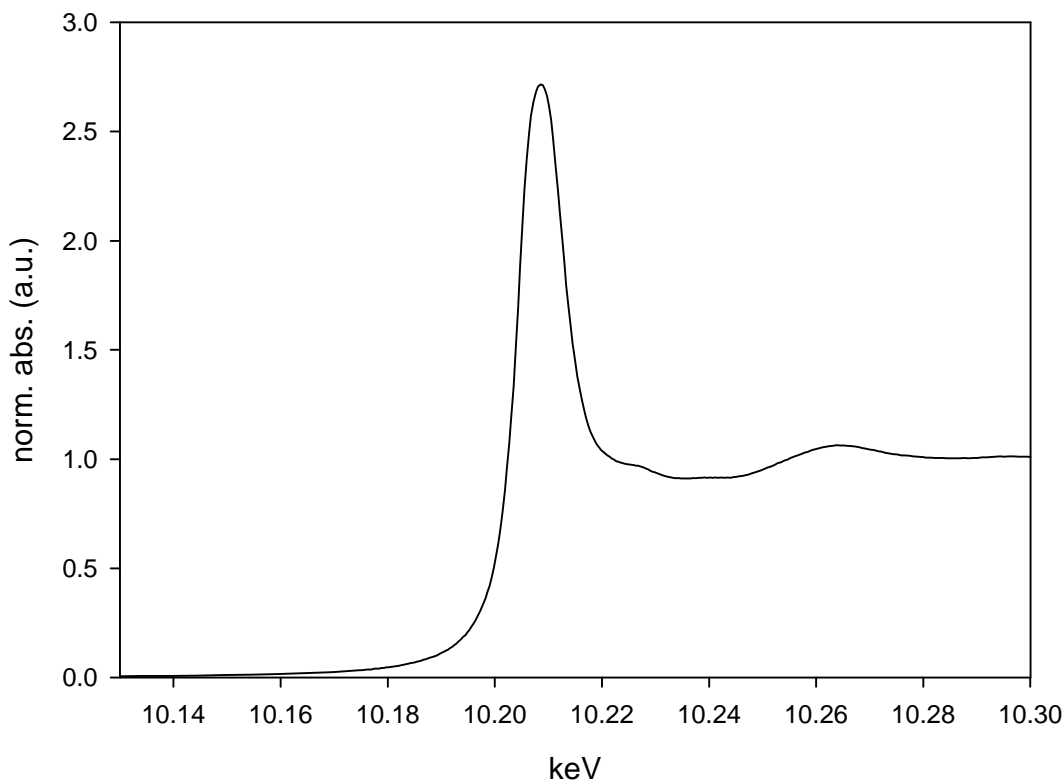
Tab. 10 | Gemittelte Strukturparameter von WO_2 nach [51].

Verbindung	Atom(x)-Atom(x)	Koordinationszahl	Abstand [Å]
WO_2	W-O1	6.0	2.02
	W-W1	2.0	2.79
	W-O2	4.0	3.35
	W-W2	8.0	3.73

EXAFS-Auswertung

In Abb. 36 ist das XANES-Spektrum von triklinem WO_3 gezeigt.

Abb. 36 | Absorptionsspektrum (XANES-Bereich) von triklinem WO_3 .

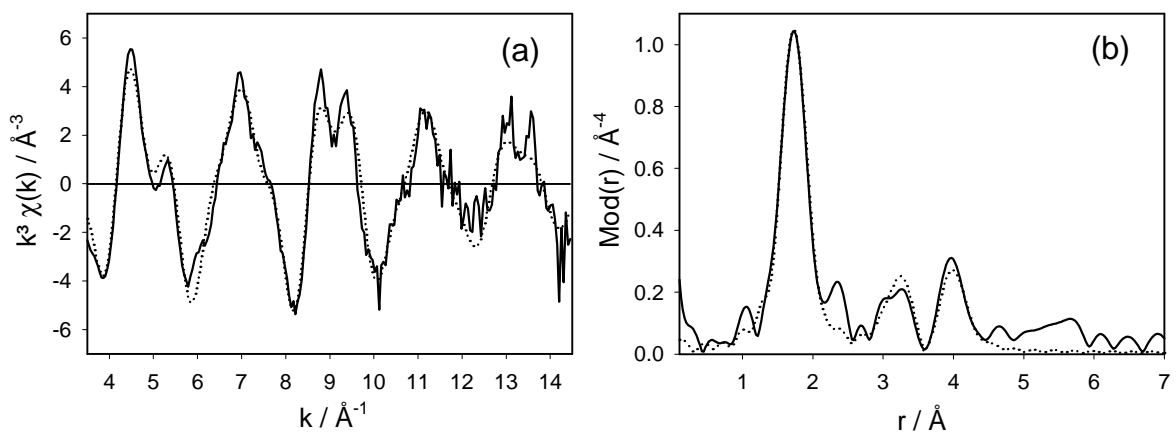


Die Amplitude der White-Line, das heißt das erste Maximum nach der Kante, beträgt für diese Referenzverbindung 2.72 a.u. Sie ist ein Maß für den Grad der Symmetriestörung des WO_6 -Oktaeders [52]. Außerdem reflektiert sie die Dichte der unbesetzten 5d-Zustände. In triklinem W(VI)-Oxid weist die Koordinationsgeometrie am Wolfram nur geringe Abweichungen vom Oktaeder der idealen ReO_3 -Struktur auf. Diese kommt durch eine leichte Verdrehung der eckenverknüpften Oktaeder zustande. Der XANES-Bereich WO_3 -ähnlicher Systeme ist dann auch bis auf eine von der Störung der Oktaedersymmetrie abhängige White-Line-Intensität identisch. Weiter ist mit einer zunehmenden Abweichung von der O_h -Symmetrie eine geringere Packungsdichte verbunden, die sich in einer erhöhten mittleren freien Weglänge des Photoelektrons nie-

derschlägt. Da diese ebenfalls Einfluß auf die Amplitude der White-Line hat, ist sie umgekehrt ein Maß für die Packungsdichte des Systems.

Ein interessantes Detail stellt die Aussage von *Studer et al.* [53] dar, nach der die Kantenlage der Absorptionsspektren von Wolfram-Verbindungen nahezu unabhängig vom Oxidationszustand des Zentralatoms ist. Sie verschiebt sich bei einem Oxidationsstufenwechsel von ± 0 nach $+6$ nur geringfügig um 2 eV. Damit scheidet eine Analyse der Kantenlage zur Bestimmung der Oxidationsstufen aus. Sie wäre vor allem zur Identifizierung von nicht-stöchiometrischen Verbindungen von Bedeutung. In Abb. 37 ist die EXAFS-Funktion und ihre Fouriertransformierte dargestellt.

Abb. 37 | Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretische (gepunktete Linie) $k^3 \cdot \chi(k)$ Funktion (a) und ihre Fouriertransformierte (b) von triklinem WO_3 .



Die dargestellte theoretische Funktion entspricht der Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen. Nicht gezeigt ist die Anpassung mit drei Sauerstoffschalen. Diese wurde mit den konstant gehaltenen gemittelten Koordinationszahlen der kristallographischen Analyse durchgeführt, während die Abstände und DWF iteriert wurden. Die so erhaltenen iterierten Strukturparameter für die Wolfram-Schale und die Mehrfachstreuungs-Schale (W-O_{MS}) wurden in einer zweiten Anpassung konstant gehalten, während die Parameter der Sauerstoffschalen iteriert wurden. Dabei konnten nur zwei Schalen angepaßt werden, eine dritte ergab keine sinnvollen Ergebnisse. Die einzelnen Anpassungen sind in Tab. 11 (S. 66) zusammengefaßt. Der Vollständigkeit halber wurde

auch eine Anpassung mit nur einer Sauerstoffschale durchgeführt, die aber aufgrund des signifikant schlechteren Fit-Index nur für spätere Vergleiche Relevanz besitzt.

Tab. 11 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung von triklinem WO_3 mit einer, zwei und drei Sauerstoffschalen. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å^{-1}] E ₀ [keV]
WO_3 (3 O-Schalen)	W-O1	3.3	1.78	0.063	24.01	3.2 – 14.5 16.01
	W-O2	1.5	2.00	0.045		
	W-O3	1.3	2.16	0.045		
	W-O _{MS}	6.1	3.33	0.092		
	W-W	6.8	3.79	0.109		
WO_3 (2 O-Schalen)	W-O1	2.7	1.78	0.055	27.61	3.2 – 14.5 16.71
	W-O2	1.8	2.06	0.105		
	W-O _{MS}	6.1	3.33	0.092		
	W-W	6.8	3.79	0.109		
WO_3 (1 O-Schale)	W-O1	2.1	1.77	0.045	34.44	3.2 – 14.5 17.57
	W-O _{MS}	6.1	3.33	0.092		
	W-W	6.8	3.79	0.109		

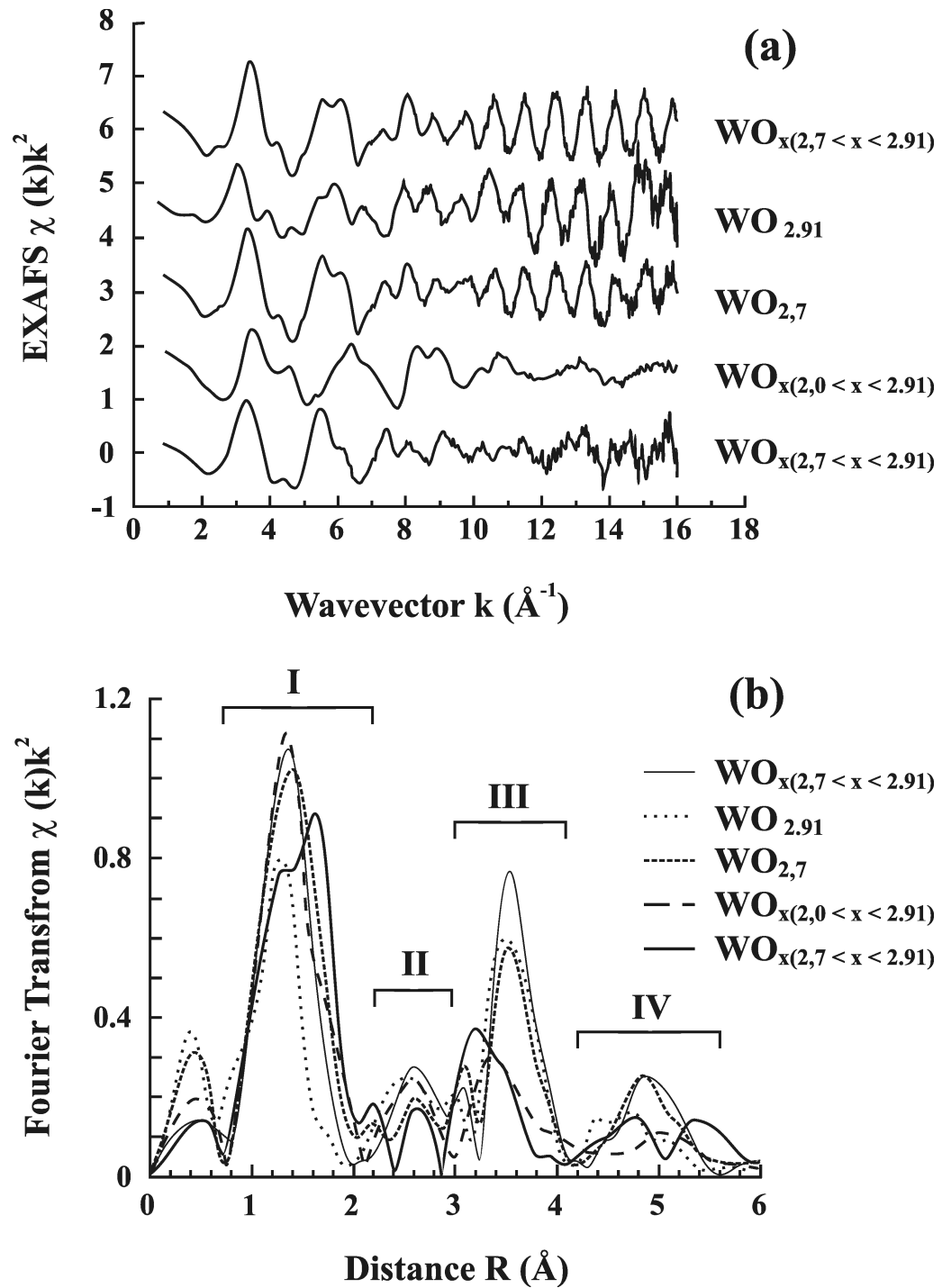
Die Anpassung mit Strukturparametern anderer WO_3 -Modifikationen ergab keine befriedigenden Ergebnisse, die durch XRD als triklin identifizierte Modifikation wurde damit durch EXAFS-Spektroskopie (3 O-Schalen) bestätigt.

Die erhaltenen Ergebnisse für die Anpassung mit drei Schalen stimmen gut mit den gemittelten Daten der Röntgenbeugungsanalyse überein. Bei der Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen fällt auf, daß die iterierte Koordinationszahl der jetzt zusammenfallenden O-Schalen zwei und drei zu klein ist. Dies ist eine Folge des sehr hohen DWF, der durch die große Bandbreite der O-Abstände in dieser Schale zustande kommt. Der geringe Unterschied der Fit-Indices zwischen zwei und drei Schalen legt jedoch eine Anpassung mit nur zwei Schalen nahe, um Fehler durch eine zu große Anzahl an variablen Parametern zu vermeiden. Zusätzlich stimmen die erhaltenen Abstände gut mit den gemittelten Kristalldaten und vorhandener Literatur [54] überein. Um bei den unten untersuchten unbekanntesten Substanzen möglichst genaue Kenntnis der Struktur zu erhalten, ohne die Vergleichbarkeit mit der WO_3 -Referenz aufzugeben, ist der Fehler der zu geringen Koordination in Kauf zu nehmen, zumal die Spektren der untersuchten Wolfram-Systeme im Gegensatz zu den Zr-Systemen größere Unterschiede zur Referenz aufweisen und so ein Festsetzen der Koordinationszahlen auf Referenzwerte nicht

unbedenklich ist. Die Abweichung von 25 % auf die tatsächliche Koordinationszahl muß aber bei der folgenden Auswertung gegebenenfalls auf die zu untersuchenden Substanzen extrapoliert werden.

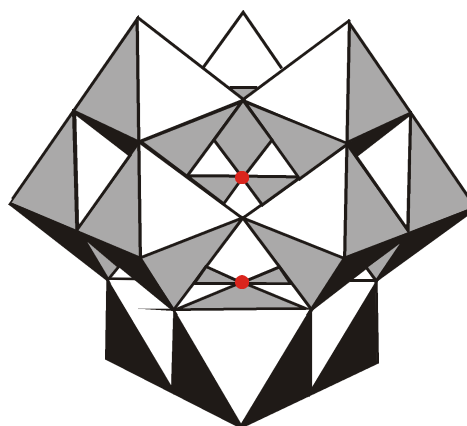
Das in Abschnitt 4.3.2 (S. 62) erwähnte Signal der Mehrfachstreuung ist deutlich bei 3.33 \AA zu erkennen. In den kantenverknüpften WO_6 -Oktaedern von stöchiometrischem WO_3 liegen die W—O—W-Winkel in allen Richtungen bei 168° und 180° . Nichtstöchiometrische WO_{3-x} -Verbindungen weisen nicht dieses isotrope Verhalten auf. Die W—O—W-Winkel bewegen sich hier zwischen 150° und 170° . In Richtung der c-Achse liegt er jedoch bei annähernd 180° , weshalb es in dieser Richtung zu einer starken Mehrfachstreuung kommt, die sich in einer Verstärkung des EXAFS-Signals bei hohen Energien auswirkt [48]. In Summe bedeutet dies, daß die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung nicht mit der Intensität des MS-Peaks korreliert ist. Abb. 38 (S. 68) zeigt die $\chi(k)$ -Funktion sowie die Fouriertransformierte von Wolfram-Defektoxyden im Vergleich mit WO_3 . Die Abweichung der Parameter für den MS-Peak von denen für WO_3 läßt damit nicht automatisch einen Schluß auf die Zusammensetzung zu, der Vergleich mit Referenzspektren ist unerlässlich.

Abb. 38 | $k^2\chi(k)$ -Funktion von verschiedenen WO_{3-x} -Verbindungen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) [48].



Eine weitere Möglichkeit, um angenähert WO_3 -Stöchiometrie zu erhalten stellen Isopolywolframate der Form $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ dar. Sie besitzen eine Keggin-Struktur, die in Abb. 39 dargestellt ist [55].

Abb. 39 | Anschauliche Darstellung des Keggin-Clusters [55].



In ihr bilden zwölf WO_6 -Oktaeder je vier Cluster durch Kantenverknüpfung von je drei Oktaedern. Diese vier Cluster formen durch Eckenverknüpfung einen großen Cluster, in dessen Zentrum sich ein SiO_4 -Tetraeder befindet. Die Oktaeder zeigen eine leichte Abweichung von der Idealsymmetrie. Die typischen EXAFS-Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12 | EXAFS-Daten von $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Verbindungen [56].

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index
$[\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	W-O1	1.0	1.71	0.067	28.9
	W-O2	4.0	1.90	0.077	
	W-W1	2.0	3.40	0.074	
	W-W2	2.0	3.68	0.074	

Der Vergleich mit dem 2-Sauerstoffschalen-Modell von WO_3 zeigt einen gering verkürzten Abstand der ersten Sauerstoffschale, aber einen stark verkürzten der zweiten Schale. Die Koordinationszahlen der O-Schalen zeigen ein entgegengesetztes Verhalten zu WO_3 . Die erste Schale besitzt hier weniger Rückstreuer als die zweite. Das Verhalten der Wolfram-Schalen unterscheidet sich stark von WO_3 . Beide besitzen einen kleineren Abstand und nur zwei Rückstreuer. Prinzipiell sollte also anhand des Verhaltens der Koordinationszahlen sowie der Abstände der einzelnen Schalen eine Identifizierung von Keggin-Strukturen unter WO_3 -Anteilen möglich sein, wenn die Konzentration dieser Cluster einen kritischen Wert nicht unterschreitet. Eine weitere Möglichkeit zu ihrer Erkennung liefert die Raman-Spektroskopie (s. unten).

Raman-Auswertung

Entsprechend [54] finden sich für WO_3 Raman-aktive Banden bei folgenden Werten:

34 cm^{-1} , 44 cm^{-1} , 61 cm^{-1} , 71 cm^{-1} , 93 cm^{-1} : Gittermoden

134 cm^{-1} , 187 cm^{-1} , 218 cm^{-1} : W—O—W-Streckschwingungen

273 cm^{-1} : O—W—O-Deformationsschwingung

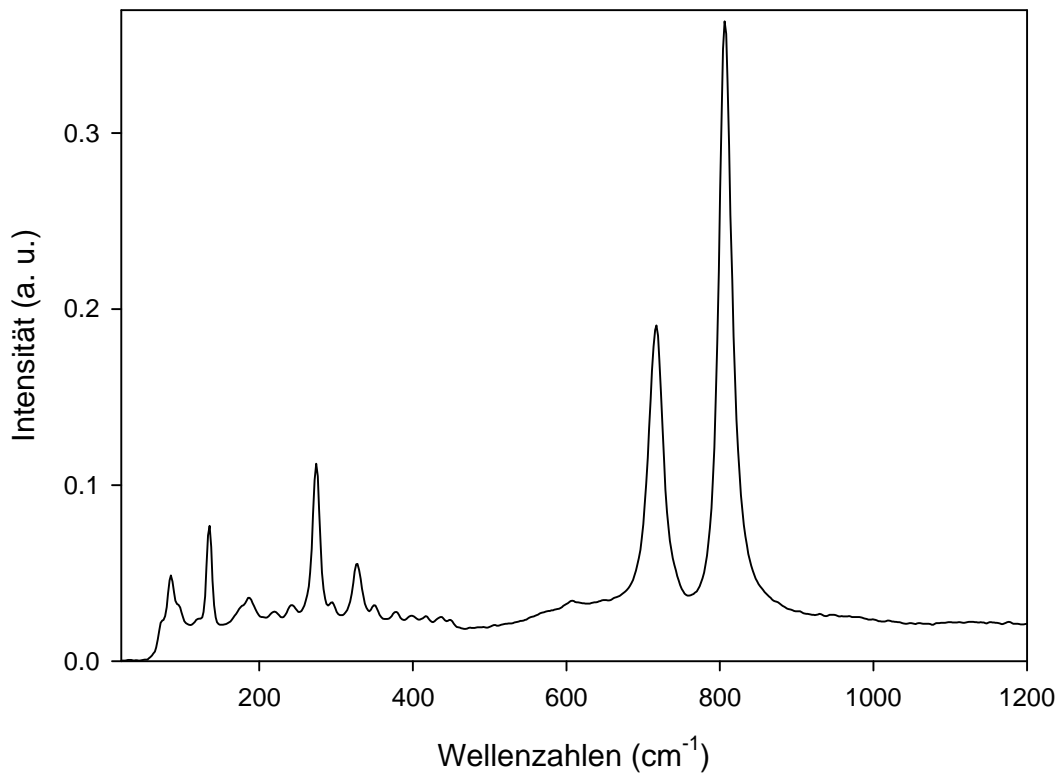
715 cm^{-1} : O—W—O-Sreckschwingung

807 cm^{-1} : W—O-Sreckschwingung

Abb. 40 (S. 71) zeigt das Raman-Spektrum des gemessenen triklinen WO_3 . Folgende Banden sind zu erkennen:

86 cm^{-1} , 134 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 273 cm^{-1} , 327 cm^{-1} , 716 cm^{-1} , 807 cm^{-1}

Die Bande bei 327 cm^{-1} ist als einzige nicht charakteristisch für WO_3 . Sie ist laut [57] einer W—OH₂-Sreckschwingung zuzuordnen. Die Referenzverbindung enthält also geringe Wasserspuren.

Abb. 40 | Raman-Spektrum von triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).

Das Spektrum weist kaum amorphen Untergrund auf, eine Untergrundkorrektur wurde wie bei ZrO_2 nicht vorgenommen.

Die Raman-Spektren der oben erwähnten Keggin-Verbindung zeigen für phasenreine Substanzen einen scharfen Peak bei 995 cm^{-1} . Dieser korrespondiert mit der W=O -Streckschwingung. Mit zunehmender Zerstörung von Keggin-Clustern zugunsten einer kristallinen WO_3 -Form verschiebt sich dieser Peak unter zusätzlicher Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen [58].

4.3.3 Aerogele

Folgende nicht calcinierte Aerogele wurden untersucht:

W011_a (1:1)

W012_a (2:1)

W111_a (2:1)

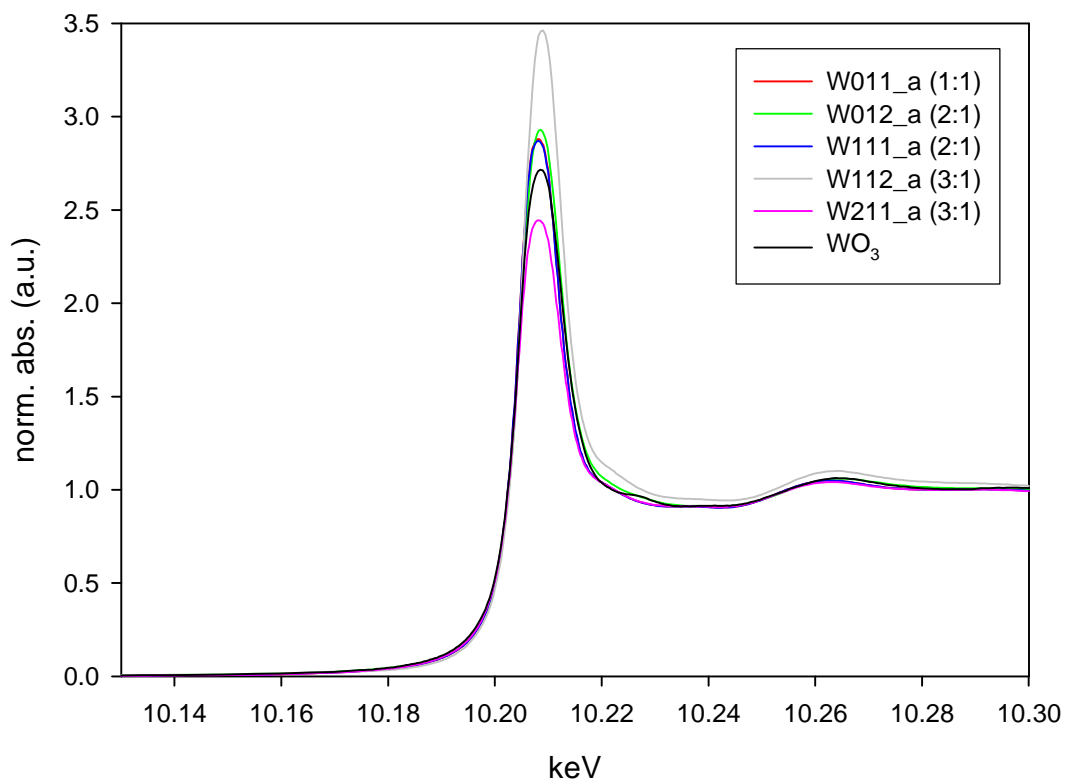
W112_a (3:1)

W211_a (3:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 41 zeigt die Absorptionsspektren der Aerogele im Vergleich.

Abb. 41 | $\mu(E)$ -Spektren (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Aerogele.



Bis auf die Amplitude der White-Line zeigen alle Spektren den selben Kurvenverlauf im XANES-Bereich. In Tabelle 13 sind die einzelnen Amplituden der White-Line Aufgeführt.

Tab. 13 | White-Line-Amplituden der nicht calcinierten Aerogele.

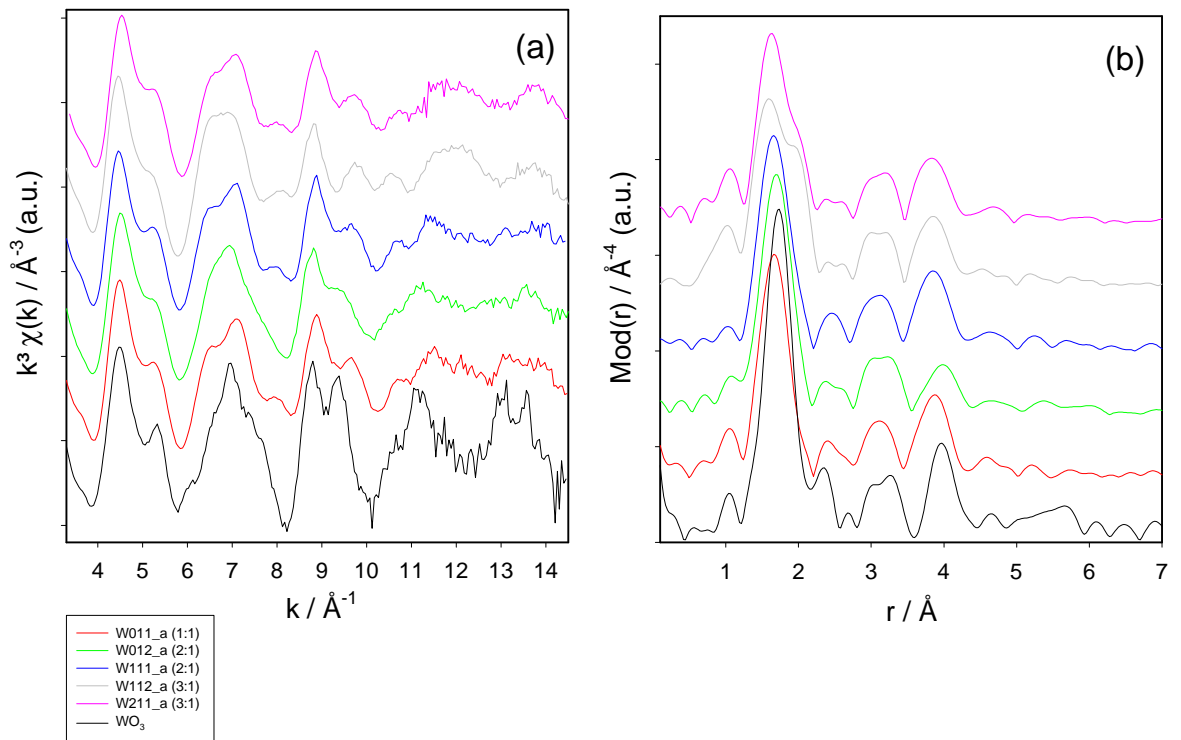
Verbindung	White-Line-Amplitude (a.u.)
W011_a (1:1)	2.88
W012_a (2:1)	2.93
W111_a (2:1)	2.87
W112_a (3:1)	3.46
W211_a (3:1)	2.45
WO ₃	2.72

Der Metallgehalt war bei allen untersuchten Proben nahezu identisch. Deshalb können die XANES-Spektren bzw. die White-Line-Amplituden, ohne einen Fehler zu begehen, in drei Gruppen eingeteilt werden. W211_a (3:1) zeigt eine deutlich kleinere Amplitude als WO₃, eine quasi identische Amplitude wie dieses zeigen W011_a (1:1), W012_a (2:1) und W111_a (2:1). Eine signifikant intensivere White-Line zeigt W112_a (3:1).

In Abb. 42 (S. 74) sind die EXAFS-Funktionen und ihre Fouriertransformierten im Vergleich mit triklinem WO₃ dargestellt. Tab. 14 (S. 75) faßt die Ergebnisse der theoretischen Anpassungen zusammen. Die Parameter wurden wie folgt erhalten: in Vorversuchen wurden die Parameter der W-Schale ermittelt, indem die Anzahl der Rückstreuer in den Sauerstoffschalen auf die gemittelten Werte (3 O-Schalen) der WO₃-Referenz gesetzt wurden. Diese Werte der jeweiligen W-Schale wurde im nächsten Versuch konstant gehalten, während Anpassungen mit einer und zwei Sauerstoffschalen durchgeführt wurden, in denen alle Parameter iteriert wurden. Die Werte des MS-Peaks wurden ebenfalls bis auf den DWF bei Werten der WO₃-Referenz konstant gehalten. Damit wurde ein weiterer Vergleichspunkt der untersuchten Proben mit WO₃ erhalten, der jedoch nach dem oben Gesagten nicht unkritisch zu bewerten ist. Die Entscheidung für

die endgültige Anpassung mit einer oder zwei Sauerstoffschalen wurde anhand der Form des Sauerstoffpeaks in der Fouriertransformierten und durch Vergleich der jeweiligen Fit-Indices getroffen. Diese müssen bei Hinzunahme einer weiteren Schale um mindestens 10 % kleiner werden, um diese Schale zu rechtfertigen. Eine dritte Sauerstoffschale konnte in keinem Fall angepaßt werden.

Abb. 42 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Aerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich im Anhang B.



Tab. 14 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung nicht calcinierter Aerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
W011_a (1:1)	W-O1 W-O _{MS} W-W	2.8 5.9 5.1	1.78 3.34 3.73	0.080 0.120 0.109	38.82	3.2 – 14.5 19.02
W012_a (2:1)	W-O1 W-O _{MS} W-W	3.0 5.9 3.8	1.78 3.34 3.79	0.087 0.120 0.109	28.68	3.2 – 14.5 17.64
W111_a (2:1)	W-O1 W-O _{MS} W-W	2.7 5.9 5.0	1.78 3.34 3.73	0.089 0.120 0.109	39.46	3.2 – 14.5 19.32
W112_a (3:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	2.6 0.7 5.9 4.2	1.78 1.93 3.34 3.73	0.077 0.022 0.120 0.109	44.07	3.2 – 14.5 17.47
W211_a (3:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	1.4 1.5 5.9 4.0	1.73 1.88 3.34 3.74	0.050 0.059 0.118 0.109	40.08	3.2 – 14.5 19.44

Die aus dem Vergleich der White-Line-Amplituden erhaltene Gruppierung findet sich auch in den Ergebnissen der EXAFS-Analyse wieder. Nur die Proben W112_a (3:1) und W211_a (3:1) zeigen zwei separierbare Sauerstoffschalen. Während die zweite Schale bei W112_a in der Fouriertransformierten deutlich abgesetzt ist, ist sie bei W211_a nur stark verbreitert. Allen $\chi(k)$ -Spektren gemeinsam ist eine von WO₃ deutlich verschieden Form. In der Gruppe W011_a, W012_a, W111_a zeigt W012_a als einzige Substanz schon einen gegenüber WO₃ nahezu identischen W—W-Abstand bei halbiertes Anzahl der Rückstreuer. Die W—W-Abstände der beiden anderen Verbindungen sind gegenüber Wolframtrioxid etwas verkürzt, während die Anzahl der Rückstreuer im Rahmen der Fehlertoleranz der Koordinationszahl in WO₃ sehr nahe kommt. Die Sauerstoffschale ist bei allen drei Verbindungen praktisch identisch, der Abstand von 1.78 Å ist geringer als der gemittelte Abstand der beiden iterierten O-Schalen in WO₃. Zieht man jedoch die Ergebnisse für WO₃ bei der Anpassung von nur einer Schale in Betracht, so stimmen die erhaltenen Abstände gut mit WO₃ überein. W112_a zeigt im Vergleich mit WO₃ ebenfalls einen leicht verkürzten Wolfram-Abstand und eine um 30 % geringere Anzahl an Rückstreuern. Demgegenüber sind der Abstand und die Anzahl der Rückstreuer in der ersten Sauerstoffschale identisch

mit W(VI)-Oxid, was auf die zweite O-Schale nicht zutrifft. Hier ist die Anzahl der Rückstreuer sehr gering, was zwar mit dem minimalen DWF zusammenhängt, aber dennoch ist ein großer Unterschied zum kristallinen Oxid nicht von der Hand zu weisen. Die Probe W211_a unterscheidet sich im Verhalten der O-Schalen von W112_a. Beide Sauerstoffschalen haben hier etwa identische Koordinationszahlen. Die Abstände entsprechen mehr denjenigen einer Keggin-Struktur. Sie sind aber etwas in Richtung des Mittelwertes der ersten Sauerstoffschale von WO_3 verschoben. Der Abstand der Wolfram-Schale ist wiederum kleiner als in WO_3 . Er entspricht wie bei den Verbindungen W011_a, W111_a und W112_a einem Mittelwert aus dem Abstand der zweiten W-Schale in den Keggin-Clustern und WO_3 . Diese Verbindungen müssen somit über Keggin-Strukturen verfügen. Dies obwohl die beiden ersten nur eine Sauerstoffschale im mittleren Abstand der ersten WO_3 -Schale besitzen. Die Keggin-Strukturen sind aber aufgrund der schon vorhandenen WO_3 -Strukturen zum Teil zerstört, wie die schon ausgebildete WO_3 -analoge W-Schale in W012_a zeigt. Der große DWF deutet aber auf eine breite statische Verteilung hin, die für eine Mischung zweier Strukturen charakteristisch ist. W112_a zeigt dementsprechend noch eine etwas differenziertere Sauerstoffkoordination. Während die erste Schale ebenfalls einen hohen DWF besitzt, findet man für die zweite Schale einen Abstand, der für WO_3 zu kurz ist. Vielmehr entspricht er einem Mittelwert aus der zweiten O-Schale von Keggin- und WO_3 -Struktur. Aber auch WO_2 -artige Strukturen in der Sauerstoffschale sind nicht auszuschließen, da bei einer Mittelwertbildung aus der zweiten O-Schale von WO_3 und der O-Schale von WO_2 ein entsprechender Wert zu finden ist.

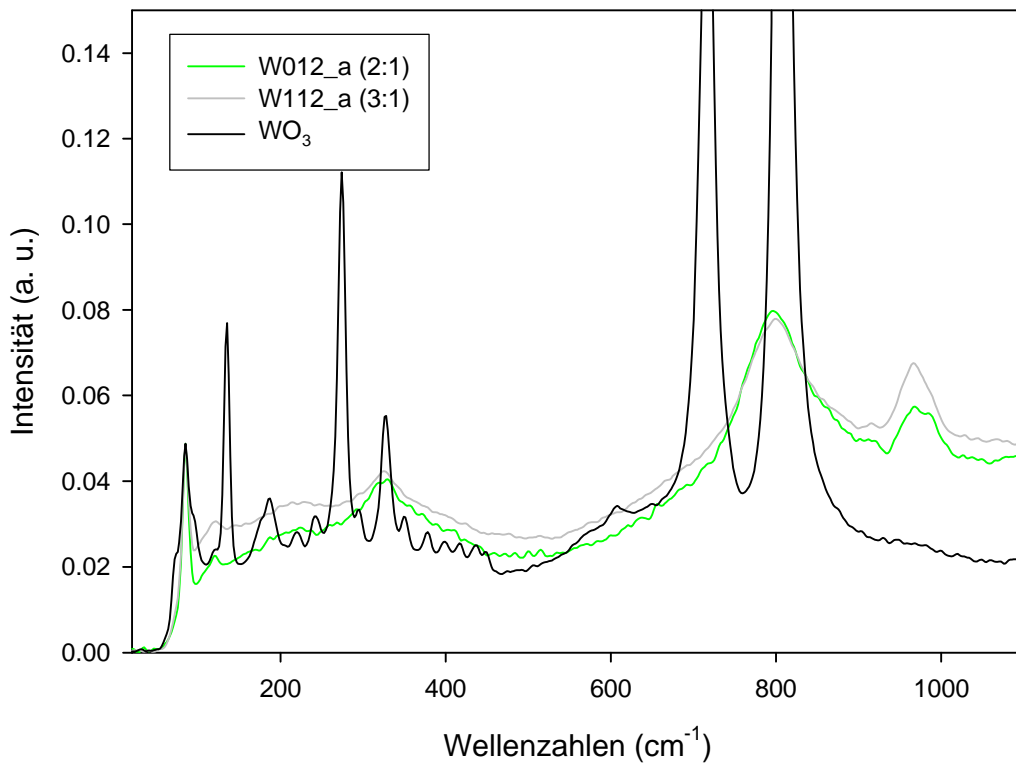
Betrachtet man die Ergebnisse der EXAFS-Analyse zusammen mit denen der XANES-Auswertung, so zeigt sich zunächst, daß der Unterschied zwischen den Proben W112_a und W211_a auf einer stark verschiedenen Störung des WO_6 -Oktaeders beruht. Die White-Line von W112_a ist auffallend intensiv, die $\chi(k)$ -Funktion besitzt im Bereich von 9 bis 12 \AA^{-1} Oszillationen in einer Art, die bei den anderen Proben nicht zu finden ist. Zusammen mit der Form der Sauerstoffschalen deutet dies auf einen Anteil an WO_2 -Strukturen hin, die sich in einer nichtstöchiometrischen Zusammensetzung äußern [48, 52]. Diese lassen sich jedoch bei der Auswertung der Raman-Spektren nicht erkennen, im Gegensatz zu den vorhandenen Keggin-Strukturen. Diese wiederum können auch von der Idealform (Abb. 39, S. 69) abweichende Formen annehmen, die sowohl in der Gesamtstruktur als auch in der idealen Oktaederform auftreten können. Die Ergebnisse der ersten Sauerstoffschale legen jedoch eine WO_3 -

Struktur nahe. Weiter sind Effekte durch stark amorphe Bereiche ebenfalls nicht auszuschließen, da sie sowohl verkürzte Sauerstoff- als auch verkürzte Wolfram-Koordinationszahlen zur Folge hätten. Unter Beachtung der unten gegebenen Raman-Ergebnisse legen der verkürzte Abstand der Wolfram-Schale und deren verminderte Koordinationszahl eine Mischung vor allem aus Keggin-Strukturen und WO_3 – amorph und/oder kristallin – nahe, da eine Mittelung der Parameter beider eben das erhaltene Resultat zeigt. Eine Quantifizierung und Extraktion der einzelnen Strukturen sind mit EXAFS nicht möglich. Umgekehrt kann für W211_a aufgrund der geringen WL-Intensität und den fehlenden Oszillationen im oben genannten Bereich ein Anteil nichtstöchiometrischer oxidischer Formen ausgeschlossen werden. Dagegen legen die Formen der Wolfram- sowie der Sauerstoffschale einen großen Anteil an Keggin-Strukturen nahe. Die restlichen Proben der nicht calcinierten Aerogele zeigen schwache Oszillationen im Bereich 9 bis 12 \AA^{-1} , die ermittelten Parameter führen zu einer Einordnung dieser drei Substanzen zwischen den beiden anderen Extremen. Zusammenfassend kann hier aber das Vorliegen von Mischungen hauptsächlich aus triklinen WO_3 -Strukturen und Keggin-Clustern festgehalten werden. Deshalb kann anhand der EXAFS-Spektren keine endgültige Aussage über den Grad der Kristallisation oder Unordnung der vorliegenden WO_3 -Strukturen gemacht werden.

Raman-Auswertung

In Abb. 43 (S. 78) sind die Raman-Spektren der noch zur Verfügung gestandenen Aerogele W012_a (2:1) und W112_a (3:1) im Vergleich mit triklinem WO_3 gezeigt.

Abb. 43 | Raman-Spektren von nicht calcinierten Aerogelen im Vergleich mit triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).



Beide Verbindungen zeigen einen identischen Kurvenverlauf mit intensiven Banden bei 798 und 969 cm^{-1} . Aus der starken Ähnlichkeit beider Spektren kann ein signifikanter Anteil gemischtoxidischer Bereiche für W112_a fast ausgeschlossen werden, da es bei W012_a in der EXAFS-Analyse keine Anzeichen für WO_{3-x} gab, während über diese Strukturen in W112_a nur spekuliert wurde. Die breite Bande bei 798 cm^{-1} läßt auf die beginnende Ausbildung von WO_3 -Banden schließen. Der Peak bei 969 cm^{-1} kennzeichnet das Vorliegen von Keggin-Strukturen. Die Abweichung vom Referenzsignal bei 995 cm^{-1} ist aber ein eindeutiges Zeichen für einen großen Anteil an aufgebrochenen Keggin-Clustern und deren Umwandlung in kristalline WO_3 -Bereiche, wie sie bei der EXAFS-Analyse diskutiert wurden. Diese Bereiche zeigen jedoch ein noch hohes Maß an Unordnung. Das Gesamtspektrum weist ebenfalls ein hohes Maß an amorphem Untergrund auf. Damit kann die durch die EXAFS-Analyse noch unbeantwortete Frage nach dem Grad der Unordnung zumindest in diesen Proben etwas geklärt werden. Er wirkt sich in der EXAFS-Analyse in der oben beschrie-

benen Art und Weise auf Abstände und Koordination aus. Es sind erkennbar keine kristallinen Bereiche von WO_3 vorhanden, Strukturen dieser Art liegen amorph vor.

4.3.4 Xerogele

Folgende nicht calcinierte Xerogele wurden untersucht:

W011_x (1:1)

W012_x (2:1)

W111_x (2:1)

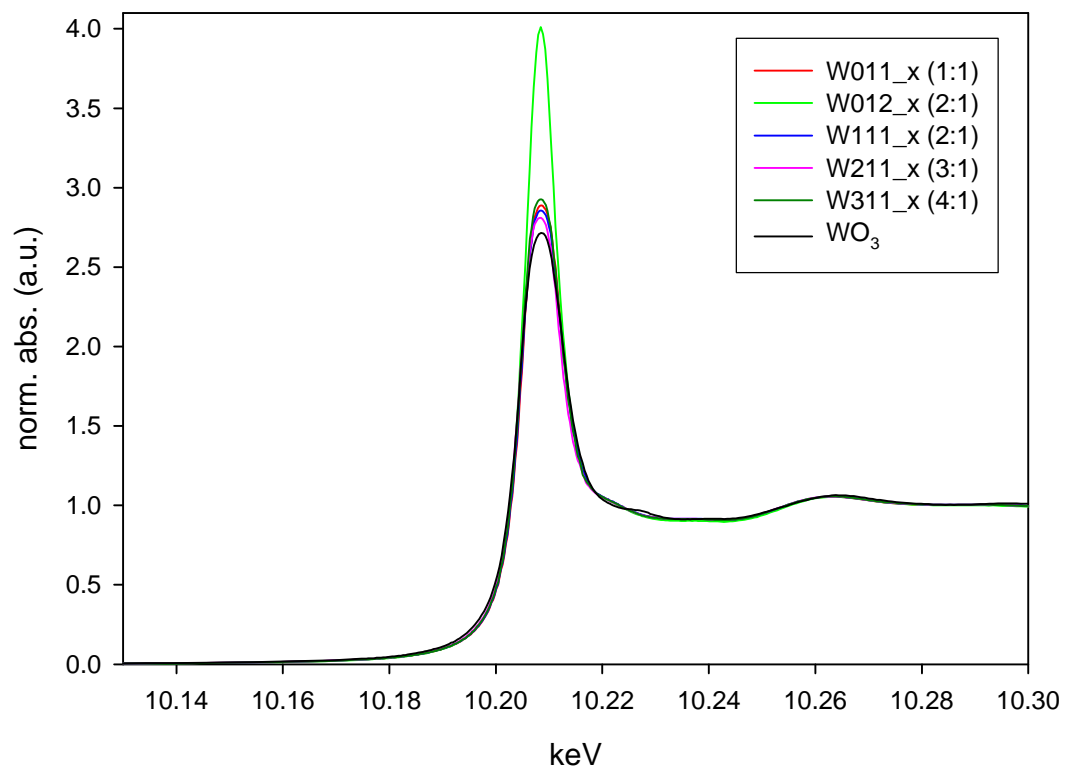
W211_x (3:1)

W311_x (4:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 44 zeigt die Absorptionsspektren der Xerogele im Vergleich.

Abb. 44 | $\mu(E)$ -Spektrum (XANES-Bereich) der nicht calcinierten Xerogele.



Analog zu den nicht calcinierten Aerogelen ist der Kurvenverlauf wieder bis auf die Amplituden der White-Line bei allen Proben identisch. Diese sind in Tab. 15 aufgelistet.

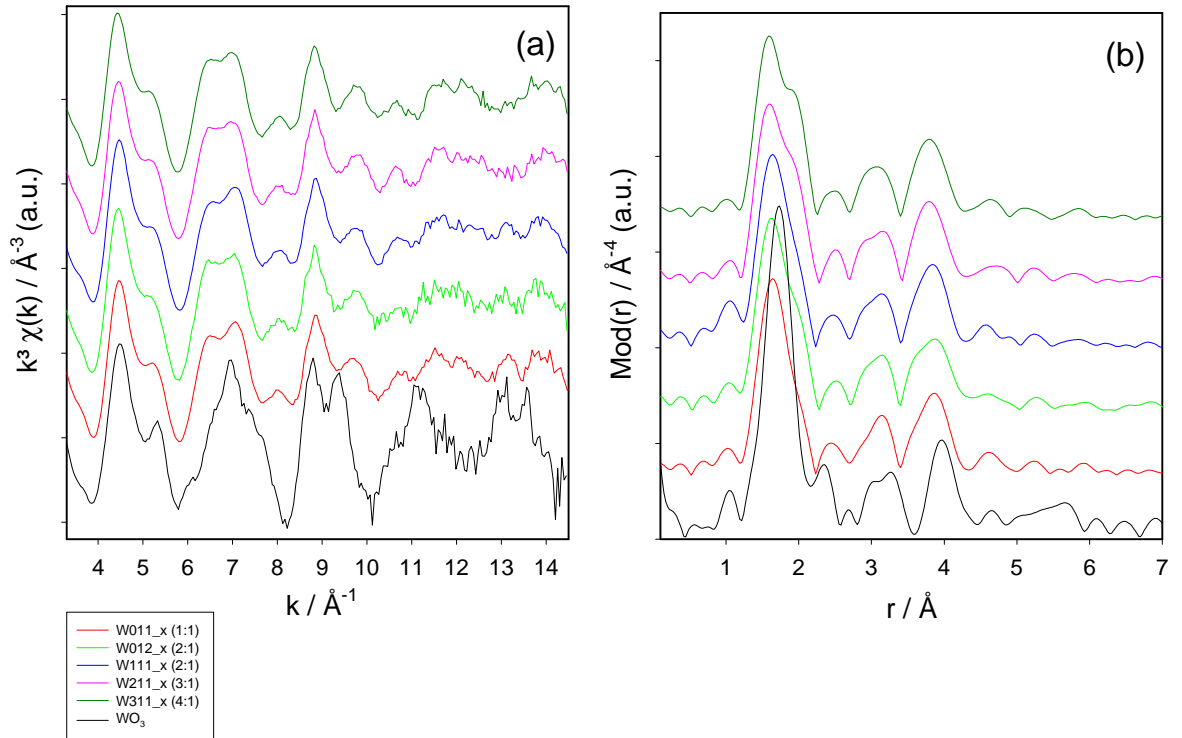
Tab. 15 | White-Line-Amplituden der nicht calcinierten Xerogele.

Verbindung	White-Line-Amplitude (a.u.)
W011_x (1:1)	2.89
W012_x (2:1)	4.00
W111_x (2:1)	2.86
W211_x (3:1)	2.81
W311_x (3:1)	2.93
WO ₃	2.72

Anders als bei den nicht calcinierten Aerogelen lassen sich die Xerogele nur in zwei Gruppen einteilen: W011_x (1:1), W111_x (2:1), W211_x (3:1) und W311_x (4:1) zeigen im Rahmen der Fehlertoleranz eine identische White-Line-Amplitude, während sie für W012_x (2:1) deutlich intensiver ist.

In Abb. 45 (S. 81) sind die entsprechenden experimentellen $\chi(k)$ -Funktionen und ihre Fouriertransformierten im Vergleich mit triklinem WO₃ dargestellt. Die Funktionen der zugehörigen theoretischen Anpassung finden sich im Anhang B.

Abb. 45 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die zugehörigen theoretischen Kurven finden sich im Anhang B.



Tab. 16 (S. 82) zeigt die numerischen Ergebnisse der theoretischen Anpassungen. Die Parameter wurden entsprechend dem in Abschnitt 4.3.3 (S. 72) erläuterten Verfahren ermittelt.

Tab. 16 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung nicht calcinierter Xerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
W011_x (1:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	0.7 2.1 5.9 5.1	1.72 1.85 3.34 3.73	0.032 0.084 0.125 0.109	33.37	3.2 – 14.5 18.60
W012_x (2:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	1.3 1.9 5.9 4.9	1.73 1.88 3.34 3.73	0.050 0.067 0.127 0.109	32.86	3.2 – 14.5 17.85
W111_x (2:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	0.8 2.5 5.9 4.8	1.72 1.85 3.34 3.73	0.045 0.089 0.130 0.109	33.92	3.2 – 14.5 17.64
W211_x (3:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	0.5 2.4 5.9 4.4	1.70 1.84 3.34 3.72	0.020 0.081 0.132 0.109	34.87	3.2 – 14.5 18.87
W311_x (4:1)	W-O1 W-O2 W-O _{MS} W-W	1.0 2.0 5.9 4.7	1.72 1.87 3.34 3.73	0.032 0.063 0.134 0.109	33.89	3.2 – 14.5 18.09

Verglichen mit den nicht calcinierten Aerogelen erscheinen die EXAFS-Spektren der nicht calcinierten Xerogele trotz einer deutlichen Ausnahme bei den White-Line-Amplituden homogener. Nach der ersten Koordinationssphäre durch Sauerstoff kann von einem identischen Kurvenverlauf in den Fouriertransformierten gesprochen werden. Allein die Form der zweiten Sauerstoff-Schale ist unterschiedlich. Entgegen dem Verhalten der Aerogele forderte die Breite des Sauerstoffpeaks in der Fouriertransformierten jedoch bei allen Proben die Anpassung einer zweiten Schale. Diese beiden Schalen zeigen bei allen Proben ein Verhalten, wie es charakteristisch für Keggin-Cluster ist. Das heißt, die zweite der beiden Schalen weist die höhere Koordination auf. Der Abstand der ersten Sauerstoffschale entspricht dem Literaturwert der Keggin-Cluster [56]. Dagegen entspricht die zweite O-Schale mit Werten um 1.84 Å einem Mittelwert aus den zweiten Schalen der Keggin-Struktur und WO₃. Die Frage, ob dieser Mittelwert die Folge einer Mischung zweier Strukturen ist oder einfach das Resultat zerstörter Cluster, die in eine WO₃-Form übergehen oder amorphe Randbezirke aufweisen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden. Einen weiteren Hinweis auf einen großen Anteil an Keggin-Strukturen in den untersuchten Substan-

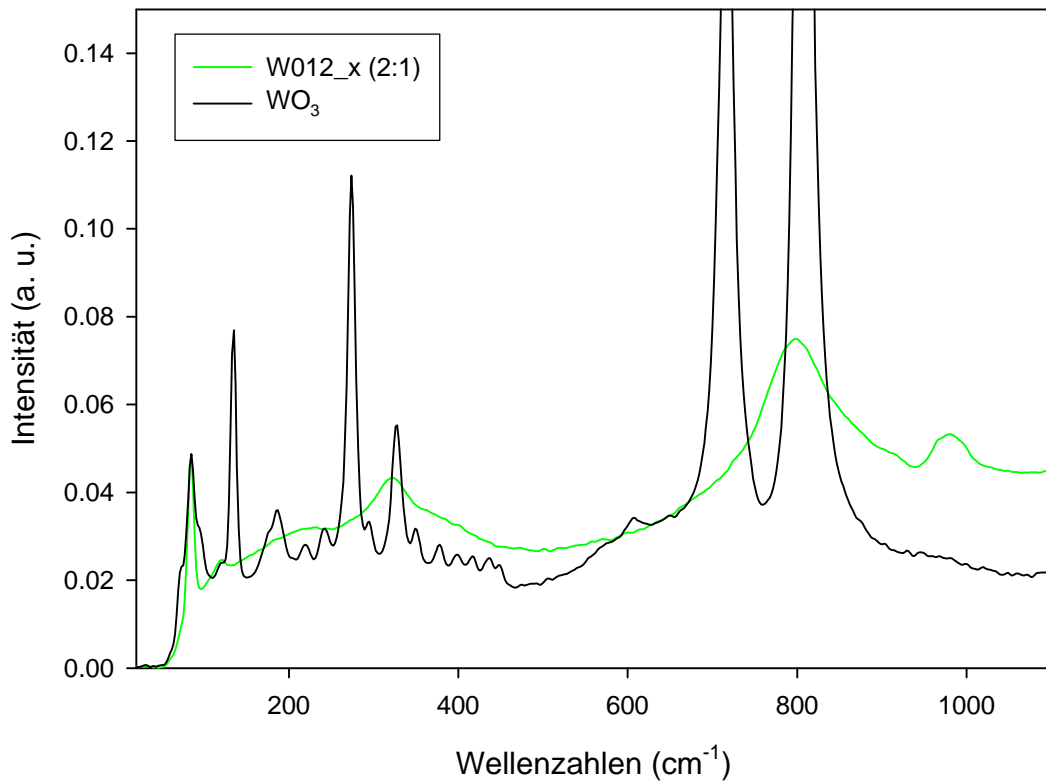
zen liefert der verglichen mit den Aerogelen sehr große DWF des Mehrfachstreu-Signals. In Keggin-Clustern betragen die mittleren W—O—W-Winkel 151° bzw. 122° für Kanten- bzw. Eckenverknüpfung [59]. Die Abweichung von der linearen Anordnung der Atome ist also größer als in WO_3 . Als Folge davon zeigt der MS-Peak bei ansonsten auf den Werten der WO_3 -Referenz gesetzten Parametern einen größeren DWF. Das Signal verliert an Schärfe. Weitere Bestätigung findet dieses Modell in der Form der W-Schale. Deren Abstand ist gegenüber WO_3 verkürzt, der DWF ist vergleichsweise hoch. Verständlich wird dies bei genauerer Betrachtung der Form dieser Schale in der Fouriertransformierten. Alle Verbindungen zeigen im Abstand von 3.6 bis 3.7 Å eine Schulter, die bei WO_3 nicht zu erkennen ist. Die Peaks sind deutlich breiter als in dieser Referenz. Der Abstand dieser Schulter entspricht wieder dem Abstand der zweiten W-Schale in der Struktur von $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Die Koordinationszahl fällt aufgrund des Mittelwertes dann auch geringer aus als für reines WO_3 bzw. größer als für die reine Isopolywolframatphase.

Zusammenfassend läßt sich für die nicht calcinierten Xerogele festhalten, daß sie gegenüber den Aerogelen einheitlicher sind. Dennoch weisen auch sie Strukturanteile von sowohl triklinem WO_3 als auch Keggin-Formen auf. Den obigen Argumenten folgend ist hier aber der Anteil an Keggin-Strukturen größer als zum Beispiel bei W011_a, W012_a und W111_a. Eine genaue Bestimmung der jeweiligen Anteile ist jedoch nicht möglich. Die auffällig hohe White-Line der Probe W012_x findet im EXAFS-Spektrum keine explizite Begründung. Die Koordinationszahlen der Sauerstoffschalen deuten aber auf einen gegenüber den restlichen Proben minimalen Überschuß an Keggin-Strukturen hin. Im Mittel zeigt diese Verbindung dann das größte Maß an Oktaederstörung. Zu erkennen ist dies an der stärksten Abweichung der Strukturdaten von den Keggin-Parametern.

Raman-Auswertung

In Abb. 46 (S. 84) ist das Raman-Spektrum von W012_x (2:1) im Vergleich mit triklinem WO_3 gezeigt.

Abb. 46 | Raman-Spektrum von W012_x im Vergleich mit triklinem WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).



Das Spektrum ähnelt stark den Spektren der Aerogele mit intensiven Banden bei 798 und 979 cm^{-1} . Die breite Bande bei 798 cm^{-1} zeigt wieder die beginnende Ausbildung von WO_3 -Strukturen. Als Bestätigung des vermuteten hohen Anteils an Keggin-Strukturen ist die Verschiebung des charakteristischen Peaks zu höheren Wellenzahlen zu interpretieren. Die Abweichung vom Referenzsignal bei 995 cm^{-1} ist aber nach wie vor deutlich und bestätigt das Vorliegen von WO_3 -Bereichen. Diese werden zumindest zum Teil durch die teilweise Zerstörung von $\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ -Cluster gebildet. Wieder zeigt die Breite der Bande bei 798 cm^{-1} , daß die Bereiche mit WO_3 -Struktur in stark amorpher Form vorliegen. Es sind erkennbar keine kristallinen Bereiche von WO_3 vorhanden, W—O—Si-Gruppierungen lassen sich wie in den EXAFS-Spektren nicht erkennen.

4.3.5 Calcinierte Aerogele

Folgende calcinierte Aerogele wurden untersucht:

W011_ca (1:1)

W012_ca (2:1)

W111_ca (2:1)

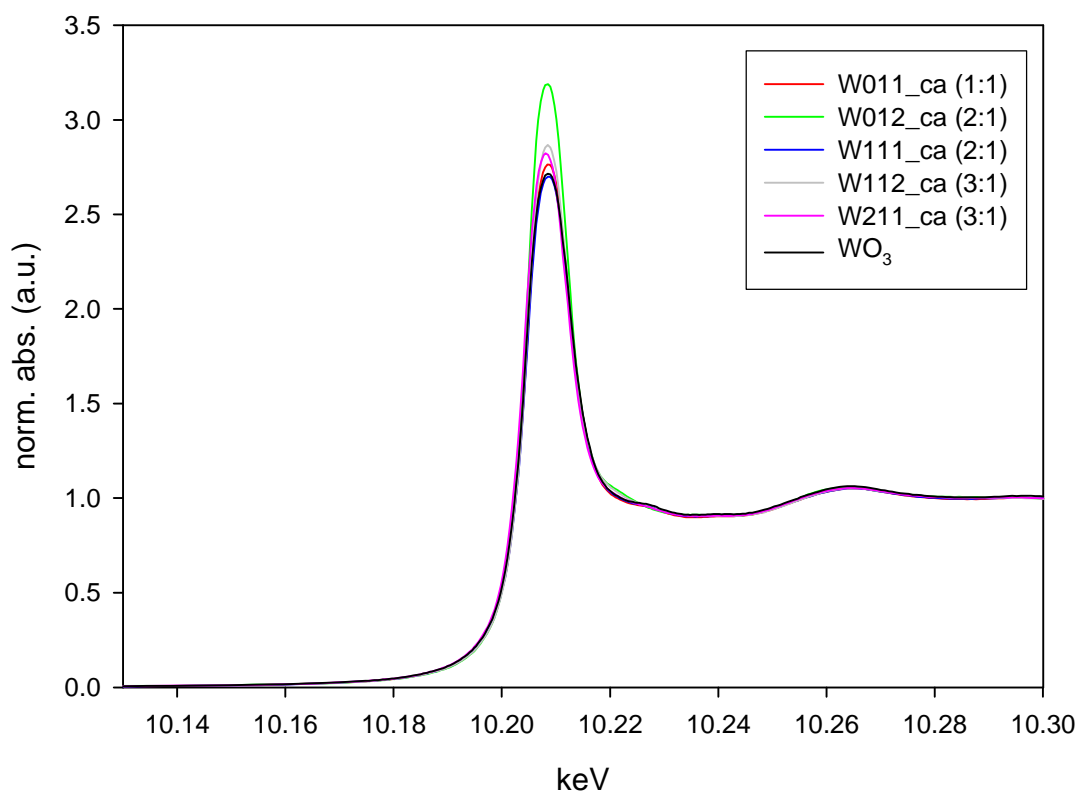
W112_ca (3:1)

W211_ca (3:1)

EXAFS-Auswertung

In Abb. 47 sind die Absorptionsspektren der calcinierten Aerogele im Vergleich mit triklinem WO_3 gezeigt.

Abb. 47 | $\mu(E)$ -Spektren (XANES-Bereich) der calcinierten Aerogele im Vergleich mit WO_3 .



Analog zu den nicht calcinierten Aerogelen ist der Kurvenverlauf wieder bis auf die Amplituden der White-Line bei allen Proben identisch. Die einzelnen White-Line-Intensitäten sind in Tab. 17 aufgelistet.

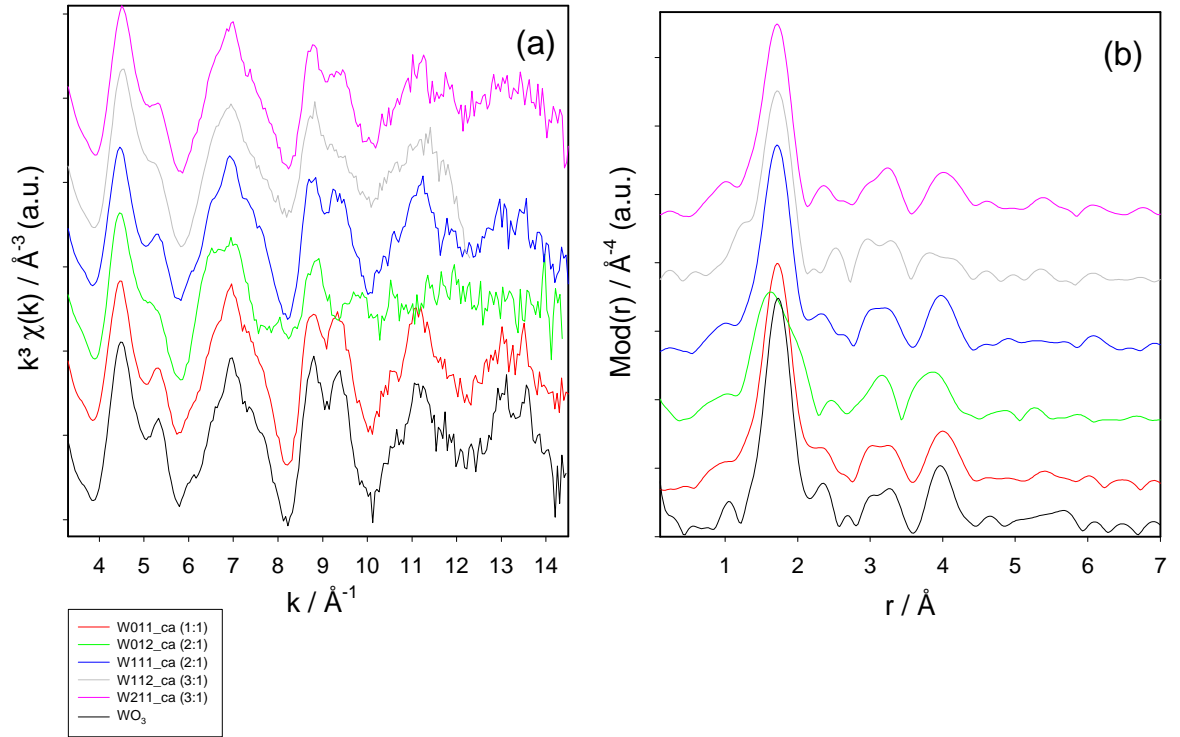
Tab. 17 | White-Line-Amplituden der calcinierten Aerogele

Verbindung	White-Line-Amplitude (a.u.)
W011_ca (1:1)	2.74
W012_ca (2:1)	3.19
W111_ca (2:1)	2.70
W112_ca (3:1)	2.87
W211_ca (3:1)	2.82
WO ₃	2.72

Ähnlich wie bei den Aerogelen lassen sich die calcinierten Aerogele in drei Gruppen einteilen: W011_ca (1:1) und W111_ca (2:1) mit einer White-Line-Amplitude von ca. 2.72, W112_ca und W211_ca mit einer Intensität von ungefähr 2.85 und W012_ca mit 3.17.

Abb. 48 (S. 87) zeigt die $\chi(k)$ -Funktionen der untersuchten Proben zusammen mit ihren Fouriertransformierten. Zum Vergleich sind die entsprechenden Funktionen für WO₃ ebenfalls aufgetragen. Durch einen Meßfehler besitzt die $\chi(k)$ -Funktion von W112_ca einen eingeschränkten k-Bereich. Der hierdurch in der Fouriertransformation auftretende Informationsverlust wird aber in Kauf genommen. Auch wenn die Vergleichbarkeit der Spektren damit schwieriger wird, wurden nicht alle Spektren auf diesen kleineren k-Bereich begrenzt, um die Gesamtaussage nicht zu beeinträchtigen.

Abb. 48 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Ae-rogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die einzelnen Anpassungen befinden sich im Anhang B.



In Tab. 18 (S. 88) sind die Ergebnisse der einzelnen theoretische Anpassungen aufgelistet. Diese wurden nach dem in Abschnitt 4.3.3 (S. 72) erläuterten Prinzip durchgeführt.

Tab. 18 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Aerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
W011_ca (1:1)	W-O1	2.5	1.77	0.055	32.28	3.2 – 14.5 16.30
	W-O2	1.3	2.07	0.089		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.100		
	W-W	5.5	3.80	0.109		
W012_ca (2:1)	W-O1	1.0	1.73	0.050	46.51	3.2 – 14.5 17.70
	W-O2	1.9	1.86	0.071		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.120		
	W-W	4.5	3.73	0.109		
W111_ca (2:1)	W-O1	2.4	1.78	0.059	36.49	3.2 – 14.5 16.23
	W-O2	1.1	2.05	0.100		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.100		
	W-W	5.2	3.79	0.109		
W112_ca (3:1)	W-O1	2.5	1.78	0.067	34.11	3.2 – 12.2 17.97
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.105		
	W-W	4.2	3.81	0.109		
W211_ca (3:1)	W-O1	2.2	1.78	0.063	36.82	3.2 – 14.5 16.65
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.105		
	W-W	4.6	3.80	0.109		

Die Gruppierung nach den Amplituden der White-Line spiegelt exakt die Verhältnisse in den EXAFS-Spektren wieder. Die Proben W011_ca und W111_ca zeigen schon optisch in der $\chi(k)$ -Funktion ein nahezu identisches Verhalten mit WO_3 . Die theoretische Anpassung liefert für beide Sauerstoffschalen die gleichen Abstände wie für WO_3 , die Koordinationszahlen sind etwas geringer als in dieser Referenz. Bei einem Festsetzen der DWF beider O-Schalen auf die Werte der Referenz erhält man jedoch im Rahmen der Fehlertoleranz identische Koordinationszahlen. Die Anzahl der Rückstreuer in der W-Schale kommt von allen untersuchten Proben derjenigen von WO_3 am nächsten. Sowohl für W011_ca als auch für W111_ca ist sie im Rahmen der Fehlertoleranz identisch. Gleiches gilt für die Abstände. Eine letzte Bestätigung der identischen Verhältnisse findet man in den nur geringfügig größeren Debye-Waller-Faktoren des Mehrfachstreusignals, die eine gleichartige Geometrie der Atomketten beschreiben. Dagegen fehlen in den $\chi(k)$ -Funktionen der Proben W112_ca und W211_ca einige für WO_3 charakteristische Merkmale. Obwohl der Verlauf der Kurven sehr ähnlich ist, zeigen sie im Bereich um 9 \AA^{-1} keine ausgeprägte Doppelpeak-Struktur wie WO_3 , sondern eher eine Schulter. Infolgedessen lassen sich hier auch keine zwei Sauerstoff-

schalen anpassen, sondern nur eine. Diese zeigt aber mit Koordinationszahlen von 2.2 und 2.5 einen ähnlichen Wert wie den bei der Anpassung von WO_3 mit einer O-Schale erhaltenen. Die etwas höheren DWF der untersuchten Substanzen bestätigen dieses Bild. Der gefundene Abstand der O-Schale spricht unter Berücksichtigung der Spektriform für die nahe Verwandtschaft zu WO_3 . Gleiches gilt für die Wolfram-Schale. Sie weist mit einem Abstand von 3.80 \AA denselben Wert auf wie in WO_3 , die Koordinationszahl ist jedoch um gut 30 % geringer. Dieses Verhalten zusammen mit dem der Sauerstoffschale sprechen für ein größeres Maß an Unordnung in diesen beiden Proben.

Als letztes calciniertes Aerogel folgt W012_ca nicht der Tendenz der bisher diskutierten Verbindungen zur Ausbildung WO_3 -ähnlicher Strukturen. Die ermittelten Parameter gleichen sehr stark denen der Verbindung W012_x (siehe Abschnitt 4.3.4, S. 79). Entsprechend liegt auch hier wieder vermutlich ein großer Anteil an Keggin-Strukturen vor. Die intensive White-Line ist wie bei W012_x und W211_a nur mit einer stärkeren Störung der oktaedrischen Symmetrie zu erklären. Das Vorliegen einer Defektstöchiometrie kann aufgrund der gefundenen Abstände wieder ausgeschlossen werden, da formal für eine Mischung aus WO_3 und WO_2 der Abstand der ersten Koordinationsschale mindestens 1.78 \AA betragen müßte [52]. Zudem wäre dann eine zweite O-Schale vorhanden.

Vergleicht man die Ergebnisse der nicht calcinierten Aerogele mit denen der calcinierten Proben, so läßt sich festhalten, daß die Proben W011_a und W111_a schon zum Teil die Vorstufe zur WO_3 -Struktur enthalten, die durch Calcinierung gebildet wird. Durch die Calcinierung kommt es letzten Endes zu einer Ausdifferenzierung der Sauerstoffkoordination und damit zur endgültigen WO_3 -Form. Dies und die verlängerten W—W-Abstände der calcinierten Proben gegenüber den nicht calcinierten sind die Folge der Umwandlung von Keggin-Strukturen der nicht calcinierten Proben in kristalline WO_3 -Formen. Zusätzlich kann die Kristallisation amorpher Teilbereiche nicht ausgeschlossen werden. Durch diesen Effekt allein lassen sich die experimentellen Daten jedoch nicht erklären.

Bei der Bildung von W112_ca und W211_ca aus ihren Precursoren kommt es zur Bildung einer WO_3 -Vorstufe analog der Verbindung W012_a. Die Wolfram-Schale zeigt hier schon den identischen Abstand mit WO_3 . In diesen Verbindungen bewirkt die Calcinierung also nicht den Übergang zu Strukturen mit überwiegendem WO_3 -Gehalt. Vielmehr sind nach wie vor Teile mit Keggin-Struktur vorhanden. Der größte Teil be-

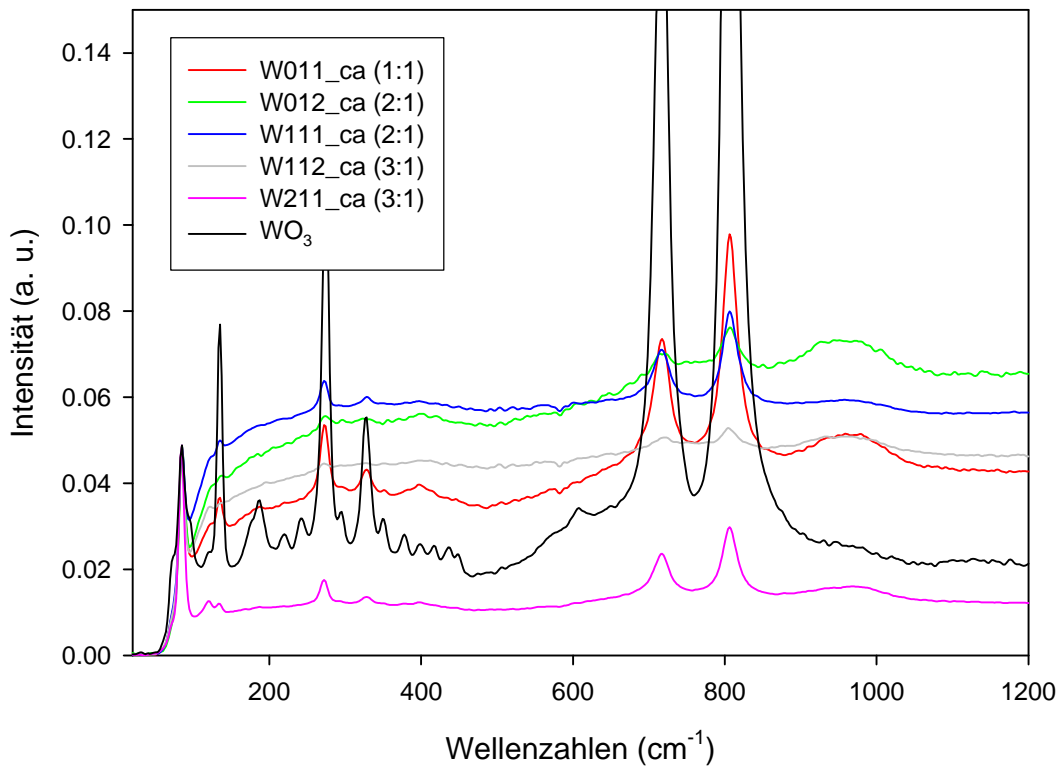
sitzt jedoch den Charakter einer Vorstufe zu WO_3 . Zu bedenken bleibt bei all diesen Aussagen jedoch die Möglichkeit, daß die erwähnten Vorstufen auch eine Mischung aus rein kristallinen und amorphen Bereichen sein können. Eine endgültige Klärung können in diesem Punkt nur Tieftemperatur-Messungen bringen. Dabei würde sich der DWF für "pseudo-kristalline" Vorstufen weniger stark ändern als für eine Mischung amorpher und kristalliner Strukturen.

Die Strukturparameter von W012_ca zeigen einen nicht unerheblichen Teil an Keggin-Strukturen, während ihr nicht calcinierter Precursor alle Eigenschaften der bei anderen Proben gefundenen Vorstufe zu WO_3 mit Keggin-Anteilen enthält. Damit ähnelt W012_ca sehr stark den Proben W012_x und W211_a. Die gefundene Struktur hat ohne Zweifel noch starken Keggin-Charakter, die Werte weichen aber schon erkennbar von der $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ -Referenz ab. Sie entspricht dem Übergang von Keggin-Clustern zur WO_3 -Struktur. Die Intensität der White-Line ist nur für diese Art von Verbindungen extrem hoch. Es ergibt sich aber die Frage, warum ein schon der Zielstruktur WO_3 entsprechender Wolfram-Abstand sich durch Calcinierung wieder verändert. Ebenso ist fraglich, warum hier aus der einschaligen Vorstufe mit überwiegend WO_3 -Struktur durch Calcinierung eine Keggin-nahe Struktur gebildet wird. Die Qualität des Spektrums ist in diesem Fall nicht sehr gut, und Fehler oder Ungenauigkeiten sind dadurch nicht auszuschließen. Messungen an Proben, die bei höherer Temperatur calciniert wurden, würden Klarheit bringen. Durch sie könnte der Gang der Veränderungen genauer untersucht und die einzelnen Stufen in eine chronologische Reihenfolge gebracht werden. Dies war aber wie die oben erwähnten Tieftemperaturmessungen zur Abschätzung der einzelnen Struktur-Anteile von Keggin-Clustern, WO_3 -Kristallen und amorphen Strukturen aufgrund des begrenzten Zeitrahmens nicht möglich.

Raman-Auswertung

In Abb. 49 (S. 91) sind die Raman-Spektren der Proben W011_ca, W012_ca, W111_ca, W112_ca und W211_ca zusammen mit WO_3 im Vergleich gezeigt.

Abb. 49 | Raman-Spektren der calcinierten Aerogele im Vergleich mit WO_3 (ohne Untergrundkorrektur).



Die in der EXAFS-Analyse als fast identisch mit WO_3 identifizierte Proben W011_ca und W111_ca zeigen beide intensive Banden bei 717 und 806 cm^{-1} . Ebenfalls deutlich vorhanden ist der Peak der W—O—W-Schwingung bei 272 cm^{-1} . Trotz dieser gemeinsamen intensiven Banden, die charakteristisch für kristallines WO_3 sind und darauf hinweisen, daß WO_3 der Hauptbestandteil dieser Proben ist, gibt es zwischen ihnen zwei Unterschiede. W011_ca zeigt noch eine, wenn auch sehr breite Keggin-Bande bei 960 cm^{-1} , die sich bei W111_ca nicht findet. Gleichzeitig ist der amorphe Untergrund bei W011_ca jedoch geringer als bei W111_ca. Die vorhandenen Keggin-Strukturen sind also nur so geringfügig vorhanden und schon so weit aufgebrochen, daß sie sich in den EXAFS-Spektren nicht mehr bemerkbar machen. Dagegen äußert sich der etwas amorphere Charakter der Probe W111_ca in einer geringeren Anzahl an Rückstreuern in der Sauerstoff- als auch in der Wolframschale, die Sauerstoffschale weist dazu noch etwas höhere DWF auf als in W011_ca.

Die für W112_ca und W211_ca in der EXAFS-Analyse festgestellte Vorstufe zu WO_3 und die Möglichkeit, diese entweder als wirkliche Zwischenstufe oder als Mischung von kristallinem WO_3 und amorphen Strukturen zu realisieren, können anhand der Raman-Spektren zusätzlich differenziert werden. Für W112_ca findet man nur WO_3 -Banden geringer Intensität auf relativ hohem amorphen Untergrund. Charakteristische Gittermoden geringer Intensität gehen in diesem Untergrund unter. Als Folge dessen liegt die Interpretation dieser Vorstufe als Mischung kristalliner und amorpher Bereiche näher als die oben genannte alternative Möglichkeit. Anders ist die Situation bei W211_ca. Der amorphe Untergrund des Ramanspektrums ist sehr gering. Es sind charakteristische Banden für W—O- und W—O—W-Schwingungen vorhanden. Trotz des kaum vorhandenen Untergrunds sind aber im finger-print Bereich keine für WO_3 eigentümlich Gitterschwingungen vorhanden. Damit wird die Realisierung der hier gefundenen Vorstufe zu WO_3 durch Mischung kristalliner und amorpher Strukturen unwahrscheinlich. Vielmehr hat es den Anschein, als ob diese Verbindung homogen von einer kristallinen Vorstufe zu WO_3 gebildet wird. Diese Aussage bedarf allerdings einer weiteren Klärung durch die oben erwähnten temperaturabhängigen Messungen. Die Verhältnisse bei W012_ca sind im Ramanspektrum ähnlich wie für W112_ca. Stark verschieden sind allerdings der bedeutend höhere amorphe Untergrund und der noch deutlich zu erkennende Keggin-Peak. Damit kann auch die auffallend hohe White-Line erklärt werden, da dem Spektrum zufolge neben dem amorphen Untergrund WO_3 -Bereiche und Keggin-Cluster vorhanden sind, zusammen auf amorphem Untergrund. Vor allem der letzte Punkt führt wohl mit den beiden definierten Teilstrukturen zu einer im Mittel erhöhten Störung der Oktaedersymmetrie. Wieder ist eine quantitative Angabe der einzelnen Teilstrukturen weder aus der EXAFS-Analyse noch aus den Raman-Spektren möglich.

4.3.6 Calcinierte Xerogele

Folgende calcinierte Xerogele wurden untersucht:

W011_cx (1:1)

W012_cx (2:1)

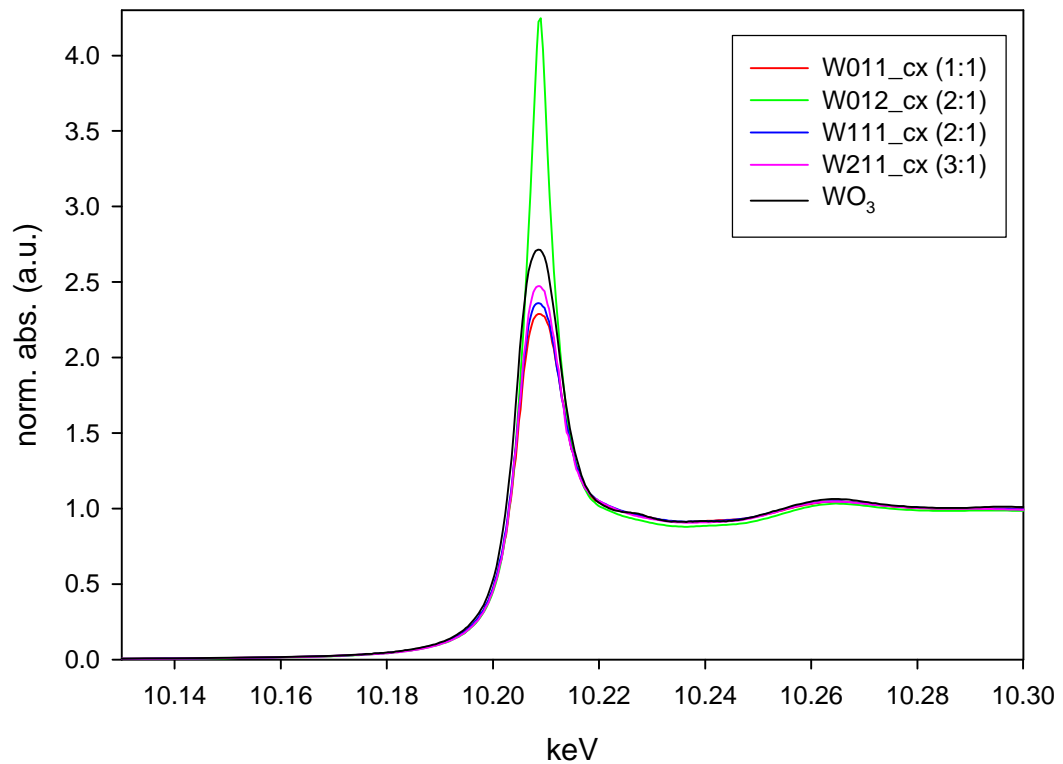
W111_cx (2:1)

W211_cx (3:1)

EXAFS-Auswertung

Abb. 50 illustriert die Absorptionsspektren der calcinierten Xerogele im Vergleich mit triklinem WO_3 .

Abb. 50 | $\mu(\text{E})$ -Spektren (XANES-Bereich) der calcinierten Xerogele im Vergleich mit WO_3 .



Analog zu den nicht calcinierten Xerogelen ist der Kurvenverlauf wieder bis auf die Amplituden der White-Line bei allen Proben identisch. Die einzelnen White-Line-Intensitäten sind in Tab. 19 aufgelistet.

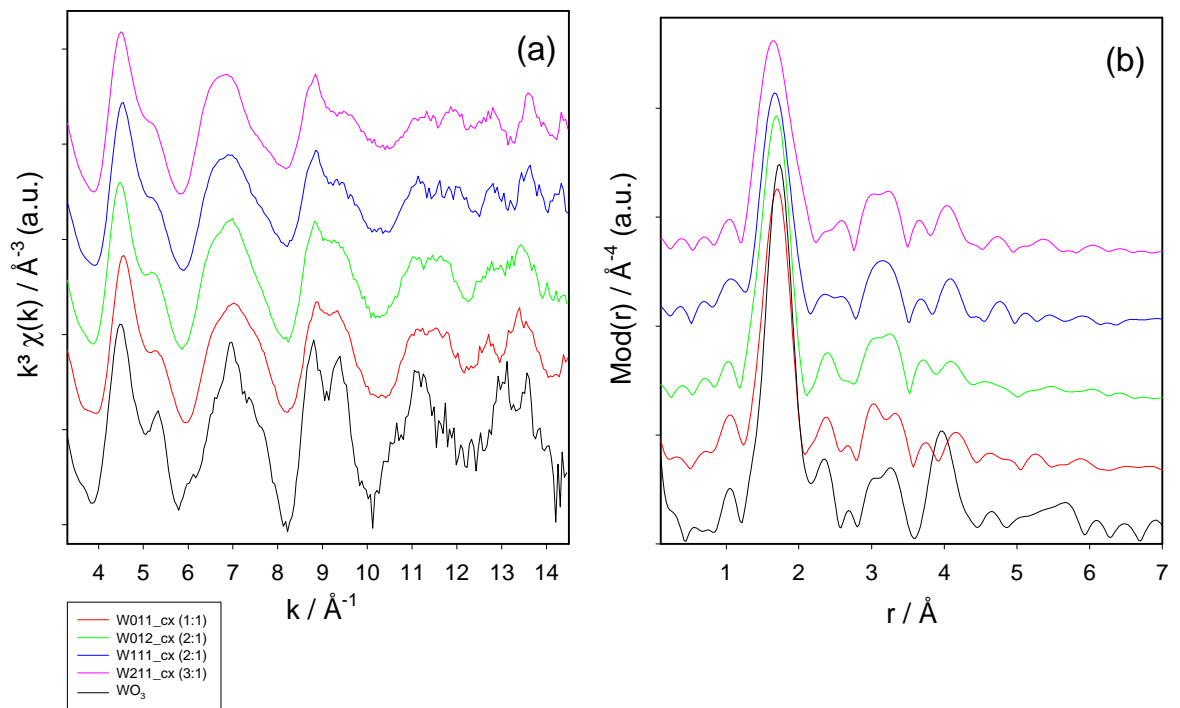
Tab. 19 | White-Line-Amplituden der calcinierten Xerogele.

Verbindung	White-Line-Amplitude (a.u.)
W011_cx (1:1)	2.29
W012_cx (2:1)	4.25
W111_cx (2:1)	2.36
W211_cx (3:1)	2.47
WO_3	2.72

Die calcinierten Xerogele lassen sich anhand der White-Line in zwei Gruppen einteilen: W011_cx (1:1), W111_cx (2:1) W211_cx (3:1) bilden mit einer White-Line-Amplitude von 2.3 bis 2.5, also kleiner als die von WO_3 eine Gruppe. W012_cx nimmt dagegen mit einer Intensität von 4.25 eine Sonderstellung ein.

Abb. 51 zeigt die $\chi(k)$ -Funktionen der untersuchten Proben zusammen mit ihren Fouriertransformierten, vergleichend mit triklinem WO_3 .

Abb. 51 | Experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) der untersuchten calcinierten Xerogele sowie deren Fouriertransformierte (b) im Vergleich mit triklinem WO_3 . Die Einzelanpassungen befinden sich im Anhang B.



In Tab. 20 (S. 95) sind die Ergebnisse der einzelnen theoretische Anpassungen aufgelistet. Diese wurden nach dem in Abschnitt 4.3.3 (S. 72) erläuterten Prinzip durchgeführt. Alle Spektren dieser Gruppe weisen eine sehr ähnliche Form auf. Da W011_cx und W012_cx eine WO_3 -ähnliche Form zeigen, war hier eine Anpassung mit zwei O-Schalen nötig. Der Vergleichbarkeit wegen wurden darauffolgend alle Spektren mit zwei Sauerstoff-Schalen angepaßt. Die folgende Argumentation wäre jedoch mit nur

einer O-Schale qualitativ auch möglich gewesen, wenn auch nicht so differenziert. Sie hätte sich dann am DWF anstatt der Abstände und Koordinationszahlen orientiert.

Tab. 20 | Ergebnisse der theoretischen Anpassung calcinierter Xerogele. Die Parameter wurden entsprechend dem im Text angegebenen Verfahren ermittelt.

Verbindung	Abs-Rs	N(Rs)	R [Å]	s [Å]	Fit-Index	k-Bereich [Å ⁻¹] E ₀ [keV]
W011_cx (1:1)	W-O1	2.3	1.77	0.063	27.98	3.2 – 14.5 17.42
	W-O2	1.6	1.99	0.118		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.118		
	W-W	2.7	3.82	0.109		
W012_cx (2:1)	W-O1	1.7	1.75	0.067	26.11	3.2 – 14.5 17.09
	W-O2	1.4	1.85	0.089		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.112		
	W-W	2.9	3.79	0.109		
W111_cx (2:1)	W-O1	1.3	1.75	0.063	32.83	3.2 – 14.5 18.35
	W-O2	1.8	1.86	0.102		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.118		
	W-W	3.3	3.80	0.109		
W211_cx (3:1)	W-O1	0.7	1.72	0.045	32.92	3.2 – 14.5 18.82
	W-O2	2.2	1.84	0.086		
	W-O _{MS}	5.9	3.34	0.114		
	W-W	4.1	3.80	0.109		

Die $\chi(k)$ -Funktionen weisen eine Tendenz beim Gang von W011_cx nach W211_cx auf. Hat das Maximum bei W011_cx im Bereich von ungefähr 9 Å⁻¹ noch eine Doppelpeak-Struktur, so wächst das linke Teilmaximum mit zunehmendem Si-Gehalt auf Kosten des rechten, das mehr und mehr die Form einer Schulter annimmt. In derselben Weise verändert der Sauerstoffpeak in der Fouriertransformierten seine Form. Die Amplitude nimmt mit steigendem Si-Gehalt ab, die Breite zu. Diese optischen Tendenzen spiegeln sich in den ermittelten Strukturdaten wieder.

Die erste Sauerstoffschale in W011_cx hat den gleichen Abstand wie in WO₃, die Koordinationszahl ist im Rahmen der Fehlertoleranz ebenfalls nahezu identisch. Dagegen ist der Abstand der zweiten Schale gegenüber WO₃ um 0.06 Å verkürzt. Der auch im Vergleich mit der WO₃-Anpassung mit zwei O-Schalen sehr hohe DWF spiegelt eine große Verteilung wieder. Die zweite Schale aus dem nicht calcinierten Precursor W011_x hatte einen Abstand von 1.85 Å, sie hat damit noch einen gewissen Anteil an der gefundenen Struktur. Dagegen zeigt die W-Schale schon einen im Rahmen der Fehlertoleranz typischen Abstand für WO₃-artige Strukturen. Auffallend sind hier je-

doch zwei Besonderheiten. Erstens tritt bei ca. 3.68 Å ein zusätzlicher Peak auf. Zweitens ist die Anzahl der W-Rückstreuer bei 3.80 Å gegenüber allen anderen Proben sowie WO_3 drastisch reduziert. Dafür gibt es zwei Begründungen: Wegen seiner geringen Intensität war die Anpassung einer zusätzlichen W-Schale nicht möglich. Versuchsweise wurde auch die Anpassung einer Silicium-Schale durchgeführt, um Gruppen der Art W—O—Si auszuschließen. Auch das schlug fehl. Der Abstand dieser Schale, die auch kein Artefakt der Fouriertransformierten ist, entspricht jedoch einer W-Schale in den Keggin-Clustern [56]. Der zweite vorhandene W-Peak der Keggin-Cluster geht in den in allen Spektren vorhandenen MS-Peaks unter und ist allenfalls als Schulter zu erahnen. Die mindestens halbierte Koordinationszahl ist vermutlich das Ergebnis zweier Effekte. Während das Vorliegen von Wolfram-Rückstreuern bei kleinerem Abstand zu einer verminderten Koordinationszahl in der WO_3 -ähnlichen Schale führt, bewirken amorphe Teile eine Verstärkung dieses Effekts. In der Verbindung W012_cx gleichen sich die Koordinationszahlen der beiden Sauerstoffschalen zunehmend an. Dies geschieht unter Verkürzung beider Abstände. Mittelt man den Abstand der ersten Sauerstoffschale von WO_3 mit den beiden Sauerstoff-Abständen der Keggin-Struktur, so erhält man Werte von 1.75 und 1.86 Å. Diese entsprechen den hier gefundenen Abständen. Die Koordinationszahlen sind gegenüber W011_cx etwas verringert. Dies steht vermutlich mit dem vermehrten Auftreten von Keggin-Clustern in Zusammenhang, die eine gegenüber WO_3 etwas verringerte Anzahl an Sauerstoffrückstreuern aufweisen. Zudem ist der DWF in W012_cx kleiner, was eine geringere Koordinationszahl zur Folge hat. Amorphe Bereiche und gegebenenfalls Randeffekte an kleinen Aggregaten und Clustern führen ebenfalls zu einer verringerten Koordinationszahl. Das Verhalten der Wolframschale entspricht dem in W011_cx, nur ist der Abstand hier exakt gleich wie in WO_3 . Der Vergleich mit der nicht calcinierten Vorstufe zeigt also anhand der verlängerten Abstände in allen Schalen die stärkere Ausprägung von Bereichen mit WO_3 -Struktur. Diese weisen aber aufgrund der verringerten Anzahl an Wolfram-Rückstreuern einen großen Anteil amorpher Bereiche auf, weshalb die jetzt weniger vorhandenen Keggin-Strukturen anhand ihres W-Peaks in der Fouriertransformierten sichtbar werden. Die extrem hohe White-Line spricht für die am stärksten gestörte Oktaedersymmetrie dieser Gruppe, bzw. nach [52] für die geringste Packungsdichte. Dies unterstreicht das Bild eines Systems, dessen Zustand zwischen zwei definierten Strukturen liegt.

In W111_cx dreht sich nun das Verhältnis der Koordinationszahlen in den Sauerstoffschalen um. Die Differenz der Koordinationszahlen ist aber noch gering, weshalb sich gegenüber W012_cx die Abstände nicht ändern. Allein der größere DWF der zweiten Sauerstoffschale zeigt die veränderte Anordnung an. Die W-Schale verhält sich trotz einer verstärkten Annäherung an die Keggin-Form in der O-Schale identisch wie in W012_cx. Vergleichend mit W111_x kann aber wieder ausgesagt werden, daß auch hier durch die Calcinierung Keggin-Cluster aufbrechen und WO_3 -Strukturen bilden. Anders ist die Entfernung von den Parametern der Keggin-Struktur hin zu den Mittelwerten von WO_3 nicht zu erklären.

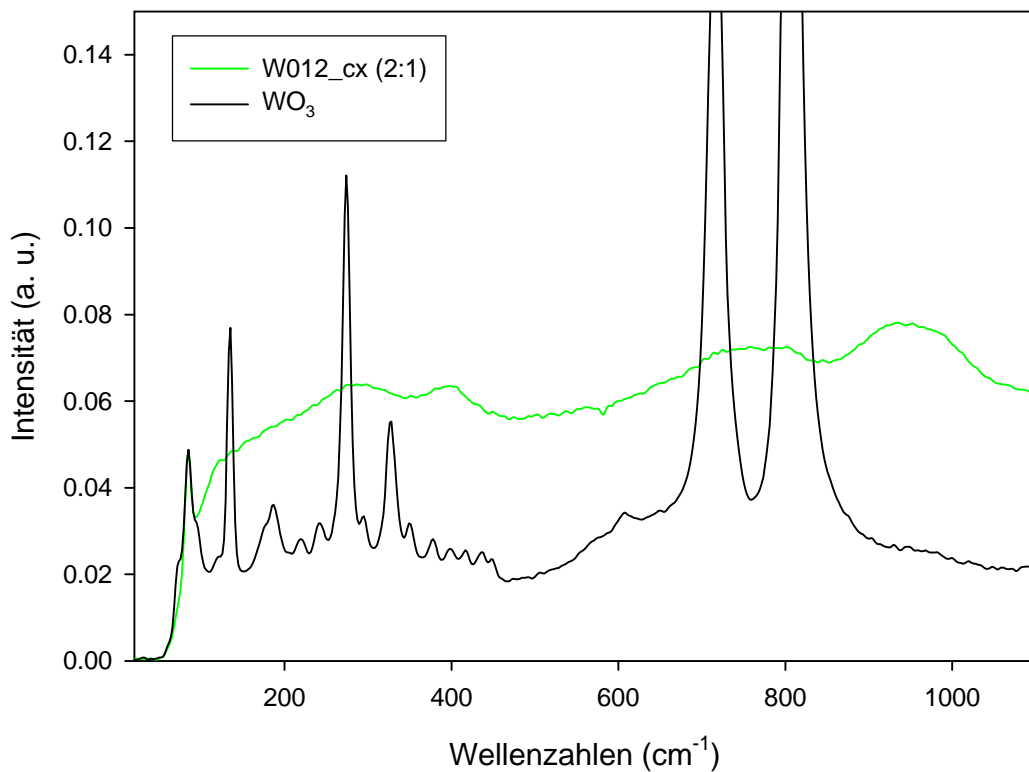
Selbst bei W211_cx, das gegenüber seinem nicht calcinierten Precursor kaum veränderte Koordinationszahlen der Sauerstoffschalen zeigt, ist eine Verschiebung der Abstände auf die Mittelwerte von WO_3 zu bemerken. Verglichen mit den vorherigen Proben ist diese Verschiebung aber am geringsten. Bemerkenswert ist, daß selbst in dieser Verbindung, wo die Sauerstoffschale noch so starken Keggin-Charakter besitzt, die Wolfram-Schale schon WO_3 -artig ist. Dieses Verhalten der Wolframschale wurde für alle Verbindungen der calcinierten Xerogele gefunden. Das Aufbrechen der Keggin-Cluster und die Bildung der WO_3 -Struktur vollziehen sich also hier zunächst für das Wolfram-Teilgitter. Diese Aussage steht im Einklang mit der Vermutung stark amorpher Teile, da ein aufbrechender Keggin-Cluster noch keine kristalline Form aufweisen kann.

Während also die nicht calcinierten Xerogele alle eine überwiegende Keggin-Struktur aufweisen, ohne eine Tendenz bezüglich des Silicium-Gehalts erkennen zulassen, ist die Situation nach der Calcinierung anders. Der WO_3 -Anteil ist für ein Si:W-Verhältnis von 1:1 am größten und wird mit zunehmender Si-Konzentration geringer, wobei die Anteile von Keggin-Strukturen steigen.

Raman-Auswertung

In Abb. 52 (S. 98) sind die Raman-Spektren von W012_cx und WO_3 im Vergleich gezeigt.

Abb. 52 | Vergleich der Raman-Spektren von W012_cx (2:1) und WO₃ (ohne Untergrundkorrektur).



Deutlich zu erkennen ist der hohe amorphe Untergrund von W012_cx. Dieser stimmt überein mit den Aussagen der EXAFS-Analyse. Ebenso sind sehr breite Banden sowohl der Keggin-Cluster als auch von WO₃-Strukturen zu erkennen. Zusammen mit der Analyse der White-Line-Intensität bestätigt dies das Bild eines Zustandes großer Unordnung. Sowohl die Keggin-Cluster als auch die WO₃-Strukturen sind noch nicht bzw. nicht mehr in reiner Phase vorhanden, sondern befinden sich im Übergang zwi- scheneinander.

4.3.7 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Aero- und Xerogele und deren Calcinierungsprodukte EXAFS- und ramanspektroskopisch untersucht. Das Verhältnis Si:W variierte dabei

von 1:1 bis 4:1. Es wurde in der EXAFS-Analyse keine eindeutige Korrelation zwischen dem Silicium-Gehalt und den erhaltenen Strukturen gefunden.

Vielmehr lassen sich die Aerogele in zwei Gruppen einteilen. Während für ein Verhältnis von 1:1 und 2:1 nur eine Sauerstoffschale anpaßbar ist, sind es für Verbindungen mit einem Verhältnis von 3:1 zwei Schalen. Diese Einteilung war bei den Xerogelen schon nicht mehr möglich. Hier findet man für alle Verbindungen zwei Sauerstoffschalen. Allen nicht calcinierten Substanzen gemeinsam ist ein großer Anteil an Keggin-Struturen neben oxidischen Bereichen, die jedoch stark amorphen Charakter haben. Diese beiden Aussagen wurden mittels Raman-Spektroskopie bestätigt. Dagegen zeigen die calcinierten Verbindungen ein etwas differenzierteres Bild. Zwei Verbindungen, W011_ca und W111_ca besitzen eindeutig WO_3 -Struktur. Ihre EXAFS-Spektren sind identisch mit der triklinen W(VI)-Oxid-Struktur. Ihre Raman-Spektren weisen aber einen amorphen Untergrund auf. Diese Proben bestehen also nicht homogen aus kristallinem WO_3 in einer SiO_2 -Matrix, sondern besitzen amorphe Teilbereiche. Diese wiederum resultieren aus nicht vollständig zerstörten Keggin-Strukturen der Precursoren. Die restlichen calcinierten Aerogele weisen noch signifikante Bereiche mit Keggin-Struktur und deren Übergangsform zu WO_3 auf. Die bei den Xerogelen überwiegend vorhandenen Keggin-Strukturen werden in Abhängigkeit vom Silicium-Gehalt unterschiedlich stark in WO_3 umgewandelt. So findet man nur für W011_cx (1:1) eine enge Verwandtschaft zu Wolframtrioxid. Verbindungen mit einem Si:W-Verhältnis von 2:1 zeigen Eigenschaften einer Mischung von Keggin- und WO_3 -Strukturen, während für ein Verhältnis von 3:1 kaum eine Umwandlung stattfand. Sie ist hier wie für andere Mischungen nur in der Wolfram-Schale zu erkennen. Alle diese Aussagen der EXAFS-Analyse wurden mittels Raman-Spektroskopie überprüft und bestätigt.

Es zeigte sich deutlich, daß Wolfram als Rückstreuer aufgrund des erörterten Verhaltens der Amplitudenfunktion schwierig zu behandeln ist. Bei allen gemachten Aussagen ist der auftretende Informationsverlust in der EXAFS-Funktion nicht zu vergessen. Er wurde aber so weit wie möglich durch die Analyse der Referenzsubstanz und entsprechende Vergleiche minimiert.

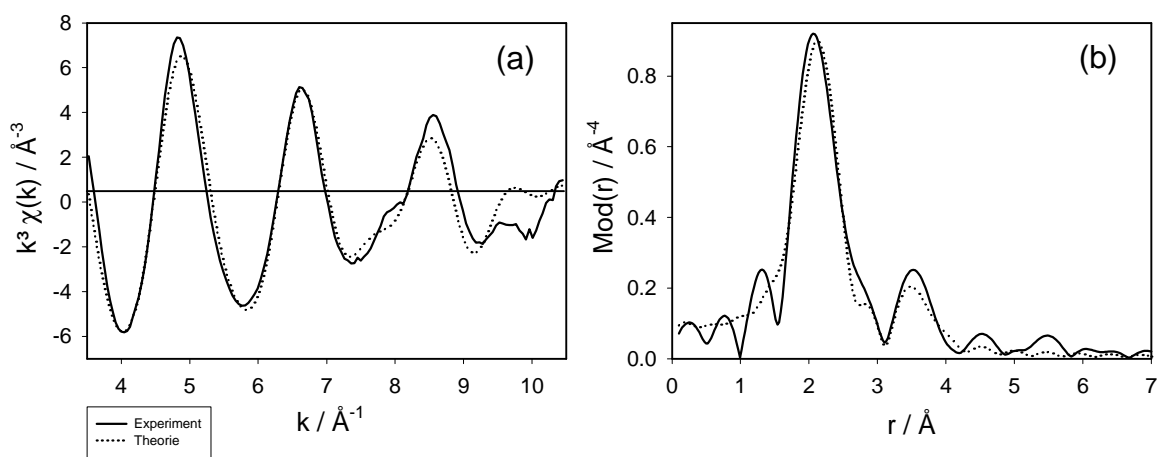
5 | Schlußbetrachtung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Aero- und Xerogele von Zirkonium- und Wolframoxid sowie deren Calcinierungsprodukte untersucht. Ziel war es, die atomare Nahordnung vor allem im Hinblick auf gebildete ZrO_2 - und WO_3 -Strukturen aufzuklären. Die Identifizierung dieser Strukturen erfolgte mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie und durch zusätzlichen Vergleich mit den entsprechenden kristallinen Referenzsubstanzen. Auf diese Weise wurden die Kristallinität bzw. der Grad der Unordnung der untersuchten Systeme bestimmt. Bei den Wolfram-Verbindungen konnte die Existenz von Keggin-Strukturen neben kristallinen und amorphen Strukturen nachgewiesen werden. Die Vielzahl der verschiedenen Spezies begrenzte die Aussagekraft der EXAFS-Analyse. Diese Schwierigkeit konnte in vielen Fällen durch die Hinzunahme der Raman-Spektroskopie kompensiert werden. Eine Quantifizierung der verschiedenen vorkommenden Strukturtypen in den jeweiligen Proben konnte auch damit nicht erreicht werden. Da die ermittelten Strukturen nur Mittelwerte aller vorhandenen Spezies sind, stellt dies die Grenzen der EXAFS-Spektroskopie klar. Der chemischen Natur entsprechend weisen Wolfram-Verbindungen eine größere Bandbreite an ähnlichen Formen einer bestimmten Stöchiometrie auf als entsprechende Zirkoniumkomponenten.

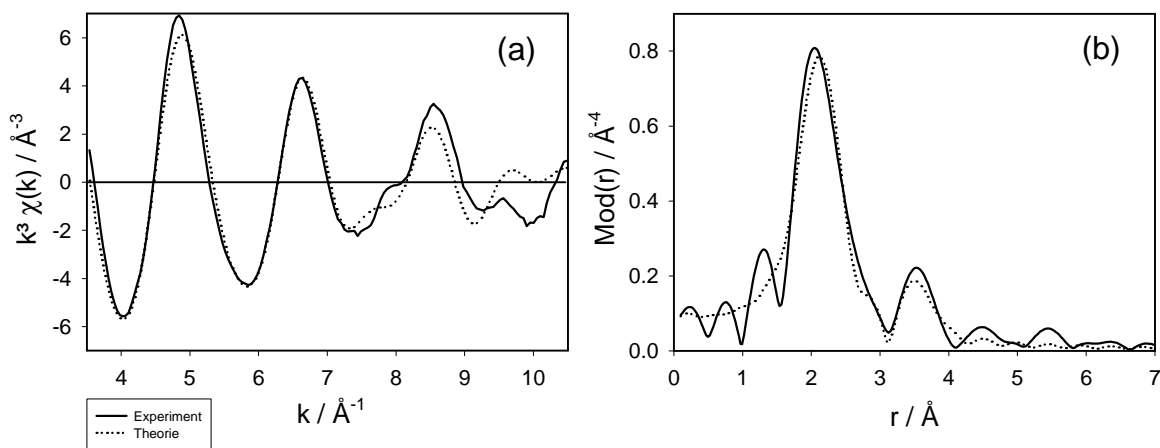
Anhang A | Zr-Einzelspektren und ihre Anpassung

Aerogele

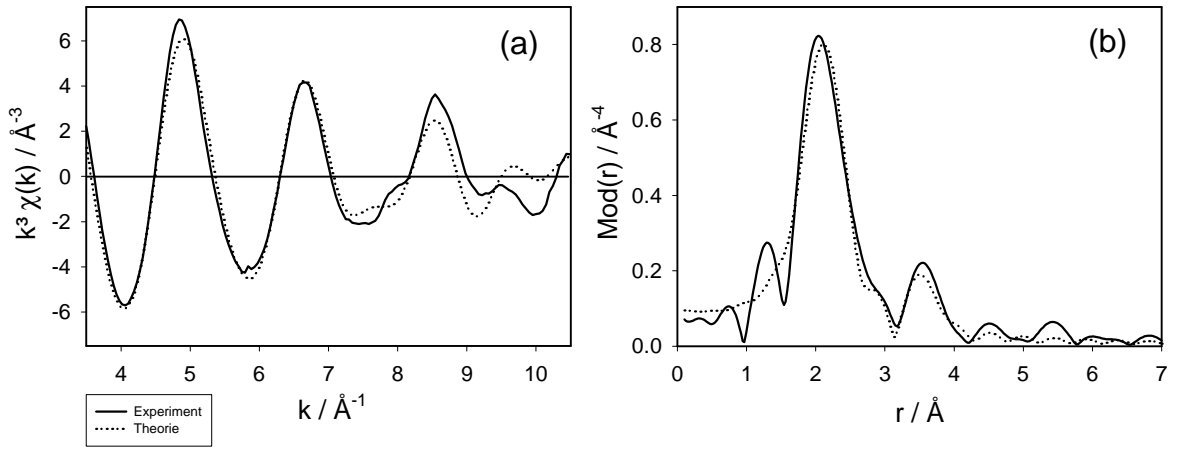
1) ZrO11_a (1:1)



2) ZrO12_a (2:1)

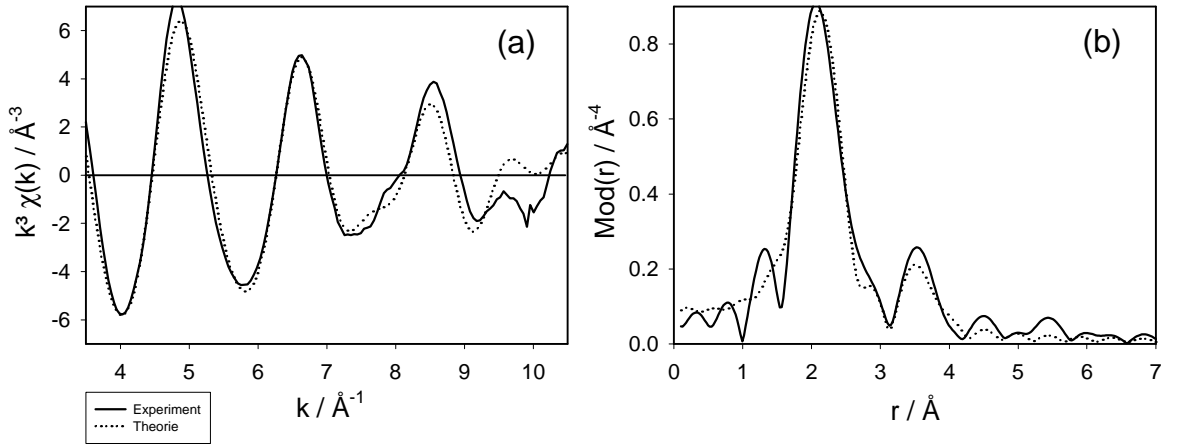


3) Zr112_a (3:1)

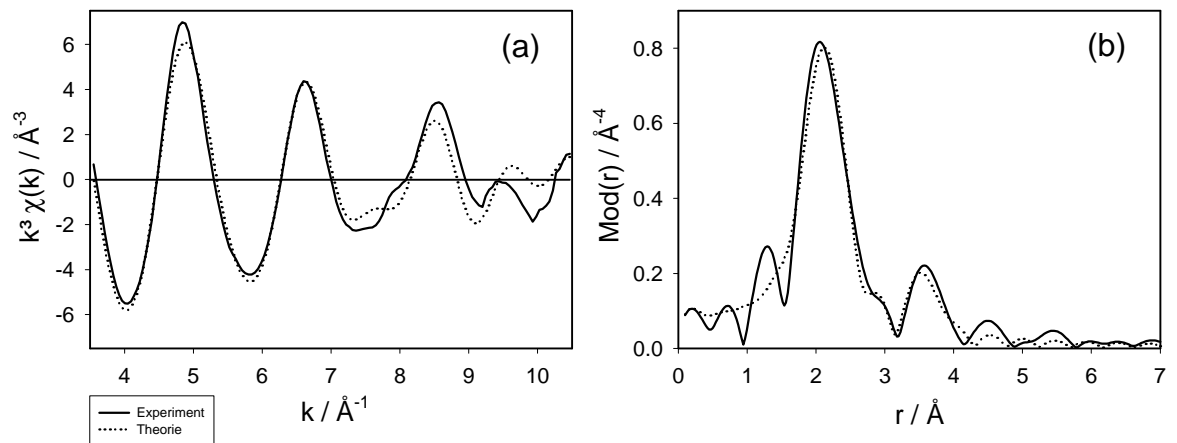


Xerogele

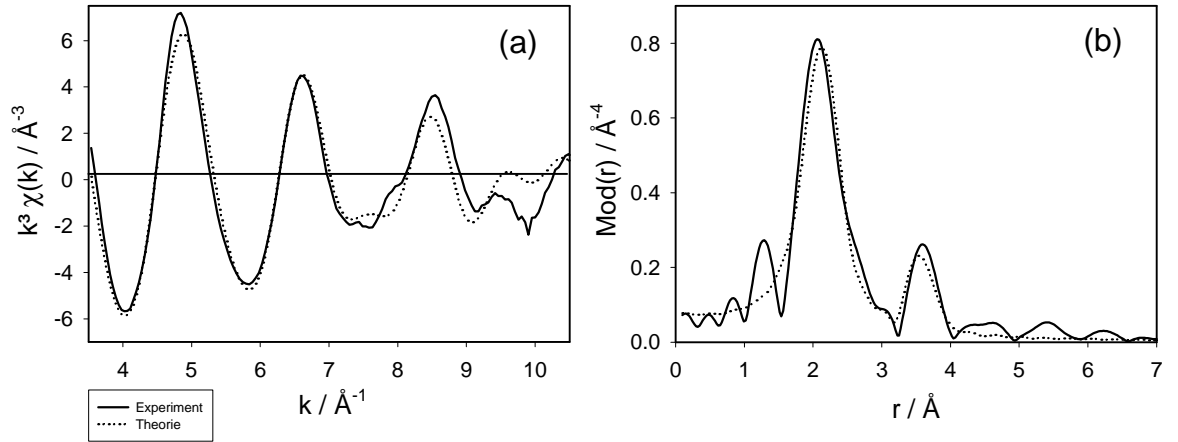
1) Zr011_x (1:1)



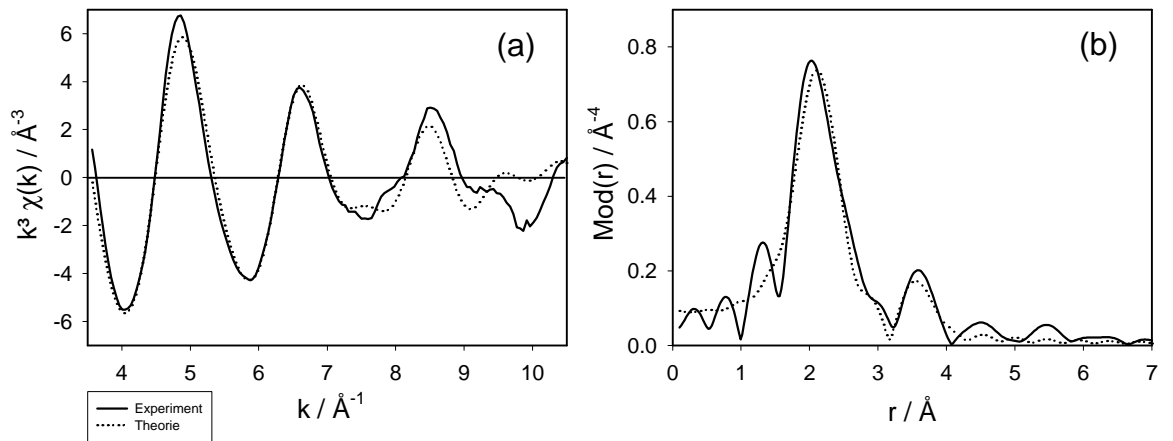
2) Zr012_x (2:1)



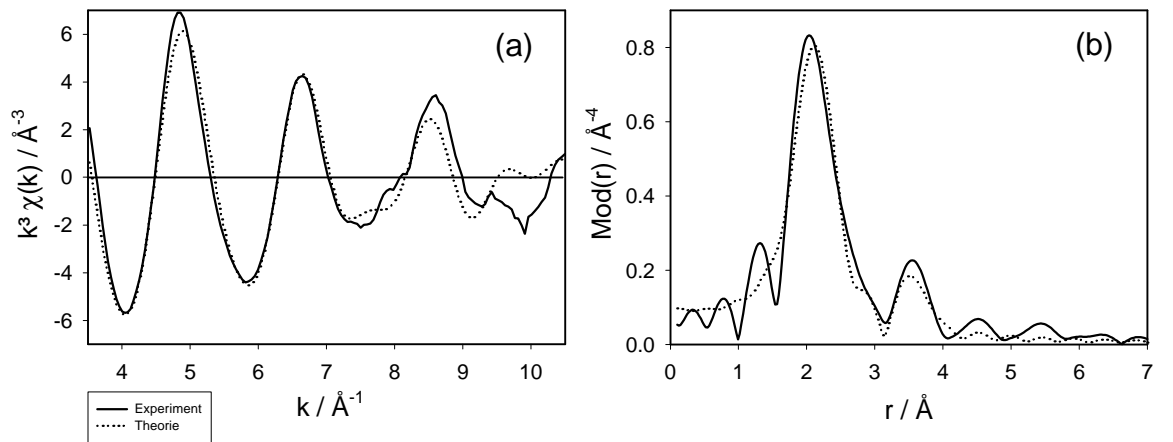
3) Zr111_x (2:1)



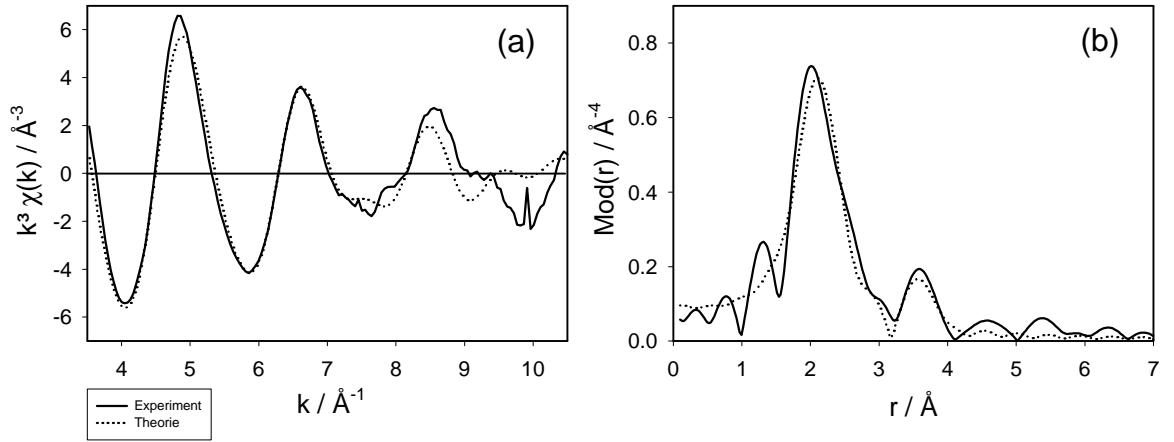
4) Zr112_x (3:1)



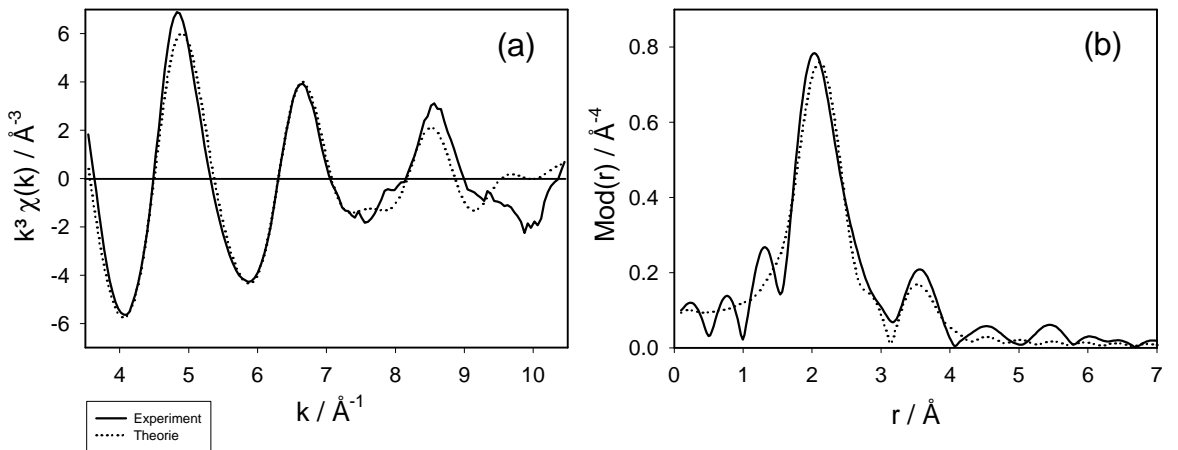
5) Zr211_x (3:1)



6) Zr212_x (4:1)

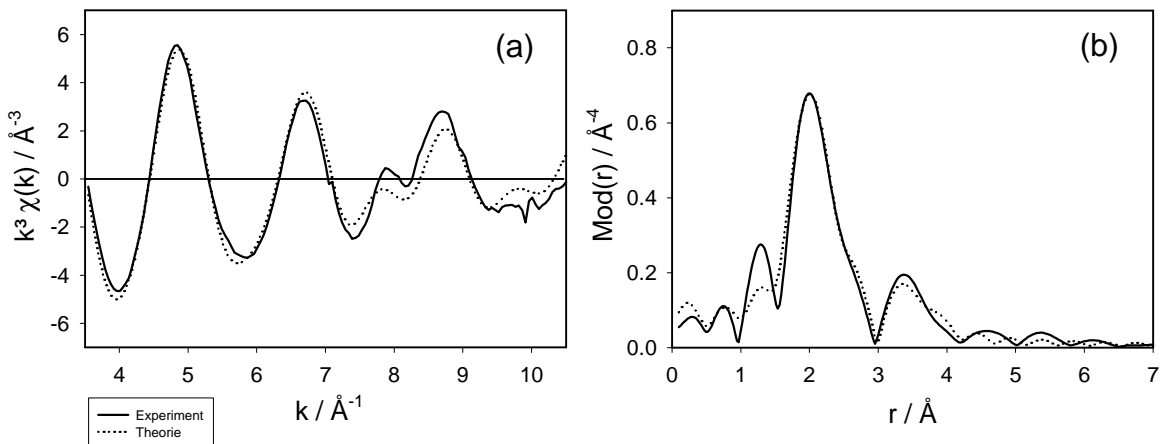


7) Zr311_x (4:1)

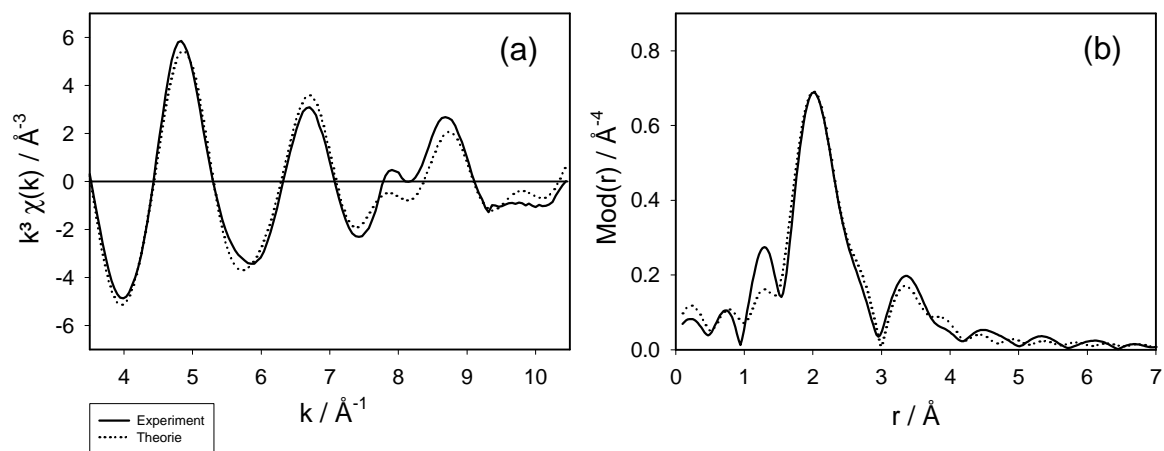


Calcinierte Aerogele

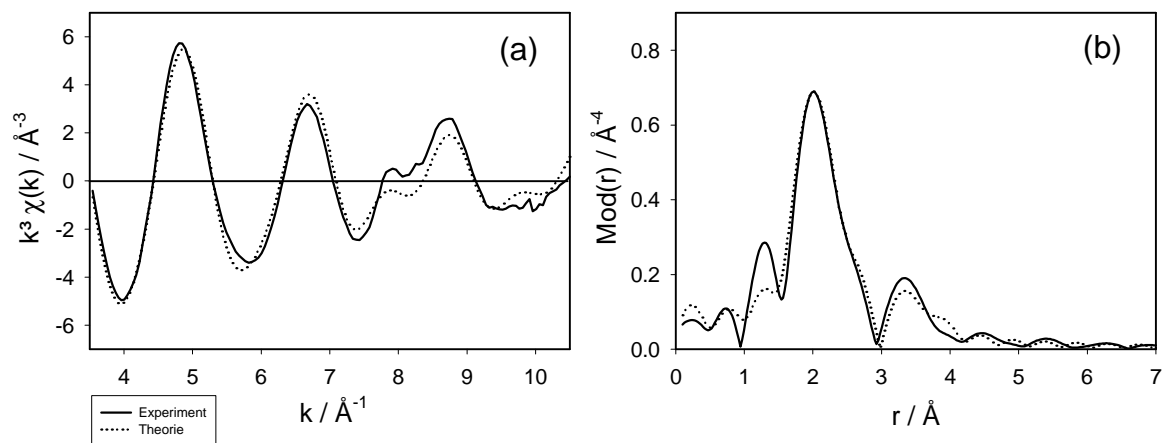
1) Zr011_ca (1:1)



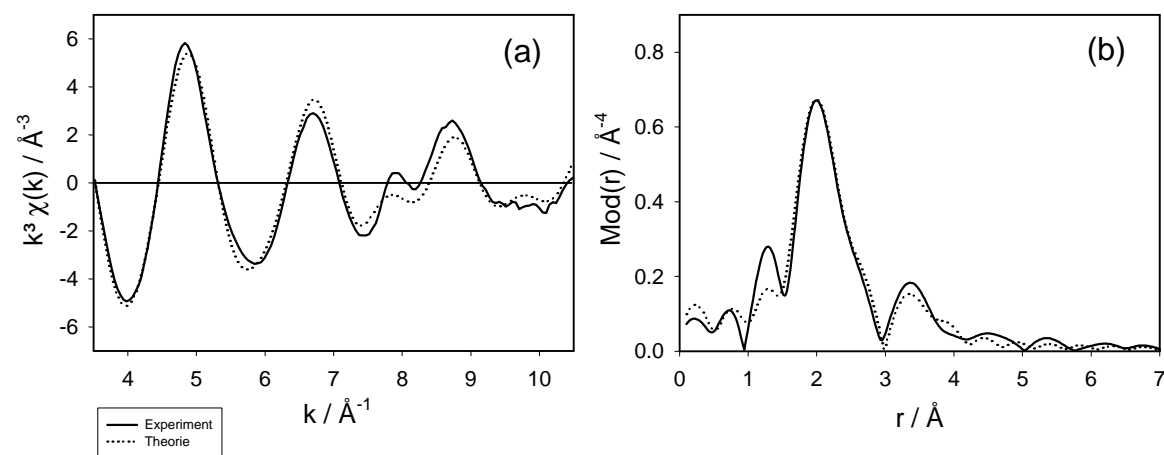
2) Zr012_ca (2:1)



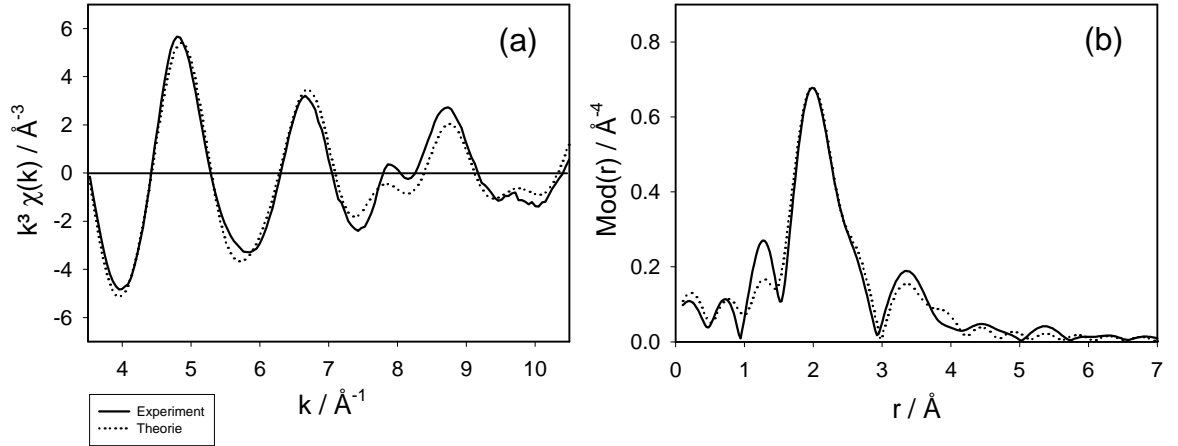
3) Zr111_ca (2:1)



4) Zr112 ca (3:1)

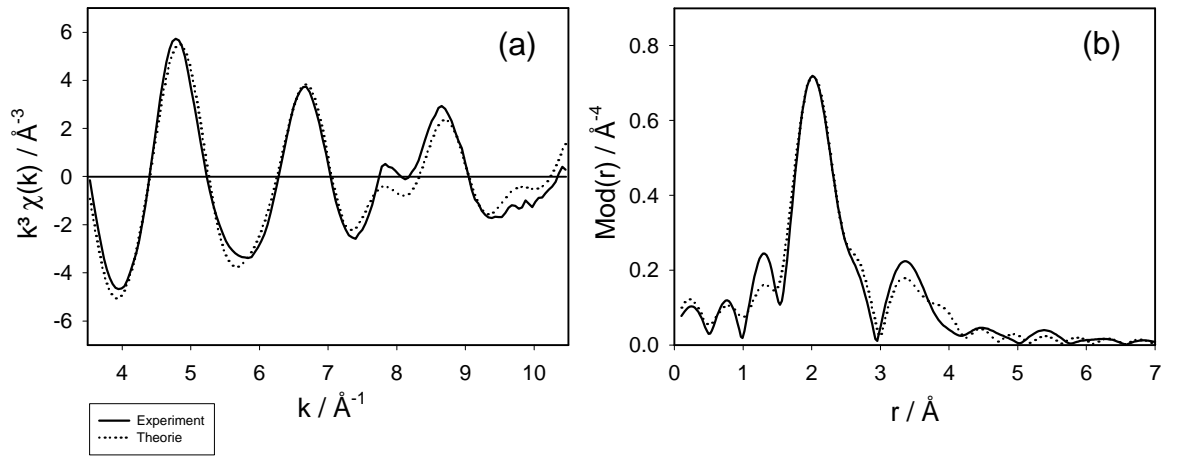


5) Zr211 ca (3:1)

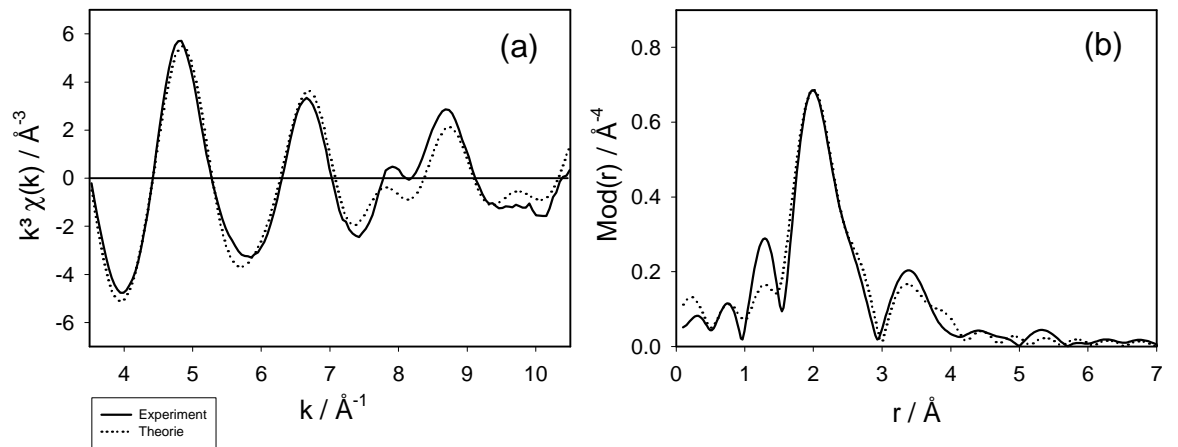


Calcinierte Xerogele

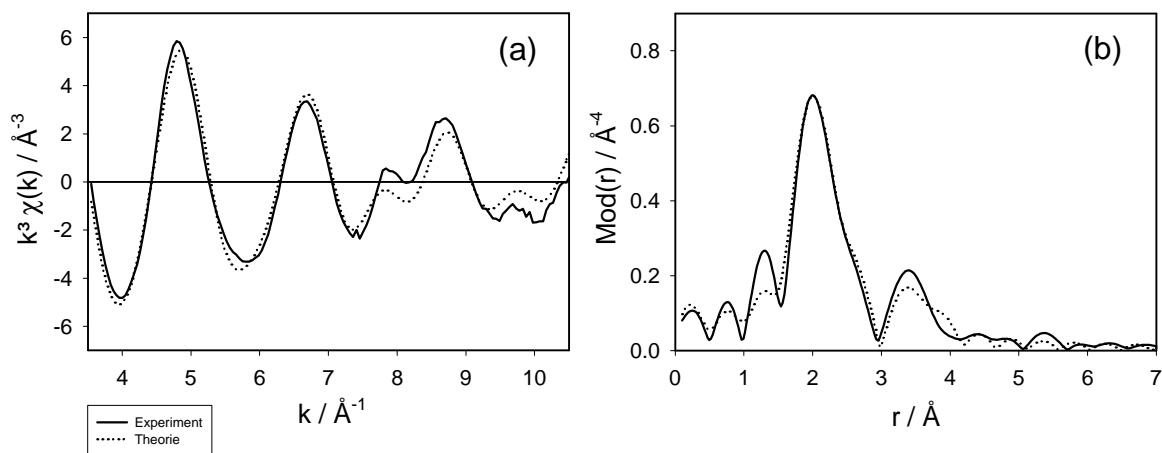
1) ZrO11_cx (1:1)



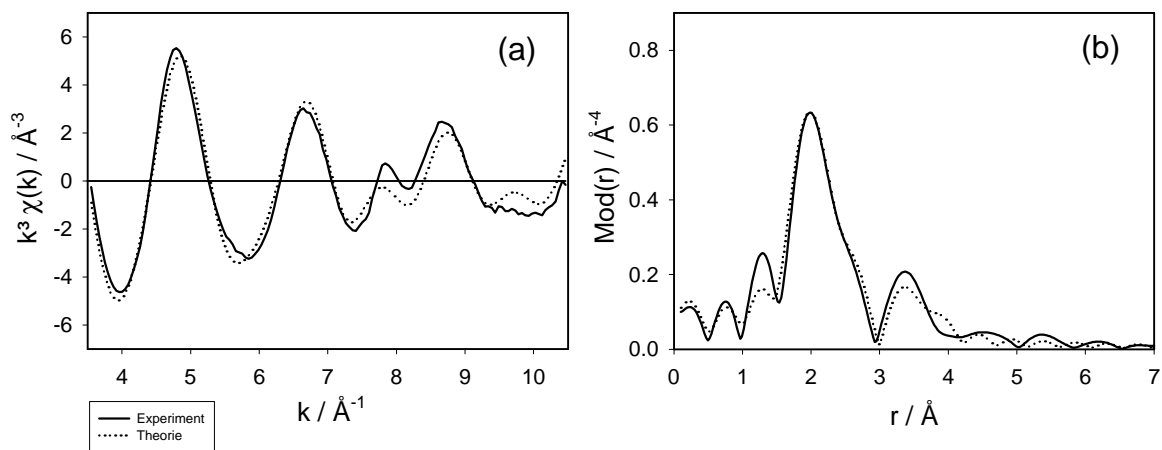
2) ZrO12_cx (2:1)



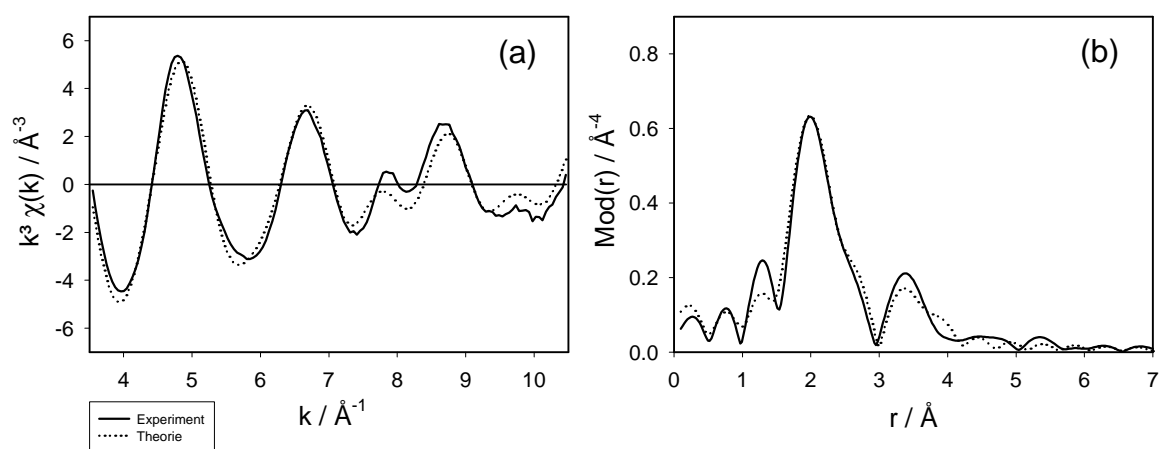
3) Zr111_cx (2:1)



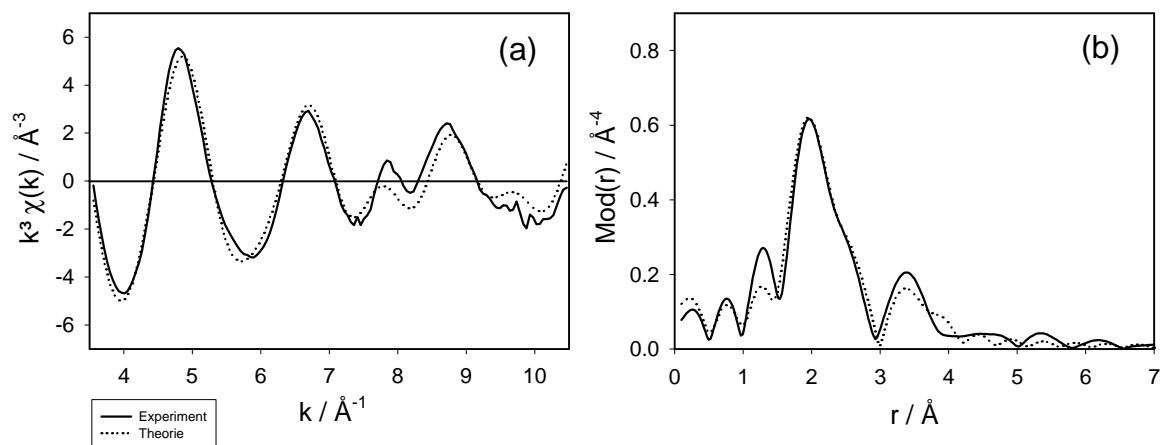
4) Zr112_cx (3:1)



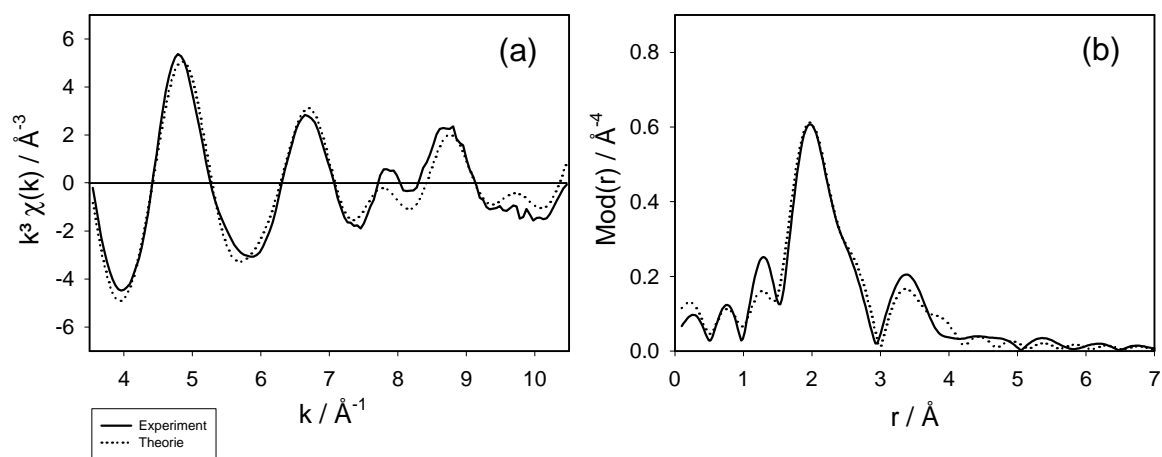
5) Zr211_cx (3:1)



6) Zr212_cx (4:1)



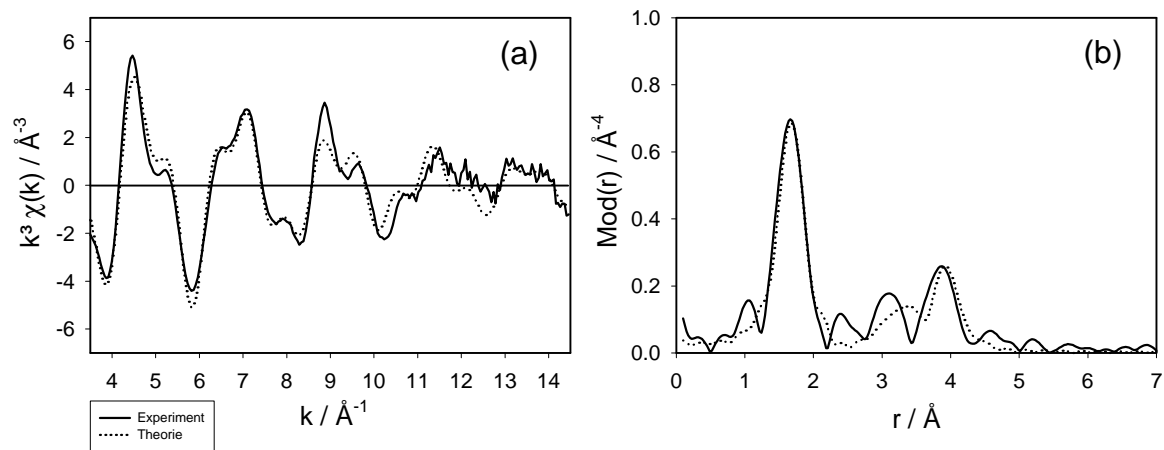
7) Zr311_cx (4:1)



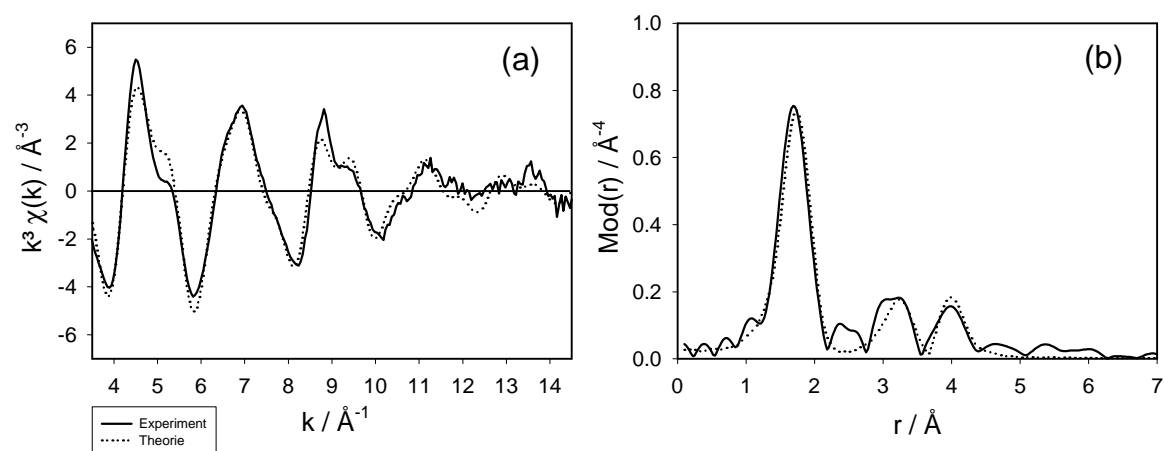
Anhang B | W-Einzelspektren und ihre Anpassung

Aerogele

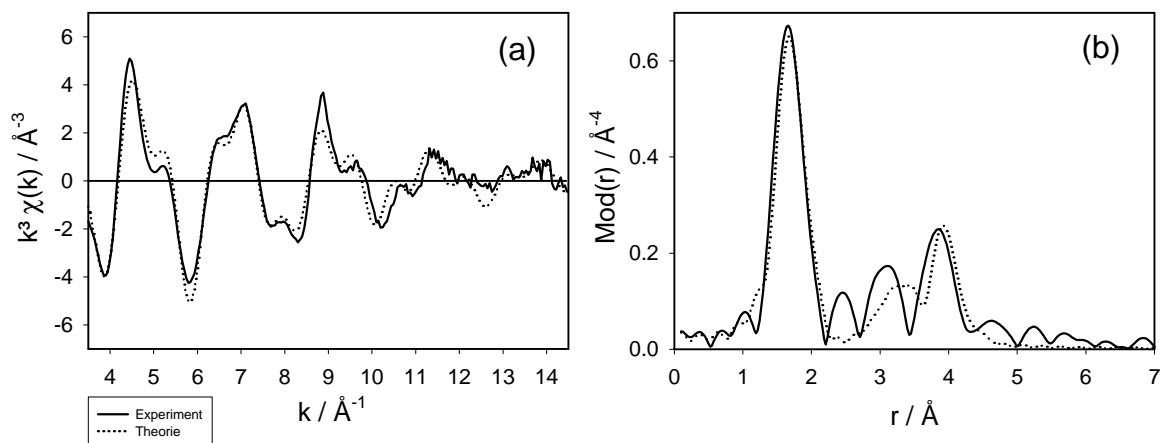
1) W011_a (1:1)



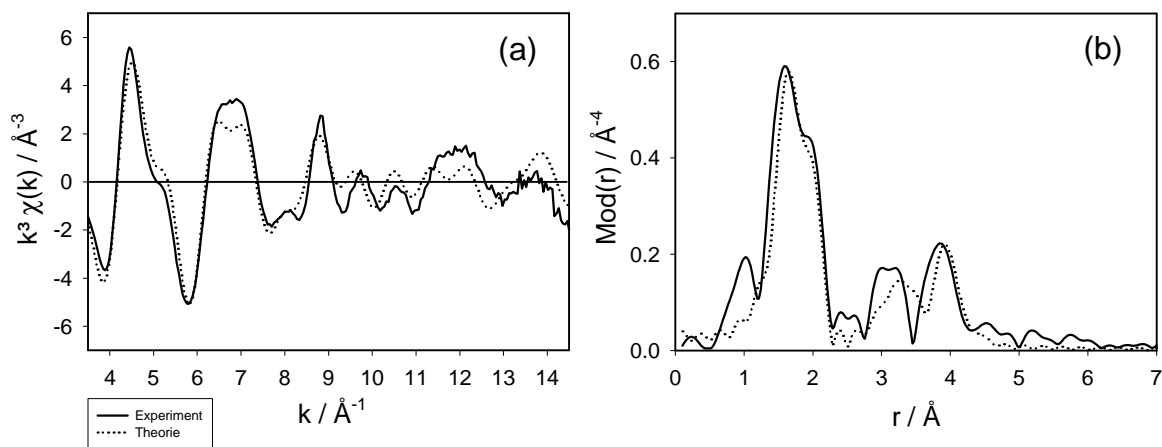
2) W012_a (2:1)



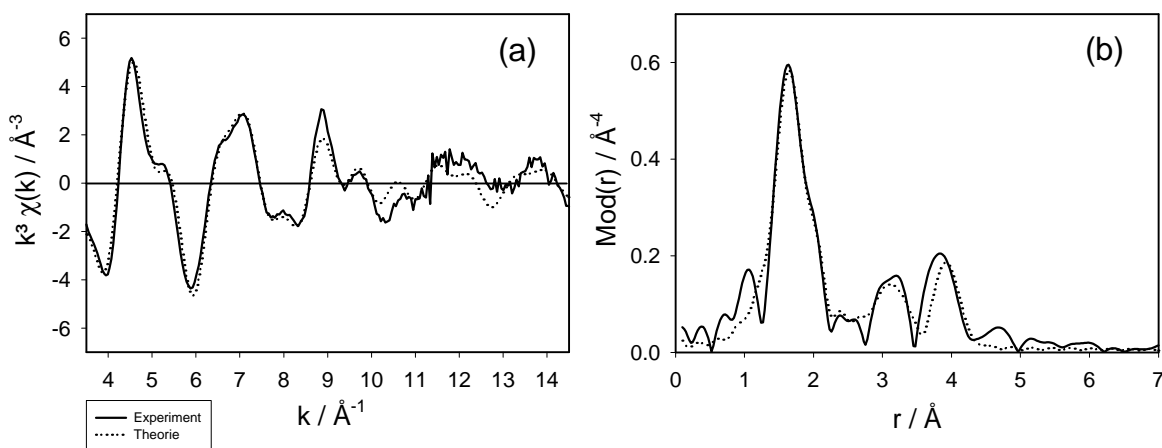
3) W111_a (2:1)



4) W112_a (3:1)

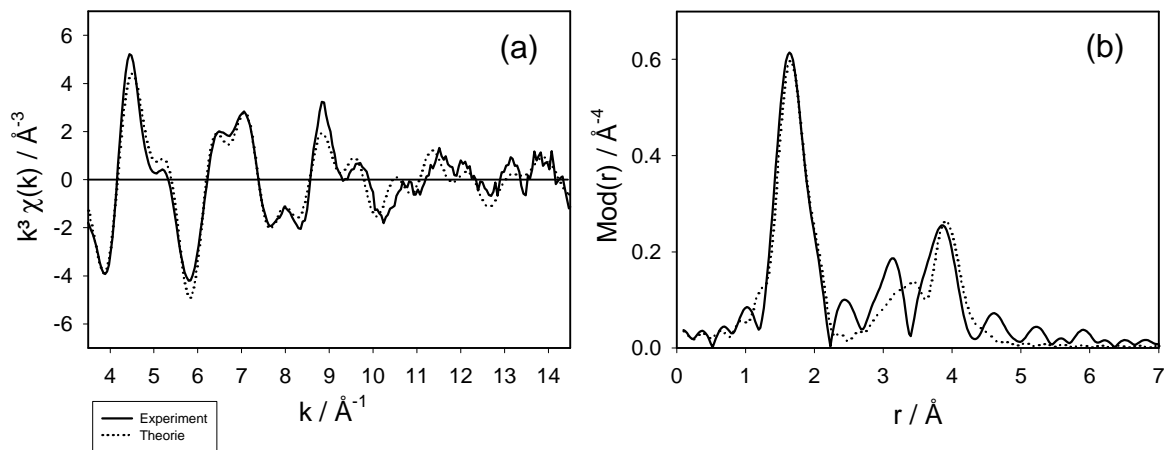


5) W211_a (3:1)

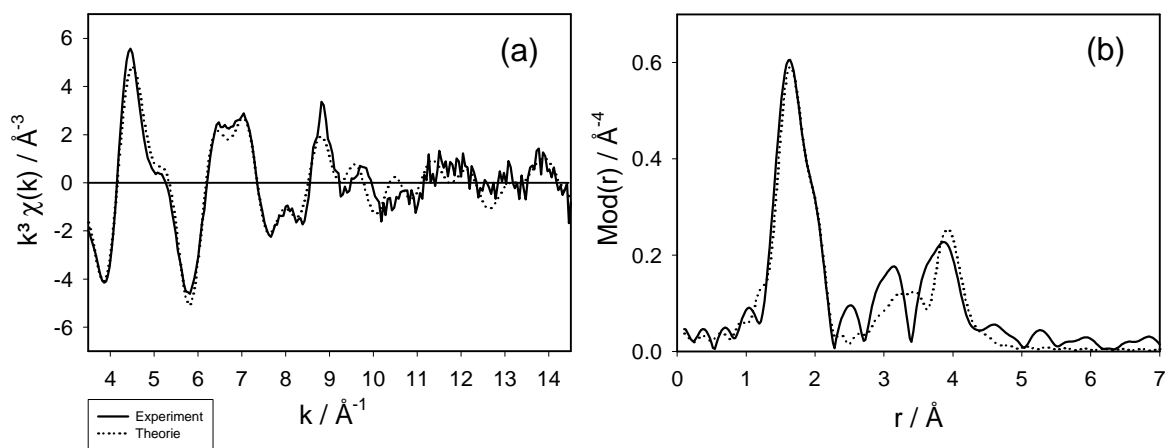


Xerogele

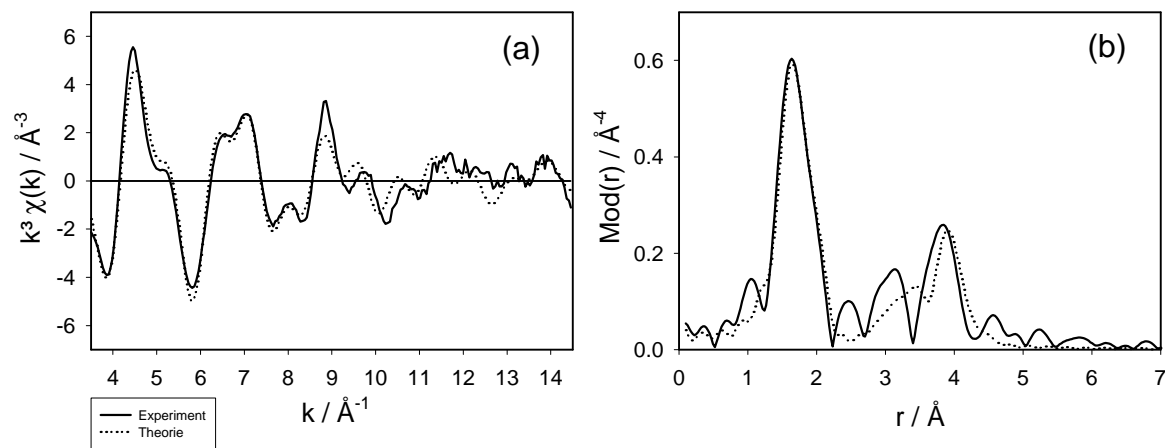
1) W011 x (1:1)



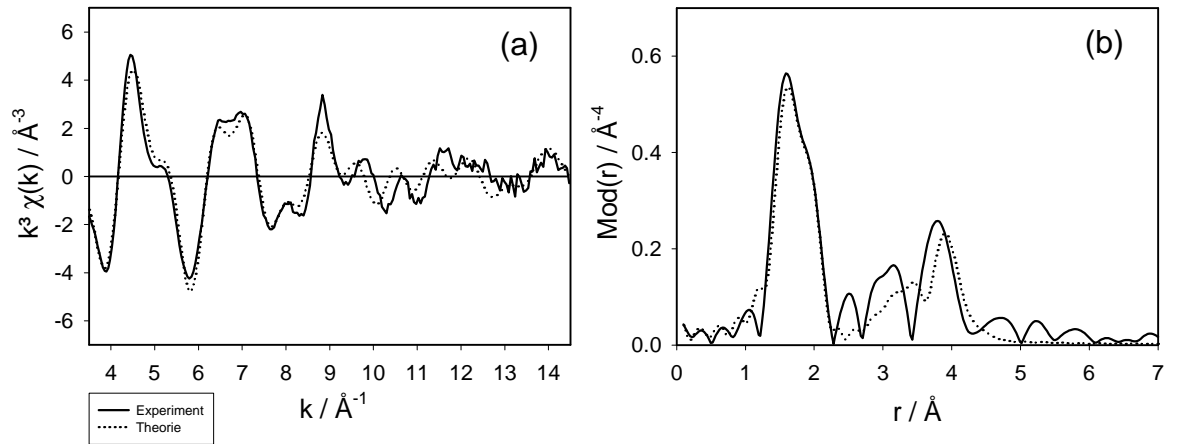
2) W012_x (2:1)



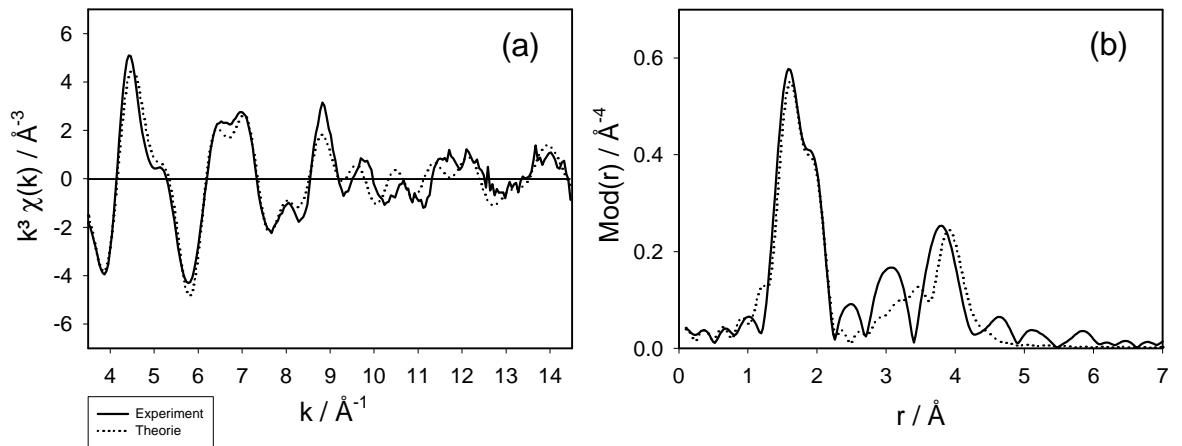
3) W111_x (2:1)



4) W211_x (3:1)

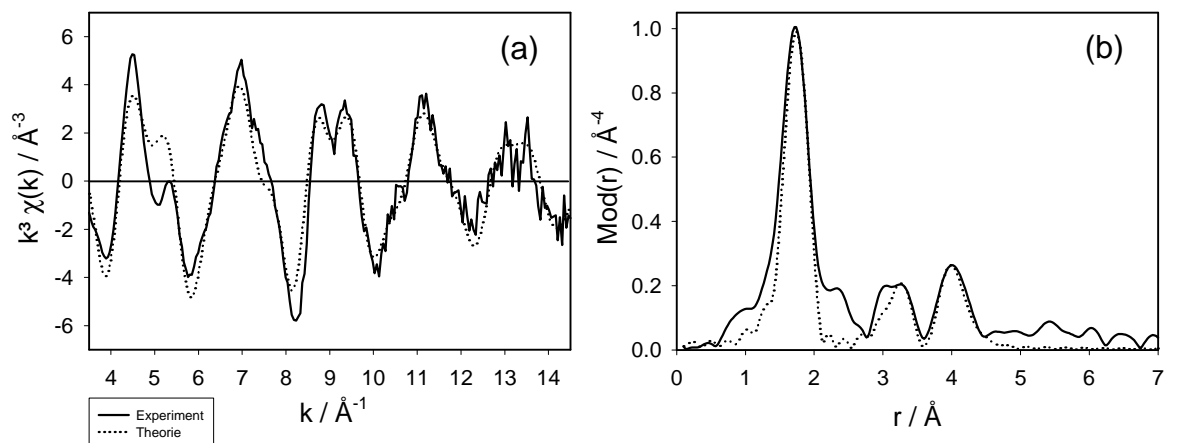


5) W311_x (4:1)

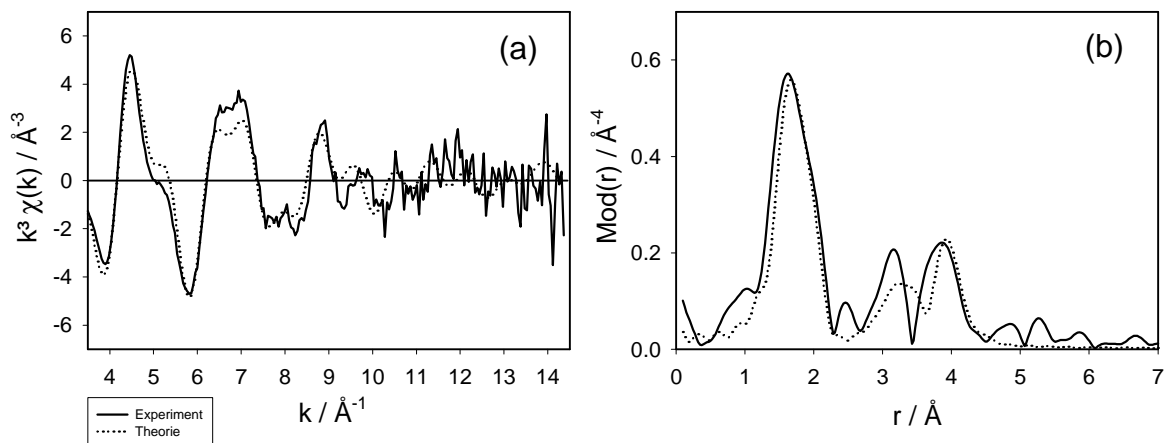


Calcinierte Aerogele

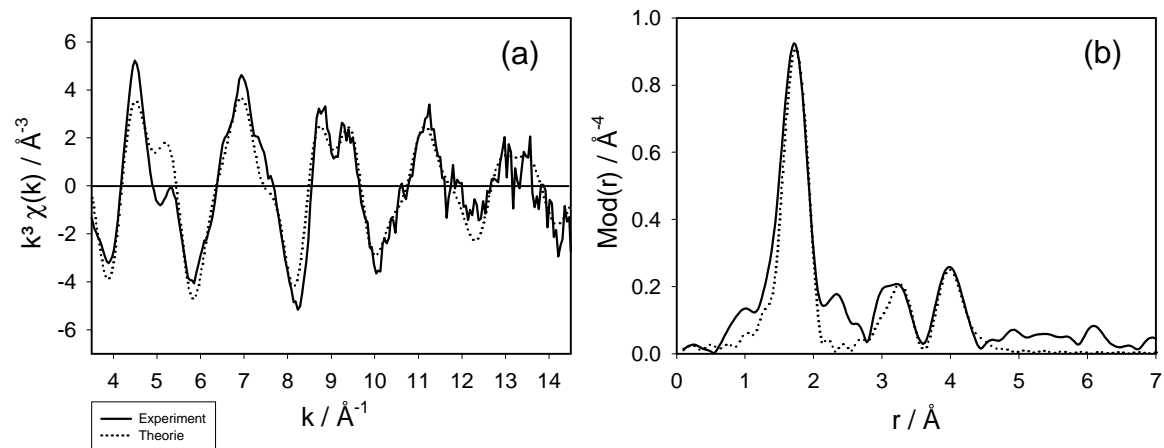
1) W011_ca (1:1)



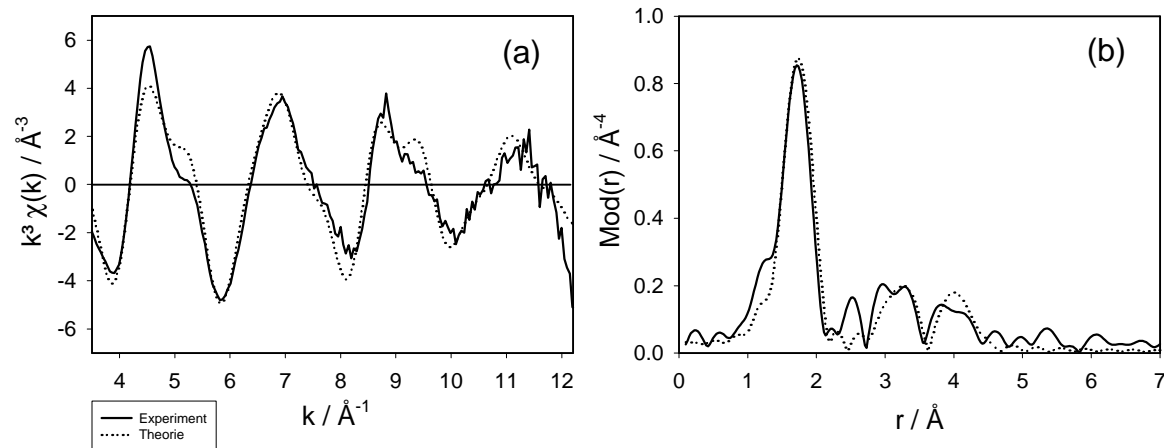
2) W012_ca (2:1)



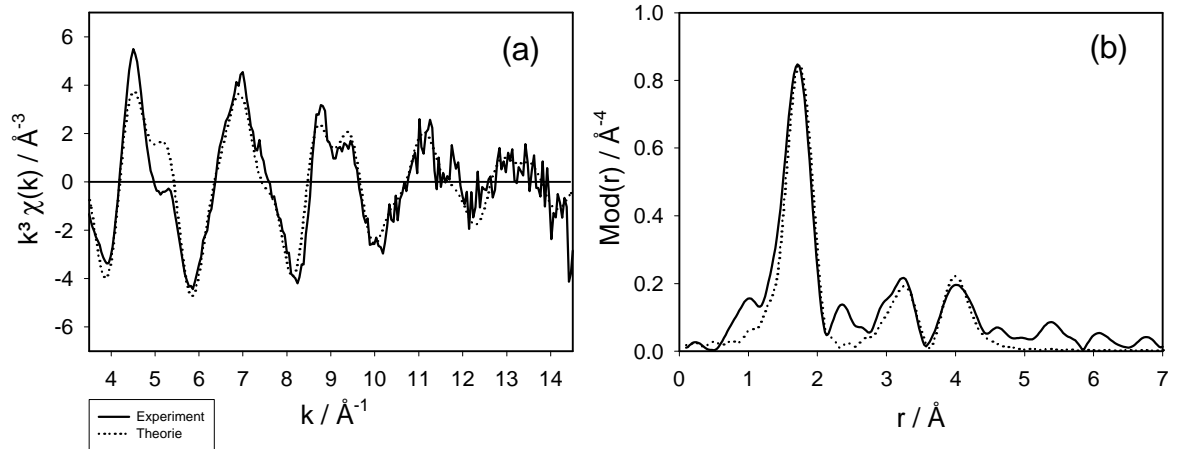
3) W111_ca (2:1)



4) W112_ca (3:1)

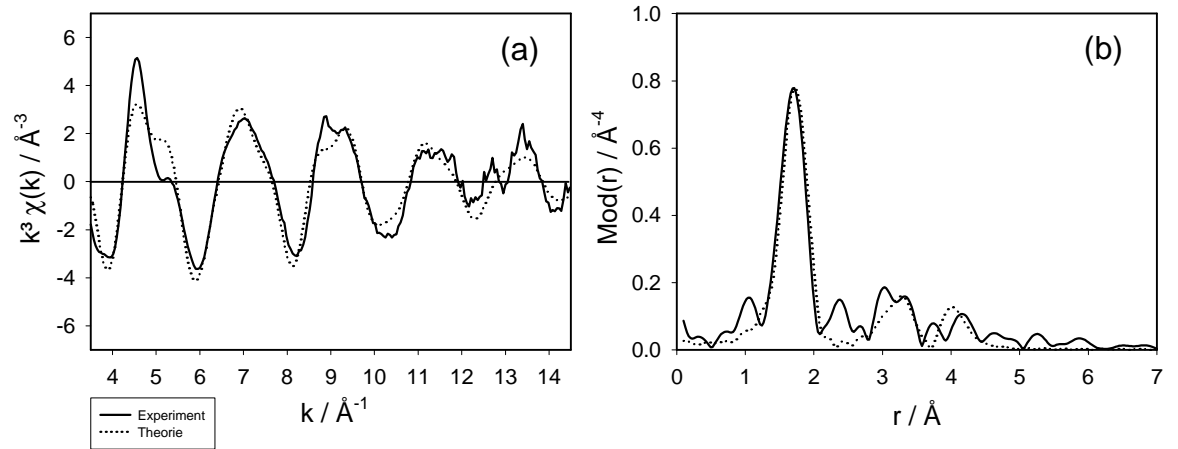


5) W211_ca (3:1)

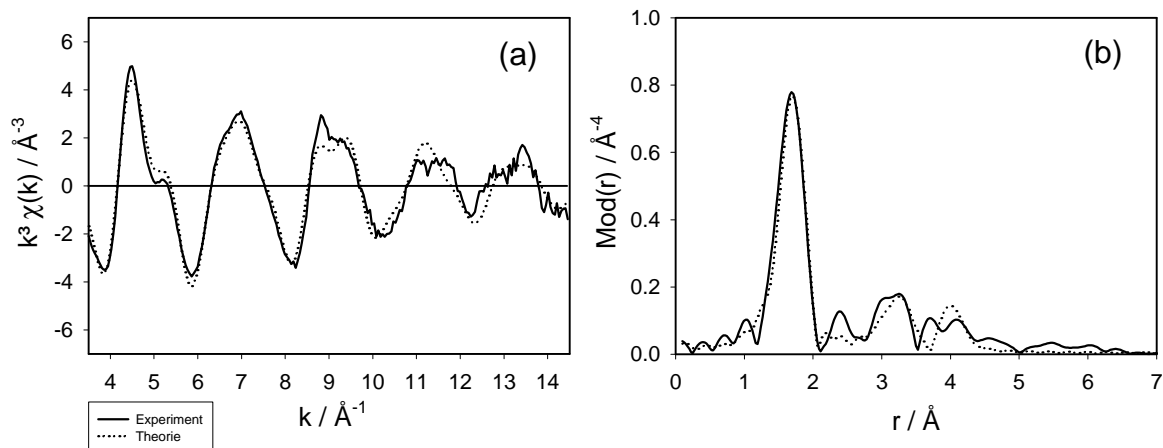


Calcinierte Xerogele

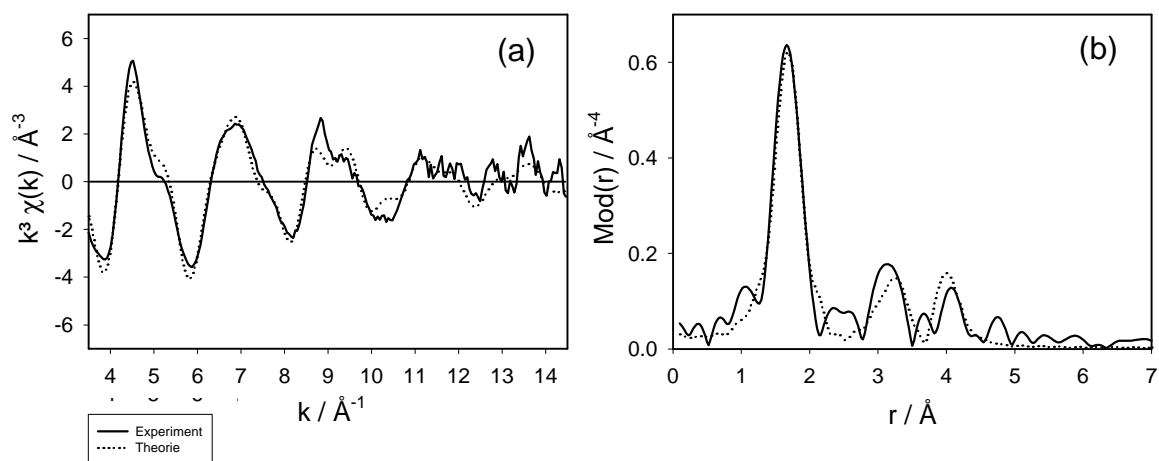
1) W011_cx (1:1)



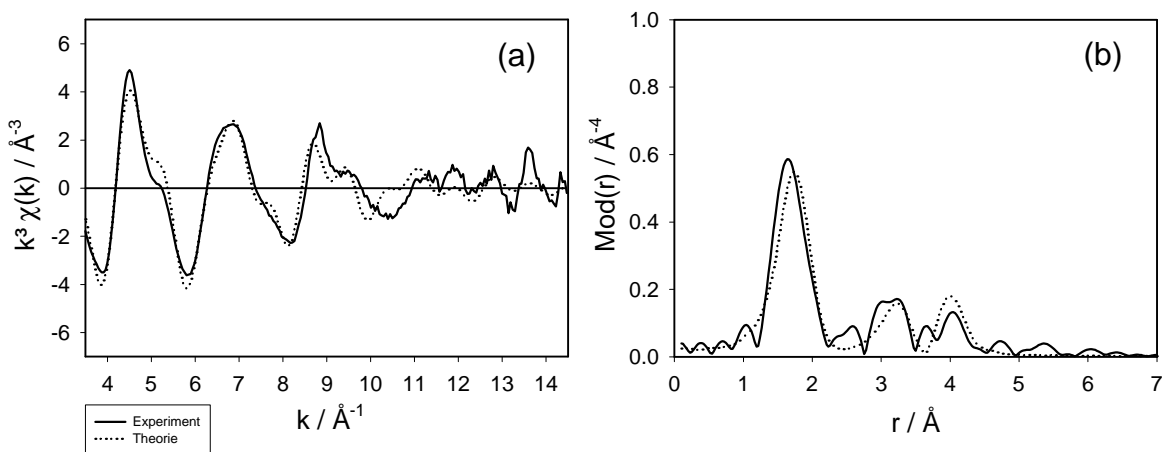
2) W012_cx (2:1)



3) W111_cx (2:1)



4) W211_cx (3:1)



Literaturverzeichnis

- [1] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; 1990 (Academic Press: San Diego)
- [2] Chandler, C. D.; Roger, C.; Hampden-Smith, M. *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 1205
- [3] Schmidt, H.; Scholze, H.; Kaiser, A. *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, **63**, 1
- [4] G. Mountjoy, R. Anderson, R.J. Newport, M.E. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**, 3505
- [5] H.-H. Perkampus, *Spektroskopie*, 1993 (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim)
- [6] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, 1966 (Wiley, New York)
- [7] F. Lytle, *Physics of Non-Crystalline Solids*, ed. J.Prins, 1965 (North Holland, Amsterdam)
- [8] J.J. Rehr, R.C. Albers, R.C. Natoli, E.A. Stern, *Phys. Rev B*, 1986, **34**, 4350
- [9] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **27**, 1204
- [10] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B.*, 1975, **11**, 4836
- [11] R. Kronig, *Z. Phys.*, 1932, **75**, 468
- [12] P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B*, 1975, **11**, 2795
- [13] B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, 1986 (Springer, New York)
- [14] W.L. Schaich, *Phys. Rev. B*, 1973, **8**, 4028
- [15] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 8139
- [16] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinow, R.C. Albers, M.J. Eller, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 2995
- [17] P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges, *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **25**, 193

- [18] A. Ankudinow, B. Ravel, J.J. Rehr, S. Conradson, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 7565
- [19] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**, 621
- [20] J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin, E.R. Davidson, *Phys. Rev. B*, 1978, **17**, 560
- [21] J.E. Müller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, *Solid State Commun.*, 1982, **42**, 365
- [22] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface Interface Anal.*, 1979, **1**, 2
- [23] P.A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev. B*, 1977, **15**, 2862
- [24] T.S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.*, 1992, **46**, 690
- [25] J.J. Boland, F.G. Halaka, J.D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**, 2921
- [26] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J.J. Rehr, E.A. Stern, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 14126
- [27] J.A. Victoreen, *J. Appl. Physics*, 1949, **20**, 1141
- [28] N. Binsted, S.J. Gurman, J.W. Campell, CLRC Daresbury Laboratory EXCURVE90 Prog., 1990
- [29] D. M. Pickup, G. Mountjoy, G. W. Wallidge, R. J. Newport, M. E. Smith, *PhysChemChemPhys*, 1999, **1**, 2527
- [30] A. Filipponi, A. Di Cicco, *Phys. Rev. A*, 1995, **52** (2), 1072
- [31] K. Okasaka, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **136**, 103
- [32] B. Bondars, *J. Mater. Science*, 1995, 1621
- [33] P. Li, I-W. Chen, J. Penner-Hahn, *Phys. Rev. B*, 1993, **48** (14), 10063
- [34] J. Frandon, B. Brousseau, F. Pradal, *Phys. Status Solidi B*, 1980, **98**, 379
- [35] U.C. Srivastava, H.L. Nigam, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **9**, 275
- [36] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **48**, 117
- [37] M. Ishigame, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **60**, 367
- [38] F. Farges, C.W. Ponader, G.E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, **55**, 1563
- [39] R. Nitsche, M. Winterer, M. Croft, H. Hahn, *Nucl. Instrum. and Methods B*, 1995, **97**, 127
- [40] G.E. Rush, A. Chadwick, I. Kosacki, H. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9597

- [41] A.V. Chadwick, G. Mountjoy, V.M. Nield, I. Poplett, M.E. Smith, J.H. Strange, M. Tucker, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1219
- [42] G. Mountjoy, D. Pickup, R. Anderson, G. Wallidge, M.A. Holland, R. Newport, M. Smith, *PhysChemPhys*, 2000, **2**, 2455
- [43] S.W. Lee, R.A. Condrate, *J. Mat. Science*, 1988, **23**, 2951
- [44] Wolfgang Rupp, *Dissertation*, Techn. Universität Wien, 2002
- [45] A. Chadwick, M. Pooley, K. Rammutla, S. Savin, A. Rougnier, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, 431
- [46] M.R. Antonio, B.K. Teo, B.A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3583
- [47] B.K. Teo, P.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2815
- [48] A. Kuzmin, J. Purans, *J. Phys.:Condens. Matter*, 1993, **5**, 9423
- [49] J.A. Perri, E. Banks, B. Post, *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 1272
- [50] P.M. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, **56**, 1305
- [51] D.J. Palmer, P.G. Dickens, *Acta Cryst. B*, 1979, **35**, 2199
- [52] A. Balerna, E. Bernieri, E. Burattini, A. Kuzmin, A. Lusic, J. Purans, P. Cikmach, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 1991, **308**, 240
- [53] F. Studer, A. Le Bail, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 1986, **63**, 414
- [54] T. Pauporté, Y. Soldo-Olivier, R. Faure, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8861
- [55] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 1994 (deGruyter)
- [56] J. Evans, M. Pillinger, J.M. Rummey, *J. Chem. Soc.- Dalton Trans.*, 1996, 2951
- [57] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, 1987, **67**, 235
- [58] X. Xia, R. Jin, Y. He, J.-F. Deng, H. Li, *Appl. Surface. Sci.*, 2000, **165**, 255
- [59] C. Martin, P. Malet, G. Solana, V. Rives, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2759