

**Darstellung und Charakterisierung von  
substituierten Dion-Jacobson Phasen  $M^I\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Axel Wellm**

aus Hamburg

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit wurde un der Zeit von September 1995 bis November 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Reller angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. G. Klar

Prof. Dr. A. Reller

“Expect the Unexpected”

Terry Pratchett

## INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung .....	6
1.1 Die Perowskitstruktur .....	8
1.2 Schichtperowskite .....	11
1.2.1 Aurivillius Phasen .....	12
1.2.2 Ruddlesden-Popper Phasen .....	13
1.2.3 Dion-Jacobson Phasen .....	14
1.3 Zielsetzung .....	14
2 Theoretischer Teil .....	16
2.1 Die Dion-Jacobson Phasen .....	16
2.1.1 Physikalische Eigenschaften .....	18
2.2 Beugungsmethoden .....	19
2.2.1 Röntgenbeugung .....	20
2.2.2 Neutronenbeugung .....	24
2.2.3 Auswertung der Beugungsdaten .....	25
2.2.3.1 Das Phasenproblem .....	26
2.2.3.2 Rietveldmethode .....	27
2.3 Thermoanalyse .....	29
2.4 Mössbauerspektroskopie .....	31
2.5 Impedanzspektroskopie .....	33
2.5.1 Festkörperionenleiter .....	37
2.6 EDX-Methode .....	38
3. Experimenteller Teil .....	41
3.1 Die Darstellung der Verbindungen .....	41
3.1.1 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .....	41
3.1.2 Die Verbindung $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .....	42
3.1.3 Die Alkoholeinlagerungsverbindungen .....	43
3.1.4 Die Aminoeinlagerungsverbindungen .....	44
3.1.5 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$ .....	45
3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie .....	46

3.2.1 Rietveldverfeinerung .....	46
3.3 IR-Spektroskopie .....	47
3.4 Mössbauerspektroskopie .....	48
3.5 Thermoanalyse .....	49
3.6 Impedanzspektroskopie .....	49
3.7 Rasterelektronenmikroskopie .....	50
3.7.1 EDX-Messungen .....	51
3.8 Transmissionselektronenmikroskopie .....	52
4. Auswertung und Resultate .....	53
4.1 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .....	53
4.2 Die Verbindung $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ .....	56
4.2.1 Struktur .....	56
4.2.2 Reaktivität .....	65
4.3 Die Alkoholeinlagerungsverbindungen .....	74
4.4 Die Aminosäureeinlagerungsverbindungen .....	80
4.5 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$ .....	82
4.5.1 Mössbaueruntersuchungen .....	86
4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie .....	89
4.5.3 Reaktivität .....	93
5. Zusammenfassung .....	97
6. Summary .....	104
7. Literaturverzeichnis .....	111
Anhang .....	114
I. Sicherheit und Entsorgung .....	114
II. Danksagung .....	117
III. Kurzzusammenfassung .....	118
IV. Veröffentlichungen .....	120

## 1. Einleitung

Anorganische Festkörper finden aufgrund ihrer magnetischen, optischen und elektrischen Eigenschaften in vielen Bereichen der Technik (z.B. als Informationsspeicher, in Lasern, als Supra- oder Ionenleiter) ihre Anwendung. Bei einer Vielzahl dieser Materialien handelt es sich um Metalldoppeloxyde. Die Ursache für ihr unterschiedliches Verhalten ist in der unterschiedlichen Struktur und den verschiedenartigen Elementkombinationen dieser Doppeloxyde zu suchen. Mit der Struktur sind in diesem Fall nicht nur die einzelnen Strukturtypen wie Spinell- oder Perowskittyp gemeint, sondern auch die unterschiedlichen Raumgruppen, die bei den jeweiligen Strukturtypen bei den diversen Elementkombinationen gefunden werden<sup>1</sup>.

1926 veröffentlichte V.M. Goldschmidt [Gol26] seine Betrachtungen über die Abhängigkeit des Strukturtyps von den Kationenradien bei anorganischen Festkörpern.

Mit Hilfe von Gleichung 1.1 läßt sich berechnen, ob eine ionisch aufgebaute Verbindung der Formel  $ABO_3$  in der Perowskit- oder der Ilmenitstruktur kristallisiert.

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2}(r_B + r_O) \Rightarrow t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Hierbei ist  $t$  der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor. Bei einem Wert von  $t = 1$  nimmt die Verbindung die ideale Perowskitstruktur (s.u.) an. Liegt der Wert für  $t$  zwischen 0.8 und 1, so ist die Perowskitstruktur verzerrt. Bei einem

---

<sup>1</sup> verursacht durch die unterschiedlichen Ionenradien und damit durch die unterschiedlichen, relativen Atompositionen der A und B-Atome zueinander - siehe unten.

Wert für  $t < 0.8$  kristallisiert die Verbindung in der Ilmenitstruktur. Es ist jedoch zu beachten, daß die Ionenradien je nach Literatur stark voneinander abweichen können. Es ist daher sinnvoll, die von Goldschmidt empirisch ermittelten Werte zu verwenden [Gol27].

Es gibt drei wichtige Doppeloxydstrukturtypen. Es handelt sich hierbei um die Spinell-, die Ilmenit- und die Perowskitstruktur.

Die *Spinellstruktur* (Abb. 1.1) besitzt die allgemeine Formel  $AB_2O_4$  und leitet sich von der Verbindung  $MgAl_2O_4$  ab. Bei diesem Strukturtyp bilden die Sauerstoffionen eine kubisch dichteste Packung, und die Kationen besetzen Tetraeder- (50%) bzw. Oktaederlücke (12.5%). Eine Vielzahl magnetischer Oxide, die industriell eingesetzt werden, kristallisieren im Spinelltyp.

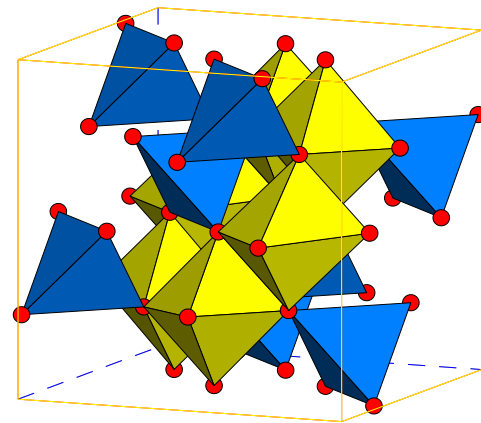


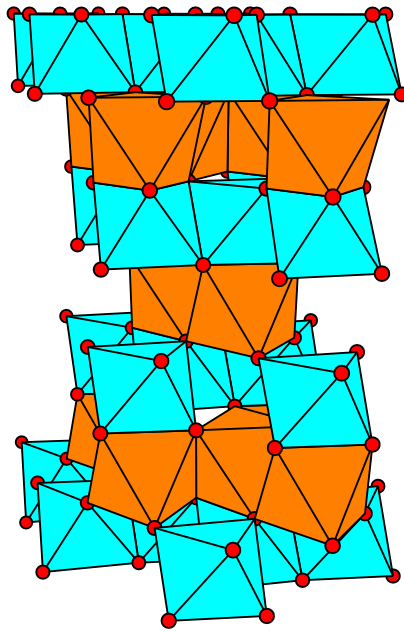
Abb. 1.1: Spinellstruktur ( $MgAl_2O_4$ )

Die Ilmenit- und die Perowskitstruktur besitzen, wie erwähnt, beide die allgemeine Formel  $ABO_3$ <sup>1</sup>. Es hängt von den Ionenradien der Metallkationen ab, welche die stabilere der beiden möglichen Strukturen ist.

Im Ilmenit (Abb. 1.2) bilden die  $O^{2-}$ -Ionen eine annähernd dichteste Kugelpackung in der  $\frac{2}{3}$  der Oktaederpositionen durch Kationen besetzt sind.

---

<sup>1</sup> Es gibt auch Verbindungen dieses Strukturtyps, bei denen die Sauerstoffionen z.B. durch Halogenidionen ersetzt sind.

Abb. 1.2: Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ )

Der Perowskitstruktur wird aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit ein eigener Abschnitt gewidmet.

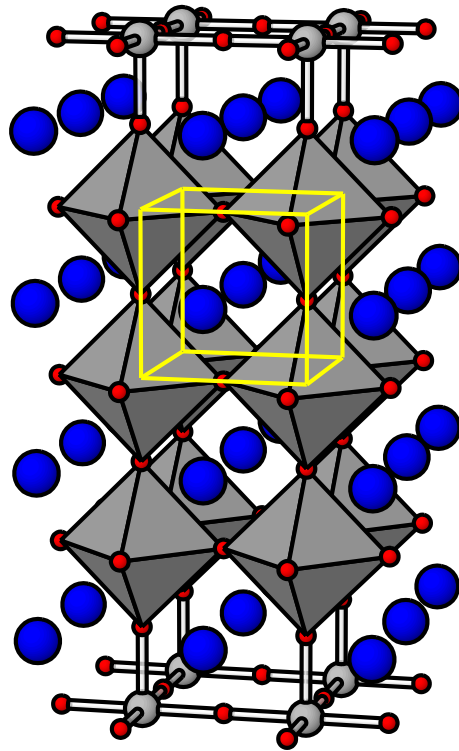
## 1.1 Die Perowskitstruktur

Im Perowskit<sup>1</sup> (Abb. 1.3) bilden die Sauerstoffionen gemeinsam mit den in etwa gleich großen A-Kationen eine kubisch-dichteste Kugelpackung, während die B-Kationen einen Teil der relativ kleinen Oktaederlücke n besetzen. Für die Stabilität der Perowskite ist also die Größe der beteiligten Ionen von Bedeutung, dabei muß jedoch die Ladungsneutralität gewahrt bleiben. Dies läßt einen weiten Spielraum für mögliche Kationenkombinationen zu. Für die meisten Kombinationen ist  $t \neq 1$ . Sie besitzen folglich verzerrte Strukturen. Hierbei kann es sich um tetragonal,

---

<sup>1</sup>  $\text{CaTiO}_3$ , 1839 von G. Rose entdeckt, nach dem russ. Vizeprä. Graf Perovskij benannt.



Abb. 1.3: Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ )

orthorhombisch oder rhomboedrisch verzerrte Gitter handeln. Das Mineral ( $\text{CaTiO}_3$ ) selbst ist orthorhombisch verzerrt. Eines der wenigen Beispiele für Verbindungen mit idealer Perowskitstruktur ist das  $\text{SrTiO}_3$ .

Die Verzerrungen der Oktaeder sind in vielen Fällen die Ursachen für die jeweiligen physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Verbindungen. Dabei gehen die meisten dieser Verbindungen temperaturabhängige Phasenübergänge ein. Durch die Phasenübergänge kommt es zu Veränderungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Im folgenden werden einige Beispiele für Perowskite mit verzerrten Strukturen gezeigt:

- Ferroelektrisches  $\text{BaTiO}_3$  ( $T_c=120^\circ\text{C}$ ) besitzt die Raumgruppe  $R\ 3mR$  (160)<sup>1</sup>. Da das  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion etwas zu klein für die Oktaederlücke ist, befindet es sich nicht genau im Oktaederzentrum. Dies hat eine trigonale Verzerrung und dadurch eine elektrische Polarisierung zur

---

<sup>1</sup> Raumgruppennummer

Folge.

- PZT<sup>1</sup> besitzt ebenfalls die RG R 3mR (160) und ist eine industriell wichtige, piezoelektrische Verbindung.
- La<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> besitzt die RG P nma (62) und ist ferromagnetisch.

Außerdem zeichnet sich die Perowskitstruktur durch eine hohe Stabilität gegenüber Änderungen der Sauerstoffstöchiometrie aus. Dies führt zu einer ganzen Familie von sauerstoffarmen bzw. -reichen Verbindungen, die sich

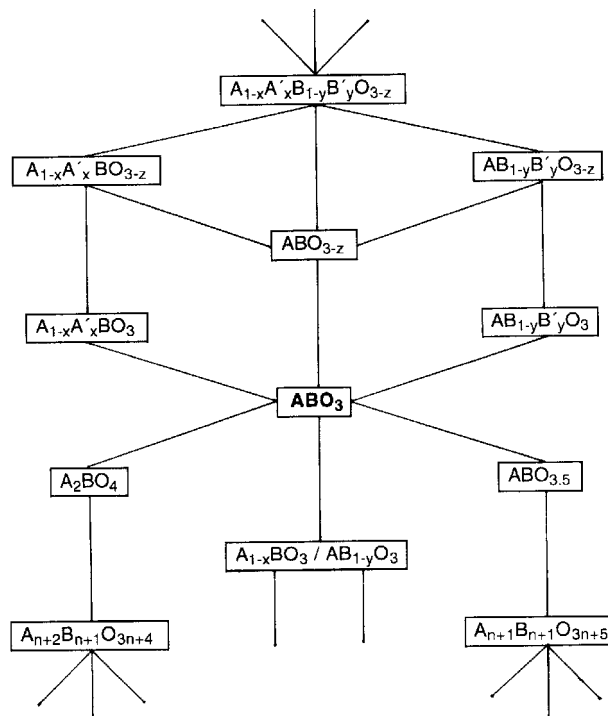


Abb. 1.4: Perowskitstammbaum nach [Rel93]

vom Perowskittyp ableiten lassen [Rel93] und deren Stammbaum in Abb. 1.4 dargestellt ist. Sauerstoffdefizitäre Phasen ( $ABO_{3-z}$ ) entstehen durch eine Änderung der Gesamtladungen der Kationen auf den A- bzw. B-Positionen. Dies kann durch neue Kationen oder durch einen Wechsel des jeweiligen

<sup>1</sup> Blei-Zirkonat-Titanat,  $Pb_{1-x}Zr_xTiO_3$ .

Oxidationszustandes zustande kommen. Wichtig ist hierbei, daß die Verbindungen elektroneutral bleiben.

Durch die  $O^{2-}$ -Fehlstellen erhöht sich die Sauerstoffionenmobilität, so daß sich einige dieser Phasen als Sauerstoffionenleiter verwenden lassen [z.B. Fra92, Wes89]. Durch die Sauerstofffehlstellen sind die B-Kationen teilweise nicht mehr oktaedrisch, sondern quadratisch-pyramidal, quadratisch-planar, tetraedrisch oder im Extremfall sogar nur noch linear koordiniert. Treten diese Fehlstellen geordnet auf, so entstehen Überstrukturen.

Weiterhin existieren etliche Verbindungen, die aus Perowskiteinheiten aufgebaut sind und eine zweidimensionale Schichtstruktur besitzen [Arm94]. In diesen Phasen sind die Perowskitblöcke durch Zwischenschichten unterschiedlicher Struktur voneinander getrennt.

## 1.2 Schichtperowskite

Es gibt mehrere Strukturtypen, die zweidimensionale Perowskitschichten als Strukturbausteine enthalten. Dies sind u.a. Aurivillius, Ruddlesden-Popper und Dion-Jacobson Phasen. In ihnen müssen die A- und B-Kationen die Sauerstoffladungen nicht vollständig kompensieren, da hierfür zusätzlich die Zwischenschichtionen zur Verfügung stehen.

Da diese Verbindungen aus zwei unterschiedlichen Struktureinheiten aufgebaut sind, und es möglich ist, daß die Schichtperowskite die Eigenschaften beider Strukturbausteine in sich vereinen, könnten sie neue, interessante Werkstoffe bilden.

So besitzen z.B. viele der bekannten Cuprat-Supraleiter Schichtstrukturen, wobei sich einige wiederum von der Perowskitstruktur ableiten lassen [Yee89], [Mü89]. Als Beispiel sei hier  $YBa_2Cu_3O_7$  genannt, dessen Struktur man als Perowskitstruktur ansehen kann, bei der  $2/9$  der Sauerstoffpositionen unbesetzt bleiben.

### 1.2.1 Aurivillius Phasen

Aurivillius Phasen besitzen die allgemeine Summenformel  $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$  [Aur49]. Bei diesen Phasen sind die Perowskitblöcke zweifach negativ geladen. Die Zwischenschichten werden von  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ -Schichten gebildet. Die Perowskitblöcke können aus  $n = 1$  bis  $n = 8$  Perowskiteinheiten aufgebaut sein [Mil93]. Die  $n = 2$  Phase  $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$  ist in Abb. 1.5 dargestellt.

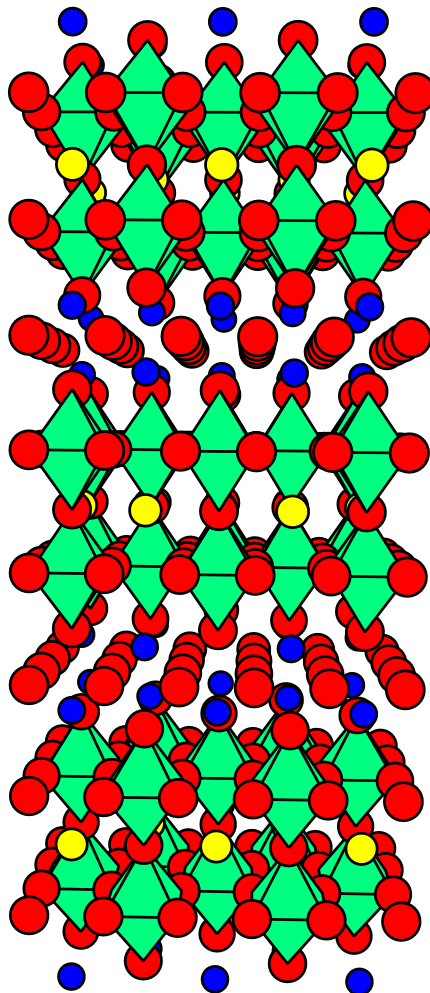


Abb. 1.5: Struktur von  $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$

### 1.2.2 Ruddlesden-Popper Phasen

In den Jahren 1957 und '58 haben S.N. Ruddlesden und P. Popper eine neue Familie schichtartiger Perowskite vorgestellt, die eng mit den Aurivillius Phasen verwandt ist [Rud57,58]. Ihre allgemeine Formel lautet  $M_m(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ . Hierbei ist  $n$  die Schichtdicke (Anzahl der Oktaeder) der Perowskitblöcke<sup>1</sup>, die durch Schichten mit NaCl-artiger Struktur voneinander getrennt sind. In Abb. 1.6 ist schematisch die Struktur für die  $n = 2, 3$  und  $\infty$  Phase gezeigt. Die Struktur der  $n = 1$  Verbindung entspricht dem  $K_2NiF_4$ -Typ.

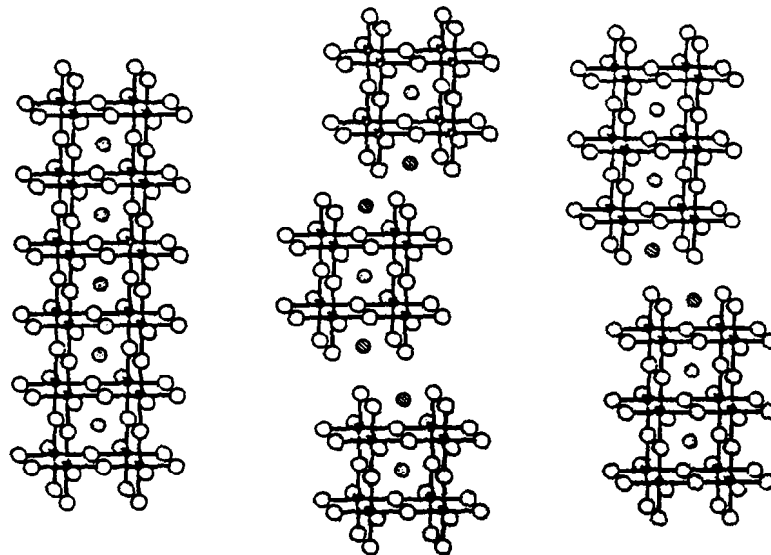


Abb 1.6: Ruddlesden-Popper Phasen mit  $n = \infty, 2$  und  $3$ .

In den Ruddlesden-Popper Phasen sind die Kationen der Zwischenschichten zweifach positiv geladen. Daraus ergibt sich ein Überschuß von zwei negativen Ladungen für die Perowskitblöcke. Man kann also die allgemeine Formel auch mit  $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  angeben.

<sup>1</sup> Für  $n = \infty$  entspricht dies dem *einfachen* Perowskit  $ABO_3$ .

### 1.2.3 Dion-Jacobson Phasen

Im Jahre 1981 beschrieben Dion et al. eine neue Verbindungsklasse, die aus Schichten mit Perowskitstruktur aufgebaut und mit den Ruddlesden-Popper Phasen nahe verwandt sind [Dio81]. Ab 1985 setzten Jacobson et al. die Arbeit an diesen Systemen fort [Jac85].

Diese Phasen besitzen ebenfalls die allgemeine Summenformel  $M_m(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ . Im Unterschied zu den Ruddlesden-Popper Phasen sind jedoch nicht zwei, sondern nur ein Ion pro Perowskitblock in den Zwischenschichten vorhanden. Man kann die allgemeine Formel also mit  $M^I[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$  angeben. Durch die geringere Ladungs- bzw. Ionendichte der Perowskit- bzw. der Zwischenschichten, kommt es auch zu einer Änderung des Verhaltens und der Struktur der Zwischenschichten, im Vergleich zu den Ruddlesden-Popper Phasen. Aufgrund dieser Unterschiede betrachtet man diese Verbindung als eine eigene Familie und bezeichnet sie als Dion-Jacobson Phasen.

Die Dion-Jacobson Phasen sind im Gegensatz zu den Ruddlesden-Popper Phasen Einlagerungsreaktionen zugänglich. Demgegenüber sind Substitutionen in den Perowskitblöcken bei den Dion-Jacobson Phasen jedoch schwerer durchzuführen.

### 1.3 Zielsetzung

Obwohl die Dion-Jacobson Phasen noch nicht so intensiv untersucht wurden wie die Ruddlesden-Popper Phasen, wurden schon eine Reihe Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften gefunden. Dion-Jacobson Phasen sind Protonen- [Tha94] und Supraleiter [Tak97], [Fuk97], sie besitzen katalytische Eigenschaften [Tak97a], [Mat97], und sie sind Brønstedtsäuren [Gop93], [Jac87] sowie Halbleiter [Boh97].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem  $n = 3$  Dion-Jacobson Phasen, mit

der allgemeinen Formel  $\text{M}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  untersucht. Dion et al. [Dio81] beschäftigten sich vor allem mit der Variation der  $\text{M}^+$ -Kationen in diesen Phasen. Beispiele für diese Kationen sind  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R-NH}_3^+$ . In der vorliegenden Arbeit ging es darum, neue Möglichkeiten der Funktionalisierung der Dion-Jacobson Phasen  $\text{M}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  sowohl innerhalb der Perowskitblöcke als auch in den Zwischenschichten zu untersuchen.

Bei der Darstellung dieser Phasen wird zunächst die Kaliumverbindung dargestellt, aus der die anderen Verbindungen durch Ionenaustauschreaktionen erhalten werden können ([Dio81], [Gop87], [Jac90], [Mah98]). Bei der Darstellung der Säure erhält man zunächst die wasserhaltige Verbindung  $\text{H}\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [Jac85]. Da es ferner möglich ist, org. Amine in die Zwischenschichten einzulagern [Jac87], [Hon96], sollte untersucht werden, ob sich auch andere Protonenakzeptorverbindungen (wie Alkohole oder Aminosäuren) in die Zwischenschichten einlagern lassen. Außerdem sollte das Verhalten der wasserhaltigen Phase näher untersucht werden, um Informationen als Grundlage für andere Wirt-Gast-Verbindungen zu erhalten. Hierfür soll die Wasser Ein-/Auslagerung mit feuchtigkeitsabhängiger Röntgendiffraktometrie und Impedanzspektroskopie untersucht werden.

Ferner sollte festgestellt werden, ob Substitutionen in den Perowskitblöcken (z.B. mit Eisen für Niob) möglich sind. Sollte es gelingen sowohl die Zwischenschichten als auch die Perowskitblöcke gezielt zu funktionalisieren, so wäre es denkbar, für gewisse Anwendungen maßgeschneiderte Verbindungen darzustellen.

Daher sollten sowohl die Struktur als auch die thermischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen untersucht werden.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Die Dion-Jacobson Phasen

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei den Dion-Jacobson Phasen um schichtartig aufgebaute Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $M^I(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ . Hierbei befinden sich die B-Kationen in Oktaederlücken und sind von sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Schichten besitzen jeweils eine Dicke von  $n$   $BO_6$ -Oktaedern, wobei die  $BO_6$ -Oktaeder untereinander eckenverknüpft sind. Da sich die A-Kationen in Dodekaederlücken befinden, ergibt sich für die  $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ -Einheiten eine Perowskitstruktur. Diese Perowskitschichten sind regelmäßig durch Schichten aus  $M^+$ -Kationen voneinander getrennt.

Hierbei kann es zu unterschiedlichen Anordnungen der Perowskitblöcke (relativ zueinander) kommen. Daraus ergeben sich unterschiedliche Zwischenschichtplätze für die  $M^+$ -Kationen (Abb.2.1) [Jac93], [Mah98]. Es kommt zu kubischen Plätzen, wenn die Perowskitblöcke direkt übereinander

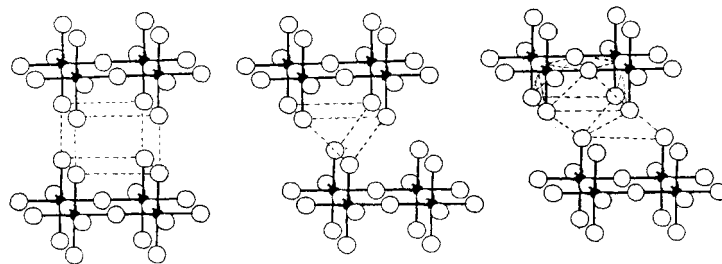


Abb 2.1: Mögliche  $M^+$ -Kationenplätze nach [Jac93]

gestapelt sind. Diese großen Plätze werden üblicherweise durch die größte  $n$  Kationen wie  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  und  $NH_4^+$  besetzt. Wenn es zu einer Verschiebung der Perowskitblöcke um eine halbe Elementarzelle in  $a$  oder  $b$ -Richtung kommt, so entstehen zwei unterschiedliche, trigonal-prismatische Plätze. Dieser Fall ist bei der Verbindung  $KCa_2Nb_3O_{10}$  realisiert. Der dritte mögliche Grenzfall, eine



Verschiebung um eine halbe Elementarzelle in a und b-Richtung, führt zu einer neunfach koordinierten und zu zwei tetraedrischen Positionen pro Elementarzelle.

Die meisten der in der Literatur untersuchten Dion-Jacobson Phasen sind  $n = 3$  Phasen mit  $A = \text{Ca}$  und  $B = \text{Nb}$  und/oder  $\text{Ti}$ .

Dion et al. stellten Verbindungen mit  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$  und  $\text{Tl}$  dar. Alle diese Verbindungen besitzen eine tetragonale Elementarzelle [Dio81]. Durch die unterschiedlichen Ionenradien ändert sich jedoch, wie oben erwähnt, die relative Anordnung der Perowskitblöcke zueinander und daraus resultiert eine Änderung der Gitterkonstanten.

Im Jahr 1985 stellten Jacobson et al. erstmals die feste Brønstedtsäure  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  dar [Jac90]. Diese Verbindung kann als Wirt für mögliche Wirt-Gastverbindungen verwendet werden. Als Gast haben Jacobson et al. primäre organische Amine verwendet [Jac87]. Dabei stellten sie fest, daß sich die c-Achse mit zunehmender Kohlenstoffanzahl in den Aminen verlängerte. Es ist folglich anzunehmen, daß sich die Ketten parallel, entlang der c-Achse, anordnen. Diese Möglichkeit, Interkalationsverbindungen zu bilden, war der Anlaß für uns zu untersuchen, wie sich andere Brønstedtbasen gegenüber der Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  verhalten. Es sollte besonders überprüft werden, ob auch sie Wirt-Gastverbindungen ergeben.

Bei der Darstellung der Säure entsteht zunächst die wasserhaltige Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  [Jac86], die man als eine Art Mutterverbindung für alle weiteren Wirt-Gastverbindungen dieses Typs ansehen kann.

Bislang ist nur eine Kristallstruktur für eine  $n = 3$  Dion-Jacobson Phase in der ICSD<sup>1</sup> (Release 96/1) veröffentlicht worden. Es handelt sich um die Einkristallstrukturdaten der Verbindung  $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Die Raumgruppe ist

---

<sup>1</sup> ICSD = Inorganic crystal structure database

mit P nam angegeben [Dio81] und [Dio84]. Von anderen Verbindungen sind kaum Strukturdaten bekannt. Zwar wurden von Dion et al. die Raumgruppen für die Verbindungen  $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (P  $42_12$  bzw.  $P \bar{4}2_1m$ ) sowie für  $\text{CsCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (P  $4_22_12$ ) angegeben, ohne jedoch die Atomlagen zu nennen [Dio81].

### 2.1.1 Physikalische Eigenschaften

Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter im Jahre 1986 durch Bednorz und Müller [Bed86] wurden viele weitere, supraleitende Verbindungen mit perowskitartigen Schichtstrukturen entdeckt [Mül89]. Allen gemeinsam ist das Vorhandensein von  $\text{CuO}_2$ -Schichten. Erst im Jahre 1994 beschrieben Maeno et al. [Mae94] supraleitende Eigenschaften an der Verbindung  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  (es handelt sich hierbei um eine Ruddlesden-Popper Phase, die isostrukturell mit der Verbindung  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ist). Diese Entdeckung widerlegte die bis dahin vorherrschende Meinung, daß das Auftreten der Supraleitung das Vorhandensein von  $\text{CuO}_2$  Schichten zwingend voraussetzt. 1997 stellten Takano et al. [Tak97] und Fukuoka et al. [Fuk97] zwei weitere kupferfreie, supraleitende Verbindungen vor. Es handelte sich hierbei um Einlagerungsverbindungen von Lithium in die Dion-Jacobson Phasen  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ . Zwar liegen die Sprungtemperaturen  $T_C$  nur bei 1 bzw. 0.5 K, aber sie sind als weitere Beispiele für das Auftreten der Supraleitung in Verbindungen ohne  $\text{CuO}_2$  Schichten, dennoch von großer Bedeutung.

Eine weitere interessante Eigenschaft von Dion-Jacobson Phasen ist die Protonenleitfähigkeit [Che95], [Du96]. Diese Eigenschaft ist von Bedeutung, da Hochtemperaturprotonenleiter ein großes Potential in elektrochemischen Prozessen wie z.B. in Brennstoffzellen (Solid oxide fuel cell) oder

Wasserstoffgassensoren besitzen [Egu97].

Des weiteren zeigen seltenerdotierte Dion-Jacobson Phasen Photolumineszenz [Kud97].

## 2.2 Beugungsmethoden

Beugungsmethoden helfen bei der Aufklärung der Strukturen von kristallinen Substanzen, sofern die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und die Dimensionen der zu untersuchenden Strukturgegebenheiten die gleiche Größenordnung besitzen. Als Strahlung kommen sichtbares Licht und Röntgenstrahlen (elektromagnetische Wellen), sowie Elektronen- und Neutronenstrahlung (Materiewellen) in Frage. Für die Strukturaufklärung im atomaren Maßstab lassen sich Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstrahlen verwenden, da sie Wellenlängen in der Größenordnung der Atomabstände besitzen.

Die Strukturaufklärung mit Hilfe von Beugungsdaten aus Pulvermessungen hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen und wird in den nächsten Jahren noch sehr viel wichtiger werden. Diese Entwicklung wird sowohl durch verbesserte Messverfahren, als auch durch bessere Auswertmöglichkeiten verursacht. Auf Seiten der Meßverfahren hat die Nutzung von Synchrotronstrahlung<sup>1</sup> zu einer deutlichen Verbesserung der Beugungsdaten geführt. Die Vorteile der Synchrotronstrahlung liegen in der hohen Intensität, den scharfen Peaks mit geringer Überlappung und der, in einem weiten Energiebereich, frei wählbaren Wellenlänge der Strahlung. Des weiteren sorgen die streng monochromatische Strahlung und ihre geringe Divergenz dafür, daß *ab initio* Strukturbestimmungen sehr viel leichter durchzuführen sind. Bezüglich der Datenauswertung hat die rasante Entwicklung in der

---

<sup>1</sup> Synchrotronstrahlung wird in Teilchenbeschleunigern durch Quanteneffekte, als Nebenprodukt erhalten. Es handelt sich um eine weiße Strahlung.

elektronischen Datenverarbeitung komplizierte (und dadurch rechenintensive) Verfeinerungen allgemein zugänglich gemacht. Gleichzeitig gibt es auch immer neue Programme, wie z.B. Xlens [Riu96], EXTRA [Alt95] oder SirPow [Alt94], die eine Strukturlösung aus Pulverbeugungsdaten vereinfachen.

### 2.2.1 Röntgenbeugung

Die Beugung elektromagnetischer Strahlung in einem Kristall geschieht analog zur Beugung des Lichts an einem optischen Gitter, wobei die Atome bzw. Ionen im Kristall die Wirkung der Linien des optischen Gitters übernehmen. Die Atome oder Ionen fungieren als Sekundärquellen, da in ihnen die Elektronen durch die einfallende Strahlung zum Schwingen (mit identischer Wellenlänge und Phase wie die Primärstrahlung) angeregt werden. Diese Erscheinung wird auch als kohärente Streuung bezeichnet. Nach Bragg betrachtet man zur Beschreibung der Beugung die Kristalle so, als wären sie aus Schichten oder Ebenen aufgebaut, die als halbtransparente Spiegel fungieren. Treffen parallele Röntgenstrahlen mit dem Einfallswinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  auf eine Netzebenenschar (siehe Abb. 2.2), so tritt, je nach Netzebenenabstand  $d$ , bzw. je nach Länge der Strecke  $\overline{BCD}$ , ein

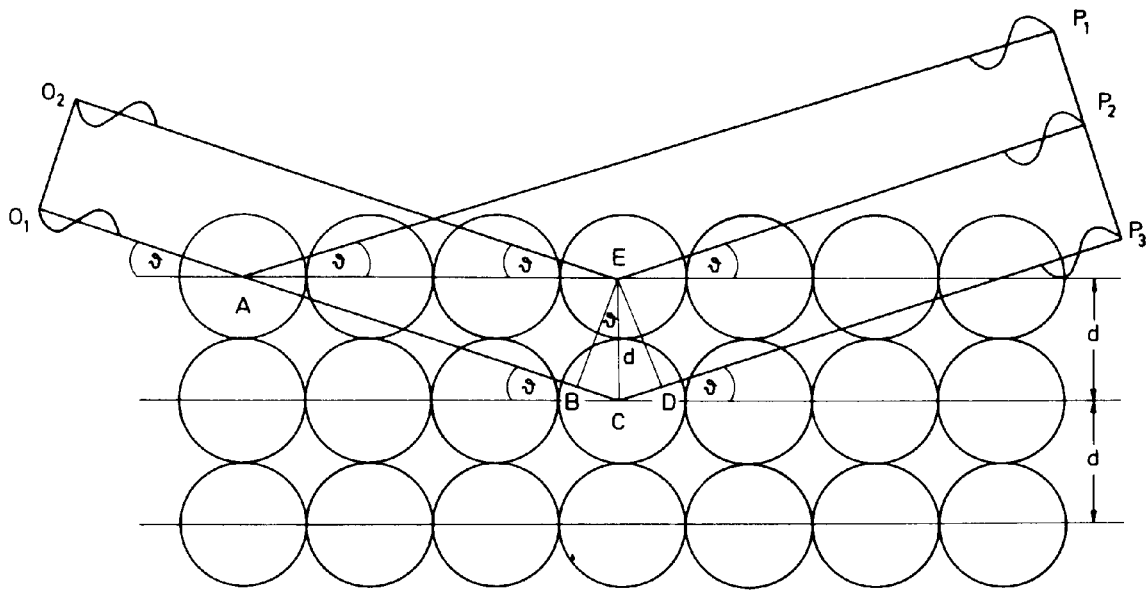


Abb. 2.2: Zur Ableitung der Bragg'schen Gleichung nach [Kri94]

Gangunterschied auf, der im Grenzfall zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führt. Beträgt der Gangunterschied genau ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$ , so verstärken sich die reflektierten Strahlen maximal. Es gilt für  $\Theta$ ,  $d$  und  $\lambda$  die *Bragg'sche Gleichung*

$$2 d \sin \Theta = n \lambda \quad (2.1).$$

Es läßt sich erkennen, daß eine Umrechnung des Netzebenenabstandes  $d$  und des Reflexionswinkels  $\Theta$  ineinander leicht möglich ist, sofern die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bekannt ist.

Da Kristalle per Definition unendlich, periodisch aufgebaut sind, gibt es zu jeder beliebigen Netzebene im Kristall unendlich viele parallele Ebenen. Sie besitzen alle den Abstand  $d_{hkl}$  voneinander, den man deshalb als Netzebenenabstand bezeichnet (siehe Abb. 2.3). Hierbei geben die Indizes  $hkl$  den reziproken Wert der Schnittpunkte der Ebenen mit den Achsen des Koordinatensystems an. Man nennt sie Millersche Indizes. Aus Abb. 2.4 ist außerdem zu sehen, daß die Ebenenschar immer alle Gitterpunkte schneidet, und daß die Netzebenenabstände sich verkleinern, wenn die Ebenen höher

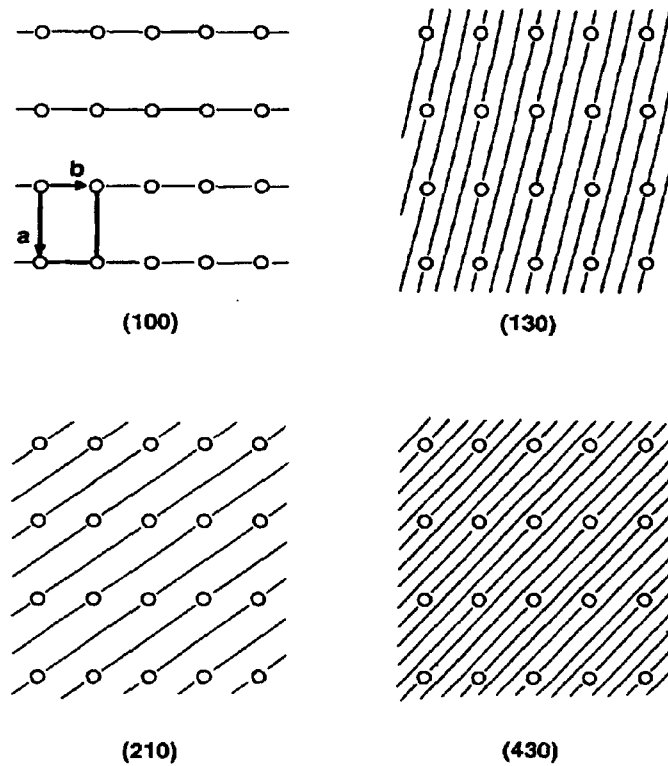


Abb. 2.3: Zur Definition der Netzebenen aus [Mas94]

indiziert werden.

Durch eine Indizierung der beobachteten Reflexe lassen sich die Abmessungen

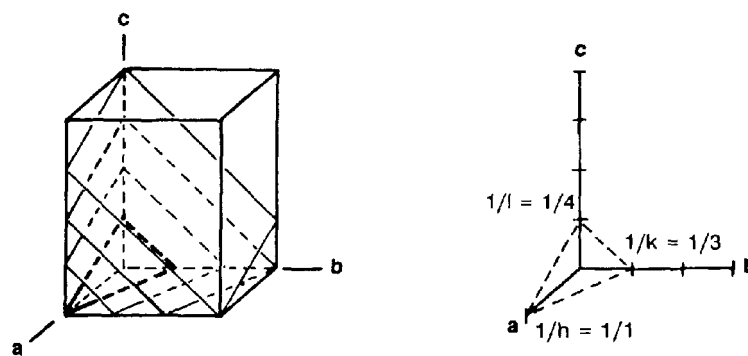


Abb. 2.4: Zur Indizierung der Netzebenen nach [Mas94]

und die Symmetrie der Elementarzelle bestimmen. Mit Hilfe der Indizierungen und der quadratischen Bragg'schen Gleichungen (Tab. 2.1) lassen sich alle, für die unterschiedlichen Kristallsysteme theoretisch vorhandenen Beugungswinkel  $\Theta$ , berechnen.

**Triklin**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} [h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^* + 2hka^* b^* \cos \gamma^*]$$

$$a^* = \frac{1}{D} bc \sin \alpha, \quad \cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$b^* = \frac{1}{D} ca \sin \beta, \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha}$$

$$c^* = \frac{1}{D} ab \sin \gamma, \quad \cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$D = abc \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}$$

**Monoklin**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right]$$

**Orthorhombisch**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

**Tetragonal**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2]$$

**Hexagonal und trigonal**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right]$$

**Kubisch**

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} [h^2 + k^2 + l^2]$$

Tab. 2.1: Die quadratischen Bragg'schen Gleichungen

Es gibt verschiedene Verfahren für die Aufnahme von Röntgenbeugungsbildern [z.B. Kri94]. Heutzutage arbeiten die meisten Diffraktometer mit einer Bragg-Brentano Fokussierung. Bei diesem Verfahren befindet sich eine ebene pulverförmige Probe in der Mitte des Meßkreises. Um den gesamten Winkelbereich mit dem Detektor zu überstreichen, finden zwei Geometrien Verwendung. Dies ist zum einen die  $\theta/2\theta$  Geometrie, bei der sich

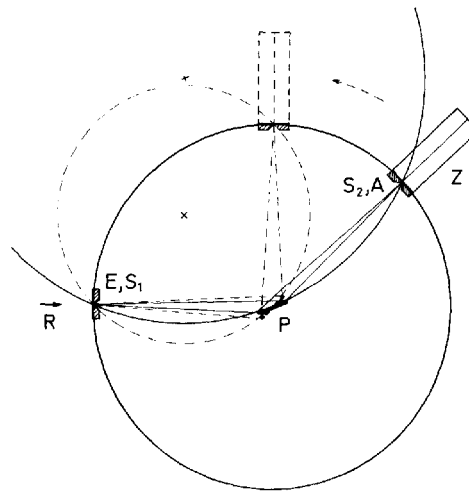


Abb. 2.5: Bragg-Brentano-Diffraktometer mit  $\theta/2\theta$ -Geometrie

der Detektor und die Probe (mit halber Detektorgeschwindigkeit) bewegen (siehe Abb. 2.5) und zum anderen die  $\theta/\theta$  Geometrie, bei der sich die Röntgenröhre und der Detektor mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Da bei der Bragg-Brentano Fokussierung nur Reflexe detektiert werden, die parallel zur Probenposition angeordnet sind, muß bei der Probenpräparation darauf geachtet werden, daß es keine Vorzugsorientierung der Kristallite gibt. Ist eine Vorzugsorientierung vorhanden, wie es bei plättchenförmigen Proben häufig der Fall ist, so besitzen die Reflexe nicht die erwartete Intensität. Dieses Phänomen wird als Textur bezeichnet.

### 2.2.2. Neutronenbeugung

Für die Strukturuntersuchung von Materie werden in bestimmten Fällen thermische Neutronen verwendet. Als thermische Neutronen werden solche Neutronen bezeichnet, die eine Energie von  $5 \cdot 10^{-3}$  bis 0.5 eV besitzen. Dies entspricht Geschwindigkeiten von  $2 \cdot 10^5$  bis  $8 \cdot 10^5$  cm/s und somit Wellenlängen von 0.2 bis 0.5 nm. Neutronen sind elektrisch neutral, besitzen aber ein



magnetisches Moment, weshalb man mit ihrer Hilfe auch in der Lage ist, magnetische Eigenschaften von Materie zu untersuchen, sofern die magnetischen Momente der Probe dreidimensional geordnet sind.

Die thermischen Neutronen entstehen durch Kernumwandlungen bei Kernreaktionen. Man verwendet meist die Reaktion von Wasserstoff oder Helium mit  ${}^9_4\text{Be}$  oder  ${}^6_{12}\text{C}$  (Spallationsquellen) oder, wie am HMI<sup>1</sup> in Berlin, die Reaktion von Neutronen mit  ${}^{236}\text{U}$ .

In Bezug auf die Ergebnisse gibt es zwei elementare Unterschiede zwischen Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten. Zum einen werden die Neutronen nicht an der Hülle sondern an den Atomkernen gebeugt, zum anderen sind die Kernstrefaktoren der Elemente vom Beugungswinkel  $\Theta$  unabhängig. Dies gibt vor allem auch die Möglichkeit, Wasserstoffatome zu lokalisieren, da deren Streufaktoren (für Neutronen) im mittleren Bereich liegen. Hierbei ist von Bedeutung, daß das Wasserstoffatom und das Neutron fast die gleiche Masse besitzen. Infolge dessen besitzt das Wasserstoffatom eine große Streuamplitude (negative Streulänge), was dazu führt, daß ein Neutron am Wasserstoffatom besonders intensiv gestreut wird. Aufgrund des speziellen Streumechanismus, gibt es keine Proportionalität zwischen der Ordnungszahl  $Z$  und dem Atomformfaktor der Elemente. Es ist mit der Neutronenbeugung deshalb möglich, im Periodensystem benachbarte Elemente, wie z.B. Stickstoff und Sauerstoff, oder Mangan und Eisen, und sogar Isotope eines Elementes, zu unterscheiden.

### 2.2.3 Auswertung der Beugungsdaten

Mit Hilfe der Intensitäten der beobachteten Reflexe ist es möglich, Aussagen

---

<sup>1</sup> Hahn-Meitner-Institut

über die Art und die Anordnung der Atome in einer Probe zu machen, da die verschiedenen Atomsorten unterschiedliche Streueigenschaften besitzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Intensitäten auch von experimentellen Gegebenheiten, wie der Intensität des primären Röntgenstrahls<sup>1</sup>, dem Probenvolumen und der Aufnahmegeometrie, sowie der Probenpräparation abhängen.

Es ist folglich möglich, durch einen Vergleich des gemessenen Röntgendiffraktogramms mit Vergleichsdiagrammen (z.B. aus der PDF-Kartei<sup>2</sup>), festzustellen, um welche Verbindung es sich handelt. Außerdem kann man, durch das Auftreten oder Fehlen von Fremdreflexen, die Phasenreinheit überprüfen.

Des Weiteren kann man, wie oben erwähnt, aus den Reflexlagen die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmen.

### 2.2.3.1 Das Phasenproblem

Wie bereits oben beschrieben wurde, hängen die Intensitäten der beobachteten Reflexe mit der Struktur und den genauen Atomsorten bzw. Atomlagen der untersuchten Verbindungen zusammen. Die für eine Strukturlösung benötigten Strukturformfaktoren  $F$  sind definiert als die Wurzel aus den beobachteten Intensitäten:

$$F^{beo} = \sqrt{I^{beo}} \quad (2.2)$$

Somit lassen sich die Amplituden der  $F$ -Werte direkt aus den Intensitäten bestimmen, was für die Phase leider nicht möglich ist<sup>3</sup>. Es gibt also ein Phasenproblem.

Zur Lösung des Phasenproblems gibt es verschiedene Ansätze. So läßt sich

---

<sup>1</sup> Sofern nichts anderes erwähnt ist, gelten die Betrachtungen auch analog für Neutronenstrahlung.

<sup>2</sup> Powder Diffraction File-Kartei, geführt durch das International Center for Diffraction Data.

<sup>3</sup> Als Wurzel der Intensitäten kann das Vorzeichen der Phase positiv oder negativ sein.

zum Beispiel mit Hilfe der Pattersonmethode [Riu87] die relative Lage der Schweratome zueinander bestimmen.

Die Fouriermethode erlaubt es, aus Teilstrukturen (z.B. den Schweratompositionen) die übrigen Atompositionen zu erhalten.

Ein vielversprechender Ansatz für die Lösung einer Struktur mit Atomen ähnlicher Ordnungszahlen bilden die Direkten Methoden [Riu93]. Sie beruhen auf statistischen Wahrscheinlichkeiten für die Phasen und ihre Vorzeichen.

### 2.2.3.2 Rietveldmethode

Ein ideales Röntgenpulverdiagramm enthält im Prinzip die vollständige Strukturinformation der untersuchten Verbindung. Daher ist es grundsätzlich möglich, aus einem Diffraktogramm die vollständige Struktur des untersuchten Materials zu erhalten.

In einem idealen Pulver liegen Kristalle in allen möglichen Orientierungen vor<sup>1</sup>. Bei der Aufnahme eines Diffraktogramms wird dadurch die dreidimensionale Information auf eine Dimension reduziert. Dies führt dazu, daß sich für Strukturen mit größeren Elementarzellen und niedriger Symmetrie die Reflexe ganz oder teilweise überlagern können. Für eine Strukturlösung stellt sich folglich das Problem, die Intensitätsbeiträge der unterschiedlichen hkl-Werte aus den sich überlappenden Reflexen zu extrahieren. Mit diesem Problem der sich überlagernden Reflexe hat sich Ende der sechziger Jahre Hugo M. Rietveld beschäftigt [Rie69]. Nachdem Mitte der 60er Jahre der Computer Einzug in die wissenschaftliche Forschung hielt, nutzte Rietveld diese Möglichkeit zur Strukturbestimmung aus Pulverdaten. Nach seiner Methode wird jeweils das gesamte Strukturmodell anhand des gemessenen Diagramms, mittels eines *least squares* Verfahrens, verfeinert

---

<sup>1</sup> Ist dies nicht der Fall, sondern besitzt die Probe eine Textur, so kann dies teilweise durch mathematische Methoden korrigiert werden.

[Rie69]. Da ein Strukturmodell und nicht das reine Diagramm verfeinert wird, besitzen auch solche Datenpunkte, welche die Intensität null besitzen, einen wichtigen Informationsgehalt für die Verfeinerung.

Mathematische Grundlagen:

Bei der Rietveld Methode werden im *step scan modus* gemessene Intensitätswerte nach einem *least squares* Verfahren verfeinert. Hierzu werden die an dem Punkt  $i$  gemessenen Intensitätswerte  $Y_{oi}$  mit den aus dem Strukturmodell errechneten Intensitäten  $Y_{ci}$  an diesem Punkt nach (2.3) verglichen,

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci}) \quad (2.3).$$

Hierbei stehen,

- $w$  für den Gewichtungsfaktor, meist  $1/y_{oi}$ ,
- $y_{oi}$  für die beobachteten Intensitäten am  $i$ -ten Punkt, und
- $y_{ci}$  für die berechneten Intensitäten am  $i$ -ten Punkt.

Die berechneten Intensitäten  $Y_{ci}$  werden nach (2.4), als Summe aller Reflexe  $hkl$ , die für diesen Punkt einen Beitrag leisten, bestimmt.

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A + y_{bi} \quad (2.4).$$

Hierbei stehen,

- $S$  für den Skalierungsfaktor,
- $K$  für die Millerschen Indizes  $h,k,l$  eines Braggreflexes,
- $L_K$  enthält den Lorenz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor,
- $F_K$  ist der Strukturfaktor für den  $K$ -ten Braggreflex,
- $\Phi$  ist die Reflexprofilfunktion,
- $P_K$  ist der Faktor für bevorzugte Orientierung,
- $A$  ist der Absorptionsfaktor und
- $y_{bi}$  repräsentiert den Untergrund am  $i$ -ten Messpunkt.

Um eine Aussage über die Güte der Übereinstimmung der beobachteten Strukturfaktoren ( $F_o$ ) und der berechneten ( $F_c$ ) machen zu können, werden verschiedene *Gütefaktoren*  $R$  definiert. Die am häufigsten verwendeten  $R$ -Werte sind in Tabelle (2.2) angegeben [You93].

Hierbei steht 'obs' für die aus den gemessenen Daten errechneten Einzelreflexe und *calc* für die aus dem Strukturmodell errechneten Daten. Je kleiner der  $R$ -Wert ist, desto besser ist die Übereinstimmung der Strukturfaktoren.

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_K('obs')} - \sqrt{I_K('calc')}|}{\sum \sqrt{I_K('obs')}} \quad ('R\text{-structure factor}')$$

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_K('calc')|}{\sum I_K('obs')} \quad ('R\text{-Bragg factor}')$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i('obs') - y_i('calc')|}{\sum y_i('obs')} \quad ('R\text{-pattern}')$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i('obs') - y_i('calc'))^2}{\sum w_i (y_i('obs'))^2}} \quad ('R\text{-weighted pattern}')$$

Tabelle 2.2: Definition einiger oft benutzter  $R$ -Werte nach [You95]

### 2.3 Thermoanalyse

Bei der thermischen Analyse (TA) mißt man die Probeneigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur. Es kann sich um physikalische und chemische Eigenschaften handeln, wie z.B. die Wärmekapazität, die Masse oder die thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die speziellen thermischen

Methoden, die in dieser Arbeit angewendet wurden, sollen im folgenden kurz erläutert werden. Allen Methoden gemein ist, daß die Proben bei der Untersuchung einem definierten Temperaturprogramm<sup>1</sup> unterworfen werden. Dabei wird das thermische Verhalten der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Zeit untersucht.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung der Probe mit der Temperatur bzw. der Zeit registriert. Man kann also Aussagen über die Änderung der Zusammensetzung der Probe machen, die durch Aufnahme oder Abgabe einer flüchtigen Komponente verursacht wird. Hierfür ist es möglich unter unterschiedlichen Atmosphären zu arbeiten. Durch ein an die Thermowaage gekoppeltes Massenspektrometer ist man in der Lage, die entstehenden, gasförmigen Reaktionsprodukte zu analysieren.

Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wird die Änderung der Proben temperatur im Vergleich zu einer inerten Referenzsubstanz gemessen. Kommt es in der Probe zu einem Temperatureffekt (endo- oder exothermes Verhalten), so läßt sich dieser durch eine Temperaturänderung der Probe im Vergleich zu der Referenz erkennen. Die Ursache für solch ein Verhalten kann z.B. eine chemische Reaktion oder eine Phasenumwandlung sein.

Mit der Möglichkeit TG- und DTA-Messungen gleichzeitig durchzuführen, ist man also in der Lage, sowohl Vorgänge mit, als auch ohne Massenänderung, zu untersuchen.

---

<sup>1</sup> Das Temperaturprogramm kann aus mehreren Segmenten mit unterschiedlichen, Heizraten ( $\Delta T = 0 - 50 \text{ K/min}$ ) bestehen.

## 2.4 Mössbauerspektroskopie

Bei der Mössbauerspektroskopie werden die Atomkerne mit Hilfe von monochromatischen  $\gamma$ -Strahlen angeregt. Man beobachtet also, wie in der NMR-Spektroskopie, Übergänge im Atomkern. In einem Mössbauerspektrum wird die Absorption gegen die Energie der  $\gamma$ -Strahlung aufgetragen. Als Strahlungsquelle dienen radioaktive Isotope der zu untersuchenden Atomsorte, wie z.B.  ${}^{57}_{29}\text{Fe}^*$  oder  ${}^{119}_{50}\text{Sn}^*$ . Damit die Isotope für die Mössbauerspektroskopie verwendet werden können, muß eine "rückstofffrei e Emission" von  $\gamma$ -Strahlen möglich sein. Dabei wird die gesamte Energieänderung des Kerns in den Strahl übertragen. Es entstehen hoch monochromatische  $\gamma$ -Strahlen. Die Voraussetzung für die rückstofffreie Emission ist die feste Einbindung des emittierenden Atoms in einen Atomverband. Dies läßt sich mit Gleichung 2.5 veranschaulichen, da man in diesem Fall für die Masse  $m$  die gesamte Masse des Atomverbandes einsetzen muß

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2.5)$$

Um nun die Energieabhängigkeit der Absorption untersuchen zu können, ist es notwendig die Energie der Strahlen zu verändern. Hierfür wird der Doppler-Effekt ausgenutzt. Dabei wird die Strahlungsquelle mit einer konstanten Beschleunigung, relativ zu der Probe, vor oder zurück bewegt (siehe Abb. 2.6). Dies führt zu einer Änderung der Energie des  $\gamma$ -Strahles und man ist in der Lage, das energieabhängige Absorptionsspektrum der Probe zu messen.

Aus den gemessenen Mössbauerspektren kann man Informationen über die lokale Struktur der untersuchten Elemente erhalten. Aus der Isomerieverschiebung<sup>1</sup> der Absorptionspeaks erhält man Informationen über die Energiezustände des Atomkernes. Diese Änderung wird durch die endliche

---

<sup>1</sup> Sie entspricht der chemischen Verschiebung bei der NMR-Spektroskopie

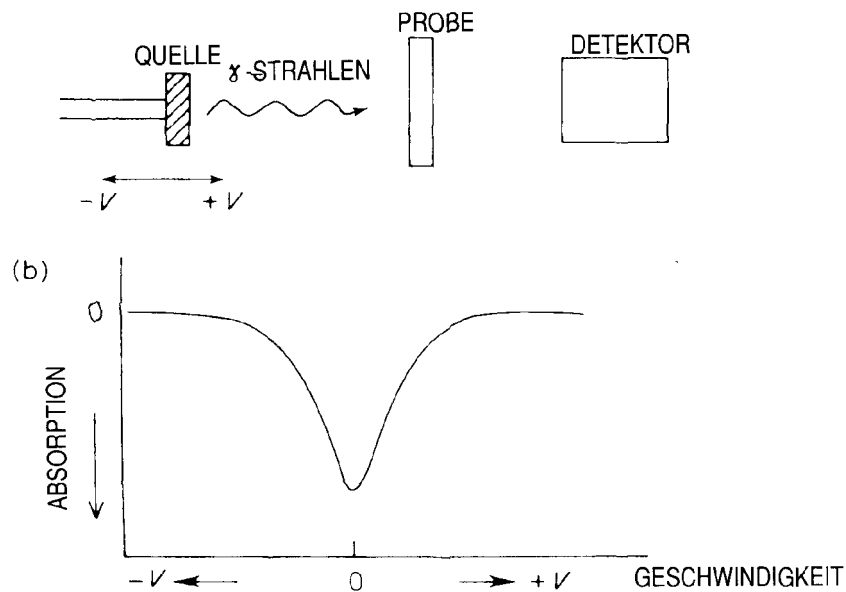


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines Mößbauerspektrometers nach [Wes92]

Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort verursacht. Den größten Beitrag für die Verschiebung liefern die Elektronen der äußeren Schale, da sie am stärksten auf die Änderungen der Ladung, der Koordinationszahl und des Bindungstyps reagieren.

Ist der Kernspin  $I$  eines Atoms größer als  $\frac{1}{2}$ , so ist die Ladungsverteilung im Kern nicht kugelsymmetrisch. Dies hat zur Folge, daß ein Quadrupolmoment  $Q$  entsteht. Im Absorptionsspektrum kommt es dadurch zu einer Aufspaltung der Linien, da es elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Feldstärkegradienten gibt, der durch die Hüllenelektronen der benachbarten Gitteratome erzeugt wird. So spaltet z.B. die Linie für  $^{57}\text{Fe}$  in ein Dublett auf, was als Quadrupolaufspaltung  $\Delta$  bezeichnet wird. Auch sie wird durch die Lokalstruktur und den Oxidationszustand beeinflusst.

Eine Linienaufspaltung kann auch durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen werden. Wird ein Kern mit dem Spin  $I$  in ein Magnetfeld gebracht, so spalten die einzelnen Energiezustände in  $2I+1$  äquidistante Unterniveaus auf. Man bezeichnet diese Aufspaltung als magnetische



Hyperfein-Zeemann-Aufspaltung. Sie liefert Informationen über die magnetische Ordnung in der Probe.

## 2.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Untersuchung von elektrischen Materialeigenschaften. Mit ihrer Hilfe lassen sich Transportprozesse im elektrischen Feld untersuchen. So ist es z.B. in polykristallinen Festkörpern möglich, Leitungsprozesse innerhalb der Körner, durch Korngrenzen hindurch sowie Elektrodenprozesse zu studieren. Hierzu wird an die Probe eine Wechselspannung  $U(\omega)$  variabler Frequenz  $f = \omega/2\pi$  ( $\omega$ : Kreisfrequenz) angelegt,

$$U(\omega) = U_0 \cdot \sin(\omega t) = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

Hieraus resultiert ein Stromfluß  $I(\omega)$ , der im allgemeinen um den Phasenwinkel  $\varphi$  gegen die angelegte Spannung  $U(\omega)$  verschoben ist.

$$I(\omega) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) = I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2.7)$$

Die Impedanz (Wechselstromwiderstand)  $Z$  kann aus dem Ohmschen Gesetz im Wechselstromfall (2.8) berechnet werden

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = Z_0 \cdot e^{i\varphi} = Z_0 \cos\varphi + i Z_0 \sin\varphi = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (2.8).$$

Hierbei repräsentiert  $Z_0$  den Betrag der Impedanz,  $Z'$  den Realteil und  $Z''$  den Imaginärteil der Impedanz.

Das frequenzabhängige Verhalten der Gesamtimpedanz läßt sich häufig durch

ein Ersatzschaltbild elektrischer Bauelemente beschreiben. Oftmals reichen zur Beschreibung realer Systeme wenige, einfache Bauelemente wie Ohmscher Widerstand, Kapazität oder Induktivität aus. Hieraus läßt sich die Gesamtimpedanz, analog zu Gleichstrommessungen, über die Kirchhoffschen Gesetze berechnen.

1. Für zwei Impedanzen  $Z_i$  in Reihe geschaltet gilt:

$$Z_g = Z_1 + Z_2 \quad (2.9)$$

2. Für zwei Impedanzen  $Z_i$  die parallel geschaltet sind, gilt:

$$\frac{1}{Z_g} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (2.10)$$

Da die Messungen im elektrischen Wechselfeld durchgeführt werden, wird im folgenden das frequenzabhängige Verhalten dieser Bauelemente kurz erklärt:

a) Bei einem Ohmschen Widerstand  $R$  sind Strom und Spannung in Phase,

$$Z_R = R \quad (2.11).$$

b) Bei einem Kondensator mit der Kapazität  $C$  eilt der Strom der Spannung um  $90^\circ$  voraus,

$$Z_C = \frac{1}{i \omega C} \quad (2.12).$$

c) Bei einer Spule der Induktivität  $L$ , eilt die Spannung dem Strom um den Phasenwinkel von  $90^\circ$  voraus,

$$Z_L = i \omega L \quad (2.13).$$

In Abb. (2.7) a bis d sind der Real- gegen den Imaginärteil der Impedanz in der

komplexen Ebene für verschiedene Schaltungen dargestellt. Diese Auftragung wird als Ortskurve oder Argand-Diagramm bezeichnet.

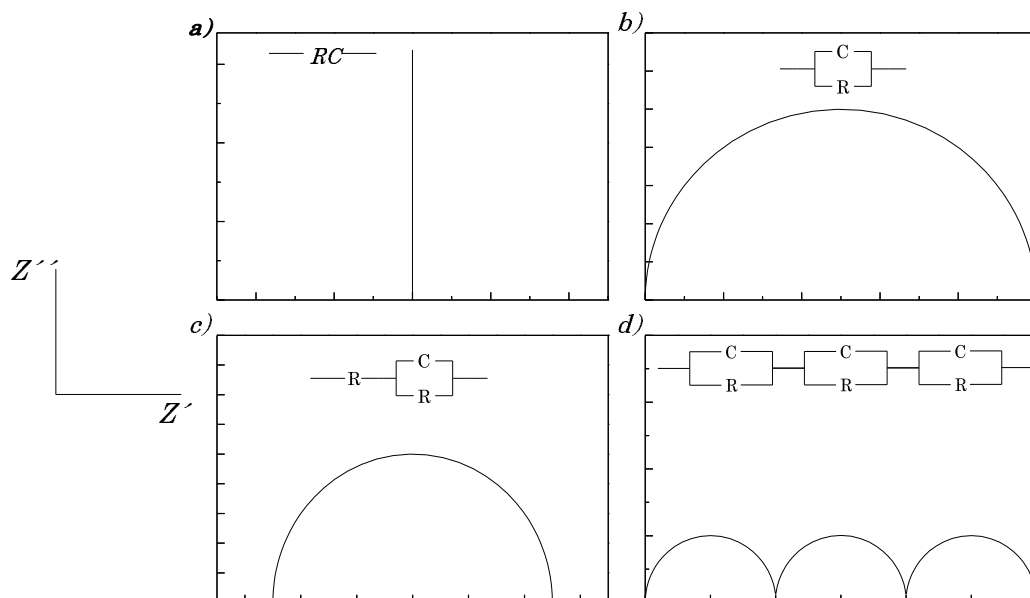


Abb. 2.7a - d: Einige ausgewählte Ersatzschaltbilder und ihre Darstellung in der komplexen Ebene

Eine RC-Parallelschaltung (Abb. 2.7b) repräsentiert hierbei einen Prozeß mit einer Zeitkonstanten. Dementsprechend zeigt eine Reihenschaltung von drei RC-Parallelschaltungen (Abb. 2.7d) drei Zeitkonstanten.

Liegen die Zeitkonstanten der Prozesse zu nahe beieinander, so kommt es zu mehr oder weniger starken Überlappungen der Halbkreise in den Ortskurven (Abb. 2.8).

Reale Systeme zeigen selten Prozesse mit nur einer diskreten Zeitkonstanten, sondern sie weisen meist eine Verteilung der Zeitkonstanten um einen Mittelwert  $\tau_0$  (siehe auch Abb. 2.9a und b). Dies äußert sich im Argand-Diagramm durch sogenannte *depressed semi circles*, Halbkreisabschnitte, deren Mittelpunkt unterhalb der realen Achse liegen. Die Ursache liegt darin,

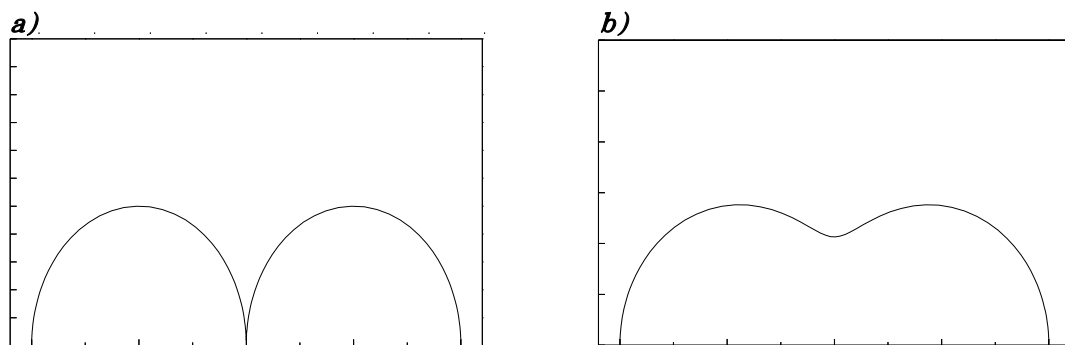


Abb. 2.8a, b: Ortskurven ohne (a) und mit Überlappung der Halbkreise (b).

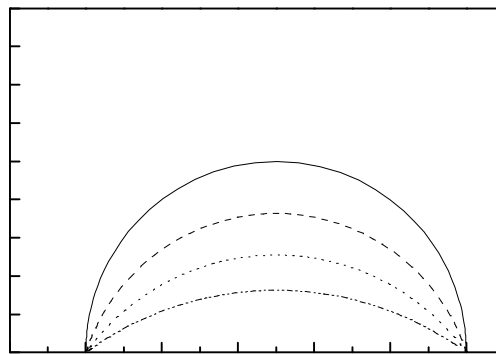


Abb. 2.9: Halbkreise bei einer Zeitkonstantenverteilung

daß nicht alle an dem Ladungstransport beteiligten Plätze äquivalent sind.

Diese Zeitkonstantenverteilung macht es notwendig ein weiteres Schaltelement einzuführen, das es ermöglicht, die Ersatzschaltbilder der Realität besser anzupassen. Bei diesem empirisch gefundenen Schaltelement handelt es sich um das *constant phase element* (oder kurz CPE). Das CPE ist eine komplexe, vom Parameter  $\alpha$  abhängige Größe, deren Impedanz  $Z_{CPE}$  wie folgt definiert ist:

$$Z_{CPE} = A (i \omega)^{-\alpha} \quad (2.14)$$

Hierbei ist  $A$  eine Konstante.

Eine Kombination dieser Schaltelemente reicht normalerweise zur Beschreibung der aus den Messungen erhaltenen Kurvenverläufe aus.

### 2.5.1 Festkörperionenleiter

Sind Gitterionen in einem Festkörper in der Lage, sich im elektrischen Feld zu bewegen, so handelt es sich bei diesem Material um einen Festkörperionenleiter. In den meisten Fällen wird die Ionenleitung entweder durch Schottky- oder durch Frenkel-Defekte begünstigt bzw. ermöglicht. Von einem Schottky-Defekt spricht man, wenn sich im Kristall eine Gitterleerstelle befindet, also ein Atom oder Ion im Kristall fehlt. Bei einem Frenkel-Defekt sind durch überschüssige Atome oder Ionen Zwischengitterplätze im Kristall besetzt. Es befinden sich also mehr Atome oder Ionen im Gitter, als es der Idealstruktur entspricht. Über die jeweils beteiligten Ionen und Gitterplätze ist es beim Anlegen eines elektrischen Feldes möglich, Strom zu leiten. Parallel zu dieser ionischen Leitfähigkeit  $\sigma_i$  kann auch eine elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_e$  im Kristall vorhanden sein. Das Verhältnis von  $\sigma_i$  zu  $\sigma_e$  gibt an, ob es sich um einen ionischen, elektrischen oder gemischten Leiter<sup>1</sup> handelt.

In polykristallinen Materialien können folgende Transportprozesse unterschieden werden:

- Transportvorgänge im Inneren eines Korns.
- Transportvorgänge durch Korngrenzen hindurch (in benachbarte Körner hinein).
- Transportvorgänge auf der freien Oberfläche von Körnern.

---

<sup>1</sup> Im Bereich von  $0.01 \leq \sigma_i / \sigma_e \leq 100$  spricht man von gemischten Leitern.

- Transportvorgänge entlang der Korngrenzen zwischen den Körnern.
- Transportvorgänge nahe der Elektroden<sup>1</sup> und durch die Grenzen Korn/Elektrode hindurch.
- Raumladungseffekte nahe der Elektroden.
- Ladungstransfer zwischen Festkörper und Elektrode.

All diese Prozesse besitzen mehr oder weniger stark voneinander abweichende Zeitkonstanten und werden durch Temperaturänderungen unterschiedlich beeinflusst. Eine der Hauptaufgaben bei der Impedanzspektroskopie ist folglich die Zuordnung der erhaltenen Ersatzschaltbilder zu den einzelnen Prozessen.

## 2.6 EDX-Methode<sup>2</sup>

Um Proben im Hinblick auf ihre räumliche Elementzusammensetzung hin zu untersuchen, benötigt man eine Methode, die in der Lage ist, sehr kleine Bereiche der Probe zu analysieren. Diese Mikroanalyse läßt sich sehr gut mit Hilfe von Elektronenmikroskopen durchführen, da durch die Wechselwirkungen von Probe und Elektronenstrahl eine elementspezifische Röntgenstrahlung entsteht (siehe Abb. 2.10). Bei der EDX-Methode<sup>3</sup> werden die emittierten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit ihrer Energie detektiert.

Die Nachweisgrenze der Röntgenmikroanalyse liegt im Bereich von "parts per thousand" und ist damit um Größenordnungen schlechter als z.B. Die Atomabsorptionsspektroskopie (Nachweisgrenze im ppm-Bereich).

Die Genauigkeit der Röntgenmikroanalyse hängt außer von methodenspezifischen Parametern auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Probe ab. Dies erschwert die

---

<sup>1</sup> Elektroden werden benötigt, um die elektrischen Eigenschaften der Probe zu untersuchen.

<sup>2</sup> Siehe auch [Rei77]

<sup>3</sup> Energy dispersive analysis of X-rays

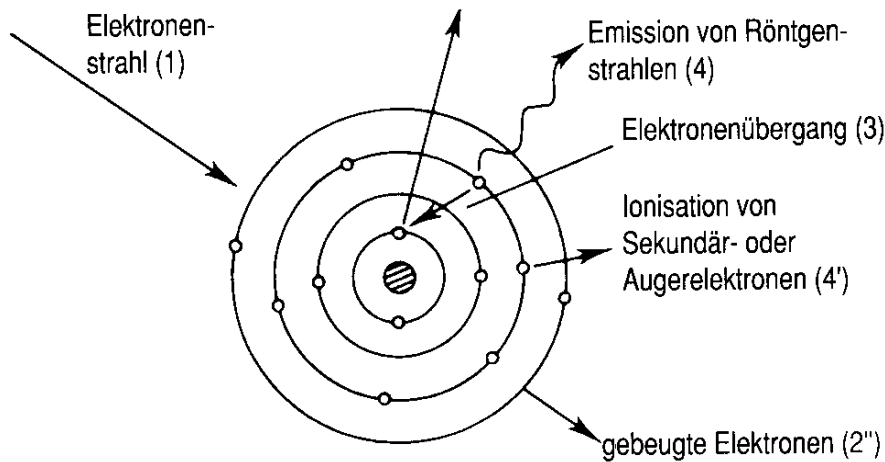


Abb. 2.10: Umwandlung von Elektronen- in Röntgenstrahlen (aus [WES92]).

quantitative Analyse durch einen z.T. nur unbefriedigend anzufittenden Untergrund. Dies führt zu relativ großen Fehlern in der detektierten Elementzusammensetzung.

Durch den Aufbau und die Messung der Röntgenstrahlen kommt es zu verschiedenen Artefakten in den erhaltenen Spektren [Fle95]. Einige dieser Artefakte sind z.B. System-, Summen- und "escape"-Peaks sowie die Sekundärfluoreszenz.

*System-Peaks* entstehen durch Röntgenstrahlen, die nicht von der Probe in dem untersuchten Bereich stammen. Diese Strahlung stammt u.a. von dem Probenträger, anderen Bereichen der Probenkammer, und Bereichen der Probe die sich nicht unter direktem Elektronenbeschuss befindet.

*Summen-Peaks* entstehen durch zwei (fast) gleichzeitig auf dem Detektor auftreffende Röntgenquanten. Diese kann der Detektor nicht unterscheiden und sie werden als ein einziger Impuls mit der addierten Energie behandelt.

*"escape"-Peaks* entstehen, wenn auf den Detektorkristall treffende Röntgenquanten dort wiederum neue Röntgenquanten (mit

Silicium- $K_{\alpha}$ -Energie) erzeugen. Dadurch wird die gerade gemessene Energie um diesen Betrag verringert. Man erhält einen "escape"-Peak.

Als *Sekundärfluoreszenz* bezeichnet man das Phänomen, daß die Röntgenstrahlen der einen Atomsorte in anderen Atomen Röntgenstrahlen erzeugen können. Man erhält folglich ein verfälschtes Verhältnis der Atomsorten zueinander.

Wie schon erwähnt, führt auch die Oberflächenbeschaffenheit der Probe zu verfälschten Ergebnissen. Idealerweise sollte die Oberfläche perfekt eben sein. Eine rauhe Oberfläche führt zu Absorption und Blockaden von Röntgenstrahlen. Folglich zu Peaks, die eine deutlich schwächere Intensität besitzen, als es ihrem Gehalt in der Probe entspricht. Bei extremer Rauigkeit der Oberfläche kann es sogar zu einer totalen Absorption der Röntgenstrahlung kommen.

Eine Möglichkeit, diese Oberflächeneffekte zu kompensieren, bietet der Vergleich mit reinen Standardsubstanzen. Dieser Vergleich ist jedoch nicht in der Lage, die ebenfalls auftretenden Matrixeffekte zu kompensieren. Um auch diese Effekte zu berücksichtigen wird häufig eine ZAF-Korrektur durchgeführt. Sie besteht aus den drei getrennten Korrekturen Z, A und F. Hierbei bezieht sich die Z-Korrektur auf die Auswirkungen der Ordnungszahl. Die A-Korrektur berücksichtigt die Unterschiede in der Röntgenabsorption. Und die F-Korrektur bezieht sich auf die Fluoreszenz.



### 3. Experimenteller Teil

Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen erfolgte in erster Linie durch Röntgenpulverdiffraktometrie.

Bei den Wirt-Gastverbindungen mit organischen Gästen fand zusätzlich eine Charakterisierung mittels der IR-Spektroskopie statt.

#### 3.1 Die Darstellung der Verbindungen

Die Darstellungen der Dion-Jacobson Phasen erfolgten durch klassische Festkörpersynthese. Hierbei wurden jeweils Ansätze gemacht, die auf 5 und/oder 10 mmol Produkt berechnet wurden (genauer siehe unten). Die Einwaage der Edukte mußte mit hoher Genauigkeit erfolgen, da ansonsten äußerst stabile Nebenprodukte, wie z.B.  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  oder  $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$  entstehen können. Eine Reinigung dieser Produktgemische ist praktisch nicht möglich.

Für das Calcinieren der Proben im Temperaturbereich bis 1100 °C wurde ein Kastenofen der Firma Heraeus vom Typ K 114 mit dem Temperaturregler thermicon P<sup>®</sup> verwendet. Für Temperaturen > 1100 °C wurde ein Nabertherm N20/14 Ofen verwendet.

##### 3.1.1 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Die Verbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  war die Ausgangsverbindung für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen. Diese Verbindung diente schon Dion et al. sowie Jacobson et al. als Basis für ihre Untersuchungen [Dio81], [Jac85]. Als Edukte dienen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Ansatz (soll)	$K_2CO_3$ / g (+25%)	$CaCO_3$ /g	$Nb_2O_5$ / g
5 mmol	$0,43 \pm 0,01$	$1,0009 \pm 0,001$	$1,9936 \pm 0,001$
10 mmol	$0,85 \pm 0,01$	$2,0018 \pm 0,001$	$3,9872 \pm 0,001$

Tab. 3.1: (Soll)Einwaage für die Darstellung von  $KCa_2Nb_3O_{10}$ 

Diese Verbindungen wurden mit einer Genauigkeit besser als  $\pm 1\%$  eingewogen<sup>1</sup>. Anschließend wurden die Edukte unter Isopropanol zerrieben und dann bei  $T = 1090 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$  in einem Aluminiumoxidtiegel calciniert. Bei der Entnahme des Ansatzes aus dem Ofen wurde die Probe stets auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Reaktionszeit betrug  $42 \pm 4 \text{ h}$ , wobei die Probe Zwischendurch noch einmal unter Isopropanol gemörsert wurde. Unter Umständen ist es nach Beendigung der Reaktion nötig, noch vorhandenes, überschüssiges Kaliumcarbonat mit Wasser auszuwaschen.

### 3.1.2 Die Verbindung $HCa_2Nb_3O_{10}$

Die Darstellung der festen Säure  $HCa_2Nb_3O_{10}$  erfolgte über eine Ionenaustauschreaktion. Hierfür wurde die Verbindung  $KCa_2Nb_3O_{10}$  in salzsaurer Lösung<sup>2</sup> für  $12 \pm 1 \text{ h}$  unter Rückfluß gekocht. Es wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Eduktverhältnissen gemacht. Ein typischer Ansatz war:

c ( $HCl_{aq}$ )	$HCl_{aq}$		$KCa_2Nb_3O_{10}$	
	Volumen	mmol	g	mmol
32 %ig	100 ml	1002	2,73	4,89

Tab. 3.2: (Soll)Einwaage für die Darstellung von  $HCa_2Nb_3O_{10}$ 

<sup>1</sup>  $K_2CO_3$  wurde im ca. 25 %igen Überschuß eingewogen, um den entstehenden Verlust durch Verdampfen der Verbindung auszugleichen.

<sup>2</sup> Es wurde mit Salzsäuren in Konzentrationen von 15 bis 30 Masse% gearbeitet. Dabei konnte kein Einfluß der Konzentration auf das erhaltene Produkt beobachtet werden.

Durch den Austausch von  $K^+$ - gegen  $H^+$ -Ionen bzw. umgekehrt, entsteht in der Lösung als Nebenprodukt Kaliumchlorid (bzw.  $HCl$ ), das nach der Synthese mit Wasser ausgewaschen werden muß. Danach wurde das Produkt mit Hilfe einer Glasfritte (G3) und einer Saugflasche abgetrennt. Man erhält als Produkt die wasserhaltige Verbindung.

Um die wasserfreie Säure zu erhalten, wurde das Produkt abschließend mit Isopropanol gespült und anschließend bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank für ca. 4 h getrocknet.

### 3.1.3 Die Alkoholeinlagerungsverbindungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist es möglich, Dion-Jacobson Phasen mit organischen Amoniumionen als Zwischenschichtkationen  $M^+$  darzustellen [Dio81]. Des weiteren konnten Jacobson et al. zeigen, daß es sich bei der Verbindung  $H\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  um eine feste Säure handelt, die Säure - Basereaktionen zugänglich ist [Jac90].

Da es sich bei den Alkoholen um Brønstedtbasen handelt, sollte es möglich sein den Alkohol durch die Brønstedtsäure  $H\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  zu protonieren, sofern ihre Säurestärke hierfür ausreicht. Unter diesen Voraussetzungen sollte es möglich sein Alkohole in die Dion-Jacobson Phase  $H\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  einzulagern. Dabei wurden folgende Alkohole als Gäste eingesetzt: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol und Pentanol. Für die Darstellung der Wirt-Gastverbindungen wurden zwei unterschiedliche Wege beschrillen (Tab. 3.3). Wobei in beiden Fällen die Brønstedtsäure in wässriger Lösung mit den Alkoholen umgesetzt wurde.

Bei dem ersten Weg wurden die Edukte in einem Autoklaven bei ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Hydrothermalsynthese umgesetzt. Bei dem anderen Weg erfolgte die Umsetzung bei Normaldruck unter Rückfluß

Nach dem ersten Weg wurden Methanol und Ethanol und nach dem zweiten

Weg wurden Propanol, Isopropanol, Butanol und Pentanol umgesetzt. Mit den Gästen Methanol, Propanol und Pentanol wurden Einlagerungsverbindungen erhalten (siehe Kap. 4.3, S. 74ff.).

Gast	Methode	Temp.	Dauer
Methanol	A	80 °C	74 h
Ethanol	A	80 °C	72 h
Propanol	R	/	80 h
Isopropanol	R	/	96 h
n-Butanol	R	/	92 h
n-Pentanol	R	/	80 h

Tab. 3.3: Darstellungsbedingungen für die Alkoholeinlagerungsverbindungen A = Hydrothermalmethode; R = Darstellung unter Rückfluß

### 3.1.4 Die Amino-einlagerungsverbindungen

Die Darstellung der Wirt-Gastverbindungen mit org. Aminoverbindungen als Gästen erfolgte durch die Umsetzung der wasserhaltigen Brønstedtsäure mit den jeweiligen Aminoverbindungen in wässriger Lösung. Die Aminoverbindungen wurden jeweils im zehnfachen molaren Überschuß eingesetzt und in Wasser gelöst, bevor die Brønstedtsäure zu der Lösung hinzugegeben wurde. Dann wurde die Suspension unter Rückfluß gekocht. Als Aminoverbindungen wurden eingesetzt: Glycin<sup>1</sup>, Leucin<sup>2</sup> und

<sup>1</sup> (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-COOH) auch α-Aminoessigsäure bzw. 2-Aminoethansäure genannt

<sup>2</sup> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)(COOH), α-Amino-isocaprönsäure, 2-Amino-4-methylpentansäure

6-Aminohexansäure<sup>1</sup>. Für Glycin und Leucin wurden Einlagerungsverbindungen erhalten (siehe Kap. 4.4, S. 80ff.).

Gast	Temp.	Dauer	Lösungsmittel
Glycin	100°C	6 Tage	Wasser
Leucin	100 °C	8 Tage	Wasser
6-Aminohexansäure	100 °C	6 Tage	Wasser

Tab. 3.4: Darstellungsbedingungen für die Amino-einlagerungsverbindungen

### 3.1.5 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$

Aus dieser Reihe wurden die Glieder mit  $x = 0.05, 0.15, 0.5$  und  $1.0$  synthetisiert. Die Darstellung erfolgte analog zu der eisenfreien Verbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , durch eine klassische Festkörperreaktion. Als Edukte wurden  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup> und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  verwendet.

Verbindung	Reaktionstemp.	Dauer
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10-y}$	1090 °C	144 h
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{10-y}$	1090 °C	144 h
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10-y}$	1090 °C, 1300 °C	76 h, 36 h
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{FeO}_{10-y}$	1090 °C, 1300 °C	76 h, 36 h

Tab. 3.5: Darstellungsbedingungen für  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$

<sup>1</sup>  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ , auch  $\epsilon$ -Amino-capronsäure genannt

<sup>2</sup> synthetischer Hämatit

## 3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messungen wurden, sofern nichts anderes erwähnt wird, an einem Philips PW 1050/25 Diffraktometer vorgenommen. Das Diffraktometer war mit einer Cu-Röhre und zur Unterdrückung der  $K_{\beta}$ -Strahlung primärseitig mit einer Ni-Folie ausgerüstet. Als Detektor diente ein mit Xenon gefülltes PW 1965/50 Proportionalzählrohr der Firma Philips.

Der Röntgengenerator wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40kV und mit einem Anodenstrom von 30 mA betrieben. Die Messungen wurden mit Schrittweiten von  $0.02^{\circ} 2\theta$  und mit 1s Zählzeit pro Datenpunkt durchgeführt.

Die feuchtigkeitsabhängigen Messungen wurden mit einem Siemens D 5000 Labordiffraktometer aufgenommen. Dies war ausgestattet mit einem PSD<sup>1</sup> und einem Nickelfilter zur Unterdrückung der  $K_{\beta}$ -Strahlung. Die Probe befand sich in einer temperierbaren Kammer, die mit einem Feuchteerzeuger verbunden war. So konnten in der Kammer unterschiedliche relative Luftfeuchtigkeiten (r.h.) von 0 bis 98 % r.h. mit Schrittweiten von  $\Delta$  r.h. = 0.5 % bei Temperaturen von 3 bis 60 °C eingestellt werden [Kla94, Zeu99].

### 3.2.1 Rietveldverfeinerung

Um eine Rietveldverfeinerung durchführen zu können, ist es nötig Beugungsdaten<sup>2</sup> hoher Qualität zu besitzen. Diese Beugungsdaten wurden auf einem Siemens D 5000 Labordiffraktometer, an der School of Chemistry der Universität von Birmingham, Großbritannien, in Transmissionsgeometrie gesammelt. Das Gerät war mit einer Cu-Röhre (Cu- $K\alpha$  Wellenlänge), einem Nickelfilter und einem PSD ausgestattet und für Messungen in

---

<sup>1</sup> Position Sensitive Detector

<sup>2</sup> üblicherweise, Röntgen- oder Neutronendaten

Transmissionsgeometrie vorbereitet.

Um ein möglichst vorzugsorientierungsfreies Diagramm zu erhalten, wurde die Probe zwischen zwei Streifen eines handelsüblichen Klebestreifens vermessen. Die Probe wurde auf einen der beiden Streifen gestreut und dann wurde vorsichtig der andere Streifen darüber geklebt, um die Probe zu fixieren. Die Schichtdicke der Probe war deutlich kleiner als 1 mm.

Die Rietveldverfeinerung wurde mit dem Programm GSAS [Lar87] auf einer Silicon Graphics Workstation, in der Arbeitsgruppe von Prof. K.D.M. Harris, an der School of Chemistry der Universität von Birmingham, Großbritannien, durchgeführt.

### 3.3 IR-Spektroskopie

Die Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer 1720 der Firma Perkin Elmer vermessen. Hierfür wurde das Gerät im Shuttle-Modus betrieben. Dies bedeutet, daß immer abwechselnd ein Scan der Probe und dann ein Scan der Referenz<sup>1</sup> durchgeführt wurde. Für jedes Spektrum wurden jeweils 4 Scans aufsummiert, die in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen wurden.

Die IR-Preßlinge wurden mit Kaliumbromid angefertigt. Als Pressdruck wurde  $p \approx 1$  bis 1.5 GPa gewählt. Während des Pressens wurde ein Vakuum an das Preßwerkzeug und die Probe angelegt<sup>2</sup>.

Von den Verbindungen  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  wurden ebenfalls IR-Spektren, als Referenzmessungen, aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß diese

---

<sup>1</sup> Als Referenz wurde eine Leermessung durchgeführt.

<sup>2</sup> Um hierbei eine Auslagerung des Gastes auszuschließen, wurden auch immer wieder Vergleichspillen gepreßt ohne Vakuum anzulegen.

Verbindungen die IR-Strahlen stark absorbieren. Die KBr-Presslinge durften deshalb nur sehr wenig Probensubstanz enthalten.

### 3.4 Mössbauerspektroskopie

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie ist man nicht in der Lage Verunreinigungen, die weniger als 5 At.% betragen, mit Sicherheit nachzuweisen. Daher sollte die Struktur der eisenhaltigen Verbindungen noch mit einer zweiten Methode überprüft werden. Da hierbei vor allem die lokale Umgebung der Eisenionen von Interesse ist, sind für die Untersuchung zwei Methoden besonders geeignet: zum einen die EXAFS Methode<sup>1</sup> und zum anderen die Mössbauerspektroskopie.

Für die von mir untersuchten Proben hat sich die EXAFS Methode als unbrauchbar erwiesen, da die Niobionen die Strahlung zu stark absorbieren, so daß eine Auswertung der erhaltenen Spektren nicht möglich war. Dieses Problem hätten Messungen in Reflexionsgeometrie evtl. beheben können. Leider stand mir diese Methode nicht zur Verfügung.

Für die Mössbauerspektroskopie stellen die Niobionen kein Problem dar, da die einzelnen Elemente viel spezifischer auf eine Energieänderung reagieren.

Die Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Nagorny am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, auf einem handelsüblichen Spektrometer in Transmission, durchgeführt. Als Quelle diente <sup>57</sup>Co in einer Rhodiummatrix. Die Kanalbreite des Vielkanalzählers betrug 0.038 mm s<sup>-1</sup>. Daraus resultiert ein Fehler von ± 0.01 mm s<sup>-1</sup> für die Spektren und die gefitteten Parameter. Die Relativgeschwindigkeit Quelle/Probe reichte von - 9 mm s<sup>-1</sup> bis + 9 mm s<sup>-1</sup>. Das Spektrometer wurde auf α-Eisen als Referenz bei

---

<sup>1</sup> Extended X-ray Absorption Fine Struktur



Raumtemperatur (298 K) kalibriert. Somit ist gemäß Definition die Isomerielage gleich 0. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Trillian [Lan98].

### 3.5 Thermoanalyse

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden mit einem Thermoanalyzesystem der Firma Netzsch durchgeführt. Es handelte sich hierbei um das Modell STA 409, welches durch ein Netzsch 403/4 Kapillarkopplungssystem mit einem Balzer QMG 421 Quadrupol-Massenspektrometer verbunden war. Die STA 409 erlaubt die gleichzeitige Aufnahme eines TG- und eines DTA-Signals. Die Kopplung an das Massenspektrometer erlaubt die Untersuchung der entstehenden gasförmigen bzw. flüchtigen Reaktionsprodukte.

Der Reaktionsraum konnte mit unterschiedlichen Trägergasen<sup>1</sup> durchflutet werden. Außerdem bestand die Möglichkeit mit trockener oder feuchter Luft zu arbeiten. Dadurch war es möglich, die feuchtigkeitsabhängige Reaktivität der Brønstedtsäure zu untersuchen.

Die Messungen wurden jeweils in Aluminiumtiegeln mit ca 50 mg Probe durchgeführt. Als Referenz für die DTA Messungen diente ein leerer Aluminiumtiegel mit annähernd gleicher Masse.

### 3.6 Impedanzspektroskopie

Die impedanzspektroskopischen Messungen wurden mit einer computergesteuerten Meßbrücke des Typs HP 4284 A der Firma Hewlett

---

<sup>1</sup> Typischerweise: Luft, Stickstoff, Argon oder Helium, Wasserstoff.

Packard durchgeführt. Mit dieser Meßbrücke lassen sich Wechselspannungen im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz generieren. Als primäre Messgrößen wurden der Betrag der Impedanz  $|Z|$  und der Phasenwinkel  $\varphi$  ermittelt.

Für die Durchführung der Messungen wurden die zu untersuchenden Proben bei einem Druck von ca.  $3 \cdot 10^8$  Pa während 10 bis 15 min. zu zylinderförmigen Tabletten gepreßt. Nachdem man die Dicke der Tabletten mit einer Mikrometerschraube ermittelt hatte, wurden die Stirnflächen mit Leitsilber kontaktiert und in die Meßzelle eingebaut. Um Informationen über die unterschiedlichen Prozesse zu erhalten, wurden Proben mit 1 bzw 0.6 cm Durchmesser und unterschiedlicher Dicke zwischen 1 und 3 mm hergestellt. Vermessen wurde die Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  in trockner ( $p_D^1 \approx 200\text{Pa}$ ) und feuchter ( $p_D \approx 2500\text{Pa}$ ) Atmosphäre, um mehr über die Reaktivität dieser Wirt-Gastssysteme zu erfahren. Aufgrund des großen Probenwiderstandes wurde eine Messamplitude von 100 mV angelegt.

Es wurden Messungen im Temperaturbereich von 30 bis etwa 300 °C durchgeführt. Hierbei wurde in Temperaturintervallen von 20 °C bei Heizraten von 5 bis 30 °C/h gearbeitet. Um den Proben die Möglichkeit zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zu geben, wurde nach Erreichen der Messtemperatur noch 1 bis 3 h gewartet, bevor die Messung gestartet wurde.

### 3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Philips SEM 515, am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg, durchgeführt. Um die nötige Leitfähigkeit der Proben für

---

<sup>1</sup>  $p_D$  steht hier für den Wasserpartialdruck (temperaturunabhängig)

kontrastreiche Bilder zu erhalten, wurden die Proben mit Gold besputtert. Die Proben wurden unter dem Mikroskop typischerweise bei 1000 bis 4000-facher Vergrößerung betrachtet.

### 3.7.1 EDX-Messungen

Die EDX-Messungen wurden an dem selben Rasterelektronenmikroskop (also einem Philips SEM 515) durchgeführt. Für die Mikroanalyse ist dieses Gerät mit einem EDX 9900-System ausgestattet. Es wurden die K-Kanten<sup>1</sup> von Kalium, Calcium und Eisen sowie die L-Kanten von Niob detektiert. Da sich die L-Kanten des Niob mit den M-Kanten vom Gold überlagern<sup>2</sup>, war es notwendig die Proben für die EDX-Untersuchungen mit Graphit<sup>3</sup> zu bedampfen. Es konnten also nicht die Bildausschnitte der REM-Aufnahmen auf ihre genaue Probenzusammensetzung hin untersucht werden. Am Rasterelektronenmikroskop ließ sich jedoch erkennen, daß die jeweils präparierten Proben eine identische Morphologie besaßen.

Für die Berücksichtigung von Oberflächeneffekten wurde die eisenfreie Verbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ebenfalls untersucht. Es wurde bei dieser Probe eine homogene Zusammensetzung, die exakt der Summenformel entspricht, vorausgesetzt. Bei allen Proben wurde eine ZAF-Korrektur<sup>4</sup> durchgeführt, um die Matrixeffekte zu berücksichtigen. Da die Proben den theoretischen Vorgaben des Korrekturverfahrens nur annähernd entsprachen, wurde die Übertragbarkeit des Verfahrens wiederum an der eisenfreien Verbindung überprüft.

---

<sup>1</sup> K-K=3607 eV; Ca-K=4038 eV; Fe-K=7112 eV

<sup>2</sup> Nb-L<sub>I</sub>=2698, L<sub>II</sub>=2465 und L<sub>III</sub>=2370 eV bzw. Au-M<sub>III</sub>=2645, M<sub>IV</sub>=2291 und M<sub>V</sub>=2205 eV

<sup>3</sup> C-K=284 eV

<sup>4</sup> Siehe Kap. 2.6

### **3.8 Transmissionselektronenmikroskopie**

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Zürich, Schweiz, auf einem JEM 2010 Mikroskop der Firma JEOL gemacht. Die Bilder wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und 400000-facher Vergrößerung aufgenommen. Hierbei war darauf zu achten, daß die Probe dem Elektronenstrahl nicht zu lange ausgesetzt blieb, um eine Zersetzung der Probe während der Untersuchungen zu vermeiden.

## 4. Auswertung und Resultate

### 4.1 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Abb. 4.1 zeigt einen Vergleich der Pulverdiagramme der von mir auf dem oben angegebenen Weg dargestellten Verbindung und dem Liniendiagramm für

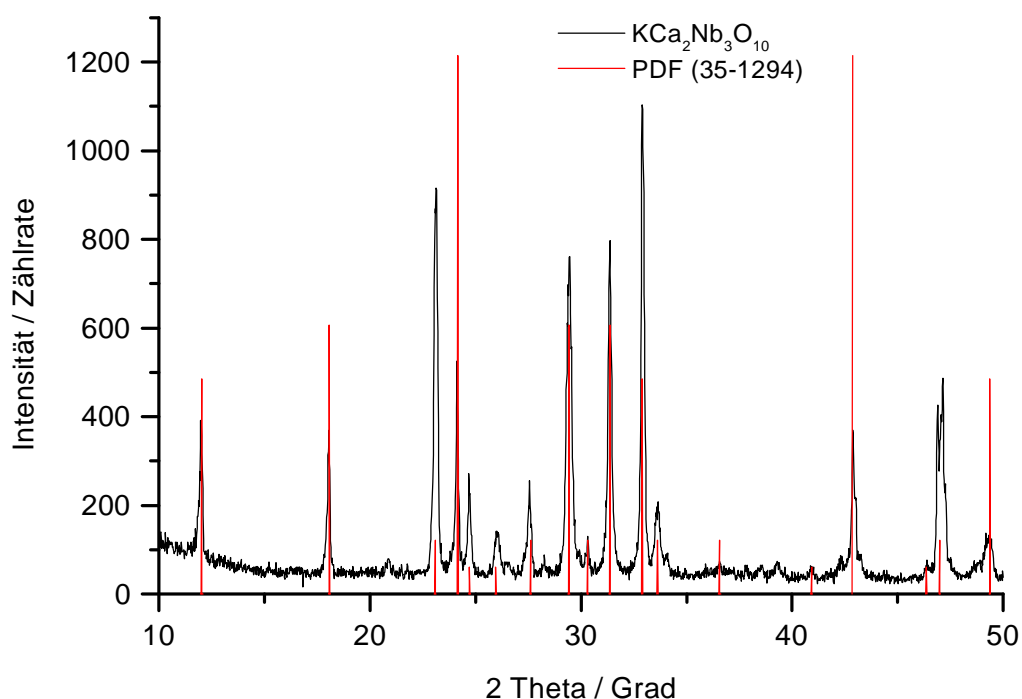


Abb. 4.1: XRD von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  im Vergleich mit den Daten der PDF-Kartei

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  aus der PDF-Kartei<sup>1</sup> (Nr. 35-1294). Es läßt sich erkennen, daß beide Diagramme gut übereinstimmen. Die Abweichungen in den Intensitäten werden durch Vorzugsorientierungen des Pulvers beider Messung verursacht. Bei den intensitätsschwachen Reflexen handelt es sich um  $\text{K}_\beta$ -Linien. Die Diffraktogramme wurden von mir in einem Bereich von 5 bis 70 ° 2-Theta

<sup>1</sup> Powder Diffraction File herausgegeben von der International Center for Diffraction Data.

vermessen. Wie in der Abbildung 4.1a zu erkennen ist, treten außerhalb des Referenzbereiches weitere intensitätsstarke Reflexe auf.

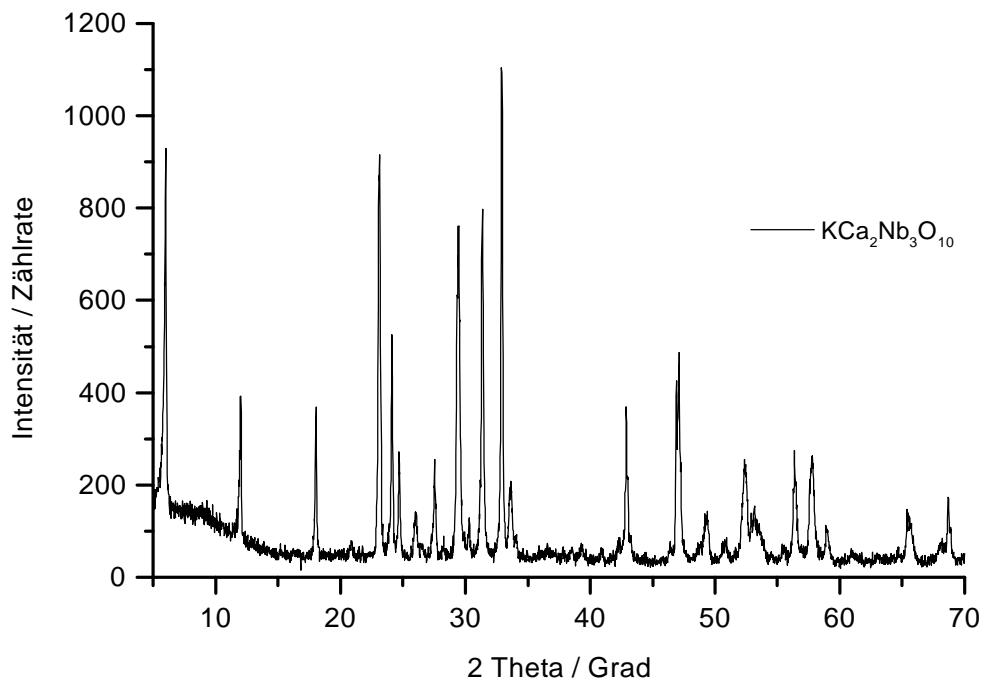


Abb. 4.1a: XRD von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

Um zu überprüfen, ob das Produkt einphasig oder durch eine Fremdphase (z.B. überschüssiges  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) verunreinigt erhalten wurde, indiziert man alle vorhandenen Reflexe.

Wie in Tabelle 4.1 zu erkennen ist, lassen sich alle Reflexe der Verbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , mit den tetragonalen Gitterkonstanten  $a = b = 0.727 \text{ nm}$  und  $c = 2.947 \text{ nm}$  zuordnen. Das Produkt ist also einphasig. Daß es bei den Intensitätsverhältnissen zu gewissen Unterschieden kommt, ist für die Phasenanalyse nicht von Bedeutung.

$2\Theta$	$2\Theta_{\text{calc}}$	h k l	$2\Theta$	$2\Theta_{\text{calc}}$	h k l
6.04	6.00	0 0 2	39.35	39.34	2 2 7
12.04	12.01	0 0 4	41.00	41.01	2 0 11
18.08	18.06	0 0 6	42.97	42.97	0 0 14
20.89	21.10	0 0 7	45.05	45.05	3 2 5
22.11	22.20	1 1 5	46.42	46.40	3 1 9
23.15	23.24	2 0 1	47.09	47.09	4 0 0
24.19	24.16	0 0 8	49.42	49.49	0 0 16
24.74	24.78	2 0 3	50.78	50.80	2 1 14
26.08	26.06	2 0 4	50.96	50.96	3 2 9
26.58	26.52	2 1 2	52.45	52.43	1 1 16
27.59	27.63	2 0 5	53.10	53.06	4 2 0
29.48	29.43	2 0 6	54.49	54.61	4 2 4
30.33	30.33	0 0 10	55.48	55.47	4 2 5
31.41	31.44	2 0 7	56.36	56.40	3 3 8
32.96	32.96	2 2 1	57.78	57.72	4 2 7
33.68	33.63	2 0 8	58.94	58.89	1 1 18
34.10	34.10	2 2 3	65.46	65.42	5 2 2
36.61	36.59	0 0 12	68.62	68.63	5 0 10
37.06	37.01	3 0 4			

Tab. 4.1: Tetragonale Indizierung von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

## 4.2 Die Verbindung $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

### 4.2.1 Struktur

Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurde, auch in diesem Fall, das Röntgenpulverdiagramm der erhaltenen Verbindung mit der Referenz aus der PDF-Kartei (Nr. 39-0915 bzw. 40-0884) verglichen. Nach der PDF-Kartei besitzen die wasserfreie sowie die wasserhaltige Verbindung jeweils eine

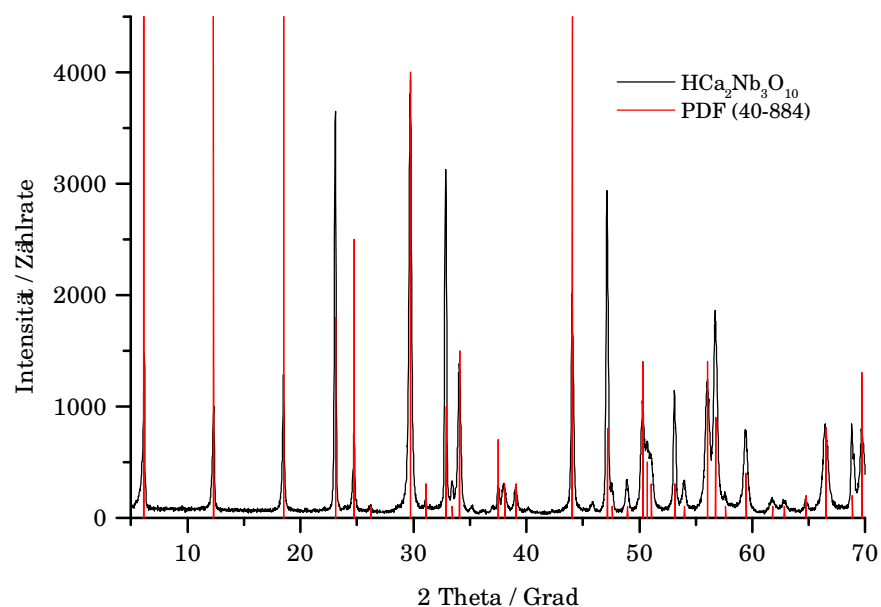


Abb. 4.2a: XRD von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten von  $c = 1.4379$  nm bzw.  $1.6225$  nm und  $a = b = 0.385$  nm.

In Abb. 4.2a bzw. b läßt sich erkennen, daß auch in diesem Fall die Linienlagen



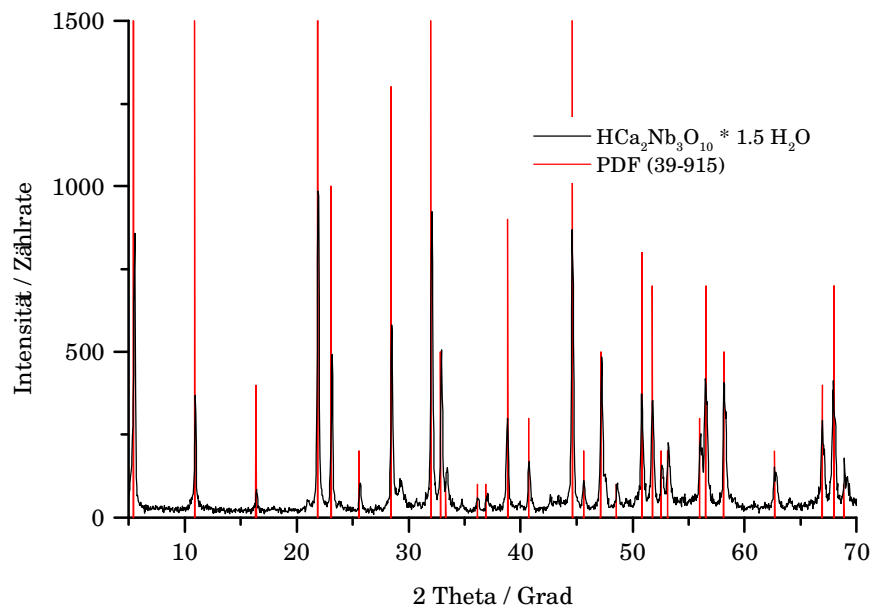


Abb. 4.2b: XRD von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$

von Produkt und Referenz übereinstimmen. Wie schon Jacobson et al. [Jac86] beschrieben haben entsteht bei der Synthese von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  zunächst eine wasserhaltige Verbindung, deren Wassergehalt mit 1.5 Mol Wasser pro Mol der festen Säure angegeben wurde. Dieses Kristallwasser lagert sich in die Zwischenschichten ein<sup>1</sup>, was eine Aufweitung dieser Schichten zur Folge hat, die man an den unterschiedlich langen c-Achsen gut erkennen kann. Diese Aufweitung lässt sich im Röntgenpulverdiagramm durch eine Verschiebung der 00l-Reflexe zu kleineren  $2\theta$ -Werten hin erkennen. Das gemessene Diagramm für die wasserhaltige Verbindung weist einige zusätzliche, intensitätsschwache Reflexe auf. Wie die Indizierung in Tabelle 4.2 zeigt lassen sich alle vorhandenen Reflexe eindeutig Indizieren.

---

<sup>1</sup> Und wird wahrscheinlich protoniert.

$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl	$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl
5.418	5.423	001	36.157	36.147	105
10.859	10.876	002	36.943	36.912	113
16.361	16.354	003	38.784	38.791	007
21.878	21.870	004	40.726	40.714	106
23.064	23.062	100	43.345	43.323	115
23.705	23.712	101	44.610	44.612	008
25.566	25.568	102	45.598	45.620	107
28.415	28.411	103	47.147	47.151	200
32.006	32.001	104	47.486	47.502	2012
32.852	32.851	110	48.544	48.544	202
33.332	33.323	111			

Tab 4.2: Indizierung von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 

Die Schichtstruktur dieser Verbindung ist deutlich mittels eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopes zu erkennen. Eine Aufnahme der wasserfreien Säure zur 00 $\ell$ -Richtung, bei 400.000-facher Vergrößerung, ist in Abb. 4.3 zu sehen. Die Zwischenschichten sind deutlich als breite, helle Streifen<sup>1</sup> zu erkennen, in denen sich die Protonen befinden. Dazwischen sieht man jeweils drei dunkle Kontraste, die von zwei helleren unterbrochen sind. Hierbei handelt es sich um die Perowskitblöcke, wobei die dunklen Kontraste durch die rel. hohe Elektronendichte der Niobionen, in den Oktaederlücken, hervorgerufen werden.

---

<sup>1</sup> Sie deuten auf eine geringe Elektronendichte hin

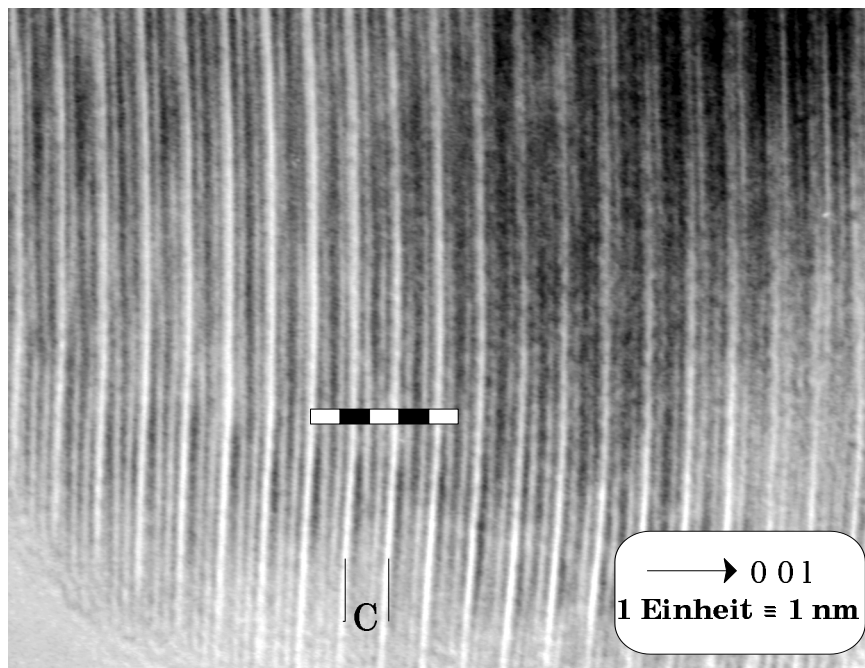


Abb. 4.3: TEM Aufnahme von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  in 400000 facher Vergrößerung

### Rietveldanalyse

Diese Arbeit beschäftigt sich zu einem großen Teil mit Wirt-Gastverbindungen in denen die Säure  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  die Wirtsverbindung ist. Aus diesem Grund ist die Struktur dieser Verbindung von großem Interesse.

Um die Struktur dieser polykristallinen Probe zu bestimmen, wurde versucht, eine Rietveldanalyse durchzuführen. Da es mit Hilfe der Rietveldmethode nur möglich ist, ein vorhandenes Strukturmodell zu verfeinern, ist es notwendig, als erstes ein solches Modell für die Säure zu erstellen. Für die Struktur wurden regelmäßige Oktaeder in den Perowskitblöcken mit den Niob- und Calciumionen in den entsprechenden Polyederzentren angenommen. Die Lage der Protonen wurde als Mittellage zwischen den endständigen Sauerstoffionen angenommen. Als Größe für die Elementarzelle wurden die Werte genommen, die sich aus der Indizierung ergeben haben ( $a=b= 0.388$  nm und  $c= 1.449$  nm). Um nicht durch eine zu hohe Symmetrie die Verfeinerung in eine bestimmte

Richtung zu beeinflussen, wurde zunächst die Raumgruppe P 4 (SG-Nr. 75)<sup>1</sup> für die Dion-Jacobson Phase angenommen. Daraus ergaben sich folgende Atomlagen als Ausgangspunkt für die Verfeinerung:

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H	0	0	0.5	O 2	0	0	0.134
Nb 1	0	0	0	O 3	0.5	0	0.268
Nb 2	0	0	0.268	O 4	0	0	0.402
Nb 3	0	0	0.732	O 5	0	0	0.598
Ca 1	0.5	0.5	0.134	O 6	0.5	0	0.732
Ca 2	0.5	0.5	0.866	O 7	0	0	0.866
O 1	0.5	0	0				

Tab. 4.3: Generierte Atomlagen für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (SG-Nr. 75)

Da die Verfeinerung der Atomlagen auf die höhersymmetrische Raumgruppe P 4/mmm (SG-Nr. 123) hindeutete, wurde auch mit dieser Raumgruppe eine Verfeinerung durchgeführt. Die R-Faktoren ergaben für beide Verfeinerungen nahezu identische Werte. Also ist die höhersymmetrische Raumgruppe P4/mmm die Gesuchte. In Abb. 4.4 sind das gemessene Diagramm, das berechnete Diagramm sowie der Differenzplot dargestellt. Es läßt sich deutlich erkennen, daß die Reflexlagen des gemessenen und des berechneten Diagramms sehr gut übereinstimmen.

Es lassen sich lediglich geringe Intensitätsunterschiede bei den Reflexen mit kleinen  $2\theta$ -Werten erkennen. Wahrscheinlich ist der hohe Untergrund im Bereich bis  $35^\circ 2\theta$  dafür verantwortlich, daß die Anpassung der berechneten an die gemessenen Intensitäten nicht so gut ist wie man dies erwarten würde.

<sup>1</sup> Dies ist die Raumgruppe mit der niedrigsten Symmetrie, für eine tetragonale Elementarzelle.

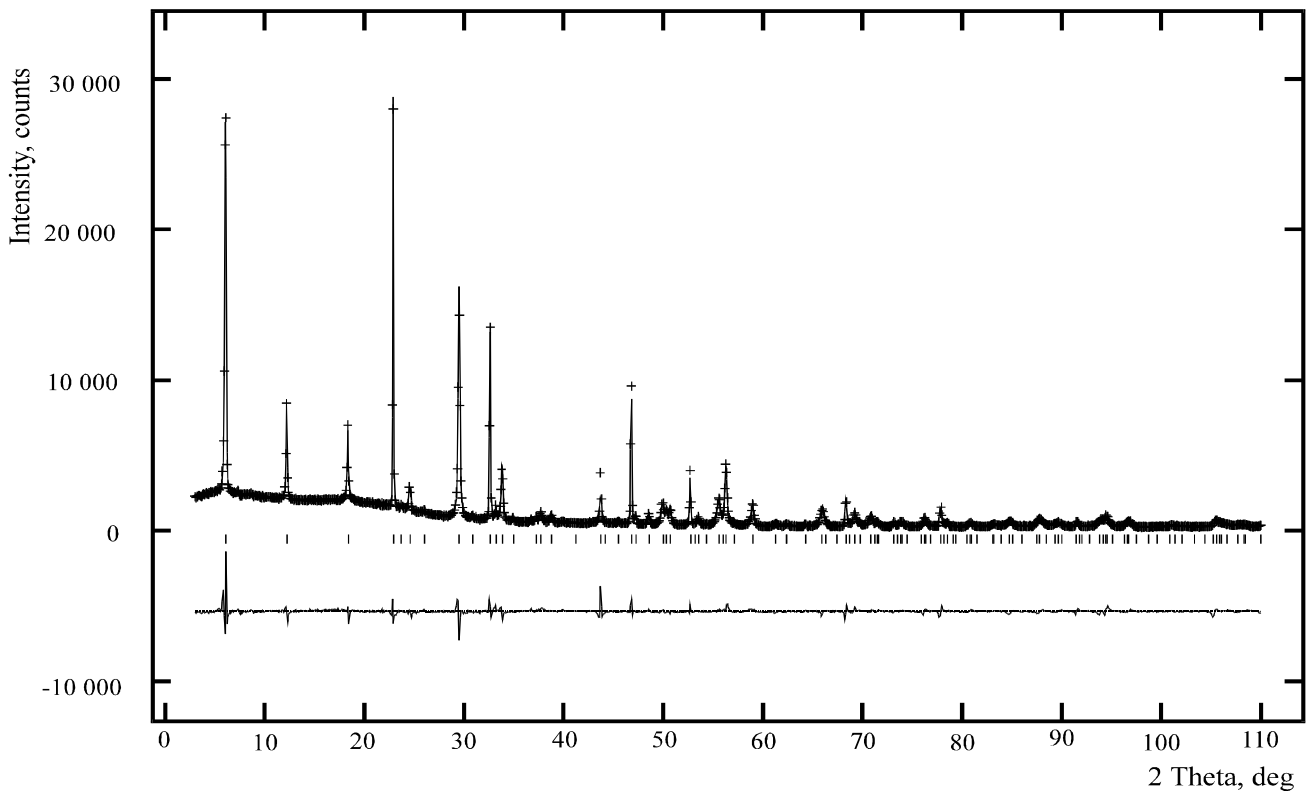


Abb. 4.4: Rietveldplot von HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, SG-Nr.123

Aus der Rietveldanalyse mit der SG P4/mmm ergaben sich die Gütefaktoren <sup>1</sup>  $wRp = 9.26\%$ ,  $Rp = 6.79\%$ ,  $\chi^2 = 2.1278 \text{ E}+04$  und  $\text{reduced } \chi^2 = 3.871$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = b = 0.3880 \text{ nm}$  und  $c = 1.4488 \text{ nm}$ , mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Atomlagen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und Temperaurefaktoren  $U$ . Die Temperaturfaktoren der einzelnen Atome wurden isotrop verfeinert.

---

<sup>1</sup> Die genaue Definition ist [Lar87] zu entnehmen

Atom	x	y	z	U
Nb 1	0	0	0	0.1
Nb 2	0	0	0.2943	0.0
Ca	0.5	0.5	0.15304	0.54
H	0	0	0.5	9.(15)
O 1	0.5	0	0	6.2(8)
O 2	0	0	0.1304	2.8(6)
O 3	0.5	0	0.2658	1.4(4)
O 4	0	0	0.4186	2.1(7)

Tab. 4.4: Atomlagen für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 

Die sich aus der Strukturverfeinerung ergebenden Winkel und Abstände der einzelnen Atome zueinander liefern ebenfalls plausible Werte. Die hieraus resultierende Struktur ist in der Abb 4.5 dargestellt. Es läßt sich sehr gut erkennen, daß die Niobionen teilweise in Richtung der Zwischenschichten verschoben sind.

Die Calciumionen befinden sich jeweils in den nicht dargestellten Dodekaederlücken der Perowskitblöcke. Die Lage der Wasserstoffionen wurde ebenfalls verfeinert. Dies führte zu leicht verbesserten R-Werten und es ergab sich für sie die Lage in der Mitte zwischen zwei endständigen Sauerstoffionen. Ob es sich hierbei wirklich um die tatsächliche Wasserstoffposition handelt, kann durch Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden. Für die Lokalisierung der leichten Wasserstoffionen ist ein Neutronenstreuungsexperiment besser geeignet, da die Neutronen nicht an den Hülenelektronen, sondern an den Atomkernen gestreut werden<sup>1</sup>. Aus diesem Grunde wurden zusätzlich Neutronenbeugungsuntersuchungen an

---

<sup>1</sup> siehe Kapitel 2

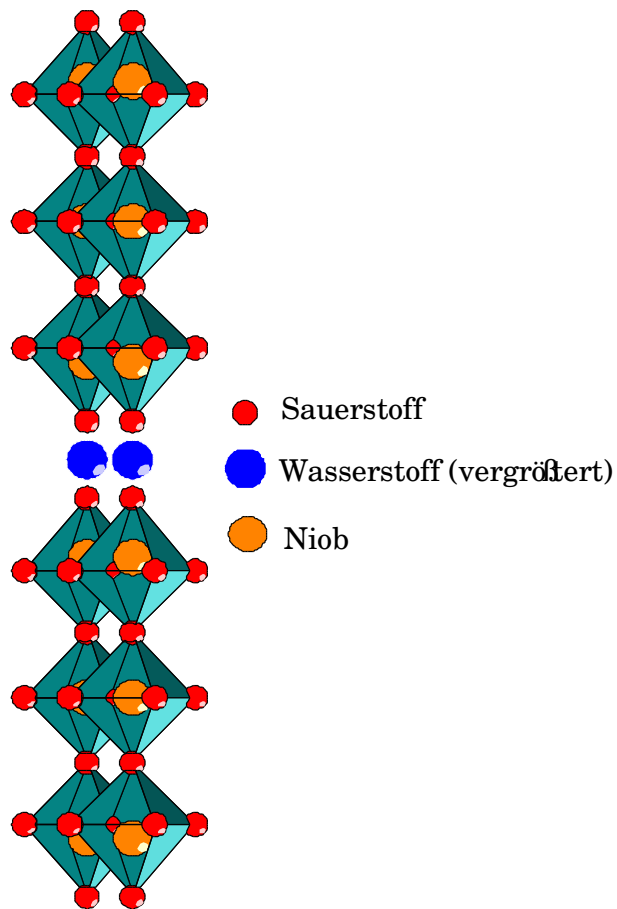


Abb. 4.5: Struktur von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (RG-Nr.: 123; P 4/mmm)

dieser Phase durchgeführt. Anschließend wurde mit diesen Daten ebenfalls eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Startpunkt der Verfeinerung war das Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung. In Abb. 4.7 ist der Rietveldplot für diese Verfeinerung gezeigt.

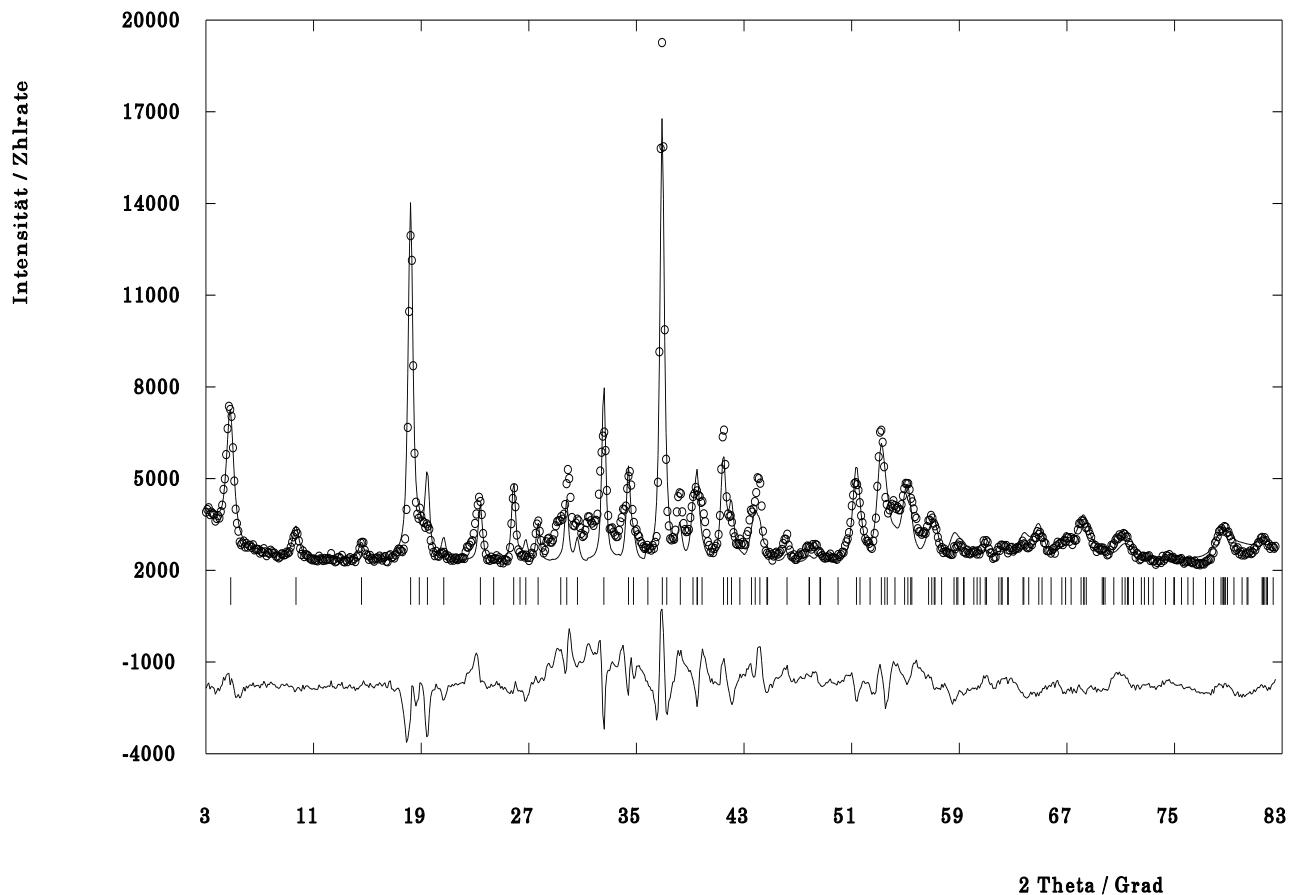


Abb. 4.6: Rietveldplot von  $\text{DCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (RG-Nr. 123; P 4/mmm)  
Kreise = Meßpunkte; durchgezogene Linie = Fit

Es läßt sich deutlich erkennen, daß die Reflexlagen gut übereinstimmen. Im Bereich zwischen  $27$  und  $45^\circ 2\theta$  weichen die Intensitäten der beiden Diagramme am deutlichsten voneinander ab. Wie bei  $2\theta \approx 30^\circ$  gut zu erkennen ist, handelt es sich in erster Linie um eine Abweichung im Untergrund. Bei Neutronenstreuungsexperimenten am Wasserstoff ist der Untergrund aus messtechnischen Gründen immer deutlich erhöht. Aber dies allein erklärt die zu erkennenden Unterschiede nicht. Es ist vielmehr anzunehmen, daß sich die Wasserstoffatome in dieser Verbindung auf mehreren möglichen Positionen



statistisch anordnen. Mögliche Positionen sind z.B. direkt gebunden an die Sauerstoffionen der beider Perowskitblöcke oder auch die Mittelposition zwischen diesen beiden Sauerstoffen, wie sie sich aus der Röntgenstreuung ergeben hat.

Eine eindeutige Lokalisierung der Wasserstoffionen in der Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  war im Rahmen dieser Arbeit also nicht möglich.

#### 4.2.2 Reaktivität

Die feuchtigkeitsabhängige Pulverdiffraktometrie zeigt in Abb. 4.7, daß eine

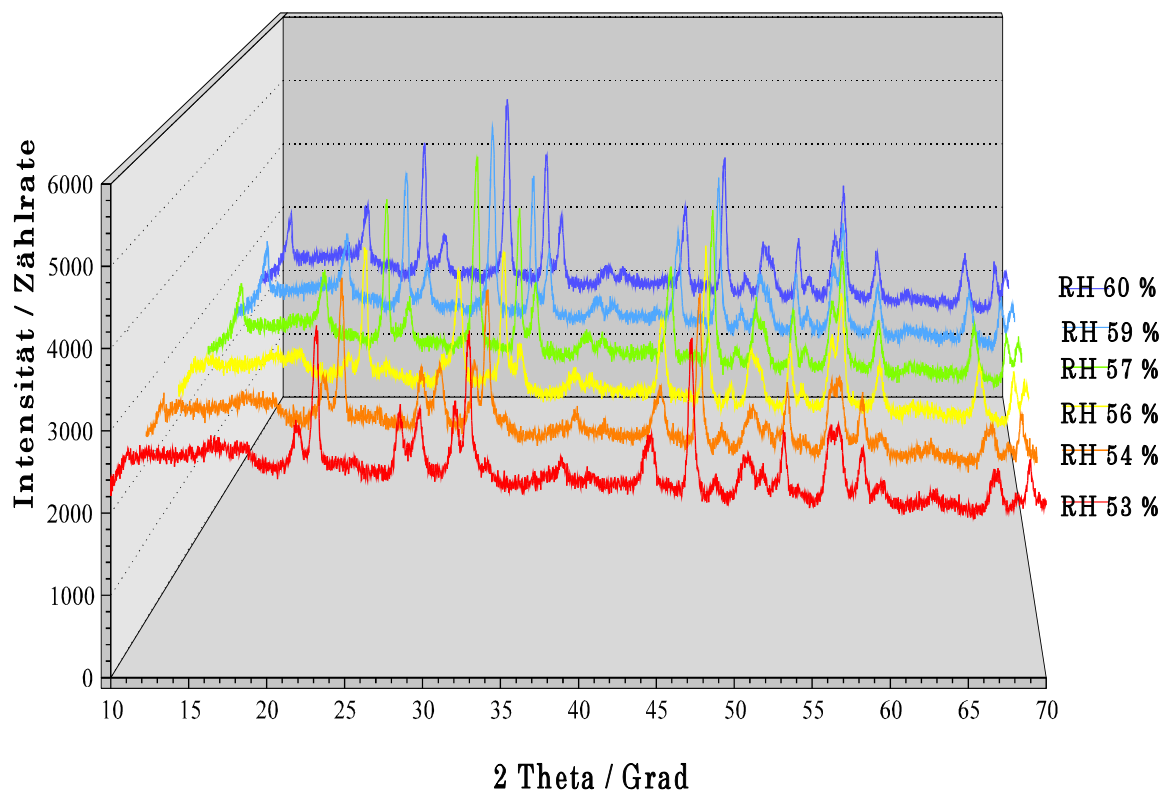


Abb. 4.7: Feuchtigkeitsabhängige Pulverdiffraktometrie von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  bei RT

Ein- und Auslagerung von Wasser bei Raumtemperatur allein durch eine Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit verursacht werden kann. An den 00l-Reflexen unterhalb von  $20^\circ 2\text{-Theta}$  läßt sich dies gut erkennen. Bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 57% rh<sup>1</sup> wird das Wasser ein- und bei 51% rh wieder ausgelagert. Es ergibt sich also eine Hysterese für die Ein- und Auslagerung des Wassers. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Schlussfolgerung, daß das Wasser nur schwach innerhalb der Schichten gebunden ist.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, wie in Abb. 4.8 zu sehen ist, daß sich die Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  in zwei Stufen zersetzt. Diese Stufen liegen im Bereich um  $90^\circ\text{C}$  und im Bereich um  $315^\circ\text{C}$ . Mit Hilfe des Massenspektrometers ließ sich feststellen, daß in beiden Fällen Wasser abgespalten wird (Abb 4.8 zeigt auch das MS-Signal für  $m=18$ ).

Da mit Hilfe des Massenspektrometers keine weiteren Abbauprodukte zu

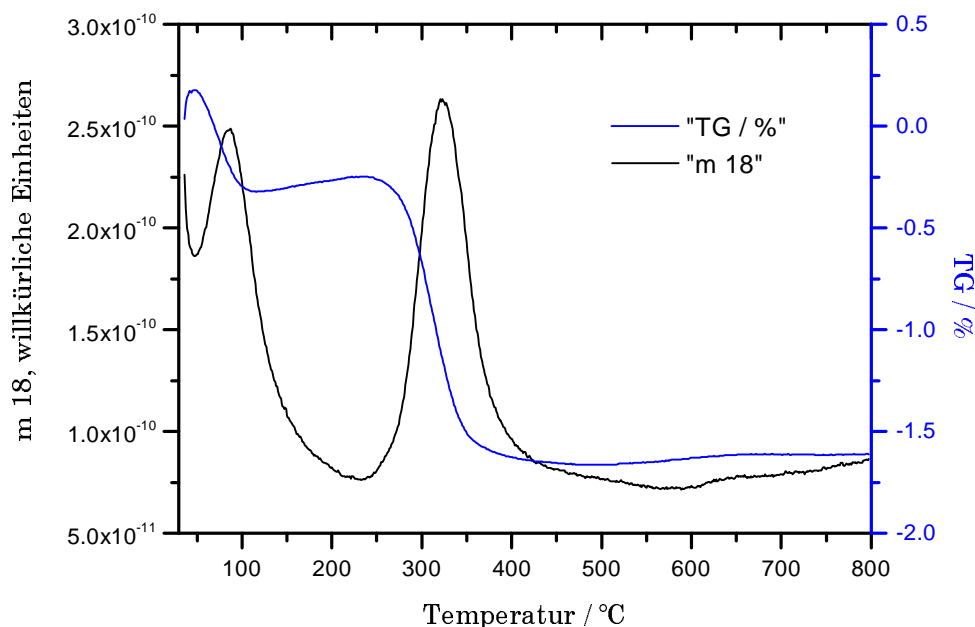


Abb. 4.8: TG und MS-Signal der Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

---

<sup>1</sup> relative humidity

erkennen sind, muß es sich bei dem Produkt um eine Verbindung mit der imaginären Summenformel  $\text{Ca}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}$  handeln. Das Röntgenpulverdiagramm des Endproduktes zeigt, daß es sich hierbei um ein Gemisch aus verschiedenen Calcium-Nioboxiden, wie z.B.  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  oder  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , handelt. Sie alle besitzen viele, intensitätsstarke Linien bis über  $60^\circ 2\theta$  hinaus. Dies bestätigt die Annahme, daß zwei Formeleinheiten  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  während des TG-Meßzyklus zusammen ein Molekül Wasser abspalten. Daraus folgt, daß es sich bei der ersten Stufe um die Abgabe von Hydrat- oder eingelagertem Wasser handelt. In der zweiten Stufe wird dann Wasser, welches aus den sauren Protonen und endständigem Sauerstoff der Perowskitblöcke gebildet wird, abgespalten. Hierbei wird die Struktur der Dion-Jacobson Phase zerstört. Bleibt man mit der Temperatur unterhalb des Beginns der zweiten Stufe ( $235^\circ\text{C}$ ), so kann das Hydratwasser reversibel eingelagert bzw. entfernt werden.

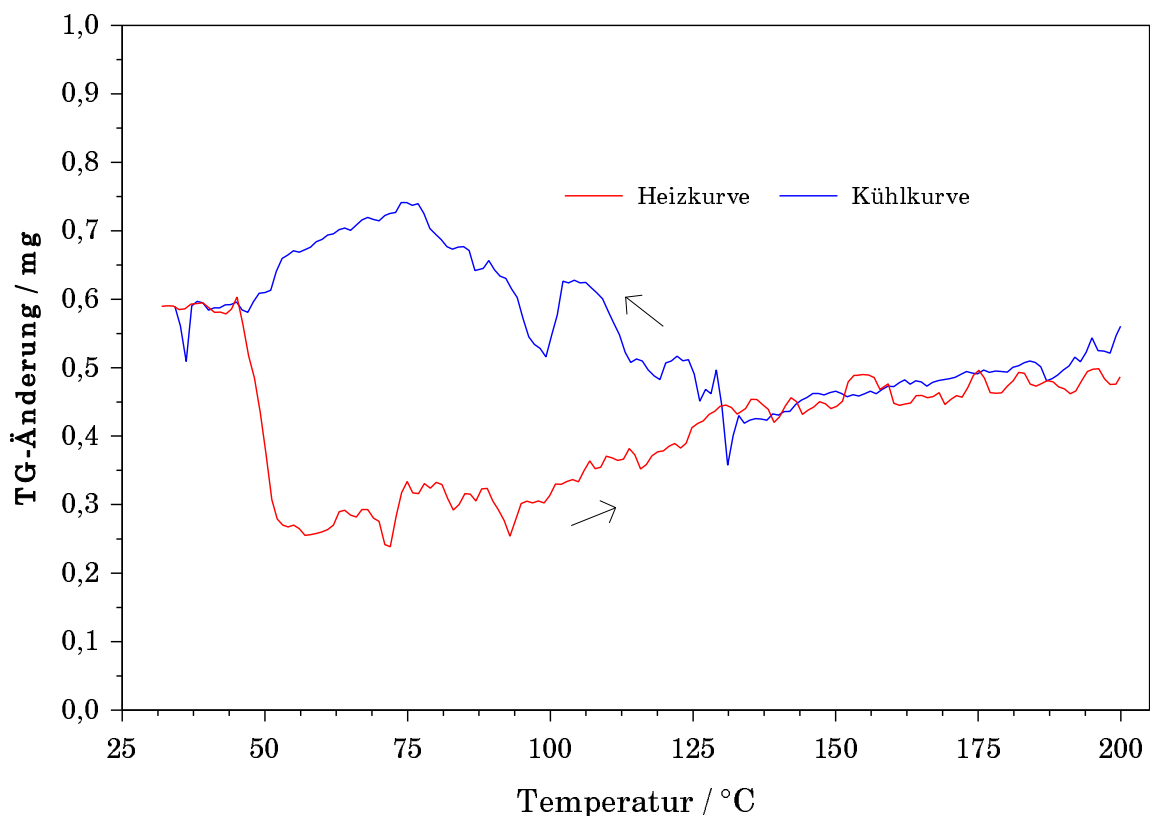


Abb. 4.9: TG-Kurven in feuchter Atmosphäre

Dieses Verhalten ist in Abb. 4.9 bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 60 %rh<sup>1</sup> dargestellt. Man kann deutlich erkennen, daß die Wasserein- und -auslagerung zu einer Hysterese in der Massendifferenz führt.

Es ist somit möglich, das Zwischenschichtwasser der Verbindung "HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>" sowohl thermisch als auch feuchtigkeitsabhängig, reversibel ein- und auszulagern.

Setzt man die wasserhaltige Verbindung als Edukt ein, so kann mit Hilfe der Thermogravimetrie prinzipiell der Gehalt an Hydrat- und eingelagertem Wasser bestimmt werden. Hierfür muß jedoch entweder die genaue Edukt- oder Produktzusammensetzung bekannt sein. Ist dies nicht der Fall, so müßte man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten lösen.

Da es sich sowohl bei dem Edukt (HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> \* x H<sub>2</sub>O und Wasser), als auch bei dem Produkt (s.S. 64 oben) um mehrphasige Gemische unbekannter Stöchiometrie handelt, ist es nicht möglich gewesen, den genauen Wassergehalt von HCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> \*x H<sub>2</sub>O zu bestimmen.

Es ist zwar im Prinzip möglich aus einem Röntgenpulverdiagramm die einzelnen Anteile eines mehrphasigen System zu bestimmen, aber aufgrund der starken Reflexüberlagerungen und dem Auftreten von nicht eindeutig indizierbaren Reflexen war dies für das Produktgemisch leider nicht möglich.

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen zeigen schon in einem einzelnen Zyklus (RT - 200°C - RT) eine starke Abhängigkeit der Zeitkonstanten  $\tau$  und der Widerstände von dem Gehalt, des sich noch im System befindlichen Wassers (siehe Abb. 4.10). In Abb. 4.10 sind die Zeitkonstanten für einen Meßzyklus in feuchter Atmosphäre dargestellt. Es lassen sich vier Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten unterscheiden. Der schnellste Prozeß mit der Zeitkonstanten  $\tau_1$  zeigt im Bereich von 60 bis 200 °C ein normales thermisches Verhalten. Unterhalb von ca. 60 °C wird der

---

<sup>1</sup> Bestimmt bei 22 °C

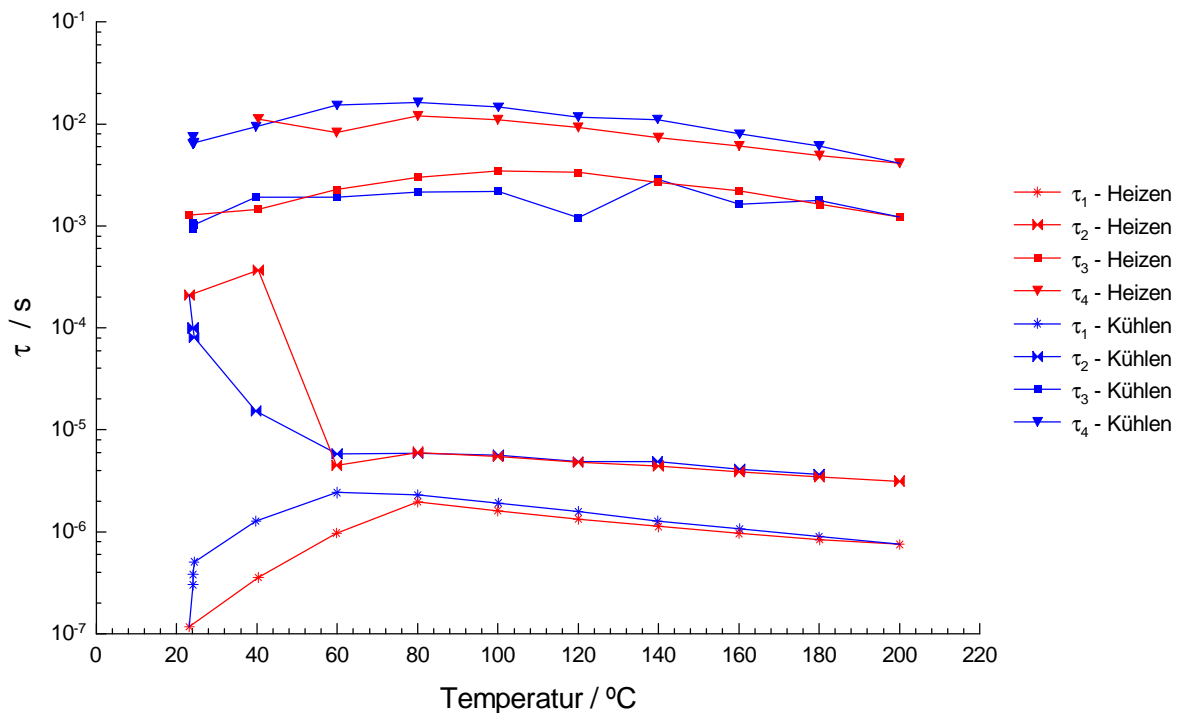


Abb. 4.10: Zeitkonstanten  $\tau$  in feuchter Atmosphäre für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

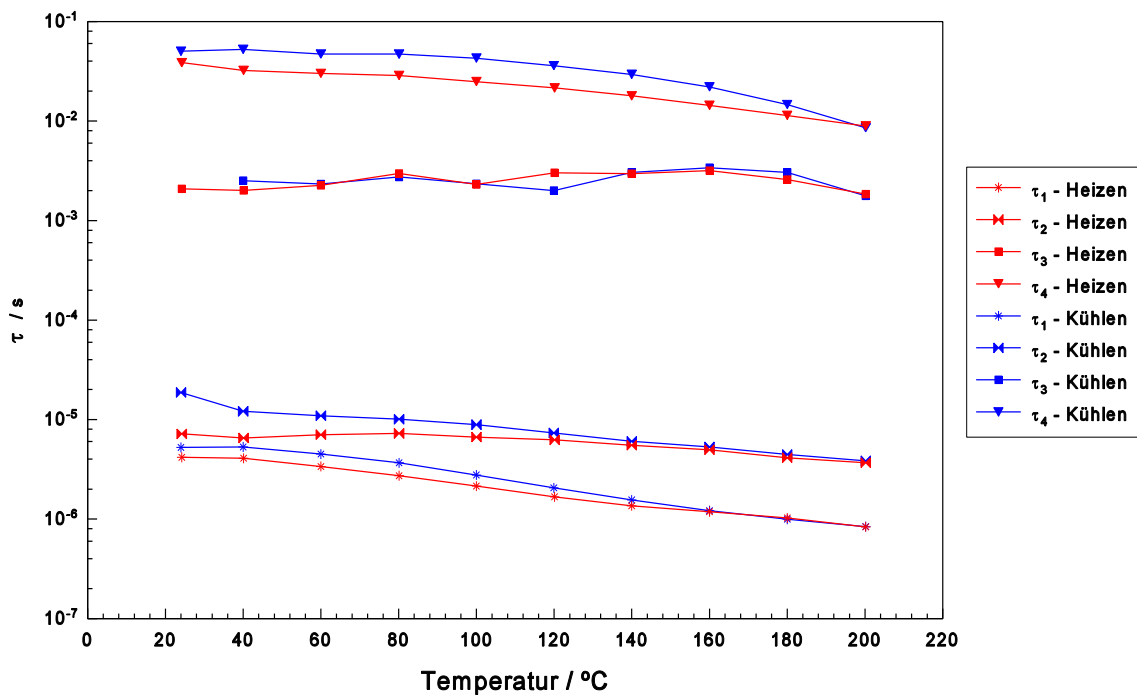
Prozeß jedoch mit abnehmender Temperatur schneller. Die TG-Daten aus Abb. 4.9 lassen erkennen, daß in diesem Temperaturbereich die Wassereinlagerung beginnt. Das Wasser beeinflusst den zugrundeliegenden Prozeß zu kleineren Zeitkonstanten hin. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß es sich hierbei um einen Prozeß unter Beteiligung von Protonen handelt. Durch die Einlagerung von (zusätzlichem) Wasser ist es möglich, daß die Protonenleitung unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken funktioniert. Es gibt neben der Änderung des Leitungsmechanismus noch andere theoretische Ursachen für die Änderung der Zeitkonstanten  $\tau_1$ . Es ist ebenfalls denkbar, daß eine Erhöhung der Anzahl der Ladungsträger für die Änderung der Zeitkonstanten verantwortlich ist, oder, daß es sich hierbei um einen Prozeß unter Beteiligung eines Wechsel des Oxidationszustandes oder um eine Beeinflussung der Bandstruktur durch die Wassereinlagerung handelt. Daß solche Effekte durch eine Wassereinlagerung verursacht werden ist jedoch sehr unwahrscheinlich.

Der zweitschnellste Prozeß mit der Zeitkonstanten  $\tau_2$  zeigt im Temperaturbereich von 60 bis 200°C, sowohl für die Heiz- als auch die Kühlphase, einen ähnlichen Verlauf. Unterhalb von 60°C tritt ein gegenüber dem schnellsten Prozeß  $\tau_1$  gegenläufiger Effekt auf. Der Prozeß wird langsamer und er ist in der Kühlphase schneller als in der Heizphase. Aufgrund der Struktur läßt sich annehmen, daß es sich hierbei um einen Prozeß unter Beteiligung von  $O^{2-}$ -Ionen handelt, der in den Zwischenschichten abläuft.

Der Abschluß der Perowskitblöcke wird ja, wie oben beschrieben wurde, durch Sauerstoffionen gebildet. Sofern in den Bereichen zwischen Perowskitblock und Zwischenschicht Fehlstellen auf den Sauerstoffpositionen vorhanden sind (unbesetzte Oktaederpositionen oder überschüssige  $O^{2-}$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen), könnte  $O^{2-}$ -Ionen zum Ladungstransport beitragen. Ein Einbau von Wasser könnte diese Positionen für die  $O^{2-}$ -Ionen blockieren. Die Folge wäre eine Verlangsamung der zugehörigen Zeitkonstanten, wie es für  $\tau_2$  auch zu beobachten ist.

Die letzten beiden Prozesse mit den Zeitkonstanten  $\tau_3$  und  $\tau_4$  sind in ihrem Verhalten grundsätzlich miteinander vergleichbar. Ihre Heiz- und Kühlkurven sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Beide Prozesse werden unterhalb von 80 bis 100°C geringfügig schneller.

Abb. 4.11 zeigt das oben beschriebene Verhalten für die unterschiedlichen Prozesse nur andeutungsweise. Daß auch in trockener Luft ein Einfluß auf die Leitfähigkeit zu beobachten ist, läßt sich durch den Restwassergehalt erklären, der sich besonders bei Raumtemperatur bemerkbar macht.

Abb. 4.11: Zeitkonstanten  $\tau$  in trockener Atmosphäre für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 

Die Leitfähigkeiten der verschiedenen Prozesse entsprechen im großen und ganzen dem Verhalten der Zeitkonstanten. Abb. 4.12 zeigt exemplarisch das Verhalten des spezifischen Bulkwiderstandes. Es ist zu erkennen, daß der Prozeß 1 hier das gleiche Verhalten zeigt, wie man es in der TG-Messung

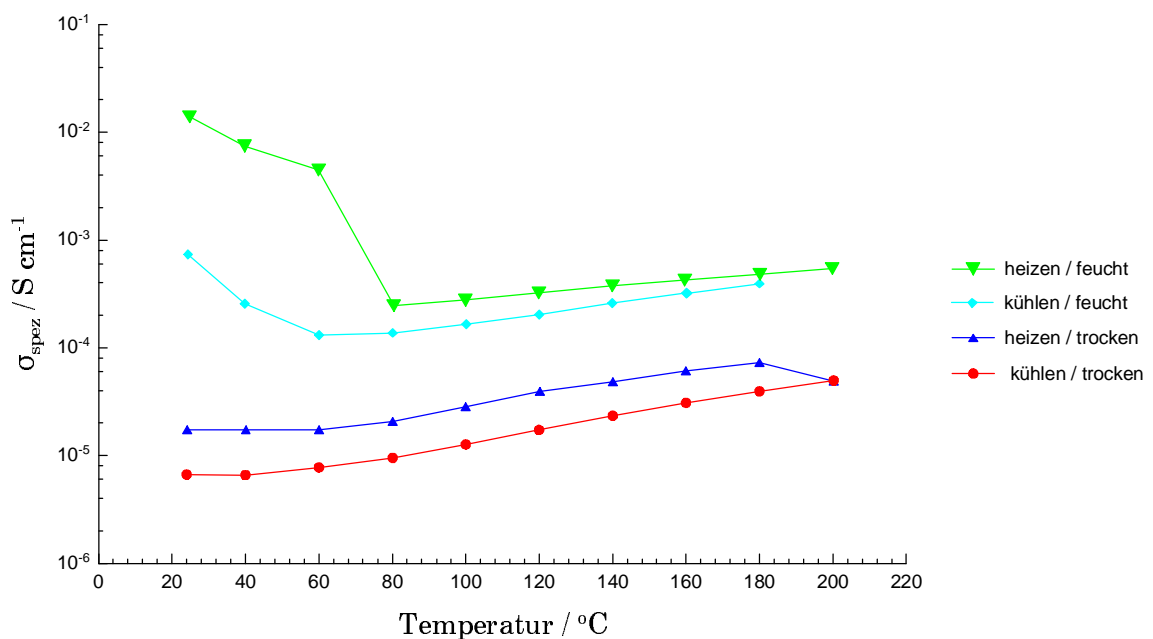


Abb. 4.12: Spezifischer Bulkwiderstand in feuchter und trockener Luft

(Abb. 4.9) und für die Zeitkonstanten (Abb. 4.11) erkennen kann. Des weiteren zeigt der Vergleich der unterschiedlichen Prozesse, daß die Prozesse 1 und 4 durch die Wassereinlagerung schneller werden. Die Leitfähigkeiten der Prozesse 2 und 3 verhalten sich in der Heiz- und der Kühlphase ähnlich. Tendenziell besitzen die Kühlkurven bei diesen Prozessen jedoch die bessere Leitfähigkeit.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß man für die Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  sowohl in trockener als auch in feuchter Atmosphäre 4 Prozesse unterscheiden kann. Die beiden schnellsten Prozesse (1 und 2) werden deutlich durch die Wassereinlagerung beeinflusst. Es wird sich deshalb um Prozesse handeln, die in den Zwischenschichten ablaufen. In diesen Schichten befinden sich lediglich Wasserstoff- und Sauerstoffionen (und z.T. Wasser). Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß der erste, schneller werdende Prozeß an die Protonen gekoppelt ist. Deren Leitfähigkeit würde sich durch die Anwesenheit von Wasser sowohl innerhalb der Körner als auch durch die Korngrenzen hindurch erhöhen, da dann eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken möglich ist.

Der zweite Prozeß wird durch die Wassereinlagerung verlangsamt und kann somit nicht an die Protonen gekoppelt sein. Wie oben beschrieben wurde, ist anzunehmen, daß dieser Prozeß an die Blockierung freier Gitterplätze gekoppelt ist, die für einen Sauerstofftransport notwendig sind. Wenn hierbei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen für den Ladungstransport verantwortlich sind, dann sollten die Zeitkonstanten für diesen Prozeß in trockener Atmosphäre kleiner sein (der Prozeß also schneller ablaufen). Genau der gegenteilige Effekt läßt sich jedoch beobachten. Dieses Verhalten läßt sich sehr gut erklären, wenn man auch die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen berücksichtigt. Die Röntgenpulverdiagramme zeigten während der Wassereinlagerung eine deutliche Aufweitung der Zwischenschichten. Es kommt somit bei einem geringen Wassergehalt zu einem gegenläufigen Effekt, da das Wasser noch



nicht alle Plätze für die Sauerstoffionen blockiert hat, den  $O^{2-}$ -Ionen gleichzeitig aber mehr Raum in den Schichten zur Verfügung steht. Dies hat eine bessere Leitfähigkeit zur Folge.

Allgemein läßt sich über die Proben sagen, daß sie sehr empfindlich auf eine Änderung der Wassergehaltes reagieren. Da es nur sehr schwer möglich ist zwei Proben mit identischer Vorgeschichte - in Bezug auf ihren Wassergehalt - zu erhalten, ist es nicht möglich mit Hilfe von Geometrievariationen Aussagen über die Art der Prozesse (Volumen- oder Elektrodenprozesse) zu machen. Für eine allgemeine Vergleichbarkeit der Leitfähigkeitsergebnisse wurden alle Prozesse als Volumenprozesse angenommen ( $\sigma = d/(R * A)$ ; d: Probendicke; R: aus Fitprozeduren erhaltener Widerstand; A: Probenfläche; Einheit der Leitfähigkeit:  $S\ cm^{-1}$ ).

In Abhängigkeit der Heizrate findet eine die Leitfähigkeit beeinflussende Sorption/Desorption zwischen 50 und 70°C statt.

Bei den Prozessen mit den Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  ist nach längerer Verweildauer, in Analogie zu den TG-Messungen, eine Annäherung der Werte von Kühl- und Heizkurve zu erkennen.

Die Messungen in trockener Luft zeigen (Abb. 4.11) wie erwartet, nahezu identische Zeitkonstanten für die Heiz- und die Kühlphase. Daß die Prozesse in der Heizphase etwas schneller als in der Kühlphase ablaufen ist ebenfalls verständlich, da die Umstellung auf trockene Luft bei Raumtemperatur erfolgte. Das System enthält während der Heizphase also noch geringe Wassermengen, die den beobachteten Effekt verursachen.

Entsprechend dem Verlauf der Zeitkonstanten zeigen auch die Leitfähigkeitswerte für die Prozesse  $\tau_1$  und  $\tau_4$  in den Heizzyklen eine höhere Leitfähigkeit als in der Kühlphase. Bei Prozeß  $\tau_2$  und  $\tau_3$  ist auch in trockener Luft die Leitfähigkeit in der Kühlphase größer als in der Heizphase. Dies deutet auf eine Beeinträchtigung des zugrundeliegenden Prozesses durch das eingelagerte Wasser hin.

### 4.3 Die Alkoholeinlagerungsverbindungen

Jacobson et al. veröffentlichten 1990 Titrationskurven für die Umsetzung von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  mit KCl/KOH-Lösung [Jac90]. Aus diesen Kurven ergibt sich ein  $\text{pK}_s$ -Wert für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  von ca. 2.5. Es ist also gut möglich, daß  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  gegenüber von Wasser und Alkoholen als Protonendonator fungiert. Die sterischen Verhältnisse in der festen Säure können diese Reaktion jedoch in die eine oder andere Richtung beeinflussen.

Geht man davon aus, daß die Dion-Jacobson Phase  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  gegenüber Wasser und Alkoholen eine ähnliche Reaktivität besitzt, so ist zu erwarten, daß die Reaktion von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  mit Alkoholen R-OH ebenfalls zur Bildung von Wirt-Gastverbindungen führt. In diesen Verbindungen muß es möglich sein, die Alkohole z.B. mittels der IR-Spektroskopie nachzuweisen. Die Gitterkonstanten müssen sich aufgrund des größeren Platzbedarfes der Alkoholmoleküle zumindest teilweise vergrößern.

Die IR-Spektren der beiden Wirtsverbindungen  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  sind in Abb 4.13 dargestellt und zeigen im Bereich zwischen 3200 und 3600  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Bande. Dieser Bereich ist charakteristisch für OH-Gruppen. Erwartungsgemäß ist diese OH-Bande bei der wasserhaltigen Verbindung deutlich stärker ausgebildet. Daß in der wasserfreien Verbindung OH-Banden auftreten, kann mehrere Ursachen haben. Wie die Röntgen- bzw. Neutronenstrukturbestimmung zeigte, sind die Protonen in den Zwischenschichten keinem Sauerstoffion fest zuzuordnen. Es können folglich nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff existieren und somit auch nur schwache OH-Banden auftreten. Ein geringer Restgehalt an Wasser in den Zwischenschichten der Verbindung kann ebenfalls zu schwachen OH-Banden führen.

Es ist ebenfalls anzunehmen, daß die breiten Banden zwischen 1580 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  durch Wechselwirkungen der Zwischenschichtprotonen mit

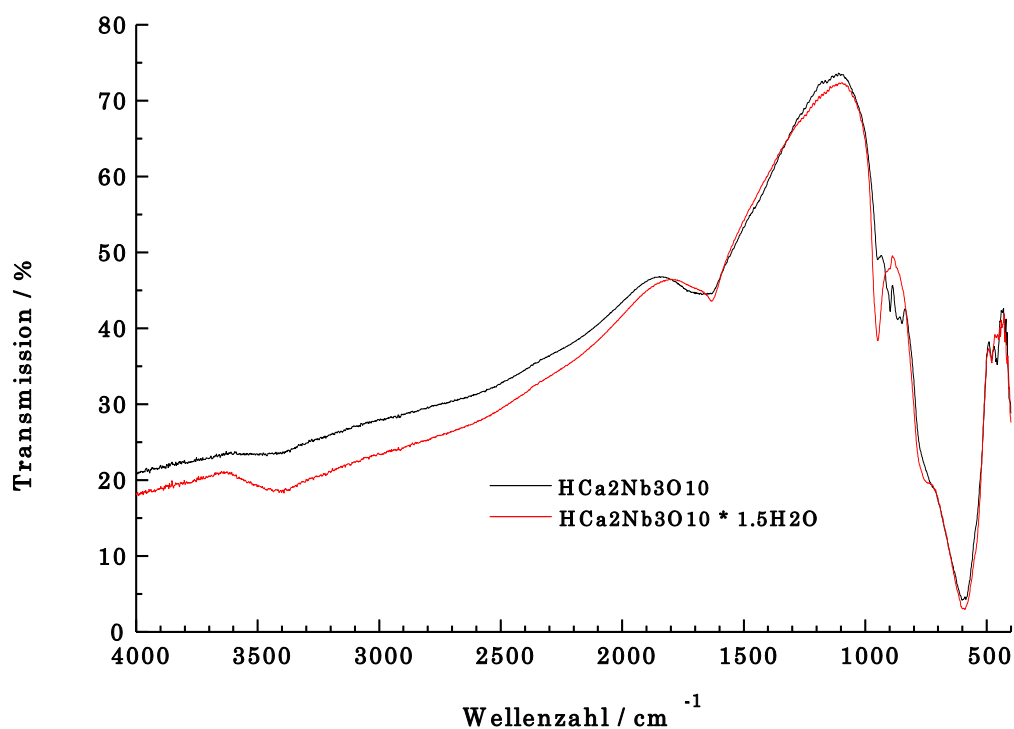


Abb. 4.13: IR Spektren der Wirtsverbindung(en)

Sauerstoff verursacht werden. Bei der wasserhaltigen Verbindung kommt in diesem Bereich (bei  $1621\text{ cm}^{-1}$ ) noch eine recht deutliche Bande hinzu, die sich HOH-Schwingungen des Wassers zuordnen läßt. Unterhalb von ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  beginnt der Bereich, in dem die Gitterschwingungen der Perowskitblöcke die wichtigste Rolle spielen, so daß dieser Bereich für die Alkohol-Einlagerungsverbindungen nur von geringem Interesse ist.

Für alle Wirt-Gastverbindungen kann man wiederum eine breite Bande im Bereich von  $3400\text{ cm}^{-1}$ , sowie die starken Schwingungen unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Im Bereich von  $3000$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  und von  $1600$  bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind deutlich mehrere zusätzliche Schwingungen zu finden (siehe Abb. 4.14), die nicht zu der Wirtverbindung gehören. Die Intensität dieser Schwingungen läßt sich mit der Länge des Alkylrestes der Alkohole

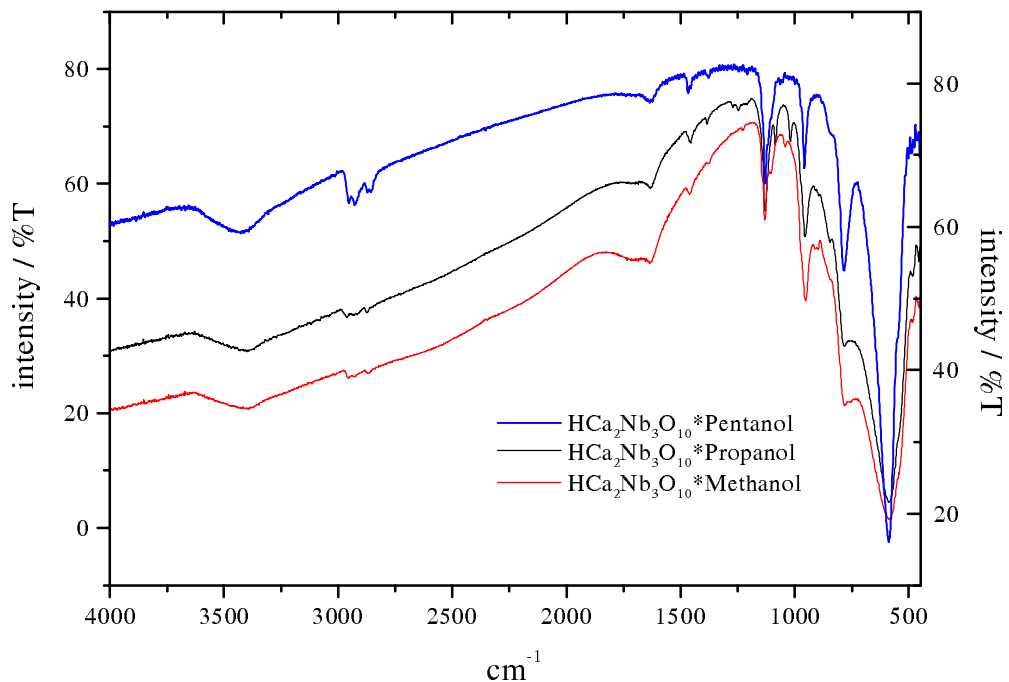


Abb. 4.14: IR-Spektren der Wirt-Gastverbindungen der Alkohole

korrelieren. Somit ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich um Schwingungen der eingelagerten Alkohole handelt. Daß die Lage der Schwingungen gegenüber denen der freien/reinen Alkohole verschoben sind, kann nicht überraschen, da die exakte Lage der IR-Banden stark von den intermolekularen Wechselwirkungen und somit von der Umgebung abhängt. Während in den reinen Alkoholen die Moleküle nur mit anderen Alkoholmolekülen in Wechselwirkung treten, existieren in den Wirt-Gastsystemen zusätzlich noch Wechselwirkungen zwischen den Alkoholen und den Perowskitschichten sowie den in den Zwischenschichten befindlichen Protonen.

Bei den zusätzlich auftretenden Schwingungen handelt es sich im Bereich von 3000 bis 2800  $\text{cm}^{-1}$  um Valenzschwingungen der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen, während man die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen zwischen 1600 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  findet. In diesem Bereich findet man ebenfalls die

OH-Deformations- und die CO-Valenzschwingungen.

Da außerdem bei diesen Verbindungen die (00l)-Reflexe in den Röntgenpulverdiagrammen gegenüber den entsprechenden Lagen in der wasserhaltigen Säure zu kleineren d-Werten verschoben sind (siehe Abb.4.15 im Bereich von 2 bis 20° 2-Theta), kann man davon ausgehen, daß die Einlagerung der Alkohole in die Dion-Jacobson Phase  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  gelungen ist. Es konnte also eine neue Gruppe von Wirt-Gastverbindungen dargestellt werden.

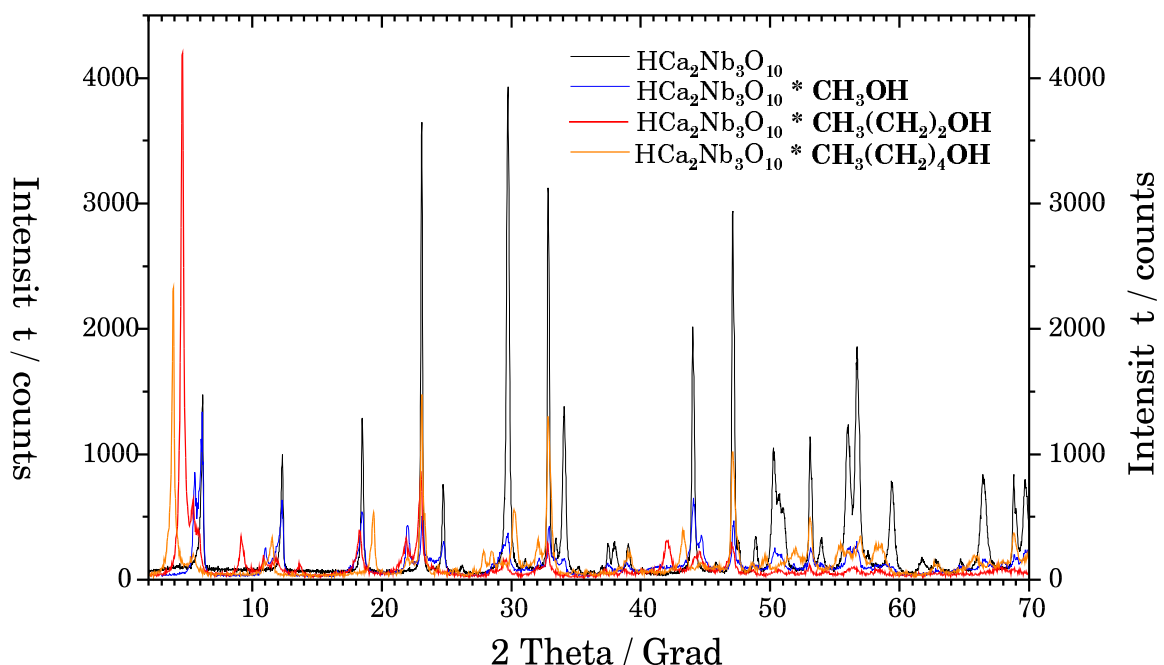


Abb. 4.15: Pulverdiagramme der Alkoholeinlagerungsverbindungen

In Abb. 4.16 sind die a- und c-Gitterkonstanten gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkoholen aufgetragen. Es läßt sich keine Abhängigkeit der a-Gitterkonstanten von der Anzahl der Kohlenstoffkette des Gastes erkennen, während die c-Gitterkonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl zeigen. Es ist daher anzunehmen, daß sich die C-Ketten in c-Richtung orientieren.

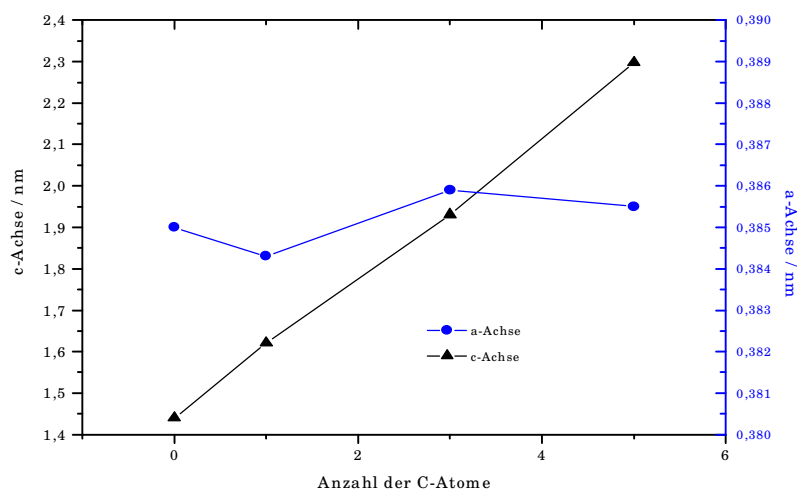


Abb. 4.16: Gitterkonstanten in Abhängigkeit der C-Zahl

Nachdem die Röntgenpulver- und die IR-Diagramme gezeigt haben, daß die erwarteten Wirt-Gastverbindungen entstanden sind, wurde ihre thermische Reaktivität mit Hilfe der Thermogravimetrie und der DTA-Methode untersucht.

Die TG-Diagramme und die DTA-Diagramme der Messungen unter Luftatmosphäre sind in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 dargestellt. Während der Aufheizphase lassen sich jeweils mehrere, ineinander übergehende Stufen des Massenverlustes erkennen. Da die Reaktionen auch oberhalb von 1100 K noch nicht beendet sind, müssen sehr stabile Zersetzungsprodukte entstanden sein. Es ist zu vermuten, daß es sich hierbei um intermediär aus den Alkoholen gebildete Carbonate handelt. Aufgrund der Überlagerung der TG-Stufen ist jedoch eine genaue Analyse der Diagramme nicht möglich gewesen.

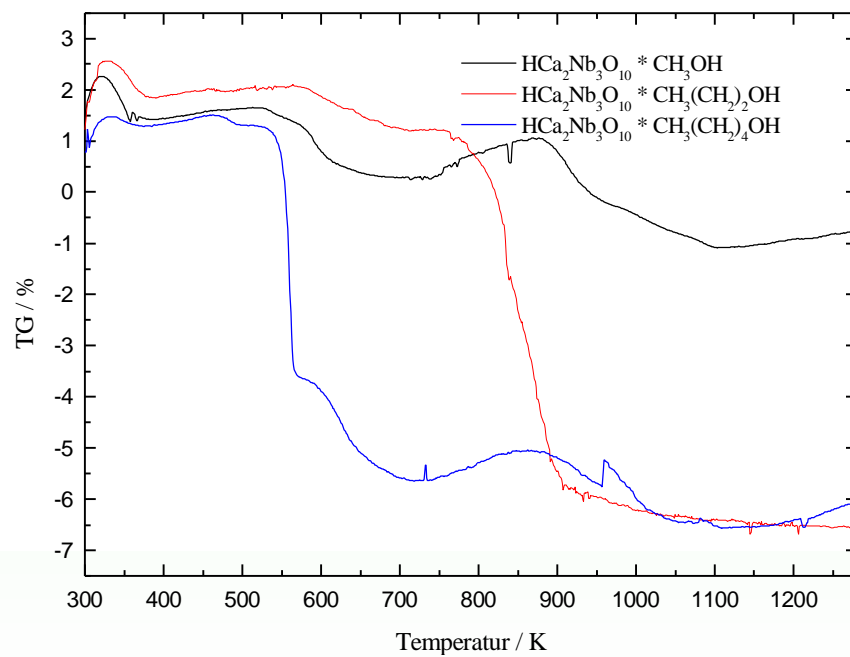


Abb. 417: TG-Daten der Einlagerungsverbindungen

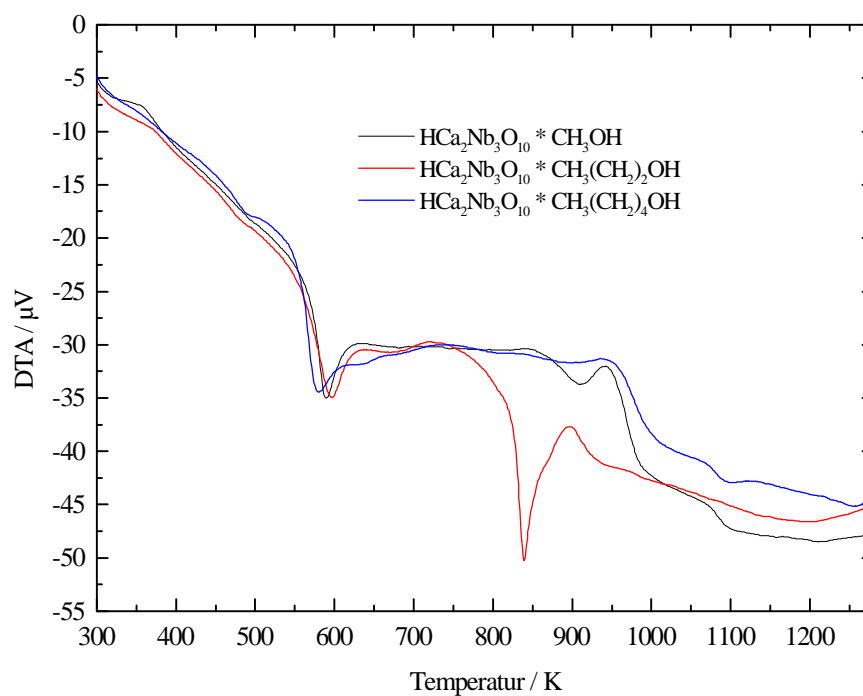


Abb. 4.18: DTA-Daten der Einlagerungsverbindungen

#### 4.4 Die Aminosäureeinlagerungsverbindungen

In Kapitel 4.3 konnte gezeigt werden, daß es möglich ist eine neue Gruppe von Wirt-Gastsystemen aus Dion-Jacobson Phasen und Alkoholen darzustellen. Sollte es ebenfalls gelingen, bifunktionale organische Moleküle als Gäste in die Zwischenschichten einzubauen, so hätte man den ersten Schritt in Richtung auf neue, maßgeschneiderte Materialien gemacht. Aus diesem Grunde wurde versucht Aminosäuren als Gäste einzubauen, da Aminosäuren ebenfalls als Brønstedtbasen fungieren können und z.T. Polymerisationsreaktionen<sup>1</sup> eingehen. Als Aminosäuren wurden Glycin, Leucin und 6-Aminohexansäure benutzt.

Die Wirt-Gastverbindungen mit Glycin und Leucin als Gästen zeigen weitgehend ein den Alkoholeinlagerungsverbindungen analoges Verhalten gegenüber der Gastverbindung. Die IR-Spektren (Abb. 4.19) aller drei

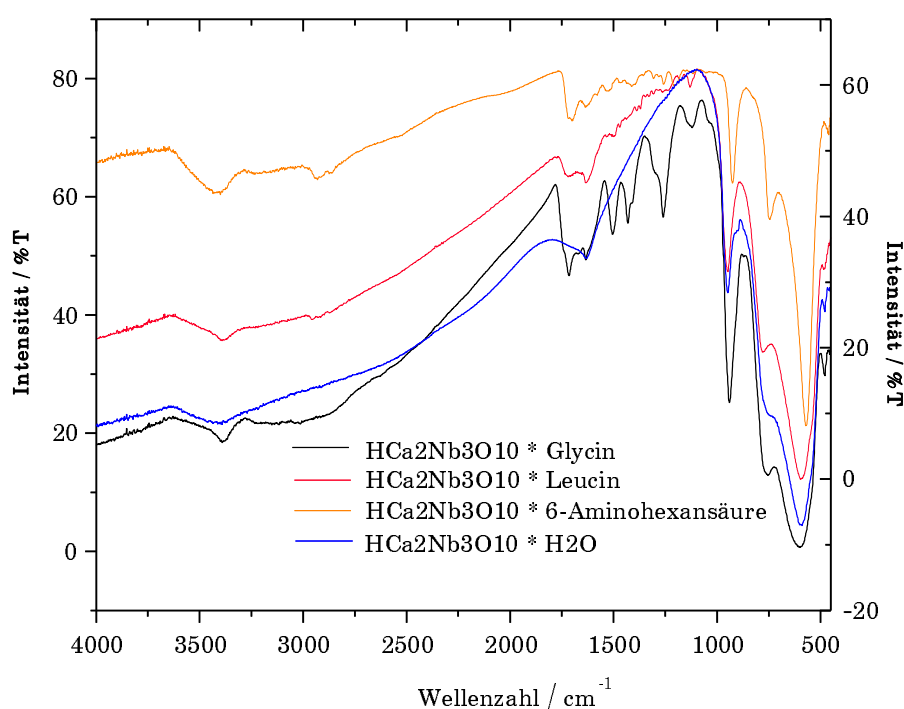


Abb. 4.19: IR-Diagramme der Wirt-Gastverbindungen

<sup>1</sup> z.B. die Umsetzung von  $\epsilon$ -Amino-capronsäure zu 6-Polyamid (Perlon)



Verbindungen weisen ebenfalls die Banden der Wirtverbindung und die der Gastverbindungen nebeneinander auf.

Die Röntgenpulverdiagramme der beiden Wirt-Gastverbindungen mit Glycin bzw. Leucin als Gästen sind in Abb. 4.20 dargestellt. Analog zu den Pulverdiagrammen der Alkoholeinlagerungsverbindungen zeigen auch diese beiden Diagramme eine deutliche Verschiebung der 00l-Reflexe im Vergleich zu deren Lage in der reinen Wirtsverbindung. Auffällig ist bei diesen Diagrammen jedoch eine deutliche Verbreiterung der Reflexe für die Verbindung mit Leucin als Gast.

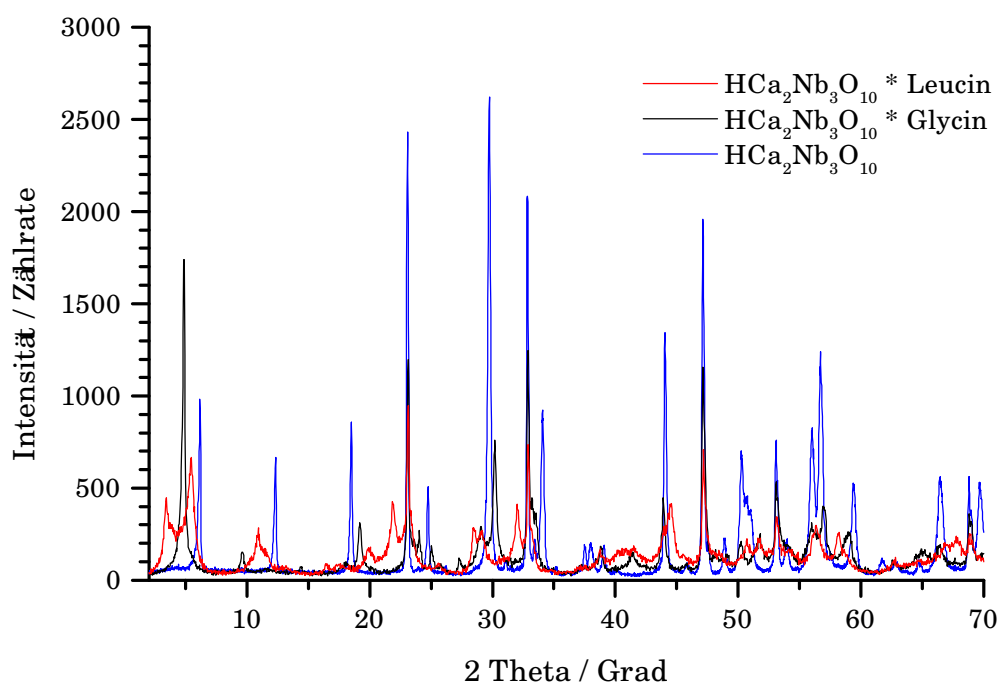


Abb. 4.20: XRD's des Wirts mit den Gästen Glycin und Leucin

Für die Umsetzung von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  mit 6-Aminohexansäure zeigt das Röntgenpulverdiagramm (Abb.4.21) fast keine Übereinstimmung mehr mit dem Wirtsdiagramm. Da die Wirtsstruktur sich bei der Umsetzung nicht grundlegend geändert haben kann ist anzunehmen, daß sich durch die

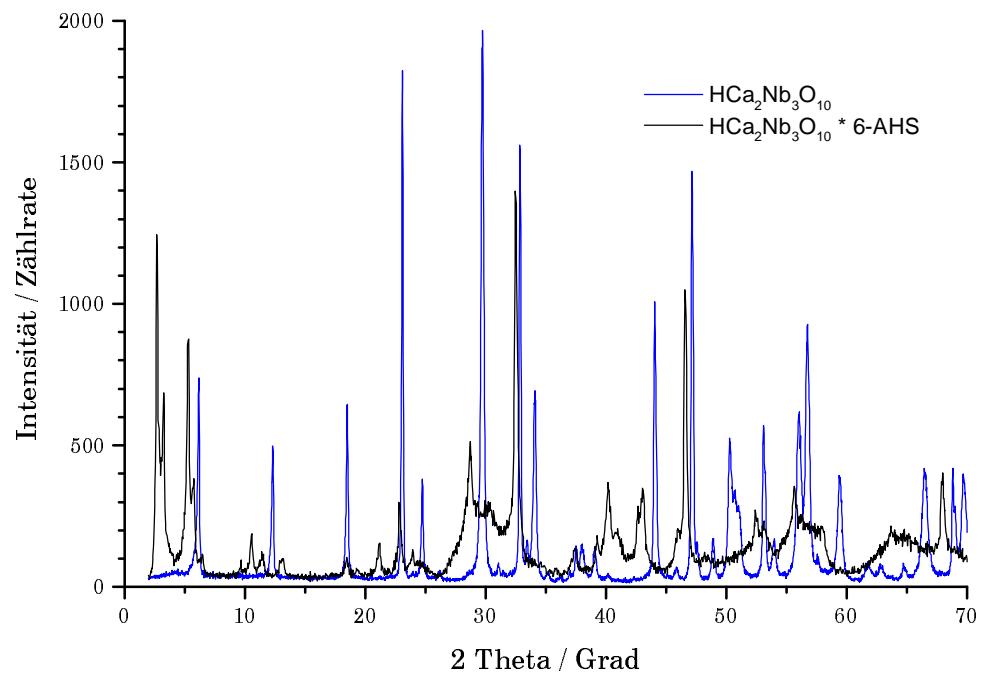


Abb. 4.21: Röntgenpulverdiagramm von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} * 6\text{-Aminosäure}$

Einlagerung die Zwischenschichten stark in ihrem Aufbau geändert haben müssen. Es war weder mit EXAFS-Messungen noch mit Festkörper-NMR-Messungen möglich genauere Informationen über die entstandene Verbindung (oder Verbindungen) zu bekommen.

#### 4.5 Die Verbindung $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$

Bei der Darstellung der Reihe  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  wurden zunächst die beiden Glieder mit  $x = 0.05$  und  $0.15$  dargestellt. Um festzustellen, ob die Verbindungen einphasig sind, wurde wiederum eine Indizierung dieser neuen Verbindungen durchgeführt. Schon ein Vergleich der Röntgenpulverdiagramme (Abb. 4.22) der eisenhaltigen Verbindungen mit denen der eisenfreien Verbindung läßt vermuten, daß die Verbindungen einphasig erhalten wurden. Dies kann man daran erkennen, daß alle

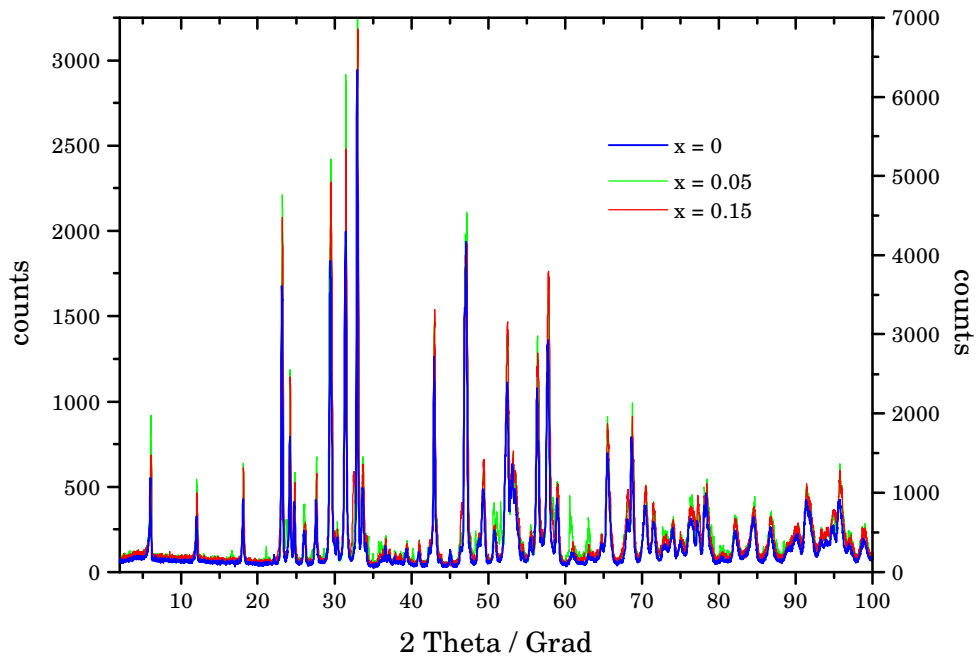


Abb. 4.22: Pulverdiagramme von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  mit  $x = 0.05$  und  $0.15$

Reflexlagen nahezu identisch sind. Lediglich bei einigen Reflexen weichen die Intensitäten voneinander ab. Dies führt sogar dazu, daß neue Reflexe zu erkennen bzw. alte verschwunden sind (z.B.  $2\theta \approx 35^\circ$ ). Wie aus Tabelle 4.5a

$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl	$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl
5.974	5.978	002	27.523	27.536	205
11.967	11.963	004	29.412	29.402	026
18.017	18.022	006	30.284	30.271	0010
23.032	23.030	020	31.363	31.352	207
23.105	23.153	201	32.902	32.890	221
24.117	24.112	008	33.610	33591	028
24.691	24.695	203	34.026	34.024	223
26.049	26.041	024	36.538	36.522	0012
27.280	27.301	213	39.285	39.264	227

Tab. 4.5a: Indizierungen für  $x=0.05$

und b zu entnehmen ist, lassen sich die neu dargestellten Verbindungen eindeutig indizieren. Sie wurden also einphasig erhalten.

$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl	$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl
5.984	5.976	002	29.494	29.519	026
12.001	11.998	004	30.349	30.340	0010
18.061	18.054	006	31.416	31.440	207
23.146	23.141	020	32.970	33.028	221
24.153	24.152	008	33.667	33.651	127
26.074	26.048	204	42.359	42.353	230
27.599	27.614	205	42.972	42.975	137

Tab. 4.5b: Indizierungen für  $x=0.15$

In diesem Fall könnte es sich jedoch trotzdem um ein zweiphasiges Gemisch handeln. Zum Einen, da der Gehalt an Eisen nur 1.7 bzw. 5 % beträgt und damit u. U. unterhalb der Nachweisgrenze für die Röntgenpulverdiffraktometrie liegt. Und zum anderen, da die Reflexe, des als Edukt verwendeten Hämatits, nahezu identische Lagen besitzt wie  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Sofern es möglich ist, einphasige Verbindungen mit einem Eisengehalt von deutlich mehr als 5 % zu synthetisieren, so kann man davon ausgehen, daß auch die Verbindungen mit einem geringeren Eisengehalt einphasig sind. Aus diesem Grund wurden aus der Reihe  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  auch die Verbindungen mit  $x = 0.5$  und 1 synthetisiert.

Abb. 4.23 zeigt die Röntgenpulverdiagramme dieser Verbindungen im Vergleich mit der eisenfreien Verbindung. Die Intensitätsunterschiede sind wie erwartet größer als bei den Verbindungen mit einem geringeren Eisengehalt, aber auch in diesem Fall stimmen die Reflexlagen fast vollständig überein. Außerdem lassen sich auch diese beiden Verbindungen eindeutig indizieren wie man den Tabellen 4.6a und b entnehmen kann.

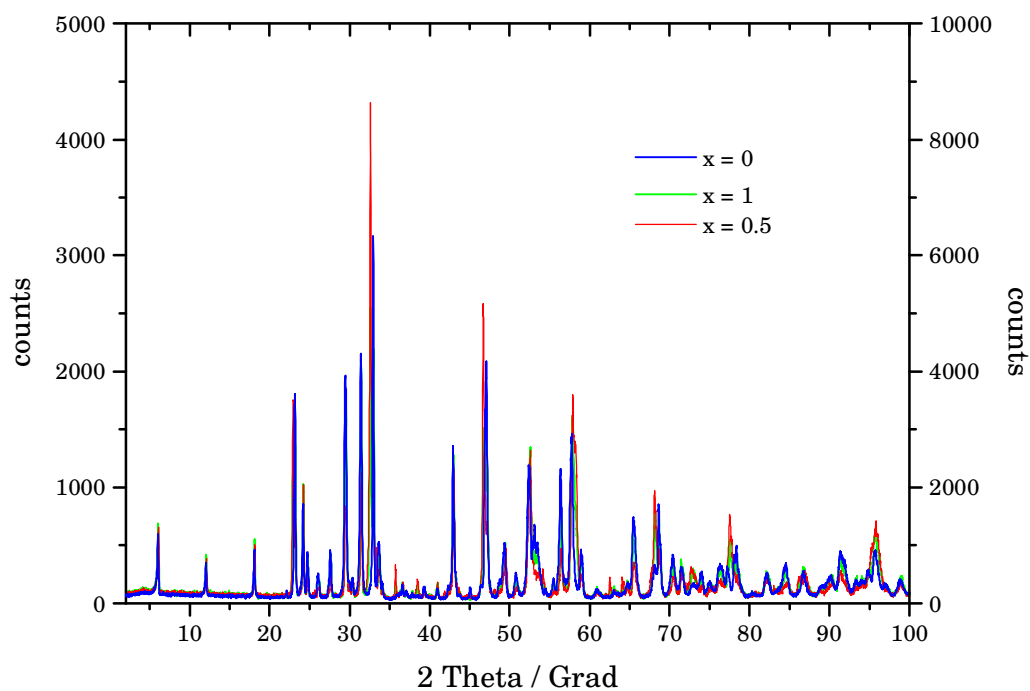


Abb. 4.23: Pulverdiagramme von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10}$  mit  $x = 0, 0.5$  und  $1$

$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl	$2-\theta_{\text{obs}}$	$2-\theta_{\text{calc}}$	hkl
5.974	5.978	002	27.523	27.536	205
11.967	11.963	004	29.412	29.402	026
18.017	18.022	006	30.284	30.271	0010
23.032	23.030	020	31.363	31.352	207
23.105	23.153	201	32.902	32.890	221
24.117	24.112	008	33.610	33591	028
24.691	24.695	203	34.026	34.024	223
26.049	26.041	024	36.538	36.522	0012
27.280	27.301	213	39.285	39.264	227

Tab. 4.6a: Indizierungen für  $x=0.5$

$2-\theta_{obs}$	$2-\theta_{calc}$	hkl	$2-\theta_{obs}$	$2-\theta_{calc}$	hkl
5.984	5.976	002	29.494	29.519	026
12.001	11.998	004	30.349	30.340	0010
18.061	18.054	006	31.416	31.440	207
23.146	23.141	020	32.970	33.028	221
24.153	24.152	008	33.667	33.651	127
26.074	26.048	204	42.359	42.353	230
27.599	27.614	205	42.972	42.975	137

Tab. 4.6b: Indizierungen für  $x=1.0$ 

Aufgrund der Röntgenpulverdiagramme läßt sich also feststellen, daß es erstmals gelungen ist, Substitutionen in den Perowskitblöcken von Dion-Jacobson Phasen erfolgreich durchzuführen. Da die erfolgreiche Funktionalisierung der Perowskitblöcke viele neue Möglichkeiten für die gezielte Synthetisierung von maßgeschneiderten Werkstoffen eröffnet, wurden die eisenhaltigen Verbindungen mit  $x = 0.15, 0.5$  und  $1$  auch noch mittels Mössbauerspektroskopie untersucht.

#### 4.5.1 Mössbaueruntersuchungen

Die Abbildungen 4.24a bis d zeigen die Mössbauerspektren der Verbindungen mit  $x = 0.15$  (Abb. 4.24a),  $0.5$  (Abb. 4.24b) und  $1$  (Abb. 4.24c), sowie dasjenige, des als Edukt verwendeten Hämatits (Abb. 4.24d). In der Tabelle 4.7 und 4.8 sind die dazugehörigen Parameter für das Sextett und das Dublett zusammengestellt.

Für alle drei Spektren der Reihe  $KCa_2Nb_{3-x}Fe_xO_{10-\delta}$  beträgt das Verhältnis der Flächen in etwa 2:1 zu Gunsten des Dubletts<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Es läßt sich keine Abhängigkeit von  $x$  feststellen.

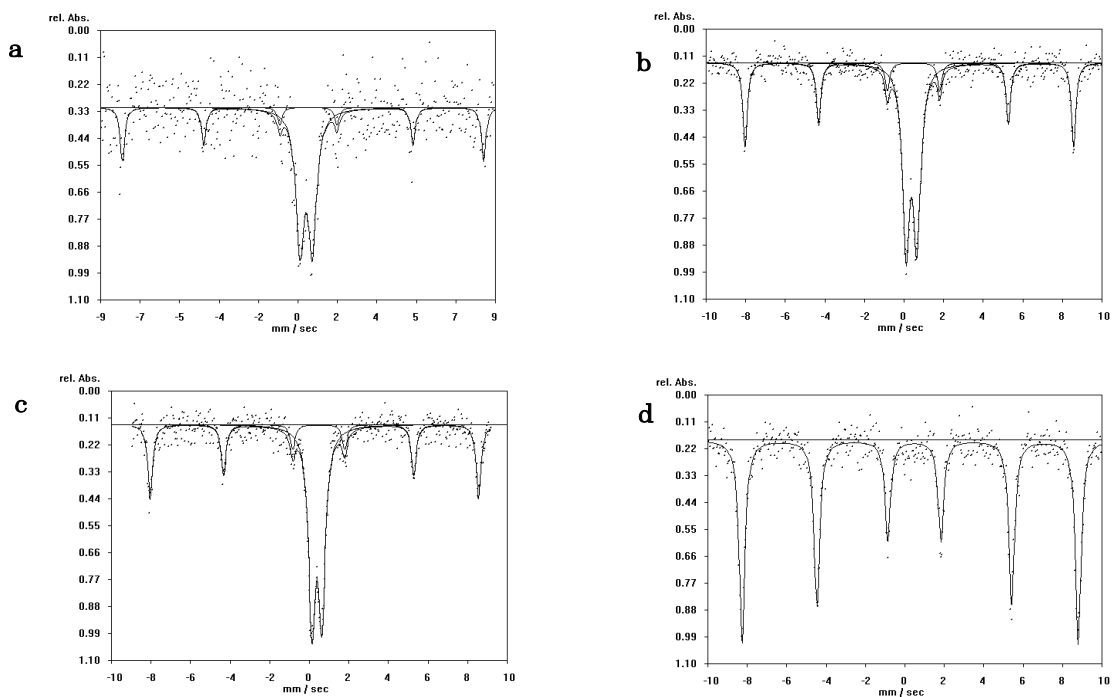


Abb. 4.24 a bis d: Mößbauerspektren und Fitkurven

Das Mössbauerdiagramm für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in Abb. 4.24d zeigt das typische Sextett dieser Verbindung. Ein Vergleich der Parameter dieser Messung mit den Ergebnissen der Dion-Jacobson Phasen zeigt, daß die Isomerielage und die

Verbindung	IS $\delta$	HF	$\Delta E_Q$	Linienbreite
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{10-\delta}$	0.35	16.48	0.24	0.24
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10-\delta}$	0.37	16.59	0.21	0.26
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{FeO}_{10-\delta}$	0.36	16.60	0.22	0.29
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Edukt)	0.37	16.65	0.22	0.33
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.39	16.62	0.42	

Tabelle 4.7: Mößbauerparameter für die Sextetts

Hyperfeinaufspaltungen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Man muß folglich davon ausgehen, daß die eisenhaltigen Dion-Jacobson

Phasen noch nicht umgesetzten Hämatit enthalten. Die Dion-Jacobson Phasen wurden also nicht einphasig erhalten. Dies steht zunächst im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Röntgenpulverdiffraktometrie. Aber da die Mössbauerspektroskopie eine geringere Nachweisgrenze für Eisen besitzt, lassen sich die Ergebnisse doch in Einklang miteinander bringen.

Betrachtet man nun die Parameter für die Dubletts der eisenhaltigen Verbindungen in Tab. 4.8, so kann man erkennen, daß es sich weder um bulk  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  noch um superparamagnetisches  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handeln kann. Vielmehr

Verbindung	Isomerielage $\delta$	$\Delta E_Q$	Linienbreite
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{10-\delta}$	0.38	0.56	0.45
$\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10-\delta}$	0.39	0.54	0.42
$\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{FeO}_{10-\delta}$	0.39	0.50	0.42
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sup)	0.30	0.68	

Tabelle 4.8: Mößbauerparameter für die Dubletts

liegt die Schlussfolgerung nahe, daß es sich um Eisen handelt, das statistisch in das Perowskitgitter eingebaut wurde. Dafür sprechen sowohl der Gang in den Quadrupolaufspaltungen, als auch die deutlich abweichenden Isomerielagen. Daß ein (nahezu linearer) Zusammenhang zwischen der Zunahme des Eisengehaltes und der Abnahme der Quadrupolaufspaltung zu finden ist, läßt sich wie folgt deuten:

Bei einer geringen Eisenkonzentration in den Perowskitblöcken besitzen die Eisenionen eine relativ unsymmetrische Umgebung. Dies führt zu einer ungleichmäßigeren Ladungsverteilung am Kernort der Eisenionen und hat ein relativ hohes Quadrupolmoment zur Folge. Mit zunehmendem Eisengehalt in der Probe nimmt auch die Wahrscheinlichkeit zu, daß benachbarte Oktaeder mit Eisenionen besetzt sind. Daraus resultiert eine gleichmäßigere Ladungsverteilung und ein geringeres Quadrupolmoment. Sollte es sich doch



um superparamagnetisches Eisenoxid handeln, so sind Quadrupolmomente von ca.  $0.68 \text{ mm s}^{-1}$  zu erwarten. Hiervon sind die gemessenen Werte (mit  $\Delta E_Q$  ca. 0.54) jedoch weit entfernt.

#### 4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Messungen

Unter dem Rasterelektronenmikroskop läßt sich deutlich erkennen, daß die untersuchten Proben eine quaderförmige Struktur mit glatten Oberflächen besitzen (Abb. 4.25). Daneben existieren ebenfalls Kristallite (oder Ansammlungen kleinster Kristallite), die keine definierte Struktur besitzen (Abb. 4.26). Die Zusammensetzung dieser optisch unterschiedlichen Bereiche

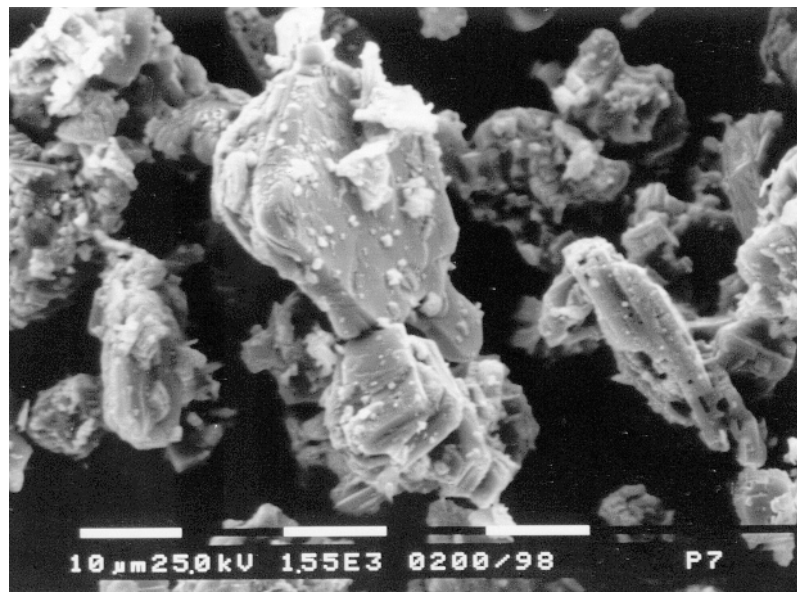


Abb. 4.25: REM-Aufnahme von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{10-y}$  bei 1550-facher Vergrößerung.

wurden mit der EDX-Methode untersucht. Berücksichtigt man die sehr unterschiedlichen Oberflächenstrukturen, so zeigen die EDX-Messungen eine sehr homogene Verteilung der Elemente (K, Ca, Nb und Fe) innerhalb der untersuchten Bereiche. Die einzelnen Messergebnisse sind in den Tabellen Tab. 4.9 bis Tab. 4.13 aufgeführt. Auch bei sehr kleinen Bereichen lassen sich

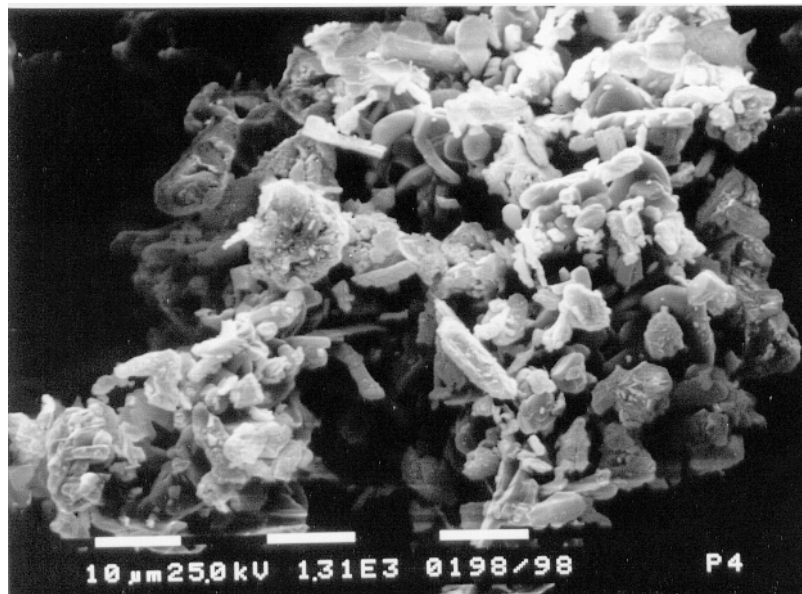


Abb. 4.26: REM-Aufnahme von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{10-y}$  bei 1310-facher Vergrößerung.

im EDX keine reinen Eisenoxidgebiete finden, wie es die Mößbauerergebnisse erwarten lassen. Es kann sich hierbei folglich nur um sehr kleine Bereiche handeln, in denen sich der nicht umgesetzte Hämatit befindet.

Messung	Nb / At%	K / At%	Ca / At%
<i>Theorie</i>	<i>50,0</i>	<i>16,7</i>	<i>33,3</i>
1	47,3	17,4	35,4
2	46,4	17,4	36,2
3	46,5	17,2	36,3
4	46,7	17,3	36,1
5	48,4	17,3	34,3
6	53,3	14,1	32,7
7	48,0	16,8	35,1
8	48,4	16,9	34,7
Mittelwert	48,1	16,8	35,1

Tab. 4.9: Ergebnisse der EDX-Messungen für  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (ZAF-Korrigiert)

Messung	Nb / At%	K / At%	Ca / At%	Fe / At%
<i>Theorie</i>	49,2	16,7	33,3	0,8
1	58,9	9,9	29,8	1,5
2	49,0	13,4	36,3	1,3
3	51,2	11,8	34,9	2,2
4	53,1	12,3	33,9	0,6
5	50,0	15,0	34,2	0,8
6	50,5	14,3	35,0	0,1
7	50,9	13,4	35,6	0,1
Mittelwert	51,9	12,9	34,2	1,0

Tab. 4.10: Ergebnisse der EDX-Messungen für  
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{10-y}$  (ZAF-Korrigiert)

Messung	Nb / At%	K / At%	Ca / At%	Fe / At%
<i>Theorie</i>	47,5	16,7	33,3	2,5
1	46,0	13,8	33,9	6,4
2	41,7	14,1	36,5	7,7
3	47,3	16,9	35,5	0,3
4	55,8	11,0	29,9	3,5
5	47,6	12,7	35,2	4,6
6	48,0	15,6	34,7	1,7
7	48,4	14,4	34,5	2,7
8	44,0	14,9	35,5	5,3
Mittelwert	47,4	14,2	34,5	4,0

Tab. 4.11: Ergebnisse der EDX-Messungen für  
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{10-y}$  (ZAF-Korrigiert).

Messung	Nb / At%	K / At%	Ca / At%	Fe / At%
<i>Theorie</i>	41,7	16,7	33,3	8,3
1	42,5	12,2	37,9	7,5
2	40,8	10,8	39,4	9,0
3	43,9	11,2	36,6	8,3
4	44,3	16,8	37,3	1,6
5	43,0	14,1	38,1	4,8
6	50,5	10,9	36,4	2,1
7	42,0	9,3	39,0	9,6
8	49,3	12,9	34,8	3,1
9	37,2	3,1	45,4	14,3
10	41,6	10,9	38,1	9,4
Mittelwert	43,5	11,2	38,3	7,0

Tab. 4.12: Ergebnisse der EDX-Messungen für  
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{10-y}$  (ZAF-Korrigiert)

Messung	Nb / At%	K / At%	Ca / At%	Fe / At%
<i>Theorie</i>	33,3	16,7	33,3	16,7
1	34,8	8,4	40,3	16,6
2	35,3	8,0	40,4	16,3
3	32,5	5,6	39,4	22,5
4	37,9	10,8	39,9	11,5
5	35,1	8,4	40,6	15,9
6	37,7	9,2	39,4	13,8
7	34,8	5,9	43,4	15,9
Mittelwert	35,4	8,0	40,5	16,1

Tab. 4.13: Ergebnisse der EDX-Messungen für  
 $\text{KCa}_2\text{Nb}_2\text{FeO}_{10-y}$  (ZAF-Korrigiert)

Die strukturellen Untersuchungen und hierbei vor allem die Mößbauerspektroskopie haben gezeigt, daß es möglich ist, Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-\delta}$  darzustellen. Allerdings konnten diese Verbindungen nicht rein erhalten werden. Da die Verunreinigungen durch Hämatit jedoch weder in der Röntgenbeugung noch bei den EDX-Untersuchungen zu finden sind, kann es sich nur um relativ geringe Verunreinigungen ( $< 5\%$ ) handeln.

### 4.5.3 Reaktivität

Nachdem es gelungen war die Dion-Jacobson Phase  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  nicht nur in den Zwischenschichten, sondern auch in den Perowskitblöcken zu funktionalisieren, sollte die thermische Reaktivität der erhaltenen, eisenhaltigen Phasen untersucht werden. Hierfür wurden die beiden Verbindungen mit dem größten Eisenanteil unter 5%iger Wasserstoffatmosphäre bis auf  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Die erhaltenen Meßkurven sind in Abb. 4.27 und 4.28 dargestellt. Die Kurven des angeschlossenen Massenspektrometers sind nicht dargestellt. Während der Messung war ausschließlich die Abgabe von Wasser zu erkennen.

Für beide Messungen ergibt sich eine einfache (einstufige) TG-Kurve und eine für beide Proben ähnliche "unruhige" DTA-Kurve. Wie in der Abb. 4.28 etwas deutlicher zu erkennen ist, findet der Gewichtsverlust in einem breiten Bereich zwischen ca.  $100$  und  $200\text{ }^\circ\text{C}$  statt und ist auch dann noch nicht vollkommen abgeschlossen, wie man an der weiterhin leicht fallenden TG-Kurve während der Haltephase erkennen kann. Aus den DTA-Kurven läßt sich lediglich entnehmen, daß viele, sich gegenseitig überlagernde Prozesse stattfinden, bei denen es sich wahrscheinlich um diverse Phasenumwandlungen handelt.

Für beide Proben ( $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  mit  $x = 0.5$  bzw.  $1$ ) wird ein Mol Wasser

pro Mol Eisen in der Verbindung freigesetzt. Dies entspricht einer Verringerung der Oxidationszahl um 2.

Des weiteren ändert sich die Farbe der Proben von weiß (vor der Reduktion) zu schwarz (reduziert).

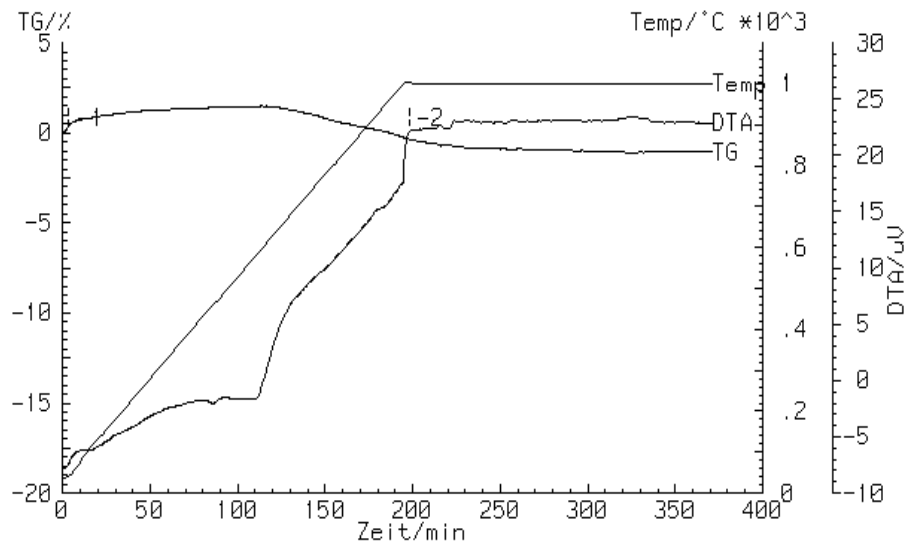


Abb. 4.27: TG- und DTA-Kurven von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{10-y}$  unter 5%iger  $\text{H}_2$ -Atmosphäre

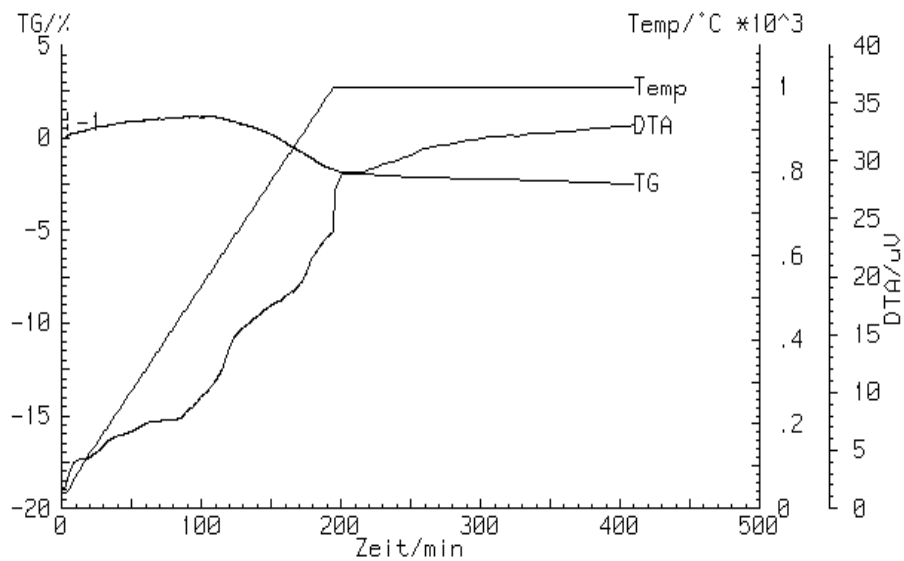


Abb. 4.28: TG- und DTA- Kurven von  $\text{K Ca}_2\text{Nb}_2\text{FeO}_{10-y}$  unter 5%  $\text{H}_2$ -Atmosphäre

Aufgrund der Ergebnisse der TG-Messungen und der Farbänderungen sind mehrere Reaktionen während der Reduktion denkbar.

Zum ersten ist es möglich, daß lediglich das (laut Mößbauerspektre vorhandene) freie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduziert wurde und die Dion-Jacobson Phase nicht mit dem Wasserstoff reagiert hat. Die schwarze Farbe käme dann durch das reine Eisen zustande. Dann wäre es reiner Zufall, daß genau 1 Mol Wasser pro Mol Eisen abgegeben wurde, da Eisen ja auch in das Perowskitgitter eingebaut wurde.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß alle Eisenionen (ob nun im Perowskitgitter eingebaut oder "frei" vorliegend) gleichermaßen reduziert wurden. Hierfür spricht eben die stöchiometrische Wasserabgabe. Dieser Ablauf kann zu zwei weiteren Ereignissen führen. Die Perowskitstruktur kann durch die Reduktion (und die damit verbundene Größenänderung) der Eisenionen zerstört worden sein. Dann sollte man im Röntgenpulverdiagramm deutliche Unterschiede zu den Dion-Jacobson Phasen erkennen können. Die schwarze Farbe könnte von einem der Zersetzungsprodukt stammen. Es ist aber auch denkbar, daß die Perowskitstruktur in der Lage ist die Größenänderung der Eisenionen zu kompensieren, in dem sich lediglich die Gitterparameter ändern. Dies kann z.B. durch eine Änderung der Lage der Sauerstoffoktaeder oder der gesamten Perowskitschichten zueinander verursacht werden. In diesem Fall dürften sich die Röntgenpulverdiagramme im Prinzip nicht verändern. Das Reflexmuster müßte weitestgehend identisch sein. Es dürften lediglich klein Änderungen in der Lage und der Anzahl der Reflexe auftreten.

Wie man in der Abb. 4.29 erkennen kann ist letzteres der Fall. Das Reflexmuster der TG-Produkte ist mit den Daten für  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  aus der PDF-Datenbank identisch. Es treten jedoch bei  $21$ ,  $32.3$  und  $44.7^\circ$  2-Theta zusätzliche Reflexe auf. Diese liegen in einem Bereich, in dem Hämatit und verschiedene Calcium-Niob-Oxide ebenfalls Reflexe aufweisen. Jedoch passen die exakten Lagen und Intensitäten dieser Verbindungen nicht zu denen der drei vorhandenen Reflexe (da diese Verbindungen keine Vorzugsorientierung besitzen sind die Reflexintensitäten von Bedeutung). Folglich ist anzunehmen, daß es erstmals gelungen ist, eine reduzierte Dion-Jacobson Phase zu erhalten. Die schwarze Farbe wird demnach durch Elektronenanregungen (*mixed valence*) verursacht. Eine genauere Untersuchung der Elektronenstruktur der reduzierten Phasen war leider aus Zeitgründen nicht mehr möglich. Sollten solche Messungen die hier aufgezeigten Überlegungen bestätigen, so wäre ein großer Schritt in Richtung elektronisch maßgeschneiderter Dion-Jacobson Phasen getan.

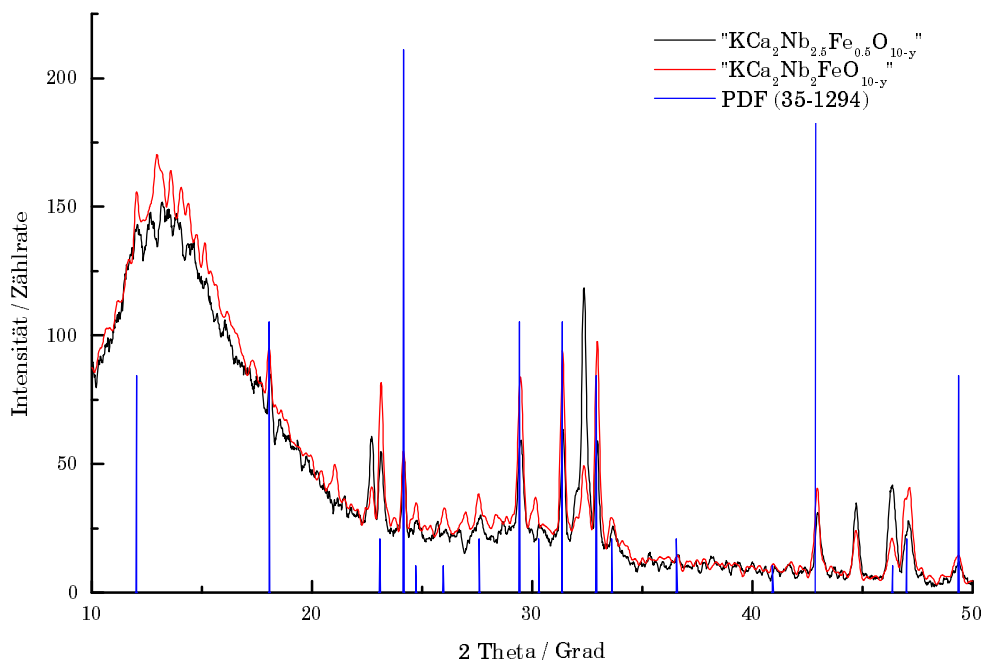


Abb. 4.29: XRD von den Produkte aus der TG-Messungen unter 5%iger  $\text{H}_2$ -Atmosphäre im Vergleich mit  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  aus der PDF-Datenbank.



## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung von funktionalisierten Schichtperowskiten vom Dion-Jacobson-Typ  $M^I\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . Es wurden sowohl Substitutionen in den Zwischenschichten, wie auch in den Perowskitschichten durchgeführt.

Für die Darstellung von Wirt-Gastverbindungen und somit die Funktionalisierung der Zwischenschichten, wurde die Wirtsverbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  durch eine Ionenaustauschreaktionen aus der Stammverbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  aus salzsaurer Lösung erhalten. Da diese feste Säure für die Darstellung der Wirt-Gastverbindungen von zentraler Bedeutung ist, wurde die Struktur mit Hilfe der Rietveldmethode untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  die Raumgruppe  $P4/mmm$  (RG-Nr. 123) besitzt. Abb. 5.1 zeigt einen Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Diagramm. In Abb. 5.2 ist die resultierende Struktur dargestellt.

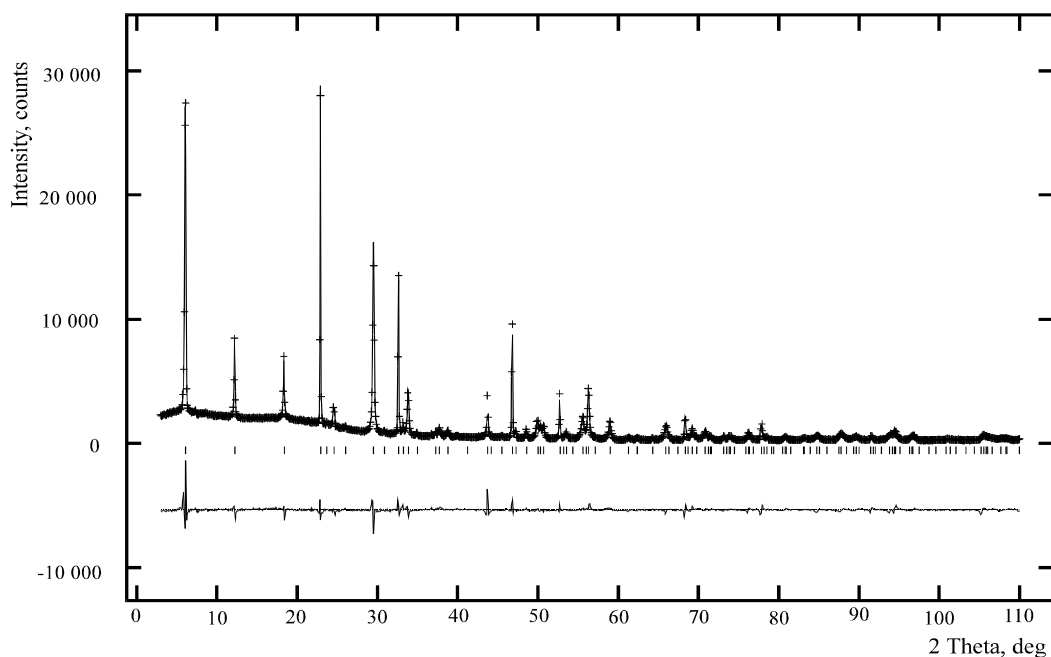


Abb. 5.1: Rietveldplot für  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  mit der Raumgruppe  $P4/mmm$

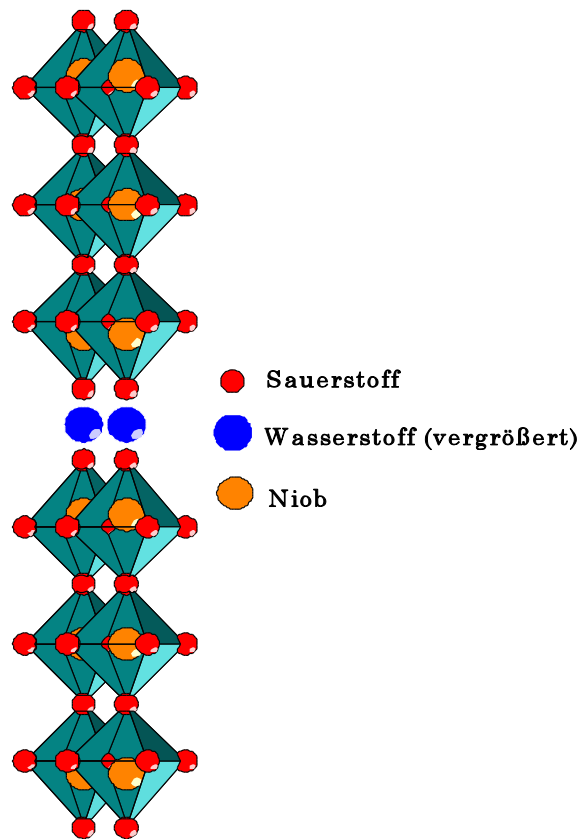


Abb. 5.2: Struktur von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (RG-Nr. 123)

Die Rietveldverfeinerung führte zu folgenden Ergebnissen:

- $wRp = 9.26\%$ ,  $Rp = 6.79\%$ ,  $\chi^2 = 2.1278 \text{ E}+04$  und reduced  $\chi^2 = 3.871$ .
- Die Gitterkonstanten betragen  $a = b = 0.3880 \text{ nm}$  und  $c = 1.4488 \text{ nm}$ .
- Atomlagen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und Temperaturfaktoren  $U$  sind in Tab. 4.3 zu entnehmen (s.S. 58).

Die Temperaturfaktoren der einzelnen Atome wurden isotrop verfeinert.

Die Verbindung  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ist in der Lage Wasser in die Zwischenschichten einzulagern. Mit Hilfe der feuchtigkeitsabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, daß dieser Vorgang allein durch eine Änderung der Luftfeuchtigkeit reversibel abläuft (siehe Abb. 4.7, S. 63). Die Thermogravimetrie (siehe Abb. 4.9, S.65) bzw. die Impedanzspektroskopie

(siehe Abb. 4.10, S.67) haben gezeigt, daß Wasser in dieser Verbindung auch temperaturabhängig ein- und ausgelagert werden kann. Die Säure geht demnach leicht neue Verbindungen mit Gästen ein.

Die Darstellung der Wirt-Gastverbindungen mit Alkoholen als Gästen erfolgte in 3- bis 4-tägiger Reaktionszeit durch Umsetzung der festen Dion-Jacobson Phase mit einem Wasser-Alkoholgemisch. Dies geschah entweder durch eine Hydrothermalsynthese (für Methanol) oder durch Kochen unter Rückfluß (n-Propanol, n-Pentanol). Da die Alkohole in die Zwischenschichten eingelagert werden, hat dies eine Verlängerung der c-Achse zur Folge. Dies läßt sich in Abb. 5.3 sehr gut an den ersten zwei Reflexen (001) erkennen.

Die Darstellung der aminosäurehaltigen Wirt-Gastverbindungen erfolgte

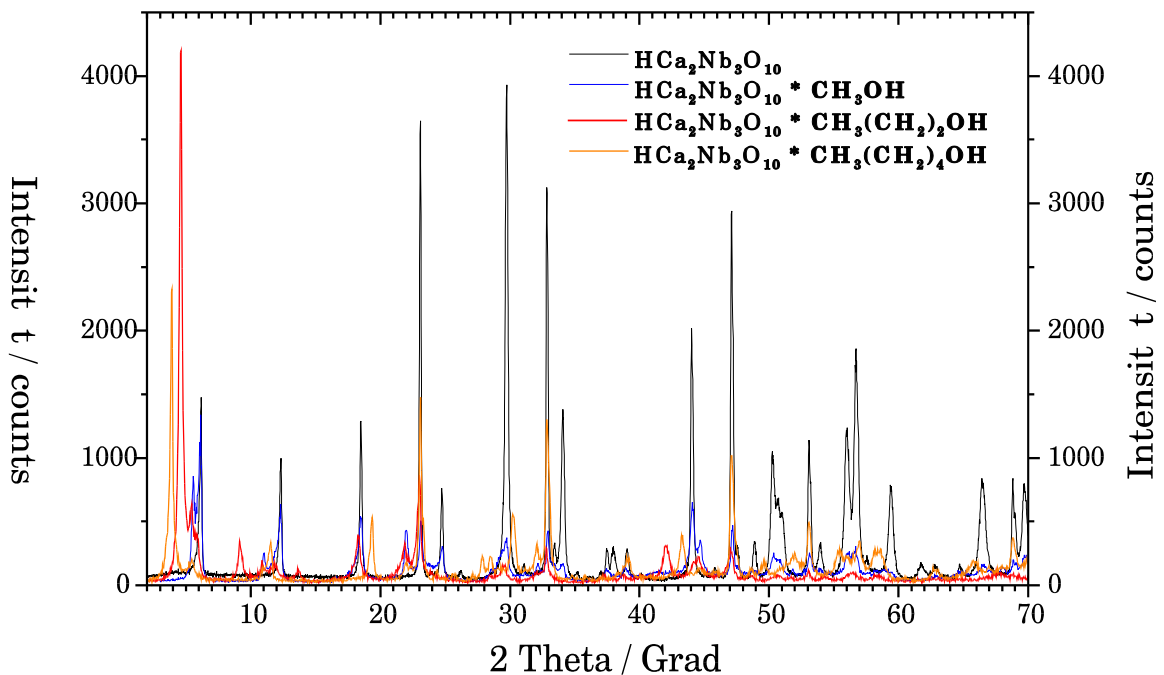


Abb.5.3: Pulverdiagramme der Alkoholeinlagerungsverbindungen ebenfalls aus wässriger Lösung unter Rückfluß. Die Gäste Glycin und Leucin bilden ebenfalls einfache Einlagerungsverbindungen mit  $\text{HC}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , wie der Abb. 5.4 zu entnehmen ist.

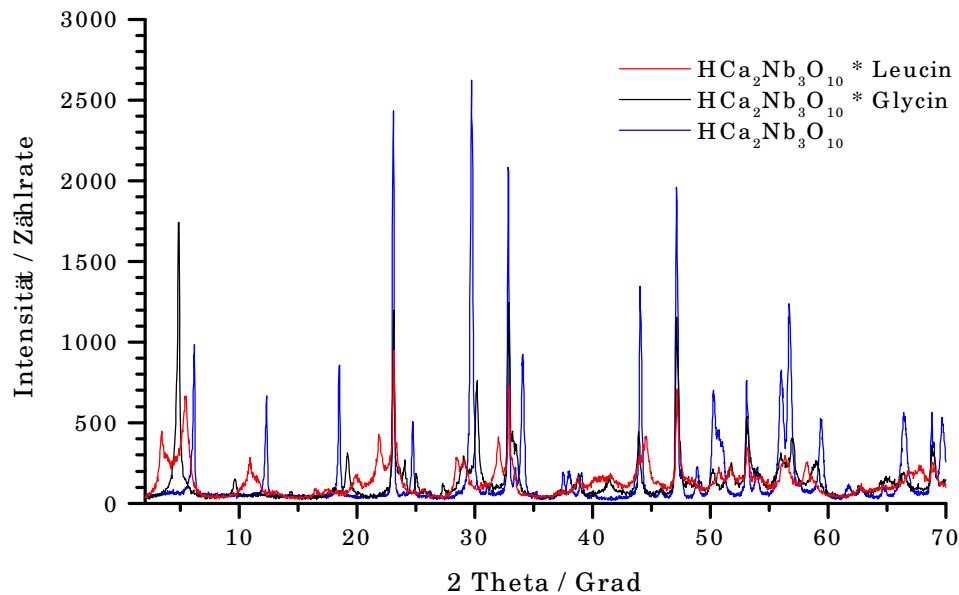


Abb. 5.4: XRD's des Wirts mit den Gästen Glycin und Leucin

Für den Gast 6-Aminohexansäure (6-AHS) ist dies nicht der Fall. Das Röntgenpulverdiagramm in Abb. 5.5 zeigt ein deutlich abweichendes Reflexmuster. Es müssen sich also neue (Über-)Strukturen gebildet haben. Leider war es mir nicht möglich diese Struktur näher zu bestimmen oder Aussagen über die ablaufenden Reaktionen zu machen.

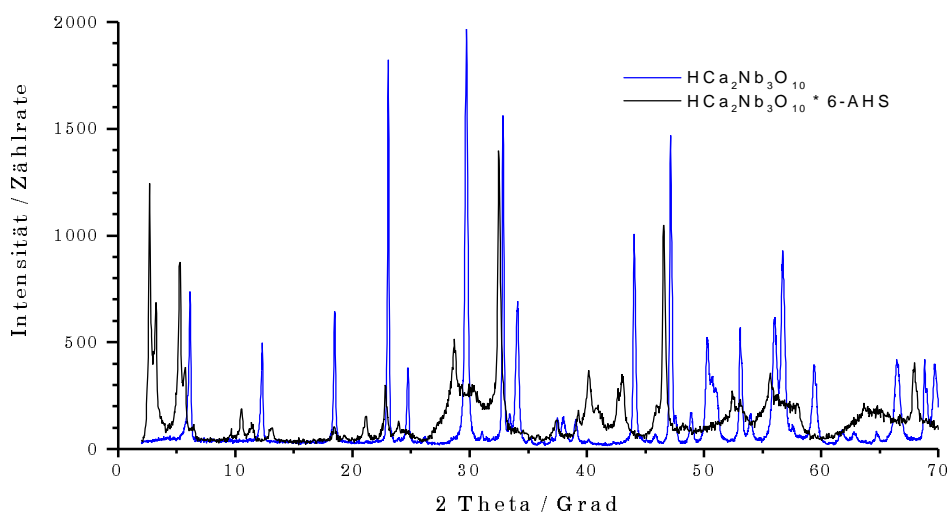


Abb. 5.5: Röntgenpulverdiagramm von  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} * 6\text{-Aminohexansäure}$

Die Funktionalisierung der Perowskitblöcke fand durch die Substitution von Niob durch Eisen statt. Die Darstellung erfolgte in einer klassischen Festkörperreaktion durch die Umsetzung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bei  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  und z.T. bei  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 - 6 Tage. Die so dargestellten Verbindungen besitzen die allgemeine Summenformel  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$ . Es wurden die Verbindungen mit  $x = 0.05, 0.15, 0.5$  und  $1$  synthetisiert.

Die Struktur der eisenhaltigen Verbindungen wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie, der EDX-Methode und der Mößbauerspektroskopie untersucht.

Der Vergleich der Röntgenpulverdiagramme mit  $x = 0, 0.05, 0.15, 0.5$  und  $1$  (Abb. 5.6) zeigt, daß alle Diagramme nahezu identisch sind. Es lassen sich lediglich eine geringe Anzahl neuer Reflexe erkennen, die aber alle mittels einer einzigen Phase indiziert werden können. Es sind keine Fremdreﬂexe erkennbar. Ebenso deuteten die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen auf einphasig erhaltene Verbindungen hin. Demgegenüber zeigten die Mößbauerspektren jedoch das typische Sextett des als Edukt eingesetzten  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Die Isomerielage und die Hyperfeinaufspaltung dieser Sextette stimmen mit den Werten für das Edukt überein. Es ist also anzunehmen, daß die Verbindungen  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  noch Spuren von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, die in so geringer Konzentration vorliegen, das man sie mit den nicht so empfindlichen, röntgenographischen Methoden nicht erkennen kann. Neben dem Sextett für den Hämatit zeigen die Mößbauerspektren noch ein Dublett. Die Parameter für dieses Dublett passen weder zu bulk noch zu superparamagnetischem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sie passen aber zu Eisenionen, die statistisch in einer Matrix (hier  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ) verteilt vorliegen.

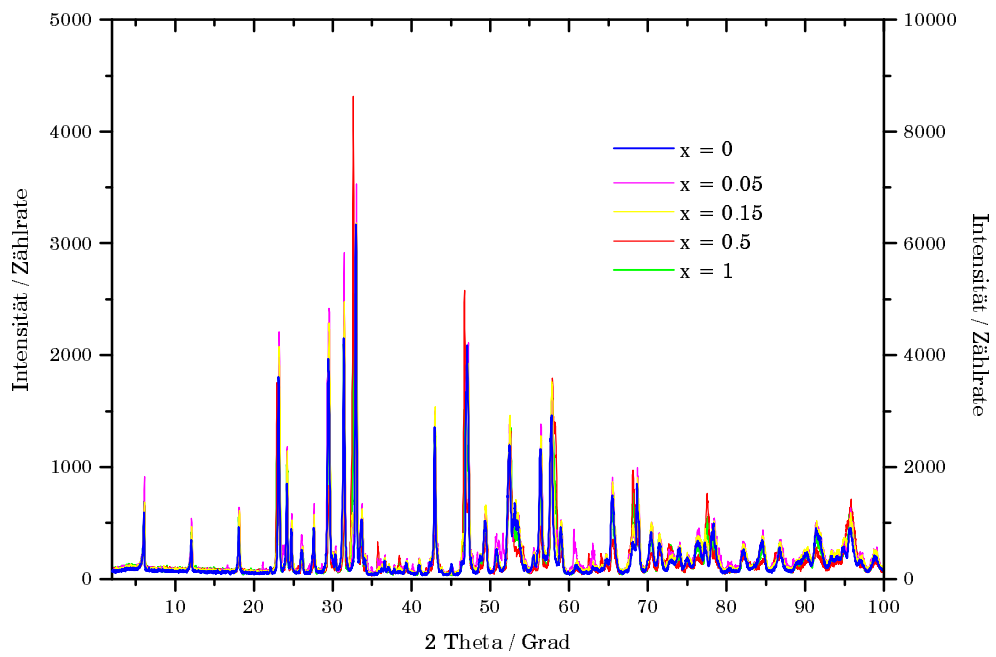


Abb. 5.6: Röntgenpulverdiagramme der Reihe  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  im Vergleich.

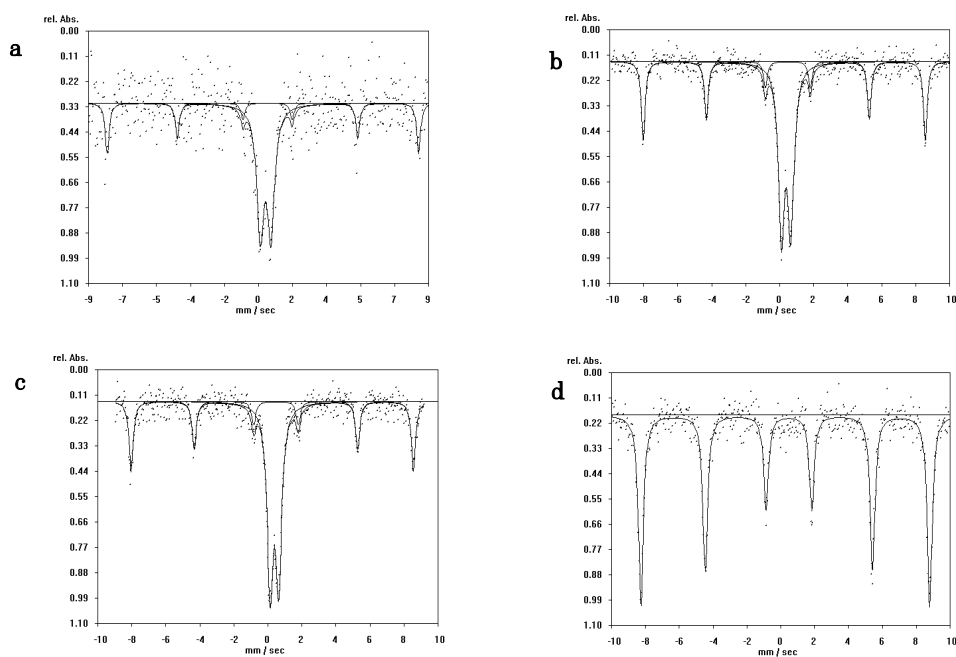


Abb. 5.7a-d: Mößbauerspektren von  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10-y}$  mit  $x = 0.15, 0.5$  und  $1$  sowie von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß unter reduzierenden Bedingungen (5%ige Wasserstoffatmosphäre) 1 Mol Wasser pro Mol Eisen in den Verbindungen abgespalten wird. Röntgenographische Untersuchungen der erhaltenen, reduzierten Phasen zeigen, daß sich die Diagramme nur durch drei zusätzliche Reflexe von den nichtreduzierten Phasen unterscheiden. Da diese Reflexe keiner bekannten Phase zuzuordnen sind, kann man davon ausgehen, daß die Eisenionen weiterhin in den Perowskitgittern eingebaut sind.

Es ist also gelungen eine neue Gruppe von Dion-Jacobson Phasen darzustellen, bei denen Niobionen durch Eisenionen substituiert werden, ohne daß sich die Struktur ändert. Diese Phasen sind gegenüber der Reduktion mit Wasserstoff stabil, so daß man erstmals reduzierte Dion-Jacobson Phasen darstellen konnte. Weitere Untersuchungen über die Struktur und die (vor allem elektrischen) Eigenschaften dieser Verbindungen müssen noch folgen.

## 6. Summary

This thesis deals with the synthesis and characterization of functional layered perovskite of the Dion-Jacobson type  $M^I\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ . In this work compounds were prepared with substitution in the perovskite layer and between the layers.

For the preparation of the host guest phases with the guests between the layers, the compound  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  was always used as host. The host compound was prepared by ion exchange reaction of  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  with hydrochloric acid. Because of the importance of the solid acid  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  for the intercalation reactions the structure was investigated by the Rietveld method. It could be shown that the compound  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  is crystallising in the space group  $P 4/mmm$  (SG 123). Figure 6.1 depicts a comparison of the measured with the calculated diagram. Fig. 6.2 depicts the resulting structure.

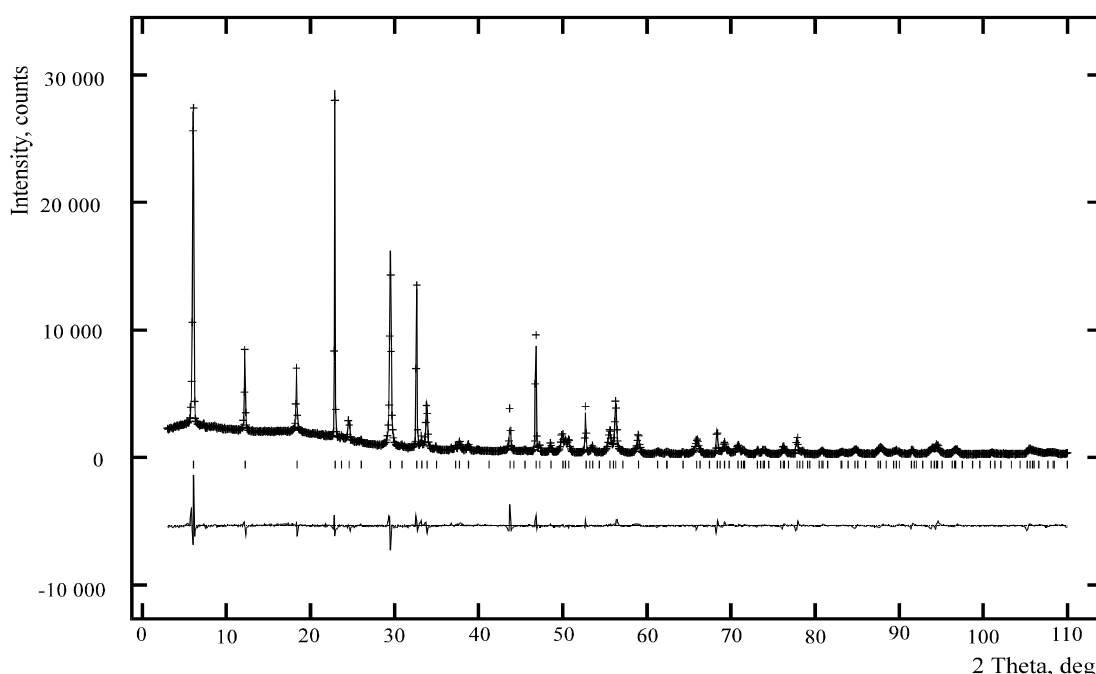


Fig. 6.1: Rietveld plot of  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  with space group  $P 4/mmm$



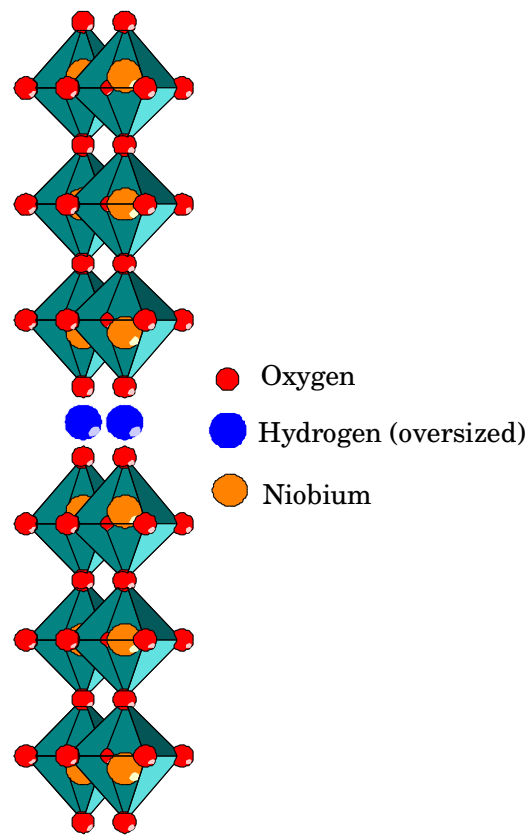


Fig. 6.2: Structure of  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (SG-No. 123)

By the Rietveld refinement the following results obtained:

- $wRp = 9.26\%$ ,  $Rp = 6.79\%$ ,  $\chi^2 = 2.1278 \text{ E}+04$  and reduced  $\chi^2 = 3.871$ .
- The lattice constants were calculated as  $a = b = 0.3880 \text{ nm}$  and  $c = 1.4488 \text{ nm}$ .
- The atom position  $x, y, z$  and the temperature factor  $U$  are shown in table 4.3 (p. 58).

The temperature factors were refined isotropically.

The phase  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  is able to intercalate water into the interlayer. Humidity dependent X-ray diffraction showed that this happened only by variation of the humidity and that this was a reversible process (see Abb. 4.7, p. 63). Thermogravimetric measurements (see Abb. 4.9, p.65) and impedance

spectroscopy (see Abb. 4.10, p.67) revealed that water could be intercalated reversibly by variation of the temperature. The solid acid seems to be able to undergo host guest reaction very easily.

The host guest phases with alcohol as a guest were prepared during 3 or 4 days by heating the Dion-Jacobson phase in a mixture of water and the alcohol. This was done by a hydrothermal synthesis (methanol) or by boiling the mixture under reflux (n-propanol, n-pentanol). The alcohol had been intercalated into the interlayers. As a result of this behaviour a decrease of the c-axis was observed (shown in fig. 6.3, first 2 reflexis).

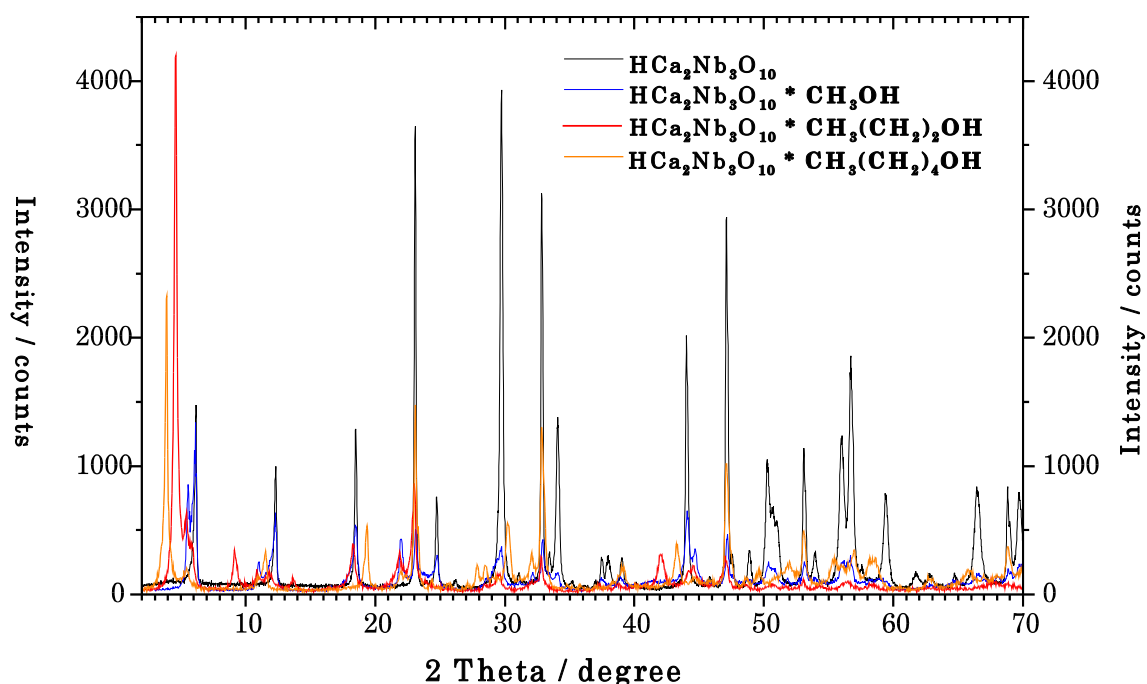


Fig. 6.3: X-ray powder diffractions of the alcohol intercalation compounds

The host guest phases with amino acids as a guest were also prepared out of liquid solutions of the amino acids and water under reflux. The guests glycine and leucine did intercalate in  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  (s. Fig. 6.4).

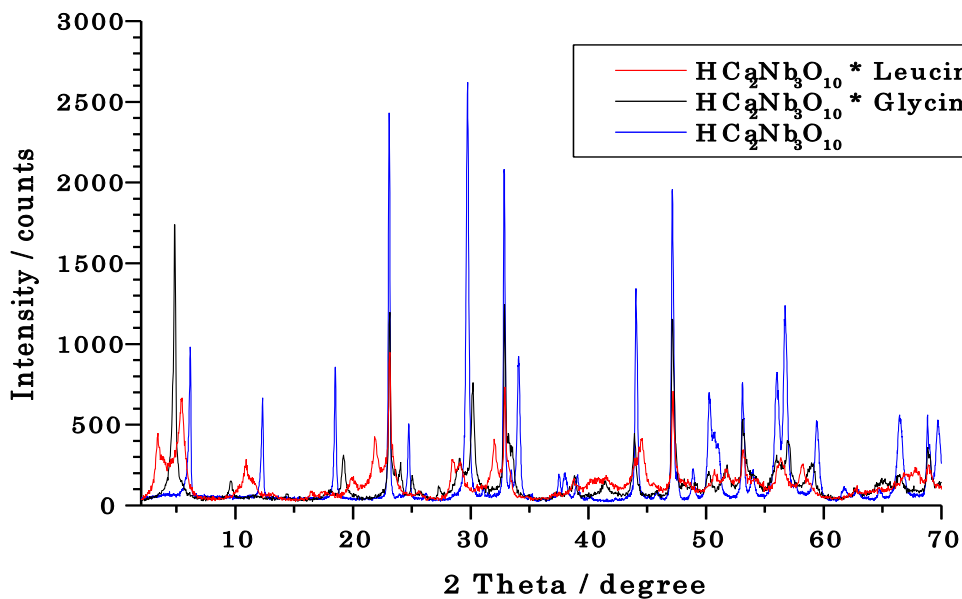


Fig. 6.4: XRD's of the host with the guests glycine and leucin

For 6-amino hexane acid the reaction let to something unknown. The x-ray

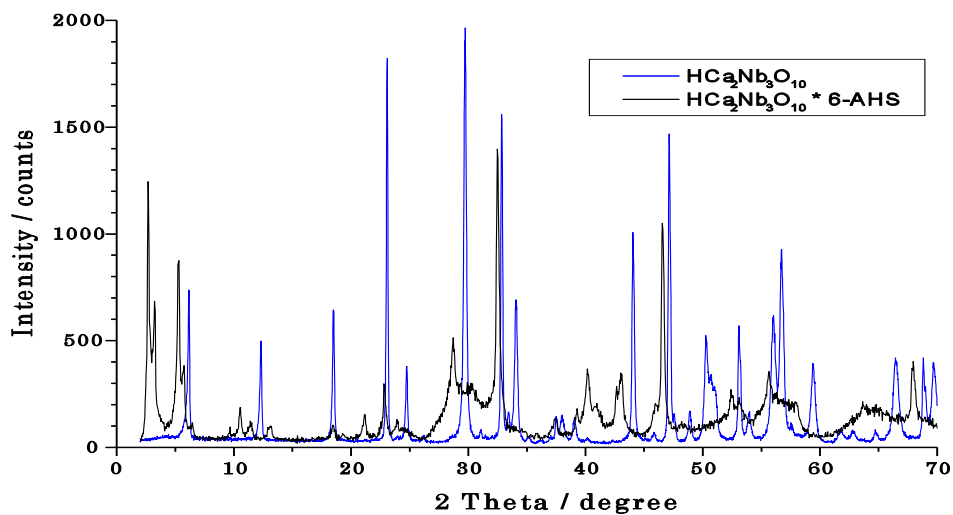


Fig. 6.5: XRD of  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  \* 6-amino hexane acid  
diffraction is depicted in fig. 6.5 and shows a clearly different pattern.

During this work it was not possible to determine the new phase or phases.

The functionalisation of the perovskite blocks was done by substitution of niobium by iron. They were prepared in a classic solid state reaction of  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$  and  $Nb_2O_5$  at 1090 °C or 1300 °C for 5 to 6 days. So we got phases with the formula  $KCa_2Nb_{3-x}Fe_xO_{10-y}$ . The compounds with  $x = 0.05, 0.15, 0.5$  and  $1$  were synthesized.

Their structure was studied by x-ray powder diffraction, the EDX method and Möbbaauer spectroscopy.

The x-ray pattern of the new phases have been compared (Fig. 6.6). No important difference could be observed. Only some change in the intensity of

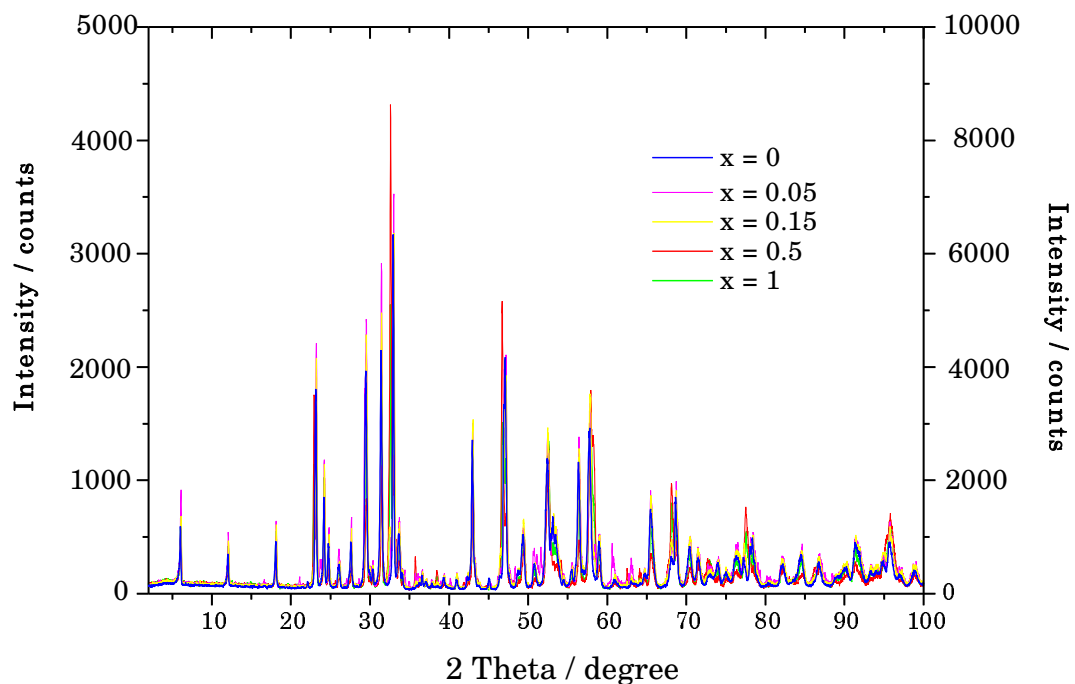


Fig. 6.6: Comparison of the XRD's of  $KCa_2Nb_{3-x}Fe_xO_{10-y}$  the reflection could be seen.

Also the EDX investigations indicated that single phases were got.

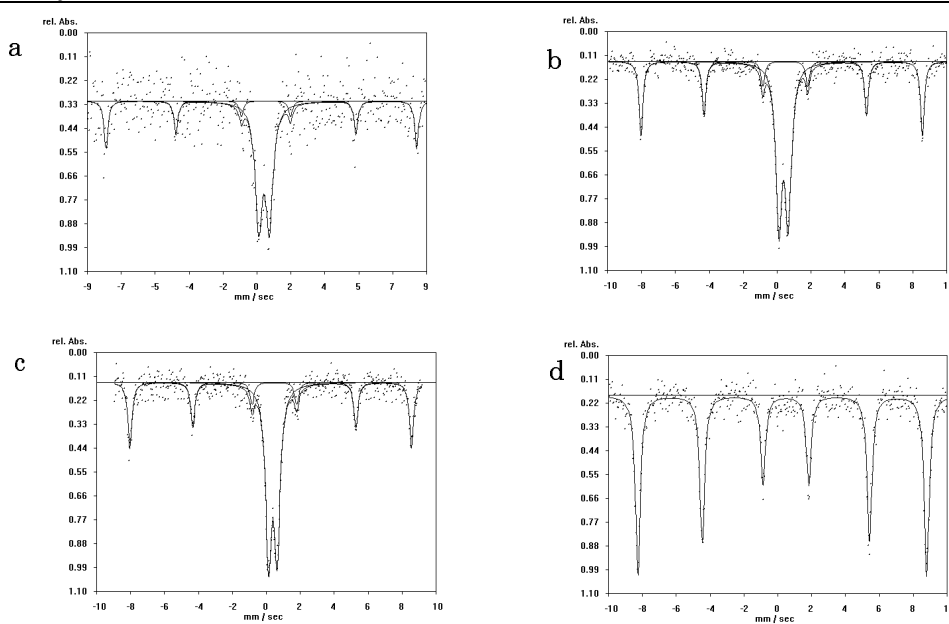


Fig. 6.7a-d: Mössbauer diagram of  $\text{K Ca}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10-y}$  with  $y = 0.15, 0.5, 1$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

On the other side the Mössbauer diagram (Fig. 6.7a-d) showed the typical sextet of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The values of the isomeric shift and the hyper fine splitting were equal with that one of the educt  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . That means, that the product contains still a small amount of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  which were not visible in the x-ray powder diffractions. Apart of the sextet their is also a doublet visible, which values were not equal with bulk nor superparamagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The parameter for the doublet indicated iron ions, which were statistically ordered in a  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  matrix.

The thermogravimetric investigations showed, that under an atmosphere containing 5% of hydrogen, 1 mol of iron leads to the formation of 1 mol of water. The X-ray diffractions of the reduced samples showed three new reflex, that could not be identified for known iron structures. That means, that the iron ions must still remain in the perovskite matrix.

During the work on this thesis a new group of Dion Jacobson phases was prepared. In these phases niobium ions were exchanged by iron ions with out

a change of the structure. This led to oxygen deficient phases which could be reduced in hydrogen atmosphere. Reduced Dion Jacobson phases were obtained. More investigations of their structure and properties have to follow.

## 7. Literaturverzeichnis

- [Alt95] Altomare,A. Burla,M.C. Cascarano,G. Giacobozzo,C. Guagliardi,A. Moliterni,A.G.G. Polidori,G., *J. Appl. Cryst.* **28**, 842 (1995)
- [Arm94] Armstrong,A.R. Anderson,P.A., *Inorg. Chem.* **33**, 4366 (1994)
- [Aur49] Aurivillius,B., *Arkiv Kemi*, **1**,463 (1949)
- [Bed86] Bednorz,J.G. Müller,K.A., *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986)
- [Boh97] Bohnke,C. Bohnke,O. Fourquet,J.L., *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1151 (1997)
- [Che95] Cherry,M. Islam,M.S. Gale,J.D. Catlow,C.R.A., *Solid State Ionics*,**77**, 207 (1995)
- [Dio81] Dion,M. Ganne,M. Tournoux,M., *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1429-1435 (1981)
- [Dio84] Dion,M. Ganne,M. Tournoux,M. Ravez,J., *Rev Chim minérale*, **21**, 92 (1984)
- [Fra92] Fray,D., *Chem. Ind.*,445 (1992)
- [Fuk97] Fukuoka,H. Isami,T. Yamanaka,S., *Chem. Let.*, **8**, 703 (1997)
- [Gol26] Goldschmidt,V.M., *Vid.-Akad. Skrifter. I. M.-N. Kl.* 1926. No.2
- [Gol27] Goldschmidt,V.M., *Chem. Ber.* , 1263 (1927)
- [Gop87] Gopalakrishnan,J. Bhat,V. Raveau, *Mat.Res. Bull.*, **22**, 413 (1987)
- [Gop93] Gopalakrishnan,J. Uma,S. Bhat,V., *Chem. Mater*, **5**, 132 (1993)
- [Gün92] Günther,H., *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992
- [Hon96] Hong,Y.-S. Kim,S.-J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **17**(8), 730 (1996)
- [Jac85] Jacobson,A.J. Johnson,J.W. Lewandowski,J.T., *Inorg. Chem.*, **24**, 3727 (1985)
- [Jac86] Jacobson,A.J. Lewandowski,J.T. Johnson,J.W., *J. Less-Common Metals*, **116**, 137 (1986)
- [Jac87] Jacobson,A.J. Johnson,J.W. Lewandowski,J.T., *Mat. Res. Bull.*, **22**,45 (1987)

- [Jac90] Jacobson,A.J. Lewandowski,J.T. Johnson,J.W., *Mat. Res. Bull.*, **25**, 679 (1990)
- [Jac93] Jacobson,A.J., *Chemical Physics of Intercalation II*, Edited by P. Bernier et al., Plenum Press, New York, 1993.
- [Kla94] Klaue,B., *J. Aerosol Sci.*, **25** Suppl. 1, S297 (1994)
- [Kri94] Krischner,H. Koppelhuber-Bitschnau,B., *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 5. Auflage (1994)
- [Kud97] Kudo,A., *Chem. Mater.*,**9**, 664 (1997)
- [Lan98] Lankau,T. Bieber,S. Nagorny,K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 775 (1998)
- [Lar87] Larson,A.C., Von Dreele, R.B., *GSAS Manual LA-UR-86-748* (1987), Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA
- [Moh87] Mohr,C., *Diplomarbeit*, Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg, 1987
- [Mae94] Maeno,Y. et al., *Nature*, **372**, 532 (1994)
- [Mah98] Mahler,C.H. Cushing,B.L. Lalena,J.N. Wiley,J.B., *Mat. Res. Bull.*, **33**, 11, 1581 (1998).
- [Mas94] Massa ,W., *Kristallstrukturbestimmung*, B.G. Teubner, Stuttgart 1994
- [Mat97] Matsuda,T. Masako,U. Kunou,I., *J. Catal.*, **168**, 26-34 (1997)
- [Mil93] Millán,P. Castro,A. Torrance,J.B., *Mat. Res. Bull.*, **28**, 117-122 (1993)
- [Mü89] Müller-Buschbaum,H., *Angew. Chem.*, **101**, 1503 (1989)
- [Pal95] Palacin,M.R. Fuertes,A. Casañ-Pastor,N. Gómez-Romero,P., *J. Solid State Chem.*, **119**, 224 (1995)
- [Rel93] Reller,A., *Phil. Mag. A*, **68**, 4, 641-652 (1993)
- [Rie69] Rietveld,H.M., *J.Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969)
- [Rud57] S.R. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.*, **10**, 538 (1957)
- [Rud58] S.R. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.*, **11**, 54 (1958)
- [Tak97] Takano,Y. Takayanagi,S. Ogawa,S. Yamadaya,T. Mōri,N., *Solid*



- State Com., **103**(4), 215 (1997)
- [Tak97a] Takata,T. Furumi,Y. Shinohara,K. Tanaka,A. Hara,M. Kondo,J.N. Domen,K. Chem. Mater., **9**, 1063 (1997)
- [Tha94] Thangadurai,V. Shukla,A.K. Gopalakrishnan,J., Solid State Ionics, **73**, 9 (1994)
- [Wes89] West,R.A., Ber. Bunsenges.Phys. Chem., **93**, 1235 (1989)
- [Wes92] West,A.R., Grundlagen der Festkörperchemie, Weinheim (1992)
- [Yee89] Yee,K.A. Albright,T.A Jung,D. Whangbo ,M.H., Angew. Chem. **101**, 789 (1989)
- [You95] Young,R.A. Rietveld Method, Oxford Univ. Press, 1995

## Anhang

### I. Sicherheit und Entsorgung

Tabelle der verwendeten Gefahrstoffe

Gefahrstoff	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Methanol	F, T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45
Ethanol	F	11	7-16
Propanol	F, Xi	11-41-67	7-16-24-26-39
2-Propanol	F, Xi	11-36-67	7-16-24/25-26
Butanol	Xn	10-22-37/38- 41-67	7/9-13-26- 37/39-46
Pentanol	Xn	10-20	24/25
Salzsäure (32%ig)	C	34-37	26-36/37/39-45
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Xn	22-36/37/38	22-26

Gefahrensymbole:

- F: Leichtentzündlich  
 Xi: Reizend  
 Xn: Gesundheitsschädlich  
 C: Ätzend  
 T: Giftig

R-Sätze:

- 10: Entzündlich.

- 11: Leichtentzündlich
- 20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- 34: Verursacht Verätzungen.
- 36: Reizt die Augen.
- 37: Reizt die Atmungsorgane.
- 41: Gefahr ernster Augenschäden.
- 67: Dämpfe können Schläfrigkeit und Schwindel verursachen.
- 23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
- 36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- 37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- 39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.

**S-Sätze:**

- 7: Behälter dicht geschlossen halten.
- 13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten.
- 16: Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen.
- 22: Staub nicht einatmen.
- 24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- 39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
- 46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- 7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.

- 24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- 36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- 36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- 37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

### Entsorgungshinweise

Alle wässrigen Lösungen wurden, sofern sie Gefahrstoffe (z.B. Schwermetalle) enthielten, gegebenenfalls angesäuert, feste Bestandteile abfiltriert und dann in bereitgestellte Behälter der Entsorgungsabteilung des Fachbereiches gegeben.

Alkohaltige Lösungen wurden in Behälter gegeben, die speziell für organische Lösungen von der Entsorgungsabteilung zur Verfügung gestellt wurden.

Feste Substanzen wurden in einem Behälter gesammelt.

Alle Abfallbehälter wurden der Entsorgungsabteilung des Fachbereiches zur weiteren fachgerechten Entsorgung übergeben.

## II. Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Armin Reller danke ich sehr herzlich für die Freiheiten die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit gelassen hat, sowie für seine stete Bereitschaft zu helfen und für seine Geduld die er mit mir hatte.

Herrn Prof. Dr. Michael Fröba und Herrn Prof. Dr. Günter Klar danke ich für die Hilfe in der Späphase dieser Arbeit.

Herrn Dr. Mathias Karus danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Impedanzmessungen.

Herrn Olav Becker danke ich für die TEM-Aufnahmen.

Herrn Prof. Dr. Kenneth D.M. Harris und Dr. Benson Kariuki von der School of Chemistry der University of Birmingham danke ich für die Unterstützung bei der Rietveldanalyse.

Der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. K.D.M. Harris danke ich für die freundliche Aufnahme während meiner Zeit in Birmingham.

Uta Sazama danke ich für die stete Hilfsbereitschaft besonders bei der Thermoanalyse.

Sigrid Zeckert danke ich dafür, daß sie sich stets um alles administrative gekümmert hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Reller, die stets für eine angenehme und fruchtbare Atmosphäre gesorgt haben.

Birgit danke ich für die Geduld und Unterstützung die sie mir gegeben hat.

### III. Kurzzusammenfassung

#### **Darstellung und Charakterisierung von substituierten Dion-Jacobson Phasen des Typs $M^I\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$**

Gutachter: Prof. Dr. G. Klar und Prof. Dr. A. Reller

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation wurden Schichtperowskite vom Dion-Jacobson Typ untersucht. Die Ausgangsverbindung für alle durchgeführten Synthesen war die Verbindung  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ , die durch klassische Festkörpersynthese bei 1090 °C dargestellt wurde.

Aus dieser Verbindung wurde die feste Säure  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  bzw.  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  durch eine Ionenaustauschreaktion dargestellt. Sie diente als Wirt für die Wirt-Gast Verbindungen. Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung für die vorliegende Arbeit wurde die Struktur der wasserfreien Verbindung mit Hilfe der Rietveldmethode gelöst. Ferner wurde das Verhalten gegenüber von Wasser näher untersucht. Dies geschah mit feuchtigkeitabhängiger Röntgenpulverdiffraktometrie sowie durch thermogravimetrische und Impedanzspektroskopische Untersuchungen in trockener und feuchter Atmosphäre. Es zeigte sich, daß die Verbindung in der Lage ist, leicht Wasser in die Zwischenschichten ein- und auszulagern. Untersuchungen mit organischen Brönstedtbasen zeigten, daß eine Reihe von Alkoholen und Aminosäuren ebenfalls Wirt-Gastverbindungen mit  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  eingehen.

Des weiteren ist es gelungen Substitutionen in den Perowskitblöcken durchzuführen. Es konnten verschiedene Verbindungen der Reihe  $\text{KCa}_2\text{Nb}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{10}$  mit  $0.05 \leq x \leq 1$  dargestellt werden. Thermogravimetrische Untersuchungen der Reduktion unter Formiergas an diesen Verbindungen zeigten, daß die Verbindungen Sauerstoffleerstellen stabilisieren können.

---

Diese Flexibilität der Wirtsverbindung gegenüber Einlagerungsreaktionen bei gleichzeitiger, hoher Stabilität der Perowskiteinheiten, auch gegenüber von Substitutionen, läßt es möglich erscheinen, mit diesem Verbindungstyp maßgeschneiderte Werkstoffe mit unterschiedlichen Funktionen herzustellen.

#### IV. Veröffentlichungen

##### Publikationen in wissenschaftlichen Zeitungen

- 1) *Synthesis and characterisation of the Aurivillius phases  $Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}Nd_xNb_2O_9$* , T. Rentschler, M. Karus, A. Wellm, A. Reller, *Solid State Ionics* **90** (1996), 49 - 55

##### Abstracts

- 1) *Untersuchungen der Kupfer k-Kantenlage an keramischen Hochtemperatur-Supraleitern*, A. Wellm, T. Rentschler, A. Reller, *HASYLAB Annual Report Part II* (1995), 635
- 2) *EXAFS Measurements on the Aurivillius Phases  $Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}Nd_xNb_2O_9$* , A. Wellm, T. Rentschler, A. Reller, *HASYLAB Annual Report Part II* (1995), 127
- 3) *Untersuchungen der Kantenlagen in substituierten perowskitartigen Cuprarten*, A. Wellm, T. Rentschler, A. Reller, *HASYLAB Annual Report Part II* (1995), 129
- 4) *Doping of  $TiO_2$  with  $Al^{3+}$* , T. Rentschler, J. Modlich, S. Ebbinghaus, A. Wellm, *HASYLAB Annual Report Part II* (1996), 594
- 5) *Particle size determination via profile broadening of different  $TiO_2$  substrates*, T. Rentschler, J. Modlich, S. Ebbinghaus, A. Wellm, A. Reller, *HASYLAB Annual Report Part II* (1996), 606
- 6) *Untersuchungen der Struktur und der thermischen Reaktivität an Verbindungen des Typs  $MCa_2Nb_3O_{10}$  (mit  $M = H, NH_4$ , u.a.)*, A. Wellm, A. Reller, *Z. Krist. Supplement No. 12* (1997), 145
- 7) *Möglichkeiten der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie*, A. Zeunert, M. Steiger, A. Wellm, W. Dannecker, *Z. Krist. Supplement No. 12* (1997), 264



- 8) *Neutron diffraction study of the Dion Jacobson Phase  $DCa_2Nb_3O_{10}$* ,  
A. Reller, A. Wellm, D. Hohlwein, BENSCH Experimental Reports (1998),  
120

### Posterpräsentationen

- 1) 5. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie,  
Hamburg, Deutschland, 10.-12.03.1997,  
*Untersuchungen der Struktur und der thermischen Reaktivität an  
Verbindungen des Typs  $MCa_2Nb_3O_{10}$  (mit  $M = H, NH_4, u.a.$ )*  
A. Wellm, A. Reller
- 2) 5. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie,  
Hamburg, Deutschland, 10.-12.03.1997,  
*Möglichkeiten der feuchteabhängigen Röntgendiffraktometrie*  
A. Zeunert, M. Steiger, A. Wellm, W. Dannecker
- 3) VI<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry,  
Zürich, Schweiz, 17.-20.09.1997,  
*Structure and Thermal Reactivity of Dion-Jacobson-Phases*  
A. Wellm, B. Kariuki, K.D.M. Harris, A. Reller
- 4) 9. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie,  
Saarbrücken, Deutschland, 23.-25.09.98,  
*Einlagerung organischer Moleküle in die Dion-Jacobson Phase  
 $HCa_2Nb_3O_{10}$ . Synthese, Struktur und thermische Reaktivität*  
A. Wellm, A. Reller

## Lebenslauf

<b>Name</b>	Axel Wellm
<b>Geburtstag</b>	27.05.1965 in Hamburg
<b>Schulbildung</b>	
1971 - 1975	Besuch der Grundschule "Beltgens Garten", Hamburg
1975 - 1985	Besuch des Gymnasium "Gymnasium in Borgfelde", Hamburg
<b>Grundwehrdienst</b>	01.01.1986 - 31.03.1987
<b>Studium</b>	
01.04.1987	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
03.06.1990	Diplomvorprüfung
06.1994	Mündliche Diplomhauptprüfung
08.1994 - 05.1995	Diplomarbeit über <i>Substitutionen und Charakterisierung von <math>n = 2</math> Aurivilliusphasen der Form <math>Bi_{2-x}Pb_xSr_{1-x}Nd_xMb_2O_9</math></i> in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Reller
30.05.1995	Zuerkennung des Diploms
07.1995 - 11.2000	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Reller

**Berufspraktische Erfahrungen**

- 09.1991 - 05.1992      Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg  
am Institut für Organische Chemie
- 07.1992 - 04.1993      Studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg  
am Institut für Anorganische und Angewandte  
Chemie
- 10.1994 - 03.1999      Diverse Lehraufträge der Universität Hamburg im  
Fachbereich Chemie
- 10.1995 - 09.1998      Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität  
Hamburg am Institut für Anorganische und  
Angewandte Chemie
- seit 12.07.1999      Mitarbeiter bei Innovex GmbH, Mannheim