



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7484

Phasenentwicklung und thermische Stabilität von Nanokompositen des Systems Sm_2O_3 -MgO

T. Enz

Institut für Nanotechnologie

August 2009

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7484

**Phasenentwicklung und thermische
Stabilität von Nanokompositen des
Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$**

Thorsten Enz

Institut für Nanotechnologie

vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-074847

Phasenentwicklung und thermische Stabilität von Nanokompositen des Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Titels
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von
Dipl.-Ing. Thorsten Enz
aus Heidelberg

Referent: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Koreferent: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel

Tag der Einreichung: 07. November 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2009

Darmstadt 2009

D17

Abstract / Kurzfassung

Phase Evolution and Thermal Stability of Nanocomposites in the System Sm_2O_3 -MgO

The objective of this work was to synthesize functional nanocomposites consisting of two immiscible metal oxides and to study the fundamentals of phase evolution and thermal stability. Besides the basic property of forming no solid solutions, the system Sm_2O_3 -MgO is also suited to investigate the impact of nanocomposite formation on surface chemistry.

In order to achieve high dispersions, the samples were synthesized by spray pyrolysis of aqueous citrate precursors. A total of eight samples were prepared, two containing either pure samarium or pure magnesium and six mixtures with different ratios of samarium to magnesium. The as-prepared samples consist of hollow spheres of different diameters in the range of several microns, with the thickness of the shells varying between 25 nm and 100 nm. Extensive microporosity permeates the spherical shells, making up most of the specific surface area. Due to the low synthesis temperature, the samples are characterized by amorphous metal carboxylate structures.

The thermal decomposition of mixed samples under constant heating rate conditions proceeds in two sequential steps because of a lower stability of magnesium citrate complexes compared to samarium. The decomposition products are two-phase composites of nanocrystalline Sm_2O_3 and MgO. A retarding effect of MgO on the grain growth of Sm_2O_3 was observed that increases with the amount of MgO.

Long-term experiments at isothermal conditions above the decomposition temperatures were conducted in order to quantify the grain growth kinetics using different models. Rapid initial grain growth is followed by the approach of steady state conditions resulting in extremely high grain growth exponents. Very low activation energies are indicative of surface diffusion enabled by the extensive microporosity. The influence of MgO on the grain growth kinetics of Sm_2O_3 is of rather little importance. However, the final grain sizes of Sm_2O_3 attained after steady state conditions are reached can be reduced by increasing the amount of MgO. The vital characteristics of microporosity persist even at high temperatures, although the volume fraction decreases considerably.

The temperature programmed desorption of CO_2 was used to probe the number density and strength of basic surface sites. Compared to reference samples having no porosity at all and low specific surface areas, the quality of basic sites of pure Sm_2O_3 and pure MgO is similar indeed, but their quantity is less. This is attributed to transport limitations within the microporosity that reduce the number of accessible active sites. Mixed samples comprising both Sm_2O_3 and MgO behave like simple physical mixtures of both metal oxides. No synergistic effects of nanocomposite formation were observed.

Phasenentwicklung und thermische Stabilität von Nanokompositen des Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Das Ziel dieser Arbeit war es, funktionelle Nanokomposite bestehend aus zwei nichtmischbaren Metalloxiden zu synthetisieren und die Grundlagen der Phasenentwicklung und thermischen Stabilität zu untersuchen. Neben der wesentlichen Eigenschaft, keine Mischkristalle zu bilden, eignet sich das System $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ auch dazu, die Auswirkungen der Nanokompositbildung auf oberflächenchemische Eigenschaften zu untersuchen.

Um hohe Dispersionsgrade zu erzielen, wurden die Proben durch die Spraypyrolyse von wässrigen Citratprecursoren synthetisiert. Insgesamt wurden acht Proben hergestellt, von denen zwei entweder nur Samarium oder nur Magnesium enthalten sowie sechs Mischungen mit verschiedenen Verhältnissen von Samarium zu Magnesium. Im Syntheszustand bestehen die Proben aus Hohlkugeln mit unterschiedlichen Durchmessern im Bereich einiger Mikrometer, wobei die Dicke der Schalen zwischen 25 nm und 100 nm variiert. Eine ausgeprägte Mikroporosität durchdringt die Kugelschalen, die den größten Teil der spezifischen Oberfläche ausmacht. Aufgrund der niedrigen Synthesetemperatur sind die Proben durch amorphe Metall-Carboxylat-Strukturen gekennzeichnet.

Die thermische Zersetzung gemischter Proben bei konstanter Heizrate verläuft aufgrund der geringeren Stabilität der Magnesiumcitrat-Komplexe im Vergleich zu Samarium in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Die Zersetzungsprodukte sind zweiphasige Komposite aus nanokristallinem Sm_2O_3 und MgO . Eine verzögernde Wirkung von MgO auf das Kornwachstum von Sm_2O_3 wurde beobachtet, die mit der Menge von MgO zunimmt.

Langzeitexperimente bei isothermen Bedingungen oberhalb der Zersetzungstemperaturen wurden durchgeführt, um die Kornwachstumskinetik unter Verwendung verschiedener Modelle zu quantifizieren. Einem schnellen anfänglichen Kornwachstum folgt die Annäherung an einen stationären Zustand, was extrem hohe Wachstumsexponenten zur Folge hat. Sehr niedrige Aktivierungsenergien lassen auf Oberflächendiffusion schließen, die durch die ausgeprägte Mikroporosität ermöglicht wird. Der Einfluß von MgO auf die Kornwachstumskinetik von Sm_2O_3 ist eher von geringer Bedeutung. Jedoch kann die Endkorngröße von Sm_2O_3 , die nach dem Erreichen der stationären Bedingungen erzielt wird, reduziert werden, indem die Menge von MgO erhöht wird. Die grundlegenden Merkmale der Mikroporosität bleiben auch bei hohen Temperaturen bestehen, wenngleich der Volumenanteil deutlich abnimmt.

Die temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 wurde verwendet, um die Anzahldichte und Stärke der basischen Zentren zu untersuchen. Im Vergleich zu Referenzproben, die keinerlei Porosität und eine niedrige spezifische Oberfläche aufweisen, ist die Qualität der basischen Zentren von reinem Sm_2O_3 und reinem MgO zwar ähnlich, deren Quantität jedoch geringer. Das läßt sich zurückführen auf Transportlimitierungen innerhalb der Mikroporosität, die die Zahl der verfügbaren aktiven Zentren reduzieren. Gemischte Proben, die sowohl Sm_2O_3 als auch MgO enthalten, verhalten sich wie einfache physikalische Mischungen der beiden Metalloxide. Es wurden keine synergistischen Effekte der Nanokompositbildung beobachtet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Sinterverhalten von keramischen Werkstoffen	5
2.1.1	Analytische Sintermodelle für das Anfangsstadium	7
2.2	Kornwachstum	9
2.2.1	Kornwachstum im Endstadium	9
2.2.2	Kornwachstum im Anfangsstadium	14
2.3	Unterdrückung von Verdichtung und Kornwachstum	14
2.3.1	Verdichtung	15
2.3.2	Kornwachstum	18
2.4	Das binäre System $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	23
2.4.1	Sm_2O_3	24
2.4.2	MgO	29
2.5	Spraypyrolyse	31
3	Experimentelle Durchführung und Analytik	39
3.1	Synthese	39
3.2	Chemische und thermoanalytische Untersuchungen	42
3.2.1	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	42
3.2.2	Heißgasextraktion	42
3.2.3	Verbrennungsanalyse	42
3.2.4	Simultane Thermoanalyse	42
3.2.5	Temperaturprogrammierte Desorption	42
3.3	Untersuchungen zu Morphologie und Textur	43
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	43
3.3.2	Stickstoffadsorption	43
3.4	Strukturelle Untersuchungen	43
3.4.1	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	43
3.4.2	Röntgenbeugung	44
3.4.3	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie	46
4	Synthesezustand der Proben	49
4.1	Chemische Zusammensetzung	49
4.2	Morphologie und Textur	51
4.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	51

4.2.2	Stickstoffadsorption	51
4.3	Struktur	56
4.4	Diskussion und Schlußfolgerung	58
5	Thermische Zersetzung bei konstanter Heizrate	59
5.1	Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten	60
5.1.1	Probe Sm100 und Probe Mg100	60
5.1.2	Gemischte Proben	62
5.2	Phasenentwicklung und Kornwachstum	66
5.3	Diskussion und Schlußfolgerung	69
6	Sinterverhalten bei isothermen Bedingungen	71
6.1	Dynamik des Kornwachstums	72
6.1.1	Vergleich der Kornwachstumsmodelle	73
6.1.2	Beschreibung des Kornwachstumverhaltens mit Modell 1	75
6.1.3	Beschreibung des Kornwachstumverhaltens mit Modell 3	77
6.2	Zustand nach 12 h bei isothermen Bedingungen	79
6.2.1	Williamson-Hall-Plots	82
6.2.2	Rietveld-Analysen	84
6.2.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	91
6.2.4	Stickstoffadsorption	97
6.3	Diskussion und Schlußfolgerung	105
7	Oberflächenchemische Eigenschaften	111
7.1	Referenzproben	112
7.2	Probe Sm100 und Probe Mg100	117
7.3	Gemischte Proben	120
7.4	Diskussion und Schlußfolgerung	124
8	Zusammenfassung	129
A	Datenanhang	133
B	Datenauswertung	143
B.1	Auswertung von Adsorptionsisothermen	143
B.1.1	Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	143
B.1.2	Mikroporenanalyse durch Isothermenvergleich ($\alpha_{0,4}$ -Plots)	144
B.2	Auswertung von Röntgendiffraktogrammen	146
B.2.1	Einzelreflex-Analysen	146
B.2.2	Williamson-Hall-Plots	148
B.2.3	Rietveld-Analysen	149
B.3	Fehlerrechnung	151
	Literaturverzeichnis	153

Kapitel 1

Einleitung

Die Nanotechnologie steht im Begriff, von einer Zukunftstechnologie des 20. Jahrhunderts, das seinerseits von der Mikrotechnologie geprägt war, zu der Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts zu werden. Die Forcierung dieser Entwicklung durch Wissenschaft und Politik hat dazu geführt, daß der Begriff „nano“ heute bereits fest im täglichen Sprachgebrauch verankert ist. Längst hat man den Eindruck gewonnen, von Nanotechnologie umgeben zu sein, obwohl bei vielen Produkten „nano“ nur den Zweck eines verkaufsfördernden Präfix erfüllt. Man muß daher genau unterscheiden zwischen dem, was Nanotechnologie heute bereits zu leisten im Stande ist und den Visionen, über deren Realisierbarkeit zum Teil immer noch Uneinigkeit herrscht.

Zu den bekanntesten Visionen dürfte die 1986 von Drexler [1] in einem populärwissenschaftlichen Buch definierte molekulare Nanotechnologie zählen, deren zentrales Element Maschinen und Roboter aus molekularen Bausteinen sind, die sich dem Vorbild der Natur folgend selbständig zu produktiven Einheiten organisieren. Es ist verständlich, daß dieser radikale Ansatz, der mindestens so viele Kritiker wie Anhänger hat, die Phantasie der Menschheit beflügelt und das öffentliche Bild der Nanotechnologie prägt.

Die heute in der Anwendung befindliche Nanotechnologie erscheint dagegen vergleichsweise unspektakulär, hat jedoch ihren praktischen Nutzen bereits unter Beweis gestellt. Die Grundlage für diesen Erfolg bilden verschiedene Klassen von Nanomaterialien, die aus Metallen, Halbleitern, Keramiken, Polymeren oder auch supramolekularen Strukturen bestehen können und sich von ihren konventionellen Pendanten dadurch unterscheiden, daß mindestens eine ihrer räumlichen Dimensionen deutlich weniger als 100 nm beträgt. Im Vergleich zu einem quasi-unendlich ausgedehnten Festkörper verändern sich physikalische und chemische Eigenschaften in Folge von Oberflächeneffekten (*surface effects*) und Grenzflächeneffekten (*interface effects*) sowie Effekten aufgrund der finiten Längenskalen (*finite-size effects*). In der Literatur finden sich zahlreiche Beweise für die einzigartigen Eigenschaften von Nanomaterialien, die Thema einer ganzen Reihe von Übersichtsartikeln sind (siehe z. B. [2, 3, 4, 5]).

Den vielleicht entscheidenden Impuls für die Entwicklung von Nanomaterialien gab Gleiter zu Beginn der 1980er Jahre, als er die Existenz einer neuen Materialklasse sowohl postulierte als auch experimentell bestätigte, deren Eigenschaften durch einen hohen relativen Anteil von Grenzflächen dominiert werden. Die als „nanokristallin“ bezeichneten Materialien entstehen, wenn die Dichte der atomaren Defekte eines polykristallinen Materials derart gesteigert wird, daß mindestens 50% der Atome weder eine Nah- noch eine Fernordnung aufweisen [6]. Eine interessante Übersicht der Arbeiten von Gleiter *et al.* vor dem Hintergrund der Frage, wel-

chen Beitrag sie zur Entwicklung der Nanotechnologie geleistet haben, wurde von Nordmann [7] erarbeitet. Um der ganzen Bandbreite der heute bekannten Nanomaterialien gerecht zu werden, haben sich Oberbegriffe wie „nanostrukturiert“ oder „nanoskalig“ etabliert, während die Bezeichnung „nanokristallin“ als Sonderfall weiterhin Bestand hat.

Die Vielfalt der nanostrukturierten Materialien kann nach verschiedenen Gesichtspunkten in Kategorien unterteilt werden. Eine sehr grundlegende da materialunabhängige Einteilung orientiert sich an den Dimensionen der Nanostrukturierung. Demnach werden lamellare oder schichtartige Strukturen als eindimensionale, faserartige Strukturen als zweidimensionale und Strukturen mit räumlichen Ausdehnungen der gleichen Größenordnung als dreidimensionale Nanomaterialien bezeichnet. Um sehr kleine Cluster von dreidimensionalen Nanomaterialien zu unterscheiden, werden diese auch als nulldimensional beschrieben. Wird zusätzlich zur Dimensionalität auch die chemische Zusammensetzung berücksichtigt, lassen sich zwölf Typen von nanostrukturierten Materialien definieren [8].

Isolierte oder agglomerierte Nanopartikel, die je nach Größe zu den drei- oder auch null-dimensionalen Nanomaterialien gezählt werden, kommen nicht nur als gezielt synthetisierte Materialien sondern auch in natürlicher bzw. nicht vorsätzlich erzeugter Form vor. Bei Vulkanausbrüchen, Waldbränden und jedem menschlich verursachten Verbrennungsprozeß entstehen nanopartikuläre Aerosole, die aktuell Thema von Diskussionen über Feinstaub und die generellen Gesundheitsrisiken von Nanopartikeln sind. Für die gezielte Synthese von Nanopartikeln im Labormaßstab steht eine außerordentlich breite Palette von chemischen und physikalischen Methoden zur Verfügung [9, 10, 11, 12], von denen einige bereits auf industrielle Maßstäbe übertragen wurden [13]. Die Herstellung von Nanopartikeln ist von großer technischer Bedeutung [14] und begann bereits weit vor der Einführung der Bezeichnung als solche. So dient im großtechnischen Maßstab erzeugter Ruß (*carbon black*) mit Partikelgrößen bis wenige 100 nm seit Jahrzehnten als Füllstoff für die Gummierstellung und als Pigment für Farben und Lacke. Mit dem zunehmenden Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen kam es jedoch auch bei diesen Produkten zu Weiterentwicklungen, die eine Einordnung in den Bereich der Nanotechnologie rechtfertigen.

Abhängig vom Grad der Agglomeration weisen nanopartikuläre Systeme eine große spezifische Oberfläche bzw. Porosität auf, die für eine Wechselwirkung mit flüssigen oder gasförmigen Medien genutzt werden kann. Sie sind daher ideale Kandidaten für Anwendungen aus dem Bereich der heterogenen Katalyse und der Gassensorik sowie als Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen [15, 16]. Bei den genannten Anwendungen können hohe Betriebstemperaturen auftreten, die unweigerlich das Problem der Metastabilität vieler Nanomaterialien offenbaren [17].

In der Regel befinden sich nanoskalige Materialien weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand, der sich durch ein Minimum der freien Enthalpie G auszeichnet. Die Ursache hierfür liegt in den mikrostrukturellen Besonderheiten nanoskaliger Materialien, die individuell verschieden stark ausgeprägt sein können.

Dazu zählen bei nanokristallinen Materialien vor allem die hohen Anteile von Grenzflächen und Tripelpunkten, aber auch weniger offensichtliche Beiträge von z. B. Konzentrationsgradienten, Nichtgleichgewichtsphasen und übersättigten Lösungen sowie Eigenspannungen und Gitterfehlern [18]. Alle der genannten Merkmale sind ebenso in konventionellen polykristallinen Materialien zu finden, jedoch in erheblich kleinerem Ausmaß und mit entsprechend geringerer Wirkung auf die Eigenschaften und die freie Enthalpie.

Es sind in der Regel allein kinetische Gründe, die eine Existenz von nanoskaligen Materialien überhaupt ermöglichen. Um von dem metastabilen Zustand in das thermodynamische

Gleichgewicht zu gelangen, muß erst eine Aktivierungsenergie überwunden werden. Während bei Raumtemperatur die Energiebarriere in den meisten Fällen ausreichend groß ist, kommt es bei hohen Temperaturen zu einer massiven Zunahme von thermisch aktivierten Prozessen wie Diffusion, Relaxation und Rekristallisation, was einen Verlust der nanoskaligen Mikrostruktur und deren Eigenschaften zur Folge hat.

Überall dort, wo nanoskalige Materialien bei hohen Temperaturen eingesetzt werden sollen, sind deshalb Maßnahmen zur Stabilisierung erforderlich. Ein ökonomisch wie ökologisch überaus bedeutendes Beispiel ist die heterogene Katalyse von chemischen Reaktionen bei mittleren ($< 1000\text{ °C}$) und hohen Temperaturen ($> 1000\text{ °C}$). Eine thermische Degradation des Katalysators äußert sich in einem Verlust von Katalysator- und/oder Trägeroberfläche sowie durch Umwandlung oder Kornwachstum der aktiven Phase [19]. Das Ziel muß daher sein, nicht nur eine möglichst hohe Anzahl von katalytisch aktiven Zentren durch die Nanostrukturierung zu erzeugen, sondern diesen Zustand im Sinne einer langen Lebensdauer des Katalysators auch zu stabilisieren [20].

Die hier vorgestellte Arbeit verfolgt einen kombinatorischen Ansatz zur Herstellung möglichst hochtemperaturstabiler, oberflächenaktiver Metalloxide. Als ein Vertreter der basischen Mischoxide wird das Materialsystem $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ untersucht. Es eignet sich nicht nur als Modellsystem, sondern ist auch als potentieller Katalysator für die oxidative Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen sowie als Trägermaterial von Interesse. Die Synthese von insgesamt acht Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung erfolgt durch die Spraypyrolyse von wäßrigen Citratprecursoren. Sowohl die intrinsische thermodynamische Eigenschaft der absoluten Nichtmischbarkeit der beiden Metalloxide in der festen Phase als auch deren extrinsisch durch das Syntheseverfahren erzeugte hohe Dispersion innerhalb der Partikel bei gleichzeitig niedriger Rohdichte lassen eine gute Hochtemperaturstabilität erwarten. Tatsächlich konnte bereits gezeigt werden, daß eine auf diese Weise hergestellte Mischung von 70 Gew. % Samariumoxid und 30 Gew. % Magnesiumoxid eine deutlich verbesserte Hochtemperaturstabilität gegenüber reinem Samariumoxid besitzt [21].

Dieses Ergebnis wird zum Anlaß genommen für eine systematische Untersuchung über den gesamten Zusammensetzungsbereich von reinem Samariumoxid bis hin zu reinem Magnesiumoxid. Die Zusammensetzungen sind dabei so gewählt, daß der Einfluß von MgO auf Sm_2O_3 im Vordergrund steht. Der Prozeß der Spraypyrolyse, der die Trocknung des Precursors, dessen thermische Zersetzung sowie die Phasenbildung durch Kristallisation und eventuell auch Sintervorgänge umfaßt, wird dabei bewußt nur bis zum Stadium der Trocknung durchlaufen. In diesem Zustand ist zwar die charakteristische Morphologie von spraypyrolysierten Pulvern bereits ausgebildet, die Kristallisation der Metalloxide hat jedoch noch nicht stattgefunden. Die Proben eignen sich somit für detaillierte Untersuchungen der thermischen Zersetzung und der damit verbundenen Phasenbildung, welche normalerweise auf kurzen Zeitskalen während der Spraypyrolyse ablaufen und *in-situ* nicht zugänglich sind. Die daraus resultierende Mikrostruktur der Partikel bestimmt das bei steigender Temperatur folgende Wachstum der Körner bzw. Kristallite* und beeinflusst die parallel dazu verlaufende Entwicklung der spezifischen Oberfläche der Partikel. Als typische oberflächenchemische Eigenschaft von Metalloxiden werden Stärke und Quantität der basischen Plätze von bereits thermisch gealterten Partikeln bestimmt.

*Die Begriffe „Korn“ und „Kristallit“ werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

Kapitel 2

Grundlagen

Der thermischen Degradation von Katalysatormaterialien liegen Sinter- und Kornwachstumsprozesse zugrunde, die es im Sinne der Hochtemperaturstabilität zu verhindern gilt. In den folgenden Abschnitten werden daher die Mechanismen von Sintern und Kornwachstum beschrieben und entsprechende Möglichkeiten zur Stabilisierung erläutert. Anschließend wird das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ sowie das zur Synthese verwendete Verfahren der Spraypyrolyse vorgestellt.

2.1 Sinterverhalten von keramischen Werkstoffen

Das Sintern ist der letzte und einer der wichtigsten Prozeßschritte bei der Herstellung von Werkstücken aus keramischen Pulvern, bei dem ein Grünkörper deutlich unterhalb seiner Schmelztemperatur in das fertige Produkt überführt wird. Als Grünkörper bezeichnet man einen formstabilen Rohling, der aus keramischen Suspensionen, Pasten oder trockenen Pulvern durch Schlickerguß, Extrudieren oder Pressen hergestellt wird. Er besteht aus verschiedenen starken Agglomeraten von Pulverpartikeln und weist je nach Herstellungsverfahren ein unterschiedlich hohes Maß an Porosität auf.

Der gesamte Sintervorgang wird systematisch in Anfangs-, Zwischen- und Endstadium untergliedert. Das Anfangsstadium ist dabei durch die Bildung von Korngrenzen zwischen den agglomerierten Partikeln charakterisiert, deren Kontaktbereiche zunächst klein sind und als Sinterhalse bezeichnet werden. Das Anfangsstadium gilt als beendet, wenn der Betrag des Sinterhalsradius die Hälfte des Partikelradius erreicht hat. Die Dichte des Sinterkörpers steigt dabei je nach Sintermechanismus um bis zu 15 %. In diesem Zustand ist der Sinterkörper durch einen hohen Anteil von internen Grenzflächen zwischen Partikeln (Korngrenzen) und externen Grenzflächen zwischen Partikeln und Poren (Oberflächen) geprägt. An den genannten Grenzflächen ist die Translationssymmetrie des Kristallgitters gestört. Die gebrochenen Bindungen der Grenzflächenatome verursachen dabei eine freie Exzeßenthalpie ΔG , die die wesentliche intrinsische Triebkraft für Sinterprozesse darstellt. Berücksichtigt man weiterhin das Volumen der Partikel, das durch die Existenz von Kristalldefekten und Nichtgleichgewichtsphasen zur Exzeßenergie beitragen kann, erhält man:

$$\Delta G = \Delta G_{OF} + \Delta G_{KG} + \Delta G_{Vol} = \gamma_{OF}\Delta A_{OF} + \gamma_{KG}\Delta A_{KG} + \Delta G_{Vol} \quad (2.1)$$

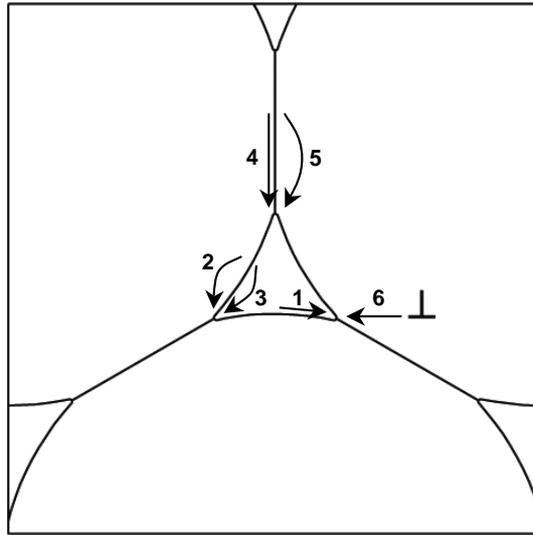


Abbildung 2.1: Diffusionspfade für den Transport von Materie während des Anfangsstadiums (nach Ashby [22], Erläuterungen siehe Tabelle 2.1).

- ΔG_{OF} : an Oberflächen gespeicherte Exzeßenergie
- ΔG_{KG} : an Korngrenzen gespeicherte Exzeßenergie
- ΔG_{Vol} : im Partikelvolumen gespeicherte Exzeßenergie
- γ_{OF} : Oberflächenenergie
- A_{OF} : Oberfläche
- γ_{KG} : Korngrenzenergie ($< \gamma_{OF}$)
- A_{KG} : Korngrenzfläche

Die in Gleichung 2.1 summierten intrinsischen Triebkräfte können durch extrinsische Triebkräfte unterstützt werden. Hierzu zählt besonders das Aufbringen eines mechanischen Drucks aber auch die Verwendung von Reaktivgasen, die das chemische Potential und damit die freie Enthalpie der Pulverpartikel erhöhen können. Der Betrag der extrinsischen Triebkräfte kann dabei den Betrag der intrinsischen Triebkräfte deutlich übersteigen.

Geht man von der thermodynamischen Gleichgewichtsphase in den Pulverpartikeln aus und läßt keine weiteren chemischen Reaktionen zu, kann der letzte Term in Gleichung 2.1 vernachlässigt werden. Folglich kann ΔG entweder durch eine Verringerung von A_{OF} oder A_{KG} gesenkt werden, wenn man in erster Näherung von konstanten mittleren Werten für γ_{OF} und γ_{KG} ausgeht. Während des Sinterns wird A_{OF} verringert, indem externe Oberfläche durch neue Korngrenzfläche ersetzt wird. Parallel dazu kann der gestiegene Wert von A_{KG} durch Kornwachstum reduziert werden.

Beim Sintern wird Materie durch Diffusion entlang verschiedener Pfade in Richtung des negativen Gradienten des chemischen Potentials transportiert (Abbildung 2.1). Es ist zu beachten, daß die gezeigten Sintermechanismen entweder zur Verdichtung (Beseitigung von Porosität durch Annäherung der Partikelschwerpunkte) oder zur Vergrößerung (lediglich Änderung der Porengeometrie und Kornwachstum) beitragen, je nach dem, ob die transportierte Materie aus Korngrenzen oder von Oberflächen stammt (Tabelle 2.1).

Während des Zwischenstadiums schrumpft das im Anfangsstadium gebildete kontinuier-

Tabelle 2.1: Sintermechanismen für einen polykristallinen Festkörpers während des Anfangsstadiums (vgl. Abbildung 2.1).

Pfad#	Diffusionsmechanismus	Quelle	Senke	Wirkung
1	Oberflächendiffusion	Oberfläche	Sinterhals	vergrößernd
2	Gitterdiffusion	Oberfläche	Sinterhals	vergrößernd
3	Gasphasentransport	Oberfläche	Sinterhals	vergrößernd
4	Korngrenzdifffusion	Korngrenze	Sinterhals	verdichtend
5	Gitterdiffusion	Korngrenze	Sinterhals	verdichtend
6	Gitterdiffusion	Versetzung	Sinterhals	verdichtend

liche Netzwerk von offener Porosität und die Dichte steigt auf bis zu 90% des theoretischen Werts an. Bei diesem Prozeß wird oft nur ein langsames Kornwachstum beobachtet. Der Übergang zum Endstadium erfolgt, wenn das Verhältnis von Länge zu Radius der zylindrischen Poren den Wert 1,5 übersteigt. Dadurch kommt es zu Rayleigh-Instabilitäten und das kontinuierliche Netzwerk zerfällt in isolierte, geschlossene Poren. Die maximal erreichbare Dichte hängt davon ab, inwieweit die zunächst an Korngrenzen und Tripelpunkten lokalisierte Porosität im Verlaufe des Endstadiums entfernt werden kann. Die Verdichtung konkurriert dabei in diesem Stadium erheblich mit dem Kornwachstum, da die Triebkräfte der beiden Prozesse ähnlicher Natur sind. Wird ein Großteil der Triebkraft durch starkes Kornwachstum abgebaut, ist eine vollständige Verdichtung des Sinterkörpers nicht mehr möglich.

Für die mechanischen sowie viele der funktionellen Eigenschaften von Keramiken wie z. B. Transluzenz und thermische bzw. elektrische Leitfähigkeit ist eine maximale Dichte bei minimaler Korngröße vorteilhaft. Bei Anwendungen, die eine Permeabilität der Struktur oder den Kontakt mit einem flüssigen oder gasförmigen Medium erfordern, gilt es jedoch, den Sinterprozeß bereits im Stadium der offenen Porosität zu beenden. Hierzu zählen Membrane für Filtration oder Chromatographie und Werkstoffe für heterogene Katalyse und Gassensorik.

Eine geschlossene Sintertheorie, die alle Teilschritte der verschiedenen Stadien unter Berücksichtigung äußerer Einflüsse beschreibt, ist angesichts der Vielzahl interagierender Prozesse nicht verfügbar. Die vorhandenen Modelle greifen einzelne Aspekte bestimmter Sinterstadien unter der Annahme vereinfachter Geometrien und Randbedingungen heraus und sind daher oft nur qualitativ auf reale Systeme übertragbar.

Bei losen Pulverschüttungen wie auch Formkörpern mit hoher Porosität ist besonders das Anfangsstadium, sprich die Sinterhalsbildung, von Bedeutung, da das Zwischenstadium höchstens teilweise und insbesondere das Endstadium gar nicht erreicht werden. Es sollen deshalb im folgenden einige das Anfangsstadium beschreibende analytische Modelle für die in Tabelle 2.1 genannten Sintermechanismen vorgestellt werden.

2.1.1 Analytische Sintermodelle für das Anfangsstadium

Die idealisierte Geometrie des Anfangsstadiums besteht aus zwei gleich großen Kugeln mit Radius R , die sich zum Zeitpunkt $t=0$ an genau einem Punkt berühren. Für $t>0$ soll ein Sinterhals gebildet werden, dessen Hauptkrümmungsradien mit X und r bezeichnet werden. Der Radius X liegt senkrecht zur Verbindungsachse zwischen den Mittelpunkten der beiden Kugeln und entspricht dem halben Durchmesser des Sinterhalses. Der Radius r steht senkrecht zu X und beschreibt die Krümmung der Sinterhalsoberfläche. Es handelt sich dabei

Tabelle 2.2: Werte der Parameter aus Gleichung 2.2 für verschiedene Mechanismen (vgl. Abbildung 2.1).

Pfad#	Transportmechanismus	m	n	B ^a
1	Oberflächendiffusion	7	7	$\frac{56D_s\delta_s\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
2	Gitterdiffusion von der Oberfläche	4	3	$\frac{20D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
3	Gasphasentransport	3	2	$\frac{3p_0\gamma_{sv}\Omega}{(2\pi mkT)^{1/2}kT}$
4	Korngrenzdifffusion	6	4	$\frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
5	Gitterdiffusion von der Korngrenze	5	3	$\frac{80\pi D_l\gamma_{sv}\Omega}{kT}$
6	Plastisches Fließen	2	1	$\frac{9\pi D_l b\gamma_{sv}}{kT}$

^a D_s, D_l, D_{gb} : Diffusionskoeffizienten für Oberflächen-, Gitter- und Korngrenzdifffusion; δ_s, δ_{gb} : Dicke des Bereichs von Oberflächen- und Korngrenzdifffusion; γ_{sv} : Oberflächenenergie; p_0 : Dampfdruck über einer geraden Oberfläche; b : Burgers-Vektor; m : Atommasse; k : Boltzmann-Konstante; T : Temperatur

um eine konkave Oberfläche ($r < 0$), was laut Kelvin-Gleichung im Vergleich zu einer geraden Oberfläche ($r \rightarrow \infty$) eine Erniedrigung des chemischen Potentials von Atomen an dieser Stelle zur Folge hat. Das Gegenteil gilt für die beiden Kugeloberflächen ($R > 0$) und der Gradient des chemischen Potentials erzeugt einen Fluß von Atomen von den Kugeloberflächen hin zum Sinterhals (vergrößernde Wirkung). Ein ähnlicher Gradient entsteht auch durch das erhöhte chemische Potential von Atomen an der Korngrenze zwischen den beiden Kugeln (verdichtende Wirkung). Das geometrische Modell muß für die verdichtenden Sintermechanismen geringfügig erweitert werden, um die Annäherung der Kugelmittelpunkte zu berücksichtigen.

Für eine genaue Herleitung der kinetischen Gleichungen sei auf die Originalliteratur und die darin genannten Referenzen verwiesen [23, 24, 25, 26]. Für alle Sintermechanismen erhält man eine Gleichung von allgemeiner Form:

$$\left(\frac{X}{R}\right)^m = \frac{B}{R^n}t \quad (2.2)$$

m, n, B : vom Sintermechanismus abhängige Parameter (siehe Tabelle 2.2)

Die Parameter m und n ergeben sich aus den charakteristischen Randbedingungen des betrachteten Mechanismus, während materialspezifische Größen im Parameter B zusammengefaßt sind. Eine Übersicht dieser Parameter mit Bezug auf Abbildung 2.1 und den dort gezeigten Mechanismen ist in Tabelle 2.2 gegeben. An dieser Stelle sei erwähnt, daß abhängig von den Annahmen bei der Herleitung verschiedene Ergebnisse für die drei Parameter erhalten werden und die Auflistung daher weder vollständig ist noch alleinige Gültigkeit hat.

Im Fall der verdichtenden Mechanismen kann der Sintervorgang auch anhand der relativen Längenänderung $\Delta L/L_0$ oder, unter der Voraussetzung von isotropem Verhalten, der relativen Volumenänderung $\Delta V/V_0$ verfolgt werden:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{X^2}{4R^2} \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{m/2} = \left(\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0}\right)^{m/2} = -\frac{B}{2^m R^n} t \quad (2.4)$$

In der Praxis bieten sich doppelt logarithmische Auftragungen von Gleichung 2.2 und Gleichung 2.3 an, um den Sintermechanismus zu bestimmen. Verschiedene Methoden kommen für die Messung der dafür benötigten Größen in Frage. Für lose Pulver sind es hauptsächlich mikroskopische Methoden zur direkten Bestimmung von X und R bei bestimmten Sintertemperaturen und -zeiten. Die Schrumpfung von Grünkörpern läßt sich durch Dilatometrie bei isothermen Bedingungen oder konstanter Heizrate untersuchen. Eine indirekte Möglichkeit zur Bestimmung von R ist durch den Einsatz von Beugungsmethoden gegeben.

Voraussetzung für solche Untersuchungen ist eine möglichst genaue Annäherung des realen Systems an die vereinfachten Eigenschaften des Modells, besonders bezüglich Form, Größenverteilung und Anordnung der Partikel. Eines der wichtigsten Ergebnisse ist die Erkenntnis, daß die Annahme eines einzigen bzw. eines dominanten Transportmechanismus in der Mehrzahl der Fälle nicht haltbar ist. Vielmehr können mehrere Mechanismen gleichzeitig aktiv sein und sich gegenseitig beeinflussen, was eine eindeutige Interpretation oft verhindert. Deutlich wird dies durch die Beobachtung, daß in realen Systemen nie reine Verdichtung ohne Kornwachstum auftritt, wie es bei nur einem aktiven Mechanismus theoretisch möglich wäre.

Trotz dieser Einschränkungen läßt die allgemeingültige Form von Gleichung 2.2 wichtige prinzipielle Einflüsse von Material- und Prozeßparametern auf den Sintervorgang erkennen. Das Verhältnis von X zu R steht in direktem Zusammenhang zu den mechanischen und funktionellen Eigenschaften des keramischen Produkts. Die wesentlichen Parameter, mit denen sich dieses Verhältnis beeinflussen läßt, sind Temperatur und Partikelgröße. Mit steigender Temperatur wird der Faktor B größer, da sowohl die verschiedenen Diffusionskoeffizienten D_s , D_l und D_{gb} als auch der Dampfdruck p_0 exponentiell ansteigen. Weil außerdem für alle genannten Mechanismen $n \geq 1$ gilt, kann die Sintergeschwindigkeit sowohl durch hohe Temperaturen als auch durch die Verwendung ultrafeiner Pulver gesteigert werden.

2.2 Kornwachstum

Der Begriff Kornwachstum umfaßt thermisch aktivierte Prozesse, die eine Zunahme der Korngröße zur Folge haben. In porösen Materialien tritt Kornwachstum in Verbindung mit Porenwachstum auf (vgl. Abbildung 2.1). Beide Prozesse interagieren stark und werden als Vergrößerung bezeichnet. Eine Analyse der Vergrößerung während des Anfangsstadiums ist daher um einiges komplexer als die Beschreibung von reinem Kornwachstum in nahezu dichten Materialien während des Endstadiums.

2.2.1 Kornwachstum im Endstadium

In keramischen Materialien treten zwei wichtige Typen von Kornwachstum auf, die als normales und abnormales Kornwachstum bezeichnet werden. Normales Kornwachstum ist durch eine relativ enge Korngrößenverteilung gekennzeichnet, die bis auf eine Zunahme des Mittelwerts zeitinvariant ist. Bei abnormalem Kornwachstum geht die Selbstähnlichkeit der Korngrößenverteilung durch das übermäßige Wachstum einiger weniger großer Körner auf Kosten

der umgebenden kleinen Körner verloren. Es entsteht eine bimodale Korngrößenverteilung und eine heterogene Mikrostruktur. Normales Kornwachstum in porösen Materialien kann in abnormales Kornwachstum übergehen, wenn sich die Korngrenzen von den Poren lösen und dadurch eine erhöhte Mobilität erlangen.

Die Triebkräfte für Kornwachstum sind in dem kontinuierlichen Netzwerk von Korngrenzen lokalisiert, das in allen polykristallinen Werkstoffen vorhanden ist. Durch eine Verringerung der Korngrenzfläche kann ein Teil der Exzeßenergie abgebaut werden (vgl. Gleichung 2.1). Bei einer gekrümmten Korngrenze erfolgt dazu ein Transport von Atomen von der konvexen Fläche der einen Seite (hohes chemisches Potential) zur konkaven Fläche der anderen Seite (niedriges chemisches Potential). Die Korngrenze bewegt sich in entgegengesetzter Richtung und verringert somit ihre Krümmung und Länge.

Die Notwendigkeit von gekrümmten Korngrenzen folgt aus einer gleichzeitigen Betrachtung der Bedingungen für die raumerfüllende Anordnung von Körnern in einem dichten Körper und dem Gleichgewicht der Grenzflächenenergien. Die topologische Beziehung der Körner für den dreidimensionalen Fall lautet [27]:

$$P - E + C - B = 1 \quad (2.5)$$

- P : Anzahl der Flächen
- E : Anzahl der Kanten oder Linien
- C : Anzahl der Ecken oder Punkte
- B : Anzahl der polyedrischen Körner

Für eine zweidimensionale Betrachtung gilt $B = 0$ und P entspricht der Anzahl der nunmehr polygonalen Körner. In einer stabilen Anordnung, die durch kleine Störungen nicht verändert werden kann, stoßen an einem Punkt ($C = 1$) drei Linien ($E = 3$) zusammen, die jeweils zwischen zwei von drei Körnern ($P = 3$) liegen. Für das Gleichgewicht der drei Linien gilt:

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin\alpha} = \frac{\gamma_{23}}{\sin\beta} = \frac{\gamma_{13}}{\sin\delta} \quad (2.6)$$

$$\alpha + \beta + \delta = 360^\circ \quad (2.7)$$

- γ_{12} : Korngrenzenergie zwischen Korn 1 und 2
- γ_{23} : Korngrenzenergie zwischen Korn 2 und 3
- γ_{13} : Korngrenzenergie zwischen Korn 1 und 3
- α : Dihedralwinkel zwischen γ_{23} und γ_{13}
- β : Dihedralwinkel zwischen γ_{12} und γ_{13}
- δ : Dihedralwinkel zwischen γ_{12} und γ_{23}

Wenn alle Korngrenzenergien gleich sind, sollten sich an jedem Tripelpunkt Dihedralwinkel von 120° einstellen. Unter diesen Bedingungen haben nur hexagonale Körner ($E = 6$) gerade Korngrenzen. Zum Ausgleich der Dihedralwinkel müssen Polygone mit $E < 6$ konvexe und Polygone mit $E > 6$ konkave Korngrenzen aufweisen. Um außerdem der Bedingung der Raumerfüllung zu entsprechen, sind große Körner mit konkaven Korngrenzen von vielen kleineren Körnern mit konvexen Korngrenzen umgeben. Folglich wachsen große Körner ($E > 6$) auf Kosten der kleinen ($E < 6$), um eine Verringerung der Korngrenzfläche zu erreichen.

Kornwachstumsmodelle

Viele Modelle zur Beschreibung des Kornwachstums ignorieren die topologischen Randbedingungen, denen ein Ensemble von wachsenden Körnern unterliegt. Trotzdem werden gerade diese vereinfachten Modelle und die daraus entstandenen Verfeinerungen oft für die quantitative Analyse des Kornwachstums verwendet. Einige der wichtigsten Modelle, die bei der Beschreibung des Wachstumsverhaltens der in dieser Arbeit untersuchten Mikrostrukturen nützlich sein können, werden im folgenden vorgestellt.

Modell von Burke und Turnbull [28] Dieses Modell beschreibt das Kornwachstum mit Hilfe der Bewegung einer isolierten Korngrenze, die repräsentativ sein soll für das Verhalten des gesamten Systems. Die Bewegung erfolgt durch den Transport von Atomen über die Korngrenze hinweg entlang des negativen Gradienten des chemischen Potentials, der durch die Krümmung der Korngrenze entsteht. Die Wachstumsrate der Körner soll proportional sein zur Geschwindigkeit der Korngrenze v_{KG} , die dem Produkt von Korngrenzmobilität M_{KG} und Triebkraft F_{KG} entspricht:

$$\frac{dd}{dt} \propto v_{KG} = M_{KG} F_{KG} \quad (2.8)$$

d : mittlerer Korndurchmesser
 t : Zeit

Die Wachstumsrate ist gleich dem Produkt von atomarem Volumen Ω und atomarem Fluß J über die Korngrenze:

$$\frac{dd}{dt} = \Omega J = \Omega \frac{D_a}{\Omega kT} \frac{d\mu}{dx} = \frac{D_a}{kT} \frac{d\mu}{dx} \quad (2.9)$$

D_a : atomarer Diffusionskoeffizient
 k : Boltzmann-Konstante
 $\frac{d\mu}{dx}$: Gradient des chemischen Potentials

Die Krümmung der Korngrenze erzeugt eine Druckdifferenz Δp zwischen der konkaven und der konvexen Seite, wie sie durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben wird:

$$\Delta p = \gamma_{KG} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.10)$$

r_1, r_2 : Hauptkrümmungsradien der Korngrenze

Das Modell geht weiterhin davon aus, daß sich die Krümmung der Korngrenze direkt proportional zum mittleren Korndurchmesser verhält:

$$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{\alpha}{d} \quad (2.11)$$

α : geometrische Konstante, abhängig von der Form der Korngrenze

Das chemische Potential ergibt sich durch Multiplikation des atomaren Volumens mit der Druckdifferenz und erstreckt sich über die Breite der Korngrenze δ_{KG} , was zu folgendem Ausdruck für dessen Gradienten führt:

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{\Omega \Delta p}{\delta_{KG}} \quad (2.12)$$

Schließlich ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen 2.10–2.12 in Gleichung 2.9 folgende Differentialgleichung und deren Lösung:

$$\frac{dd}{dt} = \frac{D_a}{kT} \frac{\Omega}{\delta_{KG}} \frac{\alpha \gamma_{KG}}{d} \quad (2.13)$$

$$d^2 - d_0^2 = 2\alpha \gamma_{KG} \frac{D_a}{kT} \frac{\Omega}{\delta_{KG}} t \quad (2.14)$$

$$d^2 - d_0^2 = 2Kt \quad (2.15)$$

d_0 : mittlerer Korndurchmesser zum Zeitpunkt $t=0$
 K : temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
 (beinhaltet alle zeitunabhängigen Terme)

Das Modell von Burke und Turnbull sagt also einen parabolischen Verlauf des Kornwachstums als Funktion der Zeit bei isothermen Bedingungen voraus. Die gleiche Zeitabhängigkeit resultiert aus dem Modell von Hillert [29, 30]. In der Praxis wird dieses Verhalten nur für einige wenige, hochreine und mikrokristalline Metalle bei zum Teil hohen Temperaturen beobachtet [31, 32]. Betrachtet man noch mal die grundlegenden Annahmen, ist die Diskrepanz zwischen Modell und Realität nicht überraschend:

- die Krümmung der Korngrenze erzeugt die einzige Triebkraft
- die durchschnittliche Krümmung ist proportional zum Korndurchmesser
- die Korngrößenverteilung bleibt selbstähnlich für alle Zeiten (nur der Mittelwert steigt)
- die Korngrenzenergie ist konstant für alle Korndurchmesser, -orientierungen und Zeiten
- die Breite der Korngrenze ist konstant für alle Korndurchmesser

Aus diesem Grund wird das Modell von Burke und Turnbull verallgemeinert, indem ein variabler Wachstumsexponent n eingeführt wird:

$$d^n - d_0^n = nKt \quad (2.16)$$

Bis auf wenige Ausnahmen nimmt n Werte zwischen 2 und 10 an, bei Keramiken wird oft von $n=3$ berichtet. Neben den genannten Unzulänglichkeiten des Modells sind es vor allem Verunreinigungen der Korngrenzen mit Fremdatomen (Dotierungen), die Präsenz von Partikeln einer Zweitphase (Ausscheidungen, Dispersionen) und Poren, die als Gründe für eine starke Dämpfung ($n > 2$) des Kornwachstums angeführt werden. In der Praxis wird außerdem beobachtet, daß nach einer bestimmten Zeit das Wachstum stagniert und der mittlere Korndurchmesser einen Maximalwert d_m annimmt. Auch dieses Verhalten ist in dem einfachen Modell von Burke und Turnbull nicht vorgesehen.

Modell mit konstanter Kornwachstumshemmung [33, 34] Ein Kornwachstum nach Gleichung 2.15 würde bedeuten, daß die Korngröße stetig zunimmt und auch nach unendlicher Zeit kein Endwert erreicht wird. Mit steigender Korngröße nimmt jedoch die Krümmung der Korngrenzen und damit die Triebkraft für weiteres Wachstum ab. Alleine aus diesem Grund sollte auch in ideal reinen Materialien nach einiger Zeit der maximale mittlere Korndurchmesser d_m erreicht werden. In realen Materialien kommen oft einer oder mehrere der bereits erwähnten Einflüsse von Fremdatomen, Zweitphasen oder Poren zum tragen. Um dies zu berücksichtigen, wird die Differentialgleichung 2.13 so abgewandelt, daß sich die Wachstumsrate proportional zur Differenz der Kehrwerte von mittlerer und maximaler mittlerer Korngröße verhält:

$$\frac{dd}{dt} = K \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_m} \right) \quad (2.17)$$

$$(d_0 - d)d_m + d_m^2 \ln \left(\frac{d_m - d_0}{d_m - d} \right) = Kt \quad (2.18)$$

Bei diesem Modell wird die wachstumshemmende Wirkung als größenunabhängig, d. h. als konstant über den gesamten Zeitraum des Wachstums, angenommen. Für die Wachstumshemmung durch bereits vorhandene Zweitphasen oder Poren ist diese Annahme gerechtfertigt, sofern sie nicht selber Wachstumsprozessen unterworfen sind und an Wirksamkeit verlieren. Im Fall der Segregation von Fremdatomen kann nur dann von einem größenunabhängigen Effekt ausgegangen werden, wenn sich die Konzentrationsverteilung der Fremdatome an den Korngrenzen bereits im Gleichgewicht befindet. Das gilt für Fremdatome mit schwacher Tendenz zur Segregation an Korngrenzen und Korngrößen von mehr als 100 nm [35].

Modell mit größenabhängiger Kornwachstumshemmung [35] Bei nanoskaligen Materialien ist nicht zu erwarten, daß sich die Konzentrationsverteilung von Fremdatomen bereits zu Beginn des Wachstums im Gleichgewichtszustand befindet. Typische Herstellungsverfahren von nanokristallinen Materialien haben metastabile Phasen wie zum Beispiel übersättigte Mischkristalle zur Folge. Außerdem kann bei sehr kleinen Korngrößen die Löslichkeit von Fremdatomen zunächst erhöht sein. Im Verlaufe des Wachstum kommt es daher zu einer Entmischung der Fremdatome und Segregation an den Korngrenzen. Ein weiterer Effekt ist die drastische Abnahme der Korngrenzfläche, wodurch die flächenspezifische Konzentration der Fremdatome ansteigt, bis bei Überschreitung eines Maximalwert die Bildung von Ausscheidungen einsetzt.

Die Kornwachstumshemmung hängt in diesem Fall also von der mittleren Korngröße ab, was eine weitere Modifikation des Wachstumsgesetz erfordert:

$$\frac{dd}{dt} = K \left(\frac{1}{d} - \frac{d}{d_m^2} \right) \quad (2.19)$$

$$\frac{d_m^2 - d^2}{d_m^2 - d_0^2} = \exp \left(- \frac{2Kt}{d_m^2} \right) \quad (2.20)$$

Die Wachstumshemmung skaliert linear mit der mittleren Korngröße unter der Annahme, daß der dominierende Mechanismus der Einfang von Fremdatomen durch die sich bewegenden Korngrenzen ist.

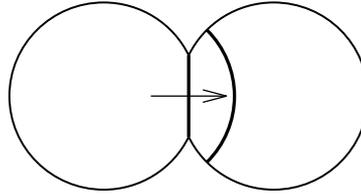


Abbildung 2.2: Zunahme von Korngrenzfläche und -krümmung durch Kornwachstum im Fall von zwei gleich großen Partikeln.

Der Verlauf von Gleichung 2.19 unterscheidet sich für identische Werte von d_0 und d_m nur wenig von Gleichung 2.18. Die markantesten Unterschiede zeigen sich im mittleren Bereich des Wachstums, bevor die Kurvenverläufe den Wert d_m anstreben. Die Dichte der Datenpunkte vieler Kornwachstumsexperimente und deren Meßgenauigkeit lassen in der Regel keine eindeutige Entscheidung bezüglich konstanter oder größenabhängiger Kornwachstumshemmung zu. Beide Modelle erlauben gute Anpassungen an die Meßdaten, liefern jedoch unterschiedliche Werte für K .

2.2.2 Kornwachstum im Anfangsstadium

Auch in porösen Strukturen, wie sie während des Anfangsstadiums vorliegen, tritt Kornwachstum auf. Es ist im allgemeinen schwächer ausgeprägt als im Endstadium, da das Netzwerk der Korngrenzen noch nicht vollständig ausgebildet ist, wodurch sich geometrische Einschränkungen für die Bewegung der Korngrenzen ergeben. Betrachtet man eine einzelne Korngrenze zwischen zwei gleich großen Körnern, ergibt sich die in Abbildung 2.2 dargestellte Situation. In dieser Konfiguration ist die Bewegungsrichtung der Korngrenze indifferent, da zunächst keine Krümmung vorhanden ist. Außerdem erhöht ein infinitesimales Kornwachstum unabhängig von dessen Richtung sowohl die Krümmung als auch die Länge der Korngrenze, da das Gleichgewicht der Oberflächenenergien einen Winkel von 90° zwischen Korngrenze und Oberfläche erfordert. Die so erzeugte rücktreibende Kraft verhindert ein Kornwachstum zwischen gleich großen Partikeln.

Die geometrischen Verhältnisse ändern sich, wenn zwei verschieden große Partikel in Kontakt gebracht werden. Das Modell von Greskovich und Lay [36] zeigt, daß bei der Bildung des Sinterhalses eine gekrümmte Korngrenze entsteht, die eine Triebkraft für Kornwachstum bereitstellt. Die Krümmung ist dabei um so stärker, je größer die Differenz der Partikeldurchmesser. Die Richtung der Korngrenzbewegung ist damit determiniert, jedoch muß der Sinterhals erst auf einen ähnlichen Wert wie der Durchmesser des kleineren Partikels anwachsen, bis sich die Korngrenze nahezu ungehindert durch das kleinere Partikel bewegen kann. Da das Wachstum des Sinterhalses sehr viel langsamer abläuft als die Bewegung der Korngrenze, wird dieser Vorgang von den Diffusionsprozessen der Sinterhalsbildung kontrolliert.

2.3 Unterdrückung von Verdichtung und Kornwachstum

Die Unterdrückung von Verdichtung und Kornwachstum bei hohen Temperaturen erfordert eine Deaktivierung der Sinterprozesse nach Abschluß des Anfangsstadiums bzw. zu Beginn des Zwischenstadiums. Gelingt dies nicht, geht gegen Ende des Zwischenstadiums ein Großteil der

Porosität verloren, gefolgt von verstärktem Kornwachstum im Endstadium. Die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Sinterns können sowohl von materialspezifischem als auch prozeßtechnischem Ursprung sein. Die Unterscheidung von verdichtungshemmenden und kornwachstumshemmenden Effekten ist selten eindeutig und entsprechend schwer ist eine systematische Einteilung. Es gibt jedoch Mechanismen, die eher während des Anfangsstadiums aktiv sind und sich daher stärker auf die Verdichtung auswirken, während andere erst im Endstadium bei niedriger Porosität ihre volle Wirkung entfalten können. Im Zwischenstadium, das für offenporige Strukturen von besonderer Bedeutung ist, können alle nachfolgend beschriebenen Effekte zur Stabilisierung der Textur* beitragen.

2.3.1 Verdichtung

Das Ausmaß der Verdichtung wird von der Art und Weise des Materietransports in Richtung der Sinterhalse bestimmt. Im Idealfall einer möglichst offenen Struktur erfolgt die Ausbildung der Sinterhalse nur so weit, daß eine gewisse strukturelle Integrität sichergestellt ist. Dieses Ziel kann durch eine Reduktion des atomaren Flusses J erreicht werden, der von folgenden Parametern bestimmt wird [37]:

$$J \propto ND\gamma_{OF} \frac{1}{rL} \quad (2.21)$$

N : Anzahl der Kontaktpunkte pro Einheitsvolumen

D : effektiver Diffusionskoeffizient

r : Radius der konkaven Krümmung der Sinterhalsoberfläche

L : Diffusionslänge (liegt zwischen den Werten des Sinterhalsradius X und des halben Korndurchmessers)

Nicht alle Parameter aus Gleichung 2.21 lassen sich beliebig einstellen, um die gewünschte Hochtemperaturstabilität zu erzielen. Insbesondere die materialspezifischen Eigenschaften sind für ein gegebenes System von intrinsischer Natur. Sie lassen sich nur beeinflussen, indem weitere Komponenten wie z. B. Dotierungen hinzugefügt werden. Eine prozeßtechnische Optimierung hat den Vorteil, daß keine Materialeigenschaften verändert werden, was für die Funktion von Sensoren oder Katalysatoren oft ein entscheidendes Kriterium ist. Die Wirkungsweisen der in Gleichung 2.21 aufgelisteten Parameter werden im folgenden dargestellt.

Anzahl der Kontaktpunkte pro Einheitsvolumen

Die Anzahl der Kontaktpunkte pro Einheitsvolumen (*Contact Points per Unit Volume, CPU*) bestimmt die möglichen Diffusionspfade, über die Materie zwischen den Körnern ausgetauscht werden kann. Somit kann über die anfängliche Packungsdichte eines Grünkörpers oder den Agglomerationsgrad eines Pulvers sehr effektiv das Verdichtungsverhalten gesteuert werden. Mit dieser als physikalische Stabilisierung bezeichneten Methode kann eine Stabilisierung der Porosität und spezifischen Oberfläche erreicht werden, ohne die chemischen Eigenschaften zu verändern [38]. Eine fraktale Partikelgeometrie oder Stäbchen mit einem hohen Aspektverhältnis sind besonders geeignet, um Anordnungen mit wenigen CPU zu erzeugen, während sphärische Partikel zu relativ hohen Packungsdichten führen.

*Der Begriff „Textur“ wird in dieser Arbeit als Überbegriff für räumliche bzw. geometrische Struktureigenschaften wie z. B. spezifische Oberfläche und Porosität verwendet.

Die CPU von Körnern der gleichen Phase lassen sich weiter reduzieren, indem Nanokomposite bestehend aus einer Hauptphase und einer Zweitphase erzeugt werden. Dadurch werden in der Nachbarschaft eines Partikels der Hauptphase einige Partikel der gleichen Phase durch Partikel der Zweitphase ersetzt. Für einen maximalen Effekt muß die Mischbarkeit der beiden Phasen minimal sein und das Verhältnis von Partikelgröße der Matrixphase und Partikelgröße der Zweitphase mehr als eins betragen. Außerdem dürfen die gelösten Anteile der Zweitphase nicht die Sinteraktivität der Hauptphase erhöhen und umgekehrt. Dieses Konzept der nichtmischbaren Phasen wurde erfolgreich zur Stabilisierung der Textur von $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39, 40, 41, 42] und $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [43] angewendet.

Effektiver Diffusionskoeffizient

Der atomare Diffusionskoeffizient hängt von der Bindungsstärke der Atome innerhalb des Kristallgitters ab. Als ein erstes Kriterium für ein hochtemperaturstabiles Material kann die Schmelztemperatur herangezogen werden, da sie leicht zugänglich und in der Regel direkt proportional zur Bindungsstärke ist. Es gibt jedoch Ausnahmen, die keine allgemeingültige Beurteilung des Diffusionskoeffizienten auf Grundlage der Schmelztemperatur zulassen.

Eine verlässlichere Aussage liefert die Kovalenz der Bindungen der diffundierenden Atome. Je ausgeprägter der kovalente Charakter, desto stärker sind die Bindungen der Atome gerichtet, was im Gegensatz zu einer ionischen oder gar metallischen Bindung für einen niedrigen Diffusionskoeffizienten sorgt. Für Metalloxide kann der kovalente Charakter der Bindung aus der Differenz der Elektronegativitäten der Metallatome und der Elektronegativität von atomarem Sauerstoff abgeschätzt werden.

Der intrinsische Diffusionskoeffizient kann durch Dotierungen beeinflusst werden, indem die chemische Umgebung und damit die Bindungsstärke der diffundierenden Atome oder die Defektkonzentration des Kristallgitters verändert wird. Je nach Dotierungselement und Matrixphase kann der Diffusionskoeffizient erhöht oder erniedrigt werden oder unverändert bleiben.

Oberflächenenergie

Für das Anfangsstadium des Sinterns wird allgemein die Annahme getroffen, daß der Beitrag der Korngrenzen $\gamma_{KG}\Delta A_{KG}$ gegenüber dem Beitrag der Oberflächen $\gamma_{OF}\Delta A_{OF}$ zu vernachlässigen ist (vgl. Gleichung 2.1). In diesem Fall ist die Verringerung der Oberfläche A_{OF} durch Bildung des Sinterhalses immer vorteilhaft im Sinne einer Reduzierung der freien Exzeßenthalpie ΔG . Für metallische Werkstoffe ist diese Vereinfachung oft zulässig, da die ungerichteten Bindungen die Bildung niederenergetischer Korngrenzen ermöglichen. Die kovalenten und damit gerichteten Bindungen vieler keramischer Werkstoffe verursachen jedoch im Vergleich dazu hohe Korngrenzenergien, die in die Energiebilanz mit einbezogen werden müssen [44].

In diesem Fall gilt es zu bedenken, daß der Abbau von Oberfläche mit dem Aufbau von neuen Korngrenzflächen an den Sinterhälsen einhergeht und damit ein Teil des Energiegewinns zunichte gemacht wird. Die Bilanz der Energien an einem Tripelpunkt, der von zwei Körnern mit der umgebenden Gasphase gebildet wird, verdeutlicht dies in Abbildung 2.3. Die Bedingung für die Gleichgewichtskonfiguration der Energien lautet:

$$\gamma_{KG} = 2\gamma_{OF}\cos(\psi/2) \quad (2.22)$$

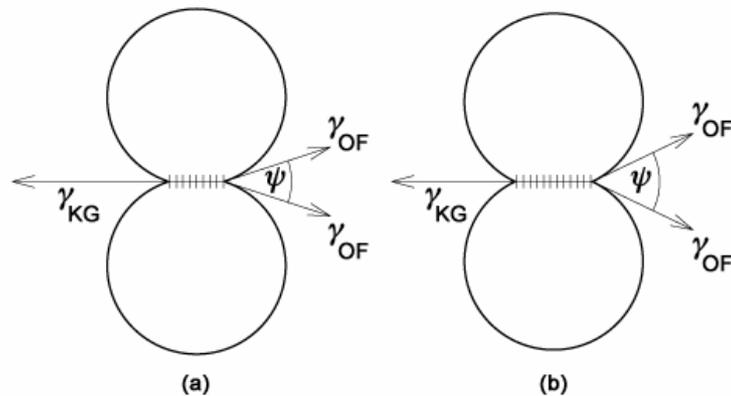


Abbildung 2.3: Gleichgewichtskonfiguration von Korngrenz- und Oberflächenenergien für (a) große und (b) kleine Korngrenzenergien.

ψ : Dihedralwinkel

Eine weitere Ausdehnung des Sinterhalses hätte einen größeren Dihedralwinkel zur Folge und würde die Energien aus dem Gleichgewicht bringen. Eine niedrige Oberflächenenergie bei vergleichsweise hoher Korngrenzenergie erschwert daher die Sinterprozesse und reduziert die Verdichtung des Sinterkörpers während des Anfangsstadiums. Im Extremfall kann die aufzuwendende Korngrenzenergie γ_{KG} sogar ähnlich groß sein wie die frei werdenden Oberflächenenergie γ_{OF} . Die Bestrebung des Systems, Oberfläche abzubauen und dadurch seine Dichte zu erhöhen, wäre damit extrem gering. Ein Beispiel von großer technologischer Bedeutung ist das stark kovalent gebundene Siliciumcarbid (SiC), das eine schlechte intrinsische Sinteraktivität aufweist [45]. Durch eine gezielte Dotierung oder Oberflächenmodifizierung des keramischen Pulvers bzw. den Einsatz geeigneter Sinteratmosphären besteht die Möglichkeit, die Sinteraktivität in die eine oder andere Richtung zu beeinflussen.

Radius der Sinterhalsoberfläche

Im Sinne der Verringerung des atomaren Flusses wäre ein möglichst großer Radius der konkaven Krümmung der Sinterhalsoberfläche r wünschenswert. Das ließe sich jedoch nur durch einen entsprechend großen Sinterhalsradius X realisieren, d. h. das Anfangsstadium müßte schon sehr weit fortgeschritten sein. Will man den Sinterprozeß früher unterbrechen, muß man den kleinen Radius der Sinterhalsoberfläche in Kauf nehmen und die dadurch verursachten Triebkräfte mit Hilfe der anderen Parameter aus Gleichung 2.21 kompensieren.

Diffusionslänge

Die Diffusionslänge entspricht der Entfernung von Quelle und Senke des atomaren Transports. Während des Anfangsstadiums ist die Sinterhalsoberfläche die stärkste Senke, da hier die größte konkave Krümmung vorliegt. Für sphärische Partikel ist die Diffusionslänge mit deren Größe korreliert. Bei nadel- oder plättchenförmigen Partikeln ist die Diffusionslänge durch die größte räumliche Dimension bzw. den Abstand der Kontaktpunkte bestimmt. Materialien, die aufgrund ihrer Kristallstruktur zur Bildung solcher Strukturen neigen, sind sowohl in

Bezug auf die Anzahl der Kontaktpunkte als auch der Diffusionslänge vorteilhaft für die Hochtemperaturstabilität.

2.3.2 Kornwachstum

Bei Betrachtung von Gleichung 2.8 offenbaren sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten, die Geschwindigkeit der Korngrenzen und damit die Wachstumsrate zu verringern. Prinzipiell läßt sich Kornwachstum entweder thermodynamisch oder kinetisch durch eine Erniedrigung der Triebkraft bzw. der Korngrenzmobilität reduzieren.

In Analogie zur Adsorption eines Gases auf der Oberfläche eines Festkörpers wird beim thermodynamischen Ansatz die Korngrenzenergie durch Segregation geeigneter Fremdatome auf ein Minimum reduziert oder nimmt im Extremfall sogar negative Werte an. In metallischen Systemen wurde auf diese Art eine sehr effektive Kornwachstumshemmung erzielt, so z. B. für Legierungen aus Palladium mit bis zu 20 at% Zirkonium [46] oder Eisen mit bis zu 10 at% Zirkonium [47]. Die kinetische Stabilisierung der Korngröße erfolgt ebenfalls durch Segregation von Fremdatomen (*Solute-Drag*) oder durch Partikel einer Zweitphase (*Zener-Drag*) bzw. Poren (*Pore-Drag*), an denen die Korngrenzen anhaften.

Der wesentliche Unterschied zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilisierung besteht in der Temperaturabhängigkeit der Effekte. Während die Mobilität der Korngrenze dem Arrhenius-Gesetz folgend exponentiell mit der Temperatur ansteigt, wird die Erniedrigung der Korngrenzenergie durch Fremdatome sogar geringfügig größer. Für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem von zwei nichtmischbaren Oxiden sind die kinetischen Stabilisierungsmechanismen von potentiell größerer Bedeutung.

Solute-Drag

Existiert eine attraktive Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und den Korngrenzen einer Matrixphase, wird das Konzentrationsprofil der Fremdatome aufgrund von Segregation an der Korngrenze ein Maximum aufweisen. Im Gleichgewichtszustand ist das Konzentrationsprofil symmetrisch und es wirkt in der Summe keine Kraft auf die Korngrenze. Unterscheiden sich die Diffusionskoeffizienten von Fremdatomen und Matrixatomen, verursacht bereits eine kleine Bewegung der Korngrenzen eine Asymmetrie, die eine rüctreibende Kraft entgegen der Bewegungsrichtung zur Folge hat. Diffundieren die Matrixatome viel schneller als die Fremdatome, kann sich die Korngrenze von der so genannten Fremdatomwolke losreißen und sich mit ihrer intrinsischen Mobilität M_{KG} weiter bewegen.

Eine quantitative Analyse des Solute-Drag wurde von Cahn [48] durchgeführt. Er betrachtet die Bewegung der Korngrenze mit konstanter Geschwindigkeit und geht von einer niedrigen Konzentration von Fremdatomen aus, deren Wechselwirkung mit den Korngrenzen nur eine Funktion des Abstandes sein soll. Die Geschwindigkeit einer Korngrenze v'_{KG} unter dem Einfluß der rüctreibenden Kraft F_S beträgt:

$$v'_{KG} = M_{KG}(F_{KG} - F_S) \quad (2.23)$$

Das Ergebnis der Analyse ist folgender Ausdruck für die durch den Solute-Drag hervorgerufene Kraft F_S :

$$F_S = \frac{\kappa C_\infty v'_{KG}}{1 + \lambda^2 v'^2_{KG}} \quad (2.24)$$

- C_∞ : Konzentration der Fremdatome in unendlicher Entfernung von der Korngrenze (entspricht der Bulkkonzentration)
 κ, λ : vom Profil der Wechselwirkungsenergie und des Diffusionskoeffizienten der Fremdatome abhängige Parameter

Damit muß die Triebkraft folgenden Betrag haben, um die Korngrenze mit v'_{KG} bewegen zu können:

$$\begin{aligned} F_{KG} &= \frac{v'_{KG}}{M_{KG}} + F_S \\ &= \frac{v'_{KG}}{M_{KG}} + \frac{\kappa C_\infty v'_{KG}}{1 + \lambda^2 v'^2_{KG}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Aus Gleichung 2.25 ist ersichtlich, daß der Effekt von F_S von der Größe von v'_{KG} abhängt. Im Fall eines sehr niedrigen Wertes für v'_{KG} , wie er für keramische Materialien wahrscheinlich ist [49], kann der Term $\lambda^2 v'^2_{KG}$ in Gleichung 2.25 vernachlässigt werden. Es folgt ein vereinfachter Ausdruck für die Geschwindigkeit der Korngrenze, die proportional zur Wachstumsrate ist (vgl. Gleichung 2.8):

$$v'_{KG} = \frac{F_{KG}}{1/M_{KG} + \kappa C_\infty} \quad (2.26)$$

Der Parameter κ ist bei attraktiver Wechselwirkung zwischen Fremdatomen und Korngrenzen näherungsweise durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\kappa = \frac{4N_{FA}kT\delta_{KG}Q}{D_{FA}} \quad (2.27)$$

- N_{FA} : Konzentration der Fremdatome pro Einheitsvolumen
 Q : Verteilungskoeffizient (entspricht dem Quotienten der Konzentration der Fremdatome an der Korngrenze und C_∞)
 D_{FA} : Diffusionskoeffizient der Fremdatome über die Korngrenze

Für eine effektive Kornwachstumshemmung durch Solute-Drag muß der Term κC_∞ in Gleichung 2.26 möglichst groß sein. Dies kann erreicht werden durch eine hohe Bulkkonzentration, einen hohen Verteilungskoeffizient oder einen niedrigen Diffusionskoeffizienten der Fremdatome (Gleichung 2.27). Die Wirksamkeit des Solute-Drag nimmt mit steigender Temperatur ab, da der Wert von D_{FA} exponentiell zunimmt. Dieses Verhalten unterscheidet die kinetische Stabilisierung durch den Solute-Drag von der thermodynamischen Stabilisierung.

Zener-Drag

In einer privaten Mitteilung an Smith [50] beschreibt Zener den Effekt von Partikeln einer zweiten Phase auf die Bewegung von Korngrenzen. Die Partikel sollen unbeweglich und in der Matrixphase nicht löslich sein. Trifft eine Korngrenze auf solch ein Partikel, entsteht eine bremsende Kraft, die die Bewegung der Korngrenze lokal zum Erliegen bringt. Der blockierte

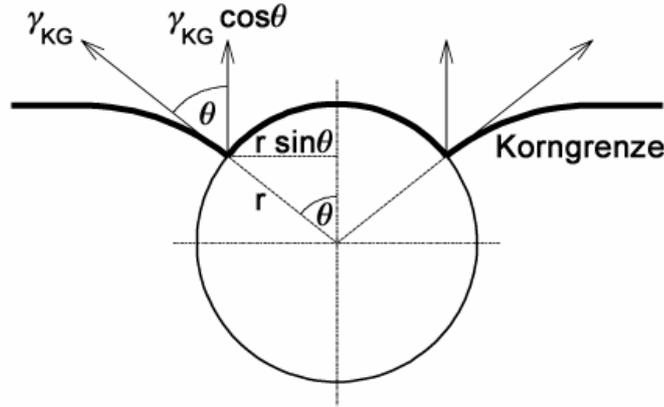


Abbildung 2.4: Geometrische Verhältnisse der Wechselwirkung zwischen Korngrenze und Partikel (Korngrenze bewegt sich von oben nach unten).

Teil der Korngrenze kann sich erst dann von dem Partikel losreißen, wenn die fortschreitende Bewegung der restlichen Korngrenze eine entsprechende Kraft erzeugt hat. Befindet sich die Korngrenze gleichzeitig unter dem Einfluß vieler Partikel, kann das Kornwachstum ganz unterbunden werden. Die geometrischen Verhältnisse zur quantitativen Beschreibung dieses Effekts unter der Annahme von sphärischen Partikeln sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

Für die der Triebkraft für Kornwachstum entgegenwirkende Kraft F_Z erhält man:

$$F_Z = (\gamma_{KG} \cos\theta)(2\pi r \sin\theta) \quad (2.28)$$

Das Maximum von F_Z liegt bei $\theta = 45^\circ$ und beträgt $F_Z^{max} = \pi r \gamma_{KG}$. Je nach Länge der Korngrenze und Anzahldichte der Partikel ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß sich die Korngrenze mit mehreren Partikeln in Kontakt befindet. Die Anzahldichte N_V hängt vom Volumenanteil der Partikel f und deren Radius r ab:

$$N_V = \frac{f}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (2.29)$$

Bei einer statistischen Verteilung der Partikel befindet sich die Korngrenze in Kontakt mit Partikeln, deren Mittelpunkte maximal $+r$ oder $-r$ von der Korngrenze entfernt sind. Folglich ergibt sich für die Anzahl der Partikel N_A pro Einheitsfläche der Korngrenze:

$$N_A = 2r N_V \quad (2.30)$$

Die Summe der kornwachstumshemmenden Kräfte pro Einheitsfläche der Korngrenze beträgt somit:

$$\begin{aligned} \sum F_Z^{max} &= N_A \pi r \gamma_{KG} \\ &= 2\pi r^2 N_V \gamma_{KG} \\ &= \frac{3f \gamma_{KG}}{2r} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die wirksame Triebkraft auf die Einheitsfläche der Korngrenze ist die Differenz von intrinsischer Triebkraft F_{KG} (Gleichung 2.10 und Gleichung 2.11) und $\sum F_Z^{max}$:

$$F_{KG} - \sum F_Z^{max} = \gamma_{KG} \left(\frac{\alpha}{d} - \frac{3f}{2r} \right) \quad (2.32)$$

Das Kornwachstum kommt zum Erliegen, wenn $F_{KG} = F_Z^{max}$. Daraus ergibt sich die maximale Korngröße d_{max} , die bei einem bestimmten Volumenanteil und einer bestimmten Größe der Partikel erreicht werden kann:

$$d_{max} = \frac{2\alpha}{3} \frac{r}{f} \quad (2.33)$$

Aus Gleichung 2.33 folgen einige wichtige Grundsätze für eine effektive Kornwachstumshemmung durch Zener-Drag. Die hemmende Wirkung ist um so stärker, je kleiner die Partikel, die in jedem Fall nicht größer sein dürfen als die Körner der Matrixphase. Eine Erhöhung des Volumenanteils hat die gleiche Wirkung, kann jedoch auch zu unerwünschten Änderungen der Materialeigenschaften führen. Wenn die Partikel in der Lage sind, bei höheren Temperaturen durch Ostwald-Reifung zu wachsen, nimmt auch d_{max} zu. Die Zeitabhängigkeit des Kornwachstums folgt dann der Ostwald-Reifung der Partikel ($\propto t^2$ bei Ratenlimitierung durch Grenzflächenreaktionen, $\propto t^3$ bei Ratenlimitierung durch Diffusion).

Pore-Drag

Keramische Materialien enthalten bis zum Endstadium des Sinterns Porosität, die nur durch einigen Aufwand oder spezielle Sinterverfahren (z. B. Flüssigphasensintern, Spark-Plasma-Sintern) vollständig entfernt werden kann. Sowohl der Anteil als auch die Art der Porosität ändert sich ständig ausgehend vom Grünkörper bis zum fertigen Sinterprodukt. Für die Zustände mit hohen Anteilen an kontinuierlicher Porosität, wie sie während des Anfangs- und Zwischenstadiums auftreten, existieren nur wenige analytische Beschreibungen. Im Endstadium hingegen liegen kleine, isolierte Poren an Korngrenzen vor. Somit ist es möglich, das Verhalten einer einzelnen Pore zu analysieren und das Ergebnis als repräsentativ für alle anderen Poren zu betrachten.

Immobilie Poren Die Wechselwirkung von immobilien Poren mit Korngrenzen kann analog dem Zener-Drag beschrieben werden, wenn die isolierten Poren als Partikel einer Fremdphase betrachtet werden. Ist r der Porenradius und P der Volumenanteil der Porosität, erhält man für den durch immobile Poren verursachten Pore-Drag:

$$d_{max} = \frac{2\alpha}{3} \frac{r}{P} \quad (2.34)$$

So lange normales Kornwachstum vorliegt, sollten Poren in keramischen Materialien jedoch mobil sein, d. h. sich mit der Korngrenze bewegen. Erst wenn abnormales Kornwachstum eintritt, lösen sich die Korngrenzen von den Poren und lassen diese im Inneren des Korn zurück. Dort sind sie zwar immobil, haben aber keine wachstumshemmende Wirkung. Der theoretisch mögliche Einfluß von immobilien Poren ist daher für die Praxis nicht relevant.

Mobile Poren Eine Pore ist im Gegensatz zu einem Partikel ein weiches Objekt, das sich unter dem Einfluß einer sich bewegenden Korngrenze verformen läßt. Eine zunächst sphärische Pore wird derart verzerrt, daß die konkave Krümmung der in Bezug auf die Bewegungsrichtung vorderen Oberfläche kleiner wird. Im Gegenzug wird die konkave Krümmung der hinteren Oberfläche größer und es entsteht eine Differenz im chemischen Potential zwischen Vorder- und Rückseite der Pore. Es erfolgt ein Materietransport durch Oberflächendiffusion, Gitterdiffusion oder Gasphasentransport, der die Pore in Richtung der sich bewegenden Korngrenze wandern läßt.

Die Geschwindigkeit der Pore v_P läßt sich analog dem Ausdruck für die Geschwindigkeit der Korngrenze formulieren:

$$v_P = M_P F_P \quad (2.35)$$

M_P : Mobilität der Poren

F_P : Triebkraft für die Bewegung der Poren

Eine Analyse von M_P für die drei genannten Mechanismen des Materietransports ergibt für Oberflächendiffusion $M_P \propto r^{-4}$ und für Gitterdiffusion bzw. Gasphasentransport $M_P \propto r^{-3}$.

Der Pore-Drag bleibt so lange aktiv, bis die Korngrenze sich von den Poren losreißt. Die Bedingung hierfür lautet:

$$\begin{aligned} v_P &< v_{KG} \\ M_P F_P &< M_{KG} F \end{aligned} \quad (2.36)$$

F : effektive Triebkraft für die Bewegung der Korngrenzen

Die effektive Triebkraft entspricht der Summe von intrinsischer Triebkraft der Korngrenze und der rücktreibenden Kraft, die von N_P Poren entlang der Korngrenze ausgeübt wird. Somit gilt folgende Beziehung für die Separation von Poren und Korngrenzen:

$$\begin{aligned} M_P F_P &< M_{KG}(F_{KG} - N_P F_P) \\ F_{KG} &> N_P F_P + \frac{M_P F_P}{M_{KG}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Die Korngrenze ist um so stärker an die Poren gebunden, je mehr Poren vorhanden sind, je höher die Triebkraft für die Bewegung der Poren und deren Mobilität und je niedriger die Mobilität der Korngrenze.

Bleibt die Korngrenze an den Poren haften, bewegen sich Korngrenze und Poren mit der gleichen Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned} M_P F_P &= M_{KG}(F_{KG} - N_P F_P) \\ F_{KG} &= N_P F_P + \frac{M_P F_P}{M_{KG}} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Die Geschwindigkeit der Korngrenze unter dem Einfluß von mobilen Poren läßt sich unter Berücksichtigung von $v_P = M_P F_P = v_{KG}$ wie folgt angeben:

$$v_{KG} = F_{KG} \frac{M_P M_{KG}}{N_P M_{KG} + M_P} \quad (2.39)$$

Für Gleichung 2.39 lassen sich zwei wichtige Grenzfälle konstruieren. Die Bewegung der Korngrenze wird im Fall von $N_P M_{KG} \gg M_P$ von den Poren kontrolliert:

$$v_{KG} = F_{KG} \frac{M_P}{N_P} \quad (2.40)$$

Im umgekehrten Fall, wenn $N_P M_{KG} \ll M_P$, bewegt sich die Korngrenze mit ihrer intrinsischen Geschwindigkeit:

$$v_{KG} = M_{KG} F_{KG} \quad (2.41)$$

Sehr kleine Poren mit einer hohen Mobilität sind damit zwar in der Lage, eine Korngrenze an sich zu binden, können die Korngrenzbewegung jedoch nicht effektiv bremsen. Mit zunehmender Porengröße verringert sich zwar die Mobilität, gleichzeitig steigt aber auch die Gefahr, daß sich die Korngrenze von den Poren löst. Es muß also eine optimale Porengröße gefunden werden, um einen maximalen Effekt des Pore-Drags durch mobile Poren zu erreichen.

2.4 Das binäre System Sm_2O_3 -MgO

Für die Wahl des binären Systems Sm_2O_3 -MgO unter dem Aspekt der Hochtemperaturstabilität sprechen verschiedene Gründe. Zum einen erfüllt dieses System eine wichtige Voraussetzung, die eine Verbesserung der Hochtemperaturstabilität durch Bildung entsprechender Nanokomposite erwarten läßt. Darüber hinaus haben beide Metalloxide oberflächenchemische Eigenschaften, die relevant sind für Anwendungen aus dem Bereich der heterogenen Katalyse, bei denen hohe spezifische Oberflächen auch bei zum Teil hohen Einsatztemperaturen erwünscht sind.

Die wichtigste Eigenschaft des Systems läßt sich aus dem in Abbildung 2.5 gezeigten Phasendiagramm ablesen. Es zeigt eine vollständige Nichtmischbarkeit der Komponenten im festen Zustand über den gesamten Zusammensetzungsbereich. Erst bei Temperaturen ab ca. 1850 °C ist eine Randlöslichkeit von MgO in Sm_2O_3 zu erkennen. Eine Reduzierung der Anzahl der Kontaktpunkte pro Einheitsvolumen, die nach Gleichung 2.21 einen niedrigeren atomaren Fluß während der Sinterprozesse bewirkt, ist somit durch Zugabe der Zweitphase möglich. Weiterhin kann von der Zweitphase bei entsprechender geometrischer Anordnung eine Kornwachstumshemmung durch Zener-Drags erwartet werden. Andere Seltenerdoxide, im einzelnen Gadolinium und Dysprosium [51] sowie Praseodym und Neodym [52], bilden mit MgO analoge Phasendiagramme, was dem hier untersuchten System einen gewissen Modellcharakter für diese Reihe verleiht.

Besondere Bedeutung in der heterogenen Katalyse hat Sm_2O_3 in einer Zeit erlangt, als ausgelöst durch die Arbeit von Keller und Bashin [53] intensiv nach geeigneten Katalysatoren für die oxidative Kopplung von Methan zu C_2 -Spezies (siehe z. B. [54, 55, 56, 57]) gesucht wurde. Von einer ganzen Reihe von Metalloxiden zeigt es die höchste Selektivität und Aktivität (Abbildung 2.6) und wurde infolge dessen sehr genau untersucht. Auch MgO ist prinzipiell

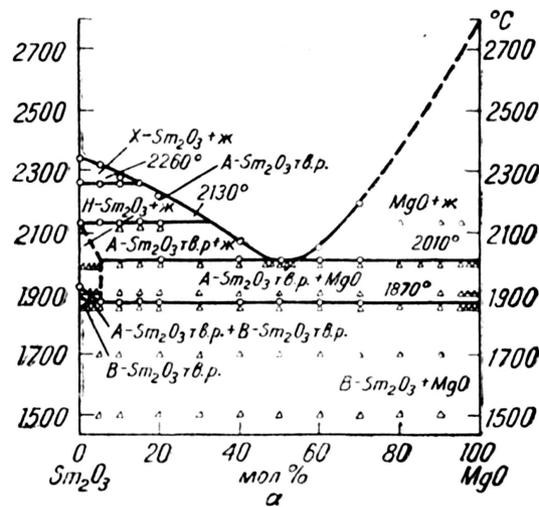


Abbildung 2.5: Phasendiagramm des binären Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ [51].

in der Lage, die extrem stabilen C-H-Bindungen von Methan zu aktivieren [58]. Einer der effektivsten Katalysatoren für die o. g. Reaktion entsteht, wenn MgO zusätzlich mit Lithium dotiert wird [59, 60].

Ebenso wurden verschiedene Eigenschaften des Systems $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ hinsichtlich der oxidativen Kopplung von Methan untersucht, so z. B. die Mechanismen der Aktivierung von Methan und Sauerstoff [62, 63]. Durch die Imprägnierung von MgO mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Sm_2O_3 kann im Vergleich zu reinem MgO eine deutlich höhere spezifische Oberfläche nach der Calcinierung bei 700°C erzielt werden [64]. Eine Verbesserung der katalytischen Aktivität wird dadurch jedoch nicht bewirkt. Im Gegensatz dazu zeigt Sm -promotiertes MgO , das aus Mischungen der jeweiligen Acetate synthetisiert wurde, sehr wohl eine höhere Aktivität und Selektivität [65].

Eine grundlegende Eigenschaft von Metalloxiden, die auch im Zusammenhang mit der oxidativen Kopplung von Methan große Bedeutung hat, ist die Basizität der Oberfläche. Bei relativ hohen Temperaturen im Bereich von $700\text{--}900^\circ\text{C}$, die für die Kopplungsreaktionen erforderlich sind, müssen basische Zentren in ausreichender Anzahl und Stärke zur Verfügung stehen.

Die Kristallstrukturen und verschiedene Syntheseverfahren für Sm_2O_3 und MgO sowie weitere katalytische Eigenschaften sind in den beiden folgenden Abschnitten zusammengefasst.

2.4.1 Sm_2O_3

Die Sesquioxide der Seltenerdelemente mit der allgemeinen Stöchiometrie SE_2O_3 können in fünf verschiedenen Modifikationen auftreten, die als C-, B-, A-, H- und X-Typ bezeichnet werden. Die kubische Niedertemperaturphase des C-Typs kristallisiert isostrukturell zum Mineral Bixbyit ($(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$) mit Raumgruppe Ia-3. Die Struktur läßt sich am einfachsten mit Hilfe von Elementarzellen des CaF_2 -Typs beschreiben, die entlang einer Raumdiagonalen je zwei Anionenleerstellen aufweisen. Acht dieser Zellen bilden die kubische Elementarzelle von Bixbyit, wobei die Leerstellenpaare entlang der vier möglichen Raumdiagonalen orientiert sind.

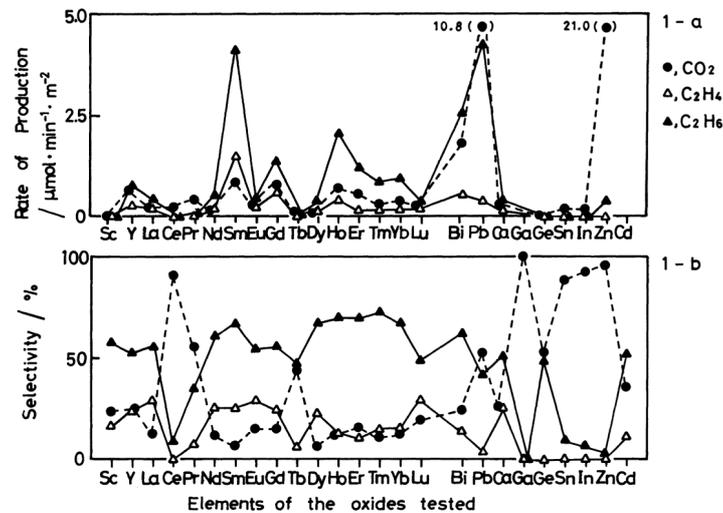


Abbildung 2.6: Aktivität und Selektivität verschiedener Metalloxide für die oxidative Koppelung von Methan [61].

Trotz dieser anschaulichen Ableitung der Struktur von Bixbyit besteht keine topologische Beziehung zur Struktur von CaF_2 . Während die Anionen die Koordinationszahl 4 beibehalten, sind die Kationen von stark verzerrten Oktaedern mit Koordinationszahl 6 umgeben. Mit steigenden Temperaturen erfolgt zunächst eine rekonstruktive Phasenumwandlung erster Ordnung in den monoklinen B-Typ mit Raumgruppe $C12/m1$. Einige Kationen sind jetzt siebenfach koordiniert, während andere Kationen weiterhin von verzerrten Oktaedern umgeben sind. Die Anordnung der Kationen entspricht fast einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Durch eine displazive Phasenumwandlung zweiter Ordnung entsteht aus dem B-Typ durch kleine Verschiebungen des Anionenuntergitters der trigonale A-Typ mit Raumgruppe $P-3m1$. Alle Kationen befinden sich hier in hexagonal dichtester Anordnung und sind siebenfach koordiniert. Bei Annäherung an die Schmelztemperatur können schließlich der hexagonale H-Typ sowie der kubische X-Typ gebildet werden.

Verschiedene Untersuchungen, deren Ergebnisse von Warsaw und Roy [66] zusammengefaßt und im wesentlichen bestätigt wurden, zeigen, daß das Auftreten von Strukturen des C-, B- und A-Typs von den Ionenradien der Seltenerdelemente abhängt. Die Sesquioxide der größten Ionen (La, Ce, Pr und Nd) zeigen hauptsächlich die Struktur des A-Typs, während die kleinsten Ionen (Y, Ho, Er, Tm, Yb und Lu) nur als C-Typ existieren. Die Ionen von mittlerer Größe bilden sowohl den C-Typ als auch den B-Typ. Der Reinheitsgrad der Sesquioxide in Bezug auf andere Seltenerdelemente hat großen Einfluß auf die Strukturbildung, so daß abweichend von o. g. Einteilung auch von anderen Strukturtypen berichtet wird.

Im Fall von Sm_2O_3 finden sich wie auch für Pm_2O_3 , Eu_2O_3 und Gd_2O_3 alle fünf Modifikationen [67]. Der C-Typ wandelt bei Temperaturen zwischen 850°C und 1200°C in den monoklinen B-Typ um [66, 68, 69, 70, 71]. Es folgen die Phasenumwandlungen in den A-Typ bei ca. 1900°C , den H-Typ bei ca. 2100°C und den X-Typ bei ca. 2250°C , bevor schließlich bei ca. 2350°C der Übergang in die Schmelze stattfindet.

Während Roth und Schneider [69] alle Phasenumwandlungen als irreversibel einstufen und den C-Typ als metastabile Niedertemperaturphase bezeichnen, kommen Warsaw und Roy

Tabelle 2.3: Strukturdaten des C-Typs von Sm_2O_3 (**fett** gedruckte Angaben kennzeichnen spezielle Lagen der Raumgruppe), ICSD^a 40475.

Kristallsystem		kubisch				
Raumgruppe		Ia-3 (#206)				
Gitterkonstante		$a = 10,92 \text{ \AA}$				
Formeleinheiten pro EZ ^b		16				
Besetzung	Zähligkeit	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzungszahl
			x	y	z	
Sm^{3+}	8	b	0,25	0,25	0,25	1/6
Sm^{3+}	24	d	-0,0324	0	0,25	1/2
O^{2-}	48	e	0,391	0,1516	0,3734	1

^aInorganic Crystal Structure Database

^bElementarzelle

[66] und andere zu dem Ergebnis, daß die Phasenumwandlungen in allen Fällen reversibel sind. Die Unterschiede werden auf verschiedene Versuchsbedingungen zurückgeführt, die eine Ausbildung der Gleichgewichtsphasen aus kinetischen Gründen verhindern können.

In der Literatur wird im wesentlichen über den C-Typ und B-Typ berichtet, da diese in reiner oder gemischter Form das Ergebnis verschiedener Syntheseverfahren sind und bei Temperaturen unterhalb weiterer Phasenumwandlungen eingesetzt werden. Auch in dieser Arbeit werden ausschließlich die beiden genannten Typen behandelt, deren Strukturdaten in Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 in der Form dargestellt sind, wie sie auch später für die Rietveld-Analysen Verwendung finden.

Die kommerzielle Darstellung von Seltenerdelementen erfolgt über einen mehrstufigen Prozeß, der unter anderem die Extraktion einzelner Elemente aus einer Mischung von gelösten Seltenerdinitraten beinhaltet [72]. Das mag ein Grund dafür sein, daß anorganisches Samariumnitrat neben verschiedenen organischen Salzen als Edukt für die gezielte Synthese von Sm_2O_3 dient. So läßt sich Samariumacetat-Tetrahydrat ($\text{Sm}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) durch Calcinieren in stehender Luftatmosphäre nach der Bildung verschiedener Zwischenprodukte, darunter das Oxycarbonat $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, bei 675°C schließlich in Sm_2O_3 überführen [73].

Ein ähnliches Zersetzungsverhalten zeigt Samariumcitrat-Hydrat ($\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot n \text{H}_2\text{O}$) sowohl unter Sauerstoff [74] als auch Stickstoff [75]. Auch hier ist nach mehreren Dehydratisierungsprozessen zunächst $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ zu beobachten, bevor daraus zwischen 467°C und 737°C Sm_2O_3 entsteht [75].

Ein direkter Vergleich der Produkte der thermischen Zersetzung von Samariumnitrat-Hexahydrat ($\text{Sm}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Samariumoxalat-Decahydrat ($\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) an Luft ergab, daß die Wahl der Edukte Auswirkungen auf die Partikelmorphologie von Sm_2O_3 hat [76]. Während aus dem Nitrat bei 520°C eher große, plättchenförmige Partikel entstehen, werden durch die Zersetzung des Oxalats bei 645°C kleinere, aber dafür stärker agglomerierte Partikel gebildet. Als stabiles Zwischenprodukt wird bei der Zersetzung des organischen Salzes wiederum $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ beobachtet. Weitere organische Precursoren für Sm_2O_3 und deren Zersetzungsverhalten finden sich in einem Übersichtsartikel von Hussein [77].

Die gezielte Synthese von Sm_2O_3 in Form von nanoskaligen Pulvern wurde mit Hilfe eines Hydrolyseverfahrens erreicht, bei dem einer wäßrigen Lösung von Samariumnitrat Harnstoff

Tabelle 2.4: Strukturdaten des B-Typs von Sm₂O₃ (**fett** gedruckte Angaben kennzeichnen spezielle Lagen und Winkel der Raumgruppe), ICSD 202903.

Kristallsystem	monoklin					
Raumgruppe	C12/m1 (#12)					
Gitterkonstanten	$a = 14,1975 \text{ \AA}$ $b = 3,6273 \text{ \AA}$ $c = 8,8561 \text{ \AA}$					
Winkel	$\alpha = \mathbf{90^\circ}$ $\beta = 99,986^\circ$ $\gamma = \mathbf{90^\circ}$					
Formeleinheiten pro EZ	6					
Besetzung	Zähligkeit	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzungszahl
			x	y	z	
Sm ³⁺	4	i	0,13463	0,5	0,49003	1/2
Sm ³⁺	4	i	0,18996	0,5	0,13782	1/2
Sm ³⁺	4	i	0,46627	0,5	0,18794	1/2
O ²⁻	4	i	0,1289	0	0,2864	1/2
O ²⁻	4	i	0,3250	0,5	0,0265	1/2
O ²⁻	4	i	0,2984	0,5	0,3738	1/2
O ²⁻	4	i	0,4741	0	0,3438	1/2
O ²⁻	2	b	0	1/2	0	1/4

(CO(NH₂)₂) zugesetzt wird [78]. Es entstehen Hydroxylanionen, was unmittelbar die Fällung von partikulärem Samariumhydroxid (Sm(OH)₃) zur Folge hat, welches anschließend ab Temperaturen von 450 °C zu Sm₂O₃ calciniert werden kann. Die Größe der sphärischen Partikel läßt sich dabei über die Hydrolysebedingungen in einem Bereich von 40–120 nm variieren.

Die Synthese von Sm₂O₃ aus der Gasphase ist weniger verbreitet als Verfahren aus der wäßrigen Phase. Durch einfaches Verdampfen von metallischem Samarium wurden verschiedene pulverförmige Träger mit Clustern aus Sm₂O₃ belegt [79]. Leider wurde nur die katalytische Aktivität für die oxidative Kopplung von Methan getestet, ohne weiter auf Morphologie und Struktur der Proben einzugehen.

Eine weitere Methode nutzt ein Wasserstoffplasma, um ausgehend von metallischem Samarium zunächst Nanopartikel aus Samariumhydrid (Sm₃H₇) zu erzeugen, die anschließend unter milden oxidierenden Bedingungen passiviert werden [80]. Dies ermöglicht eine kontrollierte Temperaturbehandlung der Nanopartikel in Luft, die zur Bildung von Sm₂O₃ führt.

Weiterhin finden sich in der Literatur Verfahren, die verschiedene Aspekte der Flüssig- und Gasphasensynthesen kombinieren. So wurde beispielsweise eine wäßrige Lösung aus Samariumnitrat zerstäubt und in der Flamme eines induktiv gekoppelten Argonplasma zu oxidischen Nanopartikeln umgesetzt [81].

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Spraypyrolyse wird ein flüssiger Precursor durch verschiedene athermische Prozesse in einen feinen Nebel überführt und anschließend in einem Gasstrom thermisch zersetzt (siehe Kapitel 2.5, S. 31 ff.). Dieses Verfahren wurde bereits erfolgreich angewendet, um sowohl Sm₂O₃ als auch Sm₂O₃-MgO in Form von Hohlkugeln mit einer nanokristallinen Mikrostruktur zu synthetisieren [21].

Mögliche Anwendungen von Sm₂O₃ ergeben sich neben dem hohen Schmelzpunkt und den magnetischen Eigenschaften [82, 83] vor allem aus den oberflächenchemischen Eigenschaften. Insbesondere der kubische C-Typ weist nach entsprechender Vorbehandlung ein unterstöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff auf, was eine hohe Elektronendichte an der Oberfläche

zur Folge hat [83]. Demnach kann Sm_2O_3 als Elektronendonator bzw. als Lewis-Base agieren und hat darüber hinaus gute Redoxeigenschaften. Beides spielt bei der selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise der oxidativen Kopplung von Methan eine wichtige Rolle [84]. Die kubische Phase zeigt im Vergleich zur monoklinen Phase den doppelten Umsatz an Methan und eine sechs- bis achtfach höhere Rate bei der Bildung von C_2 -Kohlenwasserstoffen [85].

Sm_2O_3 wird nicht nur als Katalysator selbst, sondern auch als Trägermaterial und Promotor eingesetzt. Als katalytisch aktives Material wurde es für die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten [86], die Zersetzung von Isopropanol zu Aceton [73] und die Veresterung von Phthalsäureanhydrid mit 2-Ethylhexanol zu Dioctylphthalat [78] untersucht. Beispiele für die Anwendung als Trägermaterial sind Rhodium auf Sm_2O_3 für die Synthese von C_2 -Oxigenaten [87] und Palladium auf reinem Sm_2O_3 sowie auf Mischungen von Sm_2O_3 und CeO_2 für die Dampfreformierung von Methan zu Synthesegas [88]. Als Promotor findet Sm_2O_3 im System $\text{Ru-Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ zur Synthese von Ammoniak [89] ebenso Verwendung wie in Sm-dotiertem Ceroxid als Elektrolyt- oder Anodenmaterial für Brennstoffzellen [90].

Unter dem Aspekt der heterogenen Hochtemperaturkatalyse und den damit verbundenen Alterungserscheinungen ist die interessanteste Reaktion jedoch die oxidative Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen. Nachdem die Seltenerdoxide im allgemeinen und speziell Sm_2O_3 als potentielle Katalysatoren erkannt waren [61, 91], folgte eine Vielzahl von Untersuchungen unterschiedlicher Aspekte des komplexen Systems der oxidativen Kopplung von Methan an Sm_2O_3 .

Zentraler Punkt ist dabei die Adsorption und Aktivierung des schwach sauren Methans auf der stark basischen Katalysatoroberfläche. Dieser Vorgang setzt voraus, daß die Oberfläche des Katalysators zuvor bei hohen Temperaturen von CO_2 - und OH -Gruppen befreit wurde, da diese bei normalen Umgebungsbedingungen die basischen bzw. sauren Plätze besetzen [92]. Eine kinetische Studie kommt zu dem Ergebnis, daß Methan und Sauerstoff aus der Gasphase zunächst getrennt voneinander auf Sm_2O_3 adsorbiert werden und anschließend durch den Übertrag eines Protons an den molekularen Sauerstoff ein Methylradikal gebildet wird [93]. Sauerstoff aus der Gasphase wird jedoch nicht nur auf Sm_2O_3 adsorbiert, sondern ersetzt auch mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit Gittersauerstoff, was zur Bildung von aktiven Sauerstoffspezies an der Oberfläche führt [94]. Entsprechend konnte gezeigt werden, daß Gittersauerstoff zwar aktiv ist für die Umsetzung von Methan zu Methylradikalen, sich diese Aktivität jedoch durch die dissoziative Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase deutlich steigern läßt [63, 95]. Sind die aktivierten Sauerstoffspezies verbraucht, erfolgt deren Regeneration erst nach dem Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in die Oberfläche von Sm_2O_3 [96]. Als aktive Sauerstoffspezies werden im Falle von nicht reduzierbaren Metalloxiden auf Seltenerdbasis O_2^- oder O_2^{2-} vorgeschlagen, die sich vermutlich aus flüchtigem O_3^{2-} an der Oberfläche bilden, das durch eine reversible Redoxkopplung von O_2 mit einem O^{2-} des Kristallgitters entsteht [97].

Nach der Bildung der Methylradikale stellt sich die Frage nach dem weiteren Reaktionsverlauf, der entweder die selektive Bildung der gewünschten Produkte oder die unselektive Totaloxidation der Zwischenprodukte bzw. bereits gebildeter Produkte zur Folge hat. Die Vielzahl möglicher Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche wie auch in der Gasphase ergeben dabei ein sehr komplexes System, in dem kleine Änderungen einzelner Reaktionsraten deutliche Auswirkungen auf die Produktverteilung hervorrufen können [98]. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen findet auf der Katalysatoroberfläche nicht nur die Bildung von Methylradikalen statt, sondern zu 60 % auch die weitere Oxidation zu CO_x [99]. Die bevorzugten

Tabelle 2.5: Strukturdaten von MgO, Mineralname Periklas (**fett** gedruckte Angaben kennzeichnen spezielle Lagen der Raumgruppe), ICSD 52026.

Kristallsystem	kubisch					
Raumgruppe	Fm-3m (#225)					
Gitterkonstante	$a = 4,214 \text{ \AA}$					
Formeleinheiten pro EZ	4					
Besetzung	Zähligkeit	Wyckoff-Symbol	Atomkoordinaten			Besetzungszahl
			x	y	z	
Mg ²⁺	4	a	0	0	0	1/48
O ²⁻	4	b	0,5	0,5	0,5	1/48

Produkte der oxidativen Kopplung von Methan (Ethan und Ethylen) haben eine höhere Reaktivität auf der Oberfläche von Sm₂O₃ als Methan und limitieren damit die Selektivität der Oxidation [100, 101, 102]. Gleiches gilt für Methylradikale, die zwar mit anderen Sauerstoffspezies als Methan, dafür aber schneller reagieren und somit für Kopplungsreaktionen verloren sind [103]. Die Bildung von CO_x läßt sich durch den Einsatz von unterstöchiometrischem Sm₂O_{3-γ} zwar deutlich reduzieren, jedoch läßt sich dieser Zustand bei stationären Betriebsbedingungen praktisch nicht aufrechterhalten [104].

Durch die Verwendung unterschiedlicher Promotoren und Trägermaterialien wurde versucht, die katalytischen Eigenschaften von Sm₂O₃ weiter zu verbessern. Die Promotierung mit 20 mol% Lithium führt je nach verwendetem Lithiumsalz zu erhöhtem Umsatz von Methan und stärkerer C₂-Selektivität [105]. Weitere Beispiele sind die Promotierung von Sm₂O₃ mit Natriumpyrophosphat (Na₄P₂O₇) [106], Natrium [101] und verschiedenen Erdalkalifluoriden [107].

Strukturelle Änderungen von Sm₂O₃ auf γ-Al₂O₃ als Folge von Wechselwirkungen mit dem Substrat ergeben eine modifizierte Säure-Base-Stärke der Sm-O-Paare, was wiederum Auswirkungen auf die katalytische Aktivität nach sich zieht [108]. Wie für Bi₂O₃-P₂O₅-K₂O gezeigt wurde, kann im umgekehrten Fall Sm₂O₃ auch als aktiver Träger dienen [109].

2.4.2 MgO

Magnesiumoxid mit der Stöchiometrie MgO kristallisiert ausschließlich in einer kubischen Struktur des NaCl-Typs mit Raumgruppe Fm-3m. Der Schmelzpunkt des entsprechenden als Periklas bezeichneten Minerals liegt mit 2800 °C deutlich höher als der von Sm₂O₃. Die für die späteren Rietveld-Analysen relevanten Strukturdaten von Periklas sind in Tabelle 2.5 aufgelistet. Die Atome der Elementarzelle befinden sich ausschließlich auf speziellen Lagen, die die höchste Punktsymmetrie der Raumgruppe Fm-3m aufweisen.

Die mengenmäßig bedeutendste kommerzielle Darstellung von MgO erfolgt durch die Fällung von Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) aus Meerwasser bzw. Magnesiumchloridlauge und anschließende Calcinierung [110]. Der Großteil des so erzeugten MgO wird für die materialintensive Herstellung von feuerfesten Produkten verwendet. Weitere großtechnische Anwendung mit vergleichsweise niedrigen Anforderungen an den Reinheitsgrad findet MgO als elektrischer Isolator für Kabel und Heizelemente, als Bestandteil von Baustoffen sowie als Trägermaterial in der Dünge- und Futtermittelindustrie.

Die Synthese als Feinchemikalie erfordert hingegen reinere Ausgangssubstanzen, häufig anorganische oder organische Salze aber auch metallisches Magnesium. Am einfachsten gestaltet sich die direkte thermische Zersetzung der Magnesiumsalze an Luft, z. B. des Hydroxids [111] sowie des Acetats, Nitrats und des Carbonats [112, 113], oder die Verbrennung von Magnesiumband [113, 114]. Eine detaillierte Untersuchung von Magnesiumcitrat-Tetradecahydrat ($\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$) [115] ergab ein ähnliches thermisches Zersetzungsverhalten an Luft wie es für Samariumcitrat-Hydrat unter Sauerstoff [74] und Stickstoff [75] beobachtet wurde. Nach mehreren Dehydratisierungsprozessen und der Bildung von MgCO_3 entsteht bei 465°C schließlich MgO .

Als Beispiele für Methoden zur Herstellung von MgO mit hohen spezifischen Oberflächen werden von Spoto *et al.* [116] die Zersetzung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ unter Vakuum, die Ausfällung aus flüssigen Lösungen im Autoklaven mit anschließender Bildung eines Aerogels durch Trocknung bei überkritischen Bedingungen [117, 118, 119] sowie die chemische Gasphasensynthese (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) genannt. Bei Synthesen aus der Flüssigphase werden häufig Sol-Gel-Reaktionen von Magnesiumalkoxiden, z. B. Magnesiummethoxid ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) [117, 119] und Magnesiumethoxid ($\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) [120], genutzt, um Einfluß auf die Pulvermorphologie zu nehmen.

Aus dem Bereich der Gasphasenverfahren werden außerdem ein als *Evaporative Decomposition of Solutions (EDS)* bezeichneter und mit der Spraypyrolyse identischer Prozeß [121] und die Flammenspraypyrolyse [122] eingesetzt, bei denen fein zerstäubte Magnesiumsalzlösungen in einem Reaktionsofen bzw. einer Propan/Sauerstoff-Flamme thermisch zu MgO zersetzt werden.

Das stark hygroskopische Verhalten von MgO läßt sich zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche nutzen, indem durch Rehydratisierung von MgO zunächst $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gebildet und anschließend wieder zu MgO dehydratisiert wird [112, 123, 124]. Eine ganze Reihe von Faktoren bestimmt dabei die Eigenschaften des modifizierten MgO [110], das z. B. eine ausgeprägte Mikroporosität aufweisen kann [125].

In der Oberflächenforschung gilt MgO als Prototyp für Metalloxide mit kubischer Struktur und ist dementsprechend intensiv untersucht worden [116]. Die Oberflächeneigenschaften sind bestimmt von Kationen des Typs $\text{Mg}_{\text{LC}}^{2+}$ und Anionen des Typs $\text{O}_{\text{LC}}^{2-}$, die niedriger koordiniert sind (*Low Coordination, LC*) als Kationen auf einem idealen Gitterplatz mit Koordinationszahl sechs. Der Maximalwert von LC beträgt fünf und wird nur auf $\{100\}$ Oberflächen erreicht, während die Koordinationszahl an Kanten und Stufen lediglich vier und an Ecken sogar nur drei beträgt [114, 116]. Je kleiner LC, desto höher ist die Elektronendichte an den exponierten $\text{O}_{\text{LC}}^{2-}$ und damit die Basizität [126]. Anzahl und Art der LC-Spezies hängen dabei von der Morphologie der Oberfläche ab. Beispielsweise ergibt die Herstellung von MgO ausgehend von verschiedenen Precursoren Pulverproben mit unterschiedlicher Partikelmorphologie und spezifischer Oberfläche, was Auswirkungen auf Stärke und Anzahl der basischen Zentren hat [112]. Ein Vergleich von polyedrischen MgO -Partikeln mit einer Größe von 4 nm und hexagonalen MgO -Plättchen mit einer Länge von 100 nm und einer Dicke von 10 nm offenbart eine höhere Oberflächenreaktivität der polyedrischen Partikel aufgrund der höheren Anzahldichte von Ecken ($\text{LC} = 3$) und Kanten ($\text{LC} = 4$) im Vergleich zur ausgedehnten Oberfläche der Plättchen ($\text{LC} = 5$) [127]. Der direkte Nachweis einer höheren $\text{O}_{\text{3C}}^{2-}$ -Konzentration auf Sol-Gel- MgO mit rauher Oberfläche und unregelmäßiger Morphologie im Vergleich zu CVD- MgO mit rein kubischer Morphologie war mit Hilfe von Photolumineszenzspektroskopie möglich [126].

Die durch die hohe Dichte der ungepaarten Elektronen (*Dangling Bonds*) verursachte freie Oberflächenenthalpie wird in Gegenwart der Umgebungsatmosphäre durch chemisorptive Bindungen von H_2O (dissoziativ in Form eines Hydroxylanions und eines Protons) und CO_2 reduziert. Soll die Reaktivität der Oberfläche für katalytische Reaktionen genutzt werden, muß sie von diesen Adsorbaten gereinigt und dadurch aktiviert werden. Dazu ist eine Vorbehandlung bei hohen Temperaturen nötig, die zusätzlich durch ein Vakuum unterstützt werden kann. Entsprechend der Stärke ihrer Wechselwirkung werden zunächst schwächer gebundene und mit steigender Temperatur auch stärker gebundene Moleküle entfernt. Die Aktivität von MgO durchläuft dabei ein Maximum, dessen Temperatur von der zu katalysierenden Reaktion abhängt [128, 129, 130, 131]. Die Aktivität läßt sich nicht beliebig steigern, da die freie Enthalpie bei hohen Aktivierungstemperaturen Rekonstruktionen der Oberfläche zur Folge hat, was Anzahl und Art der basischen Zentren ändert. Die komplette Entfernung von H_2O und CO_2 von der MgO-Oberfläche gelingt unter Vakuum bei Temperaturen von 873 K [132].

Weitere Defekte von MgO, die bei der oxidativen Kopplung von Methan eine wichtige Rolle spielen, sind oberflächliche und oberflächennahe Sauerstoffleerstellen unterschiedlicher Ladung. Es handelt sich dabei um Farbzentren die je nach Ladung als F-Zentren ($\text{V}_{\text{O}}^{\times}$), F^+ -Zentren ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$) und F^{2+} -Zentren ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) bezeichnet werden. Während sich nur die paramagnetischen F^+ -Zentren durch Elektronenspinresonanz (ESR) nachweisen lassen [133], gelingt eine genaue Unterscheidung von oberflächlichen F-Zentren, Aggregaten von F-Zentren und oberflächennahen F-Zentren mit Hilfe von hochaufgelöster Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (*high resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS*) [134]. Es zeigt sich, daß die intrinsischen Defekte des F-Typs nur bei Temperaturen zwischen 1200 K und 1400 K gebildet werden. Es besteht eine eindeutige Korrelation der Konzentration der F-Zentren mit der Reaktionsrate der oxidativen Kopplung von Methan. Durch die Promotierung mit Lithium, die zu einem der effektivsten Katalysatoren für die oxidative Kopplung von Methan führt [59, 60], läßt sich die Konzentration der F-Zentren und damit die Reaktionsrate im Vergleich zu reinem MgO deutlich steigern. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine Untersuchung des Einflusses der Sinteratmosphäre auf die Basizität von reinem MgO im Vergleich zu mit Calcium und Natrium verunreinigtem MgO [135]. Inerte Sinteratmosphären ergeben bei 900 K eine höhere Basizität als sauerstoffhaltige Sinteratmosphären. Dieses Verhalten wird mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen erklärt, was eine Aktivierung von Sauerstoff aus der Gasphase zu O^- -Spezies ermöglicht, die positiven Einfluß auf die oxidative Kopplung von Methan haben. Darüber hinaus zeigen die mit Alkali- und Erdalkalimetallen verunreinigten Proben bei allen Sinteratmosphären vermehrt starke und sehr starke basische Zentren bei insgesamt höherer Basizität.

2.5 Spraypyrolyse

Aerosolprozesse zur Herstellung von Partikeln aus der Gasphase können prinzipiell in zwei Kategorien eingeteilt werden, für die die Bezeichnungen *gas-to-particle conversion* und *droplet-to-particle conversion* bzw. *liquid-to-particle conversion* eingeführt wurden [136, 137].

Bei Methoden der ersten Kategorie werden geeignete Precursoren durch Verdampfung in die Gasphase überführt, aus der anschließend durch physikalische oder chemische *built-up* Prozesse die Abscheidung von Partikeln erfolgt. Als prominente Beispiele seien die Inertgaskondensation (*inert gas condensation, IGC*) und die chemische Gasphasensynthese (*chemical vapor synthesis, CVS*) genannt. Details zu diesen und weiteren Beispielen der Nanopartikel-

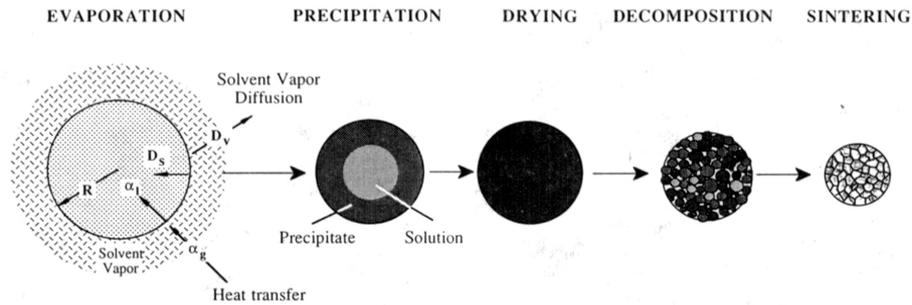


Abbildung 2.7: Stadien der Spraypyrolyse [141].

synthese aus der Gasphase finden sich in zahlreichen Übersichtsartikeln und darin genannten Referenzen (siehe z. B. [9, 10, 11, 12]).

Den Methoden der zweiten Kategorie ist die Erzeugung eines Aerosols aus einem flüssigen Precursor gemeinsam, dessen Tropfen im weiteren Verlauf der Synthese durch verschiedene *break-down* Prozesse zu Partikeln umgesetzt werden. Sind diese Prozesse rein physikalischer Natur, spricht man im allgemeinen von Sprühtrocknung (siehe z. B. [138, 139, 140]). Dieses Verfahren ist in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie in der Lebensmittelverarbeitung weit verbreitet und dient der Verbesserung von wichtigen prozeßtechnischen Pulvereigenschaften wie z. B. der Fließ- und Verdichtungsfähigkeit. Durch Verwendung von reaktiven Precursoren sowie Erhöhung der Temperatur lassen sich nach der Trocknung chemische Reaktionen auslösen, die zur Bildung hauptsächlich oxidischer aber auch metallischer Partikel sowie komplexer Komposite genutzt werden können. Für diese Art von Aerosolprozeß hat sich der Begriff Spraypyrolyse etabliert, auch wenn die eigentliche Definition von Pyrolyse nicht alle möglichen Synthesereaktionen umfasst. Eine allgemeinere, jedoch weniger häufig zu findende Bezeichnung lautet *Aerosol Decomposition* [9], weitere zum Teil prozeßspezifischere Synonyme können einer Nomenklatur von Messing *et al.* [141] entnommen werden.

Allen Varianten der Spraypyrolyse gemeinsam ist das folgende allgemeine Prozeßschema. Der flüssige Precursor wird in kleine Tröpfchen zerteilt und in einem inerten oder reaktiven Trägergas dispergiert. Das so entstandene Aerosol wird anschließend durch einen Reaktor mit einer beheizten Reaktionszone geleitet und somit einem definierten Temperatur-Zeit-Profil ausgesetzt. In den einzelnen Tropfen laufen abhängig von der Art des Precursors und der Temperatur sowie der Verweilzeit in der Reaktionszone der Reihe nach verschiedene Prozesse ab (Abbildung 2.7). An der Tropfenoberfläche setzt zunächst die Verdampfung des Lösungsmittels ein, wodurch die Konzentration der gelösten Substanzen bis zu einem kritischen Wert ansteigt. Aus der übersättigten Lösung fällt ein Präzipitat aus, das im weiteren Verlauf vollständig getrocknet wird. Bis zu diesem Stadium entspricht das Verfahren der o. g. Sprühtrocknung. Im Anschluß an die Trocknung beginnt die Thermolyse, die unterschiedliche thermisch aktivierte Reaktionen umfassen kann. Die resultierenden Partikel sind direkt nach Abschluß der Thermolyse in sich noch sehr reaktiv und können mit Hilfe ausreichend hoher Temperaturen *in-situ* in verschiedene Sinterstadien bis hin zum Einkristall überführt werden.

Der Anwendungserfolg der Methode sowohl im Labor als auch in industriellem Maßstab beruht auf den Vorteilen der naßchemischen Präparation der Precursoren in Kombination mit der Umsetzung in Form eines Aerosols. Dadurch stehen eine nahezu unbegrenzte Anzahl von

Precursoren unterschiedlichster und genau kontrollierbarer Zusammensetzung zur Verfügung, deren Stöchiometrie zumindest auf der Längenskala der als Mikroreaktoren agierenden Tröpfchen bis hin zum fertigen Produkt erhalten bleibt. Damit steht ein kontinuierlicher Prozeß zur Verfügung, der bei vergleichsweise niedrigen Betriebskosten hohe Produktionsraten erzielt. Durch geringe Modifikationen ist ebenso die direkte Abscheidung partikulärer Schichten auf heißen Substraten möglich (siehe z. B. [142, 143]); diese Thematik soll hier jedoch nicht eingehender behandelt werden.

Der Aufbau einer entsprechenden Anlage zur Herstellung von Pulvern besteht im wesentlichen aus einem Modul zur Erzeugung des Aersols, einem Gasfluß- und Druckregelsystem, einem Reaktor und einer Sammeleinrichtung für das Endprodukt. Dabei ist die Anzahl der Prozeßparameter trotz des auf den ersten Blick einfachen Verfahrens enorm. Zentraler Punkt ist die Kontrolle der Partikelmorphologie, die entscheidenden Einfluß auf die Pulvereigenschaften hat. Es können sowohl Voll- als auch Hohlkugeln entstehen, die unterschiedliche Mikro- und Mesopositäten aufweisen und unter extremen Bedingungen zu Bruchstücken zerbersten. Eine stichwortartige Übersicht verschiedener Faktoren, die die Morphologie und Kristallinität der Partikel bestimmen, wurde von Che *et al.* erstellt [144].

Die Erarbeitung von Richtlinien zur Prozeßführung ist Gegenstand vieler theoretischer und experimenteller Arbeiten. Charlesworth und Marshall [145] entwickelten ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Verdampfung des Lösungsmittels von einem Tropfen mit gelöstem Feststoff, überprüften es anhand experimenteller Daten und erstellten ein Flußdiagramm, das qualitativ das Entstehen verschiedener Partikelmorphologien beschreibt. Leong berücksichtigte zusätzlich das Kristallisationsverhalten, um einkristalline oder polykristalline Partikel vorhersagen zu können [146, 147]. Die Schrumpfung der Tropfen während der Verdampfung fand Eingang in das Modell von Jayanthi *et al.* [148], mit dem dimensionslose radiale Konzentrationsverteilungen des gelösten Feststoffes berechnet wurden. Die Morphologie wurde anhand des Konzentrationsgradienten bei Erreichen einer kritischen Übersättigung an der Partikeloberfläche und einem Perkulationskriterium bestimmt. Die Veränderung von Tropfendurchmesser und -temperatur sowie der Konzentration bis zum Beginn der homogenen Keimbildung wurde von Xiong und Kodas [149] als Funktion der Reaktorkoordinate modelliert. Die beiden Ansätze von Jayanthi *et al.* und Xiong und Kodas wurden schließlich von Lenggoro *et al.* [150] zu einer umfassenden theoretischen Abhandlung der Spraypyrolyse vereint. Alle bisher genannten Modelle sind Kontinuumsbetrachtungen, die für Reaktorbedingungen mit Knudsenzahlen kleiner 10^{-3} gelten. Für sehr kleine Tröpfchen oder niedrige Drücke kann die Größe der Tröpfchen bzw. Partikel jedoch im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle liegen, was deutlich größere Knudsenzahlen zur Folge hat. Auf Basis der kinetischen Gastheorie berechneten Eslamian *et al.* [151] Korrekturen für den Übergangsbereich, d. h. Knudsenzahlen zwischen 0,1 und 10. Weiterhin wurden die Auswirkungen des Kelvin Effekts auf den Dampfdruck des Lösungsmittels berücksichtigt, der für Tröpfchen größer als $1\ \mu\text{m}$ nicht signifikant ist. Eine Verfeinerung des Modells von Lenggoro *et al.* wurde kürzlich von Widiyastuti *et al.* [152] veröffentlicht. Neben der Einführung einer polydispersen Größenverteilung der Tröpfchen wurde auch die Zersetzung des Precursors einbezogen und eine Korrektur des finalen Partikeldurchmessers aufgrund der Oxidbildung erarbeitet.

Die wesentlichen Ergebnisse der zitierten Arbeiten werden in den folgenden Abschnitten für die verschiedenen Stadien der Spraypyrolyse diskutiert. Zuvor wird auf die wichtigsten Aspekte bezüglich des Precursors und der Art der Aerosolherstellung eingegangen.

Precursoren

Prinzipiell kommen für die Spraypyrolyse alle Flüssigkeiten in Frage, deren Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung für die Erzeugung eines Aerosols geeignet sind. Für die Sprühtrocknung werden anorganische partikuläre Sole bzw. kolloidale Suspensionen verwendet, die zwar nach der Trocknung *in-situ* oder *ex-situ* durch Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen neue Phasen ausbilden können, jedoch keine chemische Reaktivität im Sinne der Spraypyrolyse aufweisen. Hierfür werden am häufigsten wäßrige Lösungen von Metallsalzen benutzt, die für nahezu jedes Kation verfügbar sind und eine einfache und sichere Handhabung bei geringen Kosten bieten. Bei der Auswahl geeigneter Salze spielt das Löslichkeitsprodukt eine entscheidende Rolle, da die Ausbeute des Prozesses durch den Feststoffgehalt der Lösung bestimmt wird. Gleichzeitig müssen mögliche Verunreinigungen durch das jeweilige Säureanion berücksichtigt werden, dessen Zersetzungs- oder Reaktionsprodukte gerade bei der Verwendung von Chloriden, aber auch bei Nitraten, Acetaten und Sulfaten negative Effekte auf das Produkt haben können.

Insbesondere für die Herstellung komplexer Mischoxide mit hohen Anforderungen an die räumliche Homogenität der Stöchiometrie sind die Möglichkeiten der Sol-Gel-Chemie von größter Bedeutung (siehe z. B. [153, 154, 155]). Durch die Gelierung von z. B. Alkoxiden oder Carboxylaten können stabile Kationenmischungen auf molekularer Ebene erzeugt werden [156]. Die häufig beobachtete Problematik der Phasentrennung während Trocknung, Thermolyse und Oxidbildung aufgrund unterschiedlicher Mobilitäten und thermischer Stabilitäten der Kationenkomplexe wird durch die kurzen Raum- und Zeitskalen der Spraypyrolyse entschärft [157].

Organische und alkoholische Lösungen metallorganischer Verbindungen sind teurer und aus Sicherheitsgründen aufwendiger in der Handhabung, eröffnen durch ihre spezielle Chemie jedoch weitere Möglichkeiten zur Synthese von nichtoxidischen Keramiken.

Für die Morphologie der Partikel wichtige Parameter sind die Sättigungskonzentration des Feststoffs (ES) und dessen zur Fällung benötigte kritische Übersättigung (CSS). In Abbildung 2.8 sind zwei Szenarien dargestellt, die zu den beiden grundlegenden Morphologien von spraypyrolysierten Pulvern führen. Dabei ist die Konzentrationsverteilung entlang des Tröpfchenradius zum Zeitpunkt des Erreichens von CSS an der Oberfläche entscheidend. Nur wenn der Wert im gesamten Tropfen über ES liegt, findet die Ausfällung im gesamten Volumen und damit die Bildung einer Vollkugel statt, andernfalls entstehen die häufig beobachteten Hohlkugeln. Dieses Szenario wird durch einen hohen Wert von ES und eine große Differenz zwischen CSS und ES bei gleichzeitig hoher Anfangskonzentration C_0 favorisiert. Der Wert von ES kann sich mit steigender Temperatur je nach Precursor stark ändern, d. h. aus einer bei Raumtemperatur nahezu gesättigten Lösung, für die Vollkugeln zu erwarten wären, können durch Fällung bei hohen Temperaturen trotzdem Hohlkugeln entstehen.

Nach der Fällung spielen mechanische und thermische Eigenschaften des Präzipitats eine wichtige Rolle für die weitere Entwicklung der Morphologie.

Erzeugung des Aerosols

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, bestimmen Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung einer Flüssigkeit deren Zerstäubungsfähigkeit und entsprechend muß eine geeignete Methode gewählt werden. In der Praxis kommen mechanische (*vibrating orifice*, *spinning disk*, *splash plate nozzle*), pneumatische (*pressure atomizer*, *two-fluid atomizer*), auf Ultra-

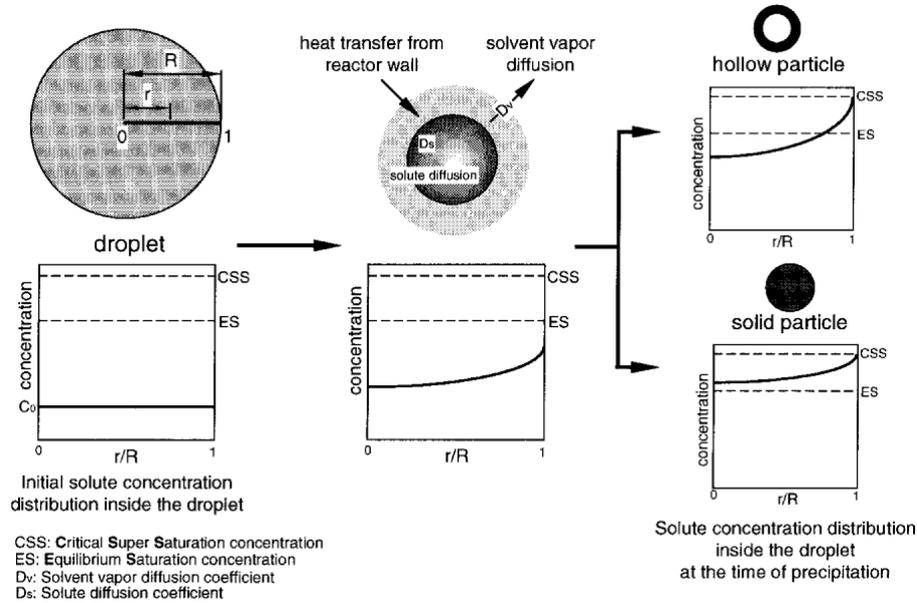


Abbildung 2.8: Änderung der Konzentration des gelösten Stoffes innerhalb eines Tröpfchens entlang der Reaktorkoordinate [150].

schall basierende sowie elektrostatische Verfahren zum Einsatz. Sie unterscheiden sich in der erzielbaren Zerstäubungsrate, der Tröpfchengröße und deren Verteilung, der daraus resultierenden Anzahldichte sowie der Tröpfchengeschwindigkeit. Kleine Tröpfchengrößen können mit Ultraschalltechniken und insbesondere elektrostatischen Verfahren erreicht werden, die jedoch niedrige Zerstäubungsraten aufweisen und somit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses einschränken. Auf der anderen Seite haben kleine Tröpfchengrößen und hohe Zerstäubungsraten zwangsläufig hohe Anzahldichten zur Folge, wodurch es zur Koagulation kommen kann und die Größenverteilung entsprechend negativ beeinflusst wird.

Die Tröpfchengeschwindigkeit kann für Aufheizrate und Verweilzeit der Tröpfchen entscheidend sein und dadurch die Partikelmorphologie beeinflussen. Bei den herkömmlichen Zerstäubungsmethoden, bei denen die Flüssigkeit eine Düse passiert, bestimmt die Strömungsgeschwindigkeit sowohl Größe als auch Geschwindigkeit der Tröpfchen. Die Ultraschallzerstäubung bietet den Vorteil einer unabhängigen Kontrolle von Größe und Anzahldichte bei konstant niedriger Geschwindigkeit der Tröpfchen [158]. Die Größe wird dabei von der Anregungsfrequenz bestimmt, während die Dichte durch den Gasfluß kontrolliert wird, der die Tröpfchen vom Ort der Entstehung zur Reaktionszone transportiert. Eine einfache Beziehung zur Abschätzung des durch Ultraschall erzeugten Tröpfchendurchmessers d stammt von Lang [159]:

$$d = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

σ : Oberflächenspannung (dyne/cm)

ρ : Dichte (g/mL)

f : Anregungsfrequenz (Hz)

Diese Gleichung läßt zwar die generellen Abhängigkeiten erkennen, beinhaltet jedoch weder Viskosität und Volumenstrom der beaufschlagten Flüssigkeit noch die Intensität des Ultraschalls. Eine detaillierte Abhandlung der Ultraschallzerstäubung unter Einbeziehung dieser und weiterer Parameter wurde von Rajan und Pandit [158] veröffentlicht. Die Zugabe von Tensiden oder die Verwendung von Lösungsmitteln mit niedriger Oberflächenspannung ist die einfachste Möglichkeit zur Verringerung von d , da die Anregungsfrequenz f bei Verwendung von piezoelektrischen Membranen eine nur geringfügig veränderbare Größe ist.

Verdampfung des Lösungsmittels und Fällung der festen Phase

Beim Eintritt in die Reaktionszone sind die Tröpfchen durch ihre Größe bzw. deren Verteilung, Anzahldichte und Feststoffkonzentration charakterisiert. Zusammen mit den Eigenschaften der Reaktionszone, im einzelnen Temperatur und Temperaturprofil, Durchflußmenge und Luftfeuchtigkeit, ergeben sich die Bedingungen für Verdampfung und Fällung der festen Phase.

Größe und Größenverteilung Große Tröpfchen schrumpfen langsamer als kleine, was mit einem kleineren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erklären ist. Entsprechend langsamer steigt auch die mittlere Feststoffkonzentration und die Fällung setzt erst nach langen Verweilzeiten ein. Folglich muß die Länge der Reaktionszone so ausgelegt sein, daß die Fällung und auch alle weiteren Reaktionen gewährleistet sind. Kleine Tröpfchen erreichen vergleichsweise schnell die kritische Übersättigung an der Oberfläche, bevor ein allzu großer Konzentrationsgradient entstanden ist. Aus kleinen Tröpfchen entstehen daher bevorzugt Vollkugeln, während große Tröpfchen zur Bildung von Hohlkugeln neigen. Dies kann bei breiten Größenverteilungen zu einer Mischung verschiedener Morphologien führen.

Anzahldichte Eine hohe Anzahldichte verringert die Verdampfungsrate, da insgesamt ein größeres Reservoir an Feuchtigkeit der Trocknungskapazität des Reaktors gegenüber steht. Dadurch baut sich ein geringerer Konzentrationsgradient innerhalb des Tropfens auf und die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Vollkugeln steigt. Ist die Anzahldichte sehr hoch, können die Tröpfchen im Extremfall die Reaktionszone passieren, ohne daß eine Fällung stattfindet. Außerdem steigt mit der Anzahldichte der Tröpfchen auch die Wahrscheinlichkeit für Koaleszenz, was nicht nur die mittlere Größe der resultierenden Partikel erhöht, sondern auch inhomogene Größenverteilungen hervorrufen kann.

Feststoffkonzentration Mit steigender Anfangskonzentration des Feststoffes beginnt die Fällung bereits nach kürzeren Verweilzeiten, da die kritische Übersättigung schnell erreicht wird. Demnach liegen zum Zeitpunkt der Fällung um so größere Tröpfchen vor, je höher die Anfangskonzentration ist. Trotzdem wird die Bildung von Vollkugeln durch eine hohe Anfangskonzentration bevorzugt, da die Feststoffkonzentration auch im Zentrum des Tröpfchens näher an der Gleichgewichtskonzentration liegt. Eine Anfangskonzentration, die der Gleichgewichtskonzentration entspricht oder knapp darunter liegt, führt fast unabhängig von anderen Prozeßparametern zu Vollkugeln, falls heterogene Keimbildung in der Lösung verhindert werden kann.

Temperatur und Temperaturprofil Die Ausbildung des Konzentrationsgradienten innerhalb der Tröpfchen wird von der Differenz zwischen Verdampfungsrate des Lösungsmittels und Diffusionsrate des gelösten Stoffes verursacht. Hohe Temperaturen wirken sich stärker auf die Verdampfungs- als auf die Diffusionsrate aus und führen somit zu höheren Konzentrationsgradienten. Entsprechend wird die kritische Übersättigung bereits nach kurzen Verweilzeiten erreicht. Hohe Temperaturen haben also tendenziell die Bildung von Hohlkugeln zur Folge. Ein Reaktorprofil mit moderat ansteigender Temperatur läßt die Tröpfchen langsamer schrumpfen und verlängert die Verweilzeit bis zum Beginn der Fällung. Die Konzentrationsverteilung in den Tröpfchen bleibt homogener und die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Vollkugeln steigt. Die Tröpfchengröße zum Zeitpunkt der Fällung und damit die Partikelgröße werden von der Temperatur oder unterschiedlichen Temperaturprofilen nur wenig beeinflusst.

Durchflußmenge Die Durchflußmenge des Trägergases bestimmt zusammen mit dem Temperaturprofil der Reaktionszone die Verweilzeit der Tröpfchen. Unter der Annahme eines idealen Gases und unter Berücksichtigung einer Korrektur für die Änderung des Gehalts an Lösungsmitteldampf im Gasstrom gilt:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{0,06\pi R^2}{Q} \left(\frac{T_0}{T_g} \right) \left(\frac{1 - y_w}{1 - y_w^0} \right) \quad (2.43)$$

- t : Verweilzeit
- x : Reaktorkoordinate
- R : Radius des Reaktionszone
- Q : Durchflußmenge des Trägergases
- T_0 : Temperatur des Trägergases am Reaktoreinlass $x = 0$
- T_g : Temperatur des Trägergases an der Stelle x
- y_w^0 : Molfraktion des Lösungsmitteldampfes im Trägergas am Reaktoreinlass $x = 0$
- y_w : Molfraktion des Lösungsmitteldampfes im Trägergas an der Stelle x

Der Kehrwert von Gleichung 2.43 liefert einen Ausdruck für die axiale Geschwindigkeit der Tröpfchen. Eine große Durchflußmenge bedeutet also eine hohe Geschwindigkeit, wodurch die Tröpfchen eine hohe Heizrate erfahren. Dies begünstigt die Entstehung eines Konzentrationsprofils für die Bildung von Hohlkugeln.

Luftfeuchtigkeit Eine hohe anfängliche Luftfeuchtigkeit in der Reaktionszone bedeutet einen niedrigen Gradienten zwischen Tröpfchenoberfläche und der umgebenden Atmosphäre. Die Verdampfungsrate ist folglich klein und die Verweilzeit bis zur Fällung steigt. Die Folgen für die Morphologie der Partikel sind die gleichen wie die einer niedrigeren Temperatur, jedoch mit weniger starker Wirkung.

Trocknung des Partikels

Sobald sich eine geschlossene Präzipitatschicht um die Tröpfchen gebildet hat, muß der verbleibende Lösungsmitteldampf zunächst durch diese Barriere hindurch diffundieren, bevor er in die umgebende Gasphase übertreten kann. Der zusätzliche Widerstand bewirkt ein Absinken der Verdampfungsrate und damit des Massetransports. Gleichzeitig ändert sich die

Wärmeübertragung nur wenig. Dadurch kommt es zu einem schnellen Anstieg der Partikeltemperatur bis die Temperatur des Trägergases erreicht ist. Steigt die Löslichkeit des Feststoffs mit der Temperatur, kann das bereits gebildete Präzipitat zum Teil wieder in Lösung gehen.

Auch dieses Stadium der Spraypyrolyse hat Auswirkungen auf die Morphologie, die sich im wesentlichen aus der Beschaffenheit des Präzipitats und der Temperatur ergeben. Durch das Verdampfen der Restfeuchtigkeit und den verringerten Massetransport baut sich innerhalb der Partikel ein Druck auf, dessen Betrag von der Temperatur abhängt. Ist das Präzipitat schlecht verformbar, aber mit einer hohen offenen Porosität versehen, kann der Druck leicht entweichen und die Morphologie ändert sich nicht mehr. Bei einer geringeren Porosität entscheidet die Höhe des Drucks, ob die Morphologie erhalten bleibt. Bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels können die Partikel dem Druck entweder standhalten oder an lokalen Schwachstellen, verursacht durch z. B. inhomogene Schalendicken, aufbrechen. Hohe Temperaturen führen im Extremfall dazu, daß die Partikel regelrecht zerbersten und das Endprodukt aus verschiedenen großen Fragmenten besteht. Weist das Präzipitat hingegen thermoplastisches Verhalten auf, kann der Lösungsmitteldampf die Partikel aufblähen und den Hohlkugelcharakter verstärken. Durch das Aufblähen kann sich die Permeabilität des Präzipitats erhöhen und der Lösungsmitteldampf entweichen. Ist dies nicht der Fall, führt das Abkühlen der im Inneren der Partikel eingeschlossenen Gase zu einem Kollabieren der Hohlkugeln. Ähnliche Effekte wie eben beschrieben treten auf, wenn das Präzipitat schmilzt, bevor die Thermolyse einsetzt, und dadurch eine Verformbarkeit erreicht.

Thermolyse und Sintern

Nachdem die grundlegende Morphologie der Partikel durch die vorangegangenen Schritte vorbestimmt ist, bilden sich während der Thermolyse die gewünschten Phasen aus den Precursoren und dem je nach Prozeß reaktiven Trägergas. Die Zersetzungsreaktionen sind oftmals exothermer Natur und können beim Einsatz von Precursoren mit organischen Bestandteilen große Mengen Gase freisetzen. Folglich kann sich auch in diesem Stadium die Morphologie noch weiterentwickeln, zum einen durch den Massenverlust und zum anderen durch den Anstieg des Drucks im Inneren der Partikel. Das Ausbrennen von organischen Bestandteilen hat beispielsweise Einfluß auf die Art und den Anteil der Porosität, während schlagartig freigesetzte Zersetzungsgase die Partikel aufschäumen oder zerbrechen können.

Durch die Zufuhr weiterer thermischer Energie durch den Reaktor oder die exotherme Zersetzung werden Sinterprozesse aktiviert, die zu einer Verdichtung der Partikel und Kornwachstum führen. Die Sinterprozesse sind dabei auf die einzelnen Partikel beschränkt, interpartikuläre Sinterhalsbildung findet aufgrund kurzer Kontaktzeiten und niedriger Adhäsionskoeffizienten nicht statt. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Spraypyrolyse bis zu dem gewünschten Sinterstadium durchzuführen, um die Vorteile des Prozesses maximal zu nutzen. Für eine individuelle Kontrolle aller angesprochenen Einzelschritte ist eine variable Prozeßführung nötig, die durch den Einsatz ausreichend langer Mehrzonenöfen erreicht werden kann. Nur dadurch lassen sich die verschiedenen Stadien der Spraypyrolyse, die auf sehr unterschiedlichen Zeit- und Temperaturskalen ablaufen, voneinander trennen.

Kapitel 3

Experimentelle Durchführung und Analytik

3.1 Synthese

Die Anlage zur Spraypyrolyse der pulverförmigen Proben läßt sich systematisch unterteilen in ein System zur Vernebelung des Precursors, einen Reaktor zur Pyrolyse des Precursornebels, eine Vorrichtung zur Abscheidung der Partikel und ein System zur Regelung von Gasfluß und Druck innerhalb der Anlage.

Vernebelung des Precursors Die Vernebelung geschieht in einem geschlossenen Glasgefäß, das über diverse Anschlüsse verfügt, um das Synthesegas ein- und auszuleiten und die Precursorlösung zuzugeben. An das Glasgefäß ist ein Ultraschallgenerator (Dr. Hielscher UM20-1.6, Teltow) angeflanscht, dessen aktive Membran von einer Mikrodosierpumpe (Micro Mechatronic Technologies MDSP3f, Singen) tropfenweise mit der Precursorlösung beaufschlagt wird. Der aufsteigende Precursornebel wird von dem eingeleiteten Synthesegas in Richtung des Reaktors transportiert.

Reaktor Der Reaktor besteht aus einem Widerstandsofen (Thermal Technology, Bayreuth), der ein Aluminiumoxidrohr (Friatec Degussit AL23, Mannheim) mit einem Innendurchmesser von 20 mm beheizt. Die Temperatur im Zentrum der Reaktionszone entlang der Reaktorkoordinate ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Das Temperaturprofil wurde bei Bedingungen gemessen, wie sie auch während der Synthese herrschen, allerdings ohne den Gasstrom mit einem Precursor zu beladen. Bei der Solltemperatur von 800 °C werden auf einer Strecke von knapp 30 cm Temperaturen von über 700 °C erreicht.

Abscheidung der Partikel Der Gasstrom passiert nach der Reaktionszone einen Papierfilter (Sartorius, Göttingen), auf dem die Partikel abgeschieden werden. Es bildet sich im Verlaufe der Synthese ein Filterkuchen, der nach Beendigung des Experiments leicht zu entfernen ist.

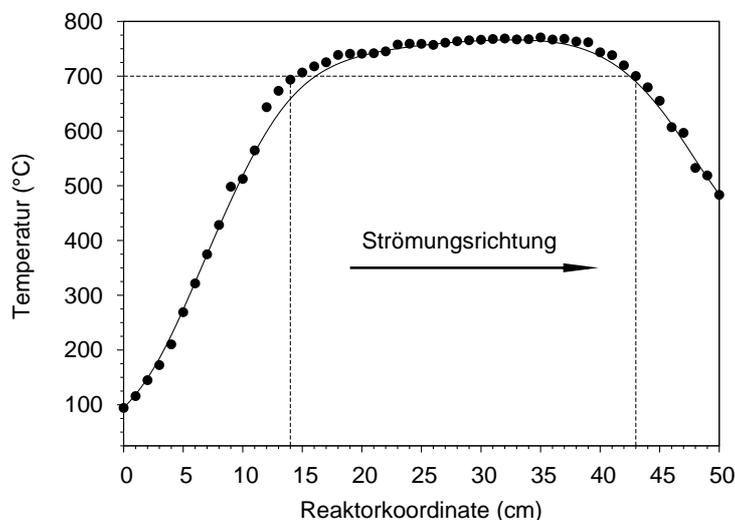


Abbildung 3.1: Temperaturprofil im Zentrum der Reaktionszone bei einem Gasstrom von 5 sLm (Standardliter pro Minute) O_2 und einem Druck von 0,95 bar. Die Solltemperatur beträgt 800 °C.

Gasfluß- und Druckregelsystem Ein Massenflußregler (MKS Instruments 1179A, Wilmington, Massachusetts, USA) erzeugt einen konstanten Gasstrom von 5 sLm* O_2 , der in das Glasgefäß eingeleitet und von einer Drehschieberpumpe (Leybold Sogevac SV 65, Bourg-lès-Valence, Frankreich) durch die Reaktionszone und den Papierfilter gesaugt wird. Die Pumpleistung wird durch ein direkt der Drehschieberpumpe vorgeschaltetes automatisches Ventil (MKS Instruments 248A, Wilmington, Massachusetts, USA) in Verbindung mit einem Druckmesser (MKS Instruments 722A, Wilmington, Massachusetts, USA) reguliert, um einen konstanten Druck von 0,95 bar im System einzustellen. Alle Regelaufgaben werden zentral von einem Controller (MKS Instruments 647B, Wilmington, Massachusetts, USA) ausgeführt.

Herstellung der Precursoren Es wird eine Citratmethode eingesetzt, wie sie in verschiedenen Varianten in der Literatur beschrieben ist [160, 161, 162]. Das Ziel dieser Methode ist es, in einer wäßrigen Lösung verschiedener Metallsalze eine homogene Verteilung der Kationen zu stabilisieren, indem ein Komplexbildner, hier Citronensäure, zugegeben wird. Es entsteht ein Carboxylat-Netzwerk, das im Idealfall eine räumliche Verteilung der Kationen aufweist, wie sie zuvor in der Lösung vorlag.

Es werden insgesamt acht Precursorlösungen hergestellt, die sich im Verhältnis von Samarium zu Magnesium unterscheiden, ansonsten aber bei identischen Bedingungen spraypyrolysiert werden. Die Synthesevorschrift ist im folgenden stichwortartig beschrieben:

- Äquivalente Mengen von Samariumnitrat[†] und Magnesiumnitrat[‡] zur Herstellung von 10 g Metalloxid werden im Verhältnis der gewünschten Probenzusammensetzung in ca. 500 mL deionisiertem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei einer Temperatur von 90 °C 15 min lang gerührt.

*Standardliter pro Minute

[†] $Sm(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$, Alfa Aesar, 99,9%, Ward Hill, Massachusetts, USA

[‡] $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, Merck, p.a., Darmstadt

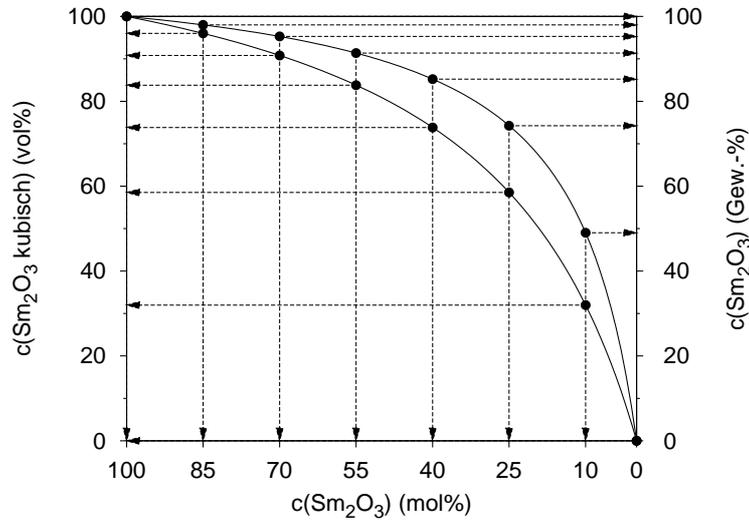


Abbildung 3.2: Probenzusammensetzungen, dargestellt auf verschiedenen Skalen. Für Sm_2O_3 wird die Dichte der kubischen Phase zugrunde gelegt ($M(\text{Sm}_2\text{O}_3) = 348,7182 \text{ g/mol}$, $M(\text{MgO}) = 40,3044 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{kub. Sm}_2\text{O}_3) = 7,31 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{MgO}) = 3,576 \text{ g/cm}^3$).

- Pro 1 mol Metallkationen werden 1,5 mol Citronensäure* zugegeben. Die Lösung wird bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h lang gerührt.
- Durch Zugabe von Ammoniumhydroxid[†] wird die Lösung auf einen pH-Wert von 7 eingestellt.
- Abschließend wird die Lösung mit deionisiertem Wasser so weit verdünnt, bis bezogen auf die Masse der angestrebten Metalloxide eine Feststoffkonzentration von 1,75 Gew.-% erreicht ist.

Die frischen Precursorlösungen werden jeweils direkt nach der Herstellung bei den o. g. genannten Bedingungen spraypyrolysiert.

Die molaren Zusammensetzungen der synthetisierten Proben sind gleichmäßig abgestuft von reinem Sm_2O_3 über sechs verschiedene Metalloxidmischungen bis hin zu reinem MgO (Abbildung 3.2). Die großen Unterschiede zwischen den Molmassen und Dichten der beiden Metalloxide führen zu stark nichtlinearen Beziehungen bei der Umrechnung der Probenzusammensetzungen in Massen- oder Volumenprozent. Auf diesen Skalen ist die Verteilung der Probenzusammensetzungen entsprechend samariumlastig, was im Hinblick auf die Untersuchung des Kornwachstumsverhaltens von Sm_2O_3 unter dem Einfluß von MgO von Vorteil ist.

Die im folgenden ausschließlich benutzten Probenbezeichnungen sind angelehnt an die molaren Anteile der Metalloxide. So bezeichnet beispielsweise Probe $\text{Sm}55\text{Mg}45$ die Mischung aus 55 mol% Sm_2O_3 und 45 mol% MgO .

* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck, p.a., Darmstadt

[†] $\geq 25 \text{ } \%$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, Roth, p.a., Karlsruhe

3.2 Chemische und thermoanalytische Untersuchungen

3.2.1 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur Verifizierung des Kationenverhältnisses von Samarium und Magnesium wird die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES*) angewendet. Die Messungen werden mit einer Perkin Elmer Optima 3000 Anlage (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) durchgeführt.

Zur Vorbereitung auf die ICP-OES werden die Proben in Salpetersäure gelöst und im Verhältnis von 1:100 mit Wasser verdünnt.

3.2.2 Heißgasextraktion

Die Heißgasextraktion dient der Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts und wird an einem LECO TC-436 Instrument (LECO, St. Joseph, Michigan, USA) durchgeführt.

Ein Graphittiegel wird zunächst durch resistives Aufheizen unter fließendem Helium entgast. Anschließend wird die Probe zusammen mit Zuschlägen (Ni, Sn) in den Tiegel gegeben. Bei erneutem Aufheizen unter fließendem Helium reagiert der frei werdende Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO. Nach einer Aufoxidierung wird die entsprechende Menge CO₂ anhand der charakteristischen Absorption von Infrarotstrahlung quantitativ bestimmt. Das CO₂ wird aus dem Gasstrom entfernt, bevor Stickstoff mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert wird.

3.2.3 Verbrennungsanalyse

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts werden Verbrennungsanalysen mit einem LECO C-200 Instrument (LECO, St. Joseph, Michigan, USA) durchgeführt.

Die Proben kommen zusammen mit Zuschlägen (Fe, W) in einen Keramiktiegel, der in die geschlossene Verbrennungskammer eines Hochfrequenz-Induktionsofen transferiert wird. Nachdem die Verbrennungskammer mit Sauerstoff gespült ist, werden bei weiterhin fließendem Sauerstoff die elektrisch leitenden Bestandteile der Probe bzw. der Zuschläge durch das Hochfrequenzfeld erhitzt. Es bilden sich die Verbrennungsprodukte CO₂ und CO, wobei letzteres anschließend aufoxidiert wird. Der gesamte Kohlenstoffgehalt wird schließlich mit Hilfe des gebildeten CO₂ durch die charakteristische Absorption von Infrarotstrahlung quantitativ bestimmt.

3.2.4 Simultane Thermoanalyse

Das System für die simultane Thermoanalyse (STA) besteht aus einem Gerät des Typs Netzsch STA 429 (Netzsch, Selb) zur Durchführung von Thermogravimetrie (TG) und differentieller Thermoanalyse (DTA), an das ein Massenspektrometer (Balzers QMA 400, Bingen) zur Reaktionsgasanalyse (*evolved gas analysis, EGA*) gekoppelt ist.

Für die Messung werden die Proben in einen Platintiegel eingewogen.

3.2.5 Temperaturprogrammierte Desorption

Die temperaturprogrammierte Desorption wird mit einem Thermo Electron TPD/R/O 1100 Gerät (Thermo Electron, Rodano, Italien) gemessen.

Die Probe wird in einen Quarzglas-Reaktor eingewogen, der mit einem Widerstandsofen beheizt werden kann. Das gesamte System arbeitet im Durchfluß bei Umgebungsdruck. Durch die Vorbehandlung mit einem definierten Temperatur- und Gasflußprogramm wird die Oberfläche der Probe zunächst konditioniert und mit dem Sondenmolekül belegt, dessen Desorptionsverhalten anschließend bei konstanter Heizrate bestimmt werden soll. Die Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktionen der Probe werden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor aufgezeichnet, der auf Differenzen in der Zusammensetzung des Gasstroms vor und nach dem Reaktor anspricht. Die tatsächliche Proben temperatur wird unabhängig von der Ofentemperatur mit einem Thermoelement gemessen, das direkt in der Pulverschüttung plaziert ist.

3.3 Untersuchungen zu Morphologie und Textur

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) kommt ein LEO GEMINI 1530 (Carl Zeiss, Oberkochen) zum Einsatz. Die REM-Aufnahmen werden mit einem gewöhnlichen Sekundärelektronendetektor oder einem In-Lens-Detektor gemacht.

Auf einen Aluminiumträger wird ein leitfähiges Kohlenstoffpad geklebt und mit der Probe bestreut. Diese wird abschließend in einer Sputteranlage mit Platin beschichtet, um eine elektrische Aufladung durch den Elektronenstrahl zu verhindern.

3.3.2 Stickstoffadsorption

Die Adsorption von Stickstoff zur Bestimmung von spezifischer Oberfläche und ggf. Porosität wird mit einem Quantachrome Autosorb-3B (Quantachrome, Boynton Beach, Florida, USA) gemessen.

Alle Proben werden vor der Messung von sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsisothermen für mindestens 12 h bei 200 °C unter Vakuum ausgeheizt. Die Auswertung erfolgt je nach Isothermentyp nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren, siehe Anhang B.1.1, S. 143 f.) oder durch Isothermenvergleich mit Hilfe von $\alpha_{0,4}$ -Plots (siehe Anhang B.1.2, S. 144 ff.).

3.4 Strukturelle Untersuchungen

3.4.1 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Für die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) wird ein Gerät des Typs Bruker Optics Tensor 27 (Bruker Optics, Karlsruhe) eingesetzt.

Die Proben werden bei 150 °C für 2 h in fließendem Argon getrocknet und direkt ohne weiteren Kontakt mit Luft in eine mit Argon gefüllte Handschuhbox eingeschleust. Dort werden geringe Probenmengen gründlich mit Kaliumbromid* vermahlen und zu dünnen, transparenten Presslingen verarbeitet, die sofort im Anschluß in Transmissionsgeometrie gemessen werden. Jedes Spektrum stellt das gemittelte Resultat von 32 Einzelmessungen dar, die mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen werden. Die Rohdaten werden geglättet und die Lage der Basislinien korrigiert.

*KBr, Fluka, p.a. für IR Spektroskopie, Buchs, Schweiz

3.4.2 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (*X-ray diffraction, XRD*) wird an einem Diffraktometer des Typs Bruker AXS D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe) durchgeführt, dessen θ - θ -Goniometer den Meßanforderungen entsprechend mit unterschiedlichen Optiken, Probenhaltern und Detektoren ausgestattet werden kann. Alle Messungen werden mit Cu-K α Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt.

Es wird ein klassischer Aufbau in Bragg-Brentano-Geometrie für gewöhnliche Pulvermessungen sowie ein Aufbau mit Hochtemperaturkammer und positionsensitivem Detektor (PSD) für *in-situ* Messungen verwendet.

Aufbau in Bragg-Brentano-Geometrie

Die von der Röntgenröhre emittierte Strahlung wird durch eine variable Divergenzblende so beschnitten, daß bei allen Beugungswinkeln eine konstante Probenlänge von 12 mm bestrahlt wird. Die Streustrahlblende auf der Sekundärseite wird simultan auf die Werte der Divergenzblende eingestellt. Die axiale Divergenz wird durch je einen Sollerspalt mit 2,5° Öffnungswinkel auf Primär- und Sekundärseite reduziert. Vor dem energiedispersiven Detektor (Bruker AXS Sol-X, Karlsruhe) sitzt eine Detektorblende mit einer Öffnung von 0,2 mm. Der energiedispersive Detektor registriert die gesamte von der Probe gestreute Strahlung und diskriminiert elektronisch den Anteil von Cu-K α .

Die Proben werden mit etwas Isopropanol auf rotierende Si-Einkristall-Probenträger aufgebracht, deren (911) Oberflächen nur einen sehr niedrigen Untergrund ohne charakteristische Intensitäten erzeugt.

Aufbau für Hochtemperatur-Röntgenbeugung

Der Aufbau für die Hochtemperatur-Röntgenbeugung entspricht primärseitig der oben beschriebenen Bragg-Brentano-Geometrie. Der Probenwechsler zur Aufnahme der Si-Einkristall-Probenträger wird gegen eine geschlossene Hochtemperaturkammer (Anton Paar HTK 1200N, Graz, Österreich) getauscht, in der die Probe auf einem rotierenden Probenteller aus Aluminiumoxid positioniert ist. Die maximal erreichbare Temperatur beträgt 1200 °C, zudem sind Messungen unter Vakuum oder bei Durchfluß eines reaktiven oder inerten Gases möglich.

Auf der Sekundärseite kommt ein positionsensitiver Detektor (Bruker AXS VANTEC, Karlsruhe) zum Einsatz, vor dessen Einlaß eine Ni-Folie zur Filterung der Cu-K α Strahlung und ein Sollerspalt mit 2,5° Öffnungswinkel montiert sind. Der PSD ist so eingestellt, daß ein 2θ -Winkelbereich von 10° simultan gemessen werden kann.

Verschiedene Strahlengänge sind in einer vereinfachten und nicht maßstabsgerechten Darstellung des hier beschriebenen Aufbaus skizziert (Abbildung 3.3). Ein Punktfokus findet sich nur im Zentrum des Detektors, das auf dem Fokussierungskreis der Bragg-Brentano-Geometrie liegt. Dezentral detektierte Reflexe weisen eine zusätzliche Verbreiterung auf, da das gebeugte Strahlenbündel bereits wieder divergiert. Mit dem gezeigten Aufbau sind sowohl Snapshot-Messungen bei fixem Ein- und Ausfallwinkel als auch gewöhnliche θ - 2θ -Scans möglich.

Snapshot-Messungen Für die Snapshot-Messungen wird das Goniometer auf eine fixe Position mit identischem Ein- und Ausfallwinkel gestellt, wie sie beispielsweise in Abbildung 3.3 zu sehen ist. Der Detektor ist in dieser Stellung in der Lage, Beugungswinkel 2θ zu registrieren,

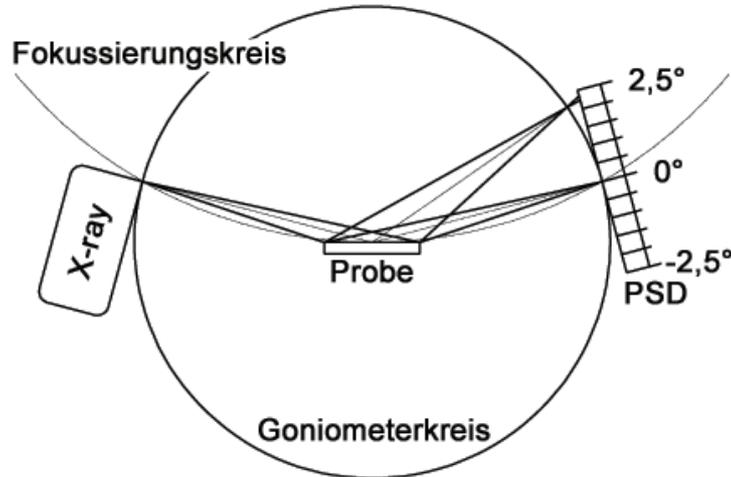


Abbildung 3.3: Strahlengänge im vereinfachten und nicht maßstabsgerecht dargestellten Aufbau für Hochtemperatur-Röntgenbeugung. Es ist zu erkennen, daß nur im Zentrum des positionssensitiven Detektors (PSD) ein Punktfokus vorliegt. Dezentral detektierte Reflexe weisen eine zusätzliche Verbreiterung auf.

die zwischen $2\gamma - \delta$ und $2\gamma + \delta$ liegen, wobei γ den Goniometerwinkel und δ den Öffnungswinkel des PSD bezeichnet. Bei einem Öffnungswinkel von 5° ergibt sich ein 2θ -Winkelbereich von 10° , der simultan detektiert werden kann. Die optimale Meßzeit pro Snapshot beträgt 1 min. Längere Meßzeiten ergeben zwar höhere Intensitäten, jedoch auch einen in ähnlichem Maße höheren Untergrund, so daß keine Verbesserung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses erzielt wird.

Die spezielle Geometrie der Snapshot-Messungen hat Auswirkungen auf die Charakteristik der Diffraktogramme. Die instrumentell bedingte Halbwertsbreite der Reflexe ist nicht mehr nur eine Funktion des Beugungswinkels, sondern hängt auch davon ab, auf welcher Position des Detektors der Reflex gemessen wird. Diese Abhängigkeit läßt sich durch Messungen verschiedener Reflexe eines Größenstandards* bei verschiedenen Goniometerwinkeln 2γ demonstrieren (Abbildung 3.4).

Betrachtet man zunächst die Halbwertsbreiten der Messungen im Zentrum des Detektors, also in Bragg-Brentano-Geometrie, ist mit steigendem Beugungswinkel 2θ eine normale Zunahme der Halbwertsbreite zu beobachten, wie sie in der Praxis oft durch eine vereinfachte Form der Caglioti-Funktion beschrieben wird [163]. Dezentrale Messungen führen zu parabelähnlichen Verläufen der Halbwertsbreiten, wobei der Anstieg der Werte zu den Detektorrändern hin bei niedrigen Goniometerwinkeln wesentlich stärker ausfällt als bei höheren.

Möchte man den Ausschnitt eines Diffraktogramms, der in einem Bereich von $2\gamma - \delta$ bis $2\gamma + \delta$ gemessen wurde, quantitativ auswerten, ist daher eine komplizierte Korrektur der Halbwertsbreiten als Funktion von 2θ und 2γ notwendig. Diese Korrektur ist um so wichtiger, je stärker die Eigenschaften einzelner Reflexe bei der Auswertung in Beziehung zueinander gesetzt werden. Eine Rietveld-Analyse, bei der auf Basis eines Strukturmodells das Diffraktogramm berechnet wird (siehe Anhang B.2.3, S. 149 ff.), ist so nicht ohne weiteres durchführbar.

*LaB₆, SRM 660a, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA

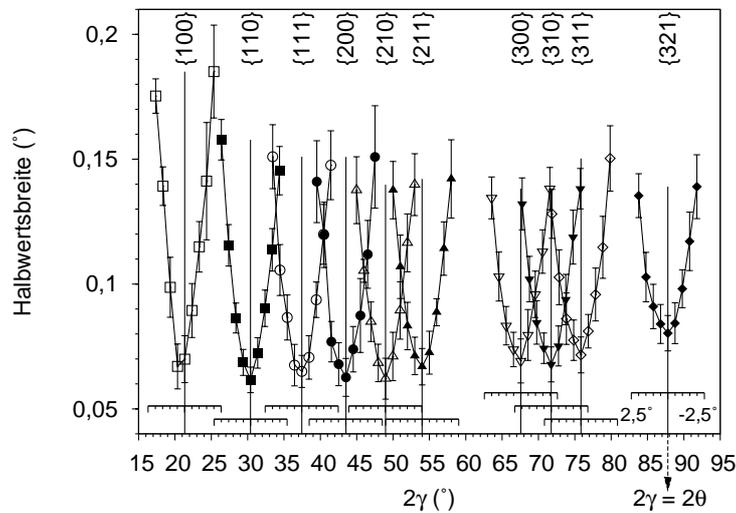


Abbildung 3.4: Aus Snapshot-Messungen bestimmte Halbwertsbreiten verschiedener Reflexe eines Größenstandards (LaB₆, SRM 660a, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA). Jeder Reflex wurde bei neun verschiedenen Goniometerwinkeln 2γ gemessen, die entsprechenden Positionen auf dem Detektor sind auf den kleinen Abszissen gezeigt (vgl. Abbildung 3.3). Im Zentrum des Detektors entspricht der Goniometerwinkel 2γ dem Beugungswinkel 2θ .

Die Snapshot-Messungen werden daher mit Hilfe von Einzelreflex-Analysen ausgewertet (siehe Anhang B.2.1, S. 146 ff.), ohne zuvor die Meßdaten zu korrigieren. Die Absolutwerte der so gewonnenen Halbwertsbreiten reflektieren damit nicht die reinen Probeneigenschaften, lassen sich jedoch relativ zueinander in Bezug setzen.

θ - 2θ -Scans Bei der Durchführung von θ - 2θ -Scans mit dem oben beschriebenen Aufbau gelten die gleichen geometrischen Bedingungen wie für die Snapshot-Messungen, jedoch mit dem Unterschied eines variablen Goniometerwinkels. Soll ein Diffraktogramm von Anfangswinkel $2\theta_A$ bis zu einem Endwinkel $2\theta_E$ gemessen werden, überstreicht der Detektor einen 2θ -Winkelbereich von $2\theta_A - \delta$ bis $2\theta_A + \delta$. Auf diese Weise wird jeder Reflex auf jeder Position des Detektors detektiert, so daß bezüglich der Charakteristik des Detektors ein gemitteltetes Diffraktogramm entsteht. Die θ - 2θ -Scans können daher für Rietveld-Analysen verwendet werden und liefern bei Berücksichtigung instrumenteller Beiträge Informationen über die Realstruktur der Proben (siehe Anhang B.2.3, S. 149 ff.).

3.4.3 Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie

Die energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (*energy-filtered transmission electron microscopy*, *EFTEM*) wird an einem Mikroskop des Typs JEOL JEM-3010 (JEOL Ltd., Tokio, Japan) durchgeführt, das über einen Gatan Imaging Filter (GIF, Gatan, Inc., Pleasanton, Kalifornien, USA) verfügt. Eine LaB₆-Kathode dient als Elektronenquelle, die mit einer Spannung von 300 kV betrieben wird. Bei niedriger Vergrößerung werden mit einer Spiegelreflexkamera ungefilterte Hellfeldaufnahmen erstellt, während für hochaufgelöste Hellfeldaufnahmen mit Hilfe des GIFs nur der Anteil der elastisch gestreuten Elektronen auf

Tabelle 3.1: Breiten und Lagen der für die Erstellung der Element-Maps verwendeten Energiefenster.

Absorptionskante	Fensterbreite (eV)	Fensterlagen (relativ)		
		1. Vorkantenbild (eV)	2. Vorkantenbild (eV)	Nachkantenbild (eV)
Sm-N (129 eV)	20	-31	-21	+11
Mg-L (51 eV)	5	-16	-10	+10

einer slow-scan CCD-Kamera abgebildet wird. Die analytische Funktion des Mikroskops wird genutzt, um mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (*electron energy loss spectroscopy, EELS*) Element-Maps von Samarium und Magnesium zu erstellen.

Eine Spatelspitze der Probe wird zunächst für einige Minuten mit Hilfe von Ultraschall in Methanol dispergiert. Ein Tropfen dieser Dispersion wird anschließend auf einen Probenträger aus perforierter Kohlenstoffolie aufgebracht und getrocknet.

Die Element-Maps werden mit Hilfe der Dreifenstermethode erzeugt, bei der die ersten beiden Energiefenster vor der Absorptionskante positioniert sind und das dritte danach (Tabelle 3.1). Für jeden Bildpunkt wird die Absorptionsintensität der N-Kante von Samarium und der L-Kante von Magnesium bestimmt. Dazu wird aus den beiden Vorkantenbildern basierend auf einem Potenzgesetz der Untergrund für das Nachkantenbild generiert, wobei zur Minimierung des Rauschens eine Glättung des Untergrunds über je fünf Bildpunkte erfolgt.

Kapitel 4

Synthesezustand der Proben

Eine sorgfältige Untersuchung aller relevanter Eigenschaften der Proben im Synthesezustand bildet die Grundlage für die Interpretation der weiteren Experimente. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Frage nach der Vergleichbarkeit der Proben untereinander. Im Idealfall sollte lediglich das Verhältnis der Metallkationen entsprechend der gewünschten Zusammensetzung der Metalloxide variieren, wodurch eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse gewährleistet wäre. Allein durch die Variation der Kationenverhältnisse sind jedoch bereits Änderungen in den Eigenschaften der Precursorlösungen zu erwarten, die Einfluß auf die Partikelbildung haben können. Entscheidend in diesem Zusammenhang sind Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung, sowie Vernetzungsgrad, Sättigungskonzentration und kritische Übersättigung der Citratprecursoren (vgl. Abbildung 2.8, S. 35).

Der Prozeß der Spraypyrolyse ist in seiner Gesamtheit ein sehr komplexer Vorgang und hängt nicht alleine von den eben genannten Eigenschaften der Precursoren ab. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, explizit die Eigenschaften der Syntheseprodukte zu untersuchen, die wiederum als Precursoren für die Bildung der Metalloxidmischungen verstanden werden können.

Gegenstand dieses Kapitels ist daher die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der spraypyrolysierten Proben mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Verbrennungsanalyse und Heißgasextraktion. Morphologie und Textur der Partikel wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Stickstoffadsorption bestimmt. Zur Aufklärung der Struktur wurden Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Röntgenbeugung (XRD) angewendet.

4.1 Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse der verschiedenen chemischen Analysen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die chemische Zusammensetzung der Proben ist besonders hinsichtlich der Kationenverhältnisse von Bedeutung, da sämtliche Ergebnisse der weiterführenden Versuche auf Basis der Metalloxidanteile diskutiert werden. Aus den mit ICP-OES bestimmten Sm/Mg-Verhältnissen lassen sich die Konzentrationen der entsprechenden Metalloxide berechnen:

$$c(\text{Sm}_2\text{O}_3) = \frac{\frac{1}{2} c(\text{Sm})}{\frac{1}{2} c(\text{Sm}) + c(\text{Mg})} 100 \% = \frac{\frac{1}{2} (\text{Sm/Mg})}{\frac{1}{2} (\text{Sm/Mg}) + 1} 100 \% \quad (4.1)$$

$$c(\text{MgO}) = 100 \% - c(\text{Sm}_2\text{O}_3) \quad (4.2)$$

Tabelle 4.1: Ergebnisse der chemischen Analysen der Proben im Syntheszustand mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Sm, Mg), Verbrennungsanalyse (C) und Heißgasextraktion (N, O).

Probename	Sm/Mg (mol/mol)	reale Zusammensetzung (Sm ₂ O ₃ :MgO)	C (Gew.-%)	N (Gew.-%)	O (Gew.-%)
Sm100	—	—	14,08(28)	1,40(9)	36,78(1,32)
Sm85Mg15	13,03(49)	86,7(4):13,3(4)	14,08(51)	1,19(9)	35,67(89)
Sm70Mg30	4,94(20)	71,2(8):28,8(8)	13,89(30)	1,58(16)	37,49(1,27)
Sm55Mg45	2,52(7)	55,8(7):44,2(7)	13,47(35)	1,62(13)	39,86(1,11)
Sm40Mg60	1,36(4)	40,5(7):59,5(7)	16,15(47)	1,44(18)	39,82(98)
Sm25Mg75	0,67(1)	25,1(3):74,9(3)	14,13(46)	2,80(28)	49,38(1,06)
Sm10Mg90	0,22(0)	9,9(0):90,1(0)	17,71(56)	3,10(37)	47,56(37)
Mg100	—	—	17,58(7)	2,60(17)	49,10(88)

Die Abweichungen der tatsächlichen Zusammensetzungen von den erwarteten Werten, wie sie von den Probenamen repräsentiert werden, sind sehr gering. Proben mit Samarium als dominierendes Metallkation zeigen geringfügig erhöhte Sm-Konzentrationen von maximal 2% im Falle von Probe Sm85Mg15. Da die Zusammensetzungen somit im Rahmen der experimentellen Fehler sehr gut getroffen sind, werden im weiteren der Einfachheit halber die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Probenamen beibehalten. Dieses Ergebnis war zu erwarten und bestätigt die Vorzüge der Spraypyrolyse bezüglich der exakten Einhaltung bestimmter Stöchiometrien.

Die Proben enthalten weiterhin sehr hohe Anteile an Sauerstoff und Kohlenstoff sowie geringe Anteile an Stickstoff, deren Ursprung auf den Einsatz von Citronensäure und Ammoniak bei der Herstellung der Precursorlösungen zurückzuführen ist. Die Summen dieser Bestandteile liegen bei 50–70 Gew.-%. In Molprozent ausgedrückt wären die Werte aufgrund der im Vergleich zu den Metallkationen niedrigen Molmassen noch wesentlich höher. Dies ist eine Folge der niedrigen Synthesetemperatur von lediglich 800 °C, mit der nur eine Trocknung der Precursorlösungen und keine Zersetzung erzielt werden sollte. Durch eine einfache Sauerstoffbilanz kann der Zersetzungsgrad der Citratkomplexe abgeschätzt werden. Im Idealfall sind entsprechend der Stöchiometrie des Citrat- bzw. Nitrat anion sechs Kohlenstoffatome an sechs Sauerstoffatome bzw. ein Stickstoffatom an drei Sauerstoffatome gebunden, woraus sich die theoretische Stoffmenge an Sauerstoff berechnen läßt:

$$n_{theo.}(O) = \frac{7}{6} \frac{m(C)}{M(C)} + 3 \frac{m(N)}{M(N)} \quad (4.3)$$

Analog ergibt sich für den Betrag der real gemessenen Stoffmenge:

$$n_{real}(O) = \frac{m(O)}{M(O)} \quad (4.4)$$

Die so berechneten Sauerstoffmengen sind um einen Faktor von 1,2–1,6 kleiner als die real gemessenen. Dies ist ein Hinweis auf eine teilweise Zersetzung der Gelstruktur durch Oxidation während der Spraypyrolyse.

4.2 Morphologie und Textur

4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Übersichtsaufnahmen in Abbildung 4.1 zeigen ein repräsentatives Bild der Morphologie der spraypyrolysierten Partikel. Allen Proben gemeinsam ist eine dünnwandige Hohlkugelstruktur, wie sie für Precursorlösungen mit geringem Feststoffgehalt erwartet werden kann. Die Größe der Hohlkugeln ist polydispers verteilt mit einem Schwerpunkt des Durchmessers zwischen 1 μm und 10 μm . Ein Großteil der Pulver liegt in Form von verschiedenen großen Bruchstücken vor. Weiterhin weisen nahezu alle der erhalten gebliebenen Hohlkugeln Löcher oder Risse auf.

Die Hauptursachen für diese unter prozeßtechnischen Gesichtspunkten mangelhafte Pulverqualität sind die Maximierung der Produktionsrate und das steil ansteigende Temperaturprofil innerhalb der Reaktionszone. Der Ultraschallprozessor wurde permanent mit der maximal möglichen Menge an Precursorlösung beaufschlagt, was zur Bildung einer sehr hohen Tröpfchendichte in der Gasphase führte. Dadurch sinkt die mittlere freie Weglänge individueller Tröpfchen und die Wahrscheinlichkeit der Koagulation von Tröpfchen auf dem Weg zur Reaktionszone steigt. Hinzu kommt, daß die Zerstäubungsleistung des Ultraschallprozessors bei langer Betriebsdauer erheblich schwanken kann. Folglich ist die Tröpfchendichte zeitvariant, was sich in einer polydispersen Größenverteilung niederschlägt. Das Zerbrechen der Hohlkugeln ist ein Zeichen für ein schnelles Verdampfen des Lösungsmittels, das in Verbindung mit einer niedrigen Permeabilität des Präzipitats zu einem hohen Innendruck führt. Offensichtlich übersteigt dieser Druck die mechanische Festigkeit der Schalen und zerstört somit die Hohlkugeln.

Bei stärkerer Vergrößerung ist deutlich zu erkennen, daß die Schalen bzw. deren Bruchstücke dicht sind und keine sichtbare Porosität aufweisen (Abbildung 4.2). Die Dicke der Schalen schwankt zwischen 25 nm und 100 nm. Dabei scheint die mittlere Dicke mit steigendem Magnesiumgehalt abzunehmen, ohne daß dazu eine statistisch abgesicherte Bildanalyse durchgeführt wurde. Geht man davon aus, daß in jedem Tröpfchen die gleiche Feststoffkonzentration vorliegt und proportional dazu je nach Zusammensetzung ein entsprechendes Präzipitat konstanter Dichte gebildet wird, so skaliert die Schalendicke mit dem Tröpfchen- bzw. Partikeldurchmesser. Ordnet man daher großen Partikeln tendenziell dicke Schalen zu und umgekehrt, liegt der durchschnittliche Raumerfüllungsgrad einer Hohlkugel bei deutlich unter 10 %.

Das Ziel der Synthese, die Herstellung eines niedrigdichten Pulvers mit guter Zugänglichkeit der Oberfläche, ist damit erreicht. Weder die polydisperse Größenverteilung der Partikel noch der relativ hohe Anteil an Bruchstücken hat darauf entscheidenden Einfluß und stellt in diesem Fall kein generelles Problem dar.

4.2.2 Stickstoffadsorption

Die Textur der Schalen bezüglich spezifischer Oberfläche und Porosität wurde mit Hilfe von Stickstoffadsorption untersucht. Aus den Adsorptionsisothermen werden $\alpha_{0,4}$ -Plots erstellt (siehe Anhang B.1.2, S. 144 ff.) und quantitativ ausgewertet (Abbildung 4.3).

Qualitativ zeigen alle Proben den gleichen Kurvenverlauf, der stark vom linearen Verhalten einer nichtporösen Probe abweicht. Bei niedrigen $\alpha_{0,4}$ -Werten, sprich niedrigen relativen Drücken, ist ein starker Anstieg des adsorbierten Stickstoffvolumens zu beobachten, der bei

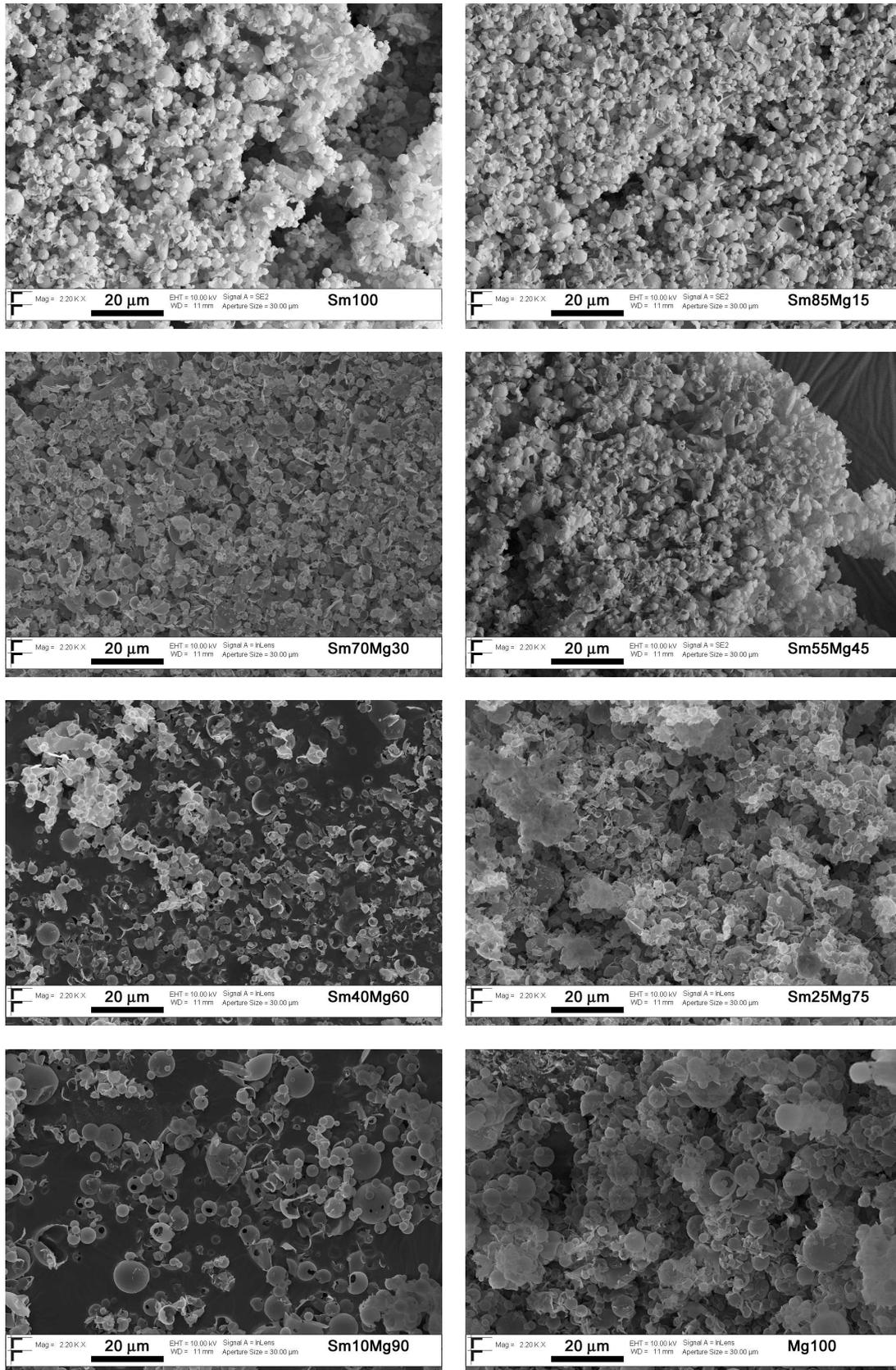


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand.

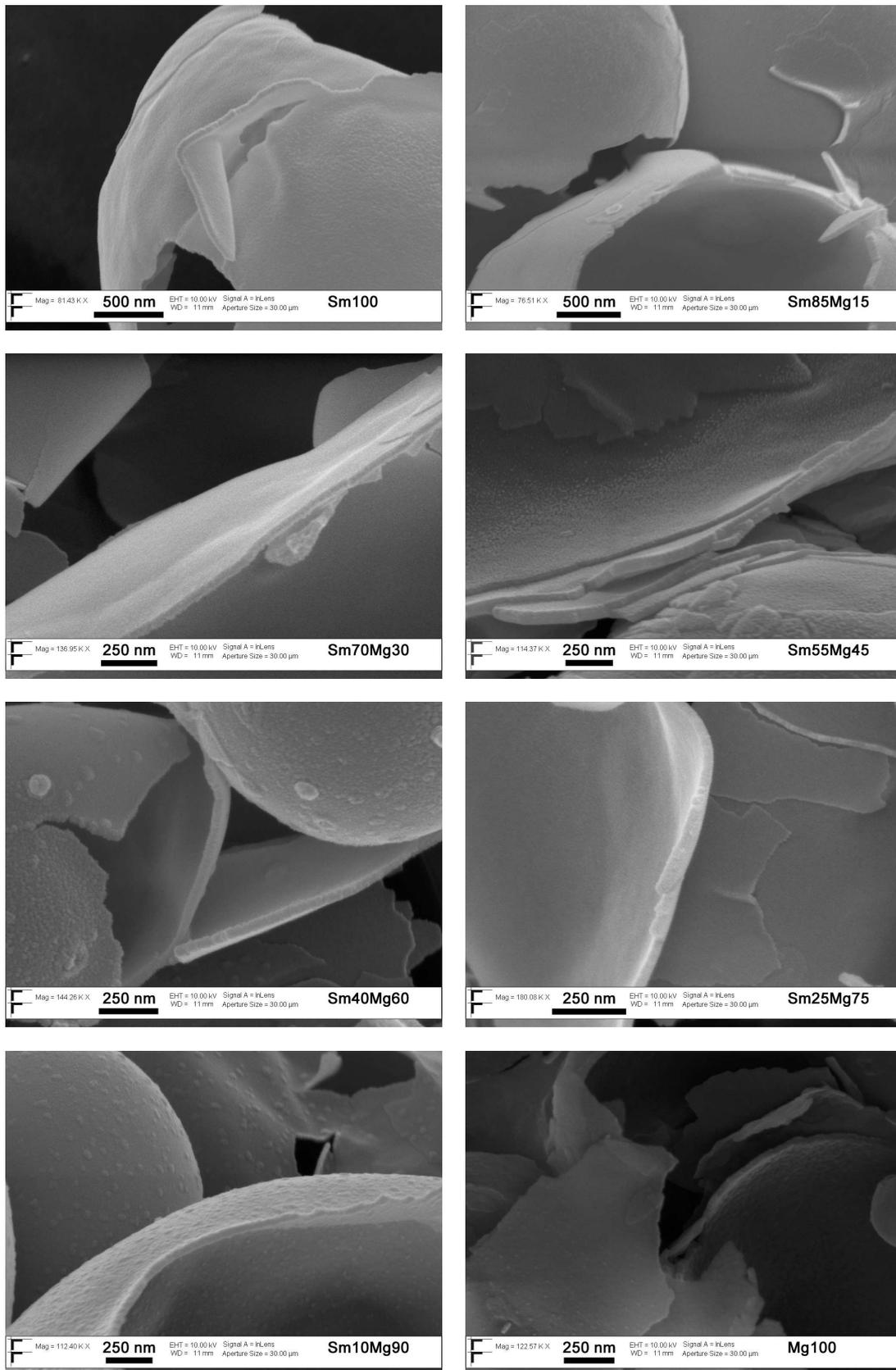


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Detailaufnahmen der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand.

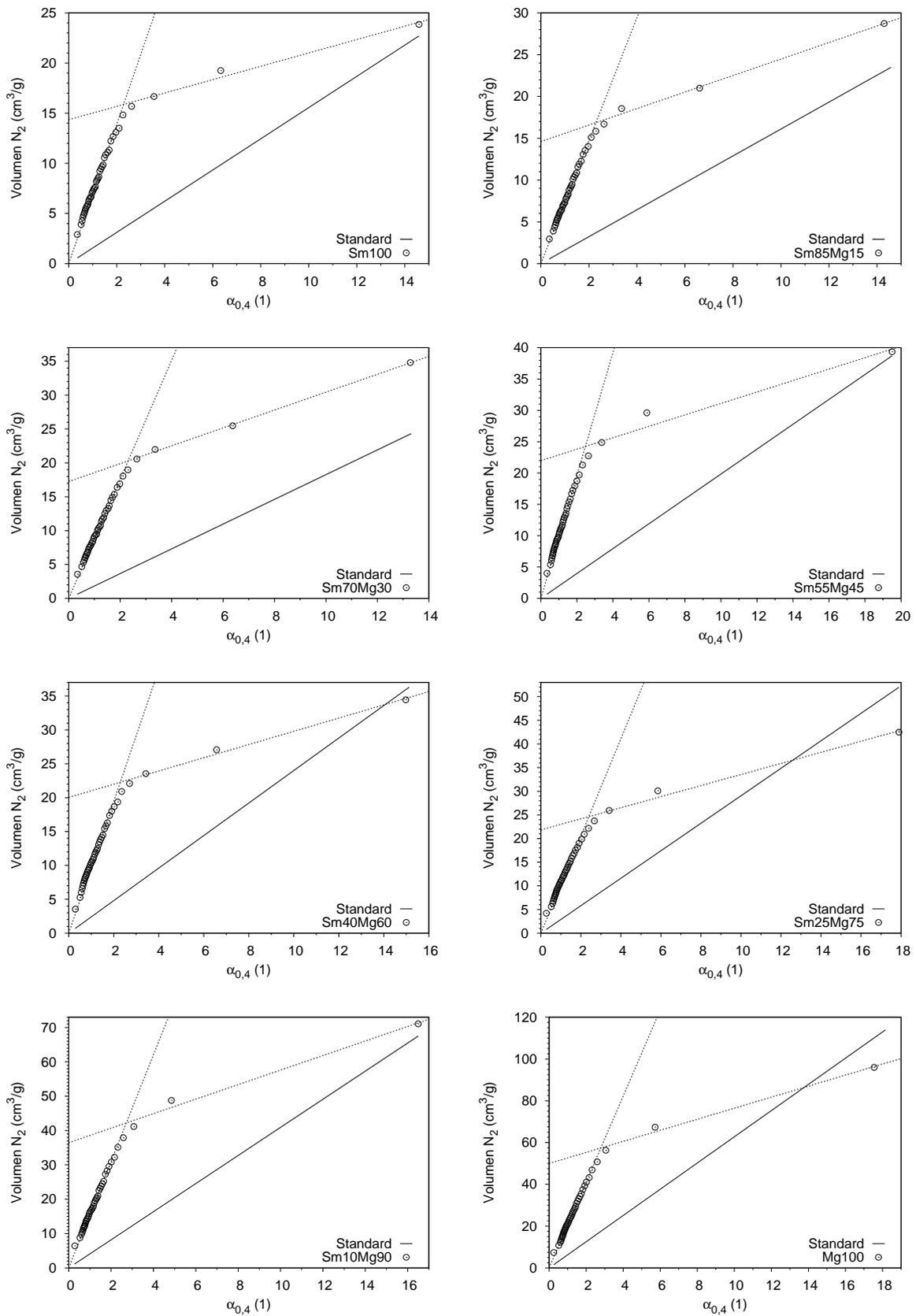


Abbildung 4.3: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand.

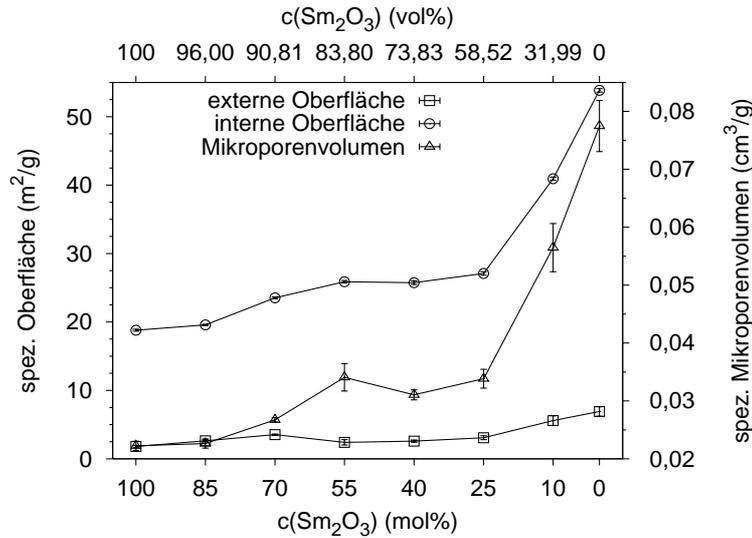


Abbildung 4.4: Externe und interne spezifische Oberflächen sowie spezifische Mikroporenvolumina der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand.

$\alpha_{0,4} \approx 2$ in einen flacheren Verlauf übergeht. Dies entspricht dem typischen Verhalten mikroporöser Festkörper, deren Poren bereits bei niedrigen relativen Drücken mit Stickstoff gefüllt werden. Für die quantitative Auswertung werden die beiden charakteristischen Bereiche der $\alpha_{0,4}$ -Plots unabhängig voneinander mit je einer Geradengleichung angepaßt, wobei der y-Achsenabschnitt des ersten Bereichs gleich Null gesetzt wurde. Für dieses Vorgehen ist eine Zuordnung der jeweils 41 Meßwerte zu einem der beiden Bereiche erforderlich. Die Auswahl des ersten Bereichs ist unkritisch, da hier die Datendichte sehr hoch ist und nur ein Parameter angepaßt werden muß. Die Abgrenzung des zweiten Bereichs mit zwei anzupassenden Parametern wird erschwert durch die geringe Anzahl von Meßwerten und den graduellen Übergang des Kurvenverlaufs. Als Kriterium wird daher die Abweichung der Datenpunkte #32–41 von einer vorläufigen Anpassung des ersten Bereichs unter Verwendung der Datenpunkte #1–31 herangezogen. Daraufhin werden im Falle der Proben Sm100 bis Sm25Mg75 die Datenpunkte #1–37 für die Anpassung des ersten Bereichs und #38–41 für den zweiten Bereich verwendet. Bei Probe Sm10Mg90 und Probe Mg100 erfolgte die Abgrenzung zwischen Datenpunkt #38 und #39.

Aus diesen Anpassungen lassen sich schließlich die externe spezifische Oberfläche A_{ext} , die interne spezifische Oberfläche A_{int} sowie das dazugehörige spezifische Mikroporenvolumen V_{int} der Proben bestimmen (siehe Anhang B.1.2, S. 144 ff.), deren Werte in Abbildung 4.4 graphisch dargestellt sind. Den Hauptbeitrag zur Gesamtoberfläche liefern dabei die Mikroporen, deren Anteil 7–10 mal höher ist als der von externen Bereichen stammende. Insgesamt ist ein Anstieg aller Werte mit zunehmender Mg-Konzentration zu verzeichnen. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf die sicherlich stark unterschiedlichen Feststoffdichten der Proben zurückzuführen, da die Molmasse von Samarium (150,36 g/mol) sechsmal höher ist als die von Magnesium (24,3050 g/mol). Ein direkter Vergleich würde die Kenntnis dieser Werte voraussetzen, mit denen man die spezifischen Oberflächen und Volumina statt auf die Probenmasse auf das Feststoffvolumen beziehen könnte.

Dieses Problem stellt sich nicht, wenn man das Verhältnis von interner Oberfläche und Mikroporenvolumen bildet. Hierbei fällt auf, daß die Werte von Probe zu Probe um bis zu

25 % schwanken. Daraus folgt, daß die Porosität in unterschiedlichen Geometrien vorliegt. Da keine eindeutige Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erkennen ist, handelt es sich vermutlich um inhärente Schwankungen des Syntheseverfahrens.

4.3 Struktur

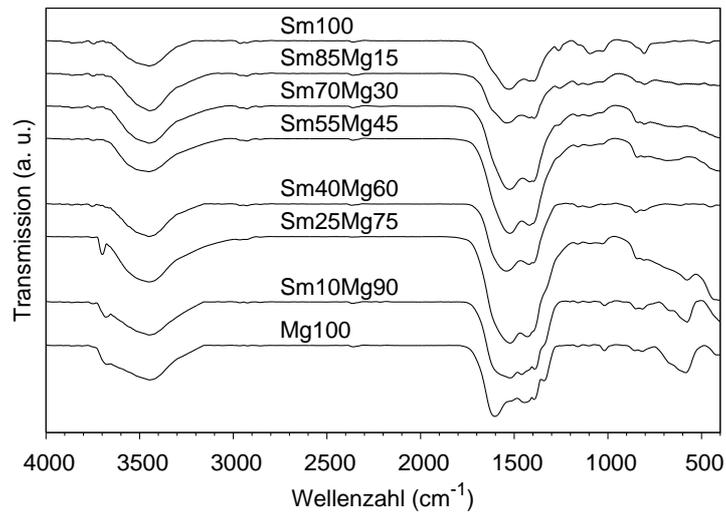
Die chemischen Analysen haben gezeigt, daß neben den Metallkationen große Mengen an Kohlenstoff vorliegen. Außerdem wurden bezogen auf die Edukte der Precursorlösungen Überschüsse an Sauerstoff festgestellt. Dieser muß entweder in Form von organischen Kohlenstoffverbindungen, anorganischen Metalloxiden bzw. -salzen oder metallorganischen bzw. organometallischen Verbindungen vorliegen. Um die Bandbreite der möglichen Strukturen erfassen zu können, wurden die Proben mit FT-IR und XRD untersucht.

Um einen Vergleich nach dem Fingerprint-Verfahren zu ermöglichen, wurden neben den Proben (Abbildung 4.5a) auch einige der Edukte der Precursorlösungen sowie möglicher Syntheseprodukte (Abbildung 4.5b) mit FT-IR gemessen. Die Spektren aller Proben zeigen die markante Absorptionsbande von wasserstoffbrückengebundenen OH-Gruppen bei ca. 3450 cm^{-1} . Die drei Carboxylgruppen der Citronensäure sind bei einem pH-Wert der Precursorlösungen von 7 bereits vollständig deprotoniert. Physisorbierte Wassermoleküle sind nach der Trocknung der Proben ebenfalls nicht zu erwarten. Es wurde jedoch gezeigt, daß Wassermoleküle an der Vernetzung von Ni(II)-Citrat-Dimeren beteiligt sind [164]. Diese werden durch die Bildung von Wasserstoffbrücken an den Sauerstoff der Carboxylatanionen gebunden, der keine Metallkationen koordiniert. Außerdem ist die Hydroxylgruppe der Citronensäure bis pH 11 stabil und kann eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit einem unkoordinierten Sauerstoff der Carboxylgruppe ausbilden [164].

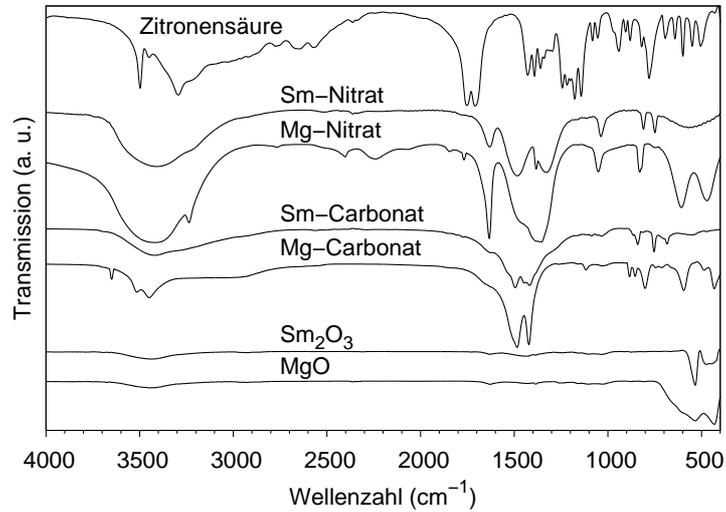
Die beiden charakteristischen breiten Absorptionsbanden ionisierter Carboxylgruppen werden zwischen 1610 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} sowie 1400 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} beobachtet. Sie können den antisymmetrischen bzw. symmetrischen Schwingungen der COO^- -Gruppe zugeordnet werden. In den Spektren der Proben finden sich keine der in Abbildung 4.5b gezeigten charakteristischen Absorptionsbanden von ungebundener Citronensäure. Nicht an der Komplexbildung beteiligte Citronensäuremoleküle könnten bei der Synthese bereits thermisch zersetzt worden sein. Die Proben Sm25Mg75, Sm10Mg90 und Mg100 zeigen zusätzliche schwache Absorptionsbanden im Bereich der COO^- -Schwingungen, die ein Hinweis auf die Bildung von Carbonaten sind (vgl. Abbildung 4.5b). Sie weisen außerdem eine Absorptionsbande bei 3700 cm^{-1} auf, wie sie auch für isolierte OH-Gruppen an hydroxyliertem MgO gefunden wurden [126, 132, 165].

Die wenigen infrarotaktiven Schwingungen der Metalloxide sind vergleichsweise unspezifisch und treten im allgemeinen unterhalb von 800 cm^{-1} auf. In diesem Bereich sind nur bei den eben genannten Proben Absorptionsbanden zu beobachten, die Ähnlichkeiten mit dem Spektrum von MgO haben. Entsprechende Anzeichen von Sm_2O_3 sind hingegen in keinem der Probenspektren zu erkennen.

Um zu überprüfen, ob während der Synthese kristalline Phasen entstanden sind, wurde von allen Proben XRD gemessen (Abbildung 4.6). Es ist auf den ersten Blick ersichtlich, daß die Proben amorph sind und weder Sm_2O_3 noch MgO in kristalliner Form enthalten. Es sind jedoch zwei diffuse Streubeiträge zu beobachten, deren Intensitäten vom Sm/Mg-Verhältnis der Proben abhängen. Das Maximum bei ca. $28,5^\circ$ ist charakteristisch für samariumreiche Proben und wird mit zunehmendem Magnesiumgehalt schwächer. Gleiches gilt umgekehrt



(a)



(b)

Abbildung 4.5: Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) (a) der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand und (b) einiger Edukte der Precursorlösungen sowie möglicher Syntheseprodukte.

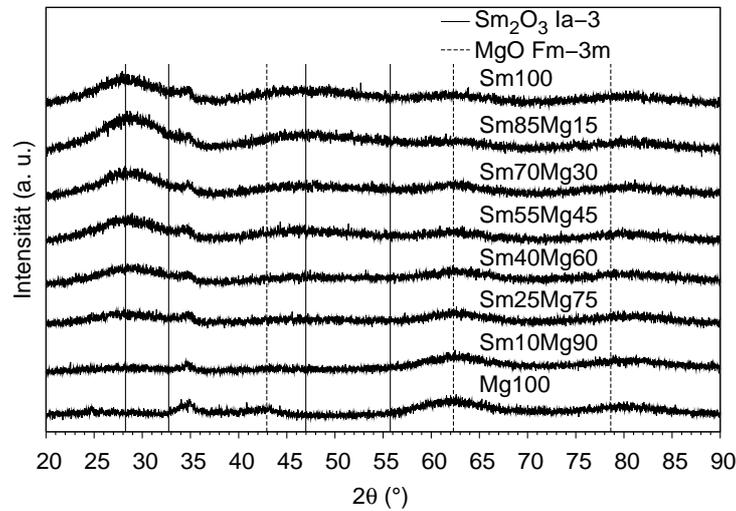


Abbildung 4.6: Röntgenbeugung (XRD) der spraypyrolysierten Proben im Synthesezustand.

für das Maximum bei ca. $62,5^\circ$. Diese systematische Abhängigkeit wird möglicherweise durch eine Nahordnung der entsprechenden Metallkationen innerhalb der Gelstrukturen verursacht.

4.4 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Spraypyrolyse von verdünnten Precursorlösungen bestehend aus Metall-Citrat-Gelen führt zur Bildung von zum Teil stark fragmentierten Hohlkugeln. Der Raumerfüllungsgrad der Pulver ist dadurch sehr gering und wird auf unter 10 % geschätzt. Weiterhin ist die Textur der Hohlkugelschalen von Mikroporosität geprägt, die den Hauptteil der Gesamtoberfläche ausmacht. Aufgrund der niedrigen Synthesetemperatur von 800°C enthalten die Proben sehr hohe Massenanteile an organischen Bestandteilen, die nicht pyrolysiert wurden. Die Sm/Mg-Verhältnisse entsprechen mit hoher Genauigkeit den gewünschten Werten zur Bildung der verschiedenen Metalloxidmischungen. Die strukturellen Eigenschaften sind geprägt durch die Carboxylatanionen der Citronensäure, die als mehrzähliger Ligand die Metallkationen durch Komplexbildung miteinander vernetzen. Die Bildung kristalliner Phasen wird somit verhindert, es ist allenfalls eine schwache Nahordnung der Metallkationen zu beobachten.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß die Prozeßschritte der Spraypyrolyse nur bis zum Stadium der Trocknung durchlaufen wurden (vgl. Abbildung 2.7, S. 32). Die Proben bieten daher im Synthesezustand die erforderliche Basis für die weiteren Untersuchungen der Zersetzungs-, Kristallisations- und Sinterprozesse, die normalerweise Bestandteil der Spraypyrolyse sind und somit analytisch nur sehr schwer zugänglich wären.

Kapitel 5

Thermische Zersetzung bei konstanter Heizrate

Um ausgehend vom Synthesezustand der Proben die entsprechenden Metalloxidmischungen zu erzeugen, müssen die Metall-Carboxylat-Strukturen thermisch zersetzt werden. Dies geschieht normalerweise im Gegensatz zu den hier durchgeführten Synthesen *in-situ* während der Spraypyrolyse durch den Einsatz höherer Temperaturen und/oder längerer Verweilzeiten der Partikel in der Reaktionszone.

Die *ex-situ* Untersuchung des Zersetzungs- und Kristallisationsverhaltens sowie der anschließenden Phasenentwicklung und des Kornwachstums kann naturgemäß nicht unter denselben Bedingungen erfolgen wie sie während der Spraypyrolyse herrschen. Insbesondere werden nicht die hohen Heizraten erreicht, wie sie beim Transport der Tröpfchen durch die Reaktionszone entstehen. Andererseits ist dieser Umstand für die Messung der verschiedenen Prozesse durchaus von Vorteil, da die zeitlichen Auflösungen der eingesetzten Methoden nicht mit den realen Reaktionsgeschwindigkeiten während der Spraypyrolyse Schritt halten könnten.

Das Zersetzungsverhalten der Proben wurde mit Hilfe von simultaner Thermoanalyse (STA), bestehend aus Thermogravimetrie (TG), differentieller Thermoanalyse (DTA) und massenspektrometrischer Reaktionsgasanalyse (EGA) bestimmt. Es wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 5 K/min gewählt, das bei ca. 160 °C eine Haltezeit von 2 h aufweist, bevor die Temperatur kontinuierlich bis auf 1400 °C ansteigt. Dadurch kann die Restfeuchtigkeit der Proben quantifiziert werden und die eigentlichen Zersetzungsreaktionen werden nicht von der endothermen Verdampfung von Wasser überlagert. Die Messungen wurden in fließender Luftatmosphäre (75 mL/min) durchgeführt, um eine vollständige Oxidation der Proben zu gewährleisten.

Die Kristallisation der Metalloxide sowie nachfolgende Phasenumwandlungen wurden mit Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) beginnend bei 30 °C bis 1200 °C untersucht. Auch diese Messungen wurden mit einer Heizrate von 5 K/min unter stehender Luftatmosphäre durchgeführt, um einen direkten Vergleich mit den STA Ergebnissen zu ermöglichen. Während des Aufheizens wurden abwechselnd Snapshot-Messungen von zwei verschiedenen Winkelbereichen durchgeführt. Bei einer Meßzeit von 1 min wird mit jedem Snapshot die durchschnittliche Entwicklung der Probenstruktur während eines Temperaturschritts von ca. 5 K erfaßt. Die Temperaturauflösung bei einem bestimmten Beugungswinkel beträgt entsprechend 10 K. Die Röntgendiffraktogramme werden durch die Analyse einzelner Reflexe hinsichtlich integraler

Intensität und Halbwertsbreite ausgewertet, um quantitative Informationen über Phasenentwicklung und Kornwachstum zu erhalten.

5.1 Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten

Die Kenntnis des Zersetzungs- und Kristallisationsverhaltens der ungemischten Proben ist Voraussetzung, um die Eigenschaften der Mischungen richtig verstehen und interpretieren zu können. Die Ergebnisse von Probe Sm100 und Probe Mg100 werden daher zu Beginn dieses Abschnitts im Detail diskutiert. Es zeigt sich, daß für einen übersichtlichen Vergleich aller Proben eine reduzierte Darstellung der Daten nützlich und ausreichend ist.

5.1.1 Probe Sm100 und Probe Mg100

Die STA Messung von Probe Sm100 ist in Abbildung 5.1a gezeigt. Während der ersten Stufe des Temperaturprogramms wird ein Massenverlust von 4,7% beobachtet, der anhand der Massenspektren auf die Freisetzung von H_2O ($m/z = 18^*$) und dessen Fragment OH ($m/z = 17$) zurückzuführen ist. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um physisorbierte Feuchtigkeit des wäßrigen Precursors, die während der Synthese nicht vollständig entfernt wurde. Der weitere Massenverlust beginnt am Anfang der zweiten Stufe mit dem Verlust von stärker gebundenem Wasser, das in dem Carboxylat-Netzwerk eingeschlossen ist. Das DTA Signal wird durch den schlechten thermischen Kontakt zwischen Probe und Tiegel stark beeinflusst, was auf den starken Massenverlust und die damit verbundene Schrumpfung der Probe zurückzuführen ist. Der dadurch verursachte starke Drift kann unter Umständen schwache Signale verdecken, die Detektion starker Signale ist jedoch in jedem Fall möglich.

Mit steigender Temperatur wird der Massenverlust stärker und Signale von CO_2 ($m/z = 44$) und dem zugehörigen Fragment C ($m/z = 12$) erscheinen in den Massenspektren. Die Maxima dieser beiden Signale fallen bei 536 °C mit einem exothermen Signal der DTA zusammen. Diese Temperatur markiert die thermische Zersetzung des reinen Sm-Citrat-Gels. Der gesamte Massenverlust der zweiten Stufe summiert sich auf 30,6%. Der auffällige Unterschied zwischen Zersetzung- und Synthesetemperatur ist durch die kurze Verweilzeit der Tröpfchen in der Reaktionszone leicht zu erklären. Bei 800 °C Solltemperatur liefert der Reaktor zwar genügend thermische Energie, um den Großteil des Wassers zu verdampfen, jedoch verlassen die Partikel die Reaktionszone, bevor sie ihre jeweilige Zersetzungstemperatur erreicht haben.

Eine Übersicht der entsprechenden HTXRD Messungen findet sich in Abbildung 5.1b. Die zunächst amorphe Probe beginnt bei einer Temperatur von ca. 524 °C zu kristallisieren. Dies entspricht fast exakt der Lage des exothermen DTA Signal, das zusammen mit der Bildung von CO_2 die thermische Zersetzung der organischen Bestandteile der Probe markiert. Die Phase kann als kubisches Sm_2O_3 (Raumgruppe Ia-3) identifiziert werden. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Halbwertsbreite der Reflexe ab, was im wesentlichen auf Kornwachstumsprozesse zurückzuführen ist. Bei ca. 1015 °C setzt schließlich die Phasenumwandlung von kubischem zu monoklinem Sm_2O_3 (Raumgruppe C12/m1) ein, die bei 1200 °C vollständig abgeschlossen ist.

Probe Mg100 weist in Bezug auf Beginn und Temperaturbereich der Zersetzung einige markante Unterschiede im Vergleich zu Probe Sm100 auf, die sowohl anhand der STA (Abbildung 5.2a) als auch der HTXRD Messungen (Abbildung 5.2b) ersichtlich sind. Der Massen-

* m : Masse der Ionen, z : Ladung der Ionen

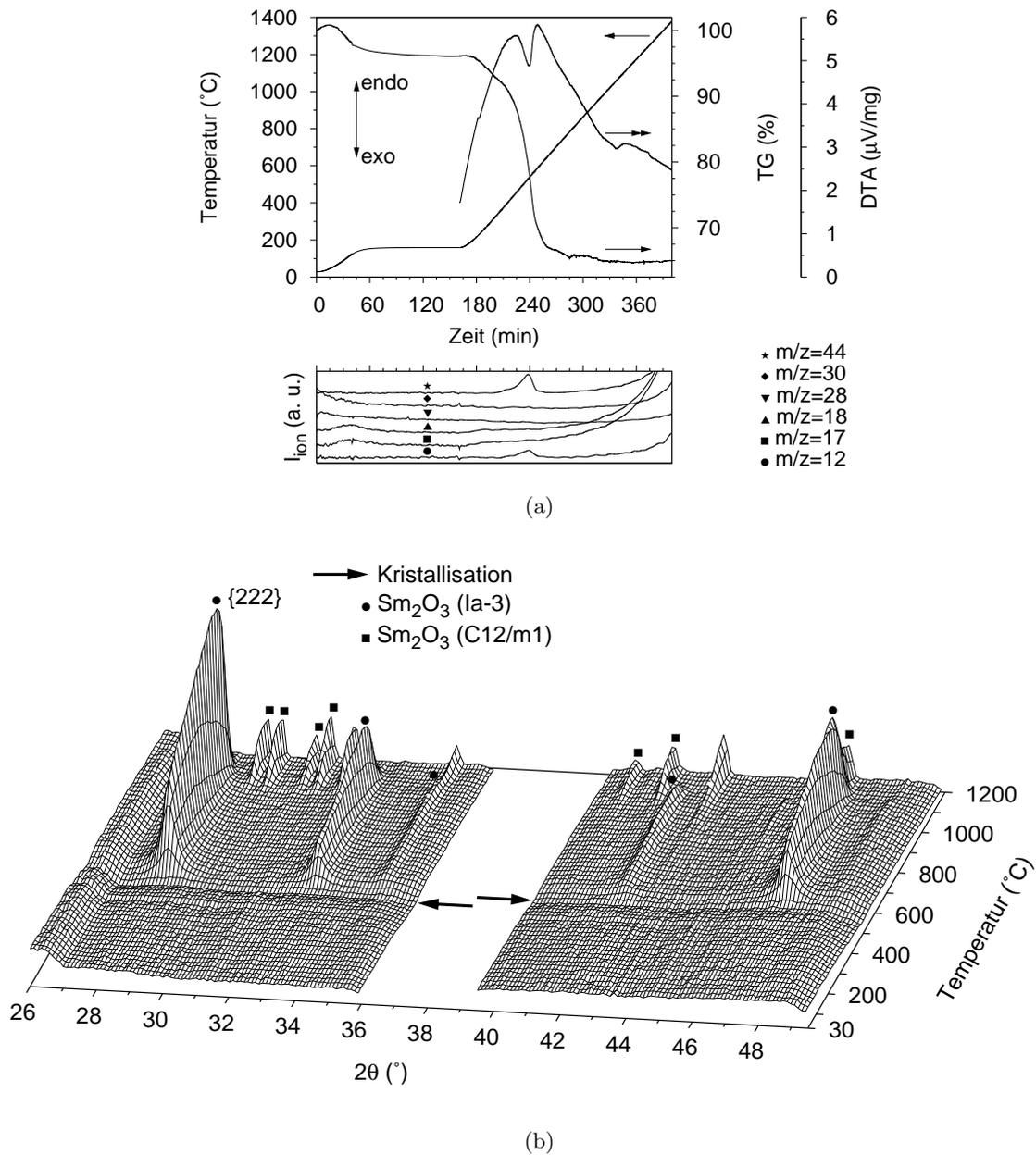


Abbildung 5.1: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm100 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm100 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

Tabelle 5.1: Massenverluste während der simultanen Thermoanalyse (STA).

Probenname	Massenverlust 1. Stufe (Gew.-%)	Massenverlust 2. Stufe (Gew.-%)
Sm100	4,7	30,6
Sm85Mg15	2,0	32,2
Sm70Mg30	6,5	30,2
Sm55Mg45	5,2	32,9
Sm40Mg60	3,4	35,5
Sm25Mg75	12,4	39,4
Sm10Mg90	7,4	37,8
Mg100	10,3	42,2

verlust an Wasser, der während der ersten Temperaturstufe auftritt, beträgt hier 10,3%. Es wird jedoch zu Beginn der zweiten Heizrampe kein weiteres Signal von H₂O oder OH beobachtet. Die Bindung von Wasser innerhalb des reinen Mg-Citrat-Gels scheint also schwächer zu sein als es für Probe Sm100 der Fall ist. Der weitere Massenverlust von 42,2% wird durch die Freisetzung von CO₂ und zusätzlich NO ($m/z = 30$) verursacht, was auf Reste von Nitrat-anionen hinweist. Das Maximum des damit assoziierten exothermen Signals liegt bei 334 °C. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der Kristallisation von kubischem MgO (Raumgruppe Fm-3m), die bei ca. 327 °C beginnt.

Die Charakteristik von Zersetzung und Kristallisation ist also bei beiden Proben prinzipiell gleich. Auf den Verlust von Wasser folgt die thermische Zersetzung des Carboxylat-Gels, in dem die Metallkationen gebunden sind. Die Metallkationen bilden daraufhin mit dem reichlich zur Verfügung stehenden Sauerstoff die entsprechenden kristallinen Metalloxide. Der wesentliche Unterschied besteht im Bereich der Temperatur, bei der diese beiden Prozesse ablaufen. Das dreifach positiv geladene Samariumkation bildet eine thermisch wesentlich stabilere Struktur aus als das lediglich zweifach positiv geladene Magnesiumkation.

5.1.2 Gemischte Proben

Der vorangegangene Abschnitt hat gezeigt, daß die thermische Zersetzung der Proben einhergeht mit der Kristallisation der Metalloxide, was im wesentlichen durch ein exothermes DTA Signal und die Entwicklung von CO₂ angezeigt wird. Aus diesem Grund wird hier auf eine vollständige Darstellung der STA und HTXRD Messungen der Proben Sm85Mg15 bis Sm10Mg90 verzichtet, sie finden sich in Anhang A, Abbildungen A.1–A.6 (S. 134 ff.).

Die Ergebnisse der TG sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Tendenziell nehmen die Massenverluste mit steigendem Mg-Anteil zu, da der Quotient von flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandteilen aufgrund der niedrigen Molmasse von Magnesium stetig größer wird.

Das Zersetzungsverhalten kann wie bereits gezeigt am besten anhand der Entwicklung von CO₂ verfolgt werden. Die entsprechenden Massenspektren von $m/z = 44$ sind in Abbildung 5.3 gegenübergestellt. Das Signal von Probe Sm10Mg90 weist als einziges deutliche Ähnlichkeit mit dem von Probe Mg100 auf. Die Zersetzung beginnt ebenfalls bereits bei knapp über 300 °C und erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich. Bereits bei einem äquivalenten Sm-Gehalt von 25 mol% Sm₂O₃ verschiebt sich die thermische Stabilität zu deutlich über 400 °C und der Temperaturbereich der Zersetzung wird schmaler. Ab Probe Sm70Mg30 sind

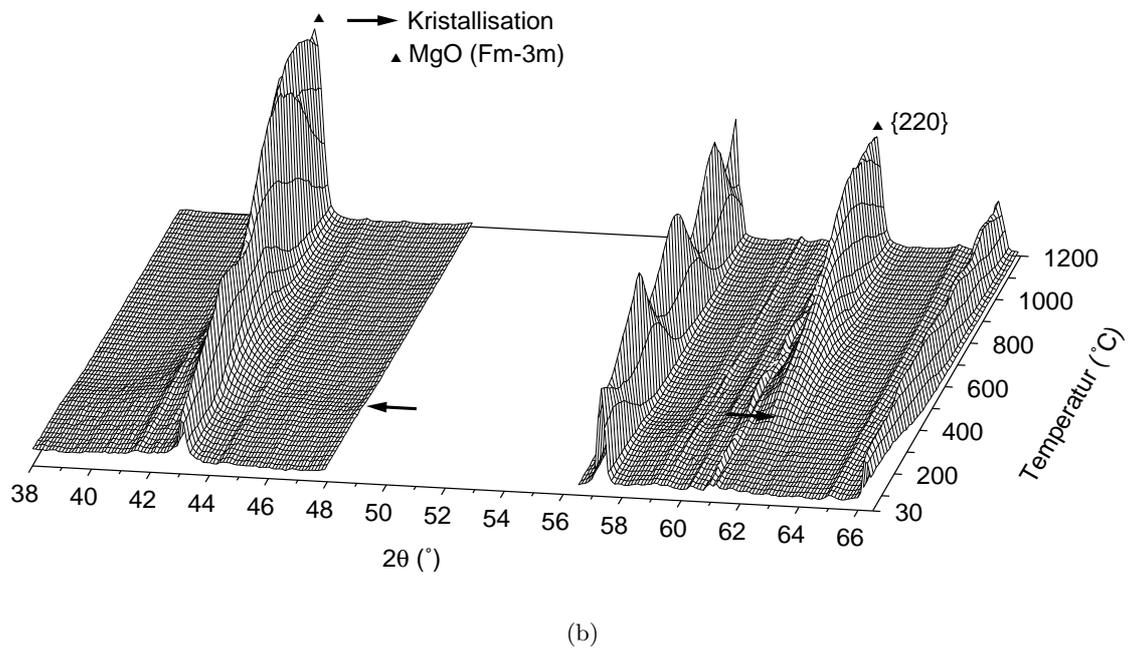
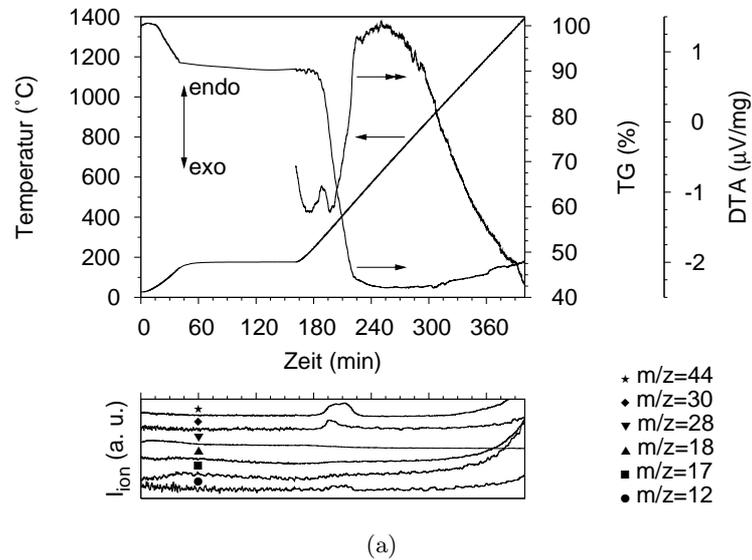


Abbildung 5.2: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Mg100 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Mg100 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

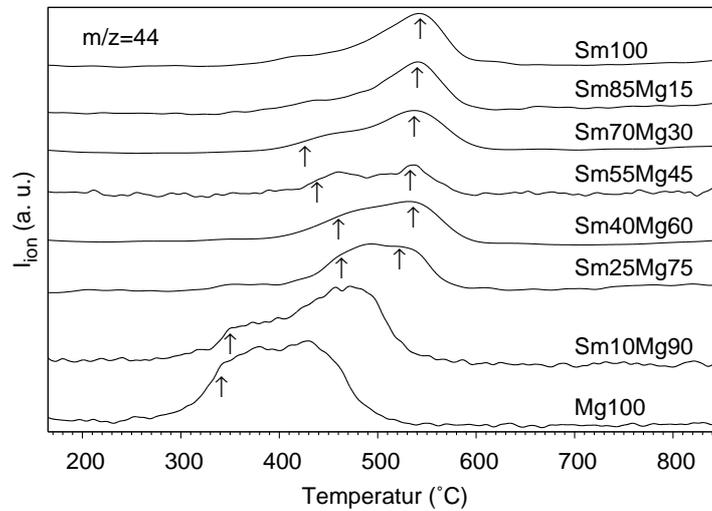


Abbildung 5.3: Massenspektren von CO_2 während der simultanen Thermoanalyse (STA).

die Profile der Massenspektren schließlich nahezu identisch mit dem von Probe Sm100.

Die Pfeile an den Massenspektren markieren zusätzlich das Auftreten von exothermen Signalen, die bei den gemischten Proben zum Teil nur schwach ausgeprägt sind (siehe Abbildungen A.1a–A.6a, S. 134 ff.). Wie die ungemischten Proben zeigen auch Probe Sm85Mg15 und Probe Sm10Mg90 mit jeweils niedrigem Anteil des zweiten Metallkations nur ein exothermes Signal. Alle anderen Mischungen mit ausgeglicheneren Verhältnissen der Metallkationen hingegen zeigen zwei exotherme Reaktionen, jeweils eine zu Beginn und eine gegen Ende der Zersetzung mit einer Temperaturdifferenz von 60–110 K.

Die Vermutung liegt nahe, daß in einem zweistufigen Kristallisationsprozeß die Bildung von MgO der Bildung von Sm_2O_3 vorangeht. Um diese These zu überprüfen, wurden alle Proben für 12 h bei 400 °C in stehender Luftatmosphäre temperaturbehandelt. Diese Temperatur liegt zwischen den Zersetzungstemperaturen der ungemischten Proben. Die Struktur der so behandelten Proben wurde *ex-situ* mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD) untersucht (Abbildung 5.4a). Erwartungsgemäß ist Probe Mg100 vollständig kristallin, aber auch bei Probe Sm10Mg90 und Probe Sm25Mg75 lassen sich eindeutig Reflexe von kubischem MgO identifizieren. Die weiße bis hellgraue Färbung dieser drei Proben nach der Temperaturbehandlung zeigt, daß die thermische Zersetzung bereits abgeschlossen oder zumindest deutlich fortgeschritten ist (Abbildung 5.4b). Proben mit niedrigerem Mg-Anteil hingegen zeigen eine einheitlich dunkelgraue Färbung, wie sie auch im Zustand nach der Synthese vorliegt. Ob auch in diesen Proben kristallines MgO vorhanden ist, läßt sich anhand der Diffraktogramme nicht abschließend klären. Entweder hat die Kristallisation noch nicht stattgefunden oder die Phasenanteile sind so gering, daß deren Intensität in der diffusen Streuung der amorphen Probenbestandteile untergeht.

Eine kristalline Phase von Sm_2O_3 sollte jedoch bedingt durch die hohen Struktur faktoren auf jeden Fall meßbar sein. Aus den Diffraktogrammen geht aber deutlich hervor, daß eine solche Phase in keiner der Proben vorhanden ist. Es ist lediglich im Vergleich zum Synthesezustand (vgl. Abbildung 4.6, S. 58) eine Verstärkung der diffusen Streubeiträge festzustellen, deren Lagen zu geringfügig höheren Winkelbereichen verschoben sind. Damit ist zumindest

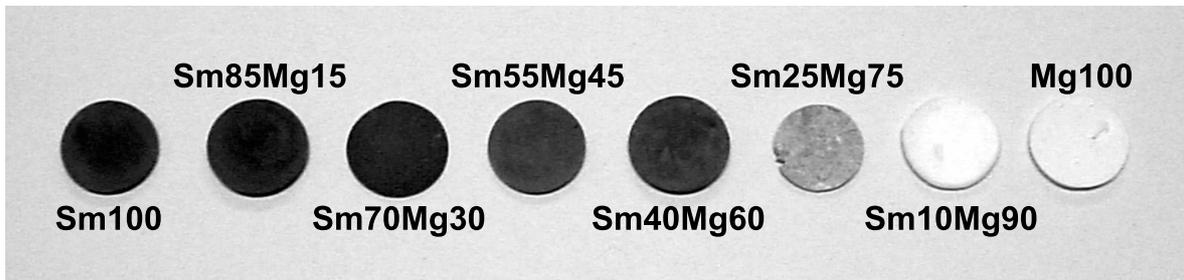
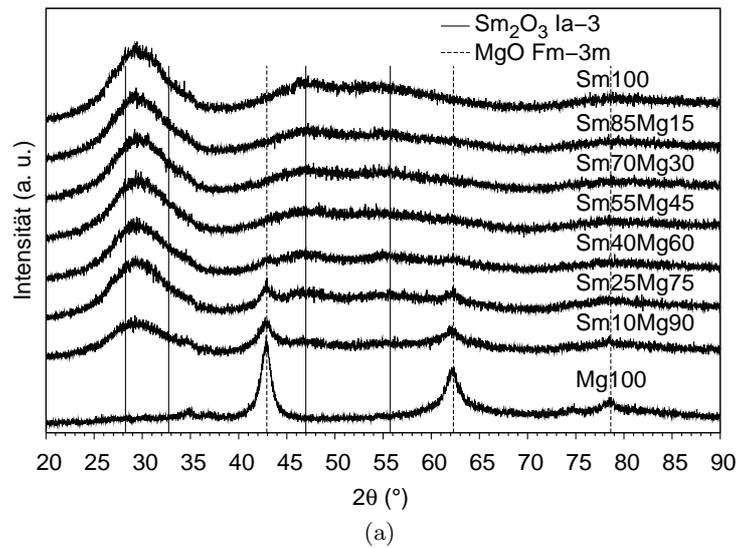


Abbildung 5.4: (a) Röntgenbeugung (XRD) und (b) Foto der spraypyrolysierten Proben nach isothermen Temperaturbehandlungen für 12 h bei 400 °C in stehender Luftatmosphäre.

für einige der Proben bewiesen, daß bei niedrigen Heizraten von 5 K/min die Kristallisation der beiden Metalloxide getrennt voneinander erfolgt.

5.2 Phasenentwicklung und Kornwachstum

Die HTXRD Messungen lassen sich durch Einzelreflex-Analysen quantitativ auswerten (siehe Anhang B.2.1, S. 146 ff.). Für die Auswertung der kubischen Phase von Sm_2O_3 wurde der $\{222\}$ Reflex mit der höchsten Intensität gewählt. Aufgrund von Überlappungen mit Reflexen des Probenträgers mußte im Falle von kubischem MgO auf den $\{220\}$ Reflex mit der zweithöchsten Intensität ausgewichen werden. Weiterhin ist eine Analyse dieser Phase in den gemischten Proben aus verschiedenen Gründen nicht möglich.

Aufgrund der hochsymmetrischen Struktur (Raumgruppe $Fm-3m$) stehen im gemessenen Winkelbereich lediglich fünf Reflexe zur Verfügung, deren Strukturparameter und damit Intensitäten im Vergleich zu Sm_2O_3 sehr schwach sind. Außerdem überlappen die Reflexe von MgO ganz oder teilweise mit denen von Sm_2O_3 . Dies führt in Verbindung mit dem relativ niedrigen Signal-zu-Untergrund-Verhältnis des positionssensitiven Detektors dazu, daß kein einzelner Reflex mit ausreichender Intensität für die Analyse zur Verfügung steht. Dieser Umstand bedeutet aber auch, daß MgO hochdispers in Form kleiner Kristallite vorliegen muß. Große Kristallite hingegen hätten scharfe Reflexe zur Folge, die trotz der genannten Einschränkungen ohne Probleme meßbar wären.

Die physikalisch bedeutungsvollen Parameter der Einzelreflex-Analyse sind die integrale Intensität sowie der Kehrwert der integralen Halbwertsbreite, die sich proportional zu Phasenteil bzw. Kristallitgröße verhalten. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Intensität I auf das jeweilige Maximum I_{max} normiert:

$$\text{relative Intensität} = \frac{I}{I_{max}} \quad (5.1)$$

Die relative Intensität als Funktion der Temperatur repräsentiert die Phasenentwicklung bei konstanter Heizrate (Abbildung 5.5.) Die Kristallisation von Sm_2O_3 vollzieht sich bei den Proben Sm100 bis Sm25Mg75 sehr schnell, die maximale Intensität wird bereits bei ca. 600 °C erreicht. Probe Sm10Mg90 zeigt eine wesentlich schwächere Dynamik, hier ist bis zum Beginn der Phasenumwandlung von kubisch (Raumgruppe $Ia-3$) zu monoklin (Raumgruppe $C12/m1$) bei 919 °C eine Zunahme der Intensität festzustellen.

Die Phasenumwandlung kann anhand der abnehmenden Intensität verfolgt werden. Proben mit einem äquivalenten Sm-Gehalt zwischen 100 mol% und 55 mol% Sm_2O_3 zeigen ein schnelles, nahezu identisches Phasenumwandlungsverhalten. Bei allen vier Proben ist die Umwandlung bei 1200 °C bereits vollendet. Ein höherer Mg-Anteil bewirkt eine deutliche Verzögerung der Phasenumwandlung. Das hat zur Folge, daß bei 1200 °C Probe Sm40Mg60 und Probe Sm25Mg75 noch rund 10 % und Probe Sm10Mg90 noch rund 20 % des kubischen Sm_2O_3 enthalten.

Zum Zeitpunkt der Kristallisation von reinem MgO bei 327 °C beträgt die Intensität laut Einzelreflex-Analyse bereits 50 % des Maximalwerts. Die Ursache für diesen hohen Wert liegt in dem schwachen Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu Beginn der Messung. Tendenziell wird dadurch die Fläche des Reflexes überschätzt, da die mathematisch beste Anpassung Teile des Untergrundes fälschlicherweise mit berücksichtigt. Diese Problematik macht sich auch in einer abfallenden Intensität ab ca. 550 °C bemerkbar. Hier beginnt das Kornwachstum, d. h.

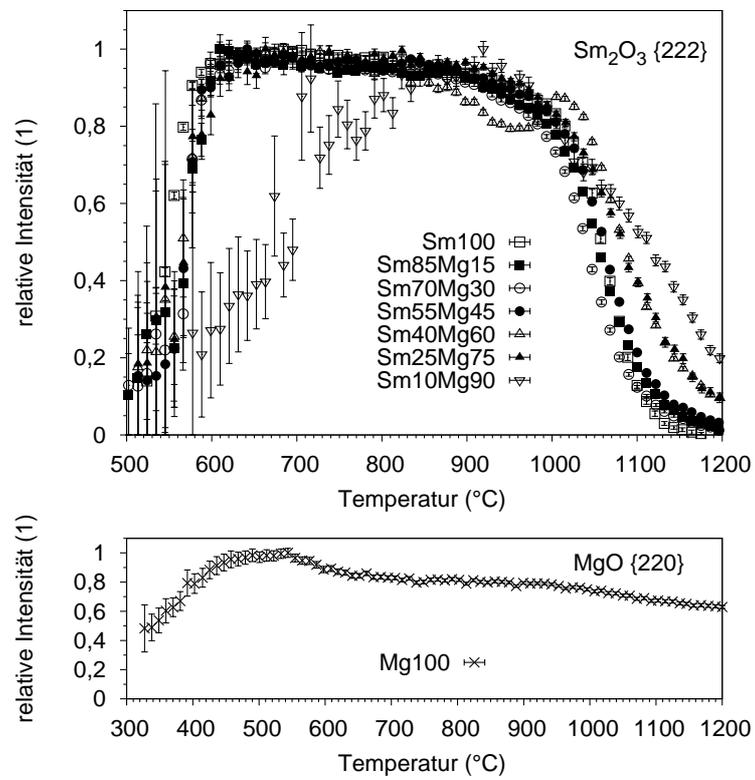


Abbildung 5.5: Relative Intensitäten aus den Einzelreflex-Analysen der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) (verschiedene Temperaturskalen sind zu beachten).

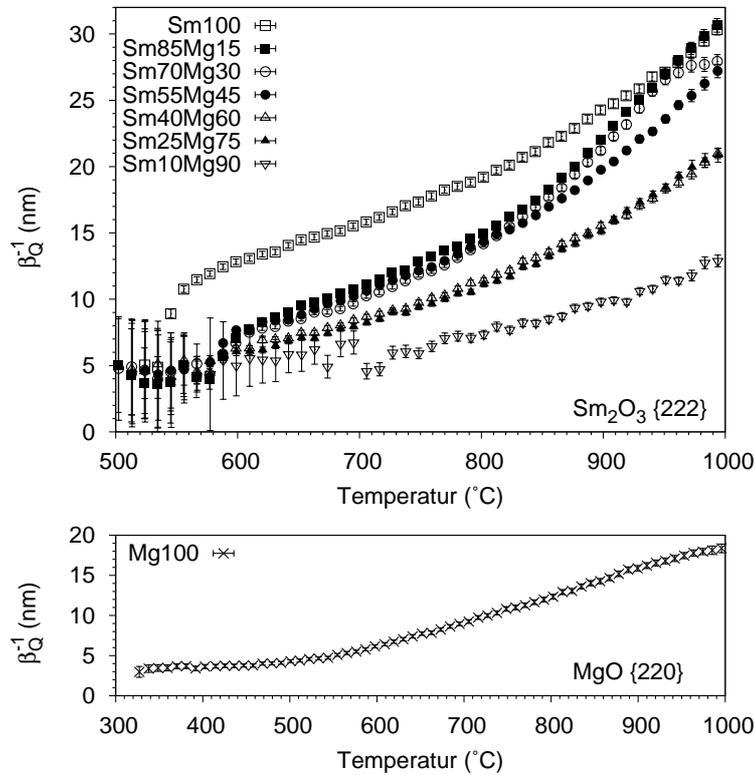


Abbildung 5.6: Kehrwerte der integralen Halbwertsbreiten β_Q aus den Einzelreflex-Analysen der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) als unteres Limit der Kristallitgröße (verschiedene Temperaturskalen sind zu beachten).

das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis wird kontinuierlich besser und somit kann die Fläche des Reflexes realistischer angepaßt werden.

Der Kehrwert der integralen Halbwertsbreite β_Q ist in Abbildung 5.6 bis zum Beginn der Phasenumwandlung bei ca. 1000 °C aufgetragen. Das Kornwachstum von kubischem Sm_2O_3 zeigt ähnlich der Phasenentwicklung einige Besonderheiten in Abhängigkeit des Mg-Anteils. Bei reinem Sm_2O_3 springt β_Q^{-1} innerhalb eines schmalen Temperaturfensters bei 550 °C auf das doppelte des Anfangswerts. Im weiteren Verlauf steigt die Kristallitgröße nahezu linear bis zu einer Temperatur von rund 800 °C, danach nimmt die Wachstumsrate bis 1000 °C leicht zu.

Im Falle der gemischten Proben werden für alle Zusammensetzungen qualitativ ähnliche Kurvenverläufe beobachtet, die sich in einen ersten Bereich < 800 °C und einen zweiten > 800 °C Bereich darüber unterteilen lassen. Das Ausmaß des Kornwachstums von kubischem Sm_2O_3 sinkt dabei mit steigendem Mg-Anteil. Nach der Kristallisation beginnt das Wachstum im Vergleich zu Probe Sm100 erst mit einer Verzögerung von 50 K und zeigt nicht den starken Sprung von β_Q^{-1} . Die Wachstumsverläufe der Proben Sm85Mg15, Sm70Mg30 und Sm55Mg45 sind im ersten Bereich so gut wie identisch und liegen deutlich unterhalb von Probe Sm100. Der Anstieg der Wachstumsrate im zweiten Bereich ist jedoch stärker ausgeprägt. Daher erreicht Probe Sm85Mg15 bei 1000 °C schließlich den gleichen Wert von β_Q^{-1} wie Probe Sm100, während die Werte von Probe Sm70Mg30 und Probe Sm55Mg45 etwas darunter

liegen. Zwischen Probe Sm40Mg60 und Probe Sm25Mg75 kann so gut wie kein Unterschied festgestellt werden. Die Wachstumsrate ist im ersten Bereich vergleichbar mit der von Probe Sm100, der Wert von β_Q^{-1} liegt jedoch auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die Wachstumsrate erfährt im zweiten Bereich nur eine geringe Steigerung und folglich beträgt der Endwert von β_Q^{-1} im Vergleich zu Probe Sm100 nur etwa zwei Drittel. Die Auswertung von Probe Sm10Mg90 wird durch die Streuung der Datenpunkte im unteren Temperaturbereich erschwert. Da die Fehlerbalken nur die Genauigkeit der Einzelreflex-Analysen angeben und somit eher mathematischer als physikalischer Natur sind, müssen sie als unteres Limit für den tatsächlichen Fehler von β_Q^{-1} betrachtet werden. Man kann daher im Rahmen der Meßgenauigkeit davon ausgehen, daß die Kristallitgröße bis 750 °C konstant bleibt. Erst danach setzt meßbares Kornwachstum ein, das bei 1000 °C zu einem Endwert von β_Q^{-1} führt, der weniger als die Hälfte dessen von Probe Sm100 beträgt.

Im Vergleich zu Probe Sm100 wird bei Probe Mg100 ein schwächeres Kornwachstum beobachtet. Im Bereich zwischen Kristallisationstemperatur und 550 °C wird fast keine Änderung von β_Q^{-1} beobachtet. Bei steigender Temperatur vollzieht sich das Kornwachstum mit zunächst konstanter Wachstumsrate, die bei 1000 °C bereits merklich abgeflacht ist. Der Endwert von β_Q^{-1} kann nicht ohne weiteres mit dem von Probe Sm100 verglichen werden, da die angepaßten Reflexe bei verschiedenen Winkeln liegen und auch nicht an der gleichen Stelle des positionsensitiven Detektors gemessen wurden. Der Anteil der instrumentellen Verbreiterung ist daher für den {222} Reflex von kubischem Sm₂O₃ nicht der gleiche wie für den {220} Reflex von kubischem MgO (vgl. Abbildung 3.4, S. 46). Trotzdem kann für beide Proben eine relative Zunahme von β_Q^{-1} um einen Faktor von sechs festgestellt werden.

5.3 Diskussion und Schlußfolgerung

Die hier beobachteten unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der reinen Metall-Carboxylat-Gele stimmen qualitativ mit Studien des Zersetzungsverhaltens von Samariumcitrat-Hydrat [74, 75] und Magnesiumcitrat-Tetradecahydrat [115] überein. Diese Eigenschaften bilden sich auch im Zersetzungsverhalten der gemischten Carboxylat-Gele ab. Die lokale thermische Stabilität ist selbst bei optimaler Durchmischung der Metallkationen nicht uniform und in erster Linie von der individuellen Komplexstabilität des einzelnen Kations bestimmt. Der Einfluß der chemischen Umgebung bewirkt zwar eine gewisse Angleichung der Zersetzungstemperaturen, was insbesondere bei der Bildung von MgO zu sehen ist, die Phasenbildung erfolgt jedoch trotzdem zweistufig. Ein vergleichbares Verhalten wurde für eine Mischung aus Yttrium-, Barium- und Kupfercitrat gefunden [166]. Das Temperaturprofil, dem die Proben während der Synthese oder danach ausgesetzt werden, ist also von großer Bedeutung für die spätere Mikrostruktur. Es ist davon auszugehen, daß mit einer vollständigen Spraypyrolyse, bei der mindestens das Stadium der Thermolyse durchlaufen wurde, der höchste Dispersionsgrad erzielt werden kann. Mit gängigen *ex-situ* Calciniierungsmethoden können nur vergleichsweise niedrige Aufheizraten erreicht werden, die eine sequentielle Phasenbildung begünstigen. Durch ein geeignetes Temperaturprofil ließe sich die Mikrostruktur eventuell in gewissem Maße einstellen, indem selektiv MgO unterhalb der Kristallisationstemperatur von Sm₂O₃ ausgeschieden wird.

Eine einfache Interpretation des Kornwachstums ist aufgrund der Komplexität der Prozesse nicht möglich. Neben der chemischen Zusammensetzung gibt es weitere Faktoren, die in hohem Maße Einfluß auf das Kornwachstum nehmen. Im einzelnen sind das die stark

ausgeprägte Mikroporosität sowie der hohe Anteil an flüchtigen Bestandteilen, der von der Verwendung von Citronensäure bei der Herstellung der Precursorlösungen herrührt.

Werden die Poren in vereinfachter Weise als klein, sphärisch und isoliert voneinander an Korngrenzen liegend betrachtet, kann ihre kornwachstumshemmende Wirkung prinzipiell durch Gleichung 2.34 (S. 21) beschrieben werden. Diese Betrachtung gilt jedoch nur für den Grenzfall von unbeweglichen Poren, die in dieser Form nicht zu erwarten sind. Sind die Poren mobil, wird die Situation weiter verkompliziert, da die Bewegungsgeschwindigkeit der Korngrenze und damit die Kornwachstumsrate abhängt von der Anzahl der Poren und dem Verhältnis von Poren- zu Korngrenzmobilität. Es kann entweder ein poren- oder ein korngrenzkontrolliertes Wachstum vorliegen (siehe Kapitel 2.3.2, S. 22 f.). Der tatsächliche kornwachstumshemmende Effekt der oben postulierten Porengeometrie bewegt sich somit je nach Größe, Anzahldichte und Mobilitäten der Poren und Korngrenzen zwischen sehr gering bzw. nicht vorhanden (Kontrolle durch Korngrenzen) und sehr hoch (Pinning der Korngrenzen durch Pore-Drag nach Zener).

Je höher der Anteil der Porosität, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, diese idealisierte Porengeometrie auch tatsächlich in einem wirksamen Maß anzutreffen. Im vorliegenden Fall ist eher von einem kontinuierlichen Porennetzwerk auszugehen, das als zusätzliche Phase neben Sm_2O_3 und MgO aufgefaßt werden kann. Diese Art von Porosität bewirkt eine physikalische Stabilisierung durch eine Reduzierung der Kontaktpunkte der Körner untereinander (siehe Kapitel 2.3.1, S. 15 f.), die nur ein Kornwachstum wie im Anfangsstadium des Sinterns zuläßt (siehe Kapitel 2.2.2, S. 14).

Weiterhin ist zu erwarten, daß die Porenstruktur durch das Ausbrennen der organischen Probenbestandteile und die Sinterprozesse nicht über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt. Somit bleibt festzuhalten, daß von einem starken Einfluß der Mikroporosität auf das Kornwachstum ausgegangen werden muß, sich dieser jedoch mit den hier durchgeführten Untersuchungen nicht genauer spezifizieren läßt.

Im Gegensatz dazu ist der Mg-Anteil exakt bestimmt und bei allen Temperaturen konstant. Aufgrund der Thermodynamik des Systems Sm_2O_3 - MgO ist keine Löslichkeit von Mg^{2+} -Kationen in Sm_2O_3 zu erwarten. Eine Segregation an Korngrenzen, insbesondere zu Beginn der Entmischung, ist jedoch nicht auszuschließen und könnte einen Solute-Drag zur Folge haben (siehe Kapitel 2.3.2, S. 18 f.). Die unmittelbare Ausscheidung von MgO während der thermischen Zersetzung läßt jedoch den Zener-Drag als den wahrscheinlicheren Mechanismus der Kornwachstumshemmung vermuten (siehe Kapitel 2.3.2, S. 19 ff.). Nach Gleichung 2.33 (S. 21) wird mit einem großen Volumenanteil von kleinen Ausscheidungen die Stabilisierung einer niedrigen Korngröße in der Matrixphase erzielt. Während der Volumenanteil eine konstante Größe ist, wachsen die Ausscheidungen mit steigender Temperatur. Auch wenn ein experimenteller Nachweis nicht möglich war, ist zunächst davon auszugehen, das mit steigendem Volumenanteil ein stärkeres Wachstum auftritt. Der Effekt des Zener-Drags würde entsprechend abnehmen.

Ein positiver Aspekt von großen Ausscheidungen kann eine Erhöhung der Diffusionslänge oder gar vollständige Blockierung von möglichen Diffusionspfaden zwischen Körnern der Matrixphase sein. Bei hohen Temperaturen gewinnen diese Barrieren an Bedeutung, da hier mit verstärkter Diffusion zu rechnen ist. Folglich würde bei niedrigen Temperaturen der Effekt von Pore-Drag und Zener-Drag überwiegen, während bei hohen Temperaturen die Abgrenzung durch Fremdphasen (größere Poren oder MgO) die Endkorngröße von Sm_2O_3 bestimmt.

Kapitel 6

Sinterverhalten bei isothermen Bedingungen

Ein wichtiger Aspekt der Hochtemperaturstabilität ist das Langzeitverhalten bei isothermen Bedingungen, wie sie in der praktischen Anwendung häufig zu finden sind. Eine hohe Einsatztemperatur, wie sie z. B. für die oxidative Kopplung von Methan nötig ist, stellt dabei besondere Anforderungen an die Beständigkeit gegen thermische Degradation. Die Auswirkungen der thermischen Degradation können der Verlust von aktiver Oberfläche, Kornwachstum und die Bildung inaktiver Phasen sein. Es gilt also herauszufinden, wie weit die thermische Degradation bei einer bestimmten Temperatur fortschreitet und auf welchem Niveau sie zum Erliegen kommt.

Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Versuche mit einer konstanter Heizrate von 5 K/min haben gezeigt, daß die Kristallisation von Sm_2O_3 bei ca. 500 °C einsetzt und ab ca. 1000 °C die Umwandlung der kubischen in die monokline Phase erfolgt. Dieses Temperaturfenster wurde für die Untersuchungen bei isothermen Bedingungen gewählt, die Gegenstand dieses Kapitels sind.

Die Dynamik des Kornwachstums wurde über einen Zeitraum von 12 h mit Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) untersucht. Die jeweilige Zieltemperatur wurde mit der maximal möglichen Heizrate von 30 K/min angefahren. Wie zuvor bei konstanter Heizrate wurden abwechselnd Snapshot-Messungen von zwei verschiedenen Winkelbereichen in stehender Luftatmosphäre durchgeführt und durch Einzelreflex-Analysen ausgewertet. Im Anschluß daran wurden mit demselben Aufbau des Diffraktometers vollständige θ -2 θ -Scans bei Raumtemperatur aufgenommen, die eine Charakterisierung der Realstruktur mit Hilfe von Williamson-Hall-Plots und Rietveld-Analysen ermöglichen.

Aus den HTXRD Messungen ergab sich ein ganzer Satz von Proben, die sich hinsichtlich Zusammensetzung und Sintertemperatur unterscheiden. Für detaillierte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden sechs dieser Proben ausgewählt, von denen neben konventionellen Hellfeldaufnahmen auch energiegefilterte Aufnahmen mit Hilfe von Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) erstellt wurden.

Die Entwicklung von spezifischer Oberfläche und Porosität wurde mit Hilfe von Stickstoffadsorption verfolgt. Hierzu wurde eine gewisse Menge der Proben im Synthesezustand in Meßzellen aus Quarzglas eingewogen und für 2 h in stehender Luftatmosphäre calciniert bzw. gesintert. Anschließend erfolgte die Messung der Stickstoffadsorption. Alle weiteren Behand-

lungen bei höheren Temperaturen und die jeweiligen Messungen wurden an derselben Charge durchgeführt, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu erzielen.

6.1 Dynamik des Kornwachstums

Bei der Auswertung der HTXRD Messungen bei isothermen Bedingungen stellt sich die gleiche Problematik wie bei den Experimenten mit konstanter Heizrate (siehe Kapitel 5.2, S. 66). Entsprechend kann auch hier für die gemischten Proben Sm85Mg15 bis Sm10Mg90 nur das Kornwachstum von Sm_2O_3 untersucht werden. Die Analyse von MgO bleibt auf Probe Mg100 beschränkt. Die Einzelreflex-Analysen werden wie gehabt am $\{222\}$ Reflex der kubischen Phase von Sm_2O_3 sowie dem $\{220\}$ Reflex des kubischen MgO durchgeführt. Die integrale Halbwertsbreite wird ausschließlich als Effekt der Kristallitgröße interpretiert, weitere Einflüsse wie Mikrodehnung können bei einer Einzelreflex-Analyse nicht berücksichtigt werden. Beginnend mit dem ersten, nach Erreichen der Zieltemperatur bei $t = 0$ min gemessenen Reflex wurden die ersten 4 h sowie die letzten 2 h des Kornwachstums analysiert. Auf diese Weise konnte die stärkste Dynamik des Kornwachstums zu Beginn sowie eine limitierende Endkorngröße am Ende der Haltezeit bestimmt werden, ohne dafür alle gemessenen Reflexe auswerten zu müssen.

Einen ersten Überblick über das Ausmaß des Kornwachstums liefert ein Vergleich der Kehrwerte der integralen Halbwertsbreiten β_Q zu Beginn ($t = 0$ min) und am Ende ($t = 780$ min) der Haltezeit (Abbildung 6.1). Sowohl für Sm_2O_3 als auch für MgO ist zu beiden Zeitpunkten ein deutlicher Anstieg von β_Q^{-1} mit steigender Temperatur zu bemerken. Der Einfluß von MgO auf das Kornwachstum von Sm_2O_3 ist bei $t = 0$ min noch nicht gravierend. Erst am Ende der Haltezeit zeigt sich, daß ein hoher MgO-Anteil das Kornwachstum von kubischem Sm_2O_3 wirksam reduzieren kann. Eine genauere Diskussion dieses Verhaltens erfolgt anhand der Endkorngrößen, die mit Hilfe von Rietveld-Analysen ermittelt werden (siehe Abbildung 6.12, S. 88).

Für die Auswertung des zeitlichen Verlaufs von β_Q^{-1} mit einem der in Kapitel 2.2.1 (S. 11 ff.) vorgestellten Kornwachstumsmodelle müssen deutliche Unterschiede zwischen den Werten bei $t = 0$ min und den Werten bei $t = 780$ min vorliegen. Für MgO in Probe Mg100 ist das bei allen Temperaturen der Fall. Für Sm_2O_3 in den restlichen Proben stellt sich die Situation etwas anders dar. Bei 500°C und MgO-Anteilen von 60 mol% und mehr ist praktisch kein Kornwachstum feststellbar. Proben mit weniger MgO zeigen zwar Kornwachstum, jedoch sind die Fehlerbalken von β_Q^{-1} zu Beginn der Haltezeit so groß, daß eine aussagekräftige Analyse nicht möglich ist. Lediglich Probe Sm100 weist bei 500°C ein auswertbares Kornwachstumsverhalten auf. Bei allen Proben hat außerdem nach 12 h bei 900°C bereits eine mehr oder weniger starke Phasenumwandlung von kubischem zu monoklinem Sm_2O_3 stattgefunden (siehe Abbildung 6.14, S. 90). Da diese rekonstruktive Phasenumwandlung mit Umordnungsprozessen durch Diffusion einhergeht, ist parallel dazu ein verstärktes Kornwachstum möglich. Zu diesem als Hedvall-Effekt [167] bekannten Vorgang kommt die erschwerte Auswertung der $\{222\}$ Reflexe des kubischen Sm_2O_3 aufgrund der abnehmenden Intensität. Aus den angeführten Gründen bleibt die Auswertung des Kornwachstums von kubischem Sm_2O_3 auf die Temperaturen 600°C , 700°C und 800°C beschränkt.

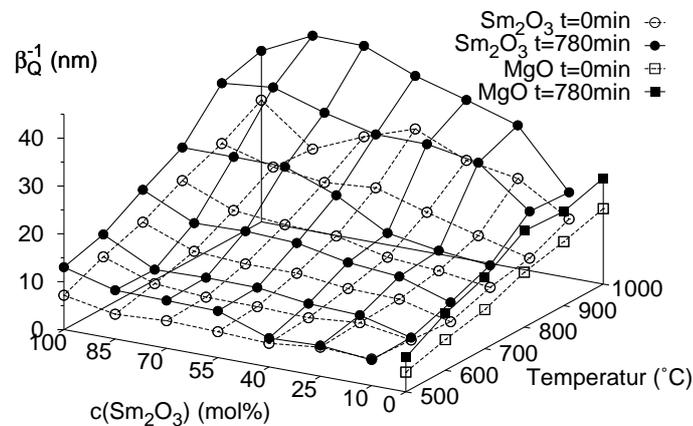


Abbildung 6.1: Kehrwerte der integralen Halbwertsbreiten β_Q aus den Einzelreflex-Analysen der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei isothermen Bedingungen zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ und $t = 780 \text{ min}$.

6.1.1 Vergleich der Kornwachstumsmodelle

Die Anwendbarkeit der Kornwachstumsmodelle auf die vorliegenden Daten soll exemplarisch an 2 der insgesamt 27 auszuwertenden HTXRD Messungen geprüft werden. Als Beispiel für starkes Kornwachstum dient die Messung von Probe Sm100 bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, während die Messung von Probe Sm25Mg75 bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ein vergleichsweise schwaches Kornwachstum repräsentiert. Die Daten werden mit den drei in Kapitel 2.2.1 (S. 11 ff.) vorgestellten Modellen angepaßt (Abbildung 6.2).

Die stark nichtlinearen Funktionen erfordern ein überlegtes Vorgehen bei der Anpassung bezüglich der Reihenfolge und Startwerte der Parameter. Folgende Strategien werden für die einzelnen Modelle verfolgt:

- Modell 1 (keine Kornwachstumshemmung):
Die Parameter von Gleichung 2.16 (S. 12) sind die mittlere Anfangskorngröße d_0 , die Geschwindigkeitskonstante K und der Wachstumsexponent n . Es werden nur K und n angepaßt, während d_0 gleich dem jeweiligen Meßwert gesetzt wird. Durch eine Anpassung von d_0 in einem zweiten Schritt kann kein besseres Ergebnis erzielt werden. Aufgrund der starken Korrelation der Parameter ergeben sich lediglich größere Fehler.
- Modell 2 (konstante Kornwachstumshemmung):
Die Parameter von Gleichung 2.18 (S. 13) sind die mittlere Anfangskorngröße d_0 , die maximale mittlere Korngröße d_m und die Geschwindigkeitskonstante K . Es werden zunächst d_m und K und anschließend d_0 angepaßt.
- Modell 3 (größenabhängige Kornwachstumshemmung):
Die Parameter von Gleichung 2.20 (S. 13) sind die gleichen wie für Modell 2 und werden auf die gleiche Art und Weise angepaßt.

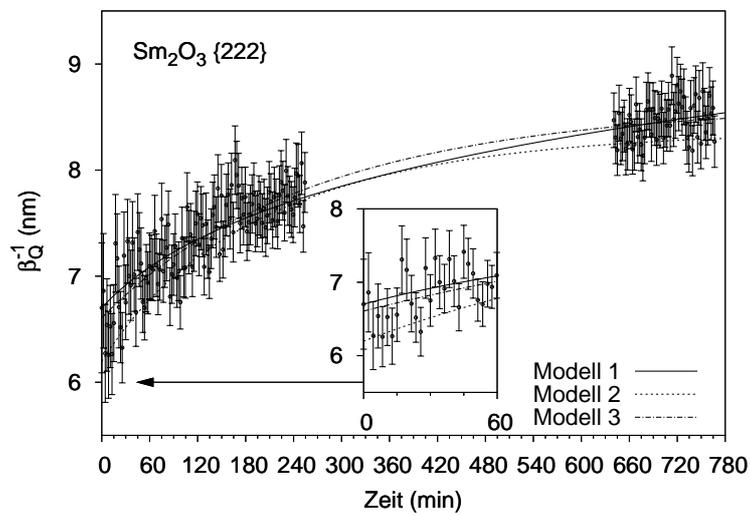
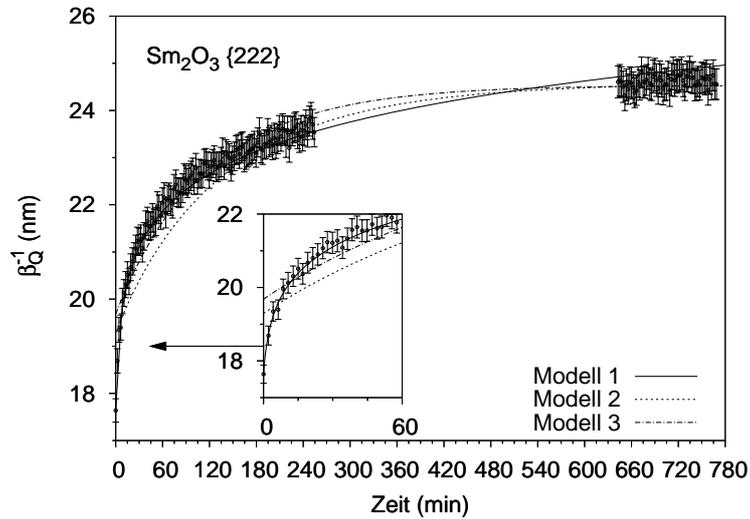


Abbildung 6.2: Anpassungen der Kornwachstumskurven von (a) Probe Sm100 bei 800 °C und (b) Probe Sm25Mg75 bei 600 °C mit Modell 1 (keine Kornwachstumshemmung, siehe Gleichung 2.16, S. 12), Modell 2 (konstante Kornwachstumshemmung, siehe Gleichung 2.18, S. 13) und Modell 3 (größenabhängige Kornwachstumshemmung, siehe Gleichung 2.20, S. 13).

Die größte Flexibilität zur Anpassung der Daten bietet Modell 1, da der Parameter n die Krümmung des Kurvenverlaufs maßgeblich bestimmt. Dies wird besonders bei starkem Kornwachstum mit einer hohen Anfangssteigung deutlich, wie sie z. B. Probe Sm100 bei 800 °C zeigt. Der Ausschnitt in Abbildung 6.2a zeigt, daß der Verlauf der Meßwerte durch Modell 1 ideal wiedergegeben wird. Im gleichen Zeitfenster liefern Modell 2 und Modell 3 deutlich schlechtere Anpassungen. Weder die logarithmische Funktion von Modell 2 noch die exponentielle Funktion von Modell 3 kann dem starken Anstieg der mittleren Korngröße während der ersten 60 min folgen. Der Kurvenverlauf von Modell 3 liegt immerhin ab dem fünften Datenpunkt ($t = 510$ s) im Bereich der Meßfehler. Das Modell 2 trifft zwar bereits den dritten Datenpunkt ($t = 250$ s), unterschätzt ab dann jedoch die Meßwerte bis zum Zeitpunkt $t = 120$ min.

Die Stärken von Modell 2 und Modell 3 werden am Ende der Kornwachstumskurve deutlich. Hier kommt die mittlere Korngröße von Probe Sm100 bei 800 °C in den Bereich des Maximalwertes d_m , d. h. β_Q^{-1} bewegt sich innerhalb der Meßfehler auf konstantem Niveau. Dieses Verhalten wird von beiden Modellen, die eine konstante bzw. größenabhängige Kornwachstumshemmung berücksichtigen, sehr gut wiedergegeben. Das einfachere Modell 1 liegt mit seinem Kurvenverlauf zwar auch innerhalb der Fehlerbalken, zeigt jedoch einen weiterhin deutlich ansteigenden Trend. Demzufolge sollten die Körner weiter wachsen, was dem experimentellen Befund offensichtlich widerspricht.

Die Unterschiede zwischen den drei hier diskutierten Modellen fallen bei schwach ausgeprägtem Wachstum weniger deutlich aus (Abbildung 6.2b). Der geringe Anstieg der mittleren Korngröße erfordert nur einen mäßig gekrümmten Kurvenverlauf, dem alle drei Modelle gerecht werden können. Hinzu kommen die größeren Fehlerbalken, die eine eindeutige Entscheidung für oder gegen ein bestimmtes Modell erschweren. Der Nachteil von Modell 3 gegenüber Modell 1 im Anfangsbereich, wie er für starkes Kornwachstum beobachtet wird, existiert hier nicht und auch Modell 2 kann nicht als wesentlich schlechter bezeichnet werden. Am Ende der Messung zeigt sich tendenziell ein stagnierendes Kornwachstum, das mit Modell 2 und Modell 3 gemäß der zugrunde liegenden Annahmen gut angepaßt werden kann. Im Vergleich dazu steigt der Kurvenverlauf von Modell 1 in diesem Bereich erneut stärker an. Der Trend der Daten ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht eindeutig und somit ist fraglich, welches Modell den Daten für Zeiten von $t \gg 780$ min besser entsprechen würde.

Für die systematische Analyse des isothermen Kornwachstumverhaltens werden nach dem hier durchgeführten Vergleich Modell 1 und Modell 3 gewählt. Das Modell 1 bietet die höchste Flexibilität und führt somit zu einer aus mathematischer Sicht optimalen Anpassung. Von größerer physikalischer Relevanz ist Modell 3, das Schwächen bezüglich des Kurvenverlaufs zeigt, jedoch den wichtigen Effekt der Kornwachstumshemmung beschreiben kann. Das Modell 2 scheidet im direkten Vergleich zu Modell 3 aus, da dessen Kurvenverlauf den experimentellen Daten deutlich weniger entspricht. Die entsprechenden Anpassungen der Kornwachstumskurven für alle relevanten Temperaturen und Proben sind in Abbildung 6.3 zusammengestellt.

6.1.2 Beschreibung des Kornwachstumverhaltens mit Modell 1

Die Werte der zur Anpassung der Daten benutzten Parameter K und n sind in Abbildung 6.4a bzw. Abbildung 6.4b dargestellt. Bei einem Vergleich der beiden Parameter fällt sofort eine starke Korrelation auf, die anhand der zwei qualitativ identischen Kurvenverläufe zu erkennen ist. Dieses Verhalten läßt sich am besten erklären, wenn man den prinzipiellen Einfluß von

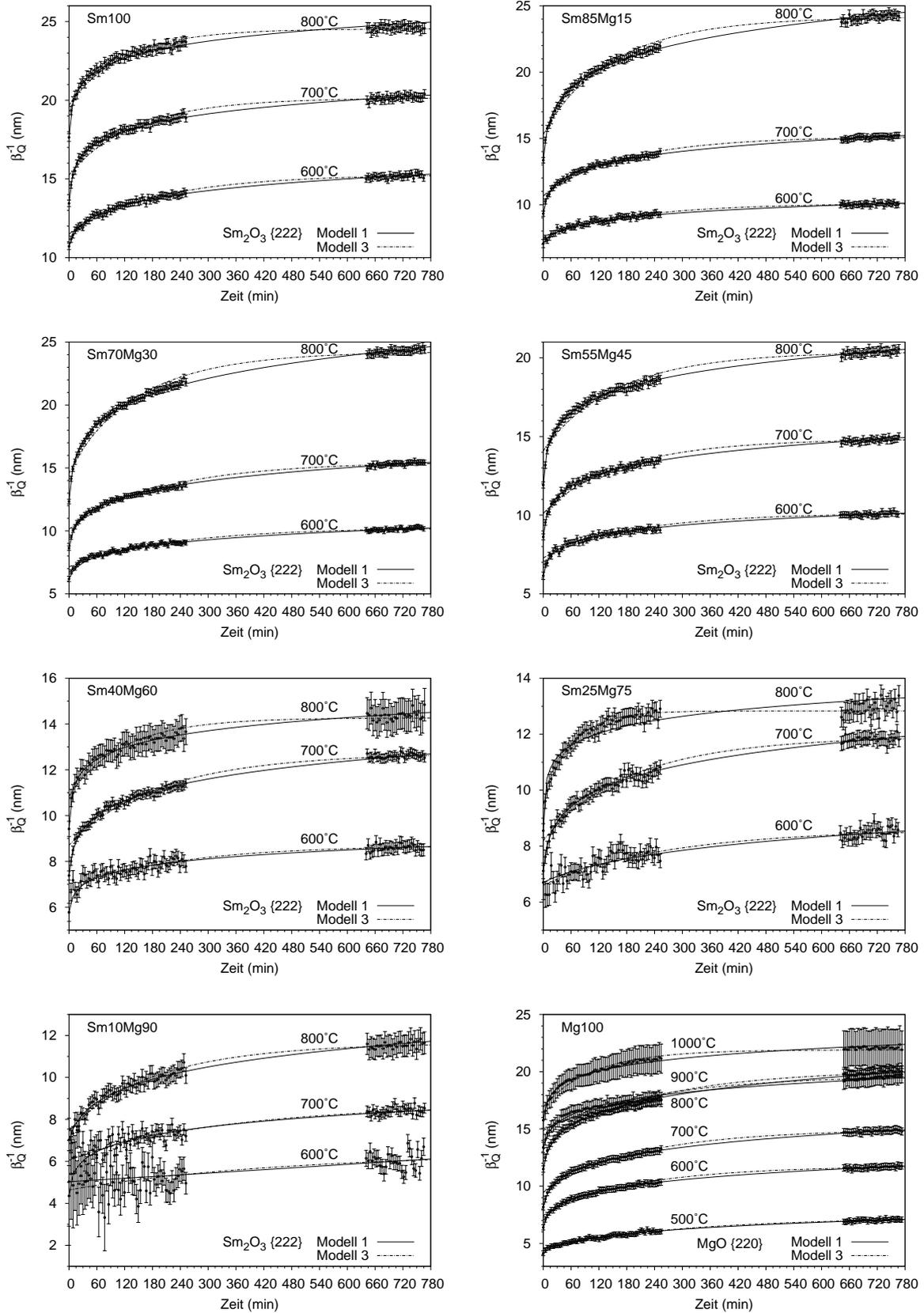


Abbildung 6.3: Anpassungen der Kornwachstumskurven mit Modell 1 und Modell 3 (zur besseren Übersicht ist nur jeder zweite Datenpunkt dargestellt).

K und n auf den Kurvenverlauf von Modell 1 betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstante K bestimmt die Anfangssteigung der Kornwachstumskurve (Abbildung 6.5a), während deren Krümmung durch den Wachstumsexponenten n gesteuert wird (Abbildung 6.5b).

Ein sehr schnelles anfängliches Kornwachstum führt also zu einer sehr großen Geschwindigkeitskonstante. Dadurch ist jedoch auch eine starke Dämpfung des Kurvenverlaufs durch einen entsprechend großen Wachstumsexponenten nötig, um ab dem mittleren Bereich für ein deutliches Abflachen des Kurvenverlaufs zu sorgen, das für eine Annäherung der mittleren Korngröße an den Maximalwert notwendig ist. Gleiches gilt auch umgekehrt, d. h. ist aufgrund einer Kornwachstumshemmung eine starke Dämpfung erforderlich, bedingt der hohe Wert des Wachstumsexponenten eine große Geschwindigkeitskonstante.

Das Produkt von K und n beschreibt somit gewissermaßen die „Eckigkeit“ des Kurvenverlaufs. Demnach zeigen alle Proben ein starkes anfängliches Wachstum, das mit der Zeit zunehmend verflacht. Der Wachstumsexponent nimmt Werte zwischen 0,6(3,5) (Probe Sm10Mg90 bei 600 °C) und 19,2(2) (Probe Sm100 bei 800 °C) an und liegt damit weit entfernt vom theoretischen Wert 2, wie er für das Modell von Burke und Turnbull gelten sollte.

Eine tiefgreifendere Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung von Aktivierungsenergien scheitert an der fehlenden Vergleichbarkeit, da die physikalische Einheit von K eine Funktion von n ist. Die Anpassung müßte für alle Messungen mit einer Art von mittlerem Wachstumsexponenten durchgeführt werden, was angesichts der Bandbreite der Werte kein praktikables Vorgehen ist.

6.1.3 Beschreibung des Kornwachstumverhaltens mit Modell 3

Mit Modell 3 können die Daten weniger flexibel angepaßt werden als mit Modell 1, da von den Parametern d_0 , d_m und K nur letzterer Einfluß auf die Krümmung der Kornwachstumskurve hat. Da jedoch die Einheit von K in diesem Fall keine Funktion der anderen Parameter ist, kann hier die Aktivierungsenergie des Kornwachstums E_a bestimmt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante enthält den atomaren Diffusionskoeffizienten und weist dadurch eine starke Temperaturabhängigkeit auf (vgl. Gleichung 2.14 und Gleichung 2.15, S. 12):

$$\begin{aligned} K &= \alpha \gamma_{KG} \frac{D_a}{kT} \frac{\Omega}{\delta_{KG}} \\ &= \frac{\alpha \gamma_{KG} \Omega}{kT \delta_{KG}} D_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

Durch geeignetes Umstellen und Logarithmieren ergibt sich eine Darstellung von Gleichung 6.1, die für einen Arrhenius-Plot geeignet ist:

$$\ln(KT) = \ln\left(\frac{\alpha \gamma_{KG} \Omega D_a^0}{k \delta_{KG}}\right) - \frac{E_a}{kT} \quad (6.2)$$

Nach Gleichung 6.2 entspricht die Auftragung von $\ln(KT)$ gegen $1/T$ einer Geradengleichung vom Typ $y = mx + b$ mit $m = -E_a/k$ (Abbildung 6.6). Es ist zu beachten, daß es sich bei der so berechneten Aktivierungsenergie um einen effektiven Wert handelt, der lediglich ein Maß für das makroskopische Kornwachstumsverhalten sein kann. Auf der mikroskopischen

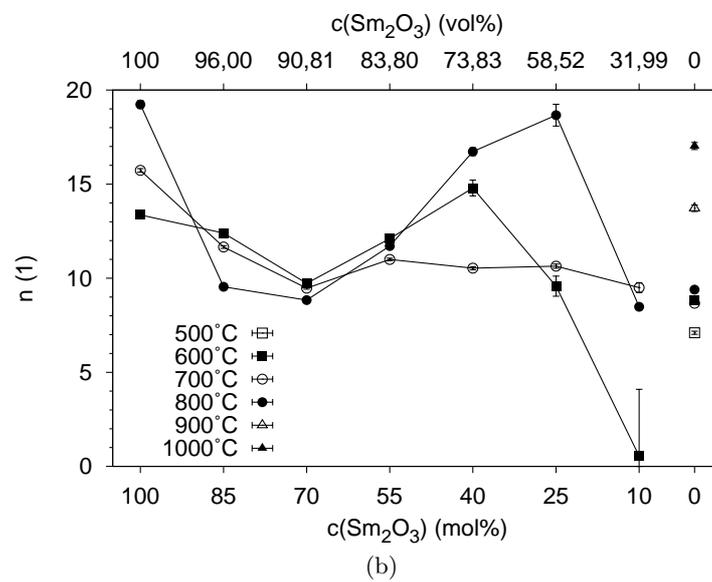
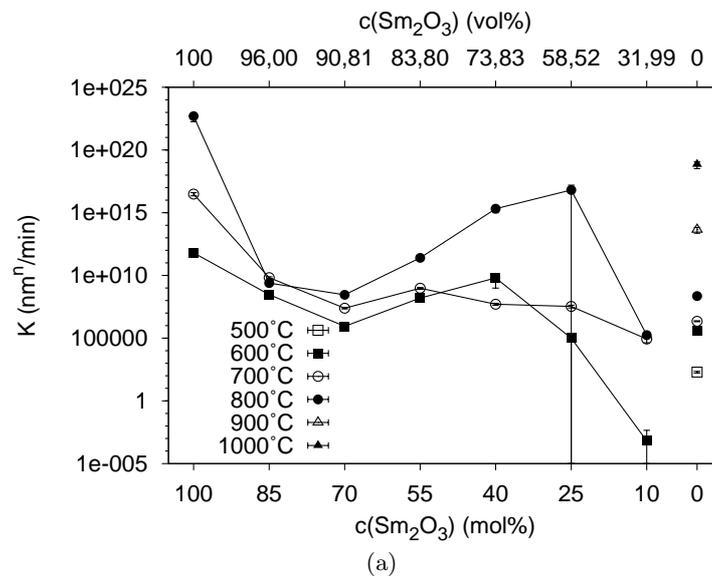


Abbildung 6.4: (a) Geschwindigkeitskonstanten K und (b) Wachstumsexponenten n aus den Anpassungen der Kornwachstumskurven mit Modell 1.

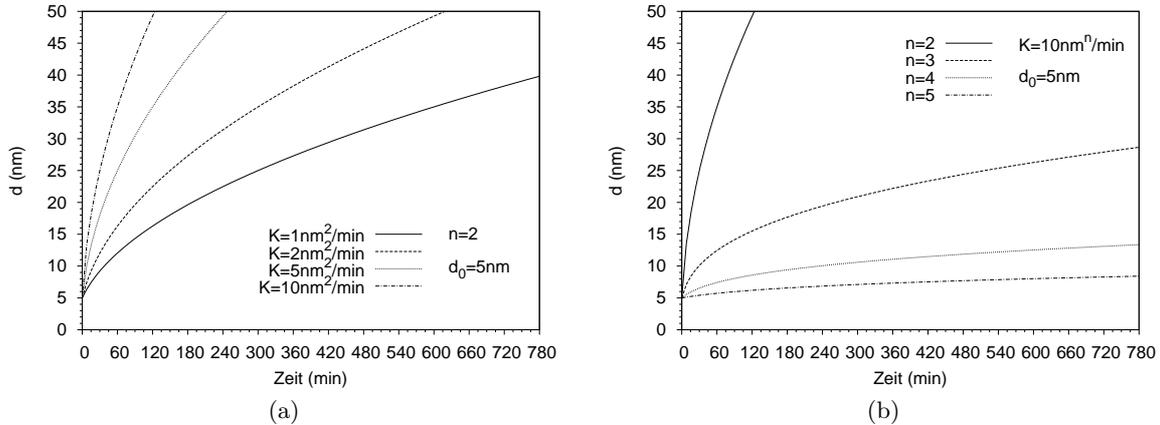


Abbildung 6.5: Einfluß (a) der Geschwindigkeitskonstante K und (b) des Wachstumsexponenten n auf den Kurvenverlauf von Modell 1.

Ebene überlagern sich eine Vielzahl von atomaren Einzelprozessen, die je eine bestimmte Aktivierungsenergie aufweisen und deren Einfluß insbesondere von der Temperatur abhängig ist.

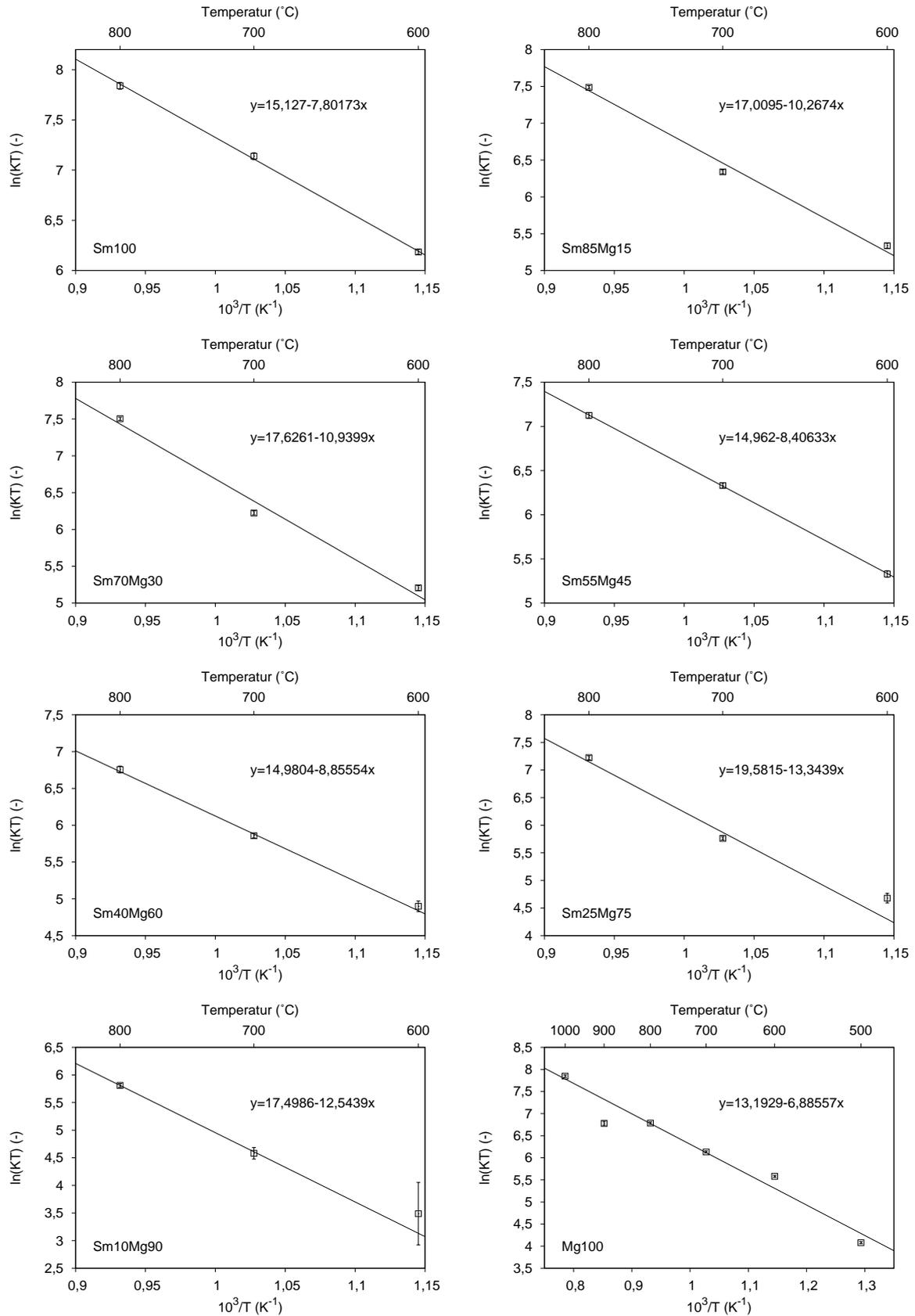
Die experimentellen Daten des Wachstums von Sm_2O_3 (Proben Sm100 bis Sm10Mg90) entsprechen im untersuchten Temperaturbereich sehr gut dieser Geradengleichung. Die Daten von MgO (Probe Mg100), die einen weiteren Temperaturbereich abdecken, zeigen eine etwas größere Streuung. Im Sinne einer effektiven Aktivierungsenergie lassen sie sich jedoch ebenfalls gut durch eine einzelne Gerade beschreiben. Eine alternative Unterteilung in verschiedene Temperaturbereiche, denen je eine Gerade zuzuordnen wäre, erschiene dagegen eher willkürlich.

Die aus den Geradensteigungen berechneten Aktivierungsenergien sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Für das Kornwachstum von Sm_2O_3 ist kein klarer Trend von E_a mit steigendem MgO-Anteil zu erkennen. Nachdem der Wert von E_a zunächst von Probe Sm100 bis Probe Sm70Mg30 nahezu linear um fast ein Drittel ansteigt, fällt er für die beiden folgenden Proben Sm55Mg45 und Sm40Mg60 fast auf den Anfangswert zurück. Der ansteigende Trend wird erst von Probe Sm25Mg75 fortgesetzt, während bei Probe Sm10Mg90 im Rahmen der Unsicherheit der Datenpunkte keine Änderung mehr festgestellt werden kann.

Die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum von MgO in Probe Mg100 liegt gut 10 % unter dem Wert von Sm_2O_3 in Probe Sm100. Daraus läßt sich jedoch keine Aussage darüber treffen, ob das Kornwachstum von MgO generell leichter zu aktivieren ist als das von Sm_2O_3 . Ein wesentlicher Faktor ist hier sicher die ausgeprägte Mikroporosität, die die Werte in nicht bekanntem Ausmaß beeinflusst und keine Bestimmung der intrinsischen Aktivierungsenergien zuläßt.

6.2 Zustand nach 12 h bei isothermen Bedingungen

Die hohe Zeitaufösung von 60 s pro Snapshot-Messung in Verbindung mit der simultanen Datenerfassung war erforderlich, um das dynamische Verhalten der Proben im Detail untersuchen zu können. Dadurch kommen jedoch nur der integralen Halbwertsbreite sowie der relativen Intensität von Einzelreflexen physikalische Bedeutung zu. Im Gegensatz dazu läßt

Abbildung 6.6: Arrhenius-Plots zur Bestimmung der effektiven Aktivierungsenergien E_a .

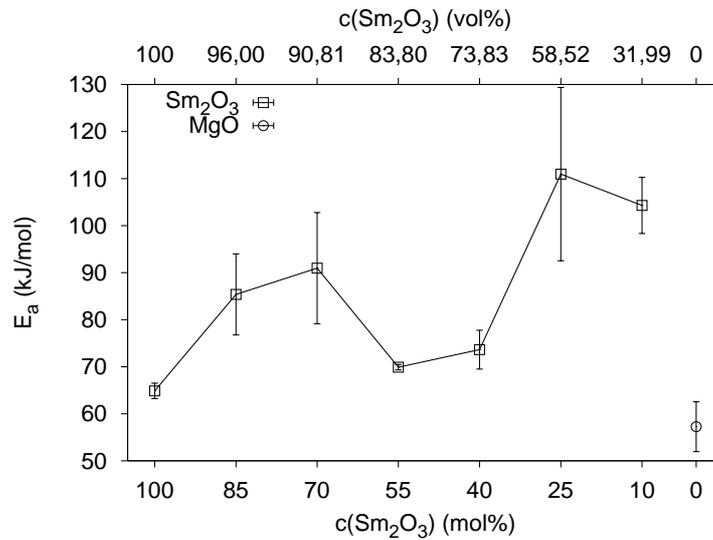


Abbildung 6.7: Effektive Aktivierungsenergien E_a für das Kornwachstum von Sm_2O_3 und MgO .

sich der Endzustand der Proben nach der Abkühlung auf Raumtemperatur ohne zeitliche Einschränkungen mit θ - 2θ -Scans bestimmen. Die Positionen mehrerer Reflexe einer Phase erlauben hier die Bestimmung der Zellmetrik (Gitterkonstanten und ggf. Winkel). Außerdem kann unterschieden werden, ob die Verbreiterung der Reflexe von der mittleren Korngröße oder von Mikrodehnungen bestimmt wird, da diese Effekte auf verschiedene Weisen vom Beugungswinkel abhängen.

Für die θ - 2θ -Scans wurden die Proben nicht neu auf dem Probenhalter präpariert, sondern im Zustand nach Abschluß des Temperaturprogramms belassen. Diese Umstände haben verschiedene Auswirkungen auf die Charakteristik der gemessenen Diffraktogramme. Die Proben wurden in ihrem amorphen Synthesezustand in die Hochtemperaturkammer eingebaut, was eine genaue Justierung der Probenhöhe mit Hilfe der Position eines bekannten Reflexes verhinderte. Hinzu kommt der starke Massen- und damit verbundene Volumenverlust, der die Probenhöhe im Verlauf der Messung stetig reduziert. Daraus folgt eine ungewöhnlich starke Verschiebung der Diffraktogramme zu kleineren Beugungswinkeln.

Ein weiterer Effekt der thermischen Zersetzung ist ein Aufwölben der zu Beginn flachen Probe. Das Ausmaß der Wölbung ist unterschiedlich stark, je nach Temperatur kann die Probe auch in kleinere Stücke zerfallen. Beides kann effektiv als drastische Erhöhung der Oberflächenrauigkeit betrachtet werden und beeinflusst die Intensität der Reflexe. Dies ist bei einer Rietveld-Analyse der Diffraktogramme zu berücksichtigen, da hier die relativen Intensitäten der Reflexe einer Phase nicht unabhängig voneinander angepaßt werden, sondern durch die Besetzung der Elementarzelle gegeben sind und einer entsprechenden Korrektur bedürfen.

Bei einigen Diffraktogrammen werden wie auch bei den HTXRD Messungen zusätzliche Reflexe beobachtet, die nicht von der Probe sondern von dem Probenhalter stammen, der hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht. Dieser Effekt tritt um so stärker auf, je höher der Anteil leichter Elemente bzw. von Phasen mit niedriger Dichte, die ein geringes Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlung aufweisen. Durch die Schrumpfung und das Aufbrechen der Probenoberfläche kann der Anteil dieser Fremdre reflexe an der gemessenen Gesamtintensität

noch zunehmen, da die Röntgenstrahlung ungehindert den Probensteller trifft.

6.2.1 Williamson-Hall-Plots

Die Verbreiterung von Reflexen kann von verschiedenen Realstruktureigenschaften verursacht werden, die von dem Ideal der unendlich ausgedehnten und absolut periodischen Kristallstruktur abweichen. Im einzelnen sind dies eine finite Kristallitgröße bzw. Stapelfehler und Zwillinge, die die Größe der kohärent streuenden Domänen limitieren sowie inhomogene Mikrodehnung, die zu einer Verteilung von Gitterparametern führt.

Die Reflexverbreiterung durch ein begrenztes Kohärenzvolumen zeigt dabei eine andere Abhängigkeit vom Beugungswinkel als die durch Mikrodehnung verursachte. Williamson-Hall-Plots dienen der graphischen Darstellung dieser Abhängigkeiten und ermöglichen im günstigsten Fall eine quantitative, in jedem Fall aber eine qualitative Beurteilung der vorliegenden Realstruktur (siehe Anhang B.2.2, S. 148).

Die Wahl der Profilkurve entscheidet über die Art und Weise, wie sich die verschiedenen Anteile der integralen Halbwertsbreite überlagern. Für die hier untersuchten Diffraktogramme erwies sich eine Lorentz-Funktion als am geeignetsten, da die θ - 2θ -Messung mit dem ortsaufgelösten Detektor weit auslaufende Reflexe verursacht (siehe Abbildung 3.3, S. 45). In diesem Fall addieren sich die linear vom Streuvektor abhängigen Anteile der Mikrodehnung und die davon unabhängigen Anteile der Kristallitgröße (siehe Gleichung B.15, S. 148).

Williamson-Hall-Plots werden für alle Proben erstellt, die isothermen Bedingungen von 500 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C ausgesetzt waren. Dazu werden die Reflexe unabhängig voneinander angepaßt und die um den Anteil der instrumentellen Verbreiterung korrigierten integralen Halbwertsbreiten β_Q gegen den Streuvektor Q aufgetragen (Abbildung 6.8). Im Fall der kubischen Phase von Sm_2O_3 werden die sechs stärksten Reflexe ausgewertet, die zusammen mehr als 80 % der Gesamtintensität ausmachen und einen möglichst großen Bereich von Streuvektoren abdecken. Eine Ausnahme bildet Probe Sm10Mg90 nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C, bei der die beiden schwachen Reflexe mit den größten Streuvektoren nicht vorhanden sind. Für die Analyse von kubischem MgO stehen nur drei Reflexe in einem kleineren Bereich von Streuvektoren zur Verfügung. Bei Probe Mg100 können nach der Temperaturbehandlung bei 500 °C sogar nur zwei Reflexe für die Erstellung des Williamson-Hall-Plots herangezogen werden, da der erste noch sehr breite Reflex mit dem kleinsten Streuvektor von einem sehr starken Reflex des Probenstellers überlagert ist und daher nicht zuverlässig ausgewertet werden kann.

Sowohl die einphasigen Proben Sm100 und Mg100 als auch die Phasengemische zeigen ähnliche Williamson-Hall-Plots mit nahezu identischer Temperaturentwicklung. Alle Datensätze lassen sich sinnvoll mit einer Geradengleichung des Typs $y = mx + b$ beschreiben, wobei die Qualität der Anpassung mit steigender Temperatur zunimmt. Der Wert des y-Achsenabschnitts, der dem Kehrwert der Kristallitgröße entspricht, wird aufgrund der Wachstumsprozesse mit steigender Temperatur kleiner.

Die Geradensteigung ist gleich dem zweifachen Wert der Mikrodehnung. Tendenziell nimmt das Ausmaß der Mikrodehnung mit steigender Temperatur und entsprechend steigender Kristallitgröße ab. Interessanterweise ist diese Abnahme bei den Proben Sm100, Sm40Mg60, Sm25Mg75, Sm10Mg90 sowie Mg100 stetig, während die Mikrodehnung der Proben Sm85Mg15, Sm70Mg30 und Sm55Mg45 von 500 °C auf 600 °C zunächst in nicht unerheblichem Maß zunimmt und erst dann abfällt. Für Probe Sm85Mg15 scheint dieses Verhalten glaubwürdig, da die Streuung der Datenpunkte bei 600 °C sehr gering ausfällt und somit eine zuverlässige Be-

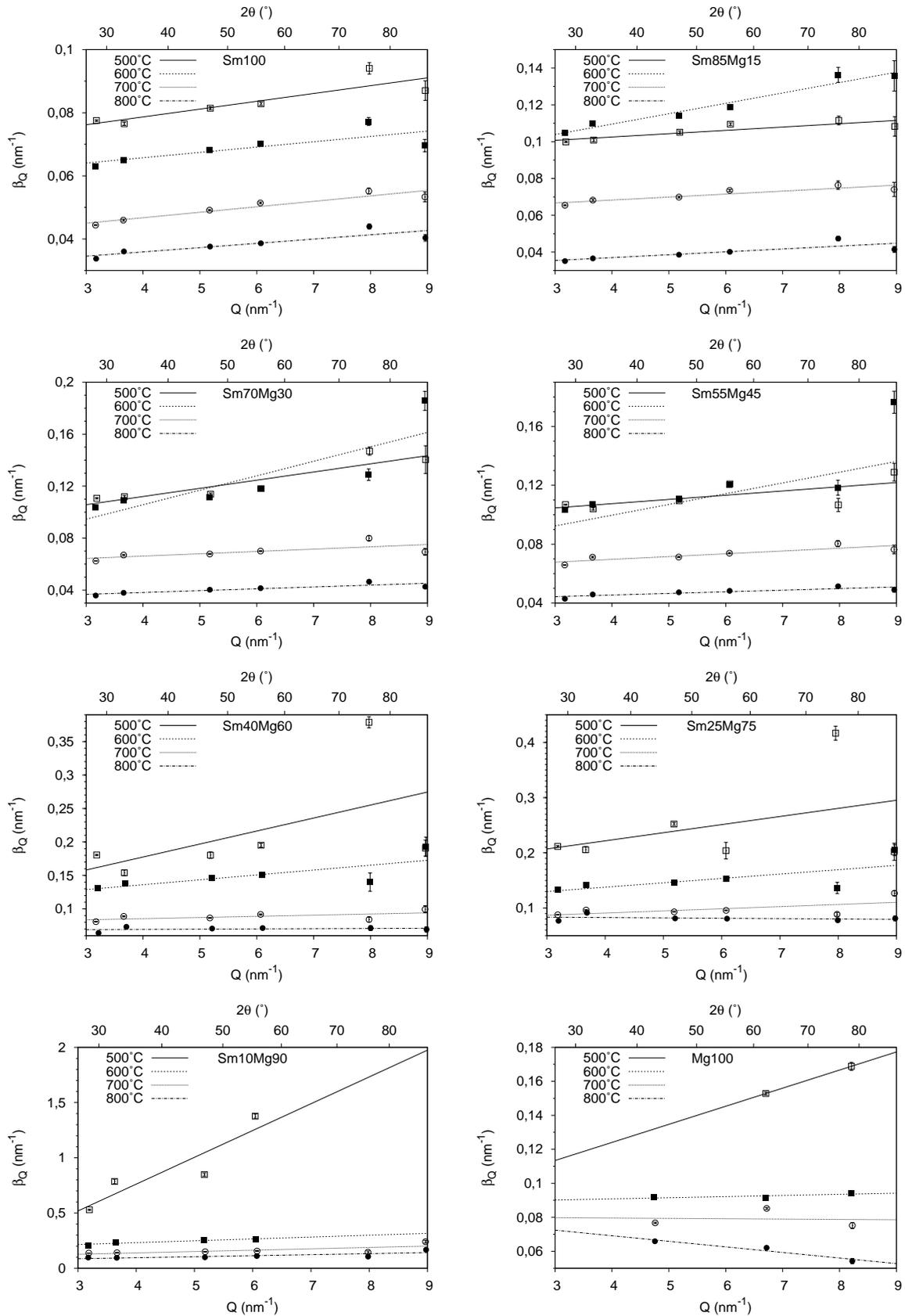


Abbildung 6.8: Williamson-Hall-Plots zur Bestimmung der Anteile von Kristallitgröße und Mikrodehnung.

stimmung der Geradengleichung möglich ist. Die Streuung der entsprechenden Datenpunkte von Probe Sm70Mg30 und Probe Sm55Mg45 ist hingegen sehr viel größer. Würde man jeweils den letzten Datenpunkt mit dem höchsten Streuvektor bei der Anpassung nicht berücksichtigen, erhielte man sehr ähnliche Werte wie für 500 °C.

Es bleibt festzuhalten, daß die gemessenen Reflexverbreiterungen im wesentlichen auf kleine Kristallitgrößen zurückzuführen sind. Dies kann anhand der großen Werte der y-Achsenabschnitte und der vergleichsweise kleinen Steigungen eindeutig gezeigt werden. Lediglich im unteren Temperaturbereich von 500 °C und 600 °C haben Mikrodehnungen einen etwas größeren Einfluß. Die tendenzielle Abnahme der Mikrodehnungen mit steigender Kristallitgröße kann mit Gitterrelaxationen an Korngrenzen erklärt werden, deren relativer Anteil in Bezug auf ungestörte Bereiche des Kristallgitters mit steigender Kristallitgröße abnimmt. Zusätzlich können Gitterverzerrungen bei höheren Temperaturen leichter durch Diffusion abgebaut werden. Eine Ursache für solche Gitterverzerrungen könnten im Fall der Phasengemische lokale Bereiche sein, in denen die Entmischung noch nicht abgeschlossen ist. Eine statistische und räumlich homogene Mischkristallbildung scheidet als Erklärung aus und wäre für dieses System thermodynamisch auch nicht zu erwarten. Die daraus resultierende homogene Gitterverzerrung würde nur zu einem veränderten Gitterparameter und nicht zu einer Verteilung desselben führen.

6.2.2 Rietveld-Analysen

Die Rietveld-Analysen dienen dazu, aus einem Diffraktogramm möglichst viele physikalische Informationen über die Probe zu gewinnen. Dazu wird das Diffraktogramm auf der Grundlage von Strukturdaten simuliert. Durch die Anpassung verschiedener Parameter, die die Realstruktur der verschiedenen Phasen beschreiben, wird schließlich eine optimale Übereinstimmung von Simulation und Experiment erreicht (siehe Anhang B.2.3, S. 149 ff.).

Die wesentliche Realstruktureigenschaft ist im vorliegenden Fall die Kristallitgröße, deren maßgeblicher Einfluß mit Hilfe der Williamson-Hall-Plots bewiesen wurde. Die Lagen der Reflexe einer Phase, die bei der Rietveld-Analyse im Gegensatz zur Einzelreflex-Analyse korreliert sind, erlauben eine Bestimmung der Gitterparameter bzw. des Volumens der Elementarzelle. Die relativen Anteile der kristallinen Phasen sind durch die Skalierungsfaktoren gegeben, die die berechneten Strukturparameter bzw. Intensitäten mit den experimentellen Werten in Übereinstimmung bringen.

Die Durchführung der Rietveld-Analysen erfolgt für alle Proben nach einem einheitlichen Prinzip, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die gerätespezifischen Parameter wurden zuvor anhand der Messung eines Größenstandards* bei identischen Bedingungen bestimmt. Der Untergrund wird durch ein Polynom vierter Ordnung und die Nullpunktverschiebung durch eine variable Probenhöhe angepaßt. Die Strukturdaten der relevanten Phasen werden aus Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 (S. 26) sowie Tabelle 2.5 (S. 29) übernommen.

Bei der Anpassung der Realstruktur der einzelnen Phasen wird neben der Zellmetrik nur die Kristallitgröße berücksichtigt. Der geringe Einfluß von Mikrodehnungen ist zu vernachlässigen. Diese Entscheidung wird durch die Ergebnisse der Williamson-Hall-Plots gerechtfertigt. Hinzu kommt, daß die relativen Intensitäten der Reflexe nicht gleichmäßig über den gesamten Bereich des Streuwinkels verteilt sind, sondern sich im niedrigen bis mittleren

*LaB₆, SRM 660a, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA

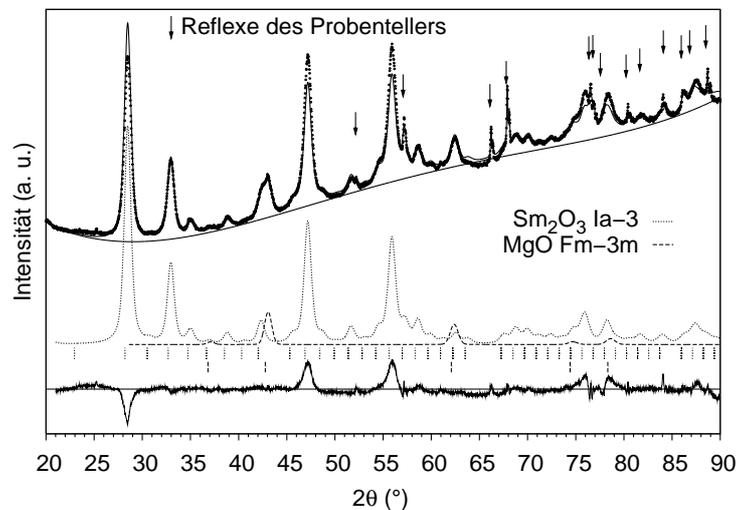


Abbildung 6.9: Rietveld-Analyse von Probe Sm25Mg75 nach 12 h bei 600 °C in stehender Luftatmosphäre. Der isotrope Temperaturfaktor ist für alle Atompositionen aller Phasen auf den Wert 1 gesetzt (Reflexe des Probentellers sind nicht einzeln dargestellt).

Bereich konzentrieren. Bei der Anpassung spielen die schwachen Reflexe bei hohen Winkeln, die für die Unterscheidung der Ursache der Reflexverbreiterung wichtig sind, nur eine untergeordnete Rolle. Der Effekt der Kristallitgröße läßt sich in vielen Fällen allein durch eine Lorentz-Funktion beschreiben. Ein zusätzlicher Gauß-Anteil wird nur dann berücksichtigt, wenn der Fehler des entsprechenden Parameters nicht größer als dessen Wert ist.

Im ersten Schritt der Rietveld-Analyse werden entsprechend folgende Parameter angepaßt:

- Untergrund (5 Parameter)
- Probenhöhe (1 Parameter)
- Skalierungsfaktor (1 Parameter pro Phase)
- Zellmetrik (Gitterparameter und ggf. Winkel, 1–4 Parameter pro Phase)
- Kristallitgröße (Lorentz-Anteil und ggf. Gauß-Anteil, 1 oder 2 Parameter pro Phase)

Störende Reflexe des Probentellers, die im Prinzip als Teil des Untergrundes betrachtet werden können, werden mit Hilfe unabhängiger Lorentz-Funktionen (je 1 Parameter für Position, Intensität und Halbwertsbreite) simultan angepaßt. In Abbildung 6.9 ist beispielhaft die Anpassung von Probe Sm25Mg75 nach 12 h bei 600 °C gezeigt. Es werden zwei Phasen berücksichtigt, kubisches Sm₂O₃ (Raumgruppe Ia–3) sowie kubisches MgO (Raumgruppe Fm–3m). Der Differenzplot zeigt deutlich, daß zwar alle probenspezifischen Reflexe durch diese Phasen erklärt werden können, jedoch eine systematische Korrektur der Intensitäten notwendig ist. Die Intensitäten der Reflexe berechnen sich primär aus dem Quadrat des Betrags des Struktur-faktors, können aber von zusätzlichen Faktoren beeinflusst sein (siehe Gleichung B.17, S. 149). Bei kleinen Beugungswinkeln wird die Intensität durch die Anpassung überschätzt (negative Differenz), während sie bei größeren Winkeln unterschätzt wird (positive Differenz).

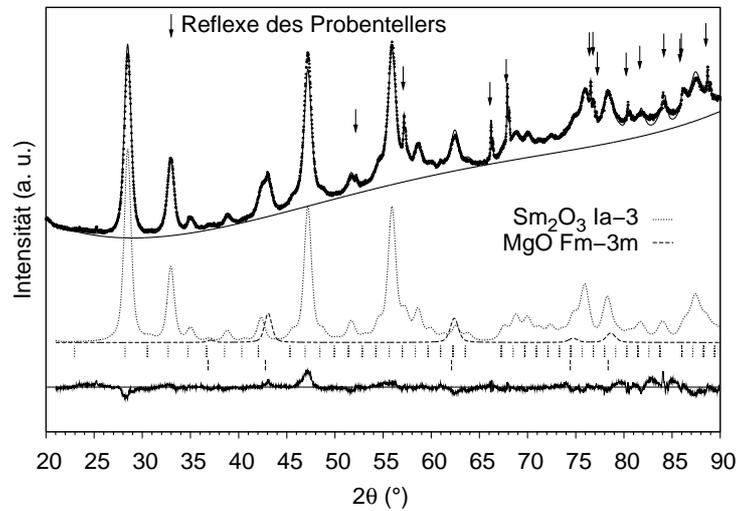


Abbildung 6.10: Rietveld-Analyse von Probe Sm25Mg75 nach 12 h bei 600 °C in stehender Luftatmosphäre. Der isotrope Temperaturfaktor ist für alle Atompositionen aller Phasen gleichgesetzt und auf den Wert $-1,67(3)$ angepaßt (Reflexe des Probentellers sind nicht einzeln dargestellt).

Die benötigte winkelabhängige Korrektur kann durch eine Anpassung des Absorptionsfaktors, der bei der Bragg-Brentano-Geometrie eine Funktion der Oberflächenrauigkeit ist, oder des isotropen Temperaturfaktors erreicht werden. Beide Parameter sind stark korreliert, da sie in entgegengesetzter Richtung wirken und sich sogar aufheben können. Somit kann nur einer der beiden sinnvoll angepaßt werden. In einem zweiten Schritt wird ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor für alle Atompositionen aller Phasen, der im ersten Schritt jeweils auf den Wert 1 gesetzt ist, angepaßt. Dadurch verliert der isotrope Temperaturfaktor zwar seine physikalische Bedeutung, aber durch die einheitliche Dämpfung der Intensität bleiben die Verhältnisse der Skalierungsfaktoren und damit die relativen Anteile der Phasen erhalten. Durch die Anpassung des isotropen Temperaturfaktors auf einen Wert von $-1,67(3)$ ergibt sich eine deutlich geringere Differenz zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten (Abbildung 6.10).

Die Phasenanteile werden zu 72,7(7) Gew.-% Sm_2O_3 und 27,3(7) Gew.-% MgO berechnet. Vor der Anpassung des isotropen Temperaturfaktors sind die Phasenanteile mit 73,6(6) Gew.-% bzw. 26,4(6) Gew.-% fast identisch. Für diese Probe ist das Ergebnis in sehr guter Übereinstimmung mit den realen Werten von 74,3(3) Gew.-% bzw. 25,7(3) Gew.-%. Je geringer der MgO-Anteil, desto ungenauer lassen sich die Phasenanteile mit Hilfe der Rietveld-Analysen bestimmen (siehe Abbildung 6.16, S. 92).

Die an diesem Beispiel beschriebene Vorgehensweise kann erfolgreich auf alle Proben und Temperaturen übertragen werden. Individuelle Verbesserungen der Anpassungen, die in einzelnen Fällen möglich sind, werden nicht durchgeführt. Auf diese Weise können mit einer minimalen Anzahl an Parametern konsistente Ergebnisse bei maximaler Vergleichbarkeit erzielt werden.

Systematische Differenzen zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm sind nur bei samariumhaltigen Proben nach den HTXRD Messungen bei 500 °C zu finden (Abbildung 6.11). Es ist eine zusätzliche Nebenphase zu erkennen, die um so stärker in Erscheinung

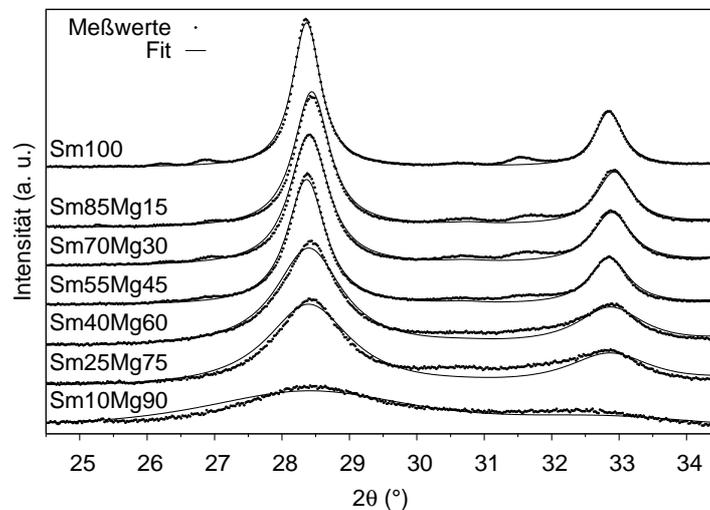


Abbildung 6.11: Ausschnitte der Rietveld-Analysen von samariumhaltigen Proben nach 12 h bei 500 °C in stehender Luftatmosphäre. In dem gezeigten Winkelbereich sind Nebenphasen zu erkennen, die bei höheren Temperaturen nicht mehr auftreten.

tritt, je mehr Samarium in der Probe enthalten ist.

Die thermische Zersetzung von Samariumcitrat und Magnesiumcitrat an Luft zu den entsprechenden Metalloxiden verläuft über mehrere Zwischenstufen. Die Bildung von Magnesiumcarbonat (MgCO_3) wird bei 452 °C beobachtet, das kurz darauf bei 465 °C zu MgO zersetzt wird [115]. Entsprechend wird bei Probe $\text{Mg}100$ keine Nebenphase beobachtet. Im Verlaufe der Oxidation von Samariumcitrat wird bei 405 °C Samariumcarbonat ($\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$) gebildet, daß bei 502 °C direkt zu Sm_2O_3 umgesetzt werden kann [75]. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß in einem weiteren Zwischenschritt zunächst das Dioxymonocarbonat $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ entsteht [168]. Die Dioxymonocarbonate der Seltenerdelemente können in drei polymorphen kristallinen Formen vorliegen, die als Typ I (tetragonal), Typ Ia (monoklin) und Typ II (hexagonal) bezeichnet werden [169]. Die Zersetzungstemperatur von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ liegt abhängig von Atmosphäre und Heizrate zwischen 675 °C und 760 °C, erst dann entsteht Sm_2O_3 (siehe [77, 170] und darin genannte Referenzen).

Auch wenn eine Identifizierung der Nebenphase nicht eindeutig möglich ist, kann eine Form von $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Die Anteile der Nebenphase sind gering, also wird Sm_2O_3 überwiegend direkt gebildet. Bei höheren Temperaturen taucht die Nebenphase nicht mehr auf.

Kristallitgröße, kristallographische Dichte und Phasenumwandlung von Sm_2O_3

Die Entwicklung der Kristallitgrößen von kubischem Sm_2O_3 in Abhängigkeit von Probenzusammensetzung und Temperatur ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Bei niedrigeren Temperaturen von 500–700 °C hat bereits ein Anteil von 15 mol% MgO einen geringfügig wachstumshemmenden Einfluß auf kubisches Sm_2O_3 . Eine weitere Erhöhung des MgO -Anteils auf bis zu 45 mol% stabilisiert die Endkorngröße lediglich auf gleichem Niveau. Erst ab 40 mol% können noch kleinere Endkorngrößen erzielt werden.

Bei 800 °C genügen 15 mol% MgO nicht für eine merkliche Kornwachstumshemmung. Eine

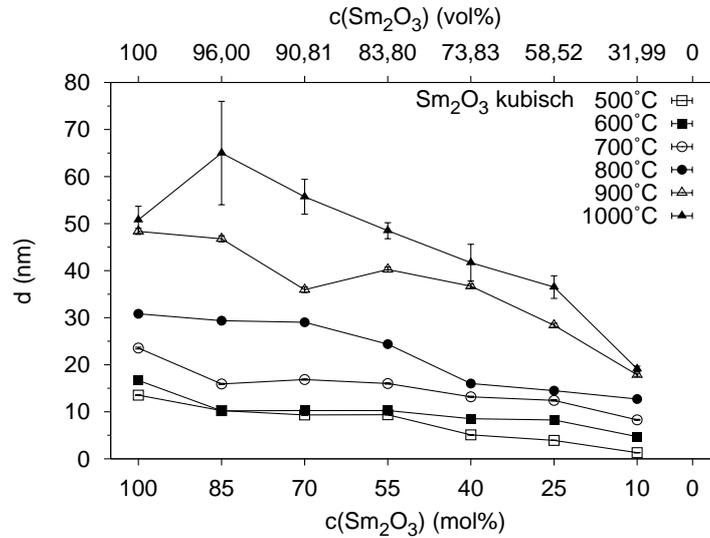


Abbildung 6.12: Kristallitgrößen von kubischem Sm_2O_3 nach 12 h Sinterzeit in stehender Luftatmosphäre.

Erhöhung der Langzeitstabilität ist erst bei 45 mol% und noch stärker ausgeprägt ab 60 mol% zu beobachten. Ab 900 °C hat bereits eine teilweise Umwandlung der kubischen zur monoklinen Phase von Sm_2O_3 stattgefunden. Im Vergleich zu den anderen Temperaturschritten steigt die Endkorngröße von 800 °C auf 900 °C sprunghaft an. Die Ursache dafür kann der Hedvall-Effekt [167] sein, der ein verstärktes Kornwachstum aufgrund von erhöhter Diffusion während einer rekonstruktiven Phasenumwandlung vorhersagt. Die Kornwachstumshemmung scheint hier, abgesehen von Probe Sm70Mg30, kontinuierlich mit dem MgO-Anteil zuzunehmen. Die Abweichung von Probe Sm70Mg30 vom allgemeinen Trend kann Ausdruck einer Überlagerung anderer wachstumshemmender Faktoren, im vorliegenden Fall der Mikroporosität, sein. Ähnliches gilt für die Meßreihe bei 1000 °C, wobei hier zu beachten ist, daß der Anteil der kubischen Phase von Sm_2O_3 bereits sehr gering ist. Das erschwert die Bestimmung der Reflexbreiten bzw. Kristallitgrößen, was sich in größeren Fehlerbalken niederschlägt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei niedrigen Temperaturen nur eine schwache Abhängigkeit besteht zwischen der Endkorngröße von Sm_2O_3 und dem MgO-Anteil. Erst mit steigender Temperatur nimmt die Bedeutung von MgO für die Stabilisierung einer bestimmten Endkorngröße zu.

Mit Hilfe des Gitterparameters und der Besetzung der Elementarzelle läßt sich die kristallographische Dichte von kubischem Sm_2O_3 berechnen (Abbildung 6.13). Eine niedrige Dichte bedeutet einen großen Gitterparameter, da die Besetzung der Elementarzelle nicht angepaßt wird und deren Masse somit konstant ist. Es ist eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Probenzusammensetzung als auch von der Temperatur zu erkennen. Die Dichte nimmt nur bei niedrigen MgO-Anteilen bzw. hohen Temperaturen einen konstanten Wert an, der rund 3% unter dem Bulkwert liegt. Die niedrigsten Dichten werden für MgO-Konzentrationen von 10–40 mol% und Temperaturen von 500 °C und 600 °C gemessen. Dies ist der gleiche Bereich, in dem auch die kleinsten Endkorngrößen von unter 10 nm beobachtet werden.

Das bedeutet, daß ein durchschnittliches Korn der kubischen Phase von Sm_2O_3 im Durchmesser weniger als 10 Elementarzellen aufweist. Die Gitterrelaxation an Oberflächen von na-

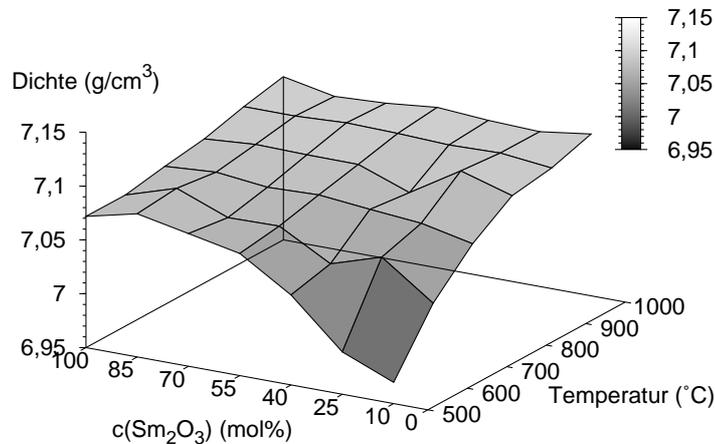


Abbildung 6.13: Dichten der kubischen Phase von Sm_2O_3 nach 12 h Sinterzeit in stehender Luftatmosphäre (Bulkwert: $7,31 \text{ g/cm}^3$).

noskaligen Schichten oder Partikeln ist ein bekanntes Phänomen, das sowohl eine Kontraktion als auch eine Expansion von oberflächennahen Netzebenenabständen zur Folge haben kann [171]. Geht man davon aus, daß die ersten zwei bis drei Netzebenenabstände betroffen sind, ergibt sich bei einer Kristallitgröße von 10 nm bereits ein von Gitterrelaxation betroffenes Volumen von rund 90 %. Eine solche Konfiguration hätte enorme Mikrodehnungen am Übergang zwischen der relaxierten Schale und dem unrelaxierten Kern zur Folge. Es ist realistischer anzunehmen, daß sich im gesamten Volumen ein mittlerer, vom Bulkwert verschiedener Gitterparameter einstellt und die Mikrodehnungen so zum Teil kompensiert werden. Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine Expansion des Gitterparameters, wie sie in ähnlichem Maße auch für nanokristallines MgO nachgewiesen werden konnte [172]. Diese Interpretation erhält Unterstützung von den Williamson-Hall-Plots, die nur bei niedrigen Temperaturen und dort insbesondere bei hohem MgO-Anteil einen gewissen Anteil von Mikrodehnung erkennen lassen (vgl. Abbildung 6.8).

Der Beginn und das Ausmaß der Phasenumwandlung von kubischem zu monoklinem Sm_2O_3 hängt ebenfalls vom MgO-Anteil ab (Abbildung 6.14). Reines Sm_2O_3 sowie Phasemischungen mit bis zu 25 mol% MgO beginnen zwischen 800 °C und 900 °C umzuwandeln. Der Anteil der monoklinen Phase nach 12 h bei 900 °C ist um so größer, je mehr MgO in der jeweiligen Probe vorhanden ist. Bei Probe Sm10Mg90 kann eine Phasenumwandlung bereits ab 700 °C beobachtet werden, die zudem bei höheren Temperaturen ein größeres Ausmaß erreicht. Bisher wurde gezeigt, daß eine hohe MgO-Konzentration die Bildung kleiner Kristallite von Sm_2O_3 mit niedriger kristallographischer Dichte begünstigt. Dieser Umstand hat eine Erhöhung der freien Entalpie der kubischen Phase zur Folge, wodurch sich die Aktivierungsbarriere für die Umwandlung in die monokline Phase verringern kann.

Die Stabilisierung der Kristallitgrößen durch MgO gestaltet sich für die monokline Phase noch effektiver als für die kubische. In Abbildung 6.15 werden die Größen der kubischen und monoklinen Kristallite verglichen, die je nach Probenzusammensetzung im Temperaturbereich von 700 °C bis 1000 °C koexistieren. Bei Probe Sm10Mg90, die als einzige schon ab 700 °C

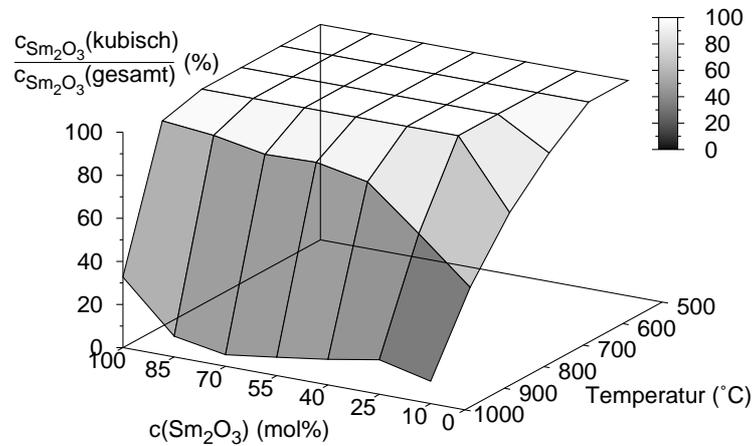


Abbildung 6.14: Relative Anteile der kubischen Phase von Sm_2O_3 nach 12 h Sinterzeit in stehender Luftatmosphäre.

eine Phasenumwandlung zeigt, ist bei allen Temperaturen fast keine Differenz zwischen den Endkorngrößen der kubischen und der monoklinen Phase festzustellen. Mit abnehmender MgO-Konzentration steigt auch die Endkorngröße der monoklinen Phase an, allerdings ist das Wachstum im Vergleich zur kubischen Phase sehr viel stärker ausgeprägt. Im Extremfall von reinem Sm_2O_3 sind monokline Körner im Durchschnitt zweieinhalb- bis dreimal so groß wie kubische.

Dieses Verhalten läßt sich mit dem Dispersionsgrad von Sm_2O_3 erklären. Bei einem großen MgO-Anteil sinkt die Wahrscheinlichkeit, daß zwei oder mehr Körner der zunächst kubischen Phase von Sm_2O_3 direkt aneinanderstoßen und eine gemeinsame Korngrenze bilden. Bei der Phasenumwandlung kann ein isoliertes Korn nicht weiter wachsen, da es trotz der erhöhten Diffusion keine Möglichkeiten gibt, bestehende Phasengrenzen abzubauen.

Die Anzahl der isolierten Körner nimmt mit sinkender MgO-Konzentration ab. In Bereichen, in denen mehrere Körner der gleichen Phase zusammenstoßen, kann es im Zuge der Phasenumwandlung zu Rekristallisationsprozessen kommen. Die neu gebildete monokline Phase wächst dabei über die Korngrenzen der kubischen Phase hinweg und hinterläßt im Extremfall ein einzelnes Korn. Das Ausmaß des Hedvall-Effekts läßt sich also durch Einbringen der nichtmischbaren Zweitphase deutlich vermindern.

Phasenanteil und Kristallitgröße von MgO

Die Bestimmung des Phasenanteils von MgO gestaltet sich aufgrund der bereits angesprochenen Problematik als schwierig (siehe Kapitel 5.2, S. 66). Wie auch bei der Auswertung von Einzelreflexen behindern die niedrigen Strukturaktoren von MgO in Verbindung mit der Überlappung von Reflexen eine Bestimmung der Eigenschaften dieser Phase durch die Rietveld-Analyse. Eine zuverlässige Aussage ist nur bei sehr hohen MgO-Konzentrationen oder hohen Temperaturen möglich, sprich wenn der Anteil an der Gesamtintensität hoch ist oder sich vergleichsweise scharfe Reflexe deutlich vom Untergrund abheben.

Die Vertrauenswürdigkeit der Anpassungen wird durch einen Vergleich mit den tatsächli-

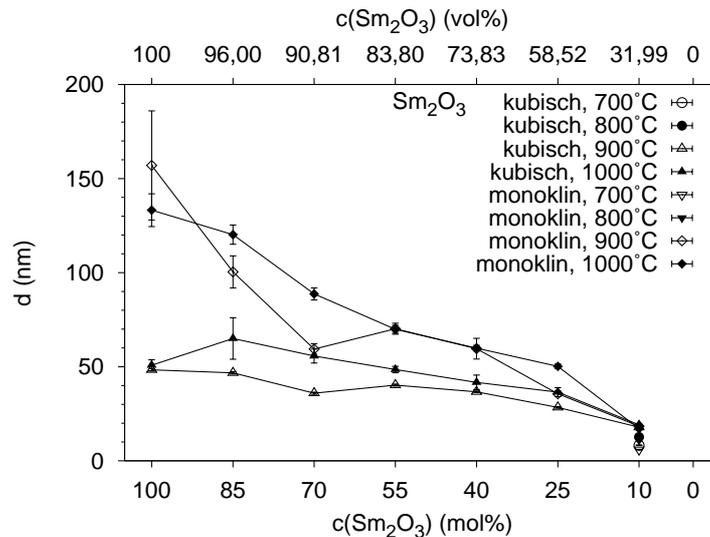


Abbildung 6.15: Vergleich der Kristallitgrößen von kubischem und monoklinem Sm_2O_3 nach 12 h Sinterzeit in stehender Luftatmosphäre.

chen Zusammensetzungen überprüft, wie sie mit Hilfe von optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt wurden (siehe Tabelle 4.1, S. 50). Die graphische Darstellung dieses Vergleichs in Abbildung 6.16 verdeutlicht, daß eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse primär eine Frage der Menge von MgO ist. Eine MgO-Konzentration von mehr als 60 mol% kann praktisch bei allen Sintertemperaturen gut durch Rietveld-Analysen bestimmt werden. Niedrigere Konzentrationen mit einem minimalen Limit von 30 mol% erfordern dagegen Sintertemperaturen von 1000 °C, um für eine Lokalisierung der Intensität der von MgO gestreuten Strahlung in scharfen Reflexen zu sorgen.

Entsprechend eingeschränkt gestaltet sich auch die Analyse der Endkorngrößen (Abbildung 6.17). Obwohl mit steigender Sintertemperatur ein genereller Trend hin zu größeren Körnern erkennbar ist, ist die Abhängigkeit von der Sm_2O_3 -Konzentration nicht eindeutig. Wie im umgekehrten Fall sollte eigentlich auch Sm_2O_3 einen kornwachstumshemmenden Einfluß auf MgO haben. Ein solcher Effekt ist beim Sprung von 100 mol% MgO auf 90 mol% für alle Temperaturen mit Ausnahme von 900 °C zu beobachten. Für höhere Sm_2O_3 -Konzentrationen ist das Verhalten ab 800 °C und besonders bei 900 °C und 1000 °C jedoch völlig uneinheitlich.

6.2.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Durch die Kombination von acht verschiedenen Probenzusammensetzungen und sechs isothermen Bedingungen standen nach den HTXRD Messungen insgesamt 48 Proben für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Verfügung. Diese große Anzahl galt es durch eine sinnvolle Auswahl auf einige Proben zu reduzieren. Die Proben Sm70Mg30, Sm25Mg75 und Sm10Mg90 wurden ausgewählt, um einen möglichst breiten Bereich an verschiedenen Volumenanteilen von MgO abzudecken. Diese betragen 9,19 vol%, 41,48 vol% bzw. 68,01 vol%, jeweils bezogen auf die kubische Phase von Sm_2O_3 . Diese Zusammensetzungen wurden jeweils nach den HTXRD Messungen bei 500 °C und 800 °C untersucht. Somit wurden drei Proben im Zustand unmittelbar nach der vollständigen Kristallisation und drei Proben

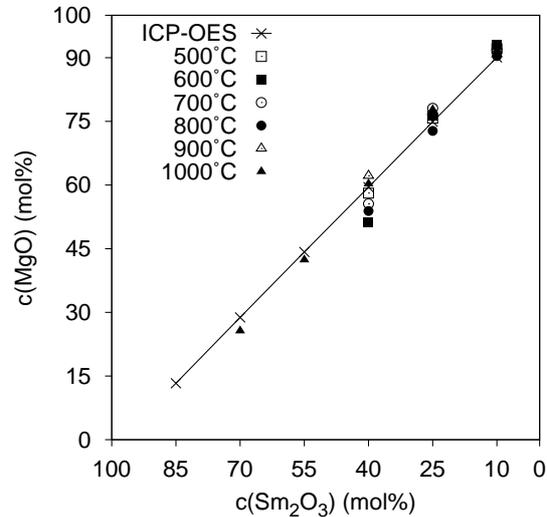


Abbildung 6.16: Vergleich der mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmten MgO-Anteile mit den Phasenanteilen aus den Rietveld-Analysen (zur besseren Übersicht sind keine Fehlerbalken dargestellt, die absoluten Fehler betragen zwischen 1,6 % und 5,6 %).

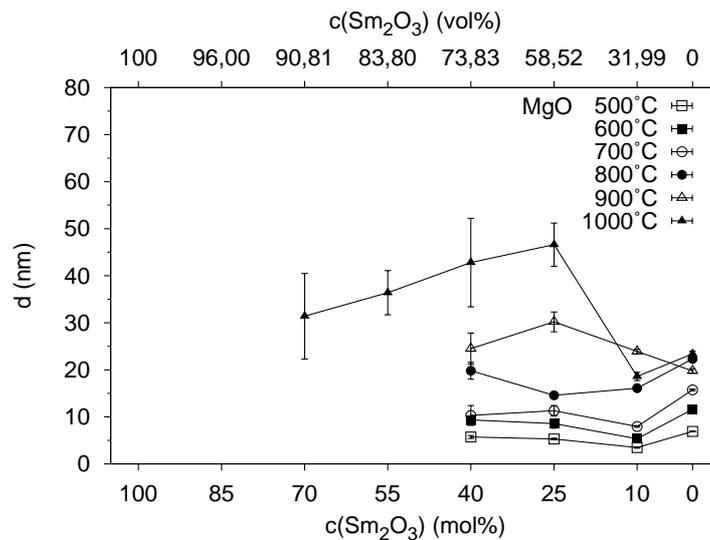


Abbildung 6.17: Kristallitgrößen von MgO nach 12 h Sinterzeit in stehender Luftatmosphäre.

im fortgeschrittenen Wachstumsstadium, aber vor der Phasenumwandlung von kubischem zu monoklinem Sm_2O_3 untersucht.

Hellfeldaufnahmen

Einen ersten Eindruck über den Zustand der temperaturbehandelten Proben liefern Hellfeldaufnahmen, die bei kleiner Vergrößerung erstellt wurden (Abbildung 6.18). Die Hohlkugeln befinden sich nach den HTXRD Messungen bei 500°C in weitgehend intaktem Zustand. Dies ist insofern nicht selbstverständlich, als daß die Pulver zuvor in den Probenteller gepreßt wurden, während der folgenden HTXRD Messungen einen beträchtlichen Massenverlust erlitten haben und anschließend für die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen mit Hilfe von Ultraschall in Methanol dispergiert wurden. Die Hohlkugeln verfügen also gemessen an dem kleinen Verhältnis von Schalendicke zu Kugeldurchmesser über eine beachtliche mechanische Stabilität.

Ein direkter Vergleich mit dem rasterelektronenmikroskopisch untersuchten Zustand der Proben nach der Synthese (siehe Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2, S. 52 f.) wird durch die transparente Erscheinung der Hohlkugeln im energiereicheren Elektronenstrahl des TEM erschwert. Es zeigt sich jedoch, daß die Kugelschalen trotz des Massenverlusts zumindest bei kleiner Vergrößerung noch dicht erscheinen. Der Massenverlust könnte zum Teil durch eine Schrumpfung des mittleren Kugeldurchmessers kompensiert werden, führt aber auch zu einem Anstieg der Mikroporosität, die je nach Probenzusammensetzung bei ca. 500°C ihr Maximum erreicht (siehe Abbildung 6.26, S. 102 und Abbildung 6.27, S. 104).

Nach den HTXRD Messungen bei 800°C sind hingegen deutliche Veränderungen der Kugelschalen zu erkennen. Es haben sich im Verlauf der Sinterprozesse Löcher gebildet, die die mechanische Stabilität deutlich reduzieren und den teilweisen Bruch der Hohlkugeln zur Folge haben. Die Bildung der Löcher zeigt, daß entweder vergrößernde Sintermechanismen dominieren, oder aber die Schrumpfung des mittleren Kugeldurchmessers nicht mit der Verdichtung der Kugelschalen mithalten kann.

Elektronenenergieverlust-Spektroskopie

Genauere Informationen über die chemische Elementverteilung innerhalb der Kugelschalen konnten mit Hilfe der EELS Untersuchungen erhalten werden. Die lateralen Verteilungen der Elemente Samarium und Magnesium wurden abgebildet und miteinander verglichen.

Der Zustand von Probe Sm70Mg30 mit 9,19 vol% MgO nach den HTXRD Messungen bei 500°C und 800°C ist in Abbildung 6.19a bzw. 6.19b dokumentiert. Die Hellfeldaufnahme bei 500°C zeigt wie auch bei den anderen Proben einen klaren Beugungskontrast. Es liegen also bereits kristalline Phasen vor, was die Ergebnisse der XRD und HTXRD Untersuchungen bestätigt. Die Elementverteilungsbilder zeigen, daß MgO in Form von Ausscheidungen mit einem Durchmesser von unter 5 nm in einer kontinuierlichen Matrix von Sm_2O_3 eingebettet ist. Bei 800°C liegen die Durchmesser der MgO-Körner zwischen 10 nm und 20 nm. Im Gegensatz zu den Aufnahmen bei 500°C lassen sich einzelne, nebeneinander vorliegende Sm_2O_3 -Körner unterscheiden, die größer sind als die MgO-Körner. Die Korn- bzw. Phasengrenzen weisen fast keine Krümmung mehr auf, d. h. von ihnen geht nur noch wenig Triebkraft für weiteres Kornwachstum aus.

Die ausgewogenste Zusammensetzung in Bezug auf die Volumenanteile ist bei Probe Sm25Mg75 mit 41,48 vol% MgO zu finden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der

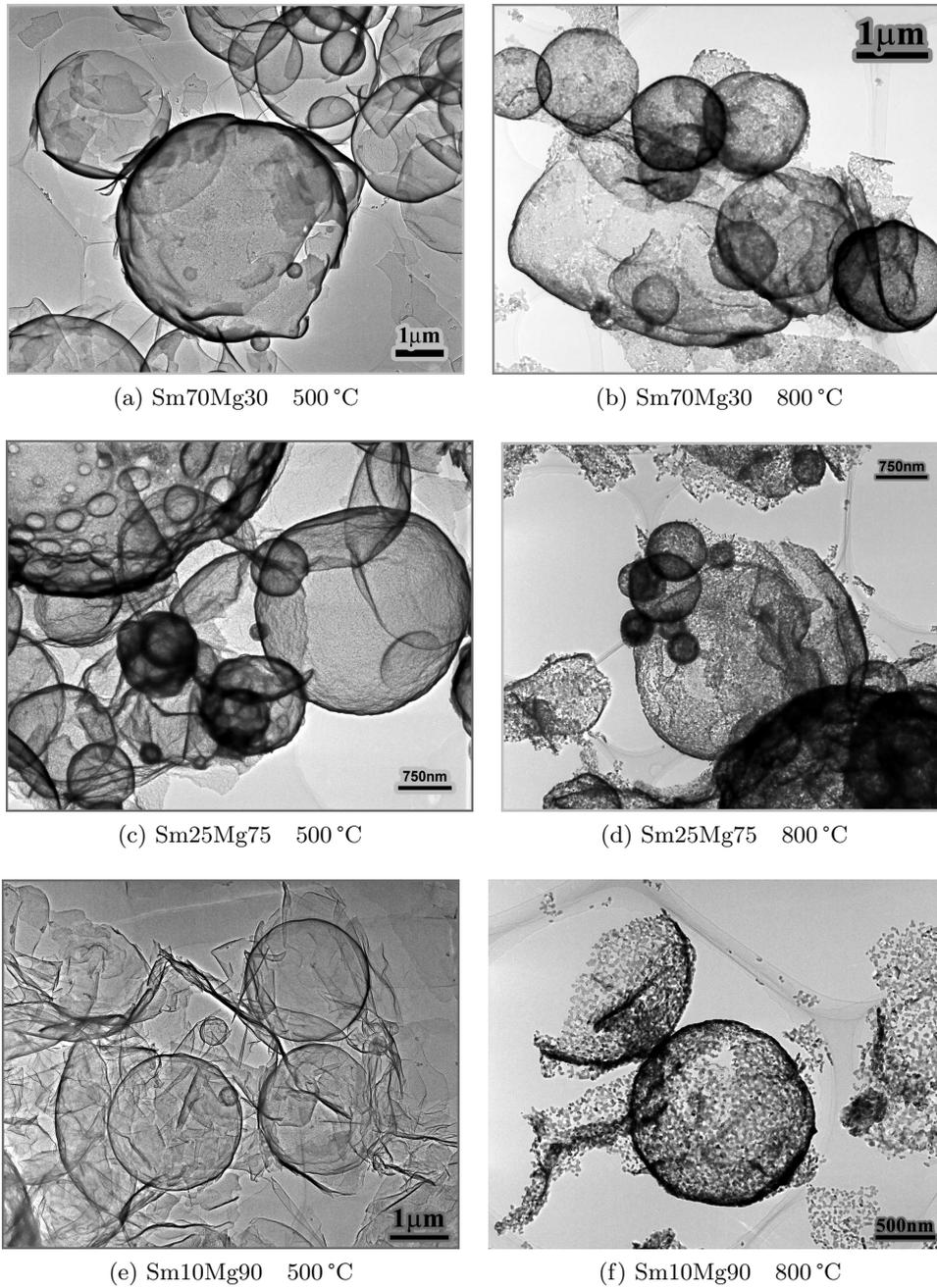
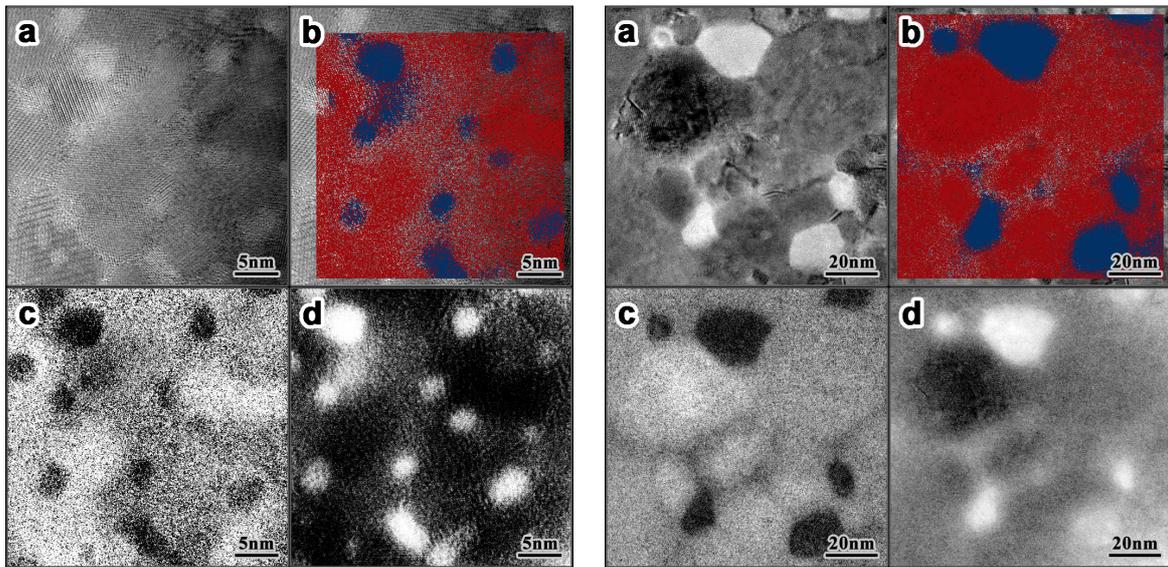


Abbildung 6.18: Transmissionselektronenmikroskopische Hellfeldaufnahmen nach der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei 500 °C und 800 °C in stehender Luftatmosphäre.



(a) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

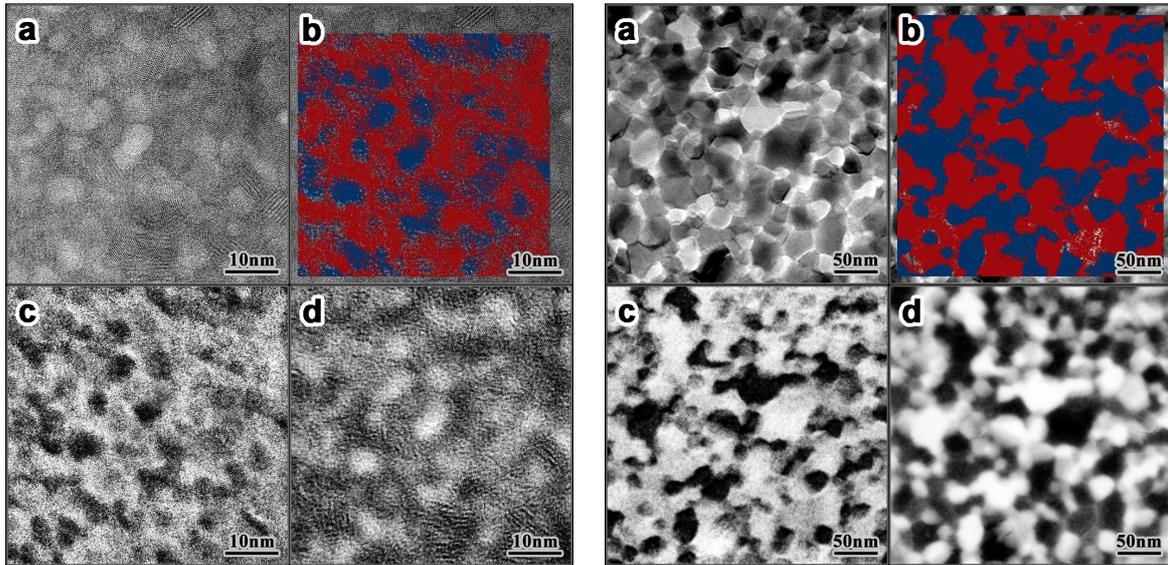
(b) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

Abbildung 6.19: Element-Maps von Probe Sm70Mg30 mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) nach der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei (a) 500 °C und (b) 800 °C.

Rietveld-Analyse liegt der Durchmesser der MgO-Körner bei 500 °C im Bereich von 5 nm (Abbildung 6.20a). Die größere Anzahldichte im Vergleich zu Probe Sm70Mg30 bewirkt, daß die MgO-Körner weniger isoliert sind und vermehrt in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander vorliegen. Das eröffnet Möglichkeiten für ein verstärktes Kornwachstum von MgO. Tatsächlich sind bei 800 °C große, in der zweidimensionalen Projektion zusammenhängende Bereiche sowohl von Sm₂O₃ als auch von MgO zu finden, die jeweils aus mehreren Körnern bestehen (Abbildung 6.20b). Laut Rietveld-Analyse beträgt die Kristallitgröße für beide Phasen ungefähr 15 nm. Der mittlere Durchmesser der im Bildbereich befindlichen Körner ist tendenziell größer und unterliegt ebenfalls einer breiten Verteilung. Die Facettierung der Körner ist wie bei Probe Sm70Mg30 gleichbedeutend mit einer stark reduzierten Triebkraft für weiteres Kornwachstum.

Mit 68,01 vol% enthält Probe Sm10Mg90 den größten MgO-Anteil. Die Elementverteilungen und Kristallitgrößen zeigen bei 500 °C keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu Probe Sm25Mg75 mit niedrigerem MgO-Gehalt (Abbildung 6.21a). Beide Phasen sind klar voneinander getrennt, durchdringen sich aber gegenseitig. In Abbildung 6.21b ist bei 800 °C eine Phasenverteilung zu erkennen, die im Prinzip ein Spiegelbild von Probe Sm70Mg30 zeigt, d. h. hier sind vereinzelte Sm₂O₃-Körner in einem Netzwerk aus MgO-Körnern dispergiert.

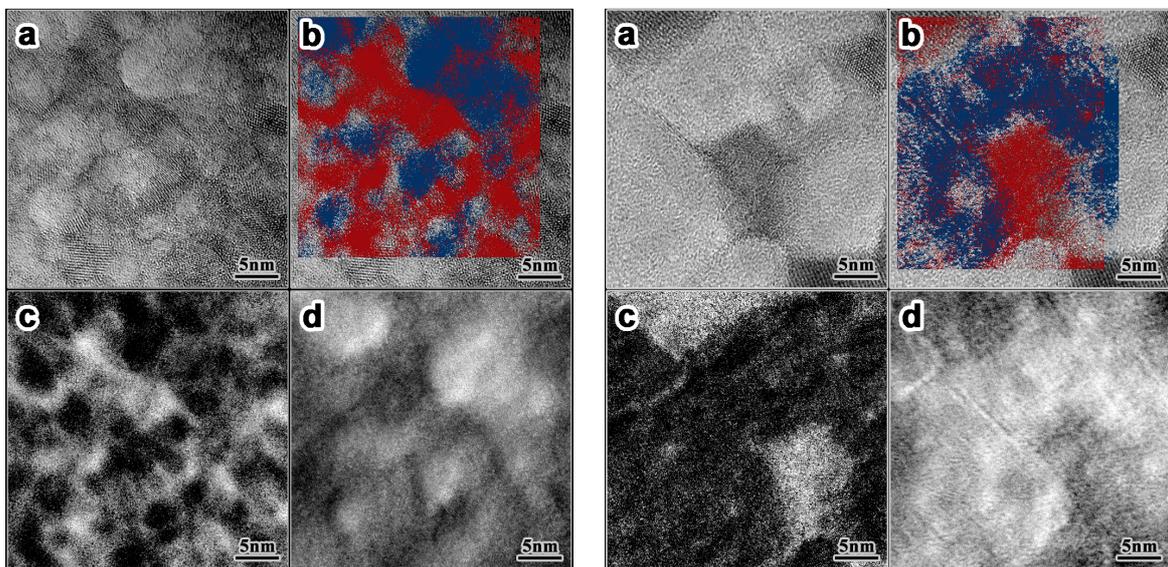
Der Vergleich der Hellfeldaufnahmen mit den entsprechenden Element-Maps beweist, daß in den dunklen Bereichen vorwiegend Sm₂O₃ vorhanden ist, während MgO in den hellen Bereichen lokalisiert ist. Argumentiert man mit den unterschiedlichen Streuabsorptionskontrasten der beiden Phasen, kommt man zu dem gleichen Ergebnis. Der einfallende Elektronenstrahl wird von dem schweren, elektronenreichen Samarium wesentlich stärker gestreut als von Ma-



(a) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

(b) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

Abbildung 6.20: Element-Maps von Probe Sm₂₅Mg₇₅ mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) nach der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei (a) 500 °C und (b) 800 °C.



(a) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

(b) a) Hellfeldaufnahme, b) Überlagerung von Sm-Verteilung (rot) und Mg-Verteilung (blau), c) Sm-Verteilung, d) Mg-Verteilung

Abbildung 6.21: Element-Maps von Probe Sm₁₀Mg₉₀ mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) nach der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei (a) 500 °C und (b) 800 °C.

gnesium, wodurch die samariumreichen Stellen in der Hellfeldaufnahme dunkler erscheinen.

Prinzipiell ist also eine Unterscheidung von Sm_2O_3 und MgO anhand des Hellfeldkontrasts möglich, aber nicht immer eindeutig. Der Streuabsorptionskontrast hängt nicht nur von der Ordnungszahl sondern auch von der Dicke der Probe ab. Hinzu kommt, daß Körner verschiedener Phasen in der Probenebene übereinander liegen können und an dieser Stelle der zweidimensionalen Projektion einen gemischten Kontrast erzeugen.

Ergänzend zu den EELS Untersuchungen, die teilweise nur sehr kleine Ausschnitte zeigen, werden weitere Hellfeldaufnahmen bezüglich des Kontrasts ausgewertet. Dazu werden die originalen Graustufen in einen Schwarz/Weiß-Kontrast umgewandelt. Der dafür nötige Schwellenwert ist so gewählt, daß die Fläche der schwarzen Bereiche dem Volumenanteil von kubischem Sm_2O_3 und die Fläche der weißen Bereiche dem Volumenanteil von MgO entspricht (Abbildung 6.22).

Bei einem Vergleich von Verteilung und Form der schwarzen und weißen Bereiche für die verschiedenen Probenzusammensetzungen bei 500°C fällt auf, daß unabhängig von der Probenzusammensetzung MgO in globularer Form vorliegt, während Sm_2O_3 als kontinuierliche Matrixphase den Zwischenraum auszufüllen scheint. Hier spiegeln sich die lokal unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der gemischten Metall-Carboxylat-Gele wieder, die eine primäre Bildung von MgO zur Folge haben. Die hohe Dispersion der MgO -Phase ist ein Anzeichen für eine hohe Keimbildungsdichte, die ihre Ursache in der homogenen Verteilung der beiden Metallkationen innerhalb der Carboxylat-Gele hat. Es ist ein der Ostwald-Reifung ähnlicher Wachstumsprozeß anzunehmen, aus dem die globularen MgO -Ausscheidungen hervorgehen.

Bei 800°C ist die Entmischung von Sm_2O_3 und MgO weiter fortgeschritten. Schwarze und weiße Bereiche sind deutlich voneinander getrennt. Der Anteil von Phasengrenzen zwischen Sm_2O_3 und MgO ist deutlich verringert durch das Kornwachstum beider Phasen. Die Bildung einer Korngrenzphase durch die Benetzung der Grenzflächen von Sm_2O_3 mit MgO oder auch umgekehrt findet nicht statt. Die Energie von Phasengrenzen zwischen Sm_2O_3 und MgO scheint also größer zu sein als die von Korngrenzen zwischen Sm_2O_3 oder MgO . Mit steigendem MgO -Anteil zeigt sich ein kontinuierlicher Übergang von isolierten MgO -Körnern (Probe Sm70Mg30) über eine Konstellation, in der jedes Korn sowohl Nachbarn der gleichen als auch der anderen Phase aufweist (Probe Sm25Mg75) bis hin zu isolierten Sm_2O_3 -Körnern (Probe Sm10Mg90).

6.2.4 Stickstoffadsorption

Mit Hilfe von Stickstoffadsorption konnte bereits gezeigt werden, daß die Proben im Synthesezustand eine ausgeprägte Mikroporosität aufweisen, die für den Großteil der Gesamtoberfläche verantwortlich ist (siehe Kapitel 4.2.2, S. 51 ff.). Ein wesentliches Merkmal von Hochtemperaturstabilität ist der Erhalt dieser Oberfläche. Außerdem können Poren einen erheblichen Einfluß auf das Kornwachstum als zweiten wichtigen Aspekt der Hochtemperaturstabilität haben.

Aus diesem Grund wurde der Frage nachgegangen, wieviel Oberfläche nach verschiedenen Temperaturbehandlungen erhalten bleibt und ob sich Art und Anteil der Porosität ändern. Ein direkter Vergleich der Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen und Probenzusammensetzungen ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da die Dichte der Proben von beiden Faktoren abhängt. Es wäre somit irreführend, nur spezifische Oberflächen und Porenvolumina zu vergleichen, die sich auf die Masse der gemessenen Proben beziehen.

Um dieser Problematik zu entgehen, wurden spezielle Meßreihen durchgeführt. Dazu wur-

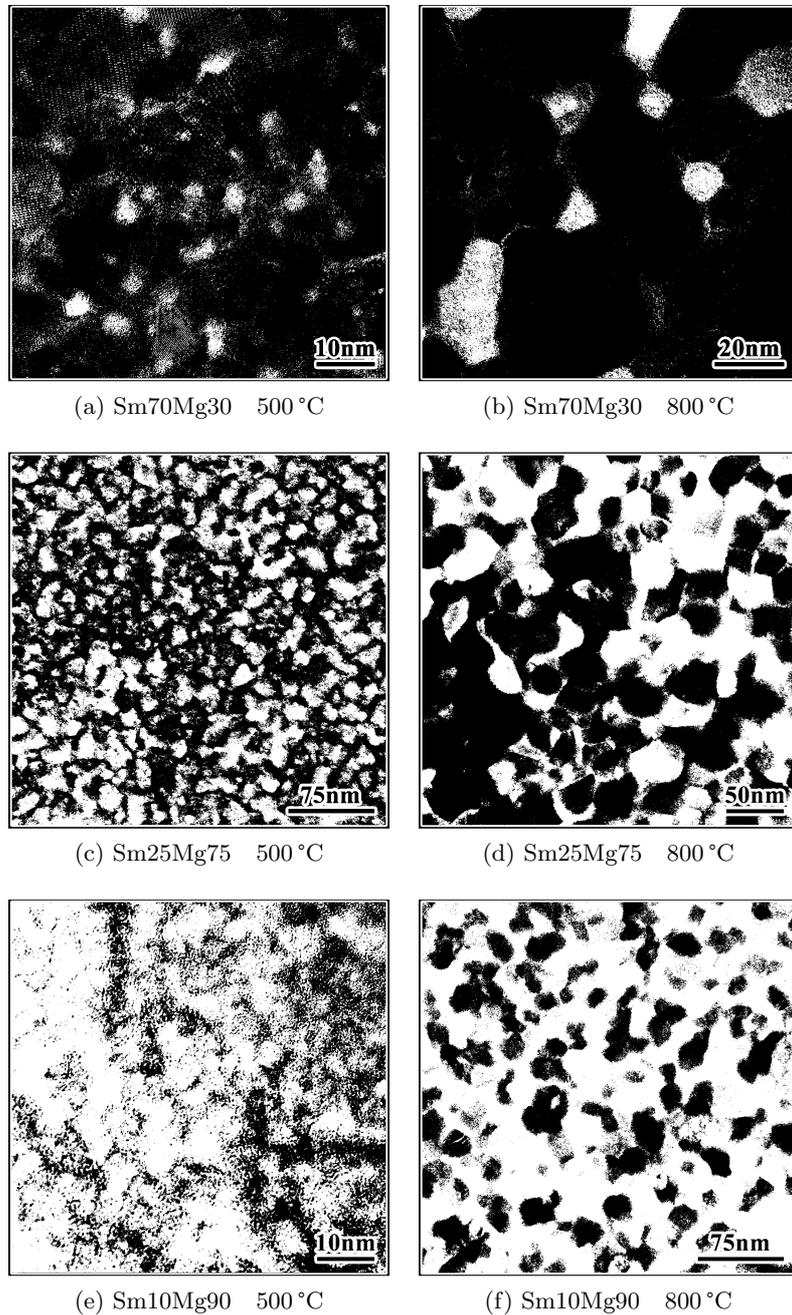


Abbildung 6.22: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen nach der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bei 500 °C und 800 °C in stehender Luftatmosphäre. Die originalen Graustufen sind hier in einen Schwarz/Weiß-Kontrast umgewandelt, wobei der Schwellenwert so gewählt ist, daß die schwarzen bzw. weißen Flächenanteile den jeweiligen Volumenanteilen von kubischem Sm_2O_3 bzw. MgO entsprechen.

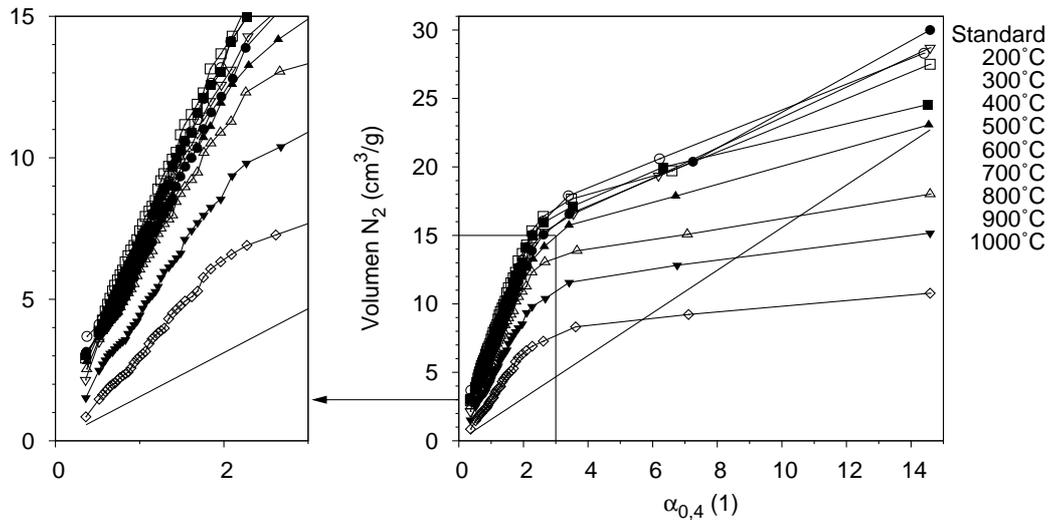


Abbildung 6.23: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm100 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

de eine ausreichende Menge der jeweiligen Probe im Synthesezustand in eine Meßzelle aus Quarzglas eingewogen, ausgeheizt und gemessen. Anschließend wurde die Probe in der Meßzelle für 2 h einer Temperaturbehandlung in stehender Luftatmosphäre unterzogen und erneut ausgeheizt und gemessen. Die letztgenannten Schritte wurden für alle Temperaturen wiederholt, so daß alle Messungen sukzessive an einer Charge pro Probe erfolgen.

Auf diese Weise ist innerhalb einer Probenzusammensetzung eine Vergleichbarkeit der absoluten, zu Beginn eingewogenen Oberflächen und Porenvolumina gegeben. Durch eine Normierung auf die Anfangswerte A_{ext}^0 , A_{int}^0 und V_{int}^0 , die aus der ersten Messung der Proben im Synthesezustand folgen, können schließlich die relativen Änderungen von Probe zu Probe verglichen werden. Die Auswertung erfolgt wie gehabt anhand von $\alpha_{0,4}$ -Plots, die aus den Adsorptionsisothermen erstellt werden (siehe Anhang B.1.2, S. 144 ff.). Die Meßreihen von Probe Sm100 und Probe Mg100 sind beispielhaft in Abbildung 6.23 bzw. 6.24 dargestellt, die $\alpha_{0,4}$ -Plots der anderen Proben befinden sich in Anhang A, Abbildungen A.7–A.12 (S. 140 ff.).

Obwohl deutliche Unterschiede zwischen den $\alpha_{0,4}$ -Plots offensichtlich sind, bleibt der für Mikroporosität charakteristische Kurvenverlauf bei allen Temperaturen erhalten. Zur Quantifizierung von externer spezifischer Oberfläche A_{ext} , interner spezifischer Oberfläche A_{int} sowie dem dazugehörigen spezifischen Mikroporenvolumen V_{int} werden die $\alpha_{0,4}$ -Plots, wie in Kapitel 4.2.2 (S. 51 ff.) beschrieben, mit zwei Geradengleichungen angepaßt (zur besseren Übersicht hier nicht graphisch dargestellt).

Externe Oberfläche

Die spezifische externe Oberfläche ist als Funktion der Temperatur in Abbildung 6.25a sowie in normierter Form in Abbildung 6.25b aufgetragen. Die Temperaturentwicklung von A_{ext} verläuft für die Proben Sm100, Sm85Mg15 und Sm70Mg30 sowohl auf der absoluten als auch auf der relativen Skala fast identisch. Nach einer geringfügigen Steigerung bricht der Wert beim Übergang von 500 °C zu 600 °C ein und erreicht bei 1000 °C einen Endwert, der jeweils bei lediglich 27(7) %, 28(5) % bzw. 18(2) % von A_{ext}^0 liegt. Probe Sm55Mg45 zeigt hingegen

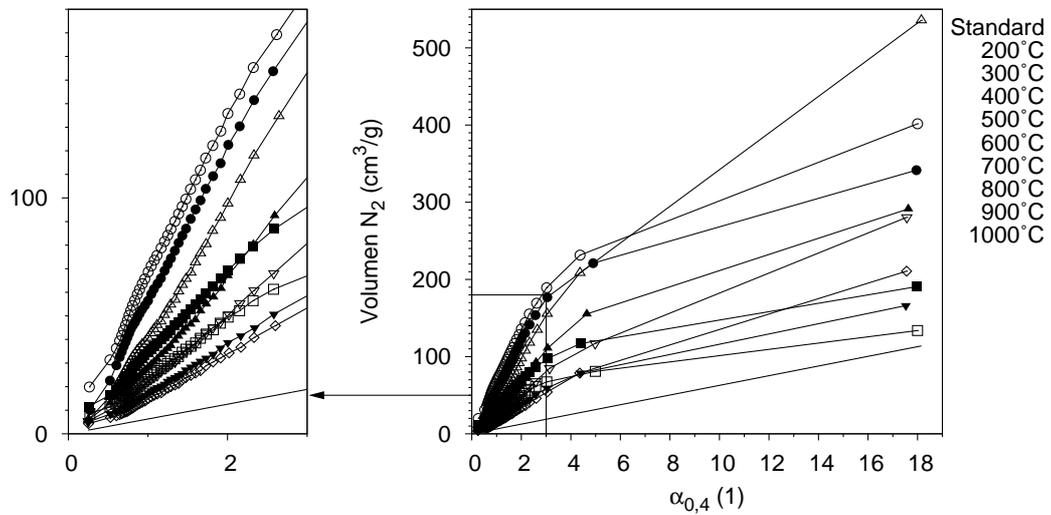


Abbildung 6.24: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Mg100 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

ein stabiles Verhalten bis 800 °C und einen höheren Endwert, der 60(10) % von A_{ext}^0 beträgt.

Eine signifikante Zunahme von A_{ext} ist erstmals bei Probe Sm40Mg60 und Sm25Mg70 ab 500 °C zu beobachten. Das Maximum wird zwischen 600 °C und 700 °C erreicht, bevor A_{ext} auf 80(10) % bzw. 90(10) % des jeweiligen Anfangswertes abfällt. Der Anstieg von A_{ext} beginnt bei Probe Sm10Mg90 deutlich früher, erreicht sein Maximum bei 600 °C und fällt anschließend bis 900 °C wieder ab. Die Ursache für den erneuten Anstieg bei 1000 °C ist nicht unbedingt eine echte Probeneigenschaft, sondern eher eine schlecht definierte Geradensteigung des $\alpha_{0,4}$ -Plots aufgrund der in diesem Bereich geringen Anzahl von Datenpunkten. Gleiches gilt für Probe Mg100, hier ist jedoch der gesamte Temperaturbereich betroffen, so daß insgesamt eine starke Streuung der Werte von A_{ext} zu verzeichnen ist.

Es ist daher keine sichere Aussage über den Endwert von A_{ext} für Probe Sm10Mg90 und Probe Mg100 möglich. Die berechneten Werte liegen bei 180(30) % bzw. 190(30) % von A_{ext}^0 und können im besten Fall als oberes Limit angesehen werden.

Interne Oberfläche und Mikroporenvolumen

Die Bestimmung der internen spezifischen Oberfläche der Mikroporen ist im Vergleich zur externen Oberfläche mit höherer Genauigkeit möglich, da die $\alpha_{0,4}$ -Plots sehr viel mehr Datenpunkte im unteren Wertebereich enthalten. Entsprechend klein fallen die Fehlerbalken sowohl der internen spezifischen Oberfläche (Abbildung 6.26a) als auch der normierten internen Oberfläche aus (Abbildung 6.26b).

Die Proben Sm100, Sm85Mg15, Sm70Mg30 und Sm55Mg45 zeigen eine kontinuierliche Abnahme von A_{int} bis auf 30,0(4) %, 34,1(4) %, 29,6(5) % bzw. 26,9(3) % des jeweiligen Wertes von A_{int}^0 . Eine geringfügige Zunahme von A_{int} ist bei Probe Sm40Mg60 und Probe Sm25Mg75 bis 400 °C zu beobachten, bevor auch hier eine Abnahme erfolgt, die auf einem etwas höheren Niveau verläuft und zu Endwerten von 40,3(7) % und 35,8(5) % führt. Die Zunahme von A_{int} ist bei Probe Sm10Mg90 und Mg100 wesentlich stärker ausgeprägt und erreicht ihr Maximum bei 500 °C bzw. 400 °C. Ein Großteil der hinzugewonnenen internen Oberfläche

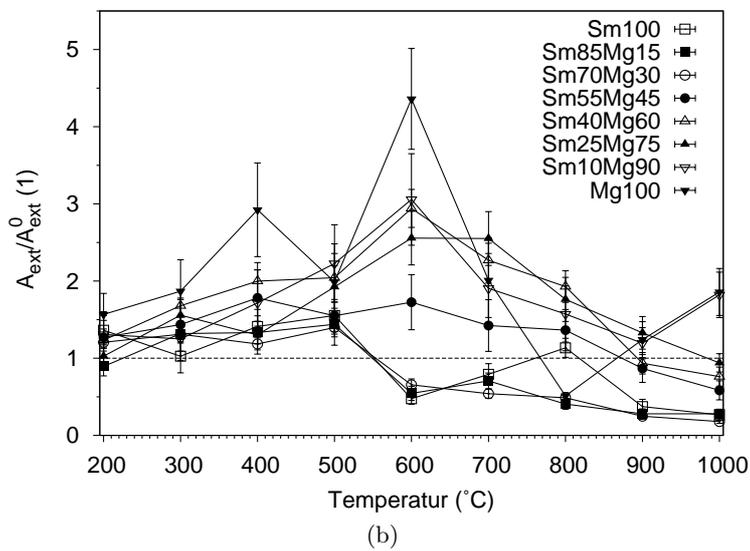
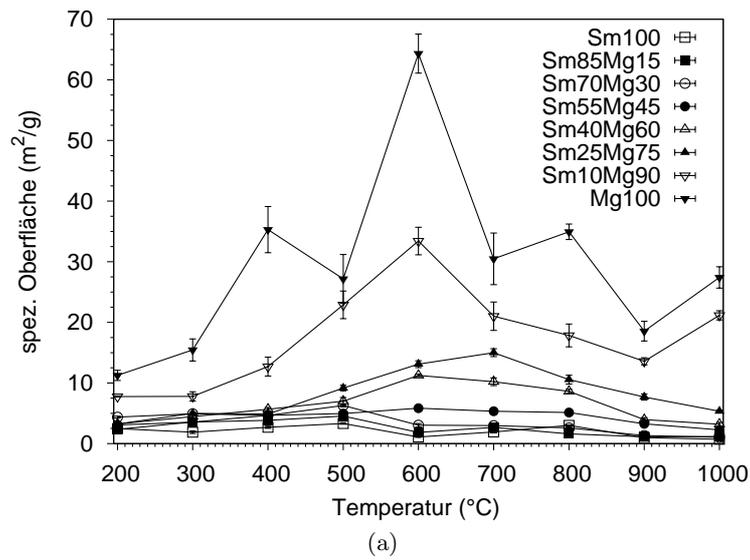
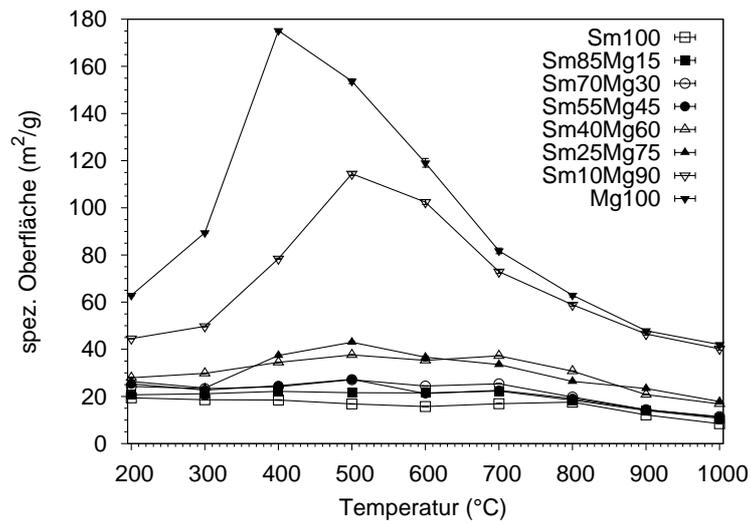
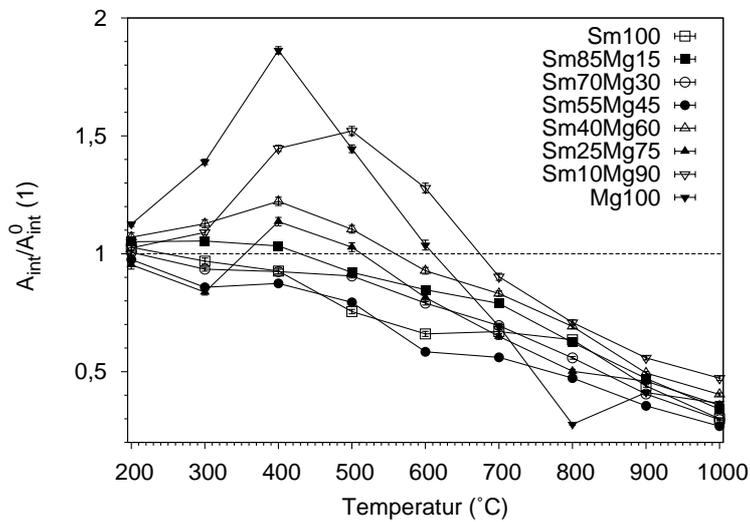


Abbildung 6.25: (a) externe spezifische Oberflächen und (b) normierte externe Oberflächen nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.



(a)



(b)

Abbildung 6.26: (a) interne spezifische Oberflächen und (b) normierte interne Oberflächen nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

geht anschließend wieder verloren, so daß bei 1000 °C Endwerte von 47,2(10) % und 36,6(7) % erreicht werden.

Die Temperaturentwicklung des Mikroporenvolumens ist ein direktes Abbild der internen Oberfläche (Abbildung 6.27). Das normierte Mikroporenvolumen beträgt bei 1000 °C in der Reihenfolge von Probe Sm100 bis Probe Mg100 noch 33(3) %, 39(3) %, 37(2) %, 27(3) %, 45(4) %, 37(4) %, 30(6) % bzw. 26(8) %. Das Verhältnis von A_{int} zu V_{int} ist im Mittel über den gesamten Temperaturbereich für alle Probenzusammensetzungen konstant. Daraus folgt, daß sich die grundlegende Porengeometrie nicht verändert, sondern lediglich das Mikroporenvolumen abnimmt.

Sobald die Proben bei 500 °C einen vollständig kristallinen Zustand erreicht haben, sind sinnvolle Annahmen über deren Dichte möglich. Legt man die Bulkwerte der Dichten von kubischem Sm_2O_3 (7,31 g/cm³) und MgO (3,576 g/cm³) zugrunde, läßt sich mit Hilfe der bekannten Massenanteile die Dichte ρ der Proben berechnen. Der Fehler durch die Vernachlässigung der monoklinen Phase von Sm_2O_3 ist gering, da diese erst bei über 800 °C auftritt und mit 7,68 g/cm³ nur eine geringfügig höhere Dichte aufweist. Es ergibt sich der Anteil des Mikroporenvolumens am Gesamtvolumen V_{ges} der Hohlkugelschalen:

$$\frac{V_{int}}{V_{ges}} = \frac{V_{int}}{V_{int} + 1/\rho} \quad (6.3)$$

Der so berechnete Anteil des Mikroporenvolumens ist in Abbildung 6.28 gegen die Temperatur aufgetragen. Auffällig ist die große Bandbreite der Werte bei 500 °C und die unterschiedliche thermische Stabilität im weiteren Temperaturverlauf. Je mehr MgO in der Probe vorhanden ist, desto höher ist der anfängliche Anteil des Mikroporenvolumens. Die Ursache hierfür können zum einen Unterschiede in den molekularen Strukturen der Carboxylat-Gele sein, die von den zu komplexierenden Metallkationen abhängen und die Bildung von Porosität durch Ausbrennen der organischen Bestandteile mitbestimmen. Zum anderen kann unabhängig davon auch eine stärkere Tendenz von MgO zur Bildung von Mikroporosität vorliegen, wie sie unter Vakuumbedingungen nachgewiesen wurde [125].

Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Angleichung der Werte, da der Anteil des Mikroporenvolumens für die Proben Sm100 bis Sm25Mg75 bis 800 °C im wesentlichen stabil bleibt, während bei Probe Sm10Mg90 und Probe Mg100 bereits eine starke Abnahme zu erkennen ist. Es ist außerdem zu beachten, daß nicht Probe Mg100 die Maximalwerte aufweist, sondern Probe Sm10Mg90. Es besteht also die Möglichkeit, daß der Anteil des Mikroporenvolumens als Funktion der Probenzusammensetzung ein Maximum durchläuft und nicht einfach zwischen den Werten von reinem Sm_2O_3 und reinem MgO variiert. Um diese Vermutung verifizieren zu können, müßten jedoch weitere Proben mit Zusammensetzungen im Bereich zwischen Probe Sm25Mg75 und Probe Mg100 untersucht werden.

Abschließend stellt sich die Frage, nach welchem Mechanismus der Abbau der Mikroporosität vollzogen wird. Eine Vergrößerung der Mikroporen durch Koaleszenz im Zuge der Sinterprozesse würde bedeuten, daß ein Übergang von Mikro- zu Mesoporosität und schließlich Makroporosität erfolgt, wobei letztere im Fall von Stickstoffadsorption bereits zur externen Oberfläche zählt. Die Bildung von Mesoporosität würde sich in Form einer Hysterese im Verlauf der Adsorptions- und Desorptionsisothermen bemerkbar machen und hätte charakteristische $\alpha_{0,4}$ -Plots zur Folge. Ein solches Verhalten wird über den gesamten Temperaturbereich für keine der Proben beobachtet. Eine Zunahme der externen Oberfläche findet zwar je nach Probenzusammensetzung mehr oder weniger stark statt (Abbildung 6.25), die

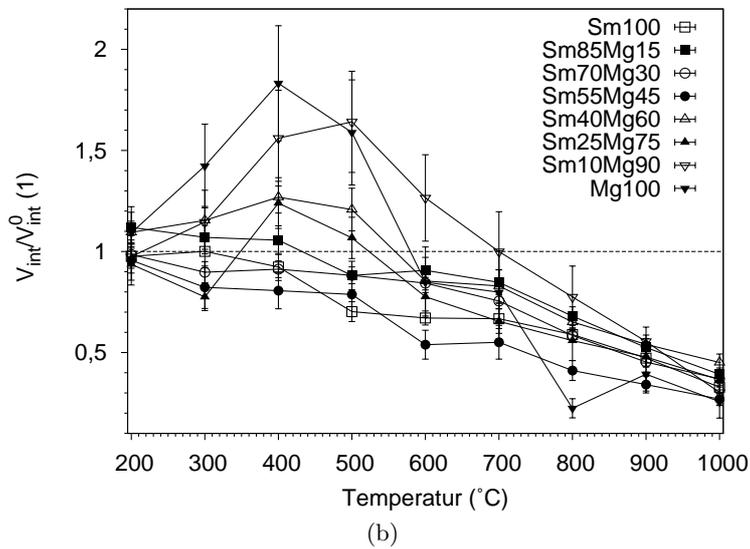
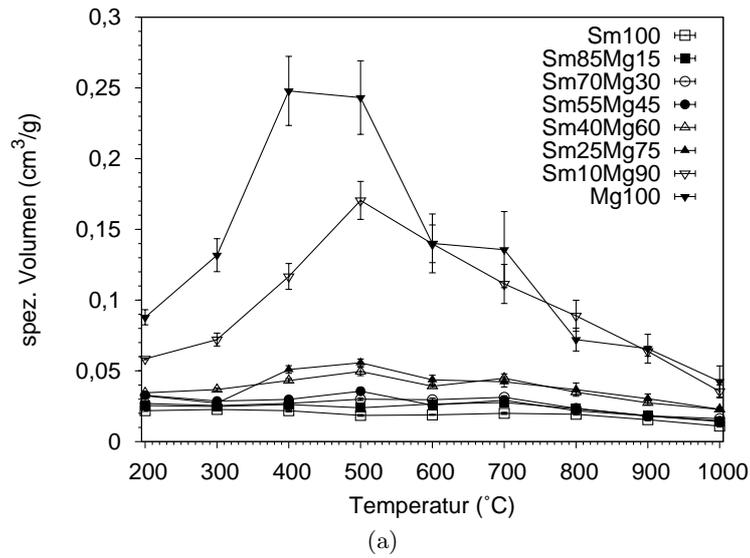


Abbildung 6.27: (a) spezifische Mikroporenvolumina und (b) normierte Mikroporenvolumina nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

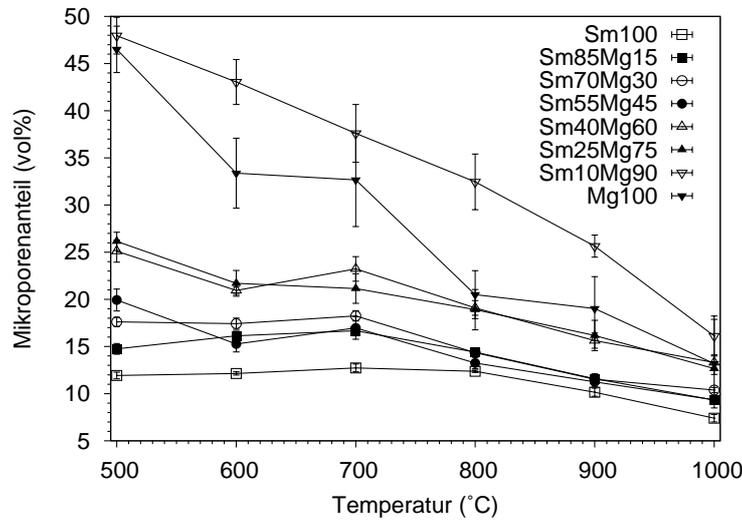


Abbildung 6.28: Mikroporenanteile nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

Gesamtoberfläche als Summe von A_{ext} und A_{int} nimmt jedoch ab. Ein direkter Übergang von Mikro- zu Makroporosität erscheint außerdem wenig plausibel, so daß eine Vergrößerung der Mikroporosität das Verhalten der Proben nicht erklären kann. Die Bildung von geschlossener Mikroporosität, die durch Stickstoffadsorption nicht zugänglich wäre, scheidet ebenfalls aus, da die räumlichen Möglichkeiten hierfür aufgrund der dünnen Hohlkugelschalen nicht gegeben sind und durch das Ausbrennen der flüchtigen Probenbestandteile eher offene Texturen erwartet werden können (Abbildung 6.18).

Es müssen also zumindest bei höheren Temperaturen verdichtende Diffusionsmechanismen aktiv sein, die eine Vernichtung von Mikroporosität und damit eine Steigerung der Rohdichte zur Folge haben (vgl. Abbildung 2.1 und Tabelle 2.1, S. 6 f.).

6.3 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Anpassung des Kornwachstumsverhaltens ist prinzipiell sowohl mit Modell 1 (keine Kornwachstumshemmung) als auch mit Modell 3 möglich, wobei in beiden Fällen markante Abweichungen von den gemessenen Kornwachstumskurven festzustellen sind. Zu Beginn der isothermen Haltezeit zeigt das mathematisch flexiblere Modell 1 eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, während das stagnierende Kornwachstum gegen Ende der Haltezeit besser durch Modell 3 wiedergegeben wird. Die Anpassungen mit Modell 1 ergeben extrem hohe Wachstumsexponenten, die keinem Wachstumsmechanismus zugeordnet werden können und lediglich zeigen, daß dieses Modell im vorliegenden Fall keine physikalische Aussagekraft hat.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Untersuchungen pulverförmiger Proben von nanokristallinem Manganoxid (Mn_2O_3) [173] und nanokristallinem Zinnoxid (SnO_2) [174] mit Wachstumsexponenten zwischen 5 und 12. In diesen Arbeiten wurde das Kornwachstum nur für jeweils zwei Stunden untersucht, so daß die tatsächlichen Endkorngrößen nicht erreicht wurden. Eine Langzeituntersuchung des gleichen Zinnoxids für bis zu 1000 h ergab noch höhere

Werte des Wachstumsexponenten von bis zu 16,6 für Pulverproben und 20,6 für Pellets, die aus dem abflachenden Kurvenverlauf und der damit erforderlichen Dämpfung resultieren [175]. Werden diese Kornwachstumskurven mit Modellen angepaßt, die eine Endkorngröße aufgrund von Kornwachstumshemmung berücksichtigen, ergeben sich je nach Modell extrem niedrige effektive Aktivierungsenergien von 32 kJ/mol bzw. 44 kJ/mol für Mn_2O_3 [173] und 31–47 kJ/mol für SnO_2 [174, 175].

Die mit Modell 3 bestimmten effektiven Aktivierungsenergien von Sm_2O_3 liegen je nach Probenzusammensetzung zwischen 65(2) kJ/mol und 111(18) kJ/mol, die von MgO in Probe Mg100 bei 57(5) kJ/mol. Während für Sm_2O_3 keine Vergleichswerte gefunden werden konnten, werden für MgO je nach Probeneigenschaften und Sinterbedingungen Aktivierungsenergien zwischen 130 kJ/mol und 445 kJ/mol angegeben (siehe [110, 111, 176] und darin genannte Referenzen). Das Kornwachstum der spraypyrolysierten Nanokomposite scheint also von anderen Mechanismen als der reinen Korngrenzbewegung durch Korngrenz- oder gar Gitterdiffusion bestimmt zu sein. Nanokristalline Materialien mit einem signifikanten Anteil von Porosität zeigen häufig erhöhte Diffusionskoeffizienten bei niedrigen Aktivierungsenergien, die noch unterhalb der Werte für Korngrenzdifusion liegen [177, 178]. Entscheidend ist hier die Porosität, da die Diffusion in hochdichten nanokristallinen Materialien durchaus mit den Werten der entsprechenden konventionellen Materialien vergleichbar ist. Die Mikroporosität, von der die Hohlkugelschalen intensiv durchdrungen sind, ermöglicht leicht aktivierbare Oberflächendiffusion. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die effektive Aktivierungsenergie des Kornwachstums von Sm_2O_3 zwar mit zunehmendem MgO-Anteil tendenziell ansteigt, jedoch von Probe zu Probe starke Schwankungen festzustellen sind (Abbildung 6.7). Während die Diffusion von Sm_2O_3 durch die Beimischung von MgO zunehmend erschwert wird, wirkt die freie Oberfläche diesem Trend entgegen.

Die deutlichsten Differenzen zwischen den experimentellen Daten und dem Kurvenverlauf von Modell 3 sind zu Beginn der isothermen Haltezeit zu finden. Eine Erklärung hierfür können strukturelle Relaxationen sein, wie sie für amorphes nanoskaliges Siliziumnitrid (Si_3N_4) postuliert wurden, um das mit der Kristallisation einsetzende schlagartige Kornwachstum zu erklären [179]. Die Kristallisation von Sm_2O_3 beginnt bei den exemplarisch für den Vergleich der Kornwachstumsmodelle ausgewählten Proben Sm100 und Sm25Mg75 520 s bzw. 380 s vor Erreichen der isothermen Bedingungen. Die thermische Zersetzung der Proben verläuft jedoch, zumindest bei einer Heizrate von 5 K/min, über einen erheblich längeren Zeitraum (vgl. Abbildung 5.1a, S. 61 und Abbildung 5.2a, S. 63 bzw. Abbildungen A.1a–A.6a, S. 134 ff.). Es ist daher anzunehmen, daß bei Erreichen der isothermen Bedingungen noch keine vollständig anorganischen, kristallinen Metalloxide vorliegen. Es würde damit über einen gewissen Zeitraum hinweg ein Kornwachstum unter dem Einfluß von parallel ablaufenden Zersetzungs- und Nukleationsreaktionen beobachtet werden, die hochreaktive Spezies für ein beschleunigtes Wachstum bereits vorhandener Körner liefern.

Die Charakterisierung des Endzustands der Proben nach den HTXRD Messungen erlaubt zusammen mit der Bestimmung von spezifischer Oberfläche und Porosität nach isothermen Temperaturbehandlungen weitere Rückschlüsse auf die Mikrostrukturentwicklung.

Die Williamson-Hall-Plots haben gezeigt, daß Mikrodehnung lediglich bei Temperaturen von 500 °C und in einigen Fällen auch bei 600 °C eine im Vergleich zur Kristallitgröße geringe Rolle spielt. Diese Aussage gilt jedoch nur für den Zustand der Proben nach jeweils 12 h, während die Verhältnisse zu Beginn des Kornwachstums nicht bekannt sind. Es ist davon auszugehen, daß in der frühen Phase der Haltezeit beim Übergang von Nukleation zu Korn-

wachstum durchaus noch inhomogen verzernte Kristallgitter vorliegen, die anschließend die bereits genannte strukturelle Relaxation durchlaufen [179]. Demnach kommt nicht nur ein beschleunigtes Kornwachstum für die ungenaue Beschreibung des Anfangsbereichs der Kornwachstumskurven mit Modell 3 in Frage, sondern auch eine Überlagerung der Effekte von Kristallitgröße und Mikrodehnung. Die integralen Halbwertsbreiten der Einzelreflexe sind in diesem Fall zusätzlich um den Beitrag der Mikrodehnung erhöht, was aufgrund der vereinfachten Einzelreflex-Analysen unterschätzte Kristallitgrößen zur Folge hat (siehe Anhang B.2.1, S. 146 ff.).

Die im Endzustand nicht mehr vorhandene Mikrodehnung ermöglichte eine Fokussierung der Rietveld-Analysen auf die Bestimmung der Kristallitgrößen. Für MgO-Anteile bis 45 mol% ist insgesamt nur eine geringe Kornwachstumshemmung festzustellen. Es scheint also zunächst so, daß große Mengen an MgO für die Stabilisierung der Kristallitgröße von Sm_2O_3 notwendig sind. Tatsächlich zeigt die Betrachtung der Effekte auf der molaren Skala jedoch nur, daß kornwachstumshemmende Mechanismen, die mit der Anzahl von Fremdatomen korrelieren, hier keine Rolle spielen. Ein Solute-Drag als Erklärung der Wirkungsweise von MgO scheidet damit aus. Dies würde außerdem auch eine gewisse Löslichkeit an den Korngrenzen von Sm_2O_3 voraussetzen, wie sie in den Element-Maps nicht beobachtet werden konnte.

Die Bedeutung von MgO muß vielmehr auf Basis von Volumenanteilen bzw. struktur-unabhängigen Massenanteilen diskutiert werden, die sich in hohem Maße nichtlinear zu den molaren Anteilen verhalten (siehe Abbildung 3.2, S. 41). Mit dem Volumenanteil korrelierende Möglichkeiten der Kornwachstumshemmung sind sowohl der klassische Zener-Drag als auch die Reduzierung der Kontaktpunkte von Körnern der Matrixphase im Rahmen des Konzepts der nichtmischbaren Phasen. Der Volumenanteil der Zweitphase als das entscheidende Kriterium erklärt, warum bei den Proben Sm85Mg15, Sm70Mg30 und Sm55Mg45 bis Temperaturen von 800 °C kein großer Unterschied in den Kristallitgrößen des kubischen Sm_2O_3 festzustellen ist. Die Volumenanteile variieren in diesem Bereich nur zwischen 4 % und 16 %, was offensichtlich nicht für eine deutliche Steigerung des Effekts ausreicht. Der Zener-Drag sollte jedoch, bei vergleichbarer Korngröße der Ausscheidungen, auf einen vierfachen Volumenanteil entsprechend Gleichung 2.33 (S. 21) mit einem Anstieg der Kornwachstumshemmung reagieren.

Als dominierender Mechanismus kommt daher nur die Reduzierung der Kontaktpunkte pro Einheitsvolumen in Frage, die erst bei höheren Volumenanteilen der Zweitphase aktiv wird, wie ein Vergleich der TEM Untersuchungen von Probe Sm70Mg30 und Probe Sm25Mg75 zeigt. Diese Schlußfolgerung ist vereinbar mit den Ergebnissen von Sieger *et al.*, die im Vergleich zu identisch synthetisiertem reinen Sm_2O_3 eine reduzierte Kristallitgröße für spray-pyrolysierte Nanokomposite der Zusammensetzung 70 Gew.-% Sm_2O_3 und 30 Gew.-% MgO zeigen konnten. Diese Zusammensetzung entspricht einem molaren Verhältnis von 21:79, das ungefähr vergleichbar ist mit Probe Sm25Mg75.

Im Gegensatz zur Zweitphase läßt sich der Anteil der ausgeprägten Mikroporosität faktisch nicht kontrollieren. Er hängt in hohem Maße von der Precursor- bzw. Probenzusammensetzung ab und unterliegt zudem ständigen Veränderungen während der thermischen Zersetzung und dem Sintern. Die Auswirkungen der Mikroporosität auf die Mikrostrukturentwicklung lassen sich im Prinzip analog der Zweitphase erklären. Im wesentlichen wird eine physikalische Stabilisierung durch die Reduzierung der Kontaktpunkte der Körner bewirkt, vergleichbar mit dem durch Sprühtrocknung erzielten Effekt der verringerten Grünkörperdichte [38]. Bei einer geeigneten Geometrie von Poren und Korngrenzen kann lokal jedoch auch Zener-Drag auftreten und für eine zusätzliche Stabilisierung der Korngrößen sorgen.

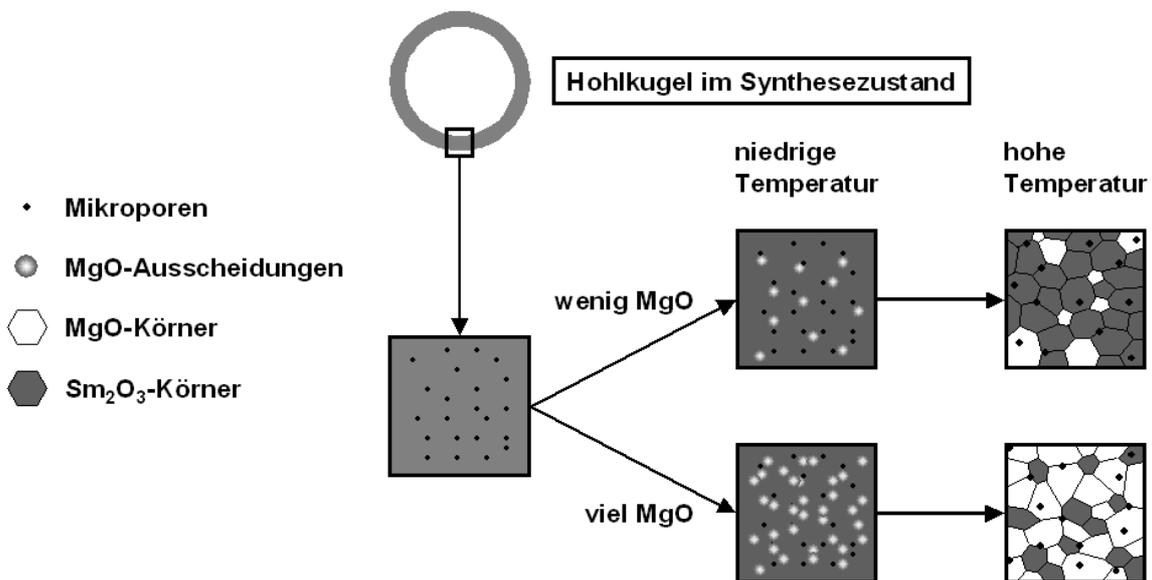


Abbildung 6.29: Schematische Darstellung der Mikrostrukturentwicklung in spraypyrolysierten Nanokompositen des Systems Sm₂O₃-MgO (Erläuterungen siehe Text).

Nach allen bisherigen Ergebnissen läßt sich die Mikrostrukturentwicklung in spraypyrolysierten Nanokompositen des Systems Sm₂O₃-MgO schematisch wie in Abbildung 6.29 gezeigt zusammenfassen.

Im Synthesezustand liegt ein amorphes Metall-Carboxylat-Gel mit einer homogenen Kationenverteilung vor, das zu diesem Zeitpunkt bereits eine ausgeprägte Mikroporosität enthält. Unabhängig von der Probenzusammensetzung kommt es mit zunehmender Temperatur zunächst zu einer selektiven Kristallisation von MgO in Form von globularen Ausscheidungen. Damit sind abhängig vom MgO-Anteil verschieden strenge Randbedingungen für die kurz darauf folgende Kristallisation von Sm₂O₃ gegeben, die entscheidenden Einfluß auf die endgültige Mikrostruktur bei höheren Temperaturen haben. Zwei Extremfälle lassen sich dabei unterscheiden.

Bei einem geringen Volumenanteil von MgO befinden sich die meisten Körner des Sm₂O₃ in direktem Kontakt zueinander. Ein klassisches Kornwachstum durch Korngrenzbewegung kann in diesem Fall stattfinden. Es kann nur dann von Ausscheidungen des MgO gehemmt werden, wenn diese in möglichst kleiner Form direkt an Korngrenzen oder Tripelpunkten des Sm₂O₃ lokalisiert sind und somit einen Zener-Druck bewirken. Eine viel stärkere Kornwachstumshemmung wird in diesem Fall jedoch von der Mikroporosität ausgehen, die ihre grundlegende Charakteristik auch bei hohen Temperaturen beibehält und auf beide der o. g. Weisen aktiv sein kann.

Ist der Volumenanteil von MgO dagegen hoch, werden die Körner des Sm₂O₃ zunehmend separiert und es tritt zusätzlich der Effekt der nichtmischbaren Phasen in Kraft. Einem Kornwachstum durch Korngrenzbewegung sind hier enge Grenzen gesetzt, was sich auch in einem geringen Anstieg der Korngröße bei der Umwandlung der kubischen Phase in die monokline Phase niederschlägt.

Die Art des Precursors (Metall-Carboxylat-Gel) in Verbindung mit dem Syntheseverfahren

(Spraypyrolyse) hat also bereits eine systemimmanente Verbesserung der Hochtemperaturstabilität durch Erzeugung von Mikroporosität zur Folge, die durch Zugabe der nichtmischbaren Zweitphase noch gesteigert werden kann. Richtigerweise müßte man in diesem Zusammenhang von zwei- bzw. dreiphasigen Nanokompositen sprechen, um dem Anteil der Mikroporosität und deren Bedeutung für die Hochtemperaturstabilität gerecht zu werden.

Kapitel 7

Oberflächenchemische Eigenschaften

Neben der reinen Quantität der spezifischen Oberfläche, die durch die unspezifische Physisorption von Stickstoff bestimmt wurde, spielen für konkrete Anwendungen eines oberflächenaktiven Materials auch dessen oberflächenchemische Eigenschaften eine ganz entscheidende Rolle. Anders ausgedrückt ist auch die größte spezifische Oberfläche nutzlos, wenn sie nicht in der Lage ist, in der gewünschten Weise mit der umgebenden Gasatmosphäre zu reagieren.

Die wichtigste oberflächenchemische Eigenschaft der in dieser Arbeit untersuchten Metalloxide ist die Basizität, die oft als einer der entscheidenden Faktoren für katalytisch aktivierte Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen angeführt wird. Im Sinne der Definition von Lewis werden Acidität und Basizität von der Elektronendichte an der Oberfläche bestimmt, die durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird (siehe Kapitel 2.4, S. 23 ff.).

Die Untersuchung von Anzahldichte und Stärke der basischen Zentren erfolgte mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD) nach einer reinigenden Vorbehandlung der Proben und der anschließenden Belegung der Probenoberfläche durch Chemisorption der Sondenmolekülen.

Jede Probe wurde mit einer Heizrate von 10 K/min unter einem permanenten Fluß von 20 sccm* einer Gasmischung von 5,17 % O_2 in He von Raumtemperatur auf 800 °C aufgeheizt und bei diesen Bedingungen 2 h gehalten. Anschließend wurde unter einem Fluß von 20 sccm He mit maximaler Geschwindigkeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei diesen Bedingungen wurde die Oberfläche der frisch präparierten Probe durch 10 Pulse mit reinem CO_2 belegt. Es wurde darauf geachtet, daß die letzten Pulse Signale von gleicher Fläche erzeugen, d. h. daß die Probe kein weiteres CO_2 mehr adsorbiert. Es folgte schließlich die CO_2 -TPD bei einer Heizrate von 10 K/min bis zu einer Maximaltemperatur von ca. 800 °C unter Verwendung von 20 sccm He als Trägergas.

Ergänzend dazu wurden Mikrostruktur und Textur der Proben mit Röntgenbeugung (XRD) bzw. Stickstoffadsorption untersucht, um die Ergebnisse der CO_2 -TPD nicht nur auf Basis der eingewogenen Massen, sondern auch der Kristallitgrößen und spezifischen Oberflächen vergleichen zu können.

*Standardkubikzentimeter pro Minute

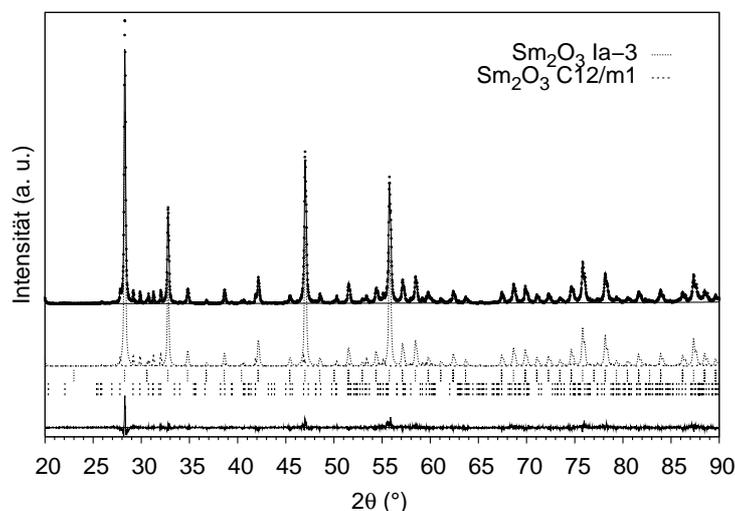


Abbildung 7.1: Rietveld-Analyse von reinem Sm_2O_3 (Alfa Aesar, REacton[©], 99,99 % (REO)) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Zunächst wurden Pulverproben von reinem Sm_2O_3^* und reinem MgO^\dagger nach einer Calciniierung bei 800 °C für 2 h in stehender Luftatmosphäre untersucht. Beide Proben weisen keinerlei Porosität und eine niedrige spezifische Oberfläche auf. Die Ergebnisse dienen als Referenz für die basischen Eigenschaften der beiden Metalloxide ohne den Einfluß einer speziellen Morphologie und Mikrostruktur.

Vor den Untersuchungen der spraypyrolysierten Proben mußten diese vollständig thermisch zersetzt werden, um die entsprechenden Metalloxide bzw. deren Mischungen zu erhalten. Dies geschah wie die Calciniierung der Referenzproben bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre, allerdings für eine Dauer von 12 h.

7.1 Referenzproben

Die Realstruktur der calcinierten Referenzproben wird durch Rietveld-Analysen der Röntgendiffraktogramme bestimmt. Diese und alle weiteren hier beschriebenen Rietveld-Analysen werden nach dem in Kapitel 6.2.2 (S. 84 ff.) beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Im Fall von reinem Sm_2O_3 liegt eine Mischung der kubischen und der monoklinen Phase vor (Abbildung 7.1), die Phasenanteile betragen 89,56(13) Gew.-% bzw. 10,44(13) Gew.-%. Die kubische Phase weist eine Kristallitgröße von 48,83(75) nm auf, während die Kristallite der monoklinen Phase mit 121,30(68) nm um einiges größer sind.

Ähnlich stellt sich die Situation für reines MgO dar (Abbildung 7.2). Das phasenreine kubische MgO hat eine Kristallitgröße von 61,55(90) nm.

Die Stickstoffadsorption ergibt Adsorptions- und Desorptionsisothermen, deren Verläufe keine Hinweise auf Mikro- oder Mesoporosität enthalten und dem Typ II zugeordnet werden können. Die Auswertung kann daher mit Hilfe der BET-Gleichung (siehe Gleichung B.1, S. 144) erfolgen. Die so errechneten spezifischen Oberflächen A_{BET} betragen 4,209 m²/g für

*Alfa Aesar, REacton[©], 99,99 % (REO)

†Merck, zur Analyse (max. 0,001 % SO_4) ACS

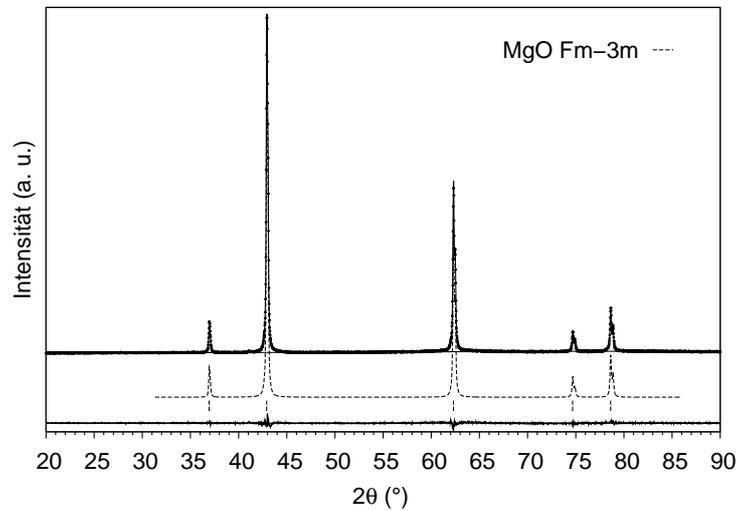


Abbildung 7.2: Rietveld-Analyse von reinem MgO (Merck, zur Analyse (max. 0,001 % SO₄) ACS) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Tabelle 7.1: Quantitative Auswertung der temperaturprogrammierten Desorption von CO₂ (CO₂-TPD) von reinem Sm₂O₃ (Alfa Aesar, REacton[©], 99,99 % (REO)) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Signal#	Temperatur (°C)	Flächenanteil (%)	n(CO ₂) (μmol/g)	A _{BET} (m ² /g)	n(CO ₂) (μmol/m ²)
1	105	4,2(1)	0,97(2)		0,230(5)
2	320	92,0(5)	21,07(4)	4,209	5,006(9)
3	454	3,8(1)	0,86(3)		0,205(7)
Summe		100,0(7)	22,90(9)		5,441(21)

Sm₂O₃ und 16,42 m²/g für MgO.

Damit stehen den relativ kleinen Kristallitgrößen niedrige spezifische Oberflächen gegenüber. Das legt die Schlußfolgerung nahe, daß die Referenzproben aus großen Partikeln mit einer polykristallinen Mikrostruktur bestehen.

Die Messung der CO₂-TPD von Sm₂O₃ ist in Abbildung 7.3 zusammen mit einer empirischen Anpassung des Kurvenverlaufs gezeigt. Die Anpassung hat zum Ziel, die Gesamtfläche unter der Kurve in einzelne Signale zu zerlegen, um eine quantitative Aussage über das Desorptionsverhalten von CO₂ treffen zu können. Dazu wird die Basislinie der experimentellen Daten durch Subtraktion eines Polynoms erster Ordnung korrigiert und der Kurvenverlauf mit einer adäquaten Anzahl unabhängiger Gauß-Funktionen simultan angepaßt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Die Desorption von CO₂ verläuft in drei Stufen. Das erste Signal liegt mit 105 °C bei einer sehr niedrigen Temperatur und ist daher auf sehr schwach gebundenes CO₂ zurückzuführen. Dem Hauptsignal bei 320 °C folgt ein weiteres sehr kleines Signal bei 454 °C. Aus den Flächen der einzelnen Signale lassen sich mit Hilfe eines zuvor bestimmten Kalibrierungsfaktors die entsprechenden Stoffmengen n(CO₂) bestimmen. Für Sm₂O₃ beträgt n(CO₂) in der Summe

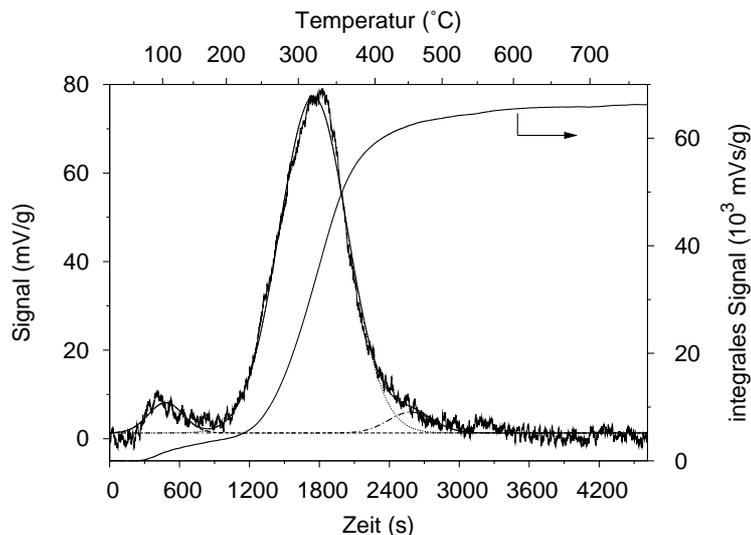


Abbildung 7.3: Temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD), gemessen an reinem Sm_2O_3 (Alfa Aesar, REacton[®], 99,99% (REO)) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

Tabelle 7.2: Quantitative Auswertung der temperaturprogrammierten Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD) von reinem MgO (Merck, zur Analyse (max. 0,001% SO_4) ACS) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

Signal#	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Flächenanteil (%)	$n(\text{CO}_2)$ ($\mu\text{mol/g}$)	A_{BET} (m^2/g)	$n(\text{CO}_2)$ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
1	104	4,7(5)	2,95(9)	16,42	0,179(6)
2	183	32,4(4,4)	20,10(1,48)		1,224(90)
3	294	55,7(6,6)	34,59(1,88)		2,107(115)
4	439	7,2(1,3)	4,47(52)		0,273(31)
Summe		100,0(12,8)	62,11(3,97)		3,783(242)

$22,90(9) \mu\text{mol/g}$ bzw. unter Einbeziehung der spezifischen Oberfläche $5,441(21) \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Zur Anpassung des Kurvenverlaufs der CO_2 -TPD von MgO sind insgesamt vier Gauß-Funktionen erforderlich (Abbildung 7.4). Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Auch bei MgO ist zunächst die Desorption von schwach gebundenem CO_2 bei 104°C mit einem ähnlichen Flächenanteil wie bei Sm_2O_3 zu beobachten. Den größten Flächenanteil nimmt die sukzessive Desorption von zwei unterschiedlich stark chemisorbierten CO_2 -Spezies bei 183°C und 294°C ein, gefolgt von einer kleineren Fraktion, die erst bei 439°C desorbiert. Für MgO entspricht die Summe der einzelnen Signale einem $n(\text{CO}_2)$ von $62,11(3,97) \mu\text{mol/g}$ bzw. $3,783(242) \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Der direkte Vergleich der Referenzproben von Sm_2O_3 und MgO zeigt, daß Sm_2O_3 bezogen auf die spezifische Oberfläche eine insgesamt größere Anzahl von basischen Zentren mit einer im Mittel stärkeren Basizität aufweist als MgO .

An dieser Stelle wäre ein Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus der Literatur wünschens-

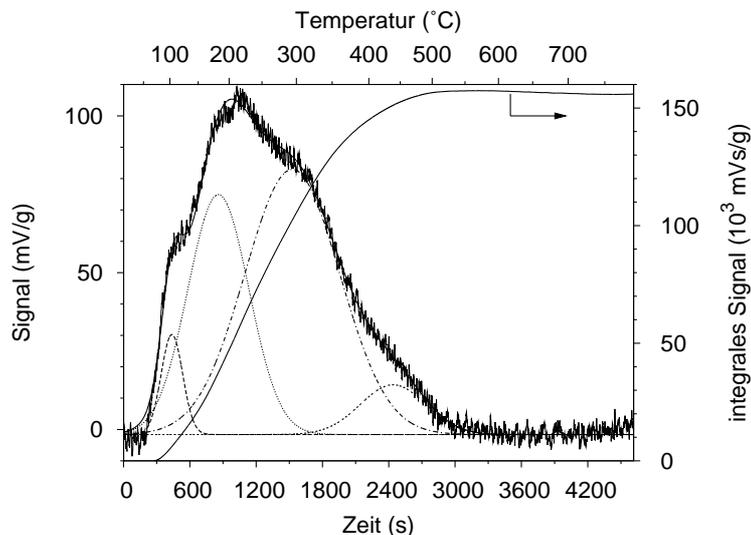


Abbildung 7.4: Temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD), gemessen an reinem MgO (Merck, zur Analyse (max. 0,001 % SO_4) ACS) nach einer Vorbehandlung von 2 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

wert, was jedoch aus verschiedenen Gründen nicht ohne weiteres möglich ist. Die oberflächenchemischen Eigenschaften von Metalloxiden hängen stark von den verwendeten Precursoren, dem Syntheseverfahren und den anschließenden Nachbehandlungen ab, was insbesondere für MgO vielfach gezeigt wurde (siehe Kapitel 2.4.2, S. 29 ff.). Alleine dieser Umstand erschwert bereits einen Vergleich von CO_2 -TPD Messungen, die wiederum selten bei genau den gleichen Bedingungen und mit zum Teil sehr unterschiedlichen Apparaturen durchgeführt wurden.

Die Basizität einer Serie von hydrothermisch erzeugten Seltenerdoxiden, darunter Sm_2O_3 , wurde nach einer Calcinierung in He bei 1223 K für 2 h durch die schrittweise thermische Desorption (STD) von CO_2 untersucht [180]. Die größte Fraktion von CO_2 desorbiert zwischen 423 K und 573 K. Die insgesamt adsorbierte Stoffmenge beträgt $39,2 \mu\text{mol/g}$, was bei einer spezifischen Oberfläche von $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$ einem Wert von $10,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ entspricht. Durch die thermische Zersetzung von SmCl_3 bei Temperaturen größer 2000°C wurde monoklines Sm_2O_3 mit einer spezifischen Oberfläche von $49,3 \text{ m}^2/\text{g}$ gebildet [181]. Diese Probe wurde für 1 h bei 500°C und einem reduzierten Druck von $1,3 \text{ Pa}$ vorbehandelt und anschließend für 72 h bei Raumtemperatur und Normaldruck mit CO_2 gesättigt, bevor eine CO_2 -TPD Messung erfolgte. Die insgesamt adsorbierte Stoffmenge ist hier deutlich höher und beträgt $1180 \mu\text{mol/g}$ bzw. $24 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, wobei das stärkste Signal der Desorption bei ca. 350°C liegt.

Eine weit größere Anzahl an entsprechender Literatur findet sich für MgO. Eine Auswahl von Ergebnissen aus Untersuchungen von unterschiedlich hergestellten Proben ist in Tabelle 7.3 in kompakter Form dargestellt.

Die Proben wurden mit verschiedenen Precursoren und Methoden hergestellt bzw. stammten aus unterschiedlichen Quellen und weisen eine entsprechend große Bandbreite an spezifischen Oberflächen auf. In den meisten Fällen waren die Proben bei erhöhter Temperatur einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt. Identische Proben zeigten nach Behandlungen in inerten Atmosphären eine veränderte Basizität im Vergleich zu oxidierenden Atmosphären, wobei kein klarer Trend zu niedrigeren oder höheren Werten zu erkennen ist [135]. Eine Behandlung im Vakuum bringt dagegen im Vergleich zu Luft eine eindeutige Erhöhung der

Tabelle 7.3: Literaturdaten zur Basizität von MgO, gemessen durch die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) oder die schrittweise thermische Desorption (STD) von CO₂. *Kursiv* gedruckte Werte sind aus den übrigen Angaben berechnet (RT: Raumtemperatur).

Probenbehandlung	Vorbehandlung für die Messung	n(CO ₂) (μmol/g)	A _{BET} (m ² /g)	n(CO ₂) (μmol/m ²)	Ref.
^a Luft (600 °C, 4 h)	Ar (110 °C, 30 min),	200	60	<i>3,333</i>	
^a Vakuum (600 °C, 4 h)	5 % CO ₂ in Ar (50 °C),	436	69	<i>6,319</i>	[182]
^b Luft (600 °C, 4 h)	Ar (50 °C, 2 h)	506	119	<i>4,252</i>	
^c Luft (950 °C, 10 h)	CO ₂ (50 °C)	33	14,3	<i>2,308</i>	[183]
^d Luft (673 K)	He (773 K, 30 min),	1398	199	<i>7,025</i>	
^d Luft (873 K)	CO ₂ (283 K, 30 min),	1182	267	<i>4,427</i>	[184]
^d Luft (1073 K)	He (283 K)	914	163	<i>5,607</i>	
^e N ₂ (773 K)	N ₂ (773 K), 2 % CO ₂ in N ₂ (RT), N ₂ (RT)	<i>291</i>	125	2,33	[124]
^f He (900 K, 0,25 h)		110	<i>11,7</i>	9,4	
^f He (900 K, 3 h)		105	<i>11,7</i>	9,0	
^f Luft (900 K, 3 h)		97	<i>9,4</i>	10,3	
^f O ₂ (900 K, 3 h)	6 % CO ₂ in He	81	<i>11,1</i>	7,3	[135]
^g He (900 K, 0,25 h)	(330 K, 100mL),	90	<i>9,9</i>	9,1	
^g He (900 K, 3 h)	He (330 K, 50 min)	69	<i>9,9</i>	7,0	
^g Luft (900 K, 3 h)		59	<i>9,5</i>	6,2	
^g O ₂ (900 K, 3 h)		49	<i>8,2</i>	6,0	
^h Luft (500 °C, 4 h)	He (773 K, 1 h), 45 % CO ₂ in He (RT, 30 min), He (RT, 30 min)	440	65	<i>6,769</i>	[185]

^aCalcinierung von Mg₅(OH)₂(CO₃)₄·4 H₂O

^bCalcinierung von Mg(OH)₂

^cThermische Zersetzung von Magnesiumacetat

^dSol-Gel-Synthese mit Mg(OC₂H₅)₂

^eRehydratisierung von kommerziellem MgO zu Mg(OH)₂ gefolgt von thermischer Zersetzung

^fkommerzielles MgO (1,13 Gew.-% Ca, 0,015 Gew.-% Na)

^gkommerzielles MgO (> 0,02 Gew.-% Ca, > 0,01 Gew.-% Na)

^hkommerzielles MgO (99%)

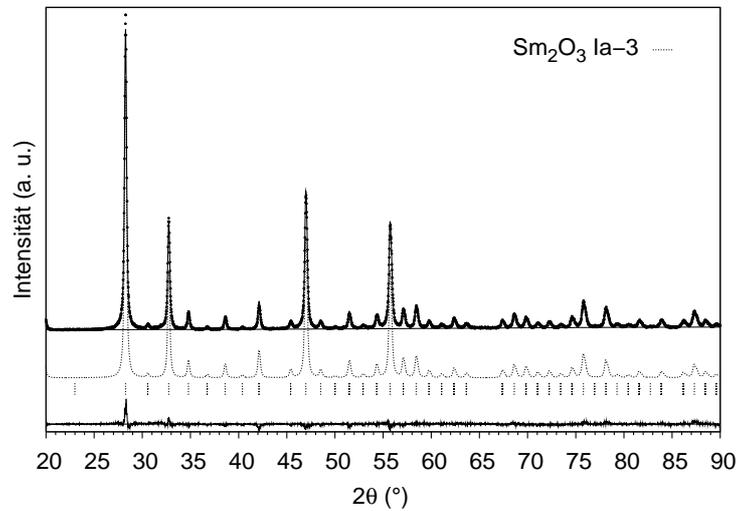


Abbildung 7.5: Rietveld-Analyse von Probe Sm100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Basizität bei fast identischer spezifischer Oberfläche mit sich [182]. Bei den Vorbehandlungen für die Messung fällt auf, daß die Reinigung der Proben, sofern angegeben, zwar bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, aber immer in inerter Atmosphäre durchgeführt wurde. Entgegen diesem allgemein üblichen Verfahren wurden die hier untersuchten Proben in 5,17% O_2 in He vorbehandelt, da die Anwendung von Metalloxiden für die heterogene Katalyse von Oxidationsreaktionen immer in sauerstoffhaltigen Atmosphären erfolgt und sich so ein realistischeres Bild nahe den potentiellen Einsatzbedingungen ergibt.

Trotz der nicht unmittelbar gegebenen Vergleichbarkeit der Ergebnisse bleibt festzuhalten, daß die Basizität der Referenzprobe von MgO im Rahmen der Literaturwerte liegt. Die Basizität der Referenzprobe von Sm_2O_3 liegt dagegen deutlich niedriger, wobei hier die Vergleichbarkeit aufgrund der geringen Anzahl von Literaturwerten noch kritischer zu bewerten ist. Daher werden die Ergebnisse der spraypyrolysierten Proben Sm100 und Mg100 vorrangig mit den unter identischen Bedingungen gemessenen Referenzproben verglichen.

7.2 Probe Sm100 und Probe Mg100

Die bei 800 °C für 12 h in stehender Luftatmosphäre vorbehandelte Probe Sm100 ist einphasig und enthält ausschließlich kubisches Sm_2O_3 (Abbildung 7.5). Die Rietveld-Analyse ergibt eine Kristallitgröße von 28,98(30) nm. Probe Mg100 liegt nach der gleichen Vorbehandlung vollständig als kubisches MgO mit einer nahezu identischen Kristallitgröße von 25,34(45) nm vor (Abbildung 7.6). Ein Vergleich der Mikrostrukturen der *ex-situ* behandelten Proben mit den Mikrostrukturen nach den bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführten HTXRD Messungen folgt zusammen mit den gemischten Proben im nächsten Abschnitt.

Die Auswertung der Stickstoffadsorption wird wie in Kapitel 4.2.2 (S. 51 ff.) beschrieben durch die Erstellung von $\alpha_{0,4}$ -Plots der Adsorptionsisothermen realisiert (siehe Anhang B.1.2, S. 144 ff.). In qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Temperaturreihen (siehe Kapitel 6.2.4, S. 97 ff.) zeigen die $\alpha_{0,4}$ -Plots auch nach 12 h noch einen hohen Anteil

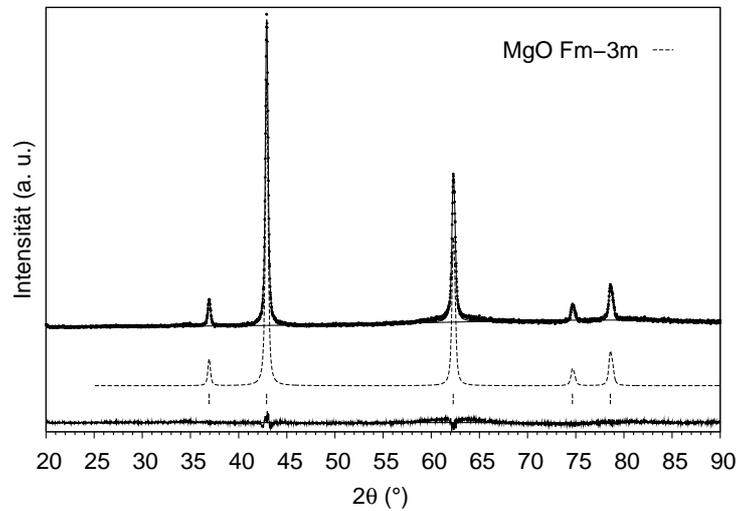


Abbildung 7.6: Rietveld-Analyse von Probe Mg100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Tabelle 7.4: Quantitative Auswertung der temperaturprogrammierten Desorption von CO₂ (CO₂-TPD) von Probe Sm100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Signal#	Temperatur (°C)	Flächenanteil (%)	n(CO ₂) (μmol/g)	$A_{ext} + A_{int}$ (m ² /g)	n(CO ₂) (μmol/m ²)
1	117	13,2(3)	9,04(12)		0,509(11)
2	299	74,5(1,2)	50,90(29)	17,78(17)	2,863(43)
3	466	12,2(6)	8,34(32)		0,469(23)
Summe		99,9(2,1)	68,62(73)		3,841(77)

an Mikroporosität. Aufgrund der Ähnlichkeit wird an dieser Stelle auf eine Darstellung der $\alpha_{0,4}$ -Plots verzichtet. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse findet sich in Abbildung 7.12 (S. 123), die Summe von externer und interner Oberfläche beträgt 17,78(17) m²/g für Sm₂O₃ und 64,68(1,54) m²/g für MgO. Diese Werte liegen um einiges niedriger als die im Rahmen der Temperaturreihen gewonnenen Ergebnisse bei 800 °C.

Die CO₂-TPD Messung von Probe Sm100 läßt sich wie die Messung der Referenzprobe durch drei Gauß-Funktionen beschreiben (Abbildung 7.7). Als erstes taucht ein Signal bei 117 °C auf, das auch hier von nur sehr schwach chemisorbiertem CO₂ zeugt (Tabelle 7.4). Der Anteil an der Gesamtfläche ist rund dreimal größer als bei der Referenzprobe. Der Hauptanteil von 74,5(1,2) % desorbiert bei 299 °C und ist damit im Vergleich zur Referenzprobe etwas schwächer gebunden. Dafür weist Probe Sm100 eine größere Fraktion von stark gebundenen CO₂-Spezies auf, die erst bei 466 °C desorbieren.

Damit sind die qualitativen Charakteristika der CO₂-Desorption sehr ähnlich denen der Referenzprobe. Die Summe der massennormierten Stoffmengen von adsorbiertem CO₂ ist bei Probe Sm100 deutlich höher. Vergleicht man die Stoffmengen jedoch auf Basis der spezifischen Oberflächen, ist ein wesentlich höherer Wert für die Referenzprobe zu verzeichnen. Das

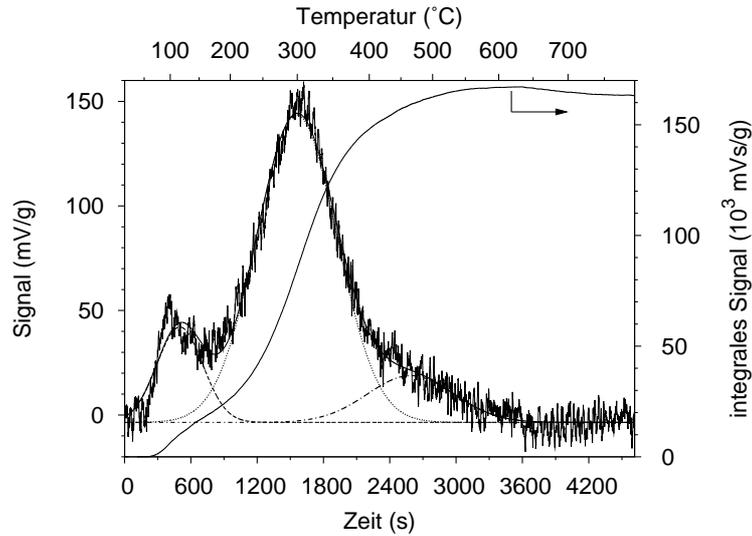


Abbildung 7.7: Temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD), gemessen an Probe Sm100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

Tabelle 7.5: Quantitative Auswertung der temperaturprogrammierten Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD) von Probe Mg100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

Signal#	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Flächenanteil (%)	$n(\text{CO}_2)$ ($\mu\text{mol/g}$)	$A_{ext} + A_{int}$ (m^2/g)	$n(\text{CO}_2)$ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
1	121	8,3(2)	14,06(22)		0,217(9)
2	197	28,5(7)	48,40(75)	64,68(1,54)	0,748(29)
3	290	63,2(1,1)	107,44(81)		1,661(52)
Summe		100,0(2,0)	169,90(1,78)		2,626(90)

bedeutet, daß entweder die Flächenkonzentration der basischen Zentren auf Probe Sm100 erheblich niedriger ist, oder aber nicht die gesamte Oberfläche mit CO_2 belegt war, sprich keine Sättigung mit CO_2 erreicht wurde.

Der Kurvenverlauf der CO_2 -Desorption von Probe Mg100 unterscheidet sich deutlicher von dem der Referenzprobe (Abbildung 7.8). Anstatt vier sind hier bereits drei Gauß-Funktionen für eine angemessene Anpassung ausreichend. Wie im Fall von Probe Sm100 liegt das erste Signal mit 121°C bei einer etwas höheren Temperatur und ist stärker ausgeprägt als das der Referenzprobe (Tabelle 7.5). Die Temperaturen und Flächenanteile des zweiten und dritten Signals entsprechen annähernd denen der Referenzprobe, wobei das zweite Signal eine geringere Halbwertsbreite aufweist. Die kleine Fraktion von sehr starken basischen Plätzen, die bei der Referenzprobe zu einem Signal bei 439°C führt, ist bei Probe Mg100 nicht vorhanden.

Die Stoffmengen von CO_2 summieren sich auf einen Wert, der bei einer Normierung auf die Probenmasse viel größer ist als der Wert der Referenzprobe. Die Flächennormierung wiederum ergibt einen deutlich kleineren Wert. Als Gründe kommen die gleichen Ursachen in Frage wie bei Probe Sm100, nämlich eine reduzierte Flächenkonzentration oder eine unvollständige Belegung der vorhandenen basischen Zentren.

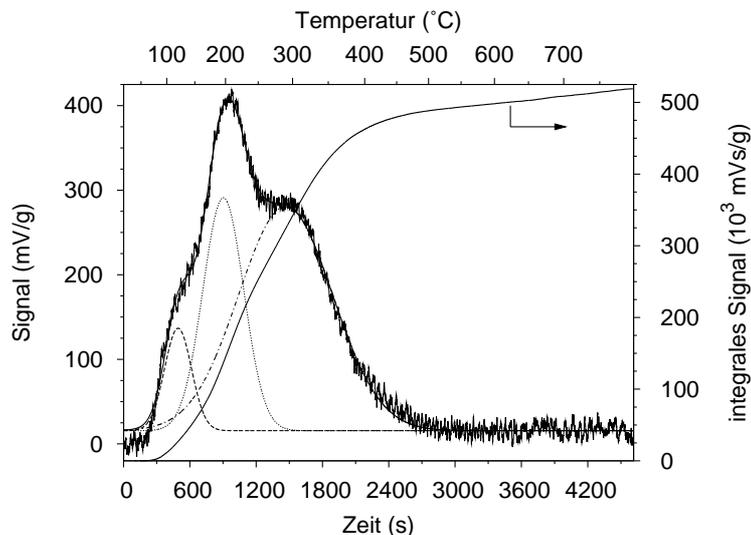


Abbildung 7.8: Temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD), gemessen an Probe Mg100 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800°C in stehender Luftatmosphäre.

Die Ergebnisse von Probe Sm100 und Probe Mg100 werden im folgenden Abschnitt genutzt, um die Ergebnisse der CO_2 -TPD Messungen der gemischten Proben als Überlagerungen des Desorptionsverhaltens der ungemischten Proben zu beschreiben.

7.3 Gemischte Proben

Die thermische Zersetzung der Proben zur Bildung der Metalloxide erfolgte bei Bedingungen, die einen Vergleich mit den jeweiligen Mikrostrukturen und Texturen nach den HTXRD Messungen (800°C für 12 h, stehende Luftatmosphäre) bzw. den Temperaturreihen (200°C bis 800°C für je 2 h in Schritten von 100 K, stehende Luftatmosphäre) ermöglichen. Die Ergebnisse von Probe Sm100 und Probe Mg100, die bereits im letzten Abschnitt behandelt wurden, werden hier noch mal aufgegriffen und zusammen mit den gemischten Proben diskutiert.

Die Rietveld-Analysen offenbaren neben den zu erwartenden Hauptphasen, kubisches Sm_2O_3 und MgO , im Fall der Proben Sm70Mg30, Sm55Mg45, Sm40Mg60 und Sm25Mg75 eine zusätzliche Nebenphase, die nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Im Differenzplot der Rietveld-Analyse von Probe Sm70Mg30 ist deutlich zu erkennen, daß einige Reflexe insbesondere im Winkelbereich von $26\text{--}32,5^\circ$ nicht zu den Hauptphasen gehören (Abbildung 7.9). Das als einzige weitere Oxidphase in Frage kommende monokline Sm_2O_3 kann die unbekanntenen Reflexe nicht erklären. Es ist zu vermuten, daß es sich auch hier um ein Dioxymonocarbonat von Samarium handelt, wie in Kapitel 6.2.2 (S. 84 ff.) bereits diskutiert wurde. Im Unterschied zu der dort beobachteten Nebenphase, die nur bei Temperaturen von 500°C auftritt, reicht hier die thermische Stabilität in einigen Fällen offenbar bis 800°C .

Gegenüber dem Aufbau für die HTXRD Messungen hat die hier verwendete Bragg-Brentano-Geometrie Vorteile bei der Detektierung des relativ schwach streuenden MgO . Durch die Punktfokussierung wird ein kleinerer instrumenteller Beitrag zur Halbwertsbreite der Reflexe erzielt als mit dem orts aufgelösten Detektor ohne Sekundäroptik. Durch die große Öffnung des orts aufgelösten Detektors wird außerdem ein hoher Anteil an Streustrahlung de-

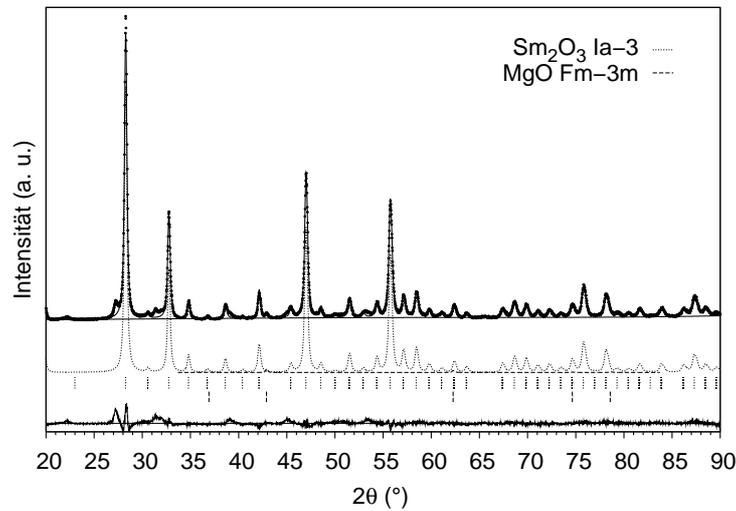


Abbildung 7.9: Rietveld-Analyse von Probe Sm70Mg30 nach einer Vorbehandlung von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

tektiert, die ein schlechteres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis verursacht. Nicht zuletzt trägt die Verwendung der Einkristallprobenträger zu einem saubereren Untergrund ohne störende Fremdreflexe bei, wie sie von dem Probenteller der Hochtemperaturkammer verursacht werden. Folglich ist mit der Bragg-Brentano-Geometrie mit Ausnahme von Probe Sm85Mg15 eine vollständige Bestimmung von MgO möglich.

Die Kristallitgrößen der für die CO₂-TPD Messungen vorbehandelten Proben sind in Abbildung 7.10 mit den Werten verglichen, die im Anschluß an die bei 800 °C durchgeführten HTXRD Messungen bestimmt wurden. Obwohl aufgrund gleicher Temperatur, Dauer und Atmosphäre eine Übereinstimmung der Ergebnisse zu erwarten wäre, zeigen sich doch markante Unterschiede. Während bei kubischem Sm₂O₃ der qualitative Trend hin zu kleineren Kristallitgrößen mit steigendem MgO-Anteil in beiden Fällen zu finden ist, kann nur für einige Zusammensetzungen von einer guten quantitativen Übereinstimmung gesprochen werden.

Quantitative Unterschiede sind auch bei dem eingeschränkten Vergleich der Kristallitgrößen von MgO festzustellen. Die vollständigere Analyse von MgO über fast den gesamten Bereich der Probenzusammensetzungen offenbart eine Kopplung der Kristallitgrößen von kubischem Sm₂O₃ und MgO. Während von Probe Mg100 zu Probe Sm10Mg90 ein vermindertes Kornwachstum zu erkennen ist, steigt mit zunehmendem Sm₂O₃-Anteil auch die Kristallitgröße von MgO. Eine mit der Konzentration zunehmende kornwachstumshemmende Wirkung von Sm₂O₃ auf MgO, wie es umgekehrt der Fall ist, ist damit nicht gegeben.

Die bezüglich der Bestimmung von MgO verbesserten Meßbedingungen führen bei Probe Sm10Mg90 und Probe Sm25Mg75 zu einer exakten Übereinstimmung der Phasenanteile aus den Rietveld-Analysen mit den Ergebnissen der ICP-OES (Abbildung 7.11). Mit zunehmender Sm₂O₃-Konzentration wird aber auch hier der Phasenanteil von MgO durch die Rietveld-Analyse systematisch unterschätzt (vgl. Abbildung 6.16, S. 92).

Die Textur der Proben ist wie zuvor geprägt von Mikroporosität, mit der ein großer Teil der spezifischen Oberfläche assoziiert ist (Abbildung 7.12). Vergleicht man die Ergebnisse mit den entsprechenden Werten der Temperaturreihen, stellt man nach 12 h für alle Proben deutlich kleinere spezifische Oberflächen und Porenvolumina fest. Nach einer Haltezeit von 2 h

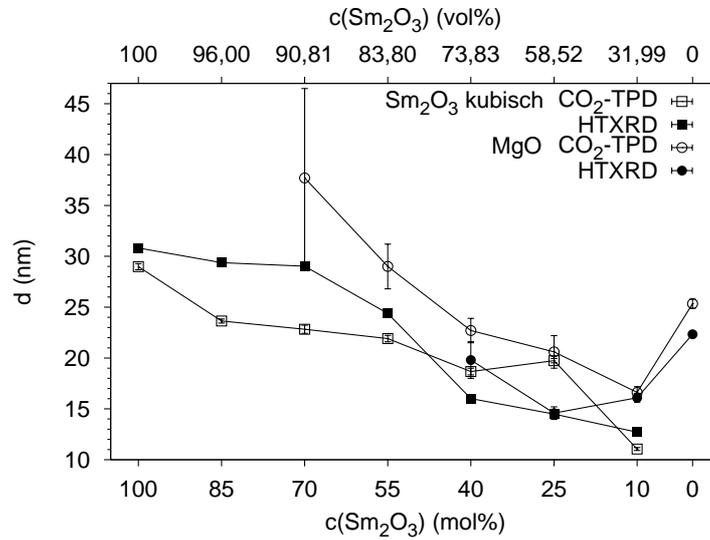


Abbildung 7.10: Kristallitgrößen von kubischem Sm_2O_3 und MgO nach den Vorbehandlungen für die temperaturprogrammierte Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD). Die Ergebnisse werden mit den Werten verglichen, wie sie im Anschluß an die bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) bestimmt wurden.

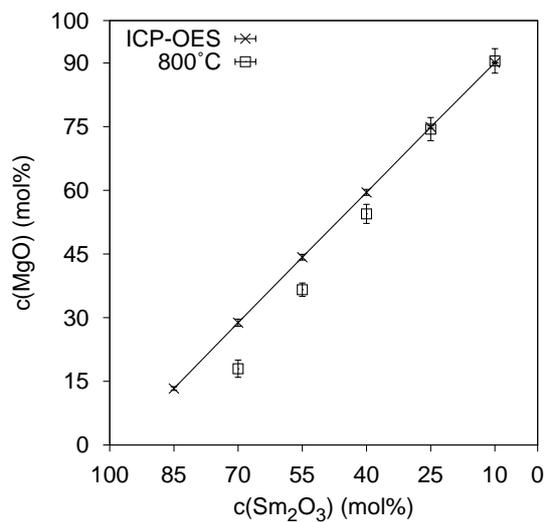


Abbildung 7.11: Vergleich der mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmten MgO -Anteile mit den Phasenanteilen aus den Rietveld-Analysen.

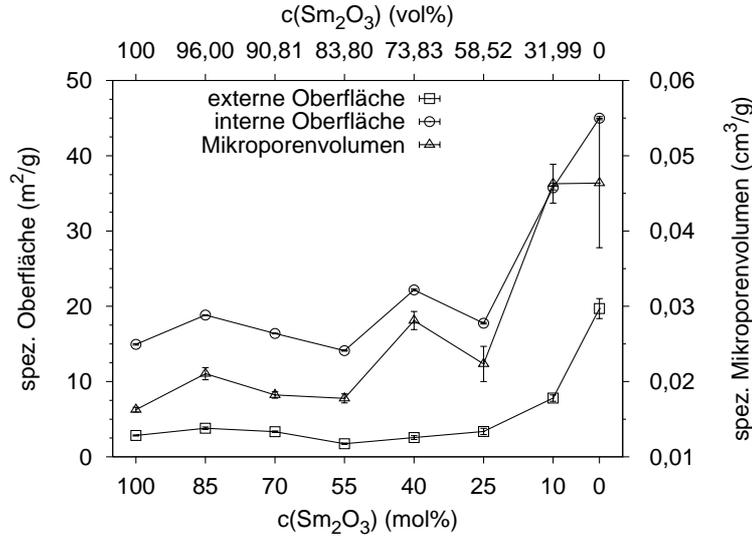


Abbildung 7.12: Externe und interne spezifische Oberflächen sowie spezifische Mikroporenvolumina der spraypyrolysierten Proben nach Vorbehandlungen von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

scheint die Texturentwicklung also noch nicht abgeschlossen zu sein bzw. hat die sukzessive Erhöhung der Temperatur im Zuge der Reihenuntersuchungen eine andere Texturentwicklung zur Folge.

Bei der Untersuchung der Basizität der gemischten Proben interessiert neben der reinen Quantität vor allem die Frage, ob die hohe Dispersion der beiden Metalloxide Einfluß auf die prinzipiellen oberflächenchemischen Eigenschaften nimmt. Als einfachste Hypothese gilt zu prüfen, ob sich die gemischten Proben wie eine rein physikalische Mischung der beiden Metalloxide verhalten, oder ob zusätzliche Effekte zu berücksichtigen sind.

Folglich wird versucht, die CO₂-TPD Messungen der gemischten Proben als Überlagerungen des Desorptionsverhaltens der ungemischten Proben zu beschreiben. Dazu werden die Gauß-Funktionen G_{Sm}^i und G_{Mg}^i , die für die Anpassung der CO₂-TPD Messungen von Probe Sm100 und Probe Mg100 nötig waren, jeweils zu einer Funktion G_{Sm}^{tot} und G_{Mg}^{tot} summiert:

$$G_{Sm}^{tot} = \sum_{i=1}^n G_{Sm}^i = G_{Sm}^1 + G_{Sm}^2 + G_{Sm}^3 \quad (7.1)$$

$$G_{Mg}^{tot} = \sum_{i=1}^n G_{Mg}^i = G_{Mg}^1 + G_{Mg}^2 + G_{Mg}^3 \quad (7.2)$$

Der experimentelle Kurvenverlauf wird schließlich durch eine Funktion $G_{Sm/Mg}^{tot}$ dargestellt, die einer Linearkombination von G_{Sm}^{tot} und G_{Mg}^{tot} entspricht und mit Hilfe eines Skalierungsfaktors s und eines Gewichtungsfaktors g angepaßt wird:

$$G_{Sm/Mg}^{tot} = s (g G_{Sm}^{tot} + (1 - g) G_{Mg}^{tot}) \quad (7.3)$$

Zusätzlich zu den in Gleichung 7.3 angegebenen Parametern werden mögliche Verschiebungen von G_{Sm}^{tot} und G_{Mg}^{tot} in Richtung der x-Achse durch je einen Parameter x_{Sm} und x_{Mg} und

Tabelle 7.6: Quantitative Auswertung der temperaturprogrammierten Desorption von CO₂ (CO₂-TPD) von gemischten Proben nach Vorbehandlungen von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

Probe	n(CO ₂) (μmol/g)	$A_{ext} + A_{int}$ (m ² /g)	n(CO ₂) (μmol/m ²)
Sm85Mg15	90,59(1,29)	22,63(22)	4,004(95)
Sm70Mg30	100,27(1,55)	19,72(15)	5,085(117)
Sm55Mg45	75,88(1,17)	15,85(17)	4,787(126)
Sm40Mg60	119,38(1,73)	24,74(35)	4,825(138)
Sm25Mg75	110,86(1,61)	21,12(51)	5,250(204)
Sm10Mg90	190,71(2,86)	43,53(70)	4,381(136)

in Richtung der y-Achse durch einen gemeinsamen Parameter y_0 angepaßt. Die maximalen Werte dieser Parameter betragen 100,1(1,5) s in x-Richtung und 20,1(3) mV/g in y-Richtung.

Die CO₂-TPD Messungen der gemischten Proben sind in Abbildung 7.13 zusammen mit den entsprechenden Anpassungen von Gleichung 7.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß alle Messungen prinzipiell als Linearkombinationen der Kurvenverläufe von Probe Sm100 und Probe Mg100 beschrieben werden können. Kleinere Differenzen zwischen den experimentellen Daten und den Anpassungen sind vorhanden, z. B. bei Probe Sm70Mg30. Diese sind aber nicht derart charakteristisch, daß das zugrunde liegende Modell angezweifelt werden müßte.

Die auf den gemischten Proben adsorbierte Stoffmengen von CO₂ lassen sich aus dem Skalierungsfaktor s , dem Gewichtungsfaktor g und den bereits bekannten Stoffmengen des auf den ungemischten Proben adsorbierten CO₂ berechnen (Tabelle 7.6). In Relation zu den Ergebnissen der ungemischten Proben (vgl. Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5) ergeben sich bezogen auf die spezifischen Oberflächen für alle gemischten Proben deutlich größere Stoffmengen.

In diesem Zusammenhang lohnt sich ein Blick auf den Gewichtungsfaktor g . Er entspricht dem Anteil von Sm₂O₃ bzw. MgO, der mit dem Sondenmolekül CO₂ belegt ist, d. h. der eine freie Oberfläche aufweist und von mindestens einem der 10 Pulse von CO₂ erreicht wird. Analog der durch Rietveld-Analysen bestimmten Phasenanteile kann der so bestimmte MgO-Anteil mit den Ergebnissen der ICP-OES verglichen werden (Abbildung 7.14). Es ist klar ersichtlich, daß bei den meisten Proben im Verhältnis zu Sm₂O₃ deutlich weniger MgO an der Chemisorption von CO₂ beteiligt ist.

7.4 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Ergebnisse der CO₂-TPD ermöglichen eine Diskussion von Qualität und Quantität der auf den Probenoberflächen befindlichen basischen Zentren. Der Vergleich der beiden Referenzproben mit Probe Sm100 und Probe Mg100 hat gezeigt, daß jeweils ähnlich starke basische Zentren vorliegen. Lediglich bei Probe Mg100 fehlt das Signal der am stärksten gebundenen CO₂-Spezies, das bei der Referenzprobe schwach vorhanden ist. Außerdem unterscheiden sich die Flächenanteile der Signale von Zentren mit vergleichbarer Basizität.

Die Bilanz der insgesamt adsorbierten Stoffmengen von CO₂ ergibt bei einer Normierung auf die Masse einen deutlichen Vorteil für die spraypyrolysierten Proben mit einem jeweils ca. dreimal höheren Wert als bei den entsprechenden Referenzproben. Umgekehrt stellt sich

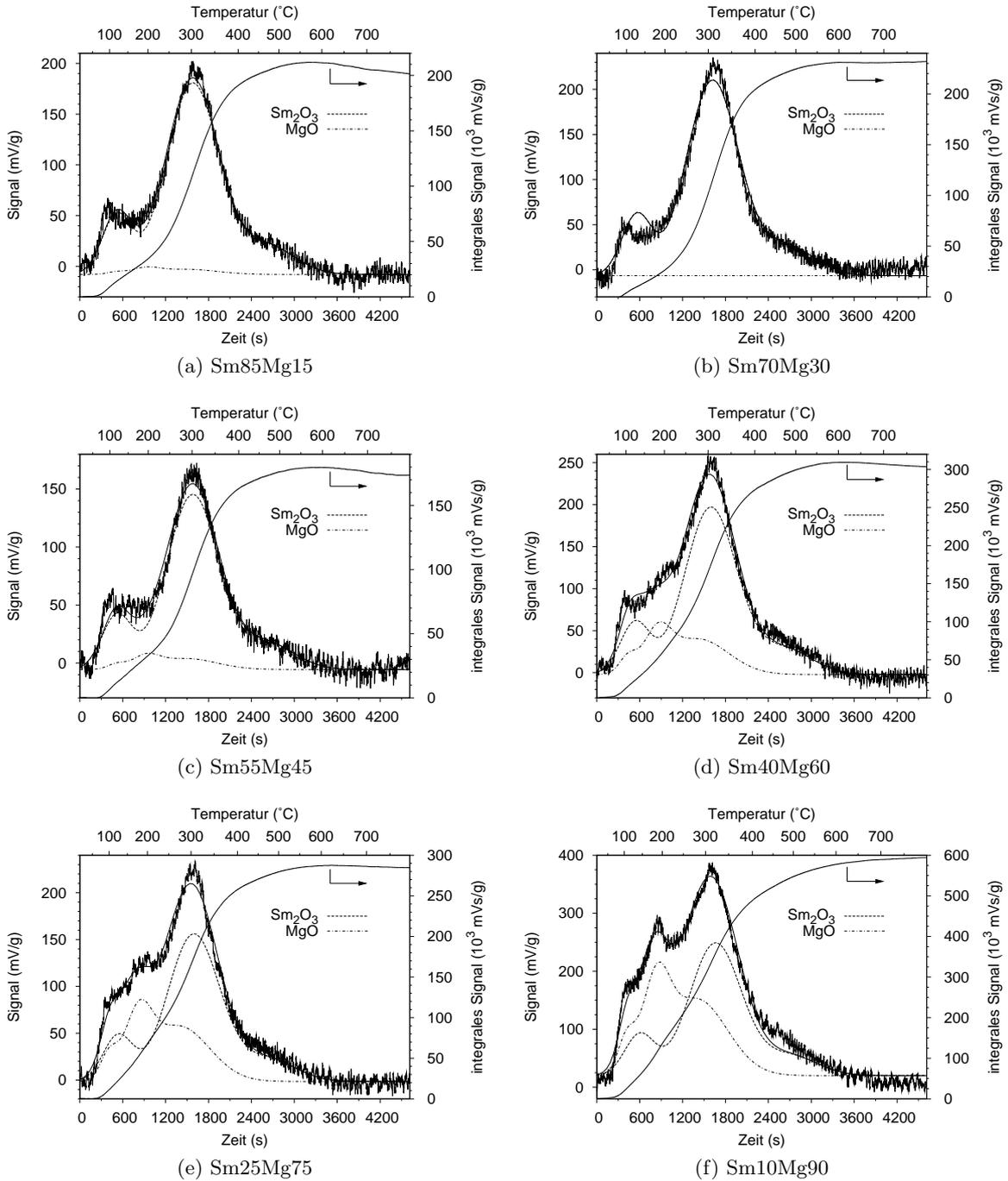


Abbildung 7.13: Temperaturprogrammierte Desorption von CO₂ (CO₂-TPD), gemessen nach Vorbehandlungen von 12 h bei 800 °C in stehender Luftatmosphäre.

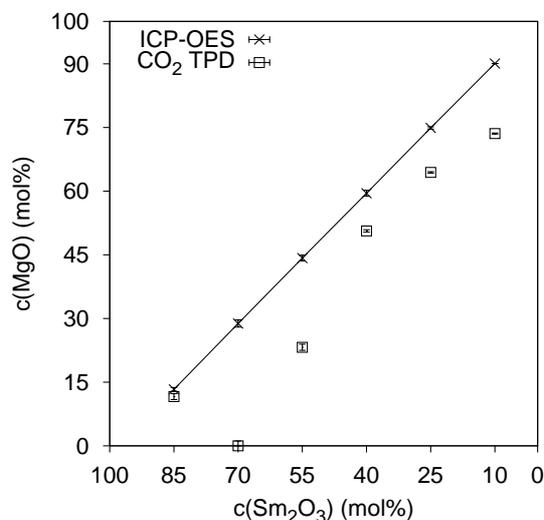


Abbildung 7.14: Vergleich der mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmten MgO-Anteile mit den Ergebnissen von Anpassungen der temperaturprogrammierten Desorption von CO_2 (CO_2 -TPD).

die Situation bei einer Normierung auf die spezifische Oberfläche dar, hier adsorbieren die Referenzproben deutlich mehr CO_2 .

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß sich die elektronischen Strukturen der Oberflächen von Probe Sm100 und Probe Mg100 nicht wesentlich von denen der Referenzproben unterscheiden. Unterschiede in den Konzentrationen der einzelnen basischen Zentren sind schon aufgrund der unterschiedlichen Synthesen zu erwarten. Das auffällig niedrige flächennormierte Chemisorptionsvermögen der spraypyrolysierten Proben wird durch die ausgeprägte Mikroporosität verursacht. Die Proben wurden durch Zugabe einzelner Pulse in einen kontinuierlichen Fluß von 20 sccm He mit CO_2 belegt. Die Kontaktzeiten sind bei diesen Bedingungen vermutlich nicht lange genug, um eine Diffusion des CO_2 in die Mikroporen zu gewährleisten. Auch weitere Pulse hätten nicht zu einer Sättigung geführt, da bereits eine konstante Signalfäche beobachtet wurde. Im Gegensatz zu dieser Durchflußmethode wurde die Stickstoffadsorption bei statischen Bedingungen durchgeführt, bei denen das Problem der Transportlimitierung keine Rolle spielt. Die Normierung auf die spezifische Oberfläche ergibt somit zu kleine Werte, da auch die zumindest teilweise inaktive Mikroporenoberfläche mit berücksichtigt wird.

Die qualitativ erfolgreiche Beschreibung der CO_2 -TPD von gemischten Proben als Linearkombination von Probe Sm100 und Probe Mg100 beweist, daß die Nanokomposite von Sm_2O_3 und MgO zwar als intensive, aber doch rein physikalische Mischungen zu verstehen sind. Würden spezielle Oberflächendefekte, Dotierungen oder sonstige Wechselwirkungen der beiden Oxide in signifikantem Ausmaß vorliegen, hätte das höchstwahrscheinlich Auswirkungen auf die Chemisorption von CO_2 .

Das Modell der Linearkombinationen ergibt Anteile von aktivem MgO, die fast immer erheblich unterhalb den tatsächlichen Probenzusammensetzungen liegen. Eine Erklärung wäre die bevorzugte Lokalisierung von MgO in Mikroporen, in die das CO_2 nicht vordringt. Die Element-Maps zeigen jedoch annähernd eine Gleichverteilung von Samarium und Magnesium im Probenvolumen (vgl. Abbildungen 6.19–6.21, S. 95 f.). Die plausiblere Erklärung ist, daß

MgO im Verhältnis zum Volumen weniger freie Oberfläche aufweist als Sm_2O_3 und somit weniger zur Chemisorption von CO_2 beitragen kann. Auf der Skala der Volumenprozent (siehe Abbildung 3.2, S. 41) liegt der Schwerpunkt der Probenzusammensetzungen deutlich auf der Seite von Sm_2O_3 , weshalb die Wahrscheinlichkeit, daß die freie Oberfläche der Probe von Sm_2O_3 gebildet wird, höher ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die intrinsischen oberflächenchemischen Eigenschaften von Sm_2O_3 und MgO bezüglich der Chemisorption von CO_2 durch die Bildung von Nanokompositen nicht beeinflußt werden. Das bekräftigt die Ergebnisse der Element-Maps, die nach den HTXRD Messungen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine vollständige Entmischung von Sm_2O_3 und MgO mit scharfen Phasengrenzen zeigen.

Die mikroporöse Morphologie erweist sich als problematisch, wenn eine begrenzte Kontaktzeit für die Wechselwirkung zwischen Gas und aktiver Oberfläche zur Verfügung steht, wie es häufig bei praxisnahen Reaktoren wie z.B. einem einfachen Strömungsrohr der Fall ist. Bei diesen Bedingungen kann der Vorteil der erhöhten spezifischen Oberfläche nicht voll ausgenutzt werden. Trotzdem ist die Effizienz der spraypyrolysierten Proben höher als die der Referenzproben, wenn man die adsorbierten Stoffmengen unter ökonomischen Gesichtspunkten auf die Massen normiert. Die Verteilung der verschieden starken basischen Zentren außer Acht gelassen, die je nach Anwendung das entscheidende Kriterium sein kann, zeigt Probe Sm10Mg90 die besten Eigenschaften in Bezug auf das Verhältnis von Materialkosten zu nutzbarer aktiver Oberfläche.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit wurden auf Basis von wässrigen Citratprecursoren mit dem Verfahren der Spraypyrolyse getrocknete Metall-Carboxylat-Gele mit verschiedenen Anteilen von Samarium und Magnesium synthetisiert. Im ersten Teil der Arbeit erfolgte eine umfassende Charakterisierung dieser Proben bezüglich chemischer Zusammensetzung, Morphologie und Textur sowie struktureller Eigenschaften. Die pulverförmigen Proben bestehen aus Hohlkugeln mit Durchmessern von einigen Mikrometern und Schalendicken von 25–100 nm. Diese setzen sich aus amorphen Metall-Citrat-Komplexen mit sehr genau definierten Sm/Mg-Verhältnissen und entsprechend hohen Anteilen an Kohlenstoff und Sauerstoff zusammen. Die spezifische Oberfläche wird zu rund 90 % von Mikroporosität bestimmt, der restliche Anteil entfällt auf externe, d. h. nicht mit Porosität assoziierte Oberflächen.

Ausgehend von diesem Zustand wurde im zweiten Teil die thermische Zersetzung bei konstanter Heizrate unter Luftatmosphäre untersucht, um ein Verständnis der Phasenbildung von Samariumoxid und Magnesiumoxid zu entwickeln. Die Metall-Carboxylat-Strukturen zersetzen sich unter der Entwicklung von CO_2 und der parallel dazu verlaufenden Kristallisation von Sm_2O_3 bzw. MgO . Im Fall der rein samariumhaltigen Probe geschieht dies bei 524°C , während die rein magnesiumhaltige bereits bei 327°C kristallisiert. Die unterschiedlichen thermischen Stabilitäten der Gelstrukturen bilden sich auch in den gemischten Proben ab. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Nanokomposite durch die sequentielle Kristallisation von zunächst MgO und anschließend Sm_2O_3 gebildet werden. Unter dem Einfluß eines sehr hohen MgO-Anteils von 90 mol% (ca. 68 vol%) zeigt Sm_2O_3 eine verlangsamte Kristallisation und bereits ab 40 mol% (ca. 26 vol%) MgO eine verzögerte Phasenumwandlung der kubischen in die monokline Phase. Analog dazu reduziert MgO auch die Dynamik des Kornwachstums von Sm_2O_3 . Es können zwei Temperaturbereiche unterhalb und oberhalb von 800°C unterschieden werden, in denen die Kornwachstumsrate mit steigendem MgO-Anteil abnimmt.

Die Hochtemperaturstabilität der Nanokomposite auf längeren Zeitskalen bei isothermen Bedingungen wurde im dritten Teil untersucht. Die zeitabhängige Entwicklung der Kristallitgrößen ergab Kornwachstumskurven, die mit Hilfe eines empirischen und eines analytischen Modells ausgewertet wurden. Beide Modelle können den experimentellen Daten nicht in idealer Weise gerecht werden. Die realen Verhältnisse sind zu weit von den Bedingungen und Annahmen entfernt, die bei der Ableitung der Modelle zugrunde gelegt wurden. Dennoch lassen sich mit dem analytischen Modell, das eine größenabhängige Kornwachstumshemmung berücksichtigt, zumindest effektive Aktivierungsenergien ermitteln. Diese werden in erheblichem Maße durch die freie Oberfläche der Mikroporosität bestimmt und liegen auf einem sehr

niedrigen Niveau. Für reines Sm_2O_3 und reines MgO beträgt die Aktivierungsenergie lediglich 65(2) kJ/mol bzw. 57(5) kJ/mol. Die Beimischung von MgO arbeitet diesem Effekt entgegen und bewirkt eine tendenzielle Zunahme der Aktivierungsenergien für das Kornwachstum von Sm_2O_3 auf bis zu 111(18) kJ/mol. Nach Beendigung der isothermen Temperaturbehandlungen zeigt sich eine große Bandbreite von Kristallitgrößen der kubischen Phase von Sm_2O_3 zwischen 1,3(1) nm bei tiefen Temperaturen und hohen MgO -Anteilen und 65(11) nm bei hohen Temperaturen und niedrigen MgO -Anteilen. Die Kristallitgröße von MgO steigt ebenfalls mit der Temperatur, es sind jedoch keine eindeutigen Abhängigkeiten von der Probenzusammensetzung zu erkennen. Bei allen Temperaturen bleibt der grundlegende Charakter der Mikroporosität erhalten, die wesentliche Änderung ist eine Abnahme des Volumenanteils mit steigender Temperatur. Dieser variiert bei 500 °C zwischen 11,9(3) % und 48(2) % und wird durch verdichtende Sinterprozesse auf schließlich 7,4(4) % bis 13(5) % bei 1000 °C reduziert.

Im vierten Teil wurde abschließend untersucht, ob die Bildung der Nanokomposite Auswirkungen auf die oberflächenchemischen Eigenschaften hat. Reines Sm_2O_3 und reines MgO zeigen im Vergleich zu niedrigdispersen Referenzproben keine wesentlich veränderten Eigenschaften bezogen auf Stärke und Verteilung der basischen Plätze. Geringfügige Unterschiede ergeben sich aus den grundlegend verschiedenen Syntheseverfahren. Das quantitative Chemisorptionsvermögen wird von Transportlimitierungen innerhalb der Mikroporen reduziert, wenn für die Chemisorption der Sondenmoleküle nur begrenzte Kontaktzeiten zur Verfügung stehen. Die gemischten Proben verhalten sich wie ideale Mischungen der reinen Proben, es sind keine synergistischen Effekte durch die intensive Durchmischung von Sm_2O_3 und MgO festzustellen. Gemessen an der Probenzusammensetzung ist Sm_2O_3 überproportional stark an der Chemisorption beteiligt, was auf eine im Vergleich zu MgO erhöhte Exposition von freier Oberfläche hindeutet.

Aus der Gesamtheit aller Ergebnisse lassen sich Beziehungen ableiten zwischen einzelnen Aspekten der Herstellung und bestimmten Eigenschaften der Nanokomposite, die schließlich entscheidend sind für die Hochtemperaturstabilität. Diese Beziehungen sind schematisch in Abbildung 8.1 dargestellt.

Aus der Spraypyrolyse der Metall-Carboxylat-Gele resultiert die spezielle Morphologie der Partikel. Die Bildung von Hohlkugeln wird durch ein Aufschäumen des viskosen Precursors durch das verdampfende Lösungsmittel unterstützt. Dadurch entstehen dünne Kugelschalen, die bereits eine Einschränkung von Kornwachstum und Verdichtung bewirken. Auch die Textur der Kugelschalen wird von der Art des Precursors bestimmt. Innerhalb des Carboxylat-Netzwerks entsteht durch die Verdampfung des Lösungsmittels und die Zersetzung der organischen Bestandteile eine offene Mikroporosität mit einem Volumenanteil, der durch das Sm/Mg-Verhältnis stark beeinflusst wird. Die thermische Stabilität der Carboxylat-Netzwerke hängt von den komplexbildenden Eigenschaften der Kationen ab. Es erfolgt eine sequentielle Phasenbildung, die je nach Sm/Mg-Verhältnis verschiedene Mikrostrukturen bezüglich der räumlichen Verteilung von Sm_2O_3 und MgO hervorruft.

Es lassen sich somit drei Komponenten — Kristallite der Phasen Sm_2O_3 und MgO sowie Mikroporen — identifizieren, die hochdispers und räumlich begrenzt auf die Kugelschalen verteilt sind. Die metastabile Natur dieser Anordnung wird deutlich, wenn mit steigender Temperatur die intensive Durchmischung der einzelnen Komponenten durch das Kornwachstum der kristallinen Phasen und die Verdichtung der Mikroporosität reduziert wird. Die intrinsischen oberflächenchemischen Eigenschaften der Komponenten werden vom Dispersionsgrad nicht beeinflusst. Es findet somit eine rein physikalische und keine chemische Verbesserung der

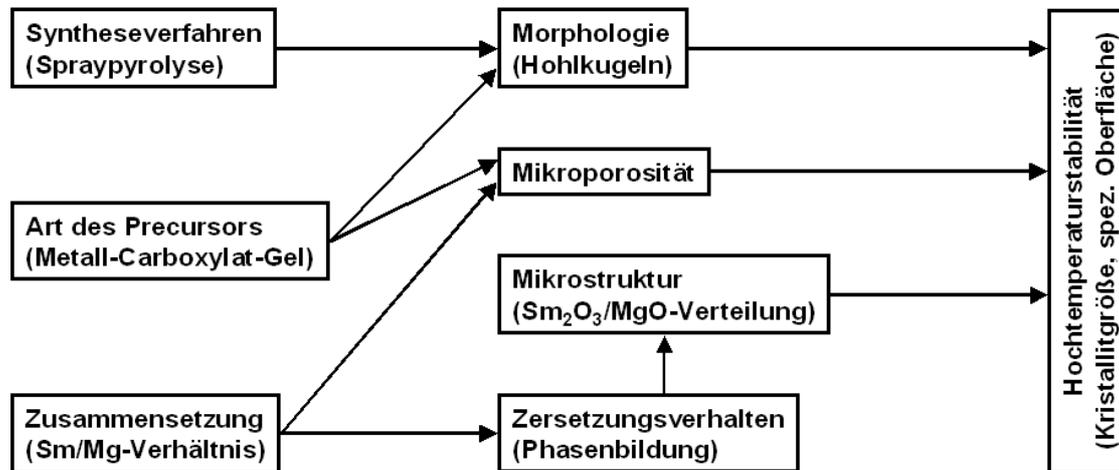


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Einflußgrößen auf die Hochtemperaturstabilität von Nanokompositen des Systems Sm₂O₃-MgO (Erläuterungen siehe Text).

Oberflächenaktivität statt.

Im Prinzip läßt sich die Methode der Spraypyrolyse auf jedes Metalloxid übertragen, solange ein geeignetes Metallsalz zur Synthese des Precursors zur Verfügung steht. Sofern ein weiteres, nichtmischbares Metalloxid mit geeigneten oberflächenchemischen Eigenschaften gefunden werden kann, ist eine weitere Stabilisierung der aktiven Komponente möglich. Die so geschaffenen Strukturen eignen sich ebenso als Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren, die vor der Spraypyrolyse dem Precursor zugefügt oder im nachhinein auf den Hohlkugeln deponiert werden können.

Anhang A

Datenanhang

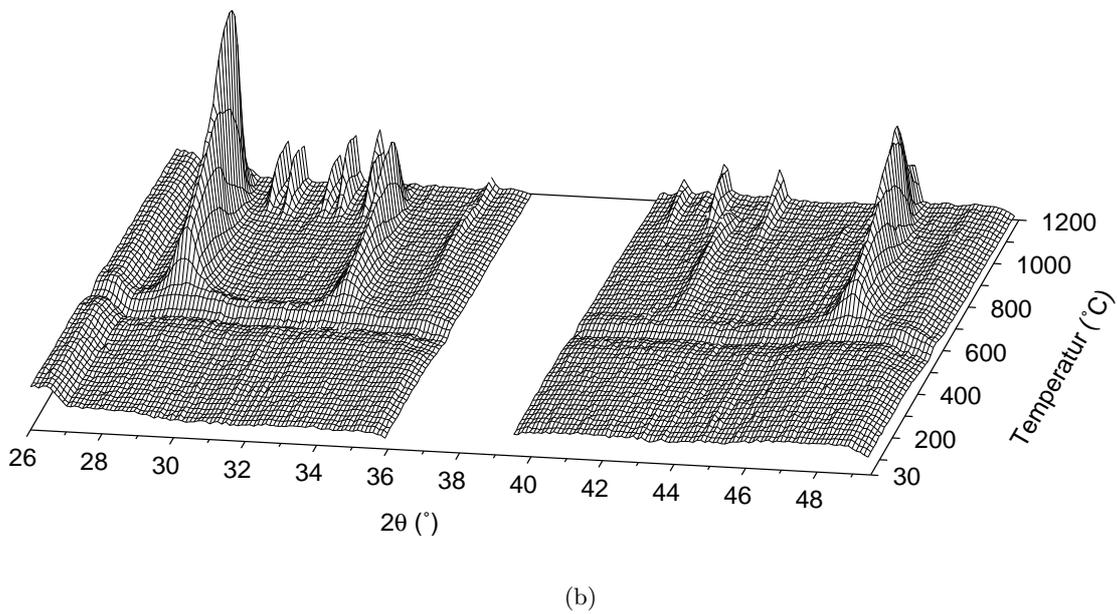
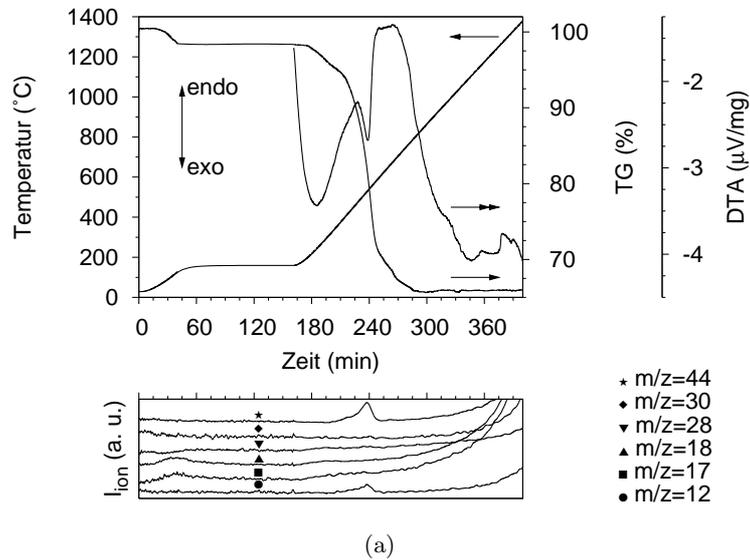


Abbildung A.1: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm85Mg15 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm85Mg15 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

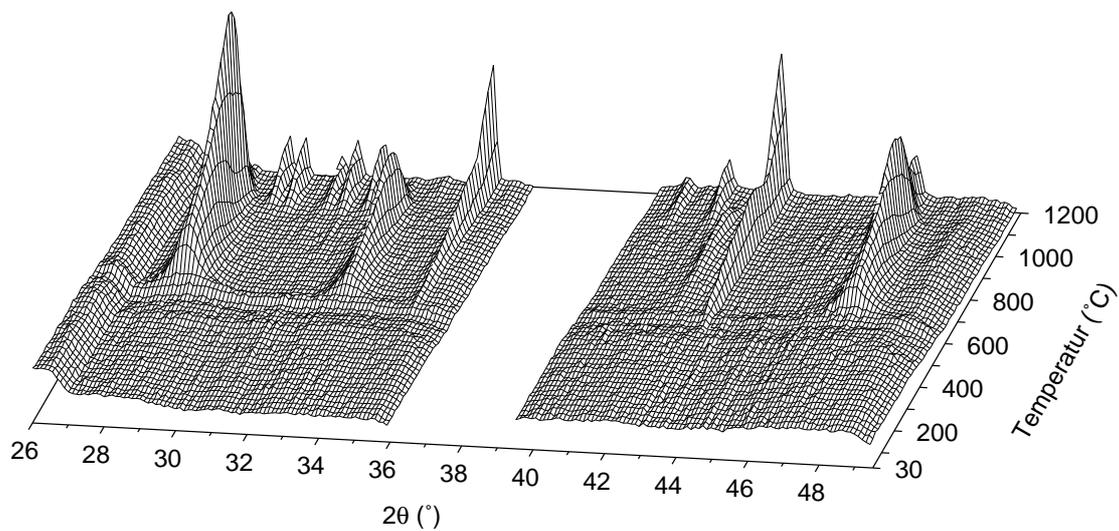
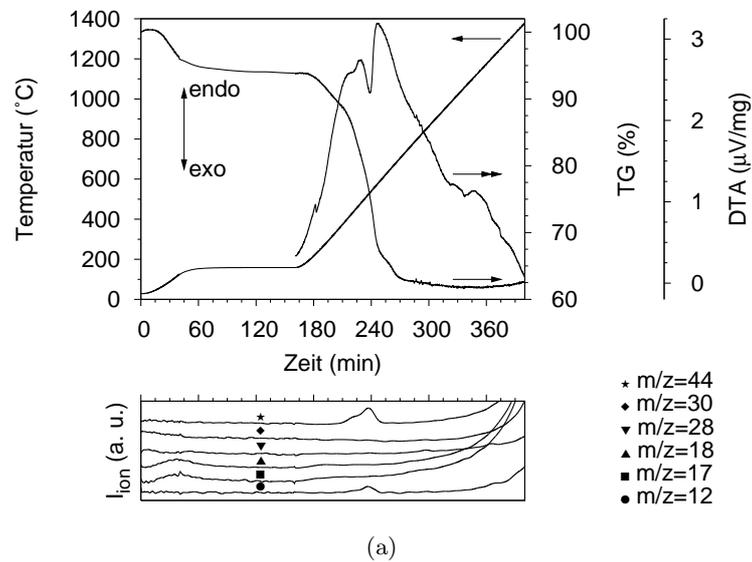
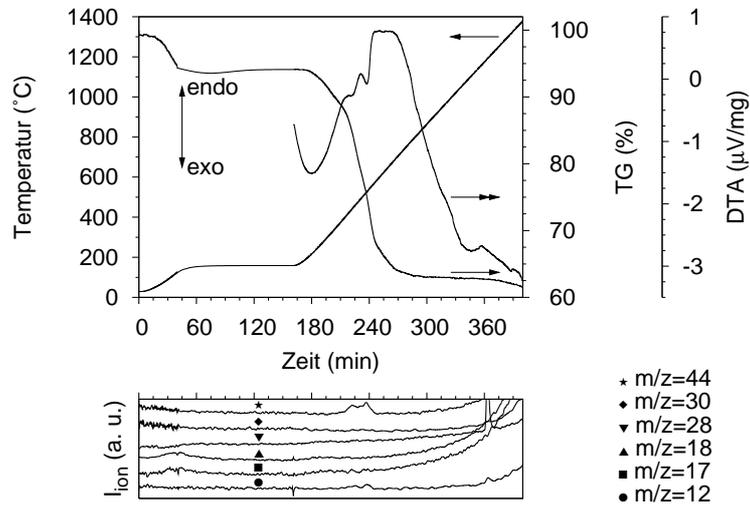
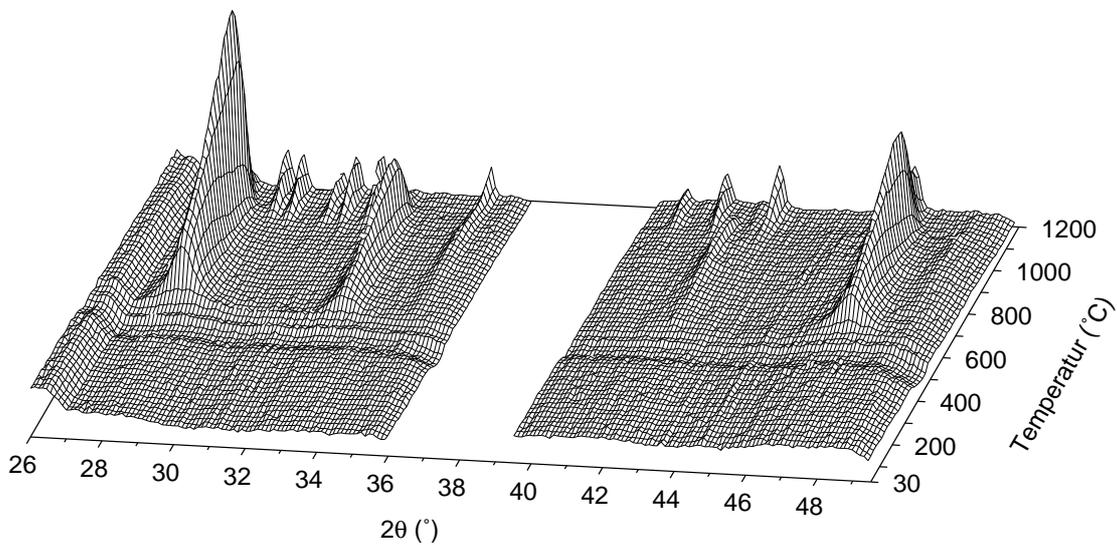


Abbildung A.2: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm70Mg30 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm70Mg30 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

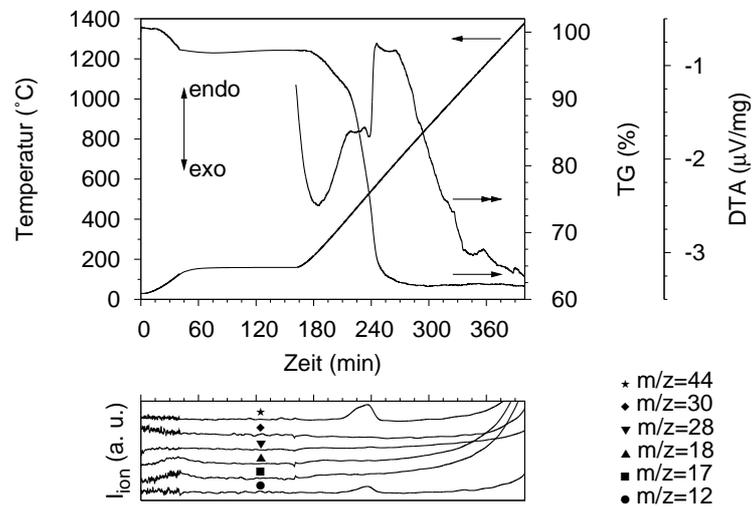


(a)

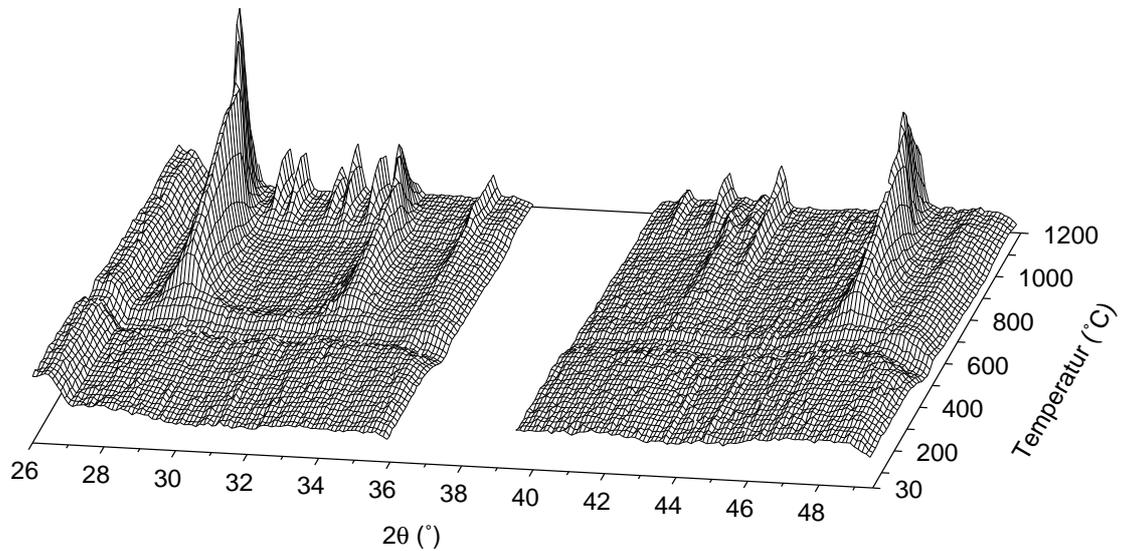


(b)

Abbildung A.3: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm55Mg45 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm55Mg45 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

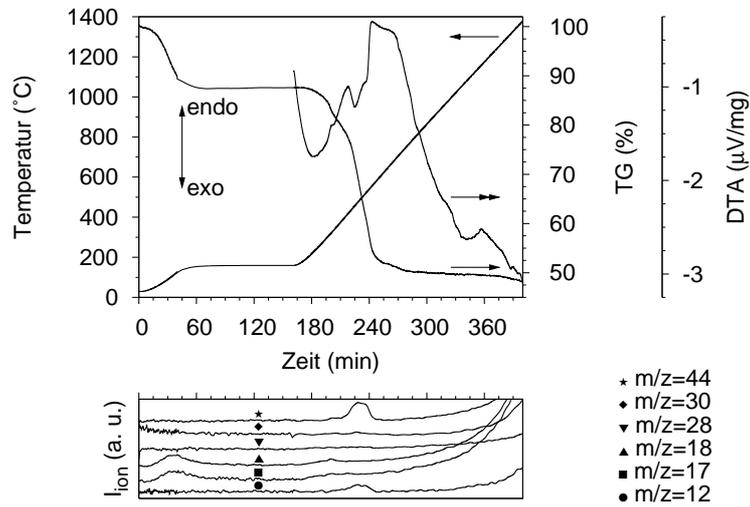


(a)

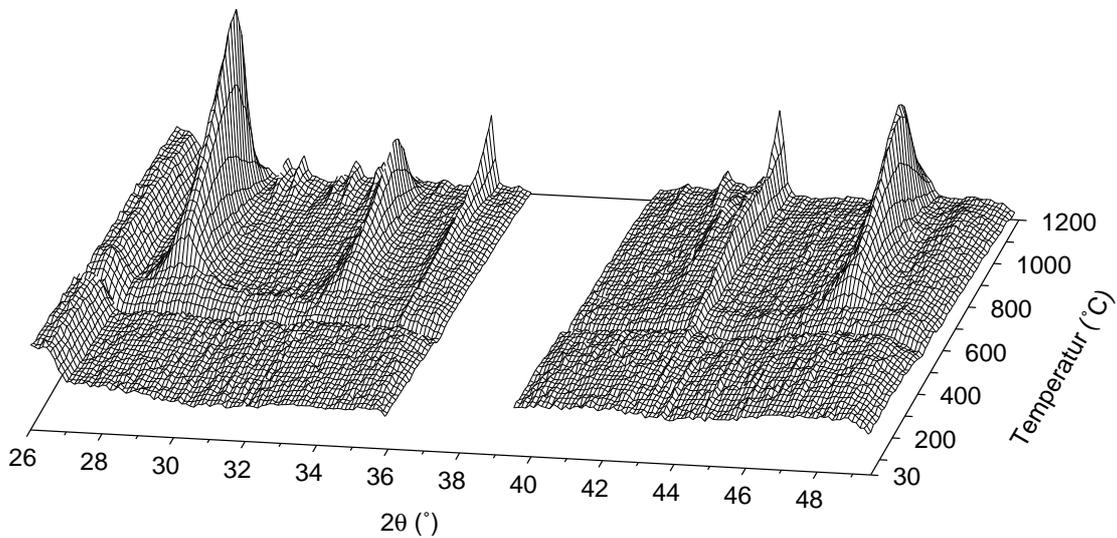


(b)

Abbildung A.4: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm40Mg60 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm40Mg60 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

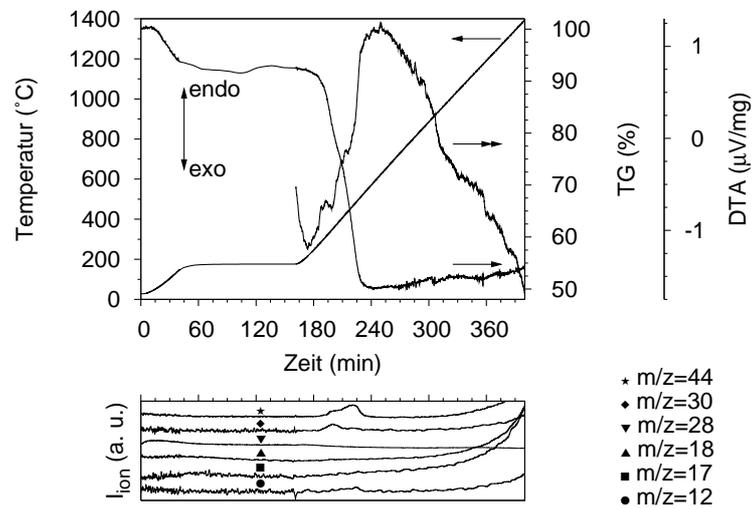


(a)

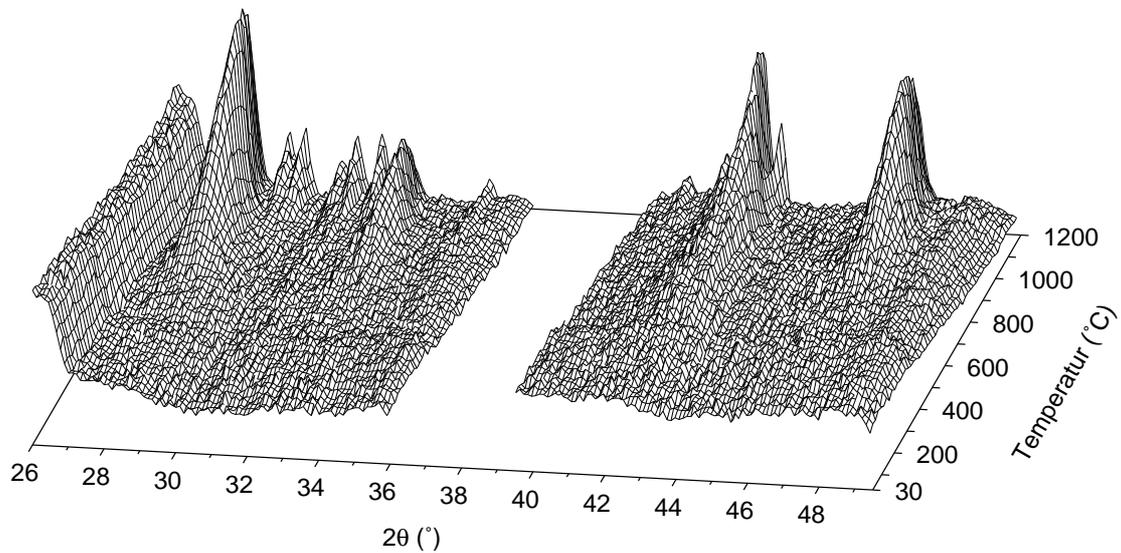


(b)

Abbildung A.5: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm₂₅Mg₇₅ unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm₂₅Mg₇₅ unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.



(a)



(b)

Abbildung A.6: (a) Simultane Thermoanalyse (STA) von Probe Sm10Mg90 unter fließender Luftatmosphäre und (b) Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) von Probe Sm10Mg90 unter stehender Luftatmosphäre (nicht identifizierte Reflexe werden durch den Probenträger verursacht). Die Heizraten betragen jeweils 5 K/min.

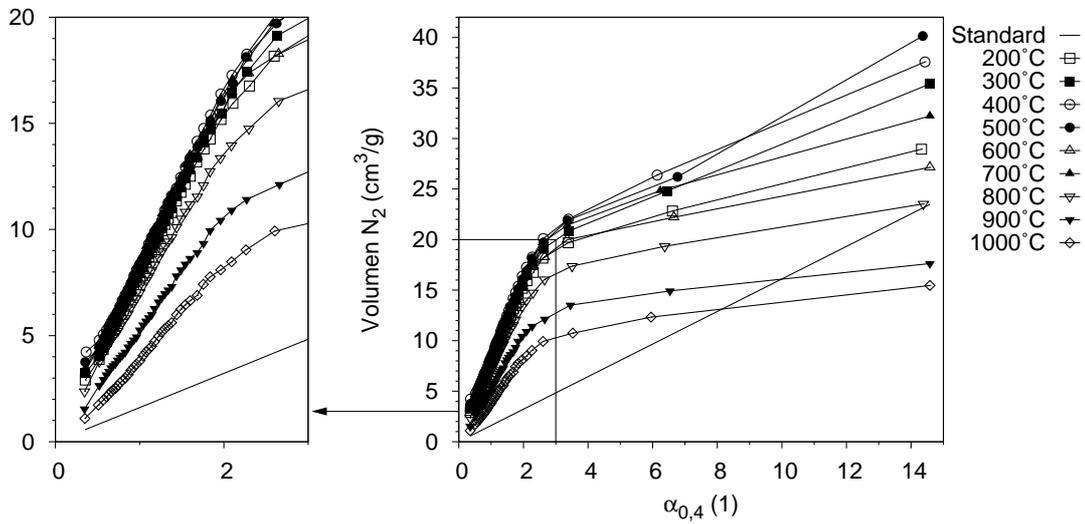


Abbildung A.7: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm85Mg15 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

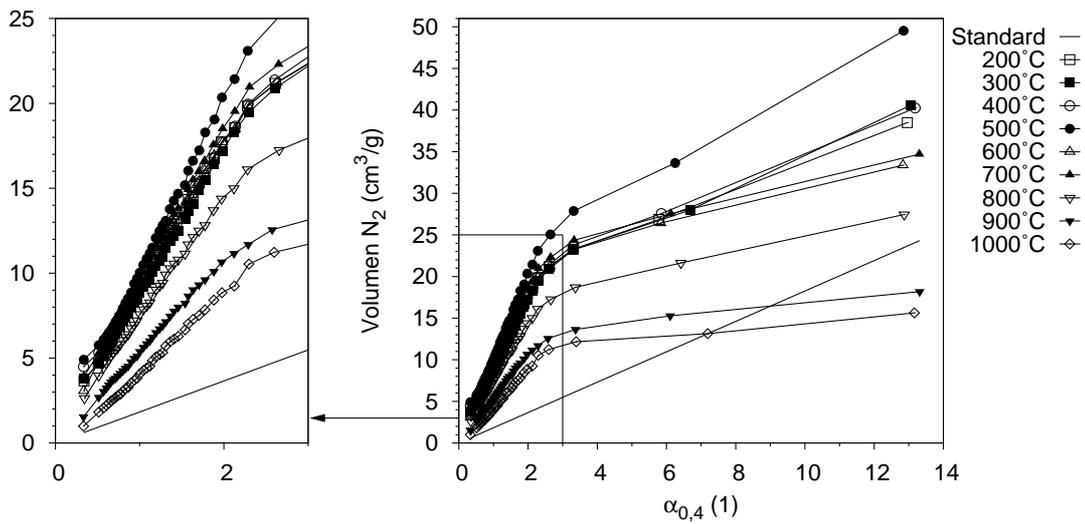


Abbildung A.8: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm70Mg30 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

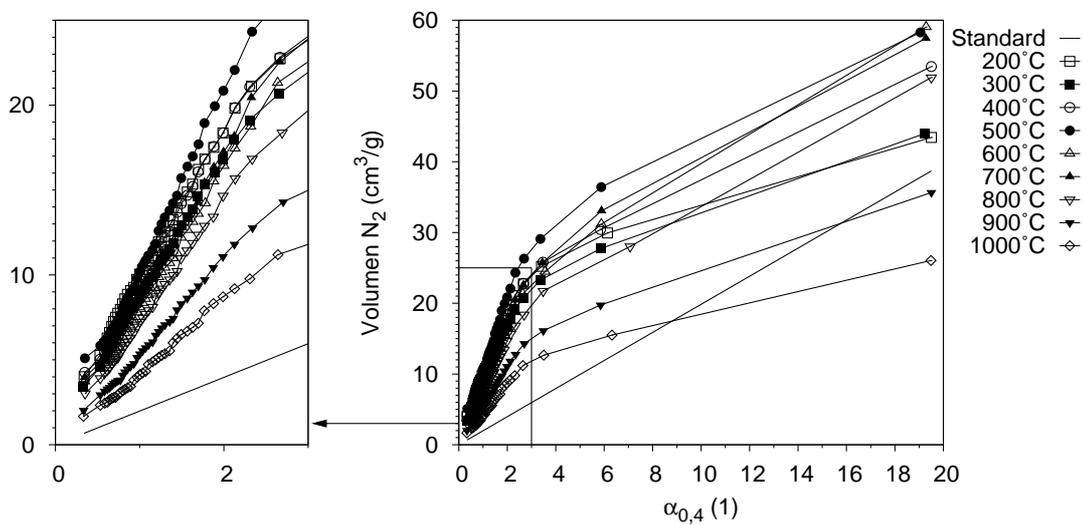


Abbildung A.9: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm55Mg45 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

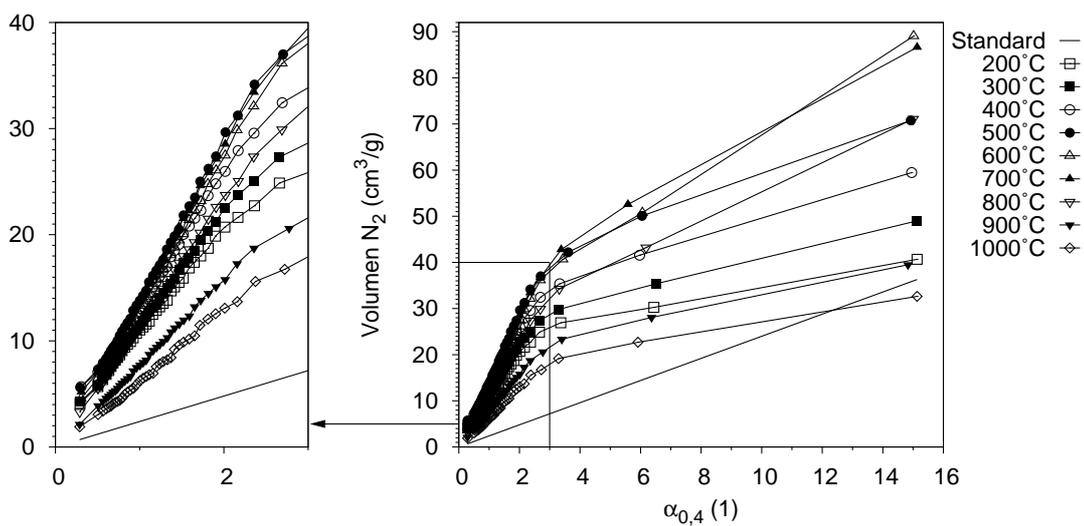


Abbildung A.10: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm40Mg60 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

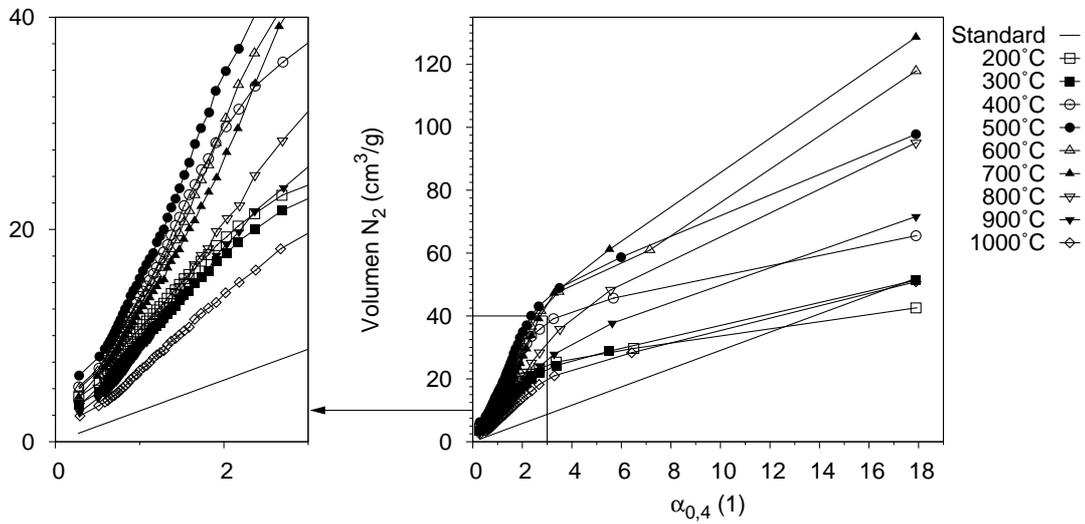


Abbildung A.11: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm25Mg75 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

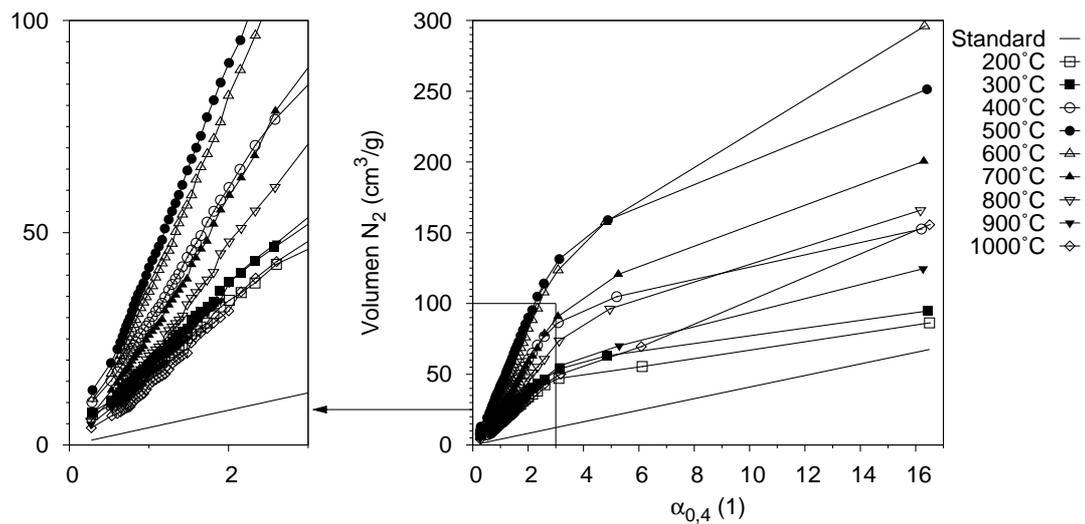


Abbildung A.12: $\alpha_{0,4}$ -Plots von Stickstoffadsorptionsisothermen von Probe Sm10Mg90 nach Temperaturbehandlungen von jeweils 2 h in stehender Luftatmosphäre.

Anhang B

Datenauswertung

B.1 Auswertung von Adsorptionsisothermen

Die Auswertung einer Adsorptionsisotherme beginnt mit der Zuordnung eines Isothermentyps, von denen es nach der Klassifikation der IUPAC* sechs verschiedene gibt (Abbildung B.1). Der Isothermentyp gibt erste Hinweise auf die Art der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Adsorbens und des Adsorptivs sowie das Vorhandensein von Meso- (Porenweite 2–50 nm) bzw. Mikroporosität (Porenweite < 2 nm).

Vom Isothermentyp hängt ab, welche Modelle für die quantitative Auswertung verwendet werden dürfen. Die spraypyrolysierten Proben weisen Isothermen mit einem gemischten Charakter auf, der sich aus der Kombination der Typen I (mikroporöse Proben mit geringer externer Oberfläche) und II (nichtporöse bzw. makroporöse Proben) ergibt. Eine Auswertung nach dem mit Abstand am häufigsten verwendeten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren), das nur für Isothermen des Typs II und IV zuverlässige Werte liefert, ist somit nicht möglich.

Ein einfaches Verfahren, mit dem sowohl Volumen und interne Oberfläche der Mikroporosität als auch die externe Oberfläche bestimmt werden können, ist der Vergleich der Probenisothermen mit nichtporösen Referenzisothermen (t -Verfahren oder α_S -Verfahren). Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der nichtporösen Referenzproben kann dabei nach dem BET-Verfahren erfolgen. Als alternative bzw. ergänzende Verfahren seien an dieser Stelle die Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich [187] und die Bestimmung der Größenverteilung von Mikroporen nach Horvath und Kawazoe [188, 189] bzw. Saito und Foley erwähnt [189, 190].

B.1.1 Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Von Brunauer *et al.* stammt ein kinetisches Modell, das die mehrlagige Belegung der Oberfläche eines Adsorbens mit einem Adsorptiv quantitativ beschreibt [191, 192]. Das Modell basiert auf einem von Langmuir zunächst für Monolagenadsorption [193] erarbeiteten und später auf Mehrlagenadsorption [194] erweiterten Mechanismus, der ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption von Gasmolekülen auf freien Plätzen und Desorption von bereits besetzten Plätzen postuliert. Die von Brunauer *et al.* eingeführten Vereinfachungen ermöglichten

*International Union of Pure and Applied Chemistry

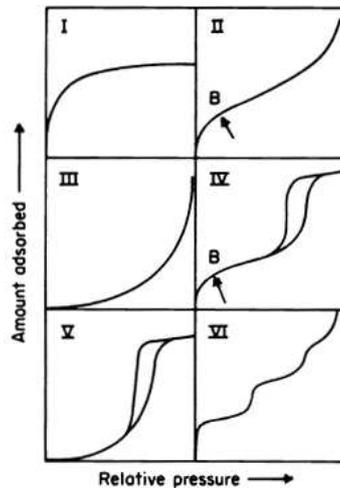


Abbildung B.1: IUPAC-Klassifikation von Adsorptionsisothermen [186].

die Ableitung der so genannten BET-Gleichung, die häufig in linearisierter Form zu finden ist:

$$\frac{p/p_0}{n_a/(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{B.1})$$

- p : Druck des Adsorptivs im Gleichgewicht mit dem Adsorbens
- p_0 : Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei Meßtemperatur
- n_a : spezifische adsorbierte Gasmenge
- n_m : spezifische Monolagenkapazität des Adsorbens
- c : BET-Konstante

Durch Auftragung des linken Terms von Gleichung B.1 gegen den Relativdruck p/p_0 erhält man einen BET-Plot, der in einem Bereich von gewöhnlich $0,05 < p/p_0 < 0,35$ einen linearen Verlauf aufweist. Aus Steigung und y-Achsenabschnitt lassen sich n_m und c bestimmen. Mit Kenntnis des Platzbedarfs eines Moleküls des Adsorptivs (Stickstoff: $0,162 \text{ nm}^2$) kann aus n_m schließlich die spezifische Oberfläche A_{BET} berechnet werden.

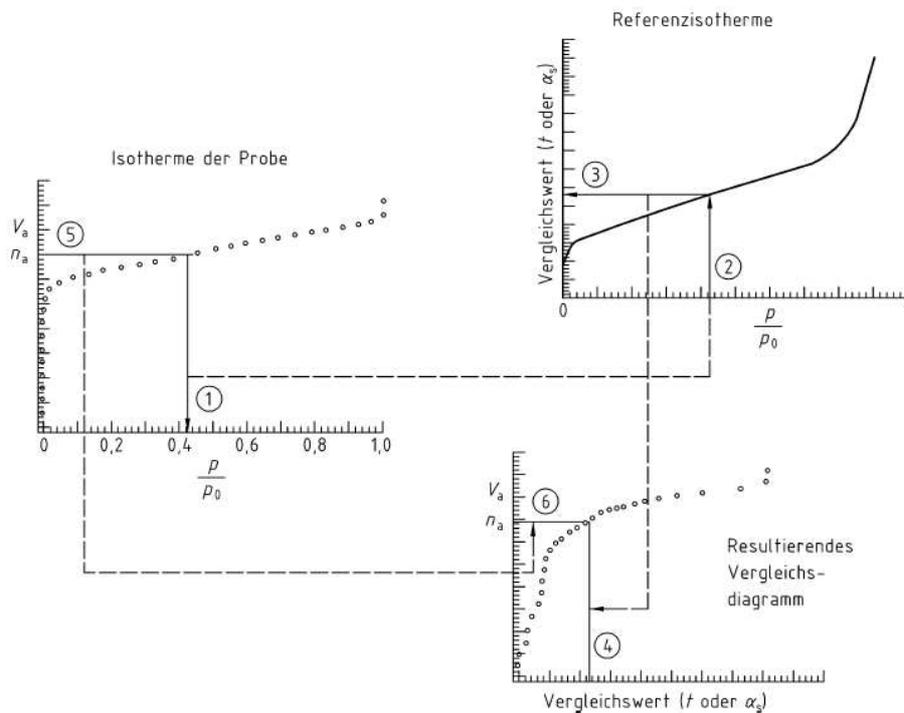
B.1.2 Mikroporenanalyse durch Isothermenvergleich ($\alpha_{0,4}$ -Plots)

Der Isothermenvergleich kann sowohl nach dem t -Verfahren von Lippens und de Boer [195, 196] als auch nach dem daraus abgeleiteten und etwas vereinfachten α_S -Verfahren [196, 197] durchgeführt werden. Das Referenzmaterial zur Messung der Referenzisotherme muß in jedem Fall sorgfältig gewählt werden, da es keinerlei Porosität aufweisen darf und dem Probenmaterial oberflächenchemisch möglichst ähnlich sein sollte.

Aus diesem Grund wurden den nominellen Zusammensetzungen der spraypyrolysierten Proben entsprechende physikalische Mischungen aus reinem Sm_2O_3^* und MgO^\dagger hergestellt

* Alfa Aesar, REacton[©], 99,99% (REO)

† Merck, zur Analyse (max. 0,001% SO_4) ACS

Abbildung B.2: Erstellung von t -Plots bzw. α_S -Plots [196].

und als Referenzmaterial benutzt. Alle Referenzisothermen sind vom Typ II und können daher mit dem BET-Verfahren ausgewertet werden. Es ergeben sich niedrige spezifische Oberflächen zwischen $4,209 \text{ m}^2/\text{g}$ für reines Sm_2O_3 und $16,42 \text{ m}^2/\text{g}$ für reines MgO , wie sie für niedrigdisperse, nichtporöse Pulverproben zu erwarten sind.

Ein α_S -Plots entsteht im Grunde durch eine Koordinatentransformation, nach der die Auftragung der Probenisotherme nicht mehr gegen den Relativdruck p/p_0 sondern gegen den Parameter α_S erfolgt. Dieser wird im allgemeinen aus der bei $p/p_0 = 0,4$ adsorbierten spezifischen Gasmenge berechnet (Gleichung B.2), da hier die Monolagenadsorption bereits abgeschlossen ist und noch keine kapillare Kondensation eingesetzt hat. Dieser Spezialfall wird entsprechend als $\alpha_{0,4}$ -Plot bezeichnet.

$$\alpha_{0,4} = \frac{n_a(p/p_0)}{n_a(0,4)} \quad (\text{B.2})$$

Das Prinzip zur Erstellung der $\alpha_{0,4}$ -Plots ist in Abbildung B.2 dargestellt. Jedem Meßpunkt der Probenisotherme wird durch Vergleich des Relativdrucks p/p_0 (①) mit dem entsprechenden Wert der Referenzisotherme (②) ein $\alpha_{0,4}$ -Wert (③) zugewiesen. Im $\alpha_{0,4}$ -Plot wird der $\alpha_{0,4}$ -Wert auf der Abszisse (④) und die spezifische adsorbierte Gasmenge n_a (⑤) auf der Ordinate (⑥) abgetragen.

Abhängig von den Probeneigenschaften entstehen charakteristische $\alpha_{0,4}$ -Plots, wie sie in Abbildung B.3 dargestellt sind. Aus der Steigung m eines linearen Bereichs des Kurvenverlaufs läßt sich eine spezifische Oberfläche A berechnen, die den in diesem Bereich noch nicht gefüllten Poren zuzuordnen ist:

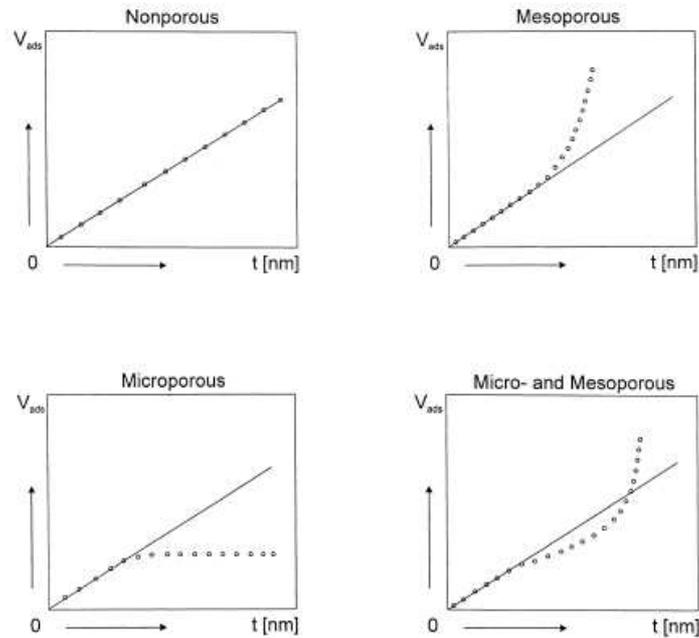


Abbildung B.3: Einfluß der Probeneigenschaften auf den Kurvenverlauf von t -Plots bzw. α_S -Plots [198].

$$A = m \frac{A_{Ref}}{m_{Ref}} \quad (\text{B.3})$$

A_{Ref} : spezifische Oberfläche des Referenzmaterials
 m_{Ref} : Steigung des $\alpha_{0,4}$ -Plots der Referenzisotherme

Im Fall von mikroporösen Proben läßt sich aus dem ersten linearen Bereich die interne spezifische Oberfläche der Mikroporen A_{int} und aus dem zweiten linearen Bereich die externe spezifische Oberfläche A_{ext} bestimmen. Das spezifische Mikroporenvolumen entspricht dem y-Achsenabschnitt des zweiten linearen Bereichs, wenn der Wert auf Volumeneinheiten von flüssigem Stickstoff umgerechnet wird.

B.2 Auswertung von Röntgendiffraktogrammen

B.2.1 Einzelreflex-Analysen

Für die Analyse von Einzelreflexen wird die Pseudo-Voigt-Funktion $pV(2\theta)$ verwendet, die eine Näherung der Voigt-Funktion darstellt [199]. Die Faltung einer Lorentz-Funktion $L(2\theta)$ mit einer Gauß-Funktion $G(2\theta)$ wird hier ersetzt durch eine Linearkombination mit dem Gewichtungsfaktor η :

$$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad (\text{B.4})$$

Die beiden zugrunde liegenden Profildfunktionen werden in normalisierter Form verwendet, so daß die Kurvenintegrale jeweils eine Einheitsfläche ergeben:

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + \frac{4}{\Gamma^2}(2\theta - 2\theta_K)^2} \quad (\text{B.5})$$

$$G(2\theta) = \frac{2\sqrt{(\ln 2)/\pi}}{\Gamma} \exp\left(-\frac{4\ln 2(2\theta - 2\theta_K)^2}{\Gamma^2}\right) \quad (\text{B.6})$$

$2\theta_K$: Position eines Reflexes mit den Millerschen Indizes hkl , abgekürzt durch K
 Γ : Halbwertsbreite

Bei der Analyse wird der Untergrund durch ein Polynom 1. Ordnung mit den Parametern B_0 und B_1 berücksichtigt und die Funktion $pV(2\theta)$ entsprechend der integralen Intensität des gemessenen Reflexes mit einem Parameter I_{int} skaliert. Jeder Reflex wird somit durch sechs unabhängige Parameter beschrieben. Die Analysen werden mit TOPAS Version 3.0 (Bruker AXS, Karlsruhe) durchgeführt.

Von physikalisch größerer Bedeutung als die Halbwertsbreite Γ ist die integrale Halbwertsbreite β , die als Quotient aus integraler Intensität und maximaler Intensität $I_{max} = I(2\theta_K)$ definiert ist:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{I_{int}}{I_{max}} \\ &= \frac{I_{int}}{I_{int} pV(2\theta_K)} \\ &= \left(\eta \frac{2}{\pi\Gamma} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{(\ln 2)/\pi}}{\Gamma} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Wenn Mikrodehnung keine Rolle spielt und der instrumentelle Anteil der Halbwertsbreite vernachlässigt werden kann, ist mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [200] eine unmittelbare Berechnung der Kristallitgröße d möglich:

$$d = \frac{K_S \lambda}{\beta_{rad} \cos \theta_K} \quad (\text{B.8})$$

K_S : Scherrerkonstante ($K_S \approx 1$ für integrale Halbwertsbreiten [201])
 λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 β_{rad} : Bogenmaß der integralen Halbwertsbreite

Durch Umrechnung der integralen Halbwertsbreite in Einheiten des Streuvektors Q läßt sich Gleichung B.8 weiter vereinfachen. Die Beziehung zwischen θ im Realraum und Q im reziproken Raum kann über den Netzebenenabstand d hergestellt werden:

$$Q = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta_K}{\lambda} \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta \theta_K} \approx \frac{dQ}{d\theta_K} = \frac{2 \cos \theta_K}{\lambda} \quad (\text{B.10})$$

Gleichung B.10 folgend läßt sich die integrale Halbwertsbreite von der 2θ -Skala (β_{rad}) auf die Q -Skala (β_Q) transformieren:

$$\beta_Q = \beta_{rad} \frac{\cos\theta_K}{\lambda} \quad (\text{B.11})$$

Durch Einsetzen von Gleichung B.11 in Gleichung B.8 ergibt sich schließlich folgende vereinfachte Form der Scherrer-Gleichung:

$$d = K_S \beta_Q^{-1} \quad (\text{B.12})$$

Der Kehrwert von β_Q ist also direkt proportional bzw. bei $K_S = 1$ sogar gleich der Kristallitgröße. Um hervorzuheben, daß aus den vereinfachten Einzelreflex-Analysen, die aufgrund der speziellen Charakteristik der Snapshot-Messungen (siehe Kapitel 3.4.2, S. 44 ff.) nur so durchgeführt werden können, keine absoluten Werte abzuleiten sind, wird β_Q^{-1} als Maß für die Kristallitgröße angegeben.

B.2.2 Williamson-Hall-Plots

Zu den wichtigsten Realstruktureigenschaften, die Reflexverbreiterungen verursachen, zählen die Größe der kohärent streuenden Domänen, die durch eine finite Kristallitgröße bzw. Stapelfehler und Zwillinge bestimmt wird, sowie inhomogene Gitterverzerrungen aufgrund von Mikrodehnungen. Die Domänengröße d berechnet sich nach Gleichung B.8, während für das obere Limit der Mikrodehnung ϵ nach Stokes und Wilson [202] gilt:

$$\epsilon = \frac{\beta_{rad}}{4 \tan\theta_K} \quad (\text{B.13})$$

Auch Gleichung B.13 läßt sich gemäß Gleichung B.9 und Gleichung B.11 durch Q und β_Q ausdrücken:

$$\epsilon = \frac{\lambda \beta_Q}{\cos\theta_K} \frac{1}{4 \tan\theta_K} = \frac{\lambda \beta_Q}{4 \sin\theta_K} = \frac{\beta_Q}{2Q} \quad (\text{B.14})$$

Die gemessene integrale Halbwertsbreite β_{exp} ist eine Faltung der Beiträge von Domänengröße und Mikrodehnung sowie des instrumentellen Anteils der Verbreiterung β_{inst} . Eine vereinfachte Betrachtung von Williamson und Hall [203] beschreibt diese Faltung als Summe oder als Summe der Quadrate der Einzelbeiträge, je nachdem, ob die Reflexe durch Lorentz- oder Gauß-Funktionen angepaßt werden:

$$\beta_Q = (\beta_{exp} - \beta_{inst})_Q = K_S/d + 2\epsilon Q \quad (\text{B.15})$$

$$\beta_Q^2 = (\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)_Q = (K_S/d)^2 + (2\epsilon Q)^2 \quad (\text{B.16})$$

Eine entsprechende Auftragung von β_Q gegen Q bzw. β_Q^2 gegen Q^2 wird als Williamson-Hall-Plot bezeichnet, der eine einfache graphische Abschätzung von d und ϵ erlaubt.

Die Bestimmung des instrumentellen Anteils der Reflexverbreiterung durch die Rietveld-Analyse eines Größenstandards ist in Anhang B.2.3 beschrieben. Die dort ermittelten Geräteparameter sind bei den Einzelreflex-Analysen für die Williamson-Hall-Plots berücksichtigt, so daß direkt ein korrigiertes β_Q bestimmt wird.

B.2.3 Rietveld-Analysen

Das Ziel der Rietveld-Analyse ist die Beschreibung eines experimentell bestimmten Diffraktogramms mit Hilfe eines Modells, das auf der Kristallstruktur der Probe basiert. Voraussetzung für die Rietveld-Analyse ist eine möglichst vollständige Phasenidentifikation, da das Verfahren keine *ab-initio* Strukturbestimmung leisten kann. Das Verfahren wurde ursprünglich von Rietveld [204] für winkeldispersive Neutronenbeugung entwickelt und später auf andere Beugungsmethoden übertragen (siehe z. B. [205]).

Jeder Reflex eines Diffraktogramms trägt Strukturinformationen in Form von Position, Intensität, Halbwertsbreite, Form und Asymmetrie. Die Zellmetrik (Gitterkonstanten, Winkel) einer kristallographischen Phase bestimmt die relativen Positionen der zugehörigen Reflexe zueinander, während deren Intensitäten von der Besetzung der Elementarzelle mit Atomen abhängt. Realstruktureigenschaften der Probe wie Kristallitgröße, Mikrodehnung oder Stapelfehler wirken sich ebenso wie die Charakteristik des Diffraktometers auf Halbwertsbreite, Form und Asymmetrie der Reflexe aus.

Die integrale Intensität eines Reflexes I_{int_K} berechnet sich aus einer Reihe von Faktoren, die sowohl den Einfluß der Kristallstruktur als auch die Wechselwirkung der Probe mit der Röntgenstrahlung berücksichtigen:

$$I_{int_K} = s |F_K|^2 LP_K A_K E_K H_K O_K \quad (\text{B.17})$$

- s : Skalierungsfaktor
- $|F_K|$: Betrag des Strukturfaktors
- LP_K : kombinierter Lorentz- und Polarisationsfaktor
- A_K : Absorptionsfaktor
- E_K : Extinktionsfaktor
- H_K : Multiplizitätsfaktor
- O_K : Faktor für bevorzugte Orientierung

Der Strukturfaktor ist die Fourier-Transformierte der Elektronendichte sämtlicher Atome j innerhalb der Elementarzelle:

$$F_K = \sum_j N_j f_{0j} \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \exp\left(2\pi i \left(\frac{h_K x_j}{a} + \frac{k_K y_j}{b} + \frac{l_K z_j}{c}\right)\right) \quad (\text{B.18})$$

- N_j : Besetzungszahl
- f_{0j} : Atomformfaktor
- B_j : isotroper Temperaturfaktor nach Debye und Waller
- h_K, k_K, l_K : Millersche Indizes des Reflexes K
- x_j, y_j, z_j : Atomkoordinaten
- a, b, c : Gitterkonstanten

Die nach Gleichung B.17 berechnete integrale Intensität ist exakt an den durch die Kristallstruktur gegebenen Beugungswinkeln lokalisiert. Gemessene Reflexe zeigen jedoch immer

eine Intensitätsverteilung, die von der Charakteristik des Diffraktometers und den Probeneigenschaften bestimmt wird und durch eine Profilkurve $Y(2\theta - 2\theta_K)$ beschrieben werden kann. Die Intensität $I_{calc}(2\theta)$ des berechneten Diffraktogramms lautet daher:

$$I_{calc}(2\theta) = I_{Bkg}(2\theta) + \sum_K I_{int_K} Y(2\theta - 2\theta_K) \quad (\text{B.19})$$

$I_{Bkg}(2\theta)$: Intensität des Untergrundes

Die berechnete Intensität wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessene Intensität $I_{exp}(2\theta)$ angepaßt. Dabei wird die Summe S minimiert:

$$S = \sum_{2\theta=2\theta_A+i\Delta 2\theta}^{2\theta_E} w_{2\theta} (I_{exp}(2\theta) - I_{calc}(2\theta))^2 \quad (\text{B.20})$$

$w_{2\theta}$: Gewichtungsfaktor
 $2\theta_A$: Anfangswert des Beugungswinkels
 $\Delta 2\theta$: Schrittweite der Meßwerte
 $2\theta_E$: Endwert des Beugungswinkels

Die Rietveld-Analysen werden mit TOPAS Version 3.0 (Bruker AXS, Karlsruhe) durchgeführt. Das Programm erlaubt eine Trennung der verschiedenen Einflüsse auf die Halbwertsbreite, Form und Asymmetrie auf Grundlage des Fundamental-Parameter-Ansatzes (FPA) [206, 207, 208]. Bei dieser Methode werden die separaten Anteile der Profilkurve miteinander gefaltet:

$$Y(2\theta - 2\theta_K) = (W \otimes G) \otimes S \quad (\text{B.21})$$

W : Emissionsprofil der Röntgenröhre
 G : instrumenteller Anteil
 S : probenspezifischer Anteil

Im Gegensatz zu analytischen Profilkurven, die rein empirisch erstellt werden, wird beim FPA der instrumentelle Anteil mit einem physikalischen Modell beschrieben, das die reale Geometrie des Diffraktometers wiedergibt. Der Parameter G ergibt sich aus der Faltung einer Reihe von winkelabhängigen Funktionen, die alle relevanten Merkmale wie z. B. äquatoriale und axiale Divergenz berücksichtigen.

Analog dazu entspricht der Parameter S einer Faltung aller probenspezifischer Einflüsse auf die Profilkurve. Als wichtigste Realstruktureigenschaften sind Kristallitgröße und Mikrodehnung zu nennen, die jeweils durch eine Voigt-Funktion beschrieben werden können (*Double-Voigt Approach*, siehe z. B. [209]) und sich durch unterschiedliche Winkelabhängigkeiten der Halbwertsbreiten unterscheiden (siehe Anhang B.2.2, S. 148).

Die Parameter W und G sind im Prinzip bekannt bzw. lassen sich für die betreffende Geometrie berechnen. Es gilt jedoch die Richtigkeit dieser Parameter zu überprüfen, da insbesondere von der Bragg-Brentano-Geometrie abweichende Aufbauten oder auch geringe Fehljustierungen des Diffraktometers eine Anpassung erforderlich machen können. Aus

diesem Grund wird ein Größenstandard* mit bekannten Realstruktureigenschaften bei identischen Bedingungen gemessen wie die Proben und W und G ggf. angepaßt. Die Messungen der Proben werden im folgenden ausschließlich über S angepaßt. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens und der schließlich in S berücksichtigten Realstruktureigenschaften findet sich in Kapitel 6.2.2 (S. 84 ff.).

B.3 Fehlerrechnung

Bei der Berechnung einer abgeleiteten Größe y wird aus allen Fehlern Δx_i der zugrunde liegenden Meßwerte bzw. Fitparameter x_i der maximale Fehler Δy bestimmt:

$$\Delta y = \sum_i \left| \frac{dy}{dx_i} \right| \Delta x_i \quad (\text{B.22})$$

Es ist zu beachten, daß die Unsicherheiten der Meßwerte im Gegensatz zu den Fehlern der Fitparameter nicht immer bekannt sind und daher in Gleichung B.22 nicht berücksichtigt werden können. Hinzu kommt, daß jeder Fitparameter aus mehreren Meßwerten abgeleitet ist, deren Unsicherheiten wiederum Einfluß auf den Fehler des Fitparameters hätten, wenn diese bekannt wären. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen ist der im mathematischen Sinne maximale Fehler eher als untere Grenze für den physikalischen Fehler zu sehen.

*LaB₆, SRM 660a, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA

Literaturverzeichnis

- [1] K. E. Drexler, *Engines of Creation* (Anchor Books, New York, 1986).
- [2] H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, Progress in Materials Science **33**, 223 (1989).
- [3] C. Suryanarayana, *Structure and Properties of Nanocrystalline Materials*, Bulletin of Materials Science **17**, 307 (1994).
- [4] C. Suryanarayana und C. C. Koch, *Nanocrystalline Materials - Current Research and Future Directions*, Hyperfine Interactions **130**, 5 (2000).
- [5] C. Suryanarayana, *Recent Developments in Nanostructured Materials*, Advanced Engineering Materials **7**, 983 (2005).
- [6] H. Gleiter und P. Marquardt, *Nanokristalline Strukturen - ein Weg zu neuen Materialien?*, Zeitschrift für Metallkunde **75**, 263 (1984).
- [7] A. Nordmann, in *Nanotechnologien im Kontext - Philosophische, ethische und gesellschaftliche Perspektiven*, herausgegeben von A. Nordmann, S. J. und A. Schwarz (Akademische Verlagsgesellschaft, Berlin, 2006), S. 81.
- [8] H. Gleiter, *Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives*, Nanostructured Materials **6**, 3 (1995).
- [9] T. T. Kodas, *Generation of Complex Metal Oxides by Aerosol Processes: Superconducting Ceramic Particles and Films*, Angewandte Chemie - International Edition in English **28**, 794 (1989).
- [10] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym und Y. Xiong, *Aerosol Processing of Materials*, Aerosol Science and Technology **19**, 411 (1993).
- [11] F. E. Kruis, H. Fissan und A. Peled, *Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications - A Review*, Journal of Aerosol Science **29**, 511 (1998).
- [12] M. T. Swihart, *Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles*, Current Opinion in Colloid & Interface Science **8**, 127 (2003).
- [13] A. Rössler, G. Skillas und S. E. Pratsinis, *Maßgeschneiderte Werkstoffe: Nanopartikel - Materialien der Zukunft*, Chemie in unserer Zeit **35**, 32 (2001).
- [14] S. Heidenreich, H. Büttner und F. Ebert, *Aerosole und ihre technische Bedeutung*, Chemie Ingenieur Technik **75**, 1787 (2003).

- [15] H. Hahn, *Unique Features and Properties of Nanostructured Materials*, *Advanced Engineering Materials* **5**, 277 (2003).
- [16] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kotz und A. Wokaun, *Nanoparticles in Energy Technology: Examples from Electrochemistry and Catalysis*, *Angewandte Chemie - International Edition in English* **44**, 2190 (2005).
- [17] B. S. Murty, M. K. Datta und S. K. Pabi, *Structure and Thermal Stability of Nanocrystalline Materials*, *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* **28**, 23 (2003).
- [18] R. A. Andrievski, *Stability of Nanostructured Materials*, *Journal of Materials Science* **38**, 1367 (2003).
- [19] C. H. Bartholomew, *Mechanisms of Catalyst Deactivation*, *Applied Catalysis A: General* **212**, 17 (2001).
- [20] J. Y. Ying und T. Sun, *Research Needs Assessment on Nanostructured Catalysts*, *Journal of Electroceramics* **1**, 219 (1997).
- [21] H. Sieger, J. Suffner, H. Hahn, A. R. Raju und G. Miede, *Thermal Stability of Nanocrystalline Sm_2O_3 and Sm_2O_3 - MgO* , *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 979 (2006).
- [22] M. F. Ashby, *First Report on Sintering Diagrams*, *Acta Metallurgica* **22**, 275 (1974).
- [23] G. C. Kuczynski, *Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles*, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **185**, 169 (1949).
- [24] W. D. Kingery und M. Berg, *Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion*, *Journal of Applied Physics* **26**, 1205 (1955).
- [25] R. L. Coble, *Initial Sintering of Alumina and Hematite*, *Journal of the American Ceramic Society* **41**, 55 (1958).
- [26] D. L. Johnson und I. B. Cutler, *Diffusion Sintering: I, Initial Stage Sintering Models and Their Application to Shrinkage of Powder Compacts*, *Journal of the American Ceramic Society* **46**, 541 (1963).
- [27] C. S. Smith, in *Metal Interfaces*, herausgegeben von R. M. Brick (American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1952), S. 65.
- [28] J. E. Burke und D. Turnbull, *Recrystallization and Grain Growth*, *Progress in Metal Physics* **3**, 220 (1952).
- [29] M. Hillert, *On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth*, *Acta Metallurgica* **13**, 227 (1965).
- [30] M. Hillert, *Analytical Treatments of Normal Grain Growth*, *Materials Science Forum* **204-206**, 3 (1996).

- [31] E. L. Holmes und W. C. Winegard, *Grain Growth in Zone-Refined Tin*, Acta Metallurgica **7**, 411 (1959).
- [32] E. A. Grey und G. T. Higgins, *Solute Limited Grain Boundary Migration: A Rationalization of Grain Growth*, Acta Metallurgica **21**, 309 (1973).
- [33] J. E. Burke, *Some Factors Affecting the Rate of Grain Growth in Metals*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers **180**, 73 (1949).
- [34] E. A. Grey und G. T. Higgins, *Velocity Independent Drag During Grain Boundary Migration*, Scripta Metallurgica **6**, 253 (1972).
- [35] A. Michels, C. E. Krill, H. Ehrhardt, R. Birringer und D. T. Wu, *Modelling the Influence of Grain-Size-Dependent Solute Drag on the Kinetics of Grain Growth in Nanocrystalline Materials*, Acta Materialia **47**, 2143 (1999).
- [36] C. Greskovich und K. W. Lay, *Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts*, Journal of the American Ceramic Society **55**, 142 (1972).
- [37] J. Nair, P. Nair, E. B. M. Doesburg, J. G. Van Ommen, A. J. Burggraaf und F. Mizukami, *Textural Stability as a Characterization Tool of High Temperature Catalysts*, Materials Research Innovations **2**, 72 (1998).
- [38] H. Izutsu, P. K. Nair und F. Mizukami, *Physical Stabilization of Anatase (TiO₂) by Freeze-Drying*, Journal of Materials Chemistry **7**, 855 (1997).
- [39] K. N. P. Kumar, K. Keizer und A. J. Burggraaf, *Textural Stability of Titania-Alumina Composite Membranes*, Journal of Materials Chemistry **3**, 917 (1993).
- [40] K. N. P. Kumar, *Porous Nanocomposites as Catalyst Supports - Part I. 'Second Phase Stabilization', Thermal-Stability and Anatase-to-Rutile Transformation in Titania-Alumina Nanocomposites*, Applied Catalysis A: General **119**, 163 (1994).
- [41] P. Nair, F. Mizukami, T. Okubo, J. Nair, K. Keizer und A. J. Burggraaf, *High-Temperature Catalyst Supports and Ceramics Membranes: Metastability and Particle Packing*, AIChE Journal **43**, 2710 (1997).
- [42] S. R. Kumar, S. C. Pillai, U. S. Hareesh, P. Mukundan und K. G. K. Warriar, *Synthesis of Thermally Stable, High Surface Area Anatase-Alumina Mixed Oxides*, Materials Letters **43**, 286 (2000).
- [43] P. Nair, J. Nair, E. B. M. Doesburg, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, A. J. Burggraaf, Y. Oosawa und F. Mizukami, *Porous Nanocomposites 2: Pore-Structure Stability of Pure ZrO₂, ZrO₂(matrix)-Al₂O₃ and Al₂O₃(matrix)-ZrO₂ Nanocomposites*, Journal of Porous Materials **6**, 69 (1999).
- [44] D. Gouvêa und R. H. R. Castro, *Sintering: The Role of Interface Energies*, Applied Surface Science **217**, 194 (2003).
- [45] H. Tanaka, *Sintering of Silicon Carbide and Theory of Sintering*, Journal of the Ceramic Society of Japan **110**, 877 (2002).

- [46] C. E. Krill, H. Ehrhardt und R. Birringer, *Thermodynamic Stabilization of Nanocrystallinity*, Zeitschrift für Metallkunde **96**, 1134 (2005).
- [47] K. A. Darling, R. N. Chan, P. Z. Wong, J. E. Semones, R. O. Scattergood und C. C. Koch, *Grain-Size Stabilization in Nanocrystalline FeZr Alloys*, Scripta Materialia **59**, 530 (2008).
- [48] J. W. Cahn, *Impurity-Drag Effect in Grain Boundary Motion*, Acta Metallurgica **10**, 789 (1962).
- [49] R. J. Brook, *Impurity-Drag Effect and Grain Growth Kinetics*, Scripta Metallurgica **2**, 375 (1968).
- [50] C. S. Smith, *Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers **175**, 15 (1948).
- [51] L. M. Lopato, A. A. Ogorodnikova und O. V. Shevchenko, *Phase Diagrams of the System of Samarium, Gadolinium, and Dysprosium Oxides with Magnesium Oxide*, Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR Seriya B - Geologichni Khimichni Ta Biologichni Nauki **32**, 1106 (1970).
- [52] L. M. Lopato, L. I. Lugin und A. V. Shevchen, *Phase Relations in Systems of Magnesium Oxide - Rare Earth Oxides of Cerium Sub-Group*, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii **16**, 254 (1971).
- [53] G. E. Keller und M. M. Bhasin, *Synthesis of Ethylene Via Oxidative Coupling of Methane: I. Determination of Active Catalysts*, Journal of Catalysis **73**, 9 (1982).
- [54] Y. Amenomiya, V. I. Birss, M. Golezdzinowski, J. Galuszka und A. R. Sanger, *Conversion of Methane by Oxidative Coupling*, Catalysis Reviews-Science and Engineering **32**, 163 (1990).
- [55] G. Wendt und S. Schaffarczyk, *Oxidative Dimerisierung von Methan an Mischoxidkatalysatoren*, Chemische Technik **43**, 131 (1991).
- [56] J. H. Lunsford, in *Natural Gas Conversion II - Proceedings of the Third Natural Gas Conversion Symposium*, Vol. 81 von *Studies in Surface Science and Catalysis*, herausgegeben von H. E. Curry-Hyde und R. F. Howe (Elsevier B.V., Amsterdam, 1994), S. 1.
- [57] J. H. Lunsford, *The Catalytic Oxidative Coupling of Methane*, Angewandte Chemie - International Edition in English **34**, 970 (1995).
- [58] T. Ito, T. Tashiro, T. Watanabe, K. Toi und I. Ikemoto, *Activation of Methane on the MgO Surface at Low Temperatures*, Chemistry Letters **16**, 1723 (1987).
- [59] T. Ito und J. H. Lunsford, *Synthesis of Ethylene and Ethane by Partial Oxidation of Methane over Lithium-Doped Magnesium Oxide*, Nature **314**, 721 (1985).
- [60] T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin und J. H. Lunsford, *Oxidative Dimerization of Methane over a Lithium-Promoted Magnesium Oxide Catalyst*, Journal of the American Chemical Society **107**, 5062 (1985).

- [61] K. Otsuka, K. Jinno und A. Morikawa, *The Catalysts Active and Selective in Oxidative Coupling of Methane*, Chemistry Letters **14**, 499 (1985).
- [62] A. A. Shestov, V. S. Muzykantov, Y. P. Tyulenin und A. A. Kadushin, *Exchange Isotope Kinetics and Activation Mechanisms of Methane and Oxygen on the Oxide Catalysts of Oxidative Coupling of Methane - $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ and $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{MgO}$* , Catalysis Today **13**, 579 (1992).
- [63] O. V. Buyevskaya, M. Rothaemel, H. W. Zanthoff und M. Baerns, *Transient Studies on the Role of Oxygen Activation in the Oxidative Coupling of Methane over Sm_2O_3 , $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, and MgO Catalytic Surfaces*, Journal of Catalysis **150**, 71 (1994).
- [64] P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo und G. Russo, *Comparison of Behaviour of Rare Earth Containing Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane*, Catalysis Today **61**, 317 (2000).
- [65] V. R. Choudhary und V. H. Rane, *Oxidative Coupling of Methane over Sm-Promoted MgO: Influence of Composition and Preparation Conditions*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology **70**, 325 (1997).
- [66] I. Warshaw und R. Roy, *Polymorphism of the Rare Earth Sesquioxides*, Journal of Physical Chemistry **65**, 2048 (1961).
- [67] E. Schweda und Z. C. Kang, in *Binary Rare Earth Oxides*, herausgegeben von G. Adachi, N. Imanaka und Z. C. Kang (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004), S. 57.
- [68] A. Iandelli, *Sulle modificazioni dei sesquiossidi delle terre rare*, Gazzetta Chimica Italiana **77**, 312 (1947).
- [69] R. S. Roth und S. J. Schneider, *Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part 1. Polymorphism of the Oxides of the Trivalent Rare-Earth Ions*, Journal of Research of the National Bureau of Standards - Section A: Physics and Chemistry **64**, 309 (1960).
- [70] S. Stecura und W. J. Campbell, *Thermal Expansion and Phase Inversion of Rare-Earth Oxides*, U.S. Bureau of Mines Report of Investigations **5847**, 26 (1961).
- [71] K. I. Portnoi, V. I. Fadeeva und N. I. Timofeeva, *The Polymorphism of Some Rare Earth Oxides and Their Reaction with Water*, Atomic Energy **14**, 582 (1964).
- [72] A. G. Dedov, A. S. Loktev, I. I. Moiseev, A. Aboukais, J. F. Lamonier und I. N. Filimonov, *Oxidative Coupling of Methane Catalyzed by Rare Earth Oxides. Unexpected Synergistic Effect of the Oxide Mixtures*, Applied Catalysis A: General **245**, 209 (2003).
- [73] G. A. M. Hussein, *Samarium Oxide Catalyst; Formation, Characterization and Activity Towards Propan-2-ol Decomposition - An IR Spectroscopic Study*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **90**, 3693 (1994).
- [74] M. N. Ambrozhiy und E. F. Luchnikova, *Thermographic Study of the Decomposition of Rare Earth Citrates of the Cerium Subgroup*, Russian Journal of Inorganic Chemistry **7**, 968 (1962).

- [75] S. Wu, Z. Chang, K. Wang und W. Xiong, *Preparation and Thermal Behavior of Rare Earth Citrate Hydrates*, Journal of Thermal Analysis **45**, 199 (1995).
- [76] G. A. M. Hussein, D. J. Buttrey, P. DeSanto, A. A. Abd-Elgaber, H. Roshdy und A. Y. Z. Myhoub, *Formation and Characterization of Samarium Oxide Generated from Different Precursors*, Thermochemica Acta **402**, 27 (2003).
- [77] G. A. M. Hussein, *Rare Earth Metal Oxides: Formation, Characterization and Catalytic Activity - Thermoanalytical and Applied Pyrolysis Review*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **37**, 111 (1996).
- [78] J. Z. Gao, Y. C. Zhao, W. Yang, J. N. Tian, F. Guan, Y. J. Ma, J. G. Hou, J. W. Kang und Y. C. Wang, *Preparation of Samarium Oxide Nanoparticles and Its Catalytic Activity on the Esterification*, Materials Chemistry and Physics **77**, 65 (2002).
- [79] E. Y. Gankina, G. S. Salitra und Y. G. Borodko, *Oxidative Coupling of Methane over Vapour Deposited Sm_2O_3* , Catalysis Today **13**, 595 (1992).
- [80] T. Liu, Y. H. Zhang, H. Y. Shao und X. G. Li, *Synthesis and Characteristics of Sm_2O_3 and Nd_2O_3 Nanoparticles*, Langmuir **19**, 7569 (2003).
- [81] M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Syono und T. Hirai, *Synthesis of Ultrafine Single-Component Oxide Particles by the Spray-ICP Technique*, Journal of Materials Science **27**, 679 (1992).
- [82] J. C. Bernier, A. M. Lejus und R. Collongues, *Elaboration, Characterization and Magnetic Properties of Sm_2O_3 Crystals*, Solid State Communications **16**, 349 (1975).
- [83] S. Sugunan und J. J. Malayan, *Electron-Donating, Acid-Base, and Magnetic Properties of Samaria Catalyst*, Journal of Adhesion Science and Technology **9**, 73 (1995).
- [84] J. C. Védrine, *The Role of Redox, Acid-Base and Collective Properties and of Crystalline State of Heterogeneous Catalysts in the Selective Oxidation of Hydrocarbons*, Topics in Catalysis **21**, 97 (2002).
- [85] S. N. Vereshchagin und J. R. H. Ross, *Kinetic Studies of Oxidative Coupling of Methane on Samarium Oxide*, Catalysis Today **24**, 285 (1995).
- [86] Y. Nakashima, Y. Sakata, H. Imamura und S. Tsuchiya, *The Catalytic Isomerization of Butenes over a Samarium Oxide*, Bulletin of the Chemical Society of Japan **63**, 3313 (1990).
- [87] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, R. García und J. M. Rodríguez-Izquierdo, *HREM Characterization of Metal Catalysts Supported on Rare-Earth Oxides: Samarium Oxide as Support*, Ultramicroscopy **34**, 60 (1990).
- [88] L. M. Gómez-Sainero, R. T. Baker, I. S. Metcalfe, M. Sahibzada, P. Concepción und J. M. López-Nieto, *Investigation of Sm_2O_3 - CeO_2 -Supported Palladium Catalysts for the Reforming of Methanol: The Role of the Support*, Applied Catalysis A: General **294**, 177 (2005).

- [89] Y. Kadowaki und K. Aika, *Promoter Effect of Sm_2O_3 on Ru/Al_2O_3 in Ammonia Synthesis*, Journal of Catalysis **161**, 178 (1996).
- [90] B. B. Patil und S. H. Pawar, *Spray Pyrolytic Synthesis of Samarium Doped Ceria ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$) Films for Solid Oxide Fuel Cell Applications*, Applied Surface Science **253**, 4994 (2007).
- [91] K. D. Campbell, H. Zhang und J. H. Lunsford, *Methane Activation by the Lanthanide Oxides*, Journal of Physical Chemistry **92**, 750 (1988).
- [92] A. Ekstrom und J. A. Lapszewicz, *Methane Adsorption on a Working Samarium Oxide Catalyst and Its Role in Hydrocarbon Formation During High Temperature Partial Oxidation*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 797 (1988).
- [93] K. Otsuka und K. Jinno, *Kinetic Studies on Partial Oxidation of Methane over Samarium Oxides*, Inorganica Chimica Acta **121**, 237 (1986).
- [94] A. Ekstrom und J. A. Lapszewicz, *The Role of Oxygen in the Partial Oxidation of Methane over a Samarium Oxide Catalyst*, Journal of the American Chemical Society **110**, 5226 (1988).
- [95] O. V. Buyevskaya, M. Rothaemel, H. W. Zanthoff und M. Baerns, *Transient Studies on Reaction Steps in the Oxidative Coupling of Methane over Catalytic Surfaces of MgO and Sm_2O_3* , Journal of Catalysis **146**, 346 (1994).
- [96] V. T. Amorebieta und A. J. Colussi, *Exclusive Formation of $C^{16}O$ in the Prompt Oxidation of Carbon Films by ^{18}O on $Sm_2^{16}O_3$. Implications for the Mechanism of Oxygen Activation*, Langmuir **15**, 2617 (1999).
- [97] H. B. Zhang, G. D. Lin, H. L. Wan, Y. D. Liu, W. Z. Weng, J. X. Cai, Y. F. Shen und K. R. Tsai, *Active-Oxygen Species on Non-Reducible Rare-Earth-Oxide-Based Catalysts in Oxidative Coupling of Methane*, Catalysis Letters **73**, 141 (2001).
- [98] A. Ekstrom und J. A. Lapszewicz, *Unusual Deuterium Isotope Effect in the Oxidative Coupling Reaction of Methane over a Samarium Oxide Catalyst*, Journal of the American Chemical Society **111**, 8515 (1989).
- [99] K. P. Peil, J. G. Goodwin und G. Marcelin, *Surface Concentrations and Residence Times of Intermediates on Sm_2O_3 During the Oxidative Coupling of Methane*, Journal of the American Chemical Society **112**, 6129 (1990).
- [100] A. Cherrak, R. Hubaut und Y. Barboux, *Catalytic Oxidative Coupling of Methane and Surface Potential Measurements over Pure Samarium Oxide: Evidence for a Heterogeneous C_2 Yield Limitation*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **88**, 3241 (1992).
- [101] A. Shamsi, *Partial Oxidation of Ethane and Ethylene in the Presence and Absence of ^{13}C -Labeled Methane on Reducible and Nonreducible Oxide Catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research **32**, 1877 (1993).

- [102] V. T. Amorebieta und A. J. Colussi, *Kinetics and Mechanism of the Heterogeneous Oxidation of Ethane and Ethylene on Samarium(III) Oxide*, Journal of the American Chemical Society **118**, 10236 (1996).
- [103] V. T. Amorebieta und A. J. Colussi, *Kinetics and Mechanism of the Heterogeneous Oxidation of Methyl Radicals on Samarium(III) Oxide. Implications for the Oxidative Coupling of Methane*, Journal of the American Chemical Society **117**, 3856 (1995).
- [104] A. J. Colussi und V. T. Amorebieta, *Arrested Formation of Carbon Oxides in Programmed Oxidation of Methane on Nonstoichiometric Samaria*, Journal of Physical Chemistry **99**, 13921 (1995).
- [105] K. Otsuka, Q. Liu und A. Morikawa, *Selective Synthesis of Ethylene by Partial Oxidation of Methane over LiCl-Sm₂O₃*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 586 (1986).
- [106] R. V. Siriwardane, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Oxidative Coupling of Methane over Samarium Oxide Promoted with Sodium Pyrophosphate*, Langmuir **7**, 497 (1991).
- [107] H. L. Wan, X. P. Zhou, W. Z. Weng, R. Q. Long, Z. S. Chao, W. D. Zhang, M. S. Chen, J. Z. Luo und S. Q. Zhou, *Catalytic Performance, Structure, Surface Properties and Active Oxygen Species of the Fluoride-Containing Rare Earth (Alkaline Earth)-Based Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes*, Catalysis Today **51**, 161 (1999).
- [108] M. J. Capitán, P. Malet, M. A. Centeno, A. Muñoz Páez, I. Carrizosa und J. A. Odriozola, *Sm₂O₃/Al₂O₃ Catalysts for Methane Coupling. Influence of the Structure of Surface Sm-Al-O Phases on the Reactivity*, Journal of Physical Chemistry **97**, 9233 (1993).
- [109] K. M. Parida und S. B. Rao, *Oxidative Coupling of Methane over Bi₂O₃-P₂O₅-K₂O/Sm₂O₃*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters **44**, 103 (1991).
- [110] J. Green, *Calcination of Precipitated Mg(OH)₂ to Active MgO in the Production of Refractory and Chemical Grade MgO*, Journal of Materials Science **18**, 637 (1983).
- [111] T. K. Gupta, *Sintering of MgO: Densification and Grain Growth*, Journal of Materials Science **6**, 25 (1971).
- [112] V. R. Choudhary, V. H. Rane und R. V. Gadre, *Influence of Precursors Used in Preparation of MgO on Its Surface Properties and Catalytic Activity in Oxidative Coupling of Methane*, Journal of Catalysis **145**, 300 (1994).
- [113] K. Zhen, S. Li, Y. Bi, X. Yang und Q. Wei, *Catalytic Properties of Various MgO Catalysts for Oxidative Coupling of Methane*, Catalysis Letters **23**, 369 (1994).
- [114] S. Coluccia, A. Barton und A. J. Tench, *Reactivity of Low-Coordination Sites on the Surface of Magnesium Oxide*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **77**, 2203 (1981).
- [115] S. A. A. Mansour, *Thermal Decomposition of Magnesium Citrate 14-Hydrate*, Thermochemica Acta **233**, 231 (1994).

- [116] G. Spoto, E. N. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti und A. Zecchina, *Carbon Monoxide MgO from Dispersed Solids to Single Crystals: A Review and New Advances*, Progress in Surface Science **76**, 71 (2004).
- [117] S. Utamapanya, K. J. Klabunde und J. R. Schlup, *Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Synthesis and Properties of Ultrahigh Surface Area Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide*, Chemistry of Materials **3**, 175 (1991).
- [118] K. Chhor, J. F. Bocquet und C. Pommier, *Syntheses of Submicron Magnesium Oxide Powders*, Materials Chemistry and Physics **40**, 63 (1995).
- [119] K. J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D. G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic und D. J. Zhang, *Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry*, Journal of Physical Chemistry **100**, 12142 (1996).
- [120] J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos und E. López-Salinas, *Structural Defects and Acidic and Basic Sites in Sol-Gel MgO*, Journal of Physical Chemistry B **101**, 7448 (1997).
- [121] T. J. Gardner und G. L. Messing, *Preparation of MgO Powder by Evaporative Decomposition of Solutions*, American Ceramic Society Bulletin **63**, 1498 (1984).
- [122] D. J. Seo, S. B. Park, Y. C. Kang und K. L. Choy, *Formation of ZnO, MgO and NiO Nanoparticles from Aqueous Droplets in Flame Reactor*, Journal of Nanoparticle Research **5**, 199 (2003).
- [123] D. J. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang und J. H. Lunsford, *Formation of Gas-Phase Methyl Radicals over MgO*, Journal of the American Chemical Society **107**, 58 (1985).
- [124] V. K. Díez, C. R. Apesteguía und J. I. Di Cosimo, *Acid-Base Properties and Active Site Requirements for Elimination Reactions on Alkali-Promoted MgO Catalysts*, Catalysis Today **63**, 53 (2000).
- [125] M. H. Lee und D. G. Park, *Preparation of MgO with High Surface Area, and Modification of Its Pore Characteristics*, Bulletin of the Korean Chemical Society **24**, 1437 (2003).
- [126] M. L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J. M. Krafft, H. Lauron-Pernot und M. Che, *A Spectroscopy and Catalysis Study of the Nature of Active Sites of MgO Catalysts: Thermodynamic Brønsted Basicity Versus Reactivity of Basic Sites*, Journal of Catalysis **235**, 413 (2005).
- [127] J. V. Stark und K. J. Klabunde, *Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Adsorption of Hydrogen Halides, Nitric Oxide, and Sulfur Trioxide on Magnesium Oxide Nanocrystals and Compared with Microcrystals*, Chemistry of Materials **8**, 1913 (1996).
- [128] H. Hattori, *Catalysis by Basic Metal Oxides*, Materials Chemistry and Physics **18**, 533 (1988).
- [129] H. Hattori, *Heterogeneous Basic Catalysis*, Chemical Reviews **95**, 537 (1995).

- [130] H. Hattori, *Solid Base Catalysts: Generation of Basic Sites and Application to Organic Synthesis*, Applied Catalysis A: General **222**, 247 (2001).
- [131] H. Hattori, *Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites*, Journal of the Japan Petroleum Institute **47**, 67 (2004).
- [132] C. Li, G. Q. Li und Q. Xin, *FT-IR Spectroscopic Studies of Methane Adsorption on Magnesium Oxide*, Journal of Physical Chemistry **98**, 1933 (1994).
- [133] G. Pacchioni und A. M. Ferrari, *Surface Reactivity of MgO Oxygen Vacancies*, Catalysis Today **50**, 533 (1999).
- [134] M. C. Wu, C. M. Truong, K. Coulter und D. W. Goodman, *Nature of Active Sites in the Oxidative Coupling of Methane to Ethane over Li/MgO Catalysts*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **11**, 2174 (1993).
- [135] S. Kuś, M. Otremba, A. Tórz und M. Taniewski, *The Effect of Gas Atmosphere Used in the Calcination of MgO on Its Basicity and Catalytic Performance in Oxidative Coupling of Methane*, Applied Catalysis A: General **230**, 263 (2002).
- [136] K. Okuyama, *Preparation of Micro-Controlled Particles Using Aerosol Process*, Journal of Aerosol Science **22**, S7 (1991).
- [137] K. Okuyama und I. W. Lenggoro, *Preparation of Nanoparticles Via Spray Route*, Chemical Engineering Science **58**, 537 (2003).
- [138] S. J. Lukasiewicz, *Spray-Drying Ceramic Powders*, Journal of the American Ceramic Society **72**, 617 (1989).
- [139] F. Iskandar, L. Gradon und K. Okuyama, *Control of the Morphology of Nanostructured Particles Prepared by the Spray Drying of a Nanoparticle Sol*, Journal of Colloid and Interface Science **265**, 296 (2003).
- [140] K. Okuyama, M. Abdullah, I. W. Lenggoro und F. Iskandar, *Preparation of Functional Nanostructured Particles by Spray Drying*, Advanced Powder Technology **17**, 587 (2006).
- [141] G. L. Messing, S. C. Zhang und G. V. Jayanthi, *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis*, Journal of the American Ceramic Society **76**, 2707 (1993).
- [142] P. S. Patil, *Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique*, Materials Chemistry and Physics **59**, 185 (1999).
- [143] D. Perednis und L. J. Gauckler, *Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis*, Journal of Electroceramics **14**, 103 (2005).
- [144] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki und N. Mizutani, *Particle Structure Control through Intraparticle Reactions by Spray Pyrolysis*, Journal of Aerosol Science **29**, 271 (1998).
- [145] D. H. Charlesworth und W. R. Marshall, *Evaporation from Drops Containing Dissolved Solids*, AIChE Journal **6**, 9 (1960).

- [146] K. H. Leong, *Morphological Control of Particles Generated from the Evaporation of Solution Droplets: Theoretical Considerations*, Journal of Aerosol Science **18**, 511 (1987).
- [147] K. H. Leong, *Morphological Control of Particles Generated from the Evaporation of Solution Droplets: Experiment*, Journal of Aerosol Science **18**, 525 (1987).
- [148] G. V. Jayanthi, S. C. Zhang und G. L. Messing, *Modeling of Solid Particle Formation During Solution Aerosol Thermolysis - The Evaporation Stage*, Aerosol Science and Technology **19**, 478 (1993).
- [149] Y. Xiong und T. T. Kodas, *Droplet Evaporation and Solute Precipitation During Spray Pyrolysis*, Journal of Aerosol Science **24**, 893 (1993).
- [150] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden und K. Okuyama, *An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using a Laminar Flow Aerosol Reactor*, Journal of Materials Research **15**, 733 (2000).
- [151] M. Eslamian, M. Ahmed und N. Ashgriz, *Modelling of Nanoparticle Formation During Spray Pyrolysis*, Nanotechnology **17**, 1674 (2006).
- [152] W. Widiyastuti, W. N. Wang, I. W. Lenggoro, F. Iskandar und K. Okuyama, *Simulation and Experimental Study of Spray Pyrolysis of Polydispersed Droplets*, Journal of Materials Research **22**, 1888 (2007).
- [153] C. J. Brinker und G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990).
- [154] L. L. Hench und J. K. West, *The Sol-Gel Process*, Chemical Reviews **90**, 33 (1990).
- [155] C. J. Brinker, in *The Colloid Chemistry of Silica*, Vol. 234 von *Advances in Chemistry*, herausgegeben von H. E. Bergna (American Chemical Society, Washington, 1994), S. 361.
- [156] M. Guglielmi und G. Carturan, *Precursors for Sol-Gel Preparations*, Journal of Non-Crystalline Solids **100**, 16 (1988).
- [157] Y. Narendar und G. L. Messing, *Mechanisms of Phase Separation in Gel-Based Synthesis of Multicomponent Metal Oxides*, Catalysis Today **35**, 247 (1997).
- [158] R. Rajan und A. B. Pandit, *Correlations to Predict Droplet Size in Ultrasonic Atomization*, Ultrasonics **39**, 235 (2001).
- [159] R. J. Lang, *Ultrasonic Atomization of Liquids*, Journal of the Acoustical Society of America **34**, 6 (1962).
- [160] C. Marcilly, P. Courty und B. Delmon, *Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors*, Journal of the American Ceramic Society **53**, 56 (1970).
- [161] H. M. Zhang, Y. Teraoka und N. Yamazoe, *Preparation of Perovskite-Type Oxides with Large Surface Area by Citrate Process*, Chemistry Letters **16**, 665 (1987).

- [162] Y. G. Metlin und Y. D. Tretyakov, *Chemical Routes for Preparation of Oxide High-Temperature Superconducting Powders and Precursors for Superconductive Ceramics, Coatings and Composites*, Journal of Materials Chemistry **4**, 1659 (1994).
- [163] G. Caglioti, A. Paoletti und F. P. Ricci, *Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction*, Nuclear Instruments **3**, 223 (1958).
- [164] E. N. Baker, H. M. Baker, B. F. Anderson und R. D. Reeves, *Chelation of Nickel(II) by Citrate. The Crystal-Structure of a Nickel-Citrate Complex, $K_2[Ni(C_6H_5O_7)(H_2O)_2] \cdot 4 H_2O$* , Inorganica Chimica Acta **78**, 281 (1983).
- [165] E. Knözinger, K. H. Jacob, S. Singh und P. Hofmann, *Hydroxyl Groups as IR Active Surface Probes on MgO Crystallites*, Surface Science **290**, 388 (1993).
- [166] S. P. Tolochko, I. F. Kononyuk, V. A. Lyutsko, E. E. Vershel und A. S. Lyakhov, *Comparative Study of the Thermal Decomposition of Citrates and Coprecipitated Carbonates of Yttrium, Barium and Copper*, Russian Journal of Inorganic Chemistry **36**, 275 (1991).
- [167] J. A. Hedvall, R. Hedin und O. Persson, *Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivität*, Zeitschrift für physikalische Chemie B **27**, 196 (1934).
- [168] J. A. Goldsmith und S. D. Ross, *Factors Affecting the Infra-Red Spectra of Some Planar Anions with D_{3h} Symmetry - III. The Spectra of Rare-Earth Carbonates and Their Thermal Decomposition Products*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy **23A**, 1909 (1967).
- [169] J. O. Sawyer, P. Caro und L. Eyring, *Herstellung, Analyse und röntgenographische Identifizierung der Dioxymonocarbonate des Lanthans und der Lanthanidenelemente*, Monatshefte für Chemie **103**, 333 (1972).
- [170] R. P. Turcotte, J. O. Sawyer und L. Eyring, *On the Rare Earth Dioxymonocarbonates and Their Decomposition*, Inorganic Chemistry **8**, 238 (1969).
- [171] C. Q. Sun, *Size Dependence of Nanostructures: Impact of Bond Order Deficiency*, Progress in Solid State Chemistry **35**, 1 (2007).
- [172] X. Ye, J. Sha, Z. Jiao und L. Zhang, *Size Effect on Structure and Infrared Behavior in Nanocrystalline Magnesium Oxide*, Nanostructured Materials **8**, 945 (1997).
- [173] Z. W. Chen, C. H. Shek und J. K. L. Lai, *An Analysis of the Grain Growth Kinetics in Mn_2O_3 Nanocrystals*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **80**, 703 (2005).
- [174] C. H. Shek, J. K. L. Lai und G. M. Lin, *Grain Growth in Nanocrystalline SnO_2 Prepared by Sol-Gel Route*, Nanostructured Materials **11**, 887 (1999).
- [175] J. K. L. Lai, C. H. Shek und G. M. Lin, *Grain Growth Kinetics of Nanocrystalline SnO_2 for Long-Term Isothermal Annealing*, Scripta Materialia **49**, 441 (2003).
- [176] S. Kleiman und R. Chaim, *Thermal Stability of MgO Nanoparticles*, Materials Letters **61**, 4489 (2007).

- [177] T. R. Malow und C. C. Koch, *Thermal Stability of Nanocrystalline Materials*, Materials Science Forum **225-227**, 595 (1996).
- [178] T. R. Malow und C. C. Koch, in *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, herausgegeben von D. L. Bourell (TMS, Warrendale, 1996), S. 33.
- [179] L. Zhang, C. Mo, T. Wang, S. Cai und C. Xie, *Structure and Bond Properties of Compacted and Heat-Treated Silicon Nitride Particles*, Physica Status Solidi (A) - Applied Research **136**, 291 (1993).
- [180] V. R. Choudhary und V. H. Rane, *Acidity/Basicity of Rare-Earth Oxides and Their Catalytic Activity in Oxidative Coupling of Methane to C₂-Hydrocarbons*, Journal of Catalysis **130**, 411 (1991).
- [181] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, A. Igarashi und H. Inoue, *Catalytic Reaction of 1,3-Butanediol over Rare Earth Oxides*, Applied Catalysis A: General **328**, 109 (2007).
- [182] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras und F. J. Urbano, *Synthesis and Characterization of Various MgO and Related Systems*, Journal of Materials Chemistry **6**, 1943 (1996).
- [183] V. R. Choudhary, V. H. Rane und S. T. Chaudhari, *Surface Properties of Rare Earth Promoted MgO Catalysts and Their Catalytic Activity/Selectivity in Oxidative Coupling of Methane*, Applied Catalysis A: General **158**, 121 (1997).
- [184] J. A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López und R. Gómez, *Effects of the Surface Structure and Experimental Parameters on the Isopropanol Decomposition Catalyzed with Sol-Gel MgO*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **145**, 291 (1999).
- [185] Z. Liu, J. A. Cortés-Concepción, M. Mustian und M. D. Amiridis, *Effect of Basic Properties of MgO on the Heterogeneous Synthesis of Flavanone*, Applied Catalysis A: General **302**, 232 (2006).
- [186] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol und T. Siemieniewska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)*, Pure and Applied Chemistry **57**, 603 (1985).
- [187] DIN 66135-3, *Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*, 2001.
- [188] G. Horváth und K. Kawazoe, *Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon*, Journal of Chemical Engineering of Japan **16**, 470 (1983).
- [189] DIN 66135-4, *Partikelmeßtechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley*, 2004.
- [190] A. Saito und H. C. Foley, *Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores*, AIChE Journal **37**, 429 (1991).

- [191] S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, Journal of the American Chemical Society **60**, 309 (1938).
- [192] DIN ISO 9277, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (ISO 9277:1995)*, 2003.
- [193] I. Langmuir, *The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids*, Journal of the American Chemical Society **38**, 2221 (1916).
- [194] I. Langmuir, *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, Journal of the American Chemical Society **40**, 1361 (1918).
- [195] B. C. Lippens und J. H. de Boer, *Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method*, Journal of Catalysis **4**, 319 (1965).
- [196] DIN 66135-2, *Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 2: Bestimmung des Mikroporenvolumens und der spezifischen Oberfläche durch Isothermenvergleich*, 2001.
- [197] K. S. W. Sing und R. T. Williams, *Empirical Procedures for the Analysis of Physisorption Isotherms*, Adsorption Science & Technology **23**, 839 (2005).
- [198] S. Storck, H. Bretinger und W. F. Maier, *Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis*, Applied Catalysis A: General **174**, 137 (1998).
- [199] R. A. Young und D. B. Wiles, *Profile Shape Functions in Rietveld Refinements*, Journal of Applied Crystallography **15**, 430 (1982).
- [200] P. Scherrer, *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse **98** (1918).
- [201] A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, *A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **38**, 313 (1942).
- [202] A. R. Stokes und A. J. C. Wilson, *The Diffraction of X-Rays by Distorted Crystal Aggregates - I*, Proceedings of the Physical Society **56**, 174 (1944).
- [203] G. K. Williamson und W. H. Hall, *X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram*, Acta Metallurgica **1**, 22 (1953).
- [204] H. M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).
- [205] *The Rietveld Method*, Vol. 5 von *IUCr Monographs on Crystallography*, herausgegeben von R. A. Young (Oxford University Press, New York, 1993).
- [206] R. W. Cheary und A. Coelho, *A Fundamental Parameters Approach to X-Ray Line-Profile Fitting*, Journal of Applied Crystallography **25**, 109 (1992).

-
- [207] R. W. Cheary, A. A. Coelho und J. P. Cline, *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology **109**, 1 (2004).
- [208] A. Kern, A. A. Coelho und R. W. Cheary, in *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Vol. 68 von *Springer Series in Materials Science*, herausgegeben von E. J. Mittemeijer und P. Scardi (Springer, Berlin, 2004), S. 17.
- [209] D. Balzar, in *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*, Vol. 10 von *IUCr Monographs on Crystallography*, herausgegeben von R. L. Snyder, J. Fiala und H. J. Bunge (Oxford University Press, New York, 1999), S. 94.

Danksagung

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn, der mit der Gründung des Gemeinschaftslabors Nanomaterialien der Technischen Universität Darmstadt und des Forschungszentrums Karlsruhe hervorragende Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit geschaffen hat. Ein Höchstmaß an Freiheiten und das mir entgegengebrachte Vertrauen haben dazu beigetragen, mich für meine wissenschaftliche Arbeit zu motivieren.

Ein besonderer Dank gebührt allen, die mich bei verschiedenen Messungen unterstützt oder diese durchgeführt haben. Es sind an dieser Stelle zu nennen Dr. Christiane Brockmann (ICP-OES), Dipl.-Ing. Claudia Fasel (Heißgasextraktion, Verbrennungsanalyse und STA), Dr. Torsten Scherer (REM), Dipl.-Ing. Vassilios Siozios (FT-IR) und Dr. Ralf Theissmann (EFTEM). In diese Reihe gehören auch Werkstattdirektor Jochen Korzer und sein Team, die von der einzelnen Schraube bis zum kompletten Eigenbau immer die richtige Problemlösung parat hatten.

Für die unzähligen kleinen und großen Hilfen unter Kollegen bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Gemeinschaftslabors Nanomaterialien, mit denen ich zusammen arbeiten durfte. Im einzelnen sind dies Dr. Hermann Sieger, mit dem ich lange Zeit ein Büro geteilt habe und der wichtige Vorarbeiten auf dem Gebiet der Spraypyrolyse von Nanokompositen geleistet hat, meine beiden Mitstreiter auf dem Weg zur Promotion Dipl.-Ing. Azad Darbandi und Dipl.-Ing. Jens Suffner, die mit mir die alltäglichen Sorgen der Laborarbeit geteilt haben und natürlich Renate Hernichel, die sich um alle nicht wissenschaftlichen Angelegenheiten und den unaufhörlichen Nachschub von Keksen gekümmert hat.

Den aktiven und ehemaligen Mitarbeitern des Fachgebiets Materialmodellierung danke ich für die gemeinsamen Aktivitäten von Mittagessen über Kaffeetrinken bis Skifahren. Der große Nutzen von AWK und gnuplot bei der Auswertung und graphischen Darstellung großer Datenmengen wäre mir ohne die Hilfe von Paul verschlossen geblieben.

Von unschätzbarem Wert war die Unterstützung aus meinem privaten und familiären Umfeld, von nahestehenden Menschen, die mehrheitlich nichts mit Wissenschaft zu tun haben und deshalb die Dinge mit anderen Augen betrachten. Sie alle haben in den letzten Jahren individuell und unter Umständen völlig unbewußt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dem ist schwer mit Worten gerecht zu werden, deshalb an dieser Stelle nur so viel: Danke!

Wissenschaftliche Publikationen

Zeitschriften (peer reviewed)

R. Schafranek, A. Giere, A. G. Balogh, T. Enz, Y. Zheng, P. Scheele, R. Jakoby und A. Klein, *Influence of Sputter Parameters on the Properties of Tunable Barium Strontium Titanate Thin Films for Microwave Applications*, Journal of the European Ceramic Society (2008), DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.034.

T. Enz, H. Sieger, C. Fasel und H. Hahn, *Nanocomposite Formation Through Thermal Decomposition of Mixed Samarium and Magnesium Citrate-Derived Gels Formed by Spray Pyrolysis*, Journal of the American Ceramic Society **91**, 3066 (2008).

T. Enz, M. Winterer, B. Stahl, S. Bhattacharya, G. Miehe, K. Foster, C. Fasel und H. Hahn, *Structure and Magnetic Properties of Iron Nanoparticles Stabilized in Carbon*, Journal of Applied Physics **99**, 044306 (2006).

Konferenzberichte

T. Enz, H. Sieger und H. Hahn, *Grain Size and Phase Evolution in Mixed Metal Oxides Prepared by Spray Pyrolysis*, Proceedings of The Sixth Students' Meeting – SM-2005, herausgegeben von V. V. Srdic und J. Ranogajec (ISBN 86-80995-52-5, 2005), S. 2.

Konferenzbeiträge

T. Enz, H. Sieger, R. Theissmann, C. Fasel und H. Hahn, *Sinterverhalten mehrphasiger Sm_2O_3 - MgO Komposite auf Basis metallorganischer Precursoren*, DGM-Tag 2007, Karlsruhe, Deutschland, 2007 (Poster).

T. Enz, H. Sieger, R. Theissmann, C. Fasel und H. Hahn, *The Role of Immiscible Additives on the Evolution of Microstructure and Morphology of Metal Oxides*, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 2007 (Vortrag).

T. Enz, H. Sieger und H. Hahn, *Grain Size and Phase Evolution in Mixed Metal Oxides Prepared by Spray Pyrolysis*, The Sixth Students' Meeting – SM-2005, Novi Sad, Serbien und Montenegro, 2005 (eingeladener Vortrag).

T. Enz, B. Stahl, S. Bhattacharya, M. Winterer, G. Miehe, K. Foster, C. Fasel und H. Hahn, *Structural and Magnetic Properties of Iron Nanoparticles Prepared by Chemical Vapor Synthesis*, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 2005 (Vortrag).

T. Enz, S. Bhattacharya, B. Stahl, G. Miehe, H. Hahn, K. Foster und M. Winterer *Amorphous Iron-Carbon Nanoparticles with a Size of 3 nm*, Nano 2004 – 7th International Conference on Nanostructured Materials, Wiesbaden, Deutschland, 2004 (Poster).

T. Enz, B. Stahl, M. Winterer, S. Bhattacharya und H. Hahn, *3 nm amorphe Fe-Teilchen mit Graphithülle*, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg, Deutschland, 2004 (Vortrag).

Sonstige

Proceedings of the Second Seeheim Conference on Magnetism (SCM2004), Vol. 1 von *physica status solidi c*, herausgegeben von M. Ghafari, T. Enz und H. Hahn (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004)